

# Ocena efektów laserowego znakowania warstwy wierzchniej wyprasek z polipropylenu

Piotr Czyżewski<sup>1),\*)</sup>, Łukasz Skowroński<sup>2)</sup>, Dariusz Sykutera<sup>1)</sup>, Wojciech Rybarczyk<sup>3)</sup>, Mateusz Chorobiński<sup>2)</sup>, Marek Bieliński<sup>1)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2018.11.8](https://dx.doi.org/10.14314/polimery.2018.11.8)

**Streszczenie:** Oceniano wpływ zawartości absorbentu i zmiennych parametrów pracy lasera na efektywność znakowania laserowego powierzchni wyprasek z modyfikowanego polipropylenu. Określano odcień i nasycenie barwy oraz cechy geometryczne powierzchni naniesionych znaków graficznych za pomocą spektrofotometru optycznego i mikroskopu konfokalnego. Stwierdzono, że jakość znakowania w istotnym stopniu zależy od szerokości ścieżki wiązki promieniowania, częstotliwości impulsów i barwy powierzchni poddanej procesowi nanoszenia znaków graficznych oraz, że w zależności od barwy próbki dodatek do polipropylenu absorbentu promieniowania wpływa różnie na proces. Najlepsze efekty znakowania laserowego uzyskano w wypadku próbek białych z dużą zawartością modyfikatora.

**Słowa kluczowe:** znakowanie laserowe, dodatki, pomiar barwy, powierzchnia, mikroskopia konfokalna.

## Assessment of the effects of laser marking of surface layer of polypropylene moldings

**Abstract:** The influence of the modifier (absorbent) content and variable laser processing parameters on the effectiveness of laser marking of polypropylene moldings was evaluated. The hue and color saturation as well as geometrical features of the surface of the plotted graphical signs were determined using optical spectrophotometer and confocal microscope. It was found that the quality of marking was significantly affected by the width of the beam paths, the frequency of pulses and the color of the investigated surface. The effect of adding an absorbent to polypropylene depends on the color of the sample. The best results of laser marking were achieved for white samples with high modifier content.

**Keywords:** laser marking, additives, color measurement, surface, confocal microscopy.

Wykorzystywanie w przetwórstwie tworzyw polimerowych energii wiązki lasera było dotychczas związane głównie ze zgrzewaniem ultradźwiękowym. Znakowanie powierzchni wyrobów polimerowych stanowi stosunkowo nowy obszar zastosowań energii lasera [1]. Nanoszenie dowolnych znaków graficznych na powierzchni wyrobów polimerowych za pomocą wiązki lasera umożliwia nie tylko jednoznaczne ich oznakowanie, ale także niezawodną i szybką identyfikację.

<sup>1)</sup> Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, Wydział Inżynierii Mechanicznej, Zakład Inżynierii Materiałowej i Przetwórstwa Tworzyw, Al. Prof. Kaliskiego 7, 85-796 Bydgoszcz.

<sup>2)</sup> Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Matematyki i Fizyki, Al. Prof. Kaliskiego 7, 85-796 Bydgoszcz.

<sup>3)</sup> Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, Wydział Inżynierii Mechanicznej, Al. Prof. Kaliskiego 7, 85-796 Bydgoszcz.

\*) Adres do korespondencji; e-mail: [p.czyzewski@utp.edu.pl](mailto:p.czyzewski@utp.edu.pl)

Efekt znakowania laserowego ściśle wiąże się z właściwościami materiału, ze sposobem jego przetwarzania, a także z modyfikowaniem struktury i powierzchni wyrobu [2, 3]. Powierzchnie elementów z tworzyw o dużej chropowatości na ogół absorbują większą dawkę energii promieniowania, co jednak może prowadzić do uszkodzeń cieplnych warstwy wierzchniej. Powierzchnia gładka natomiast zapewnia obróbkę jednorodną, ale charakteryzuje się większym współczynnikiem odbicia promieniowania [2–4].

Podstawowym parametrem opisującym jakość oznakowania jest kontrast barw między oznakowaną i nieoznakowaną (będącą tłem) powierzchnią wyrobu. Kontrast ten nie zawsze uzyskuje się w wyniku samej zmiany barwy, ale także różnej dyfrakcji światła, związanej z odmienną strukturą geometryczną obszaru znakowanego i tła. Zmiana barwy następuje także w wyniku ablacji, zwęglenia oraz usunięcia warstwy polimeru [1, 5].

