

Особенности технологии получения полиакриламидных функциональных гидрогелей на основе люминесцентных наполнителей

Д. А. Макаренков^{*,**,1}, В. И. Назаров^{*,***}, С. Л. Лобастов^{*}, С. Ю. Салыкин^{*},
Г. Р. Афлятунова^{*}, В. А. Бухрякова^{*}

** Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» — ИРЕА,
Москва, Россия*

*** Московский политехнический университет, Москва, Россия*

**** МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия*

Аннотация

В статье рассмотрена 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 антистоксовые люминофоры различных марок. В работе приведён способ получения композиционного гидрогелевого материала. Для его осуществления разработана комплексная установка, содержащая реактор с набором перемешивающих устройств, быстроходных зубчатых 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. Выявлены влияния на качество получаемых гидрогелей частоты вращения диспергатора, времени диспергирования и соотношения гидрогеля к воде. Получены суспензии с узким гранулометрическим составом от 1300 до 200 мкм. Представлены микрофотографии композиционного материала на основе полиакриламидного гидрогеля и неорганического люминофора. Дано описание технологии получения суспензии гидрогелевого материала в едином технологическом цикле.

Ключевые слова

Гидрогелевый материал, полиакриламид, неорганические наполнители, люминофоры, защитные маркеры, полимеризация, комплексная установка, микрофотографии, агротехника, лекарственные препараты.

*Аналитические исследования выполнены с использованием
научного оборудования ЦКП НИЦ «Курчатовский институт» — ИРЕА
при финансовой поддержке проекта Российской Федерации
в лице Минобрнауки России, Соглашение № 075-15-2022-1157 от 16.08.2022*

¹ Для переписки:

Email: makarenkovd@mail.ru

Введение

В последние годы полимерные композиционные гидрогели с различными типами наполнителей нашли широкое применение в различных отраслях. Полимерные гидрогели используются, например, для решения экологических и агротехнических задач [1]. Синтетические полимерные гидрогели (СПГ) обладают способностью набухать в воде и в водных растворах, удерживая при этом в набухшем состоянии большее количество воды. В результате в почве создается запас воды. Ввод в состав СПГ в качестве наполнителя элементов азота и калия повышает урожайность сельскохозяйственных культур и их устойчивость к меняющимся факторам внешней среды. Ввод в качестве наполнителя гидролизных белковых отходов в акриловый гидрогель приводит к регулируемому росту растений [2, 3].

Другим направлением является использование гидрогелей на основе полиакриловой кислоты в качестве «депо» для лекарственных препаратов. В работе [4] были исследованы физико-химические свойства геля полиметакриловой кислоты (ПМАК), в который были встроены лекарственные препараты, такие как парацетамол и этофиллин. Последний является компонентом лекарства, улучшающего мозговое кровообращение. Была исследована контролируемая кинетика их освобождения.

Также широкое распространение нашли водные суспензии частиц гидрогелей и, в частности, полиакриламидного гидрогеля с заданными физико-механическими свойствами. Эти смеси содержат наполнители в виде защитных маркеров, например люминофоров. Они используются в различных областях: в медицине, бумажной промышленности и в сельском хозяйстве. Большое внимание уделяется

люминофорам, обладающим комплексными люминесцентными свойствами. Создание таких материалов повышает степень защищённости ценных бумаг [5].

Одним из этапов процесса синтеза полиакриламидных гидрогелей является стадия подготовки люминесцирующих наполнителей перед их вводом в структуру образующегося полиакриламидного гидрогеля. В качестве люминесцирующих наполнителей могут использоваться органические и неорганические люминофоры, вводимые в структуру гидрогеля в различных вариациях и концентрациях, обеспечивающих желаемый визуальный эффект.

Ранее было показано, что многие люминесцирующие наполнители в исходном виде не могут быть введены в гидрогели [6]. В подготовленной реакционной массе гидрогеля с рядом компонентов и, в том числе, окислительно-восстановительной системой инициатора полимеризации, происходят и негативные явления. Это потеря люминесцентных свойств наполнителя, выделение резких запахов, коагуляция, изменения прозрачности реакционной массы, а также существенное замедление или прекращение процесса полимеризации.

Основным компонентом при получении реакционной массы являются полиакриламидные гидрогели (ПГ). Их используют благодаря простоте изготовления, низким когезионным характеристикам (липкость) и невысокой стоимости исходных реагентов. ПГ получают сополимеризацией мономера — акриламида с использованием сшивающего агента — метиленабис-акриламида. В качестве инициатора полимеризации применяют окислительно-восстановительную систему «персульфат аммония или калия — тетраметилэтилендиамин (ТМЭД)». [7].

На основе экспериментальных исследований различных стадий получения ПГ разработан способ получения композиционного материала, защищённый патентом РФ [8]. По этому способу в смесь компонентов гидрогеля при постоянном перемешивании вначале вводят тонкодисперсный неорганический наполнитель до образования однородной, агрегативно устойчивой дисперсной системы. Режимы смешения обеспечивают равномерное распределение частиц наполнителя по всему объёму. После завершения полимеризации получают композиционный материал в виде монолитного гидрогелевого блока с неорганическим наполнителем в структуре. При полимеризации мономера акриламида частицы неорганического наполнителя обволакиваются макромолекулами полимера полиакриламида. В результате образуются так называемые полимерные сетки, ячейки которых заполнены частицами неорганического наполнителя. Ввод неорганических наполнителей, таких как люминофоры, придаёт композиционному материалу специальные свойства (сорбционные характеристики) и повышает прочностные параметры изделия [9, 10].

