

УДК 677.494

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИЭФИРНЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЦЕННЫХ БУМАГ

Л.С. Пинчук, В.А. Гольдаде*, Н.В. Кузьменкова**,
В.Е. Сыцко**, Л.С. Лобановский***, Е.С. Дрозд*****

*(*Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси, Гомель;*

***Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации, Гомель;*

****Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск;*

*****Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, Минск)*

Важной проблемой, затрагивающей экономическую безопасность государства, является защита ценных бумаг (денег, чеков, билетов, других документов) от подделки. В условиях ускоряющегося развития и широкого освоения изощренных технологий обработки материалов она особенно актуальна. Изготовление ценной бумаги или денежного билета предполагает защиту всех его элементов — бумажной основы, красок, способов печати, изображений — с помощью специальных методов [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 обуславливает 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 бумажном носителе, включают водяные знаки, специальные виды волокон и нитей, конфетти, химические реакционные добавки и др. [3]. Достоинства такого решения — простота идентификации бумаг и сложность изготовления подделки, близкой к оригиналу.

Целью настоящей работы является выбор методологии модифицирования полиэфирных волокон для защиты ценных бумаг

и разработка устройства для прерывистого модифицирования волокон на локальных участках, чередующихся с немодифицированными участками.

Химические волокна для ценных бумаг и требования к ним

Защитные волокна представляют собой короткие отрезки волокна, длиной до 10 мм. Их вводят в бумажную основу при ее изготовлении, они могут быть хаотично распределены в целлюлозной массе или расположены в виде полос шириной 3–4 см [4]. Химическим волокнам придают особые свойства, 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 люминесцентные волокна, цветные и бесцветные при дневном освещении, 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 при дневном освещении или проявляющих эффект свечения при воздействии ультрафиолетового (УФ) излучения. Нежелательно использовать волокна со свечением голубого цвета, поскольку их проще фальсифицировать [3]. Наиболее эффективны защитные волокна с прерывистой окраской, например двухцветные, которые внешне выглядят однотонными, но под лупой заметно чередование цветов.

Профилированные защитные волокна отличаются специфической формой попе-

Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации: 246029, Респ. Беларусь, Гомель, пр-т. Октября, д. 50.

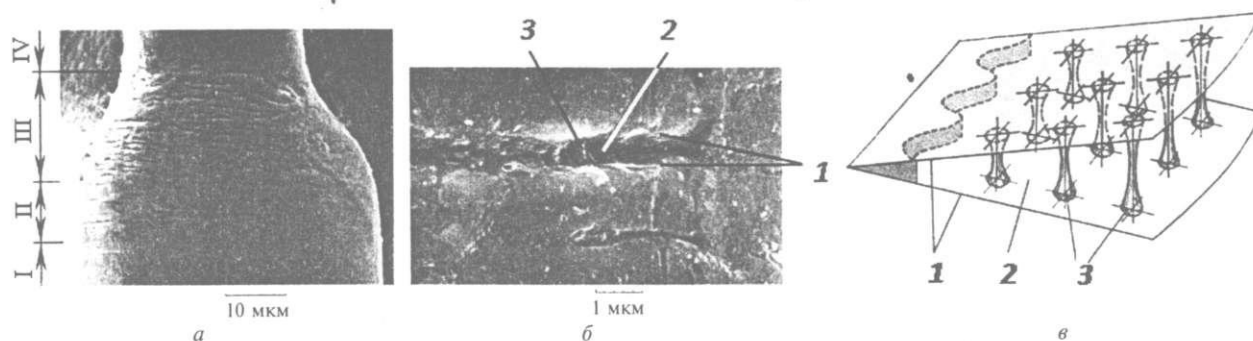


Рис. 1. РЭМ-изображения (а, б) и схема (в) образования крэйзов в полиэфирных волокнах.

Римскими цифрами обозначены участки напряженного состояния волокна, на которых происходит зарождение (I), рост (II), уширение (III) крэйзов и формирование фибриллярной структуры волокна (IV); 1 — стенки трещины; 2 — трещина; 3 — тяжи.

