

Д. А. Макаренко, В. А. Бухрякова, В. И. Назаров,
К. С. Евдокимова

КРИТЕРИИ ВЫБОРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ

ПРИ ОТРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ГИДРОГЕЛЯ

Ключевые слова: гидрогелевый носитель, полиакриламид, люминесцентный материал, неорганический люминофор, полимеризация, морфология, структура, суспензия, установка, бумага.

В настоящее время в мировой практике в различных отраслях широкое применение находят композиции гидрогелей с органическими и неорганическими наполнителями. Проанализированы требования, предъявляемые к матрице из полиакриламидного гидрогеля с люминофором: гидролитическая и термическая стойкость неорганических люминофоров; распределение частиц по размерам; эффективность люминесценции частиц микронного размера; морфологические и структурные характеристики защитных составов «люминофор-полиакриламидный гидрогель». Гидролитическую стойкость неорганического люминофора определяли методом пропитки с последующим декантированием. Термическую устойчивость люминофоров определяли методом термонагрева, а антистоксовую люминесценцию – ИК-излучением. Распределение частиц по размерам для люминофоров и готовых защитных составов определяли методом лазерной дифракции. УФ-люминесценцию исследуемых объектов оценивали под воздействием источника УФ-излучения с максимумом излучения 365 нм. Антистоксовую люминесценцию объектов с люминофором $Y_2O_3:Yb,Er$ и вспышечную люминесценцию люминофора $SrS:Eu,Sm$ оценивали под воздействием лазерного источника ИК-излучения с длиной волны 980 нм. Установлено, что образцы неорганических люминофоров на основе алюмината стронция ($SrAl_2O_4:Eu,Dy$) разрушались в среде полиакриламидного гидрогеля с потерей люминесцентных свойств. Подобраны оптимальные характеристики комплексной матрицы с гидрогелем на основе люминофора $SrAl_2O_4:Eu,Dy$. Выполненные исследования позволили разработать технологию получения полиакриламидного гидрогеля с люминофорами на основе совмещённых процессов и провести масштабирование процесса на комплексной установке для производства частиц композиционного гидрогелевого материала. Отдельно описана конструкция гомогенизатора установки, позволяющего регулировать степень измельчения матрицы «люминофор-полиакриламидный гидрогель». Показано, что важным фактором в технологии получения качественных ценных документов в листовом виде является технология введения матрицы из гидрогеля и неорганических люминофоров в водную суспензию целлюлозных волокон в бумажную массу.

D. A. Makarenkov, V. A. Bukhryakova, V. I. Nazarov,
K. S. Evdokimova

CRITERIA FOR SELECTING INORGANIC PHOSPHORS WHEN DEVELOPING

TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF FUNCTIONAL HYDROGELS

Keywords: hydrogel carrier, polyacrylamide, luminescent material, inorganic lumiphore, polymerization, morphology, structure, suspension, installation, paper.

Currently, hydrogel compositions with organic and inorganic fillers are widely used in various industries worldwide. The requirements for a polyacrylamide hydrogel matrix with a phosphor are analyzed: hydrolytic and thermal stability of inorganic phosphors; particle size distribution; luminescence efficiency of micron-sized particles; morphological and structural characteristics of protective compositions phosphor-polyacrylamide hydrogel. The hydrolytic stability of the inorganic phosphor was determined by impregnation followed by decanting. The thermal stability of the phosphors was determined using thermal heating, and anti-Stokes luminescence was determined using IR radiation. Particle size distribution for the phosphors and finished protective compositions was determined using laser diffraction. UV luminescence of the test objects was assessed under a UV radiation source with an emission maximum of 365 nm. Anti-Stokes luminescence of objects with the $Y_2O_3:Yb,Er$ phosphor and flash luminescence of the $SrS:Eu,Sm$ phosphor were assessed under a laser source of IR radiation with a wavelength of 980 nm. It was found that samples of inorganic phosphors based on strontium aluminate ($SrAl_2O_4:Eu,Dy$) degraded in a polyacrylamide hydrogel medium, resulting in a loss of luminescent properties. The optimal characteristics of a complex matrix with a hydrogel based on the $SrAl_2O_4:Eu,Dy$ phosphor were determined. The research enabled the development of a technology for producing polyacrylamide hydrogel with phosphors using combined processes and the scaling of the process on a complex setup for producing composite hydrogel material particles. The design of the setup's homogenizer, which allows for controlling the degree of grinding of the phosphor-polyacrylamide hydrogel matrix, is separately described. It is shown that an important factor in the technology of producing high-quality security documents in sheet form is the technology of introducing a hydrogel matrix and inorganic phosphors into an aqueous suspension of cellulose fibers in paper pulp.