Для получения композиционного гидрогелевого материала (КГМ) была разработана комплексная установка. Она 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.

В работе приведены результаты получения композиций ПГ с различными наполнителями и описаны особенности работы установки в зависимости от технологических режимов.

Материалы и методы исследования

В качестве люминесцирующих наполнителей могут использоваться органические и неорганические люминофоры, вводимые в структуру гидрогеля в широком диапазоне концентраций. Однако компоненты, входящие в окислительно-восстановительную систему инициатора полимеризации, не всегда можно вводить в гидрогель с наполнителями. Это связано с люминесцентными свойствами наполнителя, которые могут меняться во время процесса полимеризации. В работе был использован ПГ, получаемый при сополимеризации мономера (акриламида), где сшивающим агентом является метилен-бис-акриламид.

Объектом исследования был выбран КГМ на основе полимера полиакриламида. В качестве 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 — ТМЭД». При выборе люминесцирующих наполнителей были сформулированы технологические требования к используемым материалам:

1. При полимеризации ПГ оптимальное значение pH реакционной массы

составляет (4–6) [12]. Необходимо учитывать, что в щелочной среде в полиакриламиде происходит гидролиз амидных групп. Это ограничивает использование наполнителей с щелочными значениями pH [13]. При синтезе композиционного материала уровень pH должен обеспечивать защитный эффект наполнителя во время проведения всего процесса полимеризации.

2. Если используются наполнители, которые в водных растворах диссоциируют с выделением катионов с комплексообразующей составляющей, то данные катионы могут образовывать стабильные комплексы.

3. Так как масштабирование процессов радикальной полимеризации сопровождается повышением температуры реакционной массы, то это ужесточает требования к термостойкости наполнителей. Установлено, что при начальной температуре 23 °C реакционная масса объемом 5 л через 20 минут после начала полимеризации нагревалась до 38 °C, а реакционная масса объемом 50 л — до 47 °C. При этом ГМ обладают относительно высокой теплоемкостью и медленно остывают с ярко выраженным температурным градиентом от периферии объема к его центру. Установлено, что некоторые неорганические люминофоры на основе алюминатов стронция SrAl_2O_4 после полимеризации композиционного материала теряли свои люминесцентные свойства в центральной части гидрогелевого блока.

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 измеряется угловая зависимость интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через

исследуемый образец суспензии. В результате можно получить точное распределение частиц анализируемой пробы по размерам, а также величины размеров средних диаметров частиц.

В работе проанализированы приёмы адаптации исходных люминесцирующих наполнителей при их введении в гидрогели без потери качества. Для органических люминофоров таким приёмом является капсулирование, представляющее собой растворение люминофоров в термопластичном полимере с последующим переосаждением в воду. При капсулировании полимер растворяют в водорастворимом органическом растворителе, а в получившийся раствор вводят органический люминофор. Здесь также используют стабилизирующие добавки (диспергатор, пеногаситель). Полученный комплекс в виде капсулированной системы «растворитель-полимер-люминофор» затем осаждают в воду.

При разработке технологии производства ПГ использовались совмещенные процессы. Было установлено, что осаждение раствора полимера эффективнее проводить на погружном диспергаторе Polytron PT D 36–60 с посменным использованием нескольких типов диспергирующих насадок. В качестве первого типа используется стандартный генератор ротор-статор с тремя рядами зубцов, который обеспечивает равномерное формирование и распределение нитей полимера в воде [14].

В качестве второго типа используют специальный W-генератор ротор-статор с одним рядом зубцов (PTG 60/2W), обеспечивающий диспергирование полимера в частицы заданного размера. Было выявлено, что получение капсулированного люминофора с медианным диаметром частиц $d(50) = 50\text{--}60$ мкм является оптимальным и используется для его дальнейшего введения в структуру гидрогеля. Исследования

показали, что эти характеристики обеспечиваются при следующих параметрах работы Polytron PT D 36–60: 1) переосаждение раствора люминофора и полимера осуществляется диспергирующим агрегатом PTG 60/6 при частотах вращения $n=7000$ об/мин в течение 15 мин; 2) диспергирование капсулированного люминофора обеспечивается диспергирующим агрегатом PTG 60/2W при частотах вращения $n = 7000$ об/мин в течение 10 мин.

С использованием полученных рекомендаций была разработана комплексная установка для производства частиц КГМ, содержащая реактор с тихоходным перемешивающим устройством и рубашкой обогрева, узел для крупного измельчения уплотнённого гидрогеля и узел диспергирования со специальной сеткой [15]. Здесь

также используется узел разделения суспензии на мелкие фракции. В него входят блок быстроходного верхнеприводного измельчения с быстроходной зубчатой дисковой фрезой или ножевой крестообразной фрезой с ножами (рисунок 1).

Вне реактора установлены: устройство для опускания и подъёма фрез, узел диспергирования, содержащий насос для перекачки суспензий и двухзонный диспергатор. Он выполнен в виде цилиндрического корпуса с размещённым в нём цилиндро-коническим поршнем. На конической поверхности поршня выполнены направляющие канавки, а в корпусе размещено распределительное кольцо с перегородками и сетчатым фильтром. Устройства установлены последовательно.