Znakowanie przy użyciu promieniowania laserowego polega na utrwaleniu w warstwie wierzchniej modyfikowanego wyrobu oznaczeń liczbowych, symboli, liter,

obrazów i kodów kreskowych [1, 2, 6]. Naniesione znaki graficzne są odporne na ścieranie i inne oddziaływania mechaniczne, a także na działanie wody lub wilgoci z powietrza [7, 8]. Potrzeba stosowania tego typu trwałych oznaczeń wynika m.in. z rozwoju technik monitorowania i automatyzacji produkcji, a także z konieczności pełnej identyfikacji wyrobów, umożliwiającej powiązanie jego cech użytkowych z parametrami procesowymi zastosowanymi do jego wyprodukowania.

Do aplikacji przemysłowych najczęściej wykorzystuje się lasery ekscymerowe Nd:YAG oraz półprzewodnikowe dużej mocy, które służą m.in. do modyfikowania warstwy wierzchniej materiałów metalowych [1, 2]. Lasery ekscymerowe są specjalnie projektowane do generowania fal w widmie ultrafioletowym o możliwie najmniejszej długości fali. Zasada jego działania polega na oddziaływaniu na wiązania chemiczne materiału, które pod wpływem promieniowania zostają rozerwane i następuje usunięcie materiału. Proces ten jest nazywany usunięciem na zimno [9]. Znane są również sposoby wytwarzania mikroelementów z wykorzystaniem lasera do uplastycznienia polimerów lub nadawania im określonej struktury geometrycznej [10–13].

Dobór odpowiedniej metody laserowego modyfikowania warstwy wierzchniej materiałów polimerowych zależy m.in. od: środowiska, w którym materiał jest poddawany promieniowaniu (np. próżnia, obecność innych gazów), rodzaju modyfikowanego materiału, celu dokonywanej modyfikacji (np. fotosieciowanie, metalizowanie, ablacja, fotopolimeryzacja, zmiana struktury geometrycznej), rodzaju stosowanego lasera (długość fali, natężenie generowanego promieniowania, tryb pracy) [1, 2]. W publikacjach [14, 15] opisano badania modyfikacji powierzchni poli(tereftalanu etylenu) (PET) i politetrafluoroetyleny (PTFE) w ekstremalnym ultrafiolecie (EUV) w obecności azotu, mające na celu zwiększenie chropowatości powierzchni i jej hydrofobowości do zastosowań mikrobiologicznych.

Dobór rodzaju lasera pod kątem uzyskania oczekiwanego efektu uwzględnia charakterystykę optyczną i cieplną modyfikowanego materiału, długość fali promieniowania generowanego przez laser, tryb pracy urządzenia laserowego i natężenie promieniowania.

Istotnym parametrem procesu modyfikowania laserowego jest również współczynnik absorpcji promieniowania UV materiału modyfikowanego, którego wartość w wypadku np. poli(tereftalanu etylenu) (PET) lub polistyrenu (PS) jest znacznie większy niż polietyleny (PE) lub polipropylenu (PP). Może to oznaczać, że niemożliwe będzie znakowanie materiałów, takich jak polipropylen lub polietylen bez dodatków polepszających absorpcję światła [6, 16, 17]. O podatności na działanie promieniowania laserowego materiałów polimerowych decydują rodzaje wiązań występujące w ich strukturze [1]. Przykładowo PET i PS absorbują ultrafioletowe promieniowanie laserowe głównie w warstwie wierzchniej o grubości do 1  $\mu\text{m}$ , podczas gdy w PE i PP absorpcja taka zachodzi w warstwach znacznie głębszych [18].

Energia wyzwalamana przez promieniowanie elektromagnetyczne musi być wystarczająca do zniszczenia wiązania w warstwie wierzchniej modyfikowanego materiału. Długość fali jest ściśle powiązana z energią fotonów i dlatego jest jednym z najważniejszych parametrów lasera. Na przykład laser  $\text{CO}_2$  działa w zakresie długich fal promieniowania (9–11  $\mu\text{m}$ ) i choć jest laserem dużej mocy, to fotony w wiązce jego promieniowania mają stosunkowo niewielką energię, która może być niewystarczająca do rozerwania wiązania chemicznego w polimerze i powodować jedynie termiczną dysocjację makrocząsteczek polimeru, prowadzącą do niepożądanych efektów [1]. Z kolei lasery ekscymerowe lub Nd:YAG działają w zakresie promieniowania UV dobrze absorbowanego przez większość materiałów polimerowych. Charakteryzuje je także krótki czas trwania impulsu. W efekcie jego oddziaływania inicjowane są reakcje fotochemiczne bez uszkodzeń cieplnych materiału [6].

Istnieje kilka sposobów wykonania znakowania laserowego, należy jednak wyróżnić dwie podstawowe metody: znakowanie polegające na odwzorowaniu przy użyciu maski i znakowanie określane mianem skanowania liniowego [1].

