

**Д. А. Макаренко, В. И. Назаров, В. А. Бухрякова,  
А. П. Попов, Н. С. Самойленко, О. В. Стоянов**

## **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ГИДРОГЕЛЕЙ, СУСПЕНЗИЙ И ПИГМЕНТНЫХ ПАСТ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩЕЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА**

*Ключевые слова: гидрогелевый материал, полиакриламид, неорганические наполнители, люминофоры, защитные маркеры, полимеризация, комплексная установка, микрофотографии, агротехника, лекарственные препараты, гранулометрический состав.*

*В настоящее время в различных отраслях применяется технология получения композиционного гидрогелевого материала в виде водной суспензии. Рассмотрен вопрос измельчения гидрогелевого материала в водной среде, с получением водной суспензии частиц с требуемым распределением частиц по размерам. В качестве композиционного гидрогелевого материала выбран полимер полиакриламида, а в качестве наполнителя использовались антистоксовы люминофоры различных марок. Был разработан способ получения композиционного гидрогелевого материала, а также комплексная установка для его осуществления. В установку входят реактор с набором перемешивающих устройств, быстроходных зубчатых и ножевых фрез, а также специальный узел диспергирования, включающий насос и двухзонный диспергатор. Приведены данные по исследованию влияния технологических и режимных параметров используемого оборудования на гранулометрический состав получаемого гидрогелевого материала. Выявлено влияние качества получаемых гидрогелей на частоты вращения диспергатора от времени диспергирования и соотношения гидрогеля к воде. Получены суспензии с узким гранулометрическим составом от с диаметром частиц от 1300 до 200 мкм. Представлены микрофотографии композиционного материала на основе полиакриламидного гидрогеля и неорганического люминофора. Подтверждена визуально подлинность полученной защищённой бумаги за счёт хорошо различимых люминесцирующих точек зеленовато-жёлтого цвета. При рассмотрении бумаги на просвет и в отражённых лучах частицы полимерной сетки материала не обнаруживаются визуально. Описан механизм ввода композиционного материала в бумагу на бумагоделательной машине. Дано описание технологии получения суспензии гидрогелевого материала в едином технологическом цикле.*

**D. A. Makarenkov, V. I. Nazarov, V. A. Bukhryakova,  
A. P. Popov, N. S. Samoilenko, O. V. Stoyanov**

## **DEVELOPMENT OF DISPERSION TECHNOLOGY FOR PRODUCING HYDROGELS, SUSPENSIONS AND PIGMENT PASTES, PROVIDING FUNCTIONAL PROPERTIES OF THE MATERIAL**

*Keywords: hydrogel material, polyacrylamide, inorganic fillers, luminophores, protective markers, polymerization, complex installation, microphotographs, agricultural technology, medicinal preparations, granulometric composition.*

*At present, the technology of obtaining a composite hydrogel material in the form of an aqueous suspension is used in various industries. The issue of grinding a hydrogel material in an aqueous medium with obtaining an aqueous suspension of particles with the required particle size distribution is considered. Polyacrylamide polymer was selected as a composite hydrogel material, and anti-Stokes phosphors of various brands were used as a filler. A method for obtaining a composite hydrogel material, as well as a complex installation for its implementation, was developed. The installation includes a reactor with a set of mixing devices, high-speed toothed and knife cutters, as well as a special dispersion unit, including a pump and a two-zone disperser. Data on the study of the effect of process and mode parameters of the equipment used on the granulometric composition of the resulting hydrogel material are presented. The effect of the quality of the resulting hydrogels on the rotation speed of the disperser on the dispersion time and the hydrogel to water ratio was revealed. Suspensions with a narrow granulometric composition with a particle diameter of 1300 to 200  $\mu\text{m}$  are obtained. Microphotographs of a composite material based on polyacrylamide hydrogel and an inorganic luminophore are presented. The authenticity of the obtained protected paper is visually confirmed due to clearly distinguishable luminescent dots of a greenish-yellow color. When examining the paper against the light and in reflected rays, particles of the polymer network of the material are not visually detected. The mechanism for introducing the composite material into paper on a paper-making machine is described. A description of the technology for obtaining a suspension of hydrogel material in a single technological cycle is given.*

### **Введение**

Производство современных, качественных и конкурентоспособных паст, суспензий и композиционных материалов, в первую очередь связано с использованием пигментов оптимального гранулометрического состава. Диспергирование часто рассматривают как процесс смешения порошков твердой фазы с дисперсионной средой, что приводит к распределению компонентов в объеме. В результате происходит существенное изменение

физических характеристик одного или нескольких компонентов смеси.

Ряд авторов рассматривают диспергирование как совокупность последовательно осуществляемых процессов, частично накладывающихся во времени друг на друга [1]. Это смачивание дисперсной средой агрегатов и первичных частиц твердой фазы, вытеснение с твердой поверхности адсорбированных газов и влаги, пептизация агрегатов и флокул. В результате адсорбционного блокирования компонентами среды большей части коагуляционных

активных центров происходит стабилизация дисперсии пигментных частиц в среде в результате образования адсорбционных оболочек.