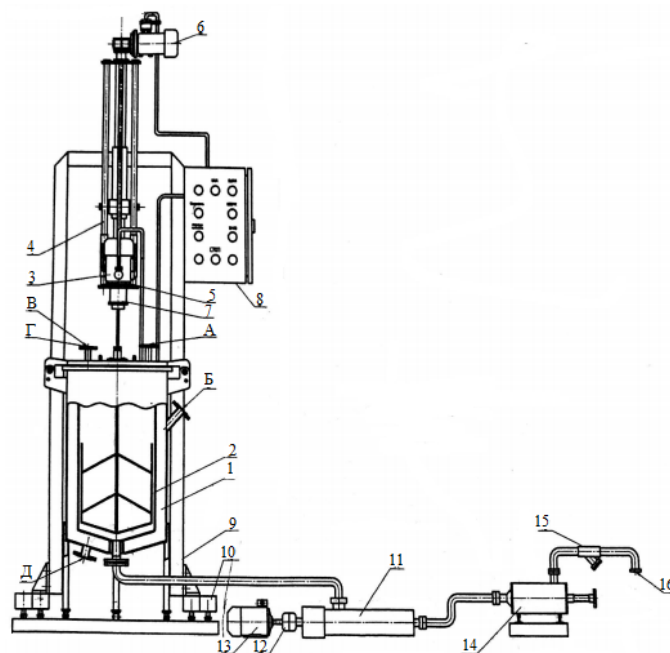


Рисунок 1 — Установка для получения мелкодисперсной суспензии гидрогеля:

- 1 — ёмкость с рубашкой; 2 — рамная мешалка; 3 — электропривод для вращения мешалок и фрез; 4 — направляющие; 5 — основание; 6 — привод для опускания и подъёма мешалок; 7 — шпиндель; 8 — блок управления; 9 — вертикальная стойка; 10 — нижние опоры с регулируемыми ножками; 11 — винтовой насос узла гомогенизации; 12 — муфта; 13 — привод; 14 — гомогенизатор; 15 — сетчатый фильтр; 16 — патрубок для вывода готового продукта; (А) — патрубок для загрузки сырья; (Б) — патрубок для ввода греющего агента; (В) — патрубок для заливки воды; (Г) — патрубок для ввода моющего раствора; (Д) — патрубок для вывода греющего агента

При работе используются фрезы различного типа: быстроходная верхнеприводная зубчатая дисковая фреза с узлом крепления (рисунки 2), ножевая дисковая фреза и ножевая крестообразная фреза.

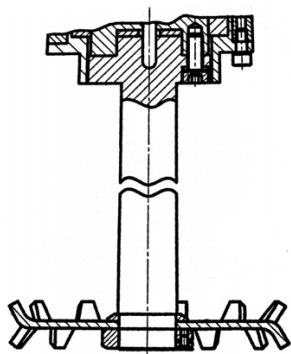


Рисунок 2 — Быстроходная верхнеприводная зубчатая дисковая фреза с узлом крепления

Особенностью работы такой установки является то, что процесс перемешивания, образования суспензии, полимеризации, получения уплотнённой массы (таблетки) гидрогеля и первичного измельчения проводится в едином технологическом цикле. Это обеспечивается наличием взаимосвязанных узлов смешения, узлов измельчения с ножами, скоростями вращения тихоходной мешалки, а также переменной скоростью вращения дисковой и ножевой фрез.

Окончательное диспергирование частиц гидрогеля до микронных размеров достигается в диспергаторе, куда винтовой насос 11 перекачивает суспензию гидрогеля при заданном давлении через две зоны: кольцевой зазор и сетчатый фильтр 15, установленный на трубе. Таким образом в установке можно выделить блок с реактором и комплектом сменных перемешивающих устройств и блок гомогенизации.

Первый блок также включает опорную раму с вертикальными стойками и направляющими.

Во **второй блок** входят узел гомогенизации, содержащий винтовой насос и гомогенизатор, снабжённый сетчатым фильтром. Установка снабжена устройством для опускания и подъёма мешалок.

Установка работает следующим образом. Через входные патрубки в реактор загружают компоненты смеси для приготовления гидрогеля. При этом работает рамная мешалка, частота вращения которой составляет $50\text{--}500\text{ мин}^{-1}$. Затем при постоянной частоте вращения через входной патрубок вводят пигмент и другие инициаторы. Перемешивание осуществляют 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 тетраметилэтилендиамина (ТМЭД) и перемешивают еще в течение 5 минут. На бисерной мельнице готовят отдельно водно-глицериновую пасту, содержащую защитный маркер в виде 20 % неорганического люминофора К-77 [15].

В резервуар с приготовленным раствором затем дозируют приготовленную пасту с наполнителями и продолжают перемешивание при частоте 100 об/мин в течение 5 минут. После этого вводят инициатор полимеризации — раствор персульфата аммония с концентрацией 1 % масс. Смесь разбавляют водой до конечного объёма и продолжают перемешивание до момента наступления первичной полимеризации раствора. При этом происходит формирование упругого гидрогелевого блока, но не достигается его конечная упругость. Для избежания прилипания сформировавшегося блока гидрогеля к стенкам реактора рамную мешалку не останавливают.

На следующем этапе заменяют рамную мешалку на быстроходную фрезу с частотой вращения $1000\text{--}1500\text{ об/мин}$ и начинают медленно опускать в рабочий объём, добавляя воду в количестве 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 объёмом 0.5–1.5 см³.