Na jakość znaków graficznych uzyskanych w wyniku znakowania laserowego mają wpływ dodatki, takie jak: napelniacze, wzmocnienia w postaci włókien szklanych i uniepalniacze, ale część z nich tylko w nieznacznym stopniu zmienia podatność powierzchni materiału na znakowanie laserowe [19]. Na rynku obserwuje się obecnie wyraźny wzrost podaży gotowych koncentratów nadających odpowiednią barwę wyrobu, a jednocześnie umożliwiających znakowanie jego warstwy wierzchniej za pomocą lasera. W skład koncentratów wchodzi cząstki o wymiarach rzędu  $10^{-6}$  m absorbujące promieniowanie i pod jego wpływem ulegające przemianom strukturalnym, czego konsekwencją jest zmiana koloru wyrobu w miejscu oddziaływania wiązki lasera [1, 20, 21]. Dodatki LMA – tzw. *laser marking additives* – zmieniają absorpcję promieniowania laserowego tworzyw polimerowych, poprawiają kontrast, a w wypadku poliolefin umożliwiają znakowanie laserowe. Napelniacze LMA zapewniają ponadto lepsze zdyspergowanie składników w osnowie polimerowej, wyostrzają krawędzie znaku, a także zapobiegają miejscowemu uszkodzeniu tworzywa polimerowego w wyniku niepożądanych efektów cieplnych [19, 20, 22, 23].

Na podstawie analizy wrażliwości polimerów na działanie lasera można stwierdzić, że zarówno poli(chlorek winylu) (PVC), jak i poliwęglan (PC) mogą być z łatwością znakowane bez używania dodatków LMA. W wypadku PC dodatki LMA mogą znacznie zwiększyć kontrast, ostrość brzegów i szybkość znakowania. Z kolei polimery styrenowe, takie jak: akrylonitryl-butadien-styren (ABS), polistyren (PS) i styren-akrylonitryl (SAN) nie mogą być znakowane bez udziału LMA, ponieważ mogą wystąpić defekty, np. efekt kropek. Poliolefiny i termoplastyczne elastomery również nie mogą być znakowane laserem Nd:YAG bez użycia dodatków LMA [6, 16].

Podczas znakowania laserowego tworzyw polimerowych występuje kilka różnych zjawisk, w tym część z nich jednocześnie [1]. Wymienić tu należy:

- spienianie, gdy użycie wiązki promieniowania laserowego inicjuje powstanie na powierzchni materiałów polimerowych pęcherzyków gazu, powodujących zmianę strukturalną, co jest obserwowane jako zmiana barwy w miejscu skanowania [8];

- ablację, polegającą na usuwaniu warstwy zewnętrznej materiału wielowarstwowego, w którym warstwy te istotnie różnią się barwą, co daje duży kontrast [8];

- odbarwianie, gdy wiązka lasera penetruje tworzywo i jest pochłaniana przez cząsteczki pigmentu. Pigmenty są modyfikowane chemicznie, powoduje to zmianę barwy materiału. Ponieważ wiązka lasera wnika w głąb materiału, powierzchnia tworzywa pozostaje niezmienną. Zmiana barwy następuje w pigmentcie i w materiale [8];

- grawerowanie laserowe, podczas którego wykorzystuje się krótkie, mocne impulsy lasera. Skupienie mocy jest tak duże, że materiał podstawowy lub warstwa zewnętrzna ulega stopieniu i odparowuje, bądź się rozpada. Głębokość grawerowania zależy od materiału, mocy lasera i czasu oddziaływania wiązki laserowej. W wyniku interakcji tlenu atmosferycznego ze stopionym materiałem często powstają tlenki, których kolor wpływa na jeszcze lepszą czytelność grawerowania [8].

Celem przeprowadzonych badań była ocena wpływu środków barwiących (biały i czarny) i zawartości modyfikatora (absorbentu) oraz parametrów pracy lasera na efektywność znakowania laserowego powierzchni wyprasek z polipropylenu, wyznaczaną na podstawie zmiany barwy (spektrofotometr optyczny) i stanu powierzchni (mikroskop konfokalny).

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

W badaniach zastosowano homopolimer polipropylenu Moplen HP548R (Bassel Orlen), przeznaczony do wtryskiwania, zawierający środki nukleujące oraz antystatyki. Badane tworzywo mieszano z dodatkiem 2 % mas. środków barwiących: koncentratu barwiącego pure black 4091 PE (czarny) i bieli tytanowej K70 (biały) (Lifocolor-Farbplast, Polska) oraz z absorbentem promieniowania w ilości 1