

УДК 677.57

## ОКРАШИВАНИЕ ПОЛИЭФИРНЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЦЕННЫХ БУМАГ

В.А. Гольдаде<sup>1,2</sup>, Н.В. Кузьменкова<sup>3</sup>, В.В. Кравченко<sup>1</sup>, В.Е. Сыцко<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Гомель, Беларусь

<sup>2</sup>Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси, Гомель, Беларусь

<sup>3</sup>Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации, Гомель, Беларусь

## COLORATION OF POLYESTER FIBERS FOR SECURITIES PROTECTION FROM FALSIFICATION

V.A. Goldade<sup>1,2</sup>, N.V. Kuzmenkova<sup>3</sup>, V.V. Kravchenko<sup>1</sup>, V.E. Sytsko<sup>3</sup>

<sup>1</sup>F. Scorina Gomel State University, Gomel, Belarus

<sup>2</sup>V.A. Belyi Metal-Polymer Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Gomel, Belarus

<sup>3</sup>Belarusian Trade and Economics University of Consumer Cooperatives, Gomel, Belarus

Исследована люминесценция полиэфирных волокон, окрашенных различными люминофорами по механизму крейзинга. Разработано устройство для прерывистого модифицирования волокон люминесцентными красителями. Определена оптимальная толщина пучка волокон, подвергаемых модифицированию, которая составляет  $31,5 \pm 1,6$  текс ( $90 \div 100$  волокон). Эффективное окрашивание волокон происходит при кратности вытяжки в пределах от 2 до 3. Показано, что самой высокой интенсивностью люминесценции при облучении УФ светом характеризуются волокна, модифицированные оксазином и родамином.

**Ключевые слова:** полиэфирные волокна, крейзинг, модифицирование, люминесцентные красители, спектры люминесценции.

Luminescence of polyester fibers colored by different luminophores using crazing mechanism was investigated. Arrangement for interrupted modification of fibers by luminescent colorants was designed. Optimal thickness of fiber bundle ( $90 \div 100$  fibers) subjected to modification was estimated. Effective fiber coloration takes place when the drawing out degree is between 2 and 3. It was shown that fibers modified by Oksasin and Rodamin are characterized by the highest intensity of luminescence in UV radiation.

**Keywords:** polyester fibers, crazing, modification, luminescent colorants, luminescence spectrum.

### Введение

В настоящее время на отечественном и мировом рынках находятся в обращении тысячи видов разнообразных ценных бумаг и документов. Развитие и широкое распространение в обществе и производстве полиграфических технологий стимулирует увеличение количества подделок. По оценкам международных организаций, потери от подделок ценных бумаг и документов в мире составляют сотни млрд долларов США в год [1].

По данным отечественной статистики [2, с. 87] на территории Белоруссии удельный вес зарегистрированных случаев изготовления, хранения либо сбыта поддельных денег или ценных бумаг составляет около 40% от общего числа преступлений в сфере экономической деятельности.

Все государства мира уделяют значительное внимание разработке новых средств защиты, основанных на последних достижениях науки и техники. В мировой практике используются многоуровневые системы защиты, включающие такой комплекс методов и средств, который обеспечивает нецелесообразность подделки ценных бумаг [3].

Несмотря на широкое внедрение электронных технологий, преобладающая часть документов и ценных бумаг по-прежнему изготавливается на бумажном носителе. Поэтому защита бумажного полотна позволяет минимизировать риск любого из известных видов фальсификации, включая самые совершенные аналоговые методы. По данным Национальной ассоциации производителей ценных и деловых бумаг США, 70% надежности защиты полиграфического продукта от фальсификации приходится именно на долю бумажного полотна [4].

Технологические методы, направленные на защиту бумажного носителя, достаточно просты и надежны. Они основаны на соблюдении особых требований к составу и свойствам бумаги, структуре ее поверхности. Бумажный носитель защищают путем введения в бумажную массу защитных волокон, нитей, плашек, специальных химических добавок, нанесением на поверхность бумаги водяных знаков и др.

Эффективным средством защиты бумажной основы документов являются синтетические волокна, которые позволяют реализовать одновременно несколько элементов защиты одновременно.

Носителем основного элемента защиты являются цвет волокна и его люминесцентные свойства, дополнительными элементами защиты выступают особая форма поперечного сечения волокна, ферромагнитные свойства и др.

Защитные волокна представляют собой короткие отрезки волокна длиной до 10 мм, хаотично распределенные в структуре бумаги. Недостатком большинства люминесцентных синтетических волокон является низкая стойкость окраски, обнаруживаемая при переработке бумажной массы. Указанный недостаток преодолевается путем обработки волокон по механизму крейзинга, позволяющей вводить в крейзы и закрепить в поверхностном слое волокна любые добавки.

Настоящая статья посвящена исследованию люминесцентных свойств полиэфирных волокон, модифицированных различными красителями в процессе ориентационной вытяжки волокон по механизму крейзинга.