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.

В данной работе подбор режимных параметров проводили на различных типах образцов КГМ.

В режимах диспергирования учитывали совокупность следующих факторов: 1) содержание полимера в гидрогеле; 2) содержание ГМ в дисперсионной среде (воде); 3) время диспергирования ГМ; 4) частота вращения диспергирующего агрегата.

Для полученных суспензий частиц ГМ определяли распределение частиц по размерам через медианные диаметры частиц с использованием анализатора частиц Mastersizer 2000. В частности, определяли суммарное объёмное распределение частиц по размерам (интегральный гранулометрический состав) в виде квантилей распределения. Результат гранулометрического анализа характеризуется значениями медианных диаметров частиц: $d(0.1)$, $d(0.5)$, $d(0.9)$. Например, значение $d(0.1)$, равное 15 мкм, означает, что 10% частиц от общей массы имеют диаметр не больше 15 мкм.

Результаты исследований образцов с различным содержанием полимера (поперечно-сшитого полиакриламида) представлены в виде таблиц, а также зависимостей гранулометрического состава от режимных параметров, и микрофотографий гидрогелевого продукта с люминофорами.

Результаты исследований и их обсуждения

В работе были получены водные суспензии полиакриламидного гидрогеля, а также гидрогеля с аналогичными физическими свойствами при разных типах различных маркеров. Результаты опытов по получению образцов диспергированного ГМ с различным содержанием поперечно-сшитого полиакриламида приведены в таблице 1.

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

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 %.

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 (рисунки 3, 4, 5 и 6).

Внешний вид частиц КГМ, подвергшегося значительным механическим нагрузкам при диспергировании, представлен на рисунках 7–8. Фотографии образца получены с помощью растрового электронного микроскопа Tescan Vega 3SBU. Контрастные чёрные включения на фотографиях являются частицами неорганического люминофора Ф(а)СД-546-2.

Графические результаты проведенных исследований приведены на рисунках 3-6.

Таблица 1 — Режимные параметры процесса получения КГМ с различными типами защитных маркеров

Номер образца	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Состав гидрогелевого материала, % масс. и режимные параметры процесса				
Акриламид	9	9	11	12
1%-й раствор метилен-бис-акриламида	16	16	19.5	21.3
1%-й раствор ТМЭД	1.6	1.6	2.0	2,1
Защитные маркеры	Орлюм520 — 0.2 %; ФАМ 810/1000-1 — 0.6 %	К-77 — 0.5 %	Ф(а)СД-546-1 — 0.8 %	Орлюм490 — 0.4 %
Вода	58.6	58.9	49.7	43.2
1%-й 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, % масс.	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

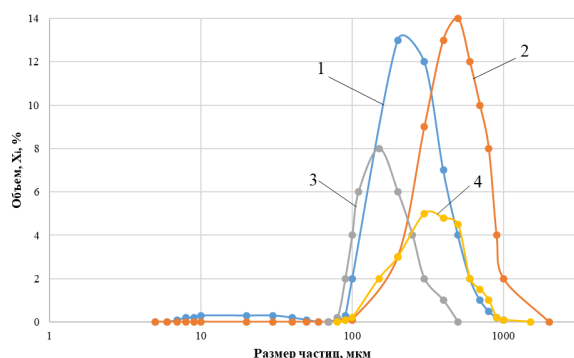


Рисунок 3 — Зависимость изменения гранулометрического состава частиц при средней частоте вращения диспергатора $n = (6000-7000)$ об/мин от концентрации полимера смеси, % масс.: 1 — $C_{\Pi} = 13$; 2 — $C_{\Pi} = 15$; 3 — $C_{\Pi} = 12$; 4 — $C_{\Pi} = 9$

Из кривых на рисунке 3 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.

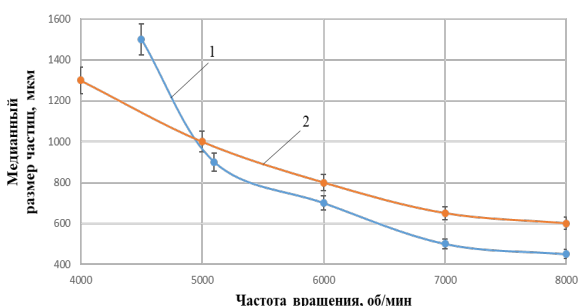


Рисунок 4 — Зависимость изменения медианного размера частиц ГМ от частоты вращения диспергатора и времени диспергирования: 1 — $\tau = 3$ мин; 2 — $\tau = 5$ мин

Из кривых на рисунке 4 видно, что рост частоты вращения диспергатора в диапазоне от 4000 до 8000 об/мин приводит к значительному уменьшению максимального размера частиц даже в узком диапазоне времени диспергирования (3–5) мин.