В то же время под процессами диспергирования в лакокрасочной промышленности подразумевают трехстадийный процесс. В стадии входит смачивание твердой фазы, разрушение агломератов частиц и флокуляция диспергированных частиц твердой фазы [2-5]. Можно отметить, что, в любом случае, вначале происходит смачивание агломератов или агрегатов частиц, и лишь после этого начинается процесс их разрушения на первичные частицы, который возможен при условии понижения прочности сцепления первичных частиц за счет смачивания. В то же время, смачивание вновь образовавшихся поверхностей и проникновение жидкости в обнажившиеся внутренние полости агрегатов происходит в продолжение всего процесса диспергирования. Диспергирование протекает успешно, когда выполняются термодинамические условия смачивания поверхности пигмента жидкой фазой, то есть, когда работа адгезии  $W_a$ , характеризующая взаимодействие твердой и жидкой фаз, больше работы когезии  $W_k$  жидкости (случай полного смачивания) или, по крайней мере, большей ее половины. Скорость смачивания  $v_{см}$  или скорость пропитки порошкообразного материала описывается уравнением Уошборна:

$$v_{см} = \frac{dl}{d\tau} = \frac{r \sigma_{ж.г.} \cos \theta}{c^2 2\eta l} \quad (1)$$

где  $r$  - эквивалентный радиус порогового пространства;  $\sigma$  (ж.г) - поверхностное натяжение смачивающей жидкости на границе с воздухом;  $\eta$  - вязкость жидкости;  $\theta$  - равновесный краевой угол смачивания;  $l$  - путь, пройденный жидкостью в слое порошка за время  $\tau$ ;  $c$  - коэффициент, характеризующий упаковку частиц, форму и извилистость каналов. Ранее в работах [1, 6] приведены результаты исследований процесса получения композиционного материала на основе полиакриламидного гидрогеля (ПААГ), содержащего органические и неорганические люминофоры.

Рассмотрим особенности их получения с использованием совмещенных технологических процессов, обеспечивающих гидродинамическую обстановку и диспергирование. Это обеспечивает единый цикл получения функциональных материалов с заданной степенью дисперсности частиц порядка 200-1000 мкм. Разработанная технология получения композиционных материалов на основе ПААГ позволяет, в частности, изолировать люминофор от воздействия внешней среды и защитить от вымывания. В то же время, определенные визуальные эффекты и равномерное распределение люминесцирующих частиц обеспечиваются за счет технологической совокупности операций «мокрого» помола.

В технологическом процессе получения ЛКМ определяющим фактором является диспергирование пигментов в растворах, дисперсиях или расплавах. Эти процессы проводят в различном аппаратном оформлении при воздействии давления. Высокая дисперсность может быть достигнута путем сухого

или мокрого помола с использованием различных добавок и вспомогательных операций. В мировой практике технологии диспергирования часто используют гидродинамические усилия. Для мягких пигментов это коллоидные мельницы ударного действия, кавитационные, дисковые, гомогенизаторы высокого давления.

Диспергирование прочных и твердых пигментов проводят на оборудовании, использующем ударно-сдвигающие усилия. В первую очередь, это мельницы с мешалками, заполненные шарами диаметром от 2 до 0,5 мм, а также виброизмельчители, дезинтеграторы. Диспергирование шихт, порошков и пигментов осуществляют при тонком и сверхтонком измельчении. В качестве диспергирующего оборудования используются скоростная измельчительная техника. Эффекты механоактивации возникают при большой частоте воздействия на измельчаемый материал и высокой концентрации энергии в единице рабочего объема. Техника измельчения, такая как бисерные и планетарные мельницы, дезинтеграторы и виброизмельчители обычно работают как в ударном, так и в истирающем режиме. Применительно к пигментам диспергирование приводит к изменению их реологических свойств, как в процессе переработки, так и в процессе хранения, смешения. Изменения носят сложный характер, а их характер определяется свойствами пигментов, наполнителей, функциональных добавок и жидкой фазы [7]. Дисперсность влияет и на оптические показатели пигмента и пигментированной системы. Меняются чистота цвета, тон, интенсивность и укрывистость. Увеличение дисперсности пигментов и наполнителей влияет на защитно-диффузионные свойства покрытий, уровень светостойкости и химостойкости. За последние 10-15 лет значительно расширился парк применяемого диспергирующего оборудования [8]. Причем нет четких критериев для их выбора, особенно при изготовлении опытных партий продукции, а методы расчета их технологических параметров и конструктивных характеристик отрывочны и фрагментарны и не всегда обоснованы.

Одним из инновационных материалов, является композиционный материал, который представляет собой поперечно сшитый полиакриламид, полученный с использованием метилен-бис-акриламида в качестве сшивающего агента [9]. До начала процесса полимеризации и получения гидрогелевой матрицы в систему вводятся органические или неорганические люминофоры при этом необходимо подобрать условия перемешивания реакционной среды, обеспечивающие равномерное распределение люминофоров по всему объему и диспергирование системы, в целом. В качестве инициаторов полимеризации используется унифицированный инициатор (ТМЭД) для образования свободных радикалов, зарождающих цепь полимера. Получаемый композиционный материал является сложным реологическим телом, квазиоднородным и квазиизотропным и обладает всеми тремя фундаментальными свойствами

реологического тела. В связи с этим, процесс приготовления такого продукта является многостадийным, а компоненты могут претерпевать сложные физико-химические превращения. Ниже будут проанализированы эти процессы. Определение реологических характеристик компонентов системы в процессе важно при выборе технологической схемы производства, подборе основного реакционного, диспергирующего и вспомогательного оборудования.

### Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования были выбраны технологические процессы, протекающие в различном аппаратном оформлении при получении гидрогелей, суспензий и пигментных паст. Были рассмотрены способы получения гидрогелевого материала с различными типами люминофоров и технологические особенности их ввода и применения при защите ценных бумаг.

В связи с необходимостью учёта изменяющихся реологических свойств смесей в процессах сшивки и последующего образования гидрогелевой матрицы в исследованиях не применяли аппараты со свободно движущимися диспергирующими телами. К ним относятся мельницы, а также роторно-пульсационные аппараты, в которых разрушение нехрупких эластичных материалов происходит в результате их среза, между кромками прорезей роторных и статорных цилиндров. При этом мягкие материалы, как правило, разрезаются на две части, а хрупкие дробятся на множество частиц с острой кромкой. Частицы, размер которых меньше зазора, диспергированию не поддаются.

Несмотря на различия в механизме разрушения частиц, закономерности, определяющие вероятность попадания частиц в зону действия сдвиговых усилий, имеют общий характер. Статистический характер процесса позволяет рассчитывать численное распределение частиц по размерам функцией плотности распределения

$$\varphi(r) = \frac{r^2}{e^4} \exp\left(\frac{-r^2}{2e^2}\right) \quad (2)$$

где  $r$  - размер частиц;  $e$  - параметр распределения, зависящий от геометрических размеров аппарата и технологических условий его работы.

При получении высококачественных пигментированных материалов на стадии диспергирования и при последующей переработке необходимо предотвращать процессы коагуляции и флокуляции. Здесь образование агрегатов происходит в результате как непосредственного контакта между частицами пигментов и наполнителей, так и за счёт образования связей между жидкой фазой или адсорбционными слоями пленкообразователей. Высококонтентированные пигментированные ЛКМ, являются термодинамически неустойчивыми системами и характеризуются большим запасом поверхностной энергии. На её увеличение которой в процессе диспергирования и расходуется большая часть затрачиваемой полезной работы  $W$  [10].

$$W = kV + \sigma\Delta S \quad (3)$$

где  $k$  - коэффициент, равный работе деформирования единицы объема конденсированного тела;  $V$  - объем тела;  $\sigma$  - поверхностное натяжение на границе раздела твердой и жидкой фаз;  $\Delta S$  - приращение поверхности.

Для частиц пигментированных материалов малых объемов первым членом уравнения (3) можно пренебречь. В этом случае полезная работа расходуется на прирост удельной поверхности. Частицы пигментов и наполнителей самопроизвольно образуют коагуляционные структуры или флокулы с меньшим запасом поверхностной энергии. Это делает систему агрегативно-неустойчивой. Неустойчивость пигментированного материала выражалась в росте вязкости, вызванном образованием коагуляционных структур в объеме системы. При этом необходимо учитывать, что при разбавлении растворителями до необходимой вязкости возможно резкое изменение реологического состояния, сопровождаемое выпадением осадка [11-12].

При выборе диспергирующего оборудования определяющими показателями являлись его производительность, удельные энергетические затраты и максимально достижимая степень дисперсности пигмента.

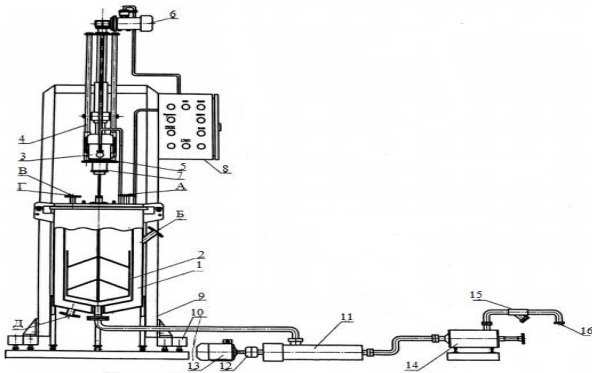
Для получения частиц композиционного гидрогелевого материала использовалась установка (рис. 1), разработанная в НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА [13, 14].

Установка содержит реактор с внешней рубашкой обогрева 1, тихоходную рамную мешалку 2, общий электропривод для вращения мешалок и фрез 3, направляющие 4, основание 5, устройство для опускания и подъема мешалок 6, шпиндель 7, блок управления 8, вертикальную стойку 9, нижние опоры с регулируемыми ножками 10. В состав узла гомогенизации входят винтовой насос 11, соединённый посредством муфты 12 с приводом 13, гомогенизатор 14 и система патрубков для ввода предварительно измельченного материала и вывода готового продукта с заданным гранулометрическим составом.

Установка работает следующим образом. Через входные патрубки в реактор загружают компоненты смеси для приготовления гидрогеля. При этом работает рамная мешалка, частота вращения которой составляет 50-500 мин<sup>-1</sup>. Далее при постоянной частоте вращения через входной патрубок вводят пигмент и другие инициаторы. Перемешивают с помощью тихоходной мешалки при частоте 50 об/мин в течение 5 минут до полного растворения акриламида. В получившийся раствор дозируют 1 %-ный водный раствор тетраметилэтилендиамин (ТМЭД) и перемешивают еще в течение 5 минут.