равление крашением осуществляют с помощью ЭВМ. Это позволяет автоматизировать процесс крашения и точно дозировать капли активирующей жидкости [9].

Относительно новым способом является крашение химических волокон парами красителей [11]. Парофазную технологию крашения осуществляют 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 термодинамического или технологического сродства красителя к материалу волокна.

Химические волокна, окрашенные по механизму крэйзинга

Перспективным методом модифицирования полимерных химических волокон является введение целевых добавок в структуру волокна по механизму крэйзинга. Механизм крэйзинга полимеров описан в работах отечественных и зарубежных специалистов [12–16].

Крэйзинг полимера происходит в процессе ориентационного вытягивания, осуществляемого в жидкой адсорбционно-активной среде [12]. В нем можно выделить несколько стадий. На первых этапах растяжения на поверхности волокон образуются крэйзы (микротрещины, стенки которых со-

единены фибриллярными тяжами). При дальнейшей деформации крэйзы растут в направлении, перпендикулярном оси растяжения образца, пока не пересекут его поперечное сечение [13]. На следующей стадии крэйзы уширяются в направлении оси растяжения, а волокно переходит в ориентированное фибриллярное состояние. В жидкой технологической среде возникающие крэйзы мгновенно заполняются жидкой фазой [14], 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 [15]. Захваченные крэйзами добавки удерживаются в поверхностном слое волокна [13, 16].

На рис. 1, а, б показаны микрофотографии волокна, растянутого в поверхностно-активной жидкости [17]. На участке I происходит зарождение крэйзов, на участке II крэйзы расширяются и на волокне образуется шейка. На рис. 1, б показано увеличенное изображение одного из крэйзов. Заметно, что стенки 1 трещины 2 соединены тяжами 3. Схема этого структурного образования приведена на рис. 1, в [16]. Дальнейшее вытягивание волокна сопровождается постепенным переходом материала волокна в фибриллярную структуру тяжей. На участке IV поверхностный слой волокна состоит преимущественно из параллельно расположенных фибрилл.

Наиболее интенсивное насыщение крэйзов модифицирующей жидкостью происходит на участках II и III на этапе формирования шейки. На участке IV захваченная жид-

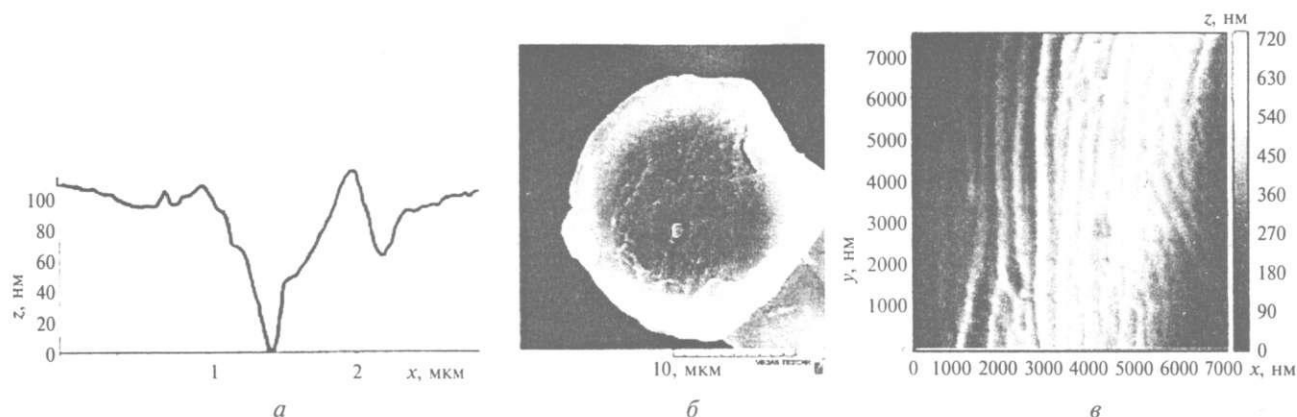


Рис. 2. Структура полиэфирного волокна, окрашенного красителем родамин С: а — профиль крейза; б — поперечный срез волокна; в — поверхность волокна.