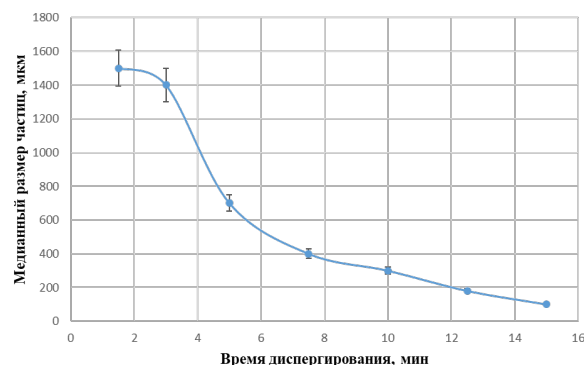


Рисунок 5 — Зависимость изменения медианного размера частиц ГМ от времени диспергирования при однократном диспергировании

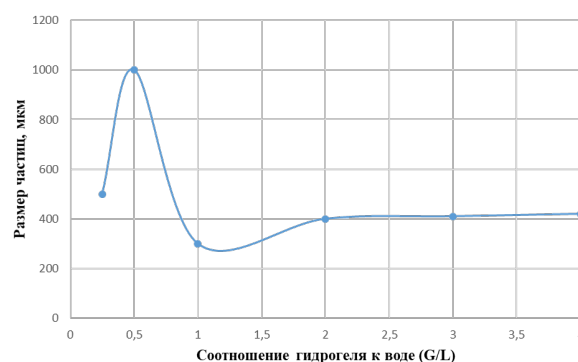
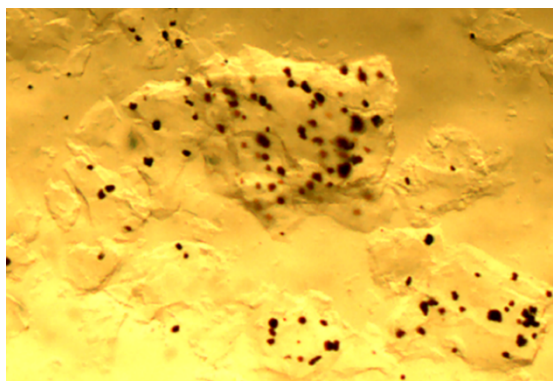


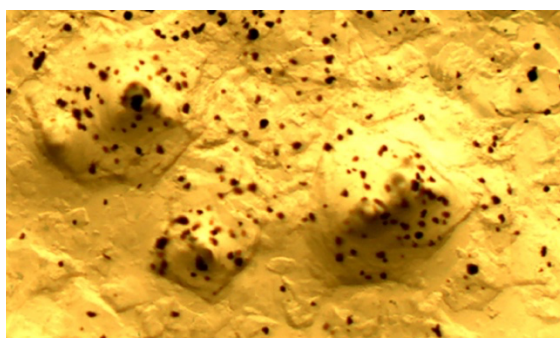
Рисунок 6 — Влияние числа разбавления гидрогеля водой (G/L) на средний размер частиц

В то же время можно заметить, что большее время диспергирования (2.5–12.5) мин при частоте вращения (6000–7000) об/мин позволяет уменьшить медианный размер частиц с 1300 до 200 мкм (рисунок 5).

Исследование влияния разбавления гидрогеля водой представлено на рисунке 6. Ввод воды влияет на дисперсность при её малых расходах. Увеличение количества воды до соотношения $L/G=1$ 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 объеме в системе ротор-статор (рисунок 7 и 8).



а)



б)

Рисунок 7 — 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)

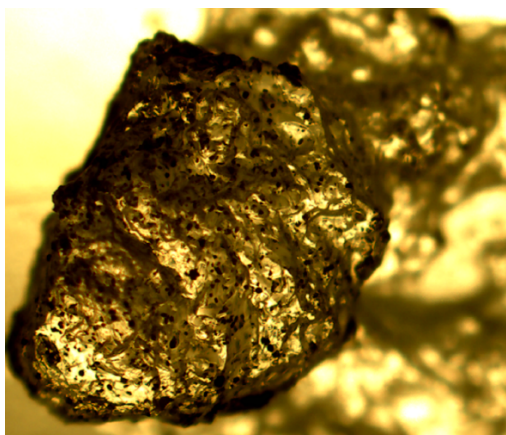


Рисунок 8 — Внешний вид отдельной частицы геля с наполнителем в трёхмерном пространственном изображении (увеличение в 40 раз)

На рисунке 8 видно, что по сравнению с рисунком 7 концентрация наполнителя выше в единице объёма ~ на 50%.

Фотографии на рисунках 7,8 получены с использованием растрового электронного микроскопа Tescan Vega 3SBU.

Заключение

По результатам работ можно сделать следующие выводы:

1) разработана комплексная установка для получения водных суспензий ПГ, которая позволяет получать комплексные гидрогелевые материалы для различных областей применения;

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 эффективности процесса диспергирования;

- увеличение концентрации ГМ в дисперсной среде повышает эффективность диспергирования;

- при увеличении частоты вращения диспергирующего агрегата и одинаковом времени диспергирования происходит поэтапное равномерное уменьшение максимального размера частиц $d(0.9)$ ГМ;

