

**ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИОННЫХ ГИДРОГЕЛЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА И ОРГАНИЧЕСКИХ
И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ**

Макаренков Д.А., Бухрякова В.А., Фёдорова Е.М., Архипов К.С.

Макаренков Дмитрий Анатольевич, Бухрякова Валерия Андреевна
Курчатовский комплекс химических исследований ККХИ НИЦ «Курчатовский институт»
г. Москва, Россия. 107076, Московская область, г. Москва, ул. Богородский Вал д. 3.
E-mail: Makarenkovd@gmail.com, Valevrika@gmail.com
Фёдорова Елена Михайловна, Архипов Константин Сергеевич
г. Москва, Россия. 115162, Московская область, г. Москва, ул. Мытная д. 19.
E-mail: Fedorova_E_M@goznak.ru

В статье рассмотрена технология получения композиционного материала на основе полимера полиакриламида и различных люминофоров, применяемого для защиты подлинности ценных бумаг. Приведены данные по исследованию особенностей синтеза композиционных материалов с различными видами люминофоров, а также обзор критериев выбора люминофоров. Сформулированы и обоснованы общие технологические требования к выбору люминофоров-наполнителей. Приведены примеры технологических ограничений использования люминофоров. Описана технология получения суспензии частиц композиционного материала и ее дальнейшее применение в производстве ценных бумаг. Принципиальным достоинством частиц данной суспензии является их способность встраиваться в единую структуру с целлюлозными волокнами бумажной массы, не повреждая бумагоделательное оборудование и формируя уникальный защитный признак в готовой бумаге.

Ключевые слова: гидрогель, полиакриламид, органические люминофоры, неорганические люминофоры, полимеризация, производство бумаги

**FEATURES OF SYNTHESIS OF COMPOSITE HYDROGEL MATERIALS
BASED ON POLYACRYLAMIDE AND ORGANIC
AND INORGANIC LUMINOPHORS**

Makarenkov D.A., Bukhryakova V.A., Fedorova E.M., Arkhipov K.S.

Makarenkov Dmitry Anatolyevich, Bukhryakova Valeria Andreevna
Kurchatov complex of chemical research KCHI SIC "Kurchatov Institute"
Moscow, Russia. 107076, Moscow region, Moscow, st. Bogorodsky Val, 3.
E-mail: Makarenkovd@gmail.com, Valevrika@gmail.com
Fedorova Elena Mikhailovna, Arkhipov Konstantin Sergeevich
Moscow, Russia. 115162, Moscow region, Moscow, st. Mytnaya, 19.
E-mail: Fedorova_E_M@goznak.ru

The article discusses the technology of obtaining a composite material based on polyacrylamide polymer and various phosphors used to protect the authenticity of securities. Data on the study of the features of the synthesis of composite materials with various types of phosphors, as well as an overview of the criteria for choosing phosphors, are presented. The general technological requirements for the selection of phosphor fillers are formulated and justified. Examples of technological limitations of the use of phosphors are given. The technology of obtaining a suspension of composite material particles and its further application in the production of securities is described. The principal advantage of the particles of this suspension is their ability to integrate into a single structure with the cellulose fibers of the paper pulp without damaging the papermaking equipment and forming a unique protective feature in the finished paper.

Keywords: hydrogel, polyacrylamide, organic phosphors, inorganic phosphors, polymerization, paper production

ВВЕДЕНИЕ

Известно решение в области защиты подлинности ценных бумаг, основанное на введении в бумагу частиц специального композиционного материала на основе полиакриламидного гидрогеля (ПААГ) и органических или неорганических люминофоров [1]. В результате в бумаге формируется уникальный защитный элемент с визуальным эффектом «звездного неба» – хаотическое равномерное распределение люминесцирующих частиц размером до 1000 мкм (рис. 1).

Для контроля люминесцентных свойств элемента защиты в бумаге возможно использование портативных источников УФ излучения, что является доступным и надежным способом проверки подлинности бумаги на кассовом уровне [2, 3].