Отдельно на бисерной мельнице готовят водно-глицериновую пасту, содержащую защитный маркер в виде 20 % неорганического люминофора К-77 [15].

В резервуар раствором для приготовления гидрогеля затем дозируют приготовленную пасту с наполнителями и продолжают перемешивание при частоте 100 об/мин в течение 5 минут.



**Рис. 1 – Установка для производства мелкодисперсной суспензии гидрогеля со съёмными мешалками, быстроходными фрезами, с винтовым насосом и гомогенизатором**

**Fig. 1 – Installation for the production of fine hydrogel suspension with removable stirrers, high-speed cutters, with screw pump and homogeniser**

Затем дозируют в резервуар инициатор полимеризации, персульфат аммония с концентрацией 1 % масс. Смесь доводят водой до конечного объема и продолжают перемешивание рамной мешалкой до момента наступления первичной полимеризации раствора, при котором происходит формирование упругого гидрогелевого блока, но при этом не достигается его конечная упругость. При этом во избежание прилипания сформировавшегося блока гидрогеля к стенкам реактора рамную мешалку не останавливают. Затем заменяют рамную мешалку на быстроходную фрезу с частотой вращения 1000-1500 об/мин и начинают медленно опускать в рабочий объем, добавляя также требуемое количество воды в объеме 230 % от массы гидрогеля. При этом скорость погружения фрезы в брикет гидрогеля сопоставима со скоростью полимеризации и сшивания. В окончательной стадии фреза диспергирует гидрогелевый брикет на частицы с объемом 0,5-1,5 см<sup>3</sup>.

Затем с помощью винтового насоса осуществляют подачу массы с фрагментами гидрогеля через кольцевой зазор гомогенизатора, где под давлением насоса осуществляется ее продавливание через сетчатый патрон с двумя сетками с ячейками 350 мкм и 500 мкм.

Установка позволяет получать как водные суспензии полиакриламидного геля, а также другие гидрогели с физическими свойствами, схожими с полиакриламидным гелем (ПГ).

Объектом исследования был выбран КГМ на основе полимера полиакриламида. В качестве люминисцирующего наполнителя использовали антистоксовый люминофор марки Ф(а)СД-546-2 производства ЗАО НПФ «ЛЮМ», представляющий собой окисульфид иттрия, активированный ионами эрбия и сенсibilизированный ионами иттербия. Такой люминофор преобразует ИК-излучение диапазона (900 – 980) нм в видимое свечение зеленого цвета [11]. Максимальный размер частиц составил 8 мкм. Оптимальный интервал максимального размера частиц гидрогелевого

материала (ГМ) в данном случае составляет (30 – 700) мкм и соответствует размерам частиц, при которых гарантированно не ухудшаются показатели качества и печатно-технологические свойства бумаги [12]. В качестве инициатора полимеризации была выбрана окислительно-восстановительная система «персульфат аммония или калия».

В процессе исследований в полученных образцах суспензий частиц ГМ контролировали распределение частиц по размерам, используя медианные диаметры частиц. Для анализа грансостава использовали метод лазерной дифракции в лабораторном анализаторе частиц Mastersizer 2000. При этом измеряют угловую зависимость интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через исследуемый образец суспензии. В результате можно получать точное распределение частиц анализируемой пробы по размерам, а также величины размеров средних диаметров частиц.

Таким образом на установке (рис. 1) можно получать водную суспензию композиционного материала с заданным распределением частиц по размерам. Дальнейшие исследования по вводу композиционного материала с люминофорами (КМЛ) проводили в две стадии. Сначала КМЛ вводили в водную суспензию целлюлозных волокон. На второй стадии полученную водную суспензию с люминофорами формируют в бумажное полотно на бумагоделательной машине (БДМ).

Качество распределения наполнителя (люминофора) в композиционном материале определяют по микрофотографиям, полученным с использованием растрового электронного микроскопа Tescan Vega SBU. Распределение частиц композиционного материала с люминофором также определяли посредством электронной микроскопии.

### Результаты и обсуждение

На установке (рис. 1) получали водные суспензии полиакриламидного и другие типы гидрогеля с различными маркерами. Режимные параметры процесса получения диспергированного гидрогелевого материала (ГМ) с различным содержанием поперечно-сшитого полиакриламида приведены в табл. 1.

Во время опытов менялись типы защитных маркеров (люминофоров), массовые соотношения гидрогеля к воде Gг/Gв и режимные параметры процесса измельчения в гомогенизаторе. Это позволило получить суспензию композиционного материала с различными выходными характеристиками люминофоров.