3) 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Байдакова М. В., Ситникова В. Е., Успенская М. В. и др. Исследование свойств композиционных гидрогелей на основе полиакрилата калия и белкового наполнителя. Известия СПбГТИ (ТУ), 2019, №48 (74), с. 115–119.
- [2]. Патент 2189382 РФ МПК C09K 17/40. Влагонабухающий почвенный кондиционер и способ его получения / Байбурдов Т. А., Епишина Г. П., Ступенькова Л. Л., Черкасов А. В.; патентообладатели Благотворительный фонд "Возрождение садов на Руси" Епишина Галина Петровна – № 98113241/13; заявл. 02.07.1998; опубл. 20.09.2002, 9 с.
- [3]. Ихтиярова Г. А., Нуритдинова Ф. М., Курбонова Ф. Н. Получение гидрогеля на основе бетонитовой глины и акриламида. Наука, техника и образование, 2016, № 12, с. 16–17.
- [4]. Досева В. Н., Шенков С. Д., Брѣчков Хр. И., и др. Гидрогели на основе полиакриловой кислоты и изофорондиизоцианата. Высокомолекулярные соединения. Серия Б, 2002, Т. 44, № 8, с. 1444–1449.
- [5]. Патент 2536215 РФ МПК D21H 21/40 B41M 5/124 B42D 25/30. Способ изготовления защищенной бумаги. Защищенная бумага и ценный документ / Курятников А.Б., Павлов И. В., Корнилов Г. В., и др.; патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие "Гознак" (ФГУП "Гознак") – №2013115065/12; заявл. 04.04.2013; опубл. 20.12.2014, 17 с.
- [6]. Лопатин В. В., Аскадский А. А. Полиакриламидные гидрогели в медицине. М., Научный мир, 2004, 264 с.
- [7]. Валуев И. Л., Кудряшов В. К., Обыденнова И. В. и др. Исследование свойств гидрогелей на основе сополимеров 2-гидроксиэтилметакрилата. Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2003, т. 44, № 2, с. 149–152.
- [8]. Патент 2749268 РФ МПК C08F120/56 C08F2/10 C08F20/56. Способ получения полиакриламидного гидрогеля / Макаренков Д. А., Назаров В. И., Лобастов С. Л., Салыкин С. Ю., Попов А. П.; патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие "Институт химических реакторов и особо чистых химических веществ национального исследовательского центра "Курчатовский институт" (НИЦ «Курчатовский институт — ИРЕА») – № 2020138052; заявл. 20.11.2020; опубл. 07.06.2021, 12 с.
- [9]. Макаренков Д. А. Энергосберегающие процессы многокомпонентных полидисперсных материалов с регулируемыми характеристиками: дисс. ... д-р тех. наук. Тамбов, 2015. 380 с.
- [10]. Макхамов М. А., Мухамедиев М. Г. Композиционные гели полиакриловой кислоты с бетонитовой глиной и их свойства. Universum: химия и биология, 2016, № 11, с. 24–28.
- [11]. Манаширов О. Я., Синельников Б. М., Воробьев В. А. Состояние и перспективы разработок антистоксовых люминофоров для визуализаторов ИК-излучения из области 0.8–13 мкм. Неорганические материалы, 1993, т. 29, № 10, с. 1322–1325.
- [12]. Фѣдорова Е. М., Миловидов В. Н., Бухрякова В. А., и др. Композиционные материалы на основе акриламидного гидрогеля для защиты подлинности ценных бумаг. Все материалы. Энциклопедический справочник, 2016, № 3, с. 31–38.
- [13]. Dmitriev I. Swelling behavior and network characterization of hydrogels from linear polyacrylamide crosslinked with glutaraldehyde. Materials Today

Communications, 2015, vol. 4, pp. 93–100.
DOI: 10.1016/j.mtcomm.2015.06.005

[14]. Макаренков Д. А., Федорова Е. М., Бухрякова В. А., и др. Исследование процесса получения суспензии частиц композиционного гидрогелевого материала. Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия «Естественные науки», 2020, №4 (91), с. 123–137.

DOI: 10.18698/1812-3368-2020-4-123-137

[15]. Патент 2734607 РФ МПК В01J 2/10 В01J 2/20. Установка для

производства частиц композиционного гидрогелевого материала / Макаренков Д. А., Назаров В. И., Лобастов С. Л., Баринский Е. А., Салькин С. Ю.; патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие «Институт химических реакторов и особо чистых химических веществ национального исследовательского центра "Курчатовский институт"» (НИЦ «Курчатовский институт — ИРЕА») – №2019120809; заявл. 04.07.2019; опубл. 21.10.2020, 21 с.

Макаренков Дмитрий Анатольевич — д-р техн. наук, заместитель директора по науке, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» — ИРЕА (Российская Федерация, 107076, Москва, ул. Богородский Вал, д. 3), доцент кафедры «Процессы и аппараты химических технологий», Московский политехнический университет (Российская Федерация, 107023, Москва, ул. Большая Семёновская, д. 38)

Назаров Вячеслав Иванович — канд. техн. наук, доцент, заместитель начальника отдела, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» — ИРЕА (Российская Федерация, 107076, Москва, ул. Богородский Вал, д. 3), доцент кафедры «Процессы и аппараты химических технологий», МИРЭА — Российский технологический университет (Российская Федерация, 119454, Москва, пр-т Вернадского, д. 78)

Лобастов Сергей Львович — канд. техн. наук, заместитель начальника отдела по научным исследованиям, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» — ИРЕА (Российская Федерация, 107076, Москва, ул. Богородский Вал, д. 3)

Салькин Станислав Юрьевич — заместитель начальника отдела по технологическим исследованиям, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» — ИРЕА (Российская Федерация, 107076, Москва, ул. Богородский Вал, д. 3)

Афлятунова Гузель Рауфовна — стажер-исследователь, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» — ИРЕА (Российская Федерация, 107076, Москва, ул. Богородский Вал, д. 3)

Бухрякова Валерия Андреевна — аспирант, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» — ИРЕА (Российская Федерация, 107076, Москва, ул. Богородский Вал, д. 3)