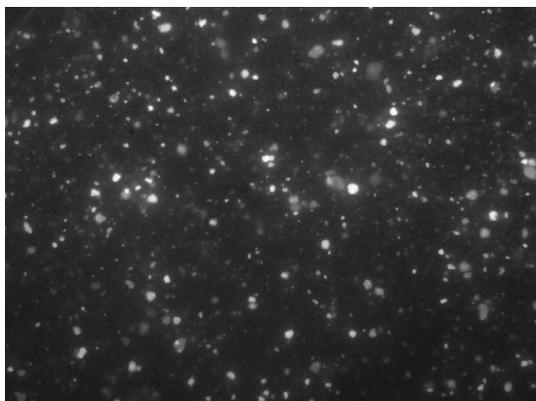


Рис. 1. Образец бумаги с частицами композиционного материала на основе люминофоров и ПААГ

Fig. 1. Sample of paper with particles of composite material based on phosphors and PAGE

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве защитных наполнителей композиционного материала могут быть использованы как органические, так и неорганические люминофоры. К достоинствам органических люминофоров относится, в первую очередь, высокий квантовый выход. Известны данные для люминесцентных красок: яркость органических люминесцентных красок в зависимости от интенсивности первичного источника света колеблется в пределах от 500 до 3000 микроламберт, яркость неорганических красок при тех же условиях не превышает (5 - 40) микроламберт [4].

Однако по уровню светостойкости и химической стойкости неоспоримым преимуществом обладают неорганические люминофоры. В конечном счете выбор типа люминофора зависит от ряда параметров: условий использования готового изделия (ценной бумаги), ограничений по дозировкам, требований к спектральным характе-

ристиками и т.д. Методы исследований люминофоров зависят от критериев выбора люминофоров, которые, в свою очередь, определяются технологией получения композиционных материалов. Так, например, к критериям выбора люминофоров относится их минимальное влияние на pH реакционной массы для получения композиционного материала, а также размер и плотность частиц, при котором достигается их седиментационная устойчивость в реакционной массе. Гидрогелевая матрица композиционного материала представляет собой поперечно сшитый полиакриламид, полученный с использованием метилен-бис-акриламида в качестве сшивающего агента. До начала процесса полимеризации в реакционную емкость вводят наполнители: органические или неорганические люминофоры.

В качестве инициаторов полимеризации используют систему «персульфат аммония N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (ТМЭД)» для образования свободных радикалов, зарождающих цепь полимера [5]. Подбирают условия перемешивания реакционной среды, обеспечивающие равномерное распределение люминофоров по всему объему.

По завершении процесса полимеризации получают монолитный блок композиционного материала, имеющий форму реакционной емкости. Полученный материал примерно на 90 % состоит из связанной воды, удерживаемой полимерными сетками. Полимерные сетки по массе занимают около 9 %, люминофоры – (0,1 – 10,0) %.

Проводят дальнейшее диспергирование блока композиционного материала в водной среде в соответствии с подобранными режимно-технологическими параметрами на специальных диспергирующих установках [6–8]. В результате получают водную суспензию частиц композиционного материала с заданным распределением частиц по размерам.

Полученную суспензию частиц композиционного материала дозируют в водную суспензию целлюлозных волокон и формируют бумажное полотно на специальных бумагоделательных машинах (БДМ) по известной технологии получения бумаги [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе исследования введения композиционного материала с люминофорами в водную суспензию целлюлозных волокон и формирования на БМД бумажного полотна выявлены следующие закономерности. При прессовании и сушки образующейся бумаги на БДМ частицы гидрогеля деформируются, а также из них удаляется влага одновременно с аналогичным процессом, происходящим в целлюлозных волокнах.

Установлено, что при использовании предлагаемого композиционного материала не происходит деформирующего воздействия частиц состава на структуру бумаги в процессе ее производства. Это объясняется их мягкостью и пластичностью, и позволяет вводить в бумагу достаточно крупные частицы. При толщине готовой ценной бумаги (80 – 95) мкм частицы композиционного материала могут достигать 1200 мкм. При достаточно крупном размере частицы разработанного материала не повреждают бумагоделательное оборудование. В результате люминофоры оказываются прочно закрепленными в структуре бумаги в границах полимерных сеток гидрогеля. На рисунке 2 приведена микрофотография бумаги с частицей композиционного материала, содержащей неорганический люминофор.

Описанное решение по защите подлинности ценных бумаг является эффективным, технологичным и актуальным. Однако, даже при наличии общего стратегического подхода возникают локальные задачи, связанные со спецификой люминофора-наполнителя.