кость перераспределяется в поверхностном слое волокна [17].

При крашении по механизму крейзинга волокно подвергают вытягиванию в поверхностно-активной жидкой среде, содержащей краситель. Такая технология позволяет придавать трудноокрашиваемым полиэфирным волокнам устойчивую окраску, отличается высокой производительностью, легко вписывается в стандартный процесс изготовления химических волокон, не требует значительной модификации технологического оборудования [18].

Структуру волокон, подвергнутых крашению в процессе крейзинга, изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью прибора NT-206 (фирма «Микротестмашины», Беларусь). На рис.2, а показан профиль «захлопнувшегося» крейза, глубина которого составляет примерно 0,2 мкм. Это не значит, что краситель проникает именно на такую глубину. На рис.2, б приведен РЭМ-снимок поперечного среза окрашенного волокна, на котором видно, что глубина проникновения люминесцентного красителя (он люминесцирует под воздействием электронного пучка), по крайней мере, на два порядка больше. Можно представить, что краситель проникает на всю глубину раскрывающегося крейза (200–250 мкм) и даже глубже за счет диффузии. В процессе релаксации в волокне растягивающих напряжений (зона IV на рис.1, а) стенки крейзов смыкаются. Частицы, проникшие в крейзы, не дают стенкам сомкнуться полностью. Именно этой ситуации соответствует профиль крейза на рис. 2, а. Фибриллизация

поверхностного слоя волокон при растяжении ($\epsilon \geq 3.0$) обуславливает выход фибриллярных образований на поверхность волокна и формирование характерной гофрообразной текстуры, зарегистрированной на рис.2, в методом АСМ. Оси X, Y соответствуют плоскостным координатам, ось Z — высота неровностей структуры на рис.2, в.

Крейзинг позволяет совмещать крашение с введением любых модифицирующих добавок для придания волокну дополнительных полезных свойств (ферромагнетизма, способности поглощать излучение и др.). Это дает широкие возможности для дальнейшего совершенствования технологии модифицирования волокон, в частности, для окрашивания волокон на участках, чередующихся с неокрашенными, и представляется наиболее перспективным для получения волокон, реализующих разнообразные механизмы защиты ценных бумаг.

Прерывистое окрашивание волокон

Для прерывистого модифицирования химических волокон по механизму крейзинга использовали оригинальное устройство [19]. Оно содержит два набора тянущих валков для транспортирования и вытягивания 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-ак-

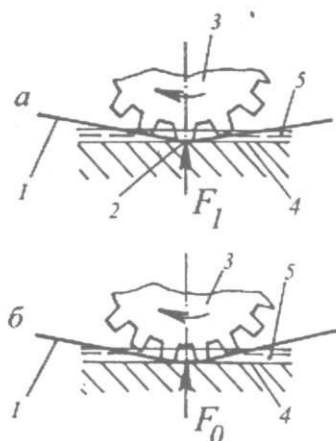


Рис. 3. Схема взаимодействия волокна и зубчатого вала при прерывистом модифицировании:

а — волокно прижато к дну ванны; б — волокно находится в промежутке между зубьями; 1 — волокно; 2 — точка вытяжки; 3 — зубчатый валок; 4 — дно ванны; 5 — поверхностно-активная жидкость.

тивную жидкость, содержащую краситель. На дно ванны нанесено эластичное покрытие.

Точка вытягивания модифицируемого 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» (рис.3). Когда волокно прижато зубом к контртелу силой F_1 (а), 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 (б, сила F_0), 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.