Peculiarities of technology for obtaining polyacrylamide functional hydrogels based on luminescent fillers

D. A. Makarenkov^{*,**,*1}, V. I. Nazarov^{*,***}, S. L. Lobastov^{*}, S. Yu. Salykin^{*},
G. R. Aflyatunova^{*}, V. A. Bukhryakova^{*}

^{*} National Research Center «Kurchatov Institute» — IREA, Moscow, Russia

^{**} Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia

^{***} MIREA — Russian Technological University, Moscow, Russia

Abstract

The article considers the technology for obtaining a composite hydrogel material in the form of an aqueous suspension. The issue of hydrogel material grinding in an aqueous medium is considered, with the production of an aqueous suspension of particles with the required particle size distribution. Polyacrylamide polymer was chosen as a composite hydrogel material, and anti-Stokes phosphors of various brands were used as a filler. The paper presents a method for obtaining a composite hydrogel material. For its implementation, a complex installation has been developed, containing a reactor with a set of agitators, high-speed gear cutters, as well as a special dispersion unit, including a pump and a two-zone disperser. Data on the study of the influence of technological and regime parameters of the equipment used on the granulometric composition of the obtained hydrogel material are presented. The effects on the quality of the obtained hydrogels of the frequency of rotation of the disperser, the dispersion time and the ratio of the hydrogel to water were revealed. Suspensions with a narrow granulometric composition from 1300 to 200 μm were obtained. Micrographs of a composite material based on a polyacrylamide hydrogel and an inorganic phosphor are presented. A description of the technology for obtaining a suspension of hydrogel material in a single technological cycle is given.

Keywords

Hydrogel material, polyacrylamide, inorganic fillers, luminophores, protective markers, polymerization, complex installation, micrographs, agricultural engineering, medicinal preparations

REFERENCES

- [1]. Baidakova M. V., Sitnikova V. E., Uspenskaia M. V. et al. Issledovanie svoystv kompozitsionnykh gidrogelei na osnove poliakrilata kaliia i belkovogo napolnitelia [Study of the properties of composition hydrogels based on potassium polyacrylate and protein filler]. *Izvestiia SPbGTI (TU)* [Bulletin of St PbSIT(TU)], 2019, no. 48 (74), pp. 115–119. (In Russ.)
- [2]. Patent 2189382 RF MPK C09K 17/40. Vagonabukhaiushchii pochvennyi

¹ Corresponding author

Email: makarenkovd@mail.ru

konditsioner i sposob ego polucheniia [Moisture-swelling soil conditioner and a method of preparation thereof] / Baiburdiv T. A., Epishina G. P., Stupen'kova L. L., Cherkasov A. V.; patentee Blagotvoritel'nyi fond "Vozrozhdenie sadov na Rusi" Epishina Galina Petrovna – №98113241/13; date of filing of the appl. 02.07.1998; date of publ. 20.09.2002, 9 p. (In Russ.)

[3]. Ikhtiarova G. A., Nuritdinova F. M., Kurbonova F. N. Poluchenie gidrogelia na osnove betonitovoi gliny i akrilamida [Obtaining a hydrogel based on bentonite clay and acrylamide]. *Nauka, tekhnika i obrazovanie* [Science, technique and education], 2016, no. 12, pp. 16–17. (In Russ.)

[4]. Doseva V. N., Shenkov S. D., Br"chkov Khr. I., Baranovskii V. Iu. et al. Gidrogeli na osnove poliakrilovoi kisloty i izoforondiizotsianata [Hydrogels based on poly(acrylic acid) and isophorone diisocyanate]. *Vysokomolekuliarnye soedineniia. Seriya B* [Polymer Science. Series B], 2002, vol. 44, no. 8, pp. 1444–1449. (In Russ.)

[5]. Patent 2536215 RF MPK D21H 21/40 B41M 5/124 B42D 25/30. Sposob izgotovleniia zashchishchennoi bumagi. Zashchishchennaia bumaga i tsennyi dokument [Method of production of security paper, security paper and valuable document] / Kuriatnikov A. B., Pavlov I. V., Kornilov G. V. et al.; patentee Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe predpriatie "Goznak" (FGUP "Goznak") – №2013115065/12; date of filing of the appl. 04.04.2013; date of publ. 20.12.2014, 17 p. (In Russ.)

[6]. Lopatin V. V., Askadskii A. A. Poliakrilamidnye gidrogeli v meditsine [Polyacrylamide hydrogels in medicine]. M., Nauchnyi mir Publ., 2004. 264 p. (In Russ.)

[7]. Valuev I. L., Kudriashov V. K., Obydenova I. V. et al. Issledovanie svoistv gidrogelei na osnove sopolimerov 2-gidroksietilmetakrilata [An investigation of properties of hydrogels based on 2-hydroxyethylmethacrylate copolymers]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2: Khimiia* [Moscow University Chemistry Bulletin. Series 2. Chemistry]. 2003, vol. 44, no. 2, pp. 149–152. (In Russ.)

[8]. Patent 2749268 RF MPK C08F120/56 C08F2/10 C08F20/56. Sposob polucheniia poliakrilamidnogo gidrogelia / Makarenkov D. A., Nazarov V. I., Lobastov S. L. et al.; patentee Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe predpriatie "Institut khimicheskikh reaktorov i osobochistykh khimicheskikh veshchestv Natsional'nogo issledovatel'skogo tsentra "Kurchatovskii institut" (NITs "Kurchatovskii institut — IREA") – № 2020138052; date of filing of the appl. 20.11.2020; date of publ. 07.06.2021, 12 p. (In Russ.)