Введение

В мировой практике в различных отраслях широкое применение находят композиции гидрогелей с наполнителями как органического, так и неорганического типа. Другим направлением является использование гидрогелей на основе

полиакриловой кислоты со встроенными в его структуру лекарственными препаратами. Таким примером является гидрогель полиметакриловой кислоты (ПМАК), в который были встроены препараты парацетамол и этофиллин [1].

В ряде технологий широко используются водные суспензии частиц гидрогелей и, в частности,

полиакриламидного гидрогеля с заданными свойствами [2]. Гидрогели содержат наполнители в виде защитных маркеров, например люминофоров. Они используются в различных областях: в бумажной промышленности, медицине и в сельском хозяйстве. Большое внимание уделяется люминофорам, обладающим комплексными люминесцентными свойствами. Создание таких материалов повышает степень защищённости ценных бумаг [3].

В процессе синтеза полиакриламидных гидрогелей важным фактором является стадия подготовки люминисцирующих наполнителей перед их вводом в структуру. В качестве люминесцентных наполнителей могут использоваться органические и неорганические люминофоры в различных вариациях и концентрациях, обеспечивающих визуальный эффект. На люминесцентные свойства наполнителей в матрице большую роль играют активаторы из редкоземельных металлов, встроенные в её структуру [4].

Основным компонентом при получении реакционной массы являются полиакриламидные гидрогели (ПААГ). Они имеют низкие когезионные характеристики (липкость) и невысокую стоимость исходных реагентов. ПААГ получают сополимеризацией мономера – акриламида – с использованием сшивающего агента – бис-акриламида. Инициатором полимеризации является комплекс «персульфат аммония или калия – тетраметилэтилендиамин (ТМЭД)» [5].

Ранее было показано, что многие люминисцирующие наполнители в исходном виде не могут быть введены в гидроели из-за ряда недостатков [2]. К ним относятся потеря люминесцентных свойств наполнителя, выделение резких запахов, коагуляция и изменение прозрачности реакционной массы. Также на снижение люминесцентных характеристик влияет замедление или прекращение процесса полимеризации.

Важным фактором в технологии получения качественных ценных бумаг и документов в листовом виде является технология введения матрицы из гидрогеля и неорганического люминофора в водную суспензию целлюлозных волокон листовых материалов (бумажной массы). Технология ввода люминофоров в бумажную массу включает ряд этапов. Вначале подготавливают волокнистые целлюлозные материалы и в присутствии воды подвергают размолу в измельчителях. Затем в водную волокнистую массу вводят наполнители, клеящие и окрашивающие вещества, и перемешивают в заданных соотношениях.

Подготовленную таким образом бумажную массу регулируют по концентрации и аккумулируют в машинном бассейне перед отливом. Готовую бумажную массу перемещают в бассейн, разбавляют водой и после очистки от загрязнений направляют на бесконечную движущуюся сетку бумагоделательной машины (БДМ). Здесь на сетке из разбавленной волокнистой суспензии осаждаются волокна с образованием бумажного полотна. Эта

лента проходит через всю машину, прессуется, высушивается и осаждается. После увлажнения и машинной отделки она подаётся на каландр и затем наматывается в рулон.

Пигментные защитные добавки вводят, как правило, на этапе проклейки и наполнения. Необходимо отметить, что из-за физико-химических свойств пигментов и отсутствия их сродства к целлюлозным волокнам, существует риск, что пигментные добавки не закрепятся на волокнах, и будут на стадии очистки удалены из бумажной массы, как загрязнения [6]. В связи с этим матрицу «гидрогель-люминофор» добавляют в отдельную суспензию на вспомогательной линии, а затем подают полученную суспензию после стадии очистки непосредственно перед выпуском массы на сетку. Здесь важно, чтобы защитные добавки успели равномерно распределиться в бумажной массе без образования флоккул между собой и с целлюлозными волокнами.

Температура сушильных цилиндров БДМ достигает 137 °С, что повышает требования к термостойкости защитных добавок. Полимерные добавки не должны подвергаться деструкции или расплавляться при заданных температурах [7].

Для получения матрицы «гидрогель-люминофор» в промышленных условиях в НИЦ «Курчатовский институт» была разработана комплексная установка для производства частиц композиционного гидрогелевого материала (КГМ), защищённая патентом РФ [8]. Установка включает реактор с набором тихоходных перемешивающих устройств, быстроходных зубчатых фрез различной конструкции с ножами специальной заточки, а также специальный узел диспергирования с насосом и дополнительным двухзонным диспергатором. Особенности работы установки в зависимости от технологических режимов и результаты получения полиакрилоамидных гидрогелей представлены в работе [9].