### **1 Технология крейзинга полимеров**

Крейзинг полимеров – это процесс образования в деформируемом полимерном образце системы поперечных трещин, стенки которых соединены фибриллярными структурами [5]–[9]. Он происходит в процессе ориентационной вытяжки волокон, осуществляемой в жидкой адсорбционно-активной среде. В нем выделяют несколько стадий. На первых этапах растяжения на поверхности волокон образуются крейзы (микротрещины, стенки которых соединены фибриллярными тяжами). При дальнейшей деформировании крейзы растут в направлении, перпендикулярном оси растяжения образца [6]. На следующей стадии крейзы расширяются в направлении оси растяжения, а волокно переходит в ориентированное фибриллярное состояние. При растяжении волокон в жидкой технологической среде возникающие крейзы мгновенно заполняются жидкой фазой, что дает возможность ввести в структуру полимера любые, даже несовместимые с ним добавки (бактерициды, антипирены, красители и др. [10], [11]), обеспечивая их равномерное распределение в поверхностном слое волокон [8]. Захваченные крейзами добавки удерживаются в поверхностном слое волокна. Экспериментально подтверждена возможность окрашивания синтетических волокон водорастворимыми красителями с использованием метода крейзинга [12].

При модифицировании люминесцентными красителями по механизму крейзинга волокна подвергают вытяжке в поверхностно-активной жидкой среде, содержащей люминофор. Такая технология позволяет получать волокно с устойчивой окраской, отличается высокой производительностью, легко вписывается в стандартный процесс изготовления химических волокон, не требует значительной модификации технологического

оборудования. Технология крейзинга позволяет совмещать крашение с введением в структуру волокна любых модифицирующих добавок для придания волокну дополнительных полезных свойств (способности поглощать излучение, намагниченность отдельных участков волокна и др.). Это открывает широкие возможности для окрашивания волокон на участках, чередующихся с неокрашенными, и представляется наиболее перспективным методом получения волокон, реализующих разнообразные механизмы защиты ценных бумаг.

### **2 Волокна и красители**

Потребительские свойства полиэфирных защитных волокон, прежде всего, специфичность и надежность окраски, формируются в процессе их изготовления, при этом решающее значение имеют выбор красителя и технологии крашения волокна.

Модифицированию подвергали неориентированные волокна из полиэтилентерефталата (ПЭТ) марки А номинальной линейной плотности 0,33 текс (ТУ 6-13-020477-92-88 «Волокно полиэфирное для текстильной промышленности») производства ОАО «Могилевхимволокно».

Для окрашивания волокон использовали растворы люминесцентных красителей (феналемин 160, оксазин 17, родамин С, флуоресцеин, эозин Н) в 2-пропаноле. Экспериментальные образцы полиэфирных волокон изготавливали с помощью разработанного нами лабораторного устройства, которое обеспечивает прерывистую (шаг 3–5 мм) окраску волокна в процессе его вытяжки.

Выбор подходящей толщины пучка волокон осуществляли следующим образом. Пучки волокон толщиной от 14,85 до 196,68 текс, окрашенные в люминесцентных растворах, рассматривали при дневном освещении и при облучении УФ светом. Установлено, что чем меньше толщина пучка, тем равномернее окраска волокон и их люминесценция в УФ свете. При толщине свыше 64,02 текс на поверхности волокон заметны участки, отличающиеся насыщенностью окраски. При окрашивании пучков волокон толщиной 19,8 текс и менее краситель распределяется равномерно, однако повышается вероятность обрыва волокон в процессе модифицирования. Таким образом, оптимальной толщиной пучка волокон при окрашивании по механизму крейзинга является  $31,5 \pm 1,6$  текс (90–100 волокон).

### **3 Методика окрашивания полиэфирных волокон люминесцентными красителями**

В мировой практике для прерывистого окрашивания волокон применяют изоэдренные технологии: на волокна наносят «маски», изолирующие их поверхность от контакта с красителем на участках, не подлежащих окрашиванию

[13]; волокна с определенным усилием скручивают в пряжу, которую окрашивают и после сушки разрезают на короткие отрезки [14]; подвергают двум стадиям вытяжки, сначала – в ванне с адсорбционно-активной жидкостью, содержащей краситель, а затем, после промывки водой, – на воздухе [15]. Эти способы включают много вспомогательных операций, которые осуществляются с помощью специального оборудования и конструктивно сложной оснастки [16].

Для прерывистого модифицирования химических волокон по механизму крейзинга нами разработано оригинальное устройство [17], которое имеет сравнительно простую конструкцию. Основными элементами устройства (рисунок 3.1) являются: пара тянущих валков (8, 9) и зубчатый валок 7 с шагом зубьев, равным длине окрашенного участка волокна. Зона контакта зубчатого валка с контртелом, которым служит гладкая опорная пластина на дне ванны 4, погружена в поверхностно-активную жидкость, содержащую краситель.