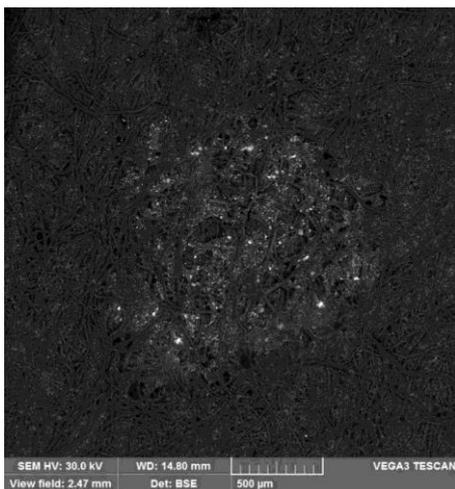


Рис. 2. Частица композиционного материала в бумаге
Fig. 2. Particle of composite material in paper

Полученные результаты по синтезу и исследованиям композиционных материалов на основе люминофоров и ПААГ позволили уточнить общие технологические требования к люминофорам-наполнителям:

1) Известно, что для полимеризации полиакриламидного гидрогеля оптимальное значение pH реакционной среды составляет (4–6) [10]. Отдельные люминофоры могут быть неустойчивы в данных условиях, и указанный диапазон pH должен быть скорректирован под конкретный люминофор, чтобы сохранить его люминесцентные свойства и одновременно не оказывать негативно-

го влияния на процесс полимеризации. Необходимо отметить, что при щелочных значениях pH в полиакриламиде начинает происходить гидролиз амидных групп, что ограничивает использование некоторых люминофоров (например, неорганических фотолюминофоров с послесвечением на основе алюминатов ШЦЗМ) [11].

2) Нежелательно использование наполнителей, которые в водных растворах диссоциируют с выделением катионов с комплексообразующей способностью (например, Cu^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Zn^{2+}), поскольку данные катионы могут образовывать стабильные комплексы с инициатором радикальной полимеризации ТМЭД в качестве лиганда. Данный процесс будет конкурирующим процессу радикальной полимеризации мономеров акриламида.

3) В процессе радикальной полимеризации увеличение концентрации образующегося полимера приводит к повышению температуры реакционной среды, что повышает требования к термостойкости наполнителей. Температура нагрева зависит от объема реактора, что является важным моментом при масштабировании процесса. Так как теплоемкость гидрогеля высокая, он остывает более медленно с выраженным температурным градиентом от центра к краям. Температура самопроизвольного нагрева может достигать 60°C в процессе полимеризации блока массой 50 кг.

4) Водорастворимые люминофоры в чистом виде не могут быть введены в гидрогелевую матрицу, поскольку со временем происходит их вымывание из структуры гидрогеля за счет градиента концентрации в водной суспензии частиц композиционного материала.

Таким образом, введение водорастворимых веществ в гидрогель возможно осаждением их на дополнительных носителях с развитой поверхностью (например, на микрокристаллической целлюлозе, аэросиле, углеродных нанотрубках).

Однако, ряд подобных носителей могут также выступать как катализаторы химических процессов и способствовать протеканию нежелательных реакций между люминофорами и компонентами гидрогеля, особенно с учетом экзотермического процесса полимеризации.

При синтезе композиционного гидрогелевого материала с неорганическими люминофорами необходимо учитывать высокую удельную плотность люминофоров (более 3 г/см³). При введении в гидрогель неорганических люминофоров размером более 20 мкм необходимо тщательно подбирать условия перемешивания для достижения агрегационной и седиментационной устойчивости системы с равномерно распределенными частицами люминофора по всему объему.

Также можно повышать вязкость реакционной емкости, добавляя загустители на основе эфиров целлюлозы или растворы полиакриламида.

При исследовании синтеза гидрогелевого материала с органическими люминофорами выявлен ряд особенностей:

1) Органические люминофоры относятся, как правило, к гидрофобным соединениям, не смачиваемым водой. Таким образом, для введения в водные системы (а зачастую и для предварительного диспергирования) к органическим люминофорам необходимо подбирать функциональные добавки (смачиватели, диспергаторы, пеногасители). При этом функциональные добавки не должны оказывать негативных эффектов на промежуточные продукты (гидрогелевый блок и водную суспензию частиц композиционного материала), а также на конечный продукт (ценную бумагу с элементом защиты).

Например, в ходе испытаний было определено, что после шести месяцев хранения бумаги, содержащей частицы ПААГ с органическим люминофором 1,8-нафтоилен-1,2-бензимидазолом, данный люминофор мигрировал из полимерных сеток ПААГ в бумагу с образованием люминесцирующих ореолов. Было установлено, что миграцию данного люминофора вызывает смачиватель на основе смеси полигликольэфиров. В дальнейшем для люминофора 1,8-нафтоилен-1,2-бензимидазола были подобраны смачиватели на основе полисилоксанов и полиаммонийных солей карбоновой кислоты.