Эксперименты проводили с неориентированными полиэфирными волокнами марки А номинальной линейной плотности 0.33 текс производства ОАО «Могилевхимволокно». Для обработки волокон использовали растворы в *n*-пропанолу люминесцентных красителей — феналемина 160, оксазина 17, родамина С, красителя марки ЕК-3ФР. Окрашенные волокна исследовали в УФ-свете с помощью прибора «Пеленг ВК-04», предназначенного для контроля акцизных марок

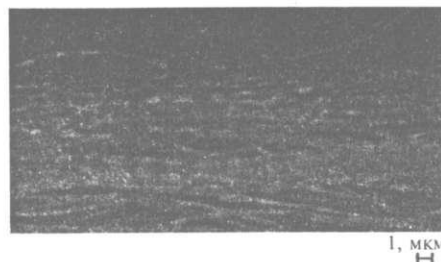


Рис. 4. Волокна, прерывисто окрашенные оксазином 17, в УФ-свете.

(внесен в Государственный реестр приборов для контроля подлинности ценных бумаг и документов).

Установлено, что при кратности вытяжки $\epsilon = 2.5$ наименьшую интенсивность свечения имеют волокна, модифицированные раствором феналемина 160. Эффект поляризационного разделения люминесценции в таком волокне близок к аналогичному показателю исходного волокна. Остальные красители заметно превосходят феналемин по яркости свечения. Высокой яркостью отличается оксазин 17. Окрашенные им волокна, практически бесцветные в видимом свете, приобретают окраску в свете УФ-лампы (рис.4). Краситель ЕК-3ФР обуславливает самое интенсивное свечение в УФ-излучении.

В результате поочередного модифицирования двумя флуоресцентными красителями получено волокно с эффектом чередующегося поляризационного разделения цветов: оранжево-розовые и фиолетовые участки. Для этого волокно сначала равномерно окрашивали (при $\epsilon \sim 2$) раствором красителя ЕК-3ФР, а затем подвергали прерывистому окрашиванию ($\epsilon = 2.7-3.0$) раствором оксазина 17. Подбирая комбинации красителей, различающихся цветом свечения в УФ-излучении, можно придавать волокнам определенное чередование цветов, реализуя запланированную схему защиты бумаги, наполненной отрезками волокон.

Прерывистое модифицирование волокон ферромагнетиками

Волокна модифицировали коллоидным раствором, содержащим частицы никеля (размер частиц менее 1 мкм) в поверхностно-активной жидкости-носителе (приготовлен в лаборатории физико-химических тех-

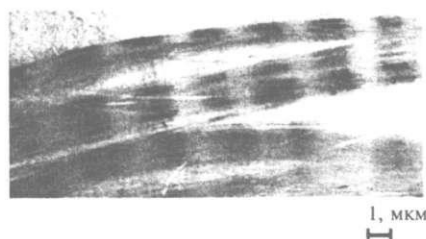


Рис. 5. Волокна, прерывисто модифицированные ферромагнитным коллоидным раствором.

нологий Научно-практического центра НАН Беларуси по материаловедению). Внешний вид жгута полиэфирных волокон, прерывисто модифицированных коллоидным раствором, показан на рис.5. Участки волокон, содержащие ферромагнитные частицы, имеют характерную серо-синюю окраску, резко выделяющуюся на фоне соседних бесцветных участков.

Для регистрации магнитных свойств волокон использовали высокопольную измерительную систему «Cryogenic» (Великобритания). Волокна помещали в цилиндрический контейнер объемом 0.1 см³, изготовленный из фторопласта. Измерения проводили индукционным методом по разбалансовой схеме на частоте 333 Гц при комнатной температуре в магнитных полях с индукцией ± 5 Тл. На рис.6 приведены зависимости удельного магнитного момента исходных и модифицированных полиэфирных волокон от индукции внешнего магнитного поля. Видно, что намагниченность волокон, модифицированных никелем, при минимальной ($\epsilon = 2$) кратности вытяжки, обуславливающей возникновение крейзов (кривая 2) при контакте волокон с исследуемым коллоидным раствором, значительно меньше, чем при вытяжке, в полтора раза большей (кривая 3). Это естественно, поскольку более глубокое и интенсивное крейзообразование сопровождается захватом большего количества частиц ферромагнитного наполнителя. Исходное волокно (кривая 1) не намагничивается ($M = 0$) и не реагирует на изменение магнитного поля.