Валок 7 вращается от независимого привода со скоростью  $n_1$  и имеет шаг зубьев  $l$ . Пучок 2 прижат к контртелу зубчатым валком регулируемым усилием  $F_1$ . Из ванны пучок волокон поступает в зазор между парой гладких валков 8 и 9. Валок 8 приводится во вращение со скоростью  $n_2 > n_1$  с помощью регулируемого привода и прижат к валку 9 с заданным усилием  $F_2 > F_1$ . Регулируя усилия  $F_1$  и  $F_2$  и скорости  $n_1$  и  $n_2$ , устанавливают наибольшую степень вытяжки пучка волокон (соответствует позиции, когда пучок зажат между зубом валка 7 и дном ванны)  $\varepsilon_1 > \varepsilon_0$ , где  $\varepsilon_0$  – минимальная степень вытяжки, при которой для выбранных химических волокон и смачивающей их поверхностно-активной жидкости начинается крейзообразование.

Точка вытяжки модифицируемого волокна, в которой при соответствующей степени вытяжки и смачивании волокна поверхностно-активной жидкостью начинается образование крейзов, находится на выходе волокна из контакта зубчатого валка с контртелом. Пучок волокон 2, скользя по дну ванны 4, может находиться в двух крайних позициях. Если волокно прижато зубом к контртелу, степень вытяжки  $\varepsilon_1$  максимальна и достаточна для образования крейзов. Участок волокна на выходе из контакта окрашивается, благодаря захвату красителя крейзами. Когда, скользя по контртелу, волокно находится в промежутке между зубьями, степень его вытяжки  $\varepsilon_2$  недостаточна для крейзообразования. Соответственно, участок волокна между позициями, в которых волокно было прижато к контртелу соседними зубьями, остается неокрашенным. В результате такой обработки пучок волокон оказывается окрашенным на участках длиной  $l$ , чередующихся с неокрашенными участками той же длины.

По сравнению с традиционными методами модифицирование волокон по механизму крейзинга позволяет существенно расширить ассортимент используемых красителей. Известным недостатком полиэфирных волокон является сложность их окрашивания, что объясняется особенностями их структуры и свойств (компактностью структуры макромолекулы, низкой способностью к набуханию в водных средах, а также небольшим числом функциональных групп, способных к химическому взаимодействию) [12]. Модифицирование волокон по механизму крейзинга позволяет значительно увеличить доступный внутренний объем волокна, что способствует ускорению диффузии красителей внутрь волокна.

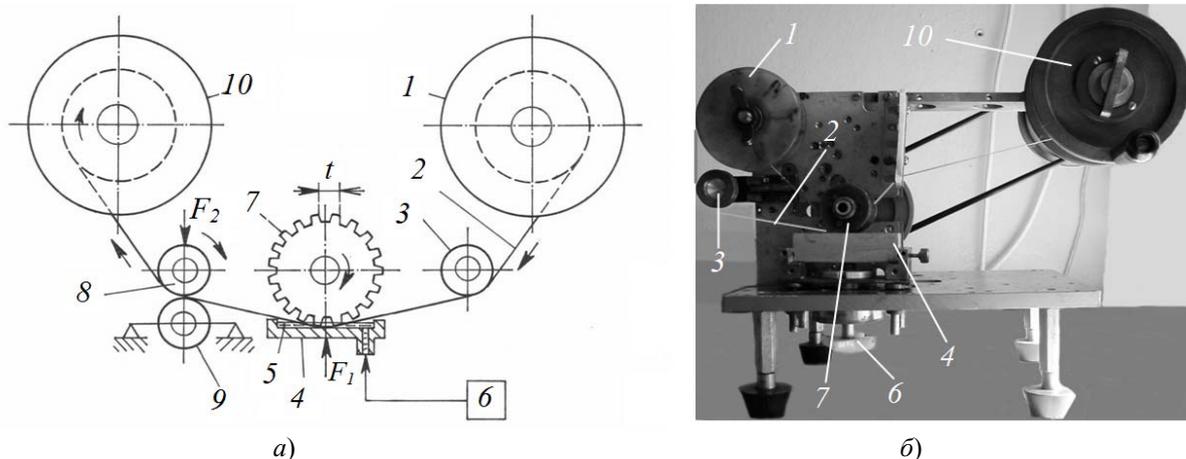


Рисунок 3.1 – Устройство для прерывистого модифицирования волокон:

а – схема; б – внешний вид.

- 1 – бобина; 2 – пучок волокон; 3 – направляющий ролик; 4 – ванна;  
5 – модифицирующая жидкость; 6 – узел регулирования уровня жидкости; 7 – зубчатый валок;  
8, 9 – пара гладких валков; 10 – приемная бобина

При модифицировании по механизму крейзинга молекулы красителя или другого модифицирующего вещества адсорбируются и удерживаются в поверхностном слое волокна, что позволяет окрашивать волокно люминофорами, большинство которых имеет низкую светостойкость, а также обеспечивает высокую надежность окрашивания.

#### 4 Исследование структуры и люминесцентных свойств окрашенных волокон

Структуру поверхности модифицированных волокон и глубину образовавшихся крейзов изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью прибора NT-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь).

