

## ОКРАШИВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЦЕННЫХ БУМАГ

*Н.В. Кузьменкова, Е.А. Сементовская, В.Е. Сыцко, Л.С. Пинчук*

### ВВЕДЕНИЕ

Важной проблемой, затрагивающей экономическую безопасность государства, является защита ценных бумаг (денег, чеков, билетов, других документов) от подделки. В условиях ускоряющегося развития и широкого освоения самых изощренных технологий обработки материалов она особенно актуальна. Изготовление ценной бумаги или денежного билета предполагает защиту всех его элементов: бумажной основы, красок, способов печати, изображений, а также применение специальных способов защиты [1]. Система защиты документа закладывается в процессе производства, начиная с разработки оригинального макета, выбора технологического процесса, материалов для изготовления бумажного полотна, способа нанесения печати и т. д. В мировой практике используются многоуровневые системы защиты, включающие такой комплекс способов и средств, который обеспечивает нецелесообразность подделки ценных бумаг [2].

Основой полиграфической продукции служит бумажное полотно, поэтому его защита представляется наиболее важной мерой предотвращения фальсификации ценных бумаг. Средства защиты, заложенные в самом бумажном носителе, включают водяные знаки, специальные виды волокон и нитей, конфетти, химические реакционные добавки и др. [3]. Значительно повышает уровень защиты документа введение в состав бумажной основы окрашенных флуоресцентными красителями химических волокон. Достоинства такого решения – простота идентификации бумаг и сложность изготовления подделки, близкой к оригиналу.

Целью настоящей работы является выбор подходящей технологии крашения волокон для защиты ценных бумаг и разработка устройства для прерывистого окрашивания волокон. Критериями выбора способа в данном случае являются: соответствие волокон требованиям стандартов, высокая производительность, технологическая и экономическая целесообразность.

В работе авторы продолжают развивать тему, затронутую в предшествующих публикациях [4, 5].

### ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА ДЛЯ ЦЕННЫХ БУМАГ И ТРЕБОВАНИЯ К НИМ

Количество публикаций, посвященных волокнам для защиты ценных бумаг, весьма ограничено. Приведенная ниже характеристика защитных волокон представляет собой обобщение сведений, приведенных в немногочисленных публикациях.

Защитные волокна представляют собой короткие отрезки волокна длиной до 10 мм, введенные в бумажную основу при ее изготовлении и хаотично распределенные в целлюлозной массе или расположенные в виде полосы шириной 3 – 4 см [6]. В качестве защитных применяют химические волокна, которые позволяют реализовать дополнительные элементы защиты. Волокна могут быть бесцветными или цветными с разнообразной цветовой гаммой. Значительно повышают степень защиты документов волокна, обработанные люминесцентными красителями. Вырабатывают цветные и бесцветные люминесцентные волокна, при этом бесцветные волокна обеспечивают более надежную защиту. Если в состав бумажной основы для документов вводят защитные волокна разного цвета, достаточным считают добавление волокон трех типов, различающихся по цвету волокна или его свечения в ультрафиолетовом свете. Нежелательно использовать волокна со свечением голубого цвета, поскольку их проще фальсифицировать [3]. Наиболее эффективными являются защитные волокна с прерывистой окраской, например, двухцветные, которые внешне выглядят однотонными, но под лупой заметно чередование цветов.

Профилированные защитные волокна отличаются специфической формой поперечного сечения, полученной в процессе формования. Они легко идентифицируются,

имеют относительно низкую стоимость, их невозможно подделать полиграфическими или другими методами.

Специалистами ФГУП «Гознак» Российской Федерации разработаны так называемые ступенчатые волокна (волокна «Зона») с переменным диаметром, в которых чередуются участки с различной формой поперечного сечения. В таком волокне могут чередоваться окрашенные и неокрашенные, люминесцирующие и УФ-пассивные участки [6].

Разработаны и применяются бикомпонентные волокна, имеющие различные оптические свойства в поперечном направлении. Такие волокна формируют из расплавов смесей ограниченно совместимых или несовместимых полимеров (сополимеров) [7]. Для повышения степени защиты волокна вырабатывают с дополнительными специальными свойствами, например, придавая им ферромагнитные свойства [6].

В Беларуси требования к защитным волокнам регламентированы Инструкцией о порядке изготовления бланков строгой отчетности и специальных материалов [8]. Защитные волокна должны обладать следующими свойствами:

- видимой люминесценцией, контролируемой визуально или с помощью специальных приборов (ультрафиолетового, инфракрасного излучения и др.);
- иметь оптимальную длину (3 – 6 мм);
- толщина отдельного волокна не должна превышать толщину бумаги, для защиты которой оно используется;
- быть термостойкими при температурах до 140 °С.