Возможность формирования полиэфирных волокон с заданным распределением намагниченности позволяет реализовать достаточно изощренные системы защиты ценных бумаг, отвечающих современным требованиям криптотехники [20]. Эта работа выполнена по заданию Государственной про-

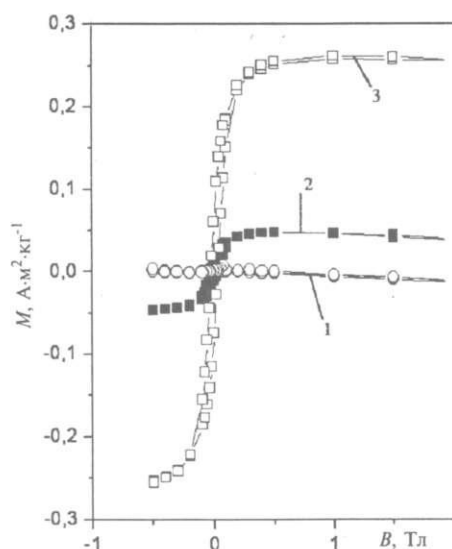


Рис. 6. Зависимость удельного магнитного момента (M) волокон, модифицированных никелем по механизму крейзинга, от индукции (B) магнитного поля:

1 – исходные волокна; 2, 3 – волокна, модифицированные при кратности вытяжки 2 и 3 соответственно.

граммы научных исследований «Функциональные материалы» с участием РУП «Криптотех» Гознака Республики Беларусь.

– Эффективным способом решения проблемы защиты ценных бумаг от фальсификации является введение в состав бумажной массы окрашенных химических волокон. Эффективны защитные волокна, содержащие люминесцентные красители, однако их закрепление на поверхности волокна представляет собой сложную технологическую проблему.

– В настоящее время наиболее перспективным методом модифицирования защитных волокон является введение в них целевых добавок по механизму крейзинга. Этот высокопроизводительный способ обработки не требует значительного переоснащения технологического оборудования. Он позволяет совместить процесс вытягивания волокон с введением в них любого комплекса модифицирующих добавок.

– Разработан способ модифицирования поверхностного слоя полиэфирных волокон ферромагнетиками. Показано, что после обработки поверхностно-активным коллоидным раствором на основе никеля волокна приобретают магнитный момент, распределение которого по длине волокна может служить существенным признаком подлинности документа.

— Загерметизированные в крейзах волокна микро-включения целевых добавок не подвергаются действию щелочной бумажной массы, которая «гасит» люминесценцию и ослабляет другие свойства защитных волокон.

— Разработаны методика прерывистого модифицирования волокон в процессе ориентационного вытягивания и конструкция устройства для получения волокон с чередованием люминесцирующих окрашенных и неокрашенных участков заданной длины.

— Технологии модифицирования химических волокон по механизму крейзинга позволяют дозировать целевые добавки на локальных участках волокна, что отвечает критериям защиты от подделок ценных бумаг, наполненных такими волокнами.