Многофункциональный сканирующий зондовый микроскоп NT-206 представляет собой атомно-силовой микроскоп в комплексе с аппаратными и программными средствами, необходимыми для измерения и анализа микро- и субмикрорельефа поверхностей, объектов микро- и нанометрового размерного диапазона, их микромеханических и других свойств с высоким разрешением.

Для проведения исследования обеспечивали неподвижность образца путем закрепления волокна на подложке из фиксирующего материала. Подготовленный образец помещали на предметный столик таким образом, чтобы волокно располагалось перпендикулярно направлению сканирования. Перед началом сканирования устанавливали максимальное поле сканирования и необходимые параметры для количества точек по осям  $X$  и  $Y$ . Показатели ширины и глубины крейза определяли с помощью программного обеспечения к прибору NT-206 на основе данных, отраженных на графиках.

Люминесценцию окрашенных волокон в УФ области спектра визуально регистрировали с помощью прибора «Пеленг ВК-04» для контроля акцизных марок, внесенного в Государственный реестр приборов для контроля подлинности ценных бумаг и документов. Прибор оснащён ртутной дуговой лампой (наиболее интенсивные линии – 184.9499, 253.6517, 365.0153 и 404.6563 нм).

Спектры люминесценции получены на малогабаритном спектрометре с системой регистрации на ПЗС-линейке (ГГУ им. Ф. Скорины). При малых габаритах прибор обеспечивает разрешение не хуже 0,3 нм и имеет чувствительность, позволяющую регистрировать спектры люминесценции растворов органических красителей в концентрациях до  $10^{-10}$  М/л. Рабочая область спектрометра составляет 400÷820 нм. Источник возбуждения спектров люминесценции – полупроводниковый лазер с длиной волны 405 нм, или газовый лазер ЛГИ21 с длиной волны 337 нм. Спектрометр управляется компьютером, имеет простое и удобное программное обеспечение.

Основными блоками устройства являются оптическая система, фотоприемный модуль ПЗС-камеры и плата управления камерой и ввода информации в компьютер. В качестве фотоприемника используется ПЗС-линейка ILX-511 (Sony), состоящая из 2048 элементов с размерами 14×200 мкм. Режимы работы задаются программно, время накопления сигнала составляет от 10 мс до 50 с.

Диффузно рассеянное излучение от источника света поступает через входную щель корпуса в объектив коллиматора, где преобразуется в параллельный пучок света. Полученный пучок отражается поворотным зеркалом, проходит через кювету с исследуемым веществом или закрепленный пучок волокон, затем собирается камерным объективом и подается в фотоприемный модуль на ПЗС-линейку. Внутри корпуса спектрометра под плитой основания находится плата, посредством которой осуществляется управление камерой и ввод информации в компьютер.

Для аппроксимации данных, характеризующих спектры люминесценции растворов красителей, применяли метод наименьших квадратов, который позволяет достичь высокой точности аппроксимации, и Фурье-фильтрацию. Последняя широко применяется при спектральном анализе для очистки сигнала от шума и сглаживания спектра. Обработку данных осуществляли с использованием программ Statistica v.6.1 и Origin-Pro v.7.0.

#### 5 Результаты и их обсуждение

Степень (кратность) вытяжки волокна влияет на сорбцию модифицирующего вещества [7], [10]. Деформация волокон при вытяжке от 50 до 250% приводит к увеличению количества красителя, захваченного крейзами. По достижении степени вытяжки  $\varepsilon^* = 3,0 \div 3,5$  (т. е.  $\varepsilon = 200 \div 250$  %), когда начинается коллапс крейзов и переход от рыхлой структуры волокна к компактной, начинается обратный процесс – растворитель выдавливается из крейзов. Расстояния между фибриллами волокна в процессе вытяжки непрерывно уменьшаются и в конце концов оказываются соизмеримыми с размерами молекул красителя. В итоге происходит своеобразная ультрафильтрация раствора красителя на молекулярном уровне, в результате которой молекулы красителя захватываются структурой волокна, а в ванну отфильтровывается в основном чистый растворитель. Для получения полностью ориентированного образца степень вытяжки должна составлять 3,8÷4,5 [12]. Чем выше степень ориентации, тем меньше разница в длинах волокон, меньше напряженность молекулярных цепей в фибриллах и соответственно – выше прочность волокна [18, с. 123].

Таким образом, более интенсивное крейзообразование происходит при кратности вытяжки

$\varepsilon^*$  в пределах от 2 до 3. При кратности вытяжки  $\varepsilon^* < 2$  поверхность волокна захватывает недостаточное количество модифицирующего вещества, а при достижении кратности вытяжки  $\varepsilon^* \approx 3$  крейзы максимально заполняются модифицирующими частицами и адсорбция большего количества частиц невозможна.

Внешний вид волокон, прерывисто окрашенных люминесцентными красителями, показан на рисунке 5.1.

