

УДК 677.4

ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОКРАШЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЦЕННЫХ БУМАГ*

Н. В. КУЗЬМЕНКОВА¹⁺, В. Е. СЫЦКО¹, Е. А. СЕМЕНТОВСКАЯ², Л. С. ПИНЧУК²

¹ УО «Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации», пр-т Октября, 50, 246029, г. Гомель, Беларусь.

² ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси», ул. Кирова, 32а, 246050 г. Гомель, Беларусь.

Приведена номенклатура и перечислены требования к химическим волокнам для защиты ценных бумаг. Рассмотрены основные способы окрашивания химических волокон и проанализированы их достоинства и недостатки. Приведены обоснования, позволяющие считать оптимальным способом окрашивания защитных волокон по механизму крейзинга.

Введение

Защита от подделки ценных бумаг (денег, документов) является важной проблемой, затрагивающей экономическую безопасность государства. В условиях ускоряющегося развития и широкого освоения технологий она становится особенно актуальной. Чаще всего ценные бумаги защищают с помощью технологических методов модификации бумажного полотна, реже – путем применения специальных изобразительной или текстовой частей полиграфической продукции [1]. Система защиты документа закладывается в процессе планирования его производства, начиная с разработки оригинального макета, выбора технологического процесса, материалов для изготовления бумажного полотна, нанесения печати и т.д. Комплекс мер по защите документов прежде всего должен обеспечивать нецелесообразность их подделки [2].

Поскольку бумажное полотно является основой всех видов полиграфической продукции, его защита представляется наиболее важной мерой предотвращения фальсификации ценных бумаг. Бумажный носитель может быть защищен водяными знаками, специальными видами волокон и нитей, конфетти, химическими реакционными добавками и др. [3]. Эффективным способом защиты зарекомендовало себя введение в состав бумажной основы окрашенных флуоресцентными красителями химических волокон. Достоинствами такого решения является простота идентификации бумаг и сложность изготовления подделки, близкой

к оригиналу [4].

Настоящая работа ставит целью охарактеризовать основные способы окрашивания химических волокон. Выбор подходящей технологии окраски волокон, крупнотоннажно выпускаемых химической промышленностью, должен быть основан на анализе достоинств и недостатков этих способов.

Окрашенные химические волокна для ценных бумаг

По понятным причинам количество публикаций, посвященных волокнам для защиты ценных бумаг, весьма ограничено. Соответственно, приведенные ниже данные о защитных волокнах обобщают сведения, приведенные в немногочисленных публикациях.

Заданные волокна представляют собой короткие отрезки волокна, введенные в бумажную основу при ее изготовлении и хаотично распределенные в целлюлозной массе [5]. С этой целью применяют натуральные и химические волокна, однако именно последние позволяют реализовать дополнительные элементы защиты. По цветовой гамме защитные волокна весьма разнообразны [6]. Значительно повышают степень защиты документов волокна, обработанные люминесцентными красителями. Вырабатывают цветные и бесцветные люминесцентные волокна, однако бесцветные волокна обеспечивают более надежную защиту [7]. Если в состав бумажной основы для документов вводят защитные волокна разного цвета, дос-

* По материалам доклада на Международной научно-технической конференции «Поликомтриб-2011» (27–30 июня 2011 г., г. Гомель, Беларусь).

+ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: natasha_k_03w@mail.ru.

таточным считают добавление волокон трех типов, различающихся по цвету волокна или его свечения в ультрафиолетовом свете [8]. Менее надежны волокна со свечением голубого цвета, поскольку их проще фальсифицировать.

Задитные волокна могут отличаться специфической формой поперечного сечения, полученной в процессе формования. Так, специалистами ФГУП «Гознак» Российской Федерации разработаны, так называемые, ступенчатые волокна, у которых чередуются участки с различной формой сечения. Разработаны и применяются бикомпонентные волокна, имеющие разные оптические свойства в поперечном направлении. Такие волокна формируют из расплавов смесей ограниченно совместимых или несовместимых полимеров (сополимеров) [9]. Задитные волокна иногда вырабатывают с дополнительными специальными свойствами, повышающими степень защиты, например, придавая им свойства магнетика. В Беларусь требования к защитным волокнам регламентированы Инструкцией о порядке изготовления бланков строгой отчетности и специальных материалов [10]. Задитные 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;
- обладать термостойкостью 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.

Способы окрашивания химических волокон

Традиционным способом получения окрашенных волокон является добавление дисперсных частиц красителя в расплав полимера. Так обычно 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 [11]. Кроме того, окрашенное таким образом волокно характеризуется достаточно высокой себестоимостью.