К получаемым ПААГ предъявляется ряд требований, таких как: 1) гидролитическая и термическая стойкость неорганических люминофоров; 2) распределение частиц по размерам; 3) эффективность люминесценции частиц микронного размера; 4) морфологические и структурные характеристики защитных составов «люминофор-ПААГ».

В работе приведены результаты исследований различных характеристик композиции ПААГ, особенности работы узла винтового насоса с гомогенизатором.

Материалы и методы исследования

Для проведения физико-химического анализа образцов матрицы «гидрогель-люминофор», а также их люминесцентных свойств использовали следующие приборы и методы.

Для определения гидролитической стойкости неорганического люминофора (НЛ) использовали метод пропитки образца люминофора дистиллированной водой, а затем проводили декантирование (осаждением) суспензии и сушку образцов. Далее определяли люминесцентные

характеристики исходного и подвергнутого пропитке образцов.

Термическую устойчивость определяли методом термонагрева в сушильном шкафу при температуре $T = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$, а затем определяли антистоксовую люминисценцию лазерным источником ИК-излучения (DL-100 M-980 (НИИ «Полос», Россия)).

Распределение частиц по размерам (грансостав) как исходных НЛ, так и готовых защитных составов «Люминофор-ПААГ» определяли методом лазерной дифракции. При этом используется регистрация интенсивности рассеянного света, угловая зависимость которого определяется размером и оптическими свойствами частиц.

Определение грансостава проводили на лабораторных анализаторах частиц «MicroSizer 201» («ВА Инсталт», РФ) и «Mastersizer 2000» («Malvern Panalytical») [10].

В основе метода лазерной дифракции лежит измерение угловой зависимости рассеянного света, при прохождении лазерного луча через диспергированный образец. Использование теории светорассеяния позволяет определять размеры частиц, формирующих индикатрису рассеяния, совпадающую с измеренными данными об угловой зависимости интенсивности рассеянного света.

Важной характеристикой защитных маркеров матрицы «гидрогель-люминофор» являются их люминисцентные характеристики. Анализам в работе подвергались непосредственно неорганические люминофоры на гидрогелевой матрице-носителе и защитные составы «люминофор-ПААГ». Оперативную визуальную оценку люминисценции всех объектов проводили с помощью УФ-лампы «Ультрамаг КЗ-22» («Вилдис», РФ) и лазерного ИК-фонаря IDL100 M-980 (НИИ «Полос», РФ) [11].

УФ-люминисценцию исследуемых объектов оценивали под воздействием источника УФ-излучения с длиной волны 365 нм. Послесвечение объектов с люминофорами на основе алюминатов стронция и кальция оценивали при минимальном уровне внешнего освещения. Антистоксовую

люминисценцию объектов с люминофором $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Yb,Er}$ и вспышечную люминисценцию люминофора SrS:Eu,Sm оценивали под воздействием лазерного источника ИК-излучения с длиной волны 980 нм.

Спектры возбуждения и излучения люминофоров и защитных составов измеряли на спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама» (ГК «Люмекс»).

Для получения качественных маркеров в виде матрицы гидрогеля с люминофорами, а также при переходе от лабораторных изделий к промышленным образцам необходимо знание их морфологии и структуры. В морфологические характеристики входят размеры частиц, их форма и пространственная организация. Объектами исследования здесь являются защитные составы «люминофор-ПААГ», бумага с элементами защиты на их основе, а также непосредственно сами неорганические люминофоры. Контроль размеров и формы, а также распределения частиц наполнителя в гидрогелевом материале осуществляли методом оптической микроскопии на стереомикроскопе «Motic K401» («Motic»). Определение размеров, формы, микроструктуры и поверхности осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). При этом использовали растровый электронный микроскоп «Tescan Vega 3SBU» («TESCAN»). На нём также проводили элементный анализ образцов, используя со встроенный рентгеновский микроанализатор.