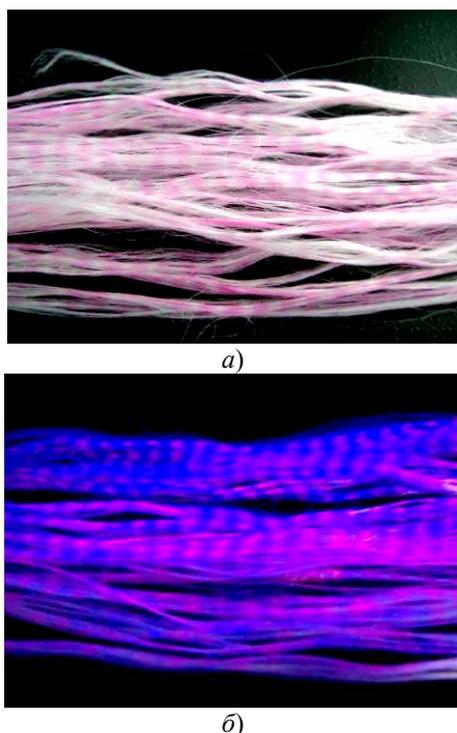


Рисунок 5.1 – Вид ПЭТ волокон, прерывисто окрашенных оксазином, в видимом свете (а) и в УФ излучении (б)

Способ и условия обработки волокон оказывают существенное влияние на структуру их поверхности. Структура поверхности модифицированных волокон показана на рисунках 5.2 и 5.3 на примере волокон, обработанных растворами люминесцентных красителей (родамина и феналемина). Гофрообразная структура поверхности характерна для всех модифицированных волокон. Крейзы обнаружены на поверхности волокон, обработанных родамином (рисунок 5.2), глубина крейзов составляет в среднем 104,6 нм, а ширина – 637,8 нм. Частицы модификатора, проникшие в крейзы, не позволили стенкам сомкнуться полностью. На волокнах, модифицированных феналемином (рисунок 5.3), заметны лишь следы сомкнувшихся крейзов. Это обусловлено меньшим размером молекул красителя, позволившим стенкам крейзов сомкнуться полностью.

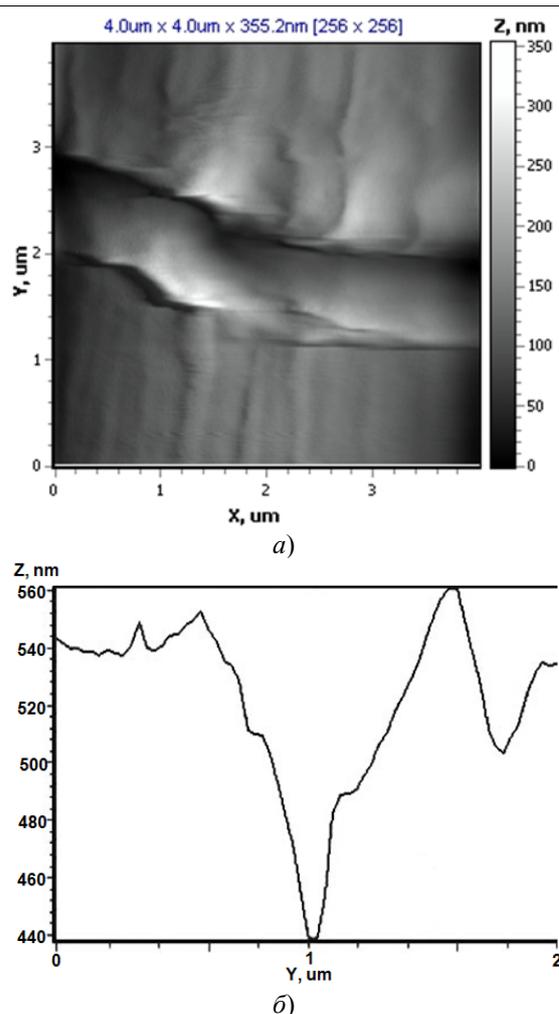


Рисунок 5.2 – АСМ-изображение топографии поверхности (а) и профиль крейза (б) ПЭТ волокна, модифицированного родамином

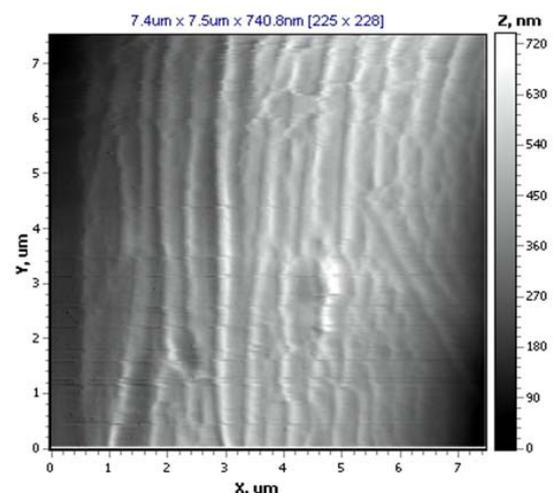


Рисунок 5.3 – АСМ-изображение топографии поверхности ПЭТ волокна, модифицированного феналемином

Для изучения влияния концентрации красителя в модифицирующей жидкости на интенсивность люминесценции изучали спектральные

характеристики растворов родамина при концентрации красителя  $0,05 \div 4$  г/л и модифицированных ими волокон. По мере увеличения концентрации красителя изменяется не только интенсивность люминесценции раствора, но и их спектральные характеристики (рисунок 5.4). Наиболее интенсивной люминесценцией обладает композиция, в которой концентрация родамина составляет  $0,1$  г/л (спектр 2). При дальнейшем повышении концентрации красителя начинает происходить концентрационное тушение, а максимум люминесценции смещается в длинноволновую область спектра. При концентрации красителя выше  $1$  г/л интенсивность люминесценции низкая и изменяется незначительно.