Распространенный способ крашения полизэфирных волокон состоит в их выдержке в жидкостной красильной ванне при 50–55 °С в течение

2–5 мин. Способ характеризуется 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 100 и 105 °С. На первой стадии крашение проводят при постоянной небольшой скорости транспортирования нитей в ванне, а на второй – увеличивают скорость в 1,5–10,0 раз. Способ предполагает небольшое натяжение нити и обеспечивает равномерное распределение красителя по длине волокна [12].

Жидкий краситель, нанесенный на поверхность волокон путем разбрзгивания под давлением из форсунки, распределяется на волокне случайным образом, регулировать его количество и тон невозможно. Качество окраски волокон при использовании такого способа низкое [13].

При крашении хлопчатобумажных волокон используют заряженный 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 волокна с участками разной интенсивности окраски. Гибкое управление крашением осуществляют с помощью микроЭВМ. Способ позволяет автоматизировать процесс крашения и реализовать точное дозирование капель активирующей жидкости. Однако, для определения зависимости интенсивности окраски от концентрации капель на данном участке приходится проводить предварительные эксперименты, варьируя рабочие режимы и другие граничные условия процесса [13].

Окрашивание волокна на локальных участках создает высокую степень защиты. Способ такого окрашивания предполагает изготовление из волокон крученой пряжи, которую окрашивают и разрезают на короткие отрезки [14]. 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.

Относительно новый способ состоит в крашении химических волокон парами красителей [15]. 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). Способ не позволяет получать волокна с чередующимися участками окраски.

Большинство рассмотренных способов крашения обеспечивают поглощение красителя по-

верхностными слоями волокон, вследствие чего устойчивость окраски 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 стоимость.

Окрашивание химических волокон 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 [16–20].

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

Когда значительная часть образца переходит в ориентированное состояние, происходит коллапс крейзов. Поперечное сечение образца значительно сужается (происходит образование шейки), в результате захваченные крейзами добавки удерживаются в поверхностном слое волокна [19, 20].

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 значительного переоснащения технологического оборудования. Способ дает возможность совместить 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 и представляется наиболее перспективным для получения волокон, реализующих разнообразные механизмы защиты ценных бумаг.

Сравнение эффективности окрашивания волокон разными способами приведено в таблице. Критериями сравнения служили яркость и стойкость окрашивания, а также сравнительная стоимость получаемого волокна. Для оценки яркости и стойкости окрашивания использовали пятибалльную шкалу, согласно которой 5 баллов соответствуют волокнам с высокой яркостью (стойкостью) окрашивания, 4 балла – с хорошей яркостью (стойкостью) и 3 балла – волокнам с удовлетворительной яркостью (стойкостью) окрашивания. Сравнительную стоимость окрашенных волокон оценивали в условных единицах (УЕ). За базу сравнения (1 УЕ) приняли стоимость волокна, обработанного в красильной ванне, поскольку этот способ наиболее широко применяется в промышленности.

Самый насыщенный цвет имеют волокна, полученные парофазным методом. Менее интенсивными тонами отличаются волокна, окрашенные в красильной ванне, путем разбрзгивания красителя в электрическом поле и полученные по механизму крейзинга. Низко оценена яркость волокон, окрашенных наполнением полимерного связующего (имеют блеклую окраску) и разбрзгиванием из форсунок (окрашены неравномерно). По стойкости окрашивания высокую и хорошую оценку имеют волокна, полученные наполнением полимерного связующего, окрашенные по механизму крейзинга и парами красителя, поскольку в этих случаях частицы красителя в разной степени проникают в толщу волокна. При окрашивании другими способами краситель может смываться с волокон, поэтому стойкость их окрашивания оценена низко. Наиболее высока сравнительная стоимость волокон, полученных наполнением полимерного связующего, что объясняется сложностью технологического процесса.

Сравнительная эффективность способов окрашивания химических волокон

Способы	Характеристика волокон и способа окрашивания		
	Яркость окрашивания, баллы	Стойкость окрашивания, баллы	Сравнительная стоимость, УЕ
Наполнение полимерного связующего	3	5	2
Окрашивание в красильной ванне	4	3	1
Окрашивание разбрзгиванием из форсунок	3	3	1,3
То же, в электрическом поле	4	3	1,2
Окрашивание парами красителя	5	4	1,5
По механизму крейзинга	4	5	1

са, ограниченностью выбора термостойких красителей и повышенным их расходом. Обработка волокон парами красителей осуществляется с помощью специального герметичного оборудования, требует больших затрат электроэнергии, поэтому сравнительная стоимость волокна оценена в 1,5 раза выше базовой. При окрашивании разбрызгиванием из форсунок неэкономно расходуется краситель, а аналогичный способ с применением электрического поля требует специального оборудования. Сравнительная стоимость таких волокон оценена соответственно в 1,3 и 1,2 УЕ. Технология окрашивания по механизму крейзинга не требует значительных затрат энергии или применения дополнительного базового оборудования, поэтому сравнительная стоимость такого волокна приравнивается к базовой.