Результаты и обсуждение

Для выбора качественного неорганического люминофора используется ряд критериев и к ним относятся его плотность, гидrolитическая стойкость, кислотность среды pH, люминисцентные характеристики. Основные марки неорганических люминофоров, которые могут быть использованы при вводе в гидрогель в качестве защитного маркера, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Данные по гидrolитической стойкости и кислотности неорганических люминофоров

Table 1 – Data on the hydrolytic stability and acidity of inorganic phosphors

Образец, номер	Неорганический люминофор	Торговое название, производитель	Гидролитическая стойкость (ГС), % / pH водной суспензии
1	$\text{MgO} \cdot \text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2 \cdot \text{Mn}$	Л-40, ГК «Люминофор-синтез	99 / 7,2
2	ZnS:Ag	К-14, ГК «Люминофор-синтез	94 / 6,5
3	$\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$	ФВ-530К, АО «НПП «Интеграл»	98 / 11,0
4		LG-2530W-102, ООО «Сили»	82 / 7,9
5	$(\text{Ca,Sr})\text{Al}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ (в водных растворах не используется)	ФВ-490, ООО «НПФ-Люм	97
6	$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$	ФЛ-612-2, ЗАО «НПФ «Люминофор	97/6,5
7	$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Yb,Er}$	Ф(а)СД-546-2, ООО «НПФ-Люм	100/7,1

Гидролитическую стойкость (ГС) оценивали с учётом спектральных характеристик (яркости люминесценции, интенсивности вспышки) по отношению к исходным характеристикам образца, принятым за 100 %. Выявлено, что люминофоры на основе щелочно-земельных металлов, содержащие Sr, Eu, Sm обладают небольшой ГС. Эти данные позволили оценить возможность капсулировать люминофор в матрице полиакриламидного гидрогеля (ПААГ). В таблице также приведены данные по показателю pH водной суспензии с концентрацией твёрдой фазы люминофора 10 % масс [12].

При полимеризации ПААГ оптимальное значение pH равно 4-6. При вводе неорганических люминофоров в гидрогелевую матрицу, их концентрация составляет 8 % масс. Установлено, что значение pH водной суспензии с массовой долей 10 % должно быть не более 8 единиц. При значениях pH > 8 возможна её корректировка добавлением лимонной кислоты (C₆H₈O₇) [13].

Установлено, что образцы неорганических люминофоров № 4, 5 на основе алюмината стронция (SrAl₂O₄:Eu,Dy) разрушались в среде ПААГ с потерей люминесцентных свойств. Деградация люминофоров сопровождалась запахом аммиака из-за гидролиза аминоксодержащих групп полимеризации.

Также были подобраны оптимальные характеристики комплексной матрицы с гидрогелем на основе люминофора SrAl₂O₄:Eu,Dy.

Важной характеристикой при создании матрицы ПААГ с люминофором является плотность наполнителя. В среднем она равна ρ = 2500 кг/м³. Более высокая плотность приводит к неравномерному распределению люминофора в готовом продукте.

Важную роль в технологии получения люминофора с гидрогелем играет комплексная характеристика: гранулометрический состав люминофоров в их связке с люминесцентными свойствами [14]. Графические зависимости распределения частиц люминофоров различных типов по размерам приведены на рис. 1. Они получены методом лазерного дифракционного анализа на приборе «Mastersizer-2000» (Malvern Panalitical) и отражают их люминесцентные характеристики.

Важную роль при создании защищённых листовых материалов являются их люминесцентные характеристики. Их определяли для неорганических люминофоров, введённых в гидрогелевую матрицу состава «люминофор – полиакриламидный гидрогель».

Визуальную оценку люминесценции всех объектов проводили с помощью УФ-лампы «Ультрамаг КЗ-22» с длиной волны 365 нм.

Спектры возбуждения и излучения люминофоров и защитных составов измеряли на спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама» 950-С-7.

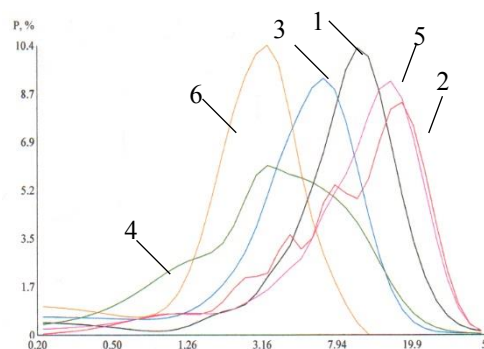
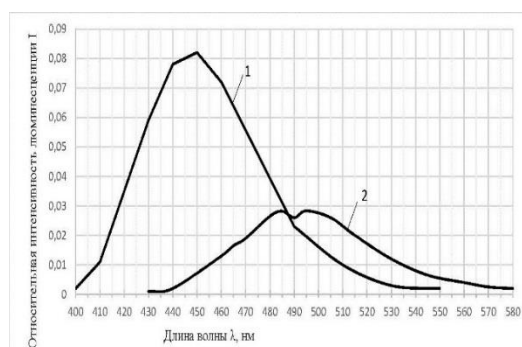
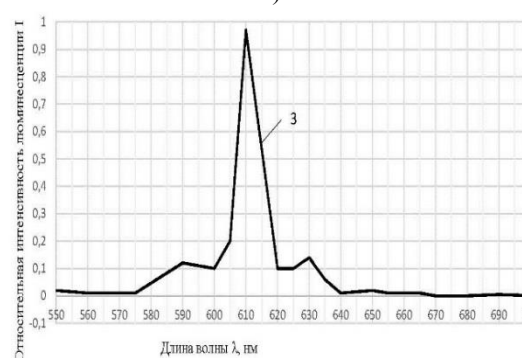