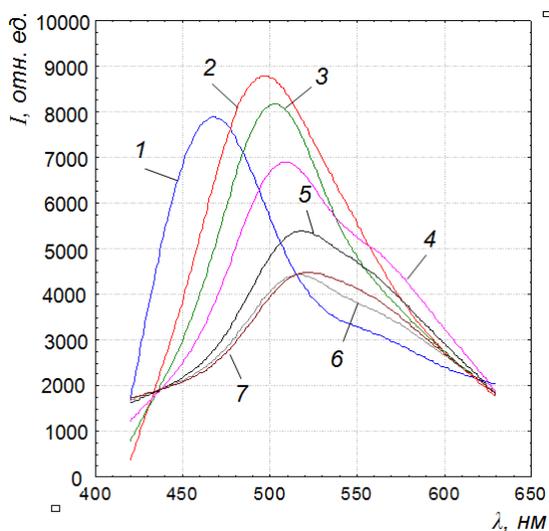


Рисунок 5.4 – Люминесценция растворов родамина в 2-пропаноле при концентрации красителя: 1 –  $0,05$  г/л; 2 –  $0,1$  г/л; 3 –  $0,2$  г/л; 4 –  $0,5$  г/л; 5 –  $1$  г/л; 6 –  $2$  г/л; 7 –  $4$  г/л

При модифицировании люминесцентными красителями с ростом концентрации красителя в растворе цвет люминесценции волокон изменяется от розового до красновато-оранжевого.

При одних и тех же концентрациях красителя в растворе спектры люминесценции окрашенных волокон (рисунок 5.5) заметно отличаются от спектров люминесценции растворов красителей (рисунок 5.4). Причинами различий между спектрами служат разные агрегатные состояния и коэффициенты светопреломления люминесцентных сред. Кроме того, различие между спектрами растворов красителей и люминесцентных волокон, по нашему мнению, обусловлено наличием собственной люминесценции исходного волокна. Можно предположить, что при обработке волокна раствором красителя происходит наложение полосы люминесценции красителя на длинноволновую край полосы люминесценции волокна. В связи с этим окрашенные волокна люминесцируют в более широкой полосе спектра, чем растворы красителя. При повышении

концентрации максимум люминесценции окрашенных волокон смещается из синей в красную область спектра. Максимальную интенсивность люминесценции имеют волокна, обработанные композицией, содержащей  $0,5$  г красителя на  $1$  л раствора изопропилового спирта.

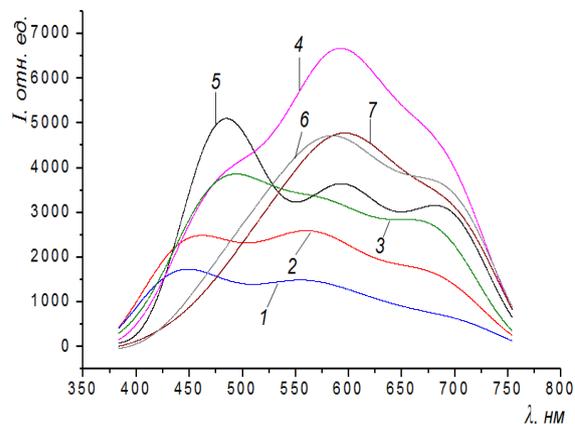


Рисунок 5.5 – Люминесценция волокон, обработанных растворами родамина в 2-пропаноле при концентрации красителя: 1 –  $0,05$  г/л; 2 –  $0,1$  г/л; 3 –  $0,2$  г/л; 4 –  $0,5$  г/л; 5 –  $1$  г/л; 6 –  $2$  г/л; 7 –  $4$  г/л

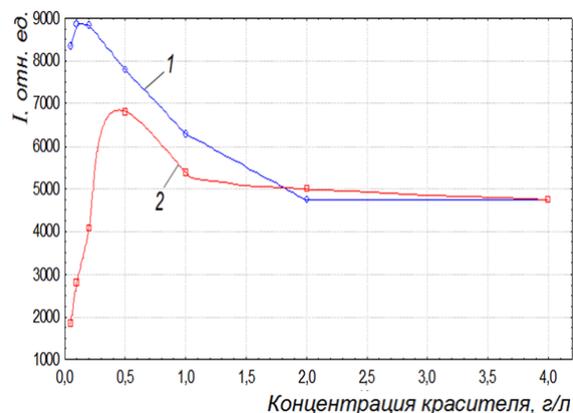


Рисунок 5.6 – Зависимость яркости люминесценции от концентрации красителя: 1 – в растворах; 2 – в окрашенных волокнах

Зависимость интенсивности люминесценции растворов красителей и обработанных ими волокон от концентрации красителя носит нелинейный характер (рисунок 5.6). Чем выше концентрация красителя в растворе, тем большее количество молекул красителя адсорбируется в поверхностном слое волокна (кривая 2). Концентрационное тушение люминесценции волокон начинает происходить при их обработке растворами с концентрацией красителя, превышающей  $0,5$  г/л.