Потребительские свойства, прежде всего, надежность окраски химических защитных волокон, формируются в процессе их изготовления, при этом решающее значение имеет выбор технологии крашения волокна.

#### СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ ОКРАШИВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Традиционным способом получения окрашенных волокон является добавление дисперсных частиц красителя в расплав полимера. Этим способом изготавливают волокна черного цвета. Для получения волокон других цветов, как правило, используют органические красители. Ассортимент таких красителей весьма узок, а полученные с их помощью одноцветные волокна отличаются тусклой окраской и обладают ограниченной эффективностью как средство защиты документов от подделки [9].

Широко распространен способ крашения полиэфирных волокон, при котором их выдерживают в жидкостной красильной ванне при температуре 50 – 55 °С в течение 2 – 5 минут. Способ отличается низкой производительностью, а волокна имеют бледную окраску. Более производителен усовершенствованный вариант этого способа, предполагающий обработку свежесформованных нитей в водной красильной ванне в две стадии при нагревании до температуры 100 и 105 °С. На первой стадии крашение осуществляется при постоянной невысокой скорости транспортирования нитей в ванне, а на второй – скорость увеличивают в 1,5 – 10 раз. Способ предполагает небольшое натяжение нити и обеспечивает равномерное распределение красителя по длине волокна [10].

Известен способ окрашивания жидким красителем, наносимым на поверхность волокон путем разбрызгивания под давлением из форсунки. Краситель распределяется на волокне случайным образом, регулировать его количество и тон невозможно. Качество окраски волокон при использовании такого способа низкое [11].

Окрашивание волокна на локальных участках дает возможность значительно повысить степень защиты. Один из возможных способов такого окрашивания предполагает изготовление из волокон крученой пряжи, которую окрашивают и разрезают на короткие отрезки [12]. Полученное таким образом штапельное волокно имеет окрашенные и неокрашенные участки и может быть повторно окрашено другой краской. Недостатками способа являются трудоемкость и невозможность регулирования длины окрашенных участков.

При крашении хлопчатобумажных волокон используют краситель и активирующую жидкость. Сначала заряжают отдельные участки волокон нанесением на них униполярно заряженных капель активирующей жидкости. Затем волокна с заряженными и незаряженными участками помещают в краситель и получают участки разной

интенсивности окраски. Гибкое управление крашением осуществляют с помощью микроЭВМ. Способ позволяет автоматизировать процесс крашения и реализовать точное дозирование капель активирующей жидкости [11].

Относительно новым способом является крашение химических волокон парами красителей [13]. Парофазная технология крашения осуществляется путем перевода красителя в сублимированное состояние, из которого пар красителя адсорбируется поверхностью волокна. Интенсивность окраски зависит от скорости прохождения нити через камеру крашения (при более низких скоростях интенсивность выше).

Рассмотренные способы крашения обеспечивают нанесение красителя на поверхность волокон, вследствие чего устойчивость окраски в значительной мере зависит от степени сродства красителя к материалу волокна. Более равномерное распределение красителя в структуре волокна обеспечивают крашение в массе и парофазный способ, однако полученные этими технологически сложными способами волокна имеют повышенную себестоимость.

#### ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА, ОКРАШЕННЫЕ ПО МЕХАНИЗМУ КРЕЙЗИНГА

Перспективным способом крашения полимерных волокон является введение красителей в структуру волокна по механизму крейзинга. Механизм крейзинга полимеров описан в работах отечественных и зарубежных специалистов [14 – 19].

Крейзинг полимера происходит в процессе ориентационной вытяжки, осуществляемой в жидкой адсорбционно-активной среде [14]. В нем можно выделить несколько стадий. На первых этапах растяжения на поверхности волокон образуются крейзы (микротрещины, стенки которых соединены фибриллярными тяжами). При дальнейшей деформации крейзы растут в направлении, перпендикулярном оси растяжения образца, пока не пересекут его поперечное сечение [15]. На следующей стадии крейзы уширяются в направлении оси растяжения, а волокно переходит в ориентированное фибриллярное состояние. В жидкой технологической среде возникающие крейзы мгновенно заполняются жидкой фазой, что дает возможность ввести в структуру полимера практически любые несовместимые с ним добавки (бактерициды, антипирены, красители и др.), обеспечивая их равномерное распределение в поверхностном слое волокон [16]. Захваченные крейзами добавки удерживаются в поверхностном слое волокна [17, 18].