2) При введении ряда органических люминофоров (например, люминофоров на основе бензоилбензоата, β -дикетон, теноилтрифторацетона, 1,10-фенантролина) в водной суспензии частиц композиционного материала со временем могут протекать два параллельных процесса: химическое взаимодействие люминофоров с остаточными компонентами гидрогеля и/или другими наполнителями, что приводит к разрушению люминесцентного комплекса, а также частичное физическое подрастворение и вымывание люминофора из частиц гидрогеля в дисперсионную среду (воду). В данном случае может быть применен известный способ повышения устойчивости органических люминофоров в среде гидрогеля, который заключается в предварительном растворении люминофора в системе «полимер – органический растворитель» с последующим осаждением в воду микрочастиц полимера с органическим люмино-

фором [12]. С учетом технологии получения и применения композиционного материала на основе ПААГ и органических и неорганических люминофоров могут быть рекомендованы следующие критерии выбора люминофоров:

- 1) спектральные характеристики;
- 2) светостойкость и химическая стойкость;
- 3) гидрофизические свойства (взаимодействие с водой, растворимость в воде и гидролитическая стойкость люминесцентных свойств);
- 4) pH водной вытяжки суспензии или pH раствора;
- 5) термическая устойчивость в среде композиционного гидрогелевого материала;
- 6) удельная плотность;
- 7) распределение частиц по размерам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены особенности синтеза композиционных материалов на основе ПААГ и различных люминофоров: как органических, так и неорганических. Приведен краткий обзор достоинств и недостатков люминофоров, критериев выбора люминофоров для введения в композиционные материалы. Рассмотрены общие технологические и специфические требования к люминофорам, а также возможные затруднения при получении композиционных материалов и способы их устранения. Установлено, что при использовании разработанного композиционного материала не происходит деформирующего воздействия частиц состава на структуру бумаги в процессе ее производства, что связано с их мягкостью и пластичностью. В технологическом цикле это позволяет вводить в бумагу достаточно крупные частицы без повреждения бумагоделательного оборудования.

В целом, композиционные материалы, образующиеся на молекулярном и надмолекулярном уровне в результате объединения полиакриламидного гидрогеля и органических или неорганических люминофоров, представляют собой новые синергетические системы, проявляющие уникальные свойства [13]. Данные композиционные материалы в зависимости от введенного люминофора требуют в каждом конкретном случае индивидуального комплекса мероприятий по разработке и испытанию рецептур.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бухрякова В.А., Миловидов В.Н., Лунина Е.В. Акриламидный гидрогель как носитель защитных веществ для защиты подлинности ценных бумаг. Сборник тезисов докладов V Международной конферен-

REFERENECES

1. Bukhryakova V.A., Milovidov V.N., Lunina E.V. Acrylamide hydrogel as a carrier of protective substances to protect the authenticity of securities. Collection of abstracts from the V International Conference-School on the