Оптимальной концентрацией красителя в растворе для окрашивания волокон, исходя из данных рисунок 5.6, следует считать  $0,4 \div 0,5$  г красителя на  $1$  л раствора.

Спектры люминесценции волокон, модифицированных разными видами красителей, показаны на рисунке 5.7. Интенсивность люминесценции этих волокон повышается в ряду: феналемин → флуоресцеин → эозин → родамин → оксазин, тогда как интенсивность люминесценции использованных растворов растет в другом порядке: феналемин → флуоресцеин → оксазин → родамин → эозин. Можно предположить, что наложение спектров растворов красителя на спектр люминесценции полиэфирного волокна приводит к сдвигу максимумов люминесценции в красную область спектра, при этом полоса люминесценции расширяется.

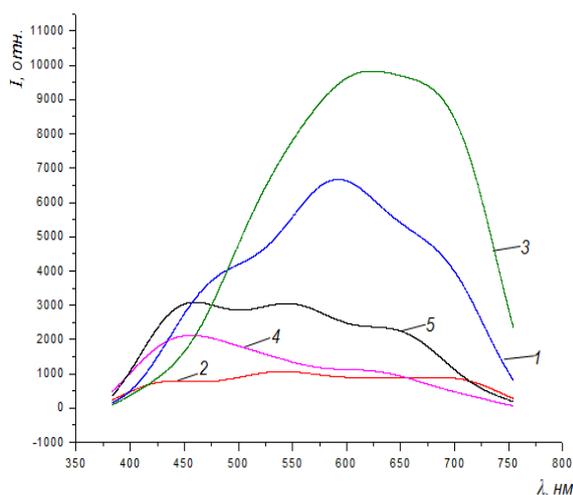


Рисунок 5.7 – Люминесценция волокон, обработанных растворами красителей в 2-пропанол при концентрации красителя 0,5 г/л: 1 – родамина; 2 – феналемина; 3 – оксазина; 4 – флуоресцеина; 5 – эозина

Волокна, обработанные оксазином и родамином, характеризуются одинаковым цветом и свечением в УФ свете, различны лишь оттенки розового цвета. Особенность волокон, обработанных флуоресцеином и эозином, состоит в том, что цвета этих волокон при дневном освещении и при облучении УФ лучами различаются. По нашему мнению, оба типа волокон можно применять для защиты документов от подделки совместно или в сочетании с другими типами защитных волокон, поскольку стандартные требования регламентируют необходимость введения в бумажную массу не менее двух разновидностей защитных волокон.

Волокна, модифицированные родамином (рисунок 5.7, кривая 1), имеют максимумы люминесценции в областях красного, фиолетового и синего диапазонов спектра, что обуславливает яркий оранжево-розовый цвет свечения.

Волокна, окрашенные феналемином (кривая 2), имеют наименьшую интенсивность свечения, причем сложно выделить четкие максимумы,

соответствующие какому-либо определенному участку спектра. В УФ свете они имеют слабую сиренево-розовую окраску.

Волокна, обработанные оксазином (кривая 3), имеют максимум люминесценции примерно в тех же областях диапазона, что и волокна, модифицированные родамином. Интенсивность люминесценции этих волокон наиболее высока по сравнению с прочими образцами, цвет свечения – красновато-розовый.

Краситель флуоресцеин (кривая 4) дает максимумы люминесценции в областях желтого и синего диапазонов спектра, что обуславливает желтовато-зеленый цвет свечения. Эозин (кривая 5) придает волокнам неяркий розовато-оранжевый цвет свечения в УФ лучах.

Из рассмотренных вариантов менее эффективны для защиты документов от подделки волокна, окрашенные феналемином, поскольку они отличаются невысокой интенсивностью люминесценции по сравнению с другими волокнами. Более надежную защиту документов обеспечат волокна, обработанные другими видами красителей, в особенности, оксазином и родамином, которые обеспечивают интенсивную люминесценцию волокна в УФ излучении.

### Заключение

1. Показано, что интенсивность и цвет свечения волокон существенно зависят от вида и концентрации красителя в модифицирующем растворе. Наибольшую интенсивность свечения ярко красным цветом среди всех видов исследованных волокон показали волокна с красителем оксазин. На спектре люминесценции они дают максимум интенсивности свечения в области длин волн 620÷700 нм, что соответствует красному свету. Волокна с другими исследованными красителями имеют более низкую интенсивность свечения, а соответствующие им максимумы интенсивности сдвинуты в область более коротких длин волн. Соответственно цвет их свечения – от оранжевого до зеленого.