На рис. 1 а, б [19] показаны микрофотографии волокна, растянутого в поверхностно-активной жидкости. На участке I происходит зарождение крейзов, на участке II крейзы расширяются и на волокне образуется шейка. На рис. 1 б показано увеличенное изображение одного из крейзов. Заметно, что стенки (1) трещины (2) соединены тяжами (3). Схема этого структурного образования приведена на рисунке 1 в. Видно, что дальнейшая вытяжка волокна сопровождается постепенным переходом материала волокна в фибриллярную структуру тяжей. На участке IV волокно состоит преимущественно из параллельно расположенных фибрилл.

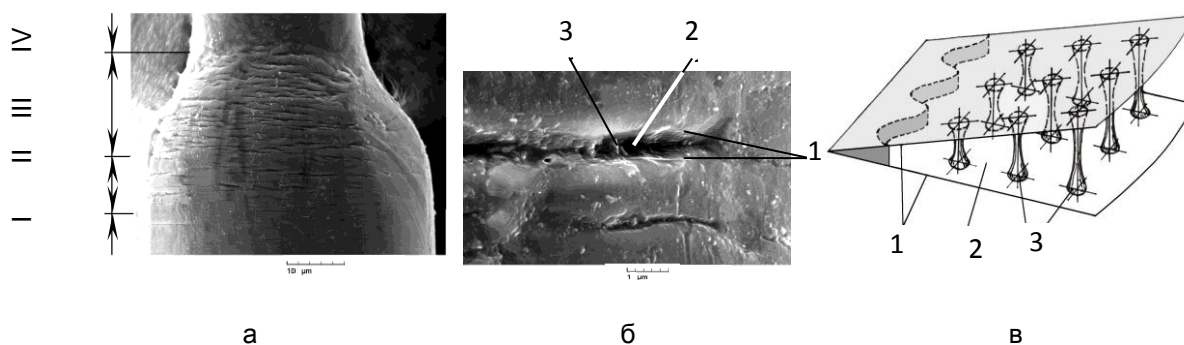


Рисунок 1 – РЭМ-изображения (а, б) и схема (в) образования крейзов в ПЭТФ-волокнах. Римскими цифрами обозначены участки напряженного состояния волокна, на которых происходит: I – зарождение крейзов, II – рост, III – уширение крейзов, IV – формирование фибриллярной структуры волокна; 1 – стенки трещины, 2 – трещина, 3 – тяжи

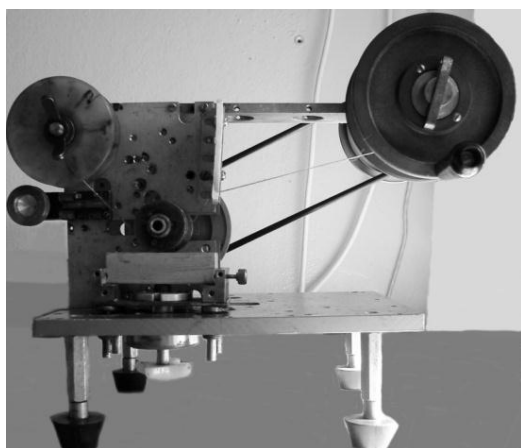
Наиболее интенсивное насыщение крейзов жидкостью происходит на участках II и III на этапе формирования шейки. На участке IV захваченная жидкость перераспределяется в поверхностном слое волокна [19].

При крашении по механизму крейзинга волокно подвергают вытяжке в поверхностно-активной жидкой среде, содержащей краситель. Такая технология позволяет получать волокна с устойчивой окраской, отличается высокой производительностью, легко вписывается в стандартный процесс изготовления химических волокон, не требует значительной модификации технологического оборудования. Способ позволяет совмещать крашение с введением любых модифицирующих добавок для придания волокну дополнительных полезных свойств (ферромагнетизма, способности поглощать излучение и др.). Такой способ имеет широкие возможности для дальнейшего совершенствования, в частности, для окрашивания волокон на участках, чередующихся с неокрашенными, и представляется наиболее перспективным для получения волокон, реализующих разнообразные механизмы защиты ценных бумаг. Такие волокна в настоящее время вырабатываются только в России и США.

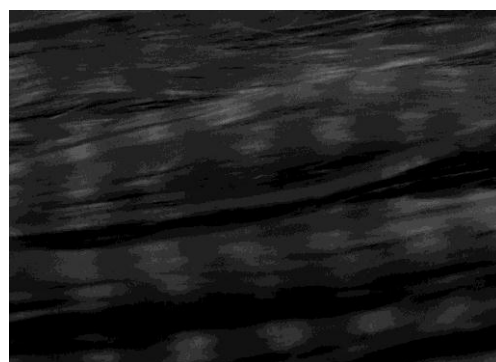
Для реализации прерывистого окрашивания химических волокон по механизму крейзинга нами разработано и изготовлено следующее устройство.