Библиографический список

1. Белоусов А.Г. и др. Комплексное криминалистическое исследование средств защиты ценных бумаг и денежных билетов. — М.: ГУ ЭКЦ МВД России, 2001. — С.13.
2. Кислухин С., Корочкин Л. // Банкаўскі веснік. 2002. № 6. — С.36-40.
3. Корочкин Л., Гореленко А. // Банкаўскі веснік. 2002. № 9. — С.42-45.
4. Коншин А.А. Защита полиграфической продукции от фальсификации. — М.: ООО «Синус», 1999. — С.9-11.
5. Перепелкин К.Е. //Хим. волокна. 2005. № 2. — С.37-49.
6. 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.
7. Раздьяконова Г.И., Сурукиев В.Ф. и др. Пат. на изобр. № 2130097 RU «Композиция для крашения химических волокон в массе» / Заявитель Констр.-технол. ин-т технического углерода СО РАН. № 96103169/04; заявл. 19.02.96; опубл. 10.05.99.
8. Исааков В.Ф., Андропова А.П. Пат. заявка № 9 4031444 RU «Способ крашения полиэфирных нитей» / Заявитель Арендное предприятие Всесоюзный НИИ синтетического волокна. № 94031444/04; заявл. 26.08.94; опубл. 20.08.96.
9. Назорный В.С., Левченко Ю.А. и др. Пат. на изобр. № 2144103 RU «Способ крашения волокон»/ № 99101284/12; заявл. 19.01.99; опубл. 10.01.00.
10. Дзонг-Киу Ким, Йонг-Хван Парк. Пат. на изобр. № 2190716 RU «Способ изготовления защитного волокна, защитное волокно и защищенная от подделки бумага» / Заявитель Корея Секьюрити Принтинг энд Минтинг Корпорейшн. № KR 99/00087; заявл. 26.02.99; опубл. 10.09.99.
11. Пейсахович А.А., Павутницкий В.В. // Текст. пром-сть. 2010. № 4. — С.34-36.
12. Kramer E.J., Berger L.L. // Adv. Polymer Sci. 1990. V.91/92. — P.1-68.
13. Волинский А.Л. // Природа. 2006. № 11. — С.11-18.
14. Волинский А.Л. и др. // Рос. хим. журн. 2005. Т.49. № 6. — С.118-128.
15. Goldade V.A., Pinchuk L.S., Vinidictova N.S. // Int. Polymer Proc. 2010. V.25. № 3. — P.199-204.
16. Волинский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. — М.: Физматлит, 2005. — С.58-60.
17. Винидиктова Н.С. и др. Использование крейзинга полимеров для создания антимикробных полиэфирных волокон // Докл. Нац. АН Беларуси. — Минск, сентябрь-октябрь 2009. Т.53. № 5. — С.108-112.
18. Андропова А.П., Попядухина С.И. и др. // Хим. волокна. 2011. № 1. — С.71-74.
19. Пинчук Л.С., Кузьменкова Н.В. и др. Пат. заявка РБ № 20111216 от 24.02.11. Устройство для прерывистого окрашивания химических волокон.
20. Корочкин Л. // Банкаўскі веснік. 2003. № 2. — С.54-57.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИЭФИРНЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЦЕННЫХ БУМАГ

Л.С. Пинчук*, В.А. Гольдаде*, Н.В. Кузьменкова**, В.Е. Сыцко**, Л.С. Лобановский***, Е.С. Дрозд****

(*Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси, Гомель;

**Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации, Гомель;

***Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск;

****Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, Минск)

Эффективным способом защиты ценных бумаг от подделок является введение в состав бумажной массы химических волокон, содержащих целевые добавки, заданным образом распределенные по длине волокна. Приведены результаты модифицирования полиэфирных волокон люминесцентными красителями по механизму крейзинга. С помощью РЭМ и АСМ показаны стадии возникновения крейзов, их трансформация в фибриллярную структуру волокна и перераспределения введенных в крейзы модификаторов в поверхностном слое волокна. Описана методика концентрирования люминесцентных красителей и коллоидных частиц никеля на локальных участках волокна с чередованием необработанных и содержащих целевые добавки участков. Намагниченность участков волокна, содержащих ферромагнитный никель, экспериментально подтверждена измерениями магнитного момента волокон с помощью высокополевой магнитно-измерительной системы. Получены полиэфирные волокна с чередующимися по длине участками люминесцентного разделения цветов. Сделан вывод, что технологии модифицирования химических волокон по механизму крейзинга, позволяющие осуществлять дозированное введение целевых добавок на локальных участках волокна, оптимально отвечают критериям защиты от подделок бумаги, наполненной такими волокнами.