Рис. 1 – Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам люминофоров в зависимости от их типов и цветности: 1 – ZnS:Ag; 2 – MgO·MgF₂·GeO₂:Mn; 3 – Y₂O₃:Eu; 4 – SrAl₂O₄:Eu,Dy; 5 – (Ca,Sr)Al₂O₄:Eu,Dy; 6 – Y₂O₂S:Yb,Er

Fig. 1 – Differential particle size distribution curves for phosphors, depending on their type and color: 1 – ZnS:Ag; 2 – MgO·MgF₂·GeO₂:Mn; 3 – Y₂O₃:Eu; 4 – SrAl₂O₄:Eu,Dy; 5 – (Ca,Sr)Al₂O₄:Eu,Dy; 6 – Y₂O₂S:Yb,Er



а)



б)

Рис. 2 – Зависимость изменения спектров электромагнитного излучения от типа люминофоров и длины волны возбуждающего света: а) 1 – ZnS:Ag⁺; 2 – (Ca,Sr)Al₂O₄:Eu³⁺,Dy³⁺; б) 3 – Y₂O₃:Eu³⁺

Fig. 2 – Dependence of changes in electromagnetic radiation spectra on the type of phosphors and the wavelength of the excitation light: а) 1 – ZnS:Ag⁺; 2 – (Ca,Sr)Al₂O₄:Eu³⁺,Dy³⁺; б) 3 – Y₂O₃:Eu³⁺

Работа спектрофлуориметра основана на измерении интенсивности световых потоков от исследуемого объекта, возникающих под

воздействием возбуждающего оптического излучения выделенного спектрального диапазона. Зависимости изменения спектров стимулирующего излучения от длины волны возбуждающего света приведены на рис. 2. При этом длина волны возбуждающего света составила 365 нм.

Послесвечение люминофоров (тушение люминесценции) на основе алюминатов стронция изучали в образцах массой 0,5 г. Люминофоры были равномерно распределены по поверхности частиц размером 10 мм. В условиях отсутствия внешних источников света тушение люминесценции составило не менее 10 минут для $(Ca, Sr)Al_2O_4:Eu, Dy$ и не менее 12 минут для люминофора $SrAl_2O_4:Eu, Dy$ [15].

Ранее было показано, что качественные частицы матрицы «люминофор – ПААГ» получают при комбинации режимных параметров процесса полимеризации гидрогеля с частицами люминофора и процесса гомогенизации на гомогенизаторе с винтовым насосом [2].

Важным этапом при создании бумажных листовых материалов с высокой степенью защиты в промышленном производстве является разработка комплексной технологии введения неорганических люминофоров в суспензию целлюлозных волокон бумажной массы. Малые размеры частиц люминофоров (0,5-50 мкм) создают технологические трудности для их введения, поэтому на практике для получения реакционной массы их вводят в ПААГ.

Была разработана технология получения матрицы «люминофор – ПААГ» на основе совмещённых процессов, что позволило изолировать люминофор от воздействия внешней среды и защитить от вымывания. Масштабирование процесса осуществлялось на разработанной комплексной установке. В её состав входят реактор с рубашкой с тихоходным перемешивающим устройством, узлы диспергирования, сепарации. В отдельный блок вынесен двухзонный гомогенизатор с винтовым насосом, что позволяет контролировать степень измельчения и управлять процессом в целом [8].

Гомогенизатор (рис. 3) включает цилиндрический корпус, теплообменную рубашку, полый цилиндрический поршень с регулирующим винтом. Поршень снабжён направляющей опорой, выполненной в виде кольца с перегородками. Они распределяют поток суспензии, движущейся на измельчение. Направляющая опора имеет возможность продольного перемещения, а перемещение поршня осуществляется регулировочным винтом. Коническая часть поршня снабжена четырьмя прямоугольными направляющими канавками, через которые проходит поток суспензии на дополнительное измельчение (рис. 4).