Устройство содержит два набора валков для транспортирования и вытяжки волокон, причем скорость вращения первого набора валков меньше, чем второго. Последний валок первого набора выполнен зубчатым с шагом зубьев, равным длине окрашенного участка волокна. Зона контакта зубчатого валка с контртелом, которым служит сопряженная гладкая опорная пластина, находится в ванне и погружена в поверхностно-активную жидкость, содержащую краситель. На дно ванны нанесено эластичное покрытие.

Точка вытяжки окрашиваемого волокна, в которой при соответствующей степени вытяжки и смачивании волокна поверхностно-активной жидкостью начинается образование крейзов, находится на выходе волокна из контакта «зубчатый валок–контртело». Когда волокно прижато зубом к контртелу, степень вытяжки максимальна и достаточна для образования крейзов, поэтому участок волокна на выходе из контакта окрашивается, благодаря захвату красителя крейзами. Если, скользя по контртелу, волокно находится в промежутке между зубьями, степень его вытяжки оказывается меньшей, чем необходимо для крейзообразования. В результате участок волокна между позициями, в которых волокно было прижато к контртелу соседними зубьями, остается неокрашенным.



а



б

Рисунок 2 – Устройство (а) для прерывистого окрашивания химических волокон и внешний вид (б) ПЭТФ волокон с прерывистой окраской в ультрафиолетовом освещении

Разработано устройство и ведутся эксперименты по определению оптимальных технологических режимов вытяжки и состава красителя, обеспечивающих получение волокна с чередованием окрашенных и неокрашенных участков заданной длины.

## ВЫВОДЫ

Результативным способом решения проблемы защиты ценных бумаг от фальсификации является введение в состав бумажной массы окрашенных химических волокон. Эффективны защитные волокна, содержащие люминесцентные красители.

Наиболее равномерное распределение красителя в волокне и высокую стойкость окраски обеспечивают крашение в массе и парофазное крашение. Однако по технико-экономическим критериям эти способы не подходят для получения защитных волокон, вводимых в бумажную массу.

В настоящее время наиболее перспективным способом крашения защитных волокон представляется крашение по механизму крейзинга. Это высокопроизводительный способ, не требующий значительного переоснащения технологического оборудования. Он позволяет совместить процесс крашения с введением любого комплекса модифицирующих добавок. Загерметизированные в структуре волокна микровключения красителя не подвергаются действию щелочной бумажной массы, которая «гасит» люминесценцию. Можно сказать, что разработки, основанные на использовании крейзинга волокон, найдут скорое применение в промышленности ценных бумаг.

Разработаны методика прерывистого окрашивания волокон в процессе ориентационной вытяжки и конструкция устройства для ее осуществления. Спроектировано и изготовлено лабораторное устройство и ведется его отладка при изготовлении образцов волокна с чередованием окрашенных и неокрашенных участков заданной длины.

## Список использованных источников

1. Комплексное криминалистическое исследование средств защиты ценных бумаг и денежных билетов / А. Г. Белоусов [и др.]. – Москва : ГУ ЭКЦ МВД России, 2001. – 98 с.
2. Кислухин, С. Защита официальных бумаг, бланков и документов от подделки в Республике Беларусь / С. Кислухин, Л. Корочкин // Банкаўскі веснік. – 2002. – № 6. – С. 36–40.
3. Корочкин, Л. Проблемы защиты банкнот и ценных бумаг от подделки / Л. Корочкин, А. Гореленко // Банкаўскі веснік. – 2002. – № 9. – С. 42–45.
4. Сыцко, В. Е. Технологии получения окрашенных химических волокон для защиты ценных бумаг / В. Е. Сыцко, Н. В. Кузьменкова // Полимерные композиты и трибология (Поликомтриб-2011) : материалы международной научно-технической конференции, Гомель, 27-30 июня 2011 г. / Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси ; редкол.: В. Н. Адериха [и др.]. – Гомель, 2011. – С. 208.
5. Кузьменкова, Н. В. Химические волокна для защиты ценных бумаг / Н. В. Кузьменкова, Е. А. Сементовская, В. Е. Сыцко // Новое в технике и технологии текстильной и легкой промышленности : материалы международной научной конференции, Витебск, 15-16 ноября 2011 г. / Витебский государственный технологический университет ; редкол.: А. Г. Коган [и др.]. – Витебск, 2011. – С. 74-76.
6. Коншин, А. А. Защита полиграфической продукции от фальсификации / А. А. Коншин. – Москва : ООО «Синус», 1999. – 160 с.
7. Перепелкин, К. Е. Принципы и методы модифицирования волокон и волокнистых материалов / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. – 2005. – № 2. – С. 37-49.
8. Об утверждении инструкции о порядке изготовления бланков строгой отчетности и специальных материалов : постановление Министерства финансов Респ. Беларусь, 1 марта 2002 г., № 30 // Нац. реестр правовых актов Респ. Беларусь. – 2002. – № 32. – 8/7852.
9. Композиция для крашения химических волокон в массе : пат. 2130097 RU, МПК D 06 P 1/673, C 08 J 3/20, C 09 B 67/42 / Г. И. Раздьяконова ; В. Ф. Суровикин ; Л. И. Ситникова ; Ю. П. Окунев ; Н. И. Давыденко ; О. А. Степанова ; заявитель