[9]. Makarenkov D. A. Energosberegaiushchie protsessy mnogokomponentnykh polidispersnykh materialov s reguliruemymi kharakteristikami [Energy-saving processes of multi-component polydisperse materials with controlled characteristics]: diss. ... d-r tekhn. nauk. Tambov, 2015. 380 p. (In Russ.)

[10]. Makkhamov M. A., Mukhamediev M. G. Kompozitsionnye geli poliakrilovoi kisloty s betonitovoi glinoi i ikh svoistva [Compositional gels of polyacrylic acid with bentonite clay and their properties]. *Universum: khimiia i biologiia* [Universum: chemistry and biology], 2016, no. 11, pp. 24–28. (In Russ.)

[11]. Manashirov O. Ia., Sinel'nikov B. M., Vorob'ev V. A. Sostoianie i perspektivy razrabotok anistoksovykh liuminoforov dlia vizualizatorov IK-izlucheniia iz oblasti 0,8–13 mkm [State and prospects of antistox phosphors development for infrared imagers from 0.8–13 microns]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials], 1993, vol. 29, no. 10, pp. 1322–1325. (In Russ.)

[12]. Fedorova E. M., Milovidov V. N., Bukhriakova V. A. et al. Kompozitsionnye materialy na osnove akrilamidnogo gidrogelia dlia zashchity podlinnosti tsennykh bumag [Composite materials based on acrylamide hydrogel to protect the authenticity of securities]. *Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik* [Polymer Science, Series D], 2016, no. 3, pp. 31–38.

[13]. Dmitriev I. Swelling behavior and network characterization of hydrogels from linear polyacrylamide crosslinked with glutaraldehyde. *Materials Today Communications*, 2015, v. 4, pp. 93–100.

[14]. Makarenkov D. A., Fedorova E. M., Bukhriakova V. A. et al. Issledovanie protsessy polucheniia suspenzii chastits kompozitsionnogo gidrogelevogo materiala [Investigating the process of producing composite hydrogel particle slurry]. *Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Seriya «Estestvennye nauki»* [Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Series Natural Sciences], 2020, no. 4(91), pp. 123–137. (In Russ.)

DOI: 10.18698/1812-3368-2020-4-123-137

[15]. Patent 2734607 RF MPK B01J 2/10 B01J 2/20. Ustanovka dlia proizvodstva chastits

kompozitsionnogo gidrogelevogo materiala [Apparatus for producing composite hydrogel material particles] / Makarenkov D. A., Nazarov V. I., Lobastov S. L. et al.; patentee Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe predpriiatie "Institut khimicheskikh reaktorov i osobo chistyykh khimicheskikh veshchestv natsional'nogo issledovatel'skogo tsentra "Kurchatovskii institut" (NITs "Kurchatovskii institut — IREA") - №2019120809; date of filing of the appl. 04.07.2019; date of publ. 21.10.2020, 21 p. (In Russ.)

Makarenkov D. A. — Dr. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Deputy Director for Science, NRC «Kurchatov Institute» — IREA (Bogorodsky Val., 3, Moscow, 107076, Russian Federation), Assoc. Professor, Department «Processes and Apparatus of Chemical Technologies», Moscow Polytechnic University (B. Semenovskaya st., 38, Moscow, 107023, Russian Federation).

Nazarov V. I. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Senior Research Officer, NRC «Kurchatov Institute» — IREA (Vernadsky Ave., 78, Moscow, 119454, Russian Federation).

Lobastov S. L. — Cand. Sc. (Eng.), Deputy Head of the Department Deputy for Scientific Research, National Research Center «Kurchatov Institute» — IREA (Bogorodsky Val., 3, Moscow, 107076, Russian Federation).

Salykin S. Yu. — Deputy Head of the Department for Technological Research, National Research Center «Kurchatov Institute» — IREA (Bogorodsky Val., 3, Moscow, 107076, Russian Federation).

Aflyatunova G. R. — Research Assistant, NRC «Kurchatov Institute» — IREA (Bogorodsky Val., 3, Moscow, 107076, Russian Federation).

Bukhryakova V. A. — Postgraduate student student, National Research Center «Kurchatov Institute» — IREA (Bogorodsky Val., 3, Moscow, 107076, Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Особенности технологии получения полиакриламидных функциональных гидрогелей на основе люминесцентных наполнителей / Д. А. Макаренко, В. И. Назаров, С. Л. Лобастов, С. Ю. Салыкин, Г. Р. Афлятунова, В. А. Бухрякова // Промышленные процессы и технологии. 2023. Т. 3. №2(9). С. 18 – 32

DOI: 10.37816/2713-0789-2023-3-2(9)-18-32

Please cite this article as:

Makarenkov D. A., Nazarov V. I., Lobastov S. L., Salykin S. Yu., Aflyatunova G. R., Bukhryakova V. A. Peculiarities of technology for obtaining polyacrylamide functional hydrogels based on luminescent fillers. *Industrial processes and Technologies*, 2023, vol. 3, no. 2(9), pp. 18 – 32.

DOI: 10.37816/2713-0789-2023-3-2(9)-18-32