В опытах использовались следующие защитные маркеры: 1) 8% органический люминофор ОРЛЮМ 520; 2) 20% неорганический люминофор ФАМ-810/1000-1; 3) 20% неорганический люминофор К-77; 4) Ф(а)СД-546-1 – 0,8 % [8]

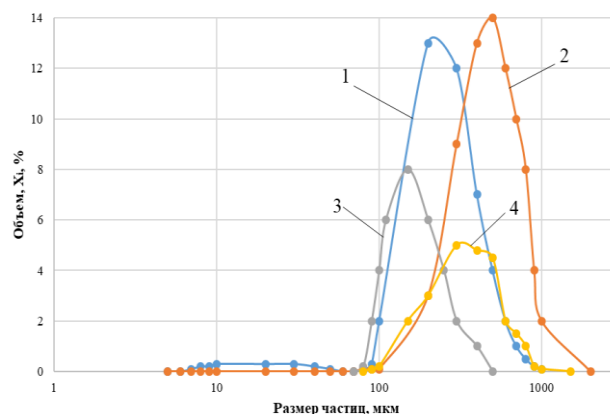
Ниже представлены результаты исследования гранулометрического состава композиционного материала в зависимости от концентрации материала, частоты вращения диспергатора и от соотношения гидрогеля к воде для различных типов различных маркеров (рис. 2, 3).

**Таблица 1 – Режимные параметры процесса получения КГМ с различными наполнителями защитных маркеров и характеристиками суспензии**

**Table 1 – Regime parameters of the composite hydrogel material (CHM) production process with different fillers of protective markers and slurry characteristics**

Номер образца	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Состав гидрогелевого материала, % масс. и режимные параметры процесса				
Акриламид	9	9	11	12
1%-ный раствор метилен-бис-акриламида	16	16	19,5	21,3
1%-ный раствор ТМЭД	1,6	1,6	2,0	2,1
Защитные маркеры	Орлюм5 20 – 0,2 %; ФАМ 810/100 0-1 – 0,6 %	К-77 – 0,5 %	Ф(а)СД -546-1 – 0,8 %	Орлюм49 0 – 0,4 %
Вода	58,6	58,9	49,7	43,2
1%-ный раствор персульфата аммония	14	14	17	21
Гидрогель, ИТОГО:	100 %	100 %	100 %	100 %
Ввод воды для предварительного измельчения при соотношениях гидрогель : вода	0,5	4	1	0,25
Параметры измельчения в гомогенизаторе				
Количество циклов	1	5	12	12
Зазор, мм	2	1,5	1,2	1,6
Сетчатый патрон	2 сетки (350 мкм и 500 мкм)	1 сетка (500 мкм)	2 сетки (350 мкм и 500 мкм)	1 сетка (500 мкм)
Параметры суспензии частиц композиционного материала				
Концентрация, % мас.	30	15	5	45
Размер частиц суспензии, мкм	d(0,1) = 125 d(0,5) = 580 d(0,9) = 1000	d(0,1) = 50 d(0,5) = 340 d(0,9) = 700	d(0,1) = 20 d(0,5) = 175 d(0,9) = 300	d(0,1) = 60 d(0,5) = 220 d(0,9) = 500

Внешний вид частиц КГМ, подвергшийся значительным механическим нагрузкам при диспергировании, представлен на рис. 4-5. Фотографии образца получена с помощью растрового электронного микроскопа Tescan Vega 3SBU. Контрастные черные включения на фотографиях являются частицами неорганического люминофора Ф(а)СД-546-2.



**Рис. 2 – Зависимость изменения гранулометрического состава частиц при средней частоте вращения диспергатора  $n = (6000-7000)$  об/мин от концентрации полимера смеси, % мас.: 1 –  $C_p = 13$ ; 2 –  $C_p = 15$ ; 3 –  $C_p = 12$ ; 4 –  $C_p = 9$**

**Fig. 2 – Dependence of change of particle size distribution at average disperser rotation speed  $n = (6000-7000)$  rpm on polymer concentration of the mixture, % wt.: 1 -  $C_p = 13$ ; 2 -  $C_p = 15$ ; 3 -  $C_p = 12$ ; 4 -  $C_p = 9$**

Из кривых рис. 2 видно, что рост концентрации полимера в смеси приводит к укрупнению гранулометрического состава до (800-1000) мкм. Выявлено, что увеличение концентрации гидрогеля в дисперсной среде при высоких скоростях за счет турбулентности дисперсных потоков выравнивает гранулометрический состав.

Из кривых рис. 3 видно, что увеличение частоты вращения диспергатора от 4000 до 9000 об/мин приводит к уменьшению размера частиц при времени диспергирования от 3 до 5 минут.

Было исследовано влияние разбавления гидрогеля водой. Ввод воды влияет на дисперсность при её малых расходах. Увеличение количества воды от  $L/G = 1$  до  $L/G = 4$  приводит к уменьшению диаметра частиц до 300 мкм, а дальнейшее разбавление не приводит к уменьшению размера частиц. Однако повторное диспергирование в несколько циклов увеличивает концентрацию люминофоров в объёме в системе ротор-статор (рис. 4 и 5).