Конструкторско-технологический институт технического углерода СО РАН. – № 96103169/04 ; заявл. 19.02.96 ; опубл. 10.05.99 // Патенты России. Сводный индекс. RU 15.01.1994 – 27.03.2010 [Электронный ресурс] : описания полезных моделей. Электрон. текстовые дан. – Москва : ФГУ ФИПС, 2010. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM) : цв.

10. Способ крашения полиэфирных нитей : заявка на изобретение 94031444 RU, МПК D 06 P 3/54, D 06 P 5/00 / В. Ф. Исааков, А. П. Андропова ; заявитель Арендное предприятие Всесоюзный НИИ синтетического волокна. – № 94031444/04 ; заявл. 26.08.94 ; опубл. 20.08.96 // Патенты России. Сводный индекс. RU 15.01.1994 – 27.03.2010 [Электронный ресурс] : описания полезных моделей. Электрон. текстовые дан. – Москва : ФГУ ФИПС, 2010. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM) : цв.
11. Способ крашения волокон : пат. 2144103 RU, МПК D 06 B 1/02, D 06 B 3/02, D 06 B 5/14, D 06 P 5/20 / В. С. Нагорный ; Ю. А. Левченко ; заявители В. С. Нагорный ; Ю. А. Левченко. – № 99101284/12 ; заявл. 19.01.99 ; опубл. 10.01.00 // Патенты России. Сводный индекс. RU 15.01.1994 – 27.03.2010 [Электронный ресурс] : описания полезных моделей. Электрон. текстовые дан. – Москва : ФГУ ФИПС, 2010. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM) : цв.
12. Способ изготовления защитного волокна, защитное волокно и защищенная от подделки бумага : пат. 2190716 RU, МПК D 21 H 21/40, D 44 F 1/12 / Дзонг-Киу Ким, Йонг-Хван Парк ; заявитель Корея Секьюрити Принтинг Энд Минтинг Корпорейшн. – № KR 99/00087 ; заявл. 26.02.99 ; опубл. 10.09.99 // Патенты России. Сводный индекс. RU 15.01.1994 – 27.03.2010 [Электронный ресурс] : описания полезных моделей. Электрон. текстовые дан. – Москва : ФГУ ФИПС, 2010. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM) : цв.
13. Пейсахович, А. А. Парофазный способ крашения синтетических швейных ниток и пряжи / А. А. Пейсахович, В. В. Павутницкий // Текстильная промышленность. – 2010. – № 4. – С. 34-36.
14. Kramer, E. J., Berger, L. L. Fundamental processes of craze growth and fracture // Adv. Polym. Sci. – 1990. – V. 91/92. – p. 1-68 [Crazing Polym., V.2].
15. Волынский, А.Л. Эффект Ребиндера в полимерах / А. Л. Волынский // Природа. – 2006. – № 11. – С. 11-18.
16. Goldade, V. A., Pinchuk, L. S., Vinidictova, N. S. Modification of polyester fibers by bactericides using crazing mechanism // Int. Pol. Proc. – 2010. – V. 25, № 3. – p. 199-204.
17. Волынский, А. Л. Крейзинг в жидких средах – основа для создания уникального метода модификации полимеров / А. Л. Волынский [и др.] // Российский химический журнал. – 2005. – Т. XLIX, № 6. – С. 118-128.
18. Волынский, А. Л. Структурная самоорганизация аморфных полимеров / А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев. – Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 232 с.
19. Винидиктова, Н. С. Использование крейзинга полимеров для создания антимикробных полиэфирных волокон / Н. С. Винидиктова, Л. С. Пинчук, В. А. Гольдаде, В. П. Новиков // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – Минск, сентябрь–октябрь 2009. – Т. 53, № 5. – С. 108-112.

*Статья поступила в редакцию 29.09.2011*