Исходная суспензия проходит опору распределителя, делится на четыре равных потока, попадает в пространство между передней крышкой корпуса конусообразным торцом поршня. Здесь материал равномерно распределяется по сечению аппарата и поступает в зазор между поршнем и цилиндрической частью корпуса. При движении

суспензии через гомогенизатор происходит продавливание частиц, которые имеют плоскую форму с размером не более 300 мкм.

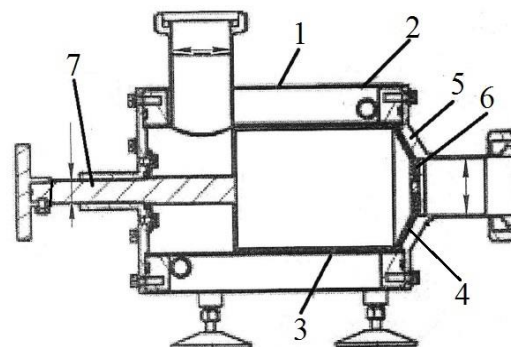


Рис. 3 – Конструкция гомогенизатора с узлом регулирования дисперсности частиц: 1 – цилиндрический корпус; 2 – теплообменная рубашка; 3 – цилиндрический поршень; 4 – направляющая опора; 5 – поверхность поршня; 6 – рабочий (формирующий) зазор; 7 – регулировочный винт

Fig. 3 – Design of a homogenizer with a particle size control unit: 1 – cylindrical-conical housing; 2 – heat exchange jacket; 3 – cylindrical-conical piston; 4 – guide support; 5 – piston surface; 6 – working (forming) gap; 7 – adjustment screw

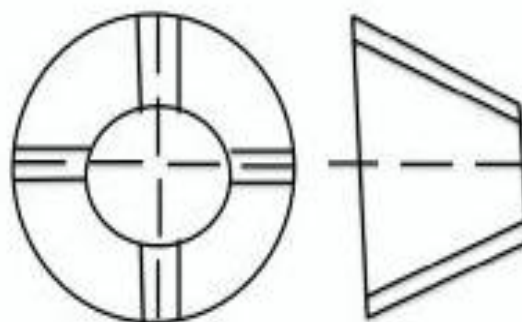


Рис. 4 – Коническая часть поршня гомогенизатора с направляющими канавками

Fig. 4 – The conical portion of the homogenizer piston with guide grooves

На заключительном этапе посредством винтового насоса смесь с фрагментами гидрогеля сначала подают через кольцевой зазор гомогенизатора, где за счёт давления осуществляется её продавливание через сетчатый патрон с двумя сетками с ячейками 350 мкм и 500 мкм (на рис. не показано).

В режимах диспергирования учитывали совокупность следующих факторов: 1) содержание полимера в полиакриламидном гидрогеле (ПААГ); 2) содержание ПААГ в воде.

Для полученных суспензий матрицы состава «люминофор – ПААГ» определяли распределение частиц по размерам через медианные диаметры частиц с использованием анализатора Mastersizer-2000. В частности, определяли суммарное объёмное

распределение частиц по размерам. Результат гранулометрического анализа характеризуется значениями медианных диаметров частиц: $d(0,1) = 65$ мкм; $d(0,5) = 400$ мкм; $d(0,9) = 740$ мкм.

В опытах в качестве защитного маркера использовали оксисульфид иттрия, активированный эрбием ($Y_2O_3:S:Yb,Er$), а также люминофор $SrAl_2O_4:Eu,Dy$.

На рис. 5 приведены спектры частиц люминофора $SrAl_2O_4:Eu,Dy$ в гидрогелевой матрице.