Из рис. 5 видно, что концентрация наполнителя по сравнению с рис. 4 выше в единице объёма ~ на 50 %. Исследования по вводу КМЛ в бумагу проводили следующим образом. Защитный состав вводили в бумажную массу, в один из слоёв или на заранее заданные участки отливаемого бумажного полотна. Защитные маркеры в полимерных матрицах должны присутствовать в защищённой бумаге или ценном

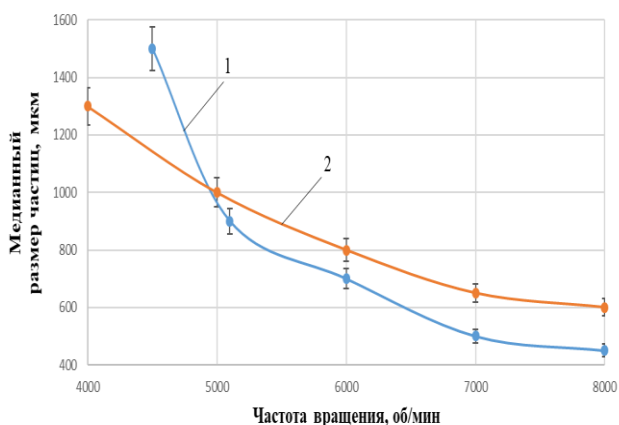
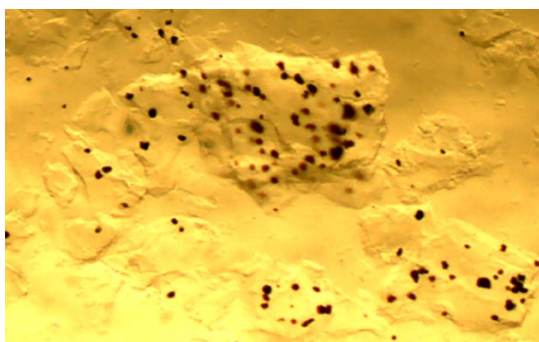
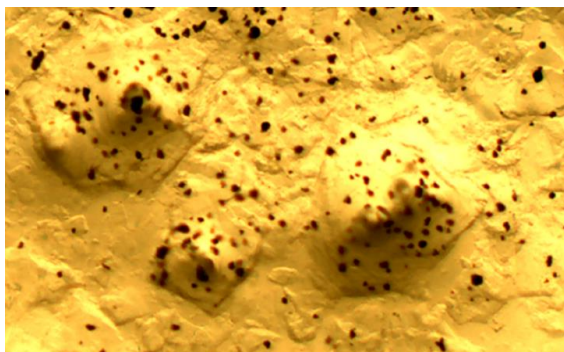


Рис. 3 – Зависимость изменения медианного размера частиц ГМ от частоты вращения диспергатора и времени диспергирования: 1 –  $\tau = 3$  мин; 2 –  $\tau = 5$  мин

Fig. 3 – Dependence of change of median size of the CHM particles on the disperser rotation speed and dispersing time: 1 -  $\tau = 3$  min; 2 -  $\tau = 5$  min



а



б

Рис. 4 – Внешний вид частиц композиционного материала: а – с малой концентрацией частиц геля с наполнителем в водной среде; б – с высокой концентрацией частиц геля с наполнителем в водной среде (увеличение в 20 раз)

Fig. 4 – Appearance of particles of composite material: a - with low concentration of gel particles with filler in aqueous medium; b - with high concentration of gel particles with filler in aqueous medium (20 times magnification)

документе в концентрации, достаточной для определения защитных свойств бумаги. Предельно допустимую концентрацию выбирают таким

образом, чтобы она не ухудшала свойств этой защищённой бумаги. Полимерные матрицы закрепляют защитные маркеры в бумаге, создавая новый объект в виде бумаги определённого состава.

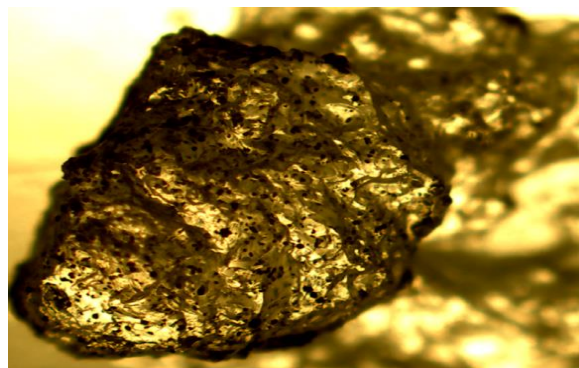


Рис. 5 – Внешний вид отдельной частицы геля с наполнителем в трехмерном пространственном изображении (увеличение в 40 раз)

Fig. 5 – Appearance of a single gel particle with filler in a three-dimensional spatial image (40x magnification)

При отливке и сушке бумаги на БДМ частицы гидрогеля деформируются (сплющиваются в прессовой части БДМ), и из них удаляется влага. В результате частицы гидрогеля остаются в бумаге в виде полимерных сеток. При этом площадь бумаги, занимаемая частицей гидрогеля, по меньшей мере не уменьшается, и частицы защитных маркеров плотно удерживаются в структуре бумаги как целлюлозными волокнами, так и полимерными сетками.

Также существенно, что гидрогели являются малоопасными веществами 4го класса опасности по ГОСТ 12.1.007, гидрогели пожаро- и взрывобезопасны.

Установлено, что для частиц размером не менее 100 мкм с использованием электронной микроскопии видно, что частицы гидрогеля имеют неправильную форму. При увеличении примерно в 500 раз частицы гидрогеля имеют вид рваных полупрозрачных частиц неправильной формы.