- ции-школы по химии и физикохимии олигомеров. Олигомеры-2015, Волгоградский государственный технический университет, Волгоград. 2015. С. 164.
2. **Суходоев А.А.** Люминесцентные материалы как элементы защиты от подделок. Сборник тезисов научно-практического семинара «Люминесценция и ее применение в народном хозяйстве». ФГУП ИРЕА – НИЦ «Курчатовский институт». М. 2018. С. 23-24.
 3. **Черных В.Я., Вершинин М.В.** Практика применения люминесценции в определении подлинности денежных знаков, ценных бумаг, документов, удостоверяющих личность, и возможности специальных технических средств. Сборник тезисов научно-практического семинара «Люминесценция и ее применение в народном хозяйстве». ФГУП ИРЕА – НИЦ «Курчатовский институт». М. 2018. С. 34-35.
 4. **Ковалев Я.Н. и др.** Светящиеся краски. *Luminous paints. Construction Science & Engineering*. 2010. С. 76-84.
 5. **Макаренков Д.А., Фёдорова Е.М., Бухрякова В.А. и др.** Композиционные материалы на основе акриламидного гидрогеля для защиты подлинности ценных бумаг. Все материалы. Энциклопедический справочник. *Наука и технологии*. М. 2016. № 3. С. 31-38.
 6. **Макаренков Д.А., Фёдорова Е.М., Бухрякова В.А. и др.** Разработка технологии и процессов получения суспензии частиц композиционного гидрогелевого материала. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия Естественные науки*. М. 2020. № 4 (91). С. 123-137.
 7. **Макаренков Д.А., Назаров В.И., Бухрякова В.А. и др.** Особенности технологии получения полиакриламидных функциональных гидрогелей на основе люминесцентных наполнителей. *Промышленные процессы и технологии*. М. 2023. Т. 3. № 2 (9). С. 18-32.
 8. **Бухрякова В.А., Салыкин С.Ю.** Разработка технологии получения суспензии частиц гидрогеля с неорганическим наполнителем. Сборник тезисов Международной научно-технической конференции молодых ученых «Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности», Белорусско-Российский университет. Минск. 2019. С. 74.
 9. Технология целлюлозно-бумажного производства. Справочные материалы. Под ред. Осипова П.С. СПб: Политехника. 2003. 424 с.
 10. **Успенская М.В.** Сенсорные материалы на основе гидрогелей: учеб. Пособие. С.-Пб.: Редакционно-издательский отдел НИУ ИТМО. 2012. 96 с.
 11. **Байбурдов Т.А., Шиповская А.Б.** Синтез, химические и физико-химические свойства полимеров акриламида. ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского». Саратов. 2014. 67 с.
 12. **Фёдорова Е.М., Бухрякова В.А.** Повышение устойчивости органических люминофоров в составах на основе гидрогелей. Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии. Сборник материалов II научно-технической конференции НИЦ «Курчатовский институт – ИРЕА». М. 2020. С. 118-119.
 13. **Мусабаева Б.Х. и др.** Исследование свойств композиционных гидрогелевых материалов на основе полиакриламида и природных минералов. *Вестник Карагандинского университета, серия «Химия»*. № 3 (79). 2015. С. 4-9.
2. **Sukhodoev A.A.** Luminescent materials as anti-counterfeit elements. Collection of abstracts of the scientific and practical seminar “Luminescence and its application in the national economy.” FSUE IREA - National Research Center "Kurchatov Institute". М. 2018. P. 23-24.
 3. **Chernykh V.Ya., Vershinin M.V.** The practice of using luminescence in determining the authenticity of banknotes, securities, identification documents, and the capabilities of special technical means. Collection of abstracts of the scientific and practical seminar “Luminescence and its application in the national economy.” FSUE IREA - National Research Center "Kurchatov Institute". М. 2018. P. 34-35.
 4. **Kovalev Ya.N. etc.** Glowing paints. *Luminous paints. Construction Science & Engineering*. 2010. P. 76-84.
 5. **Makarenkov D.A., Fedorova E.M., Bukhryakova V.A. and others.** Composite materials based on acrylamide hydrogel to protect the authenticity of securities. All materials. Encyclopedic reference book. *Science and technology*. М. 2016. N 3. P. 31-38.
 6. **Makarenkov D.A., Fedorova E.M., Bukhryakova V.A. etc.** Development of technology and processes for obtaining a suspension of particles of a composite hydrogel material. *Bulletin of MSTU im. N.E. Bauman. Series Natural Sciences*. М. 2020. N 4 (91). P. 123-137.
 7. **Makarenkov D.A., Nazarov V.I., Bukhryakova V.A. etc.** Features of the technology for producing polyacrylamide functional hydrogels based on luminescent fillers. *Industrial processes and technologies*. М. 2023. T. 3. N 2 (9). P. 18-32.
 8. **Bukhryakova V.A., Salykin S.Yu.** Development of a technology for producing a suspension of hydrogel particles with an inorganic filler. Collection of abstracts of the International Scientific and Technical Conference of Young Scientists “New materials, equipment and technologies in industry”, Belarusian-Russian University. Minsk. 2019. P. 74.
 9. Technology of pulp and paper production. Reference materials. Ed. Osipova P.S. SPb: Polytechnic. 2003. 424 p.
 10. **Uspenskaya M.V.** Hydrogel-based sensory materials: textbook. Benefit. S.-Pb.: Editorial and publishing department of NRU ITMO. 2012. 96 p.
 11. **Bayburdov T.A., Shipovskaya A.B.** Synthesis, chemical and physicochemical properties of acrylamide polymers. Saratov State University named after N.G. Chernyshevsky." Saratov. 2014. 67 p.
 12. **Fedorova E.M., Bukhryakova V.A.** Increasing the stability of organic phosphors in compositions based on hydrogels. Materials with specified properties in the transition to a new technological structure: chemical technologies. Collection of materials of the II scientific and technical conference of the National Research Center “Kurchatov Institute - IREA”. М. 2020. P. 118-119.
 13. **Musabaeva B.Kh. and others.** Study of the properties of composite hydrogel materials based on polyacrylamide and natural minerals. *Bulletin of Karaganda University, series “Chemistry”*. N 3 (79). 2015. P. 4-9.

Поступила в редакцию (Received) 02.09.2023
Принята к опубликованию (Accepted) 07.10.2023