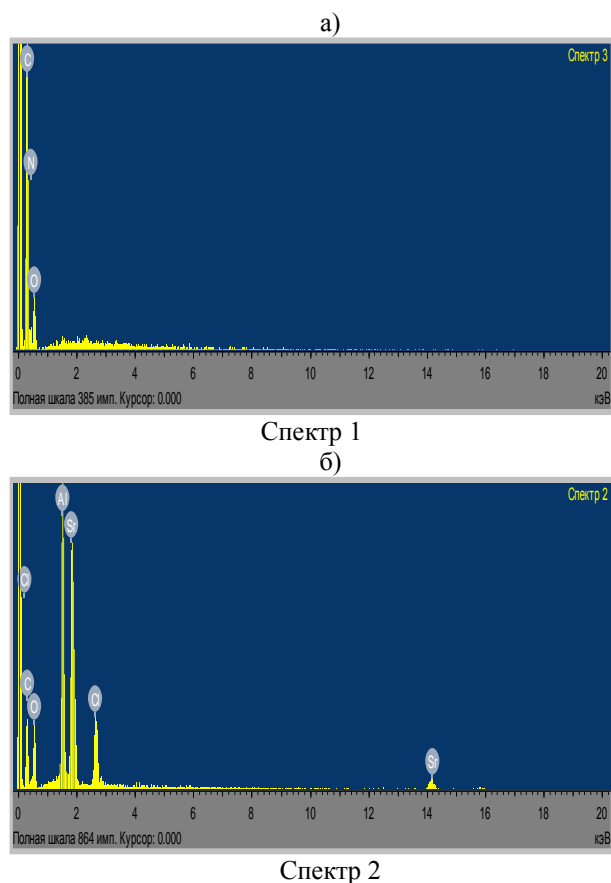


Рис. 5 – Спектры распределения частиц люминофора $SrAl_2O_4:Eu,Dy$ в гидрогелевой матрице: а) спектры гидрогелевой матрицы; б) спектр неорганического люминофора в полиакриламидном гидрогеле

Fig. 5 – Particle size distribution spectra of $SrAl_2O_4:Eu,Dy$ phosphor in a hydrogel matrix: a) spectra of the hydrogel matrix; b) spectrum of the inorganic phosphor in a polyacrylamide hydrogel

Для проверки свойств поведения матрицы «люминофор – ПААГ» в бумаге были изготовлены бумажные отливки на лабораторном листоотливном аппарате, с содержанием суспензии частиц гидрогеля 2 % от массы сухого целлюлозного волокна. В полученных отливках частицы гидрогелевого материала под воздействием УФ-излучения (365 нм) визуализировались, как точки с красной люминисценцией. Установлено, что частицы не поддаются механическому удалению из бумаги. При рассмотрении бумаги на просвет и в отражённых

лучах частицы гидрогеля (полимерной сетки) не обнаруживаются визуально.

Заключение

По результатам работ можно сделать следующие выводы.

Установлено, что на количественные и качественные характеристики матрицы «люминофор – полиакриламидный гидрогель» влияет комплекс параметров люминофоров (гидролитическая и термическая стойкость, распределение частиц по размерам, эффективность люминисценции частиц), и структурные характеристики защитных составов.

Получены экспериментальные зависимости распределения частиц по размерам люминофоров в зависимости от их типов, цветности и изменения спектров ионизирующего излучения от типа люминофоров и длины волны возбуждающего света.

Показано, что использование комплексной установки за счёт определённой последовательности технологических операций обеспечивает получение частиц матрицы «люминофор – полиакриламидный гидрогель» в диапазоне от 65 до 740 мкм.

Установлено, что частицы люминесцентного гидрогелевого материала равномерно распределяются между целлюлозными волокнами в потоке бумажной массы без образования застойных зон. Показано, что важным фактором в технологии получения качественных ценных документов в листовом виде является технология введения матрицы «люминофор – полиакриламидный гидрогель» в водную суспензию целлюлозных волокон и в бумажную массу.

Финансирование

Работа выполнена при поддержке НИЦ «Курчатовский институт» в рамках выполнения тематического плана и госзадания НИЦ «Курчатовский институт».

Благодарности

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ «Курчатовский институт».

Литература

1. А.Э. Курбанбаева, Д.А. Холмунинова, Р.Ш. Зарипова, *UNIVERSUM: Химия и биология*, **9 (111)**, (2023).
2. Д.А. Макаренко, В.И. Назаров, С.Л. Лобастов, С.Ю. Салькин, Г.Р. Афлятунова, В.А. Бухрякова, *Пром. процессы и техн.*, **3, 2(9)**, 18-32 (2023).
3. Пат. РФ 2536215 (2014).
4. Т.А. Помелова, В.В. Баковец, И.В. Корольков, О.В. Антонова, И.П. Долговесова, *Физика твердого тела*, **56, 12**, 2410-2419 (2014).
5. Пат. РФ 2749268 (2020).
6. Пат. РФ 2734607 (2020).
7. Д.А. Макаренко, В.И. Назаров, В.А. Бухрякова, А.П. Попов, Н.С. Самойленко, О.В. Стоянов, *Вестник технолог. нн-та*, **27, 10**, 36-43 (2024).