Используя образец КГМ №1 (см. таблицу 1), получали гидрогель с концентрацией поперечно сшитого полиакриламида 9 % масс. и концентрацией люминофора ОРЛЮМ-250 – 0,2 % масс. Затем гидрогель с люминофором измельчали в водной среде, соотношение гидрогеля и воды при этом составляло 1:3. Измельчение проводили с помощью диспергатора с функцией «фреза» до требуемого размера частиц:  $D_{10} = 60$  мкм,  $D_{50} = 180$  мкм,  $D_{90} = 290$  мкм.

Полученную суспензию гидрогеля вводили в суспензию бумажной массы в количестве 3 % от а.с. волокна. Суспензию гидрогеля подавали в основной поток бумажной массы – ёмкость перед напорным ящиком БДМ. После высушивания бумаги на сушильной части БДМ частицы дегидролизованного гидрогеля представляют собой матрицы – участки полимерной сетки. Таким образом получена

защищённая бумага, содержащая матрицы в виде полимерных сеток в своём объёме.

Защитные свойства полученной бумаги проверяются с помощью прибора «Ультрамаг» с источником УФ-излучения ( $365 \pm 10$ ) нм и мощностью 8 Вт. Подлинность полученной защищённой бумаги подтверждается визуально хорошо различимых люминесцирующих точек зеленовато-жёлтого цвета. Точки имеют неправильную форму, не поддаются механическому удалению из-за бумаги. При рассмотрении бумаги на просвет и в отражённых лучах частицы полимерной сетки не обнаруживаются визуально.

### Заключение

По результатам работ можно сделать следующие выводы:

1) разработана комплексная установка для получения водных суспензий ПГ, что позволяет получать комплексные гидрогелевые материалы;

2) исследованы различные режимно-технологические параметры получения суспензий частиц ГМ и выявлено их влияние на качество конечного продукта: для более эффективного диспергирования предпочтительнее использовать акрилатные гидрогели с более высоким содержанием полимера; при увеличении времени диспергирования водных суспензий ГМ происходит пропорциональное уменьшение размера частиц при условии однократного диспергирования; при диспергировании суспензий ГМ в несколько этапов происходит снижение процесса диспергирования; увеличение концентрации ГМ в дисперсной среде повышает эффективность диспергирования;

3) установлено, что при увеличении частоты вращения диспергирующего агрегата при одинаковом времени диспергирования обеспечивается поэтапное равномерное уменьшение максимального размера частиц  $d(0,9)$  ГМ;

4) в результате диспергирования получается водная суспензия частиц ГМ с заданным распределением частиц по размерам, при этом в каждой частице равномерно распределён и прочно закреплён неорганический наполнитель;

5) предложен двухэтапный ввод материала в ценную бумагу частиц КМЛ на основе полиакриламидного гидрогеля и органических или неорганических люминофоров. При этом в бумаге формируется уникальный защитный элемент с визуальным эффектом «звёздного неба» - хаотическое распределение люминесцирующих частиц размером до 1000 мкм.

### Благодарности

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

### Литература

1. М.В. Байдакова, В.Е. Ситникова, М.В. Успенская, Р.О. Олехнович, М.И. Кременевская, Т.С. Денисов, *Известия СПбГТИ (ТУ)*, **48**, 74, 115-119. (2019).
2. Б.Ф. Павлюк, *Авиационные материалы и технологии*, **S**, 388-392 (2017).
3. П.И. Ермилов, *Диспергирование пигментов*, Химия, Москва, 1971, 299 с.
4. О.В. Орлова, Т.Н. Фомичева, А.З. Окуничков, Г.В. Курский, *Технология лаков и красок*, Химия, Москва, 1980, 392 с.
5. В.А. Кузнецова, А.А. Силаева, В.В. Емельянов, С.А. Марченко, *Труды ВИАМ*, **6**, 75-83 (2019).
6. Пат. РФ 2189382 (2002).
7. А.А. Мартинкевич, *Пигментирование лакокрасочных материалов: учеб.-метод. пособие*, БГТУ, Минск, 2014, 121 с.
8. Д.А. Макаренко, В.И. Назаров, Е.А. Баринский, *Основные процессы и оборудование производства пигментов, суспензий и паст в лакокрасочной промышленности: учебное пособие*. ИНФРА-М, Москва, 2024, 211 с.
9. Д.А. Макаренко, В.А. Бухрякова, Е.М. Фёдорова, К.С. Архипов, *Совр. наук. техн. Рег. Прил.*, **4**, 76, 84-88 (2023).
10. Е.С. Машкин, К.И. Хорунжий, Е.М. Шагохина, *Материалы МНСК 2021*, **9**, 126-129 (2021).
11. О.Я. Манаширов, Б.М. Сидельников, В.А. Воробьёв, *Неорган. мат-лы*, **29**, 10, 1322-1325 (1993).
12. Е.М. Фёдорова, В.Н. Миловидов, В.А. Бухрякова, С.Л. Лобастов, В.Т. Шашкова, И.А. Матвеева, *Все материалы. Энциклопедический справочник*, **3**, 31-38 (2016).
13. Пат. РФ 2734607 (2020).
14. Д.А. Макаренко, Е.М. Фёдорова, В.А. Бухрякова, С.Л. Лобастов, В.И. Назаров, В.С. Болдырев, *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естеств. науки*, **4**, 91, 123-137 (2020).
15. 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).