Заключение

Одним из эффективных методов защиты ценных бумаг от фальсификации является введение в состав бумажной массы окрашенных химических волокон. Наиболее эффективны защитные волокна, содержащие люминесцентные красители.

По соответствуанию всем выбранным критериям наиболее перспективным способом крашения защитных волокон представляется обработка по механизму крейзинга. Этот способ высокопроизводителен, не требует значительного переоснащения технологического оборудования и позволяет совместить процесс крашения с введением любых других модифицирующих добавок. Можно ожидать, что технологии, основанные на использовании крейзинга волокон, найдут скорое применение в промышленности ценных бумаг.

Литература

1. Белоусов, А.Г. Комплексное криминалистическое исследование средств защиты ценных бумаг и денежных билетов / Белоусов А.Г. [и др.]. – М.: 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 Беларусь; редкол.: В.Н. Адериха [и др.]. – Гомель, 2011. – С. 208.
5. Коншин, А.А. Защита полиграфической продукции от фальсификации / А.А. Коншин. – М.: ООО «Синус», 1999. – 160 с.
6. Элементы защиты, используемые при изготовлении денежных билетов // Управление внутренних дел Минского облисполкома [Электронный ресурс]. – 2004. – Режим доступа: <http://uvd-mo.gov.by/press-center/dzk/mz/.html>. – Дата доступа: 17.01.2011.
7. 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.
8. Ценные бумаги и документы. Общие требования: СТБ 996–96. – Введ. 01.07.97 – Минск: Белорус. гос. инт-т стандартизации и сертификации, 1997. – 9 с.
9. Перепелкин, К.Е. Принципы и методы модификации волокон и волокнистых материалов / К.Е. Перепелкин // Химические волокна. – 2005. – №2. – С. 37–49.
10. 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.
11. 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. Раздъяконова; В.Ф. Суровикин; Л.И. Ситникова; Ю.П. Окунев; Н.И. Давыденко; О.А. Степанова; заявитель Конструкторско-технологический институт технологического 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. – М.: ФГУ ФИПС, 2010. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM): цв.
12. Способ крашения полизифирных нитей: заявка на изобретение 94031444 RU, МПК D 06 P 3/54, D 06 P 5/00 / В.Ф. Исааков, А.П. Андронова; 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. – М.: ФГУ ФИПС, 2010. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM): цв.
13. 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. – М.: ФГУ ФИПС, 2010. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM): цв.
14. 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. – М.: ФГУ ФИПС, 2010. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM): цв.
15. Пейсаходович, А.А. Парофазный способ крашения синтетических швейных ниток и пряжи / А.А. Пейсаходович, В.В. Павутницкий // Текстильная промышленность. – 2010. – №4. – С. 34–36.
16. Kramer, E.J. Fundamental processes of craze growth and fracture / E.J. Kramer, L.L. Berger // Adv. Polym. Sci. – 1990. – V. 91/92. – P. 1–68 [Crazing Polym., V.2].
17. Волынский, А.Л. Эффект Ребиндера в полимерах / А.Л. Волынский // Природа. – 2006. – № 11. – С. 11–18.
18. Goldade, V.A. Modification of polyester fibers by bactericides using crazing mechanism / V.A. Goldade, L.S. Pinchuk, N.S. Vinidictova // Int. Pol. Proc. – 2010. – V. 25, № 3. – P. 199–204.
19. Волынский, А.Л. Крейзинг в жидкких средах – основа для создания уникального метода модификации полимеров / А.Л. Волынский [и др.] // Российский химический журнал. – 2005. – Т. XLIX, № 6. – С. 118–128.

-
20. Волынский, А.Л. Структурная самоорганизация аморфных полимеров / А.Л. Волынский, Н.Ф. Бакеев. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 232 с.

Kuzmenkova N. V., Sytsko V. E., Sementovskaya E. A., and Pinchuk L. S.
Manufacturing processes of the colored chemical fibres for protection of securities.

Characteristics of chemical fibres for protection of securities is given and requirements to them are listed. The basic ways of dyeing of chemical fibres are looked and their strengths and weaknesses are analysed. It is revealed, that not all considered ways are effective for protection of securities. It is shown that optimum way is coloring of fibres on the mechanism of crazing.

Поступила в редакцию 14.07.2011.

© Н. В. Кузьменкова, В. Е. Сыцко, Е. А. Сементовская, Л. С. Пинчук, 2011.