2. Установлено, что концентрация красителя в модифицирующей жидкости влияет на интенсивность свечения волокон в УФ свете и даже (в некоторой степени) – на цвет свечения. На примере родамина показано, что наибольшей интенсивностью (яркостью) свечения обладают волокна, модифицированные раствором с содержанием красителя 0,5 г/л. Уменьшение концентрации красителя приводит, во-первых, к резкому снижению интенсивности свечения волокон и, во-вторых, к некоторому смещению максимума интенсивности на спектре в сторону меньших длин волн, т. е. от ярко красного до желтого и желто-зеленого. Увеличение концентрации красителя свыше 0,5 г/л практически не влияет на цвет свечения волокон, но несколько снижает его интенсивность.

3. Разработаны методика прерывистого модифицирования полиэфирных волокон в процессе ориентационной вытяжки и конструкция устройства для получения волокон с чередованием люминесцирующих окрашенных и неокрашенных участков заданной длины.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дубовик, С. Научное обоснование голографической защиты / С. Дубовик // Веды. – 2012. – 6 авг. – С. 2.

2. *Правонарушения в Республике Беларусь: статистический сборник* / Национальный статистический комитет Республики Беларусь. – Минск, 2012. – 170 с.

3. Кислухин, С. Защита официальных бумаг, бланков и документов от подделки в Республике Беларусь / С. Кислухин, Л. Корочкин // Банкаўскі веснік. – 2002. – № 6. – С. 36–40.

4. Коншин, А.А. Защита полиграфической продукции от фальсификации / А.А. Коншин. – М.: ООО «Синус», 1999. – 160 с.

5. Kramer, E.J. Fundamental processes of craze growth and fracture / E.J. Kramer, L.L. Berger // Adv. Polym. Sci. – 1990. – Vol. 91/92. – P. 1–68.

6. 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.

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

8. Волынский, А.Л. Эффект Ребиндера в полимерах / А.Л. Волынский // Природа. – 2006. – № 11. – С. 11–18.

9. Волынский, А.Л. Универсальный метод получения нанокомпозитов на полимерной основе / А.Л. Волынский, Л.М. Ярышева, Н.Ф. Бакеев // Наноисследования и разработки. – 2006. – Т. 2, № 3–4. – С. 11–18.

10. Использование крейзинга полимеров для создания антимикробных полиэфирных волокон / Н.С. Винидиктова [и др.] // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – Минск, сентябрь–октябрь 2009. – Т. 53, № 5. – С. 108–112.

11. Goldade, V.A. Modification of polyester fibers by bactericides using crazing mechanism / V.A. Goldade, L.S. Pinchuk, N.S. Vinidictova // Int. Polymer Processing. – 2010. – Vol. 25, № 3. – P. 199–204.

12. Крашение полиэфирных волокон с использованием метода крейзинга / А.П. Андропова

[и др.] // Химические волокна. – 2011. – № 1. – С. 71–74.

13. *Способ изготовления защитной нити*: пат. 2188268 RU, МПК D 21 Н 21/42, В 42 D 15/00, В 41 М 3/14 / Дзонг-Киу Ким, Йонг-Хван Парк; заявитель Корея Секьюрити Принтинг Энд Минтинг Корпорейшн. – № 2000124869/12; заявл. 26.02.99; опубл. 27.08.2002 // 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 Н 21/40, D 44 F 1/12 / Дзонг-Киу Ким, Йонг-Хван Парк; заявитель Корея Секьюрити Принтинг Энд Минтинг Корпорейшн. – № 2000124882/12; 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. *Окрашенное химическое многофиламентное волокно для защиты бумаги от подделки*: пат. 2217543 RU, МПК D 21 Н 21/40, D 21 Н 21/42, В 42 D 15/00, В 44 F 1/12 / А.Е.Микушев, М.П. Голомазова, С.Ю. Вязалов и др.; заявитель Объединение «Гознак». – № 2002122542/12; заявл. 22.08.02; опубл. 27.11.03 // 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.

16. *Технологии получения окрашенных химических волокон для защиты ценных бумаг* / Н.В. Кузьменкова [и др.] // Материалы, технологии, инструменты. – 2012. – Т. 17, № 1. – С. 83–87.

17. *Устройство для прерывистого окрашивания химических волокон*: заявка № а20111216 от 19.09.2011 г. на выдачу патента РБ на изобретение, МПК D06B 1/02, D06B 3/02 / Л.С. Пинчук, Н.В. Кузьменкова, В.А. Гольдаде [и др.]: заявитель ИММС НАН Беларуси. – Опубл. 30.04.2013 // Официальный бюллетень № 2, с. 21; www.belgospatent.org.by / Решение о выдаче патента на изобретение от 13.02.2014 г.

18. Перепелкин, К.Е. Структура и свойства волокон / К.Е. Перепелкин. – М.: Химия, 1985. – 208 с.

Поступила в редакцию 25.11.13.