8. И.В. Красина, Э.Ф. Вознесенский, *Химическая технология текстильных материалов: учеб. пособие*. Изд-во КНИТУ, Казань, 2014, 116 с.
9. А.В. Вураско, М.А. Агеев, А.Я. Агеев, *Технологии получения, обработки и переработки бумаги и картона: учеб. пособие*. УГЛТУ, Екатеринбург, 2021, 276 с.
10. J. Kannan, N.M. Narasimha, *African Journal of Biological Sciences*, **6**, 6, 6388–6406 (2024).
11. А.Н. Мурашкевич, *Технология неорганических люминофоров, учеб. пособие*, БГТУ, Минск, 2021, 114 с.
12. А.Ф. Голота, С.А. Селезнев, *Известия ВУЗов: Химия и химическая технология*, **58**, 2, 38–41 (2015).
13. Б.Х. Мусабаева, *Вестник Карагандинского университета, серия «Химия»*, 3(79), 4–9 (2015).
14. R.P. Singh, K. Gupta, As. Pandey, An. Pandey, *World Nano Sci. Eng.*, **2**, 13 (2012).
15. G.S. Gowd, M.K. Patra, S. Songara, A. Shukla, M. Mathew, S.R. Vadera, N. Kumar. *J. Lumin*, **132**, 2023 (2012).
4. Т.А. Pomelova, V.V. Bakovets, I.V. Korolkov, O.V. Antonova, I.P. Dolgovesova, *Solid State Physics*, **56**, 12, 2410–2419 (2014).
5. Russian Federation Patent 2749268 (2020).
6. Russian Federation Patent 2734607 (2020).
7. D.A. Makarenkov, V.I. Nazarov, V.A. Bukhryakova, A.P. Popov, N.S. Samoilenko, O.V. Stoyanov, *Bulletin of the Technological University*, **27**, 10, 36–43 (2024).
8. I.V. Krasina, E.F. Voznesensky, *Chemical Technology of Textile Materials: Textbook*. KNITU Publishing House, Kazan, 2014, 116 pp.
9. A.V. Vurasko, M.A. Ageev, A.Ya. Ageev, *Technologies for the Production, Processing, and Recycling of Waste Paper and Cardboard: Textbook*. UGLTU, Yekaterinburg, 2021, 276 pp.
10. J. Kannan, N.M. Narasimha, *African Journal of Biological Sciences*, **6**, 6, 6388–6406 (2024).
11. A.N. Murashkevich, *Technology of Inorganic Phosphors, textbook*, BSTU, Minsk, 2021, 114 pp.
12. A.F. Golota, S.A. Seleznev, *University News: Chemistry and Chemical Technology*, **58**, 2, 38–41 (2015).
13. B.H. Musabaeva, *Bulletin of Karaganda University, "Chemistry" series*, 3(79), 4–9 (2015).
14. R.P. Singh, K. Gupta, As. Pandey, An. Pandey, *World Nano Sci. Eng.*, **2**, 13 (2012).
15. G.S. Gowd, M.K. Patra, S. Songara, A. Shukla, M. Mathew, S.R. Vadera, N. Kumar. *J. Lumin*, **132**, 2023 (2012).

References

1. A.E. Kurbanbaeva, D.A. Kholmuminova, R.Sh. Zaripova, *UNIVERSUM: Chemistry and Biology*, **9** (111), (2023).
2. D.A. Makarenkov, V.I. Nazarov, S.L. Lobastov, S.Yu. Salykin, G.R. Aflatunova, V.A. Bukhryakova, *Industrial Processes and Technology*, **3**, 2(9), 18–32 (2023).
3. Russian Federation Patent 2536215 (2014).

© **Д. А. Макаренко** – доктор технических наук, доцент, заместитель руководителя по технологическим процессам и аппаратам, Курчатовский Комплекс Физико-Химических Технологий (ККФТТ), НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия, makarenkovd@mail.ru; **В. А. Бухрякова** – аспирант, ККФТТ, НИЦ «Курчатовский институт», vlevrika@gmail.com; **В. И. Назаров** – кандидат технических наук, доцент, ведущий эксперт-наставник, ККФТТ, НИЦ «Курчатовский институт», nazarov_vi41@mail.ru; **К. С. Евдокимова** – лаборант-исследователь, ККФТТ, НИЦ «Курчатовский институт», Evdokimova_KS@nrcki.ru

© **D. A. Makarenkov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Associate Professor, Deputy Head of Technological Processes and Apparatus, Kurchatov Complex of Physical and Chemical Technologies (KCPCT), National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia, makarenkovd@mail.ru; **V. A. Bukhryakova** – PhD-Student, KCPCT, National Research Center «Kurchatov Institute», vlevrika@gmail.com; **V. I. Nazarov** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, Leading Expert-Mentor, KCPCT, National Research Center «Kurchatov Institute», nazarov_vi41@mail.ru; **K. S. Evdokimova** – Laboratory Researcher, KCPCT, National Research Center «Kurchatov Institute», Evdokimova_KS@nrcki.ru

Дата поступления рукописи в редакцию – 11.03.26.

Дата принятия рукописи в печать – 08.04.26.