### References

1. M.V. Baidakova, V.E. Sitnikova, M.V. Uspenskaya, R.O. Olekhovich, M.I. Kremenevskaya, T.S. Denisov, *Izvestiya SPbGTI (TU)*, **48**, 74, 115-119. (2019).
2. B.F. Pavlyuk, *Aviation materials and technologies*, **S**, 388-392 (2017).
3. P.I. Ermilov, *Dispersion of pigments*, Chemistry, Moscow, Moscow, 1971, 299 p.
4. O.V. Orlova, T.N. Fomicheva, A.Z. Okunchikov, G.V. Kursky, *Technology of varnishes and paints*, Khimiya, Moscow, Moscow, 1980, 392 p.
5. V.A. Kuznetsova, A.A. Silaeva, V.V. Emelyanov, S.A. Marchenko, *Proceedings of VIAM*, **6**, 75-83 (2019).
6. Pat. RF 2189382 (2002).
7. A.A. Martinkevich, *Pigmentation of paint and varnish materials: textbook*, BSTU, Minsk, 2014, 121 p.
8. D.A. Makarenkov, V.I. Nazarov, E.A. Barinsky, *Basic processes and equipment for the production of pigments, suspensions and pastes in the paint and varnish industry: textbook*. INFRA-M, Moscow, 2024, 211 p.
9. D.A. Makarenkov, V.A. Bukhryakova, E.M. Fedorova, K.S. Arkhipov, *Sovr. nauk. tehn. reg. Appl.*, **4**, 76, 84-88 (2023).
10. E.S. Mashkin, K.I. Khorunzhiy, E.M. Shatokhina, *Proceedings of ISSC 2021*, **9**, 126-129 (2021).
11. O.Y. Manashirov, B.M. Sidelnikov, V.A. Vorobyov, *Neorganic Materials*, **29**, 10, 1322-1325 (1993).
12. E.M. Fedorova, V.N. Milovidov, V.A. Bukhryakova, S.L. Lobastov, V.T. Shashkova, I.A. Matveeva, *All Materials. Encyclopaedic Guide*, **3**, 31-38 (2016).

13. Pat. RF 2734607 (2020).

14. D.A. Makarenkov, E.M. Fedorova, V.A. Bukhryakova, S.L. Lobastov, V.I. Nazarov, V.S. Boldyrev, *Bulletin of N.E. Bauman Moscow State Technical University. Ser. Natural Sciences*, **4**, 91, 123-137 (2020).

15. D.A. Makarenkov, V.I. Nazarov, S.L. Lobastov, S.Y. Salykin, G.R. Aflyatunova, V.A. Bukhryakova, *Prom. processes and techn.* **3**, 2(9), 18-32 (2023).

---

© **Д. А. Макаренко** – д.т.н., доцент, первый заместитель руководителя по научной работе, Курчатовский Комплекс Химических Исследований (ИРЕА), НИЦ «Курчатовский институт» (ККХИ(ИРЕА) НИЦ КИ), Москва, Россия, makarenkovd@mail.ru; **В. И. Назаров** – к.т.н., доцент, заместитель начальника отдела, ККХИ(ИРЕА), НИЦ КИ, доцент кафедры Процессов и аппаратов химических технологий им. Н.И. Гельперина, МИРЭА – Российский технологический университет (МИРЭА-РТУ), Москва, Россия, nazarov\_vi41@mail.ru; **В. А. Бухрякова** – аспирант, ККХИ(ИРЕА), НИЦ КИ, valevrika@gmail.com; **А. П. Попов** – научный сотрудник, ККХИ(ИРЕА), НИЦ КИ, schrei6@yandex.ru; **Н. С. Самойленко** – лаборант-исследователь, ККХИ(ИРЕА), НИЦ КИ, студент МИРЭА–РТУ, Terra.Cat.A@yandex.ru; **О. В. Стоянов** – д.т.н., профессор, зав. кафедрой Технологии пластических масс, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, ov\_stoyanov@mail.ru.

© **D. A. Makarenkov** - Doctor of Sciences (Technical Sci.), Associate Professor, First Deputy Head for Research, Kurchatov Chemical Research Complex (IREA), National Research Center «Kurchatov Institute» (Kurchatov ChRC(IREA) NRC KI), Moscow, Russia, makarenkovd@mail.ru; **V. I. Nazarov** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, Deputy Head of Department, Kurchatov ChRC(IREA) NRC KI, Associate Professor of the Department of Processes and Apparatuses of Chemical Technology named after N.I. Gelperin, MIREA - Russian Technological University (MIREA-RTU), Moscow, Russia, nazarov\_vi41@mail.ru; **V. A. Bukhryakova** – PhD-Student, Kurchatov ChRC(IREA) NRC KI, valevrika@gmail.com; **A. P. Popov** - Researcher, Kurchatov ChRC(IREA) NRC KI, schrei6@yandex.ru; **N. S. Samoylenko** – Laboratory Researcher, Kurchatov ChRC(IREA) NRC KI, Student MIREA-RTU, Terra.Cat.A@yandex.ru; **O. V. Stoyanov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Dean of the Faculty of Technology, Processing and Certification of Plastics and Composites, Head of the department of Plastics Technology, Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia, ov\_stoyanov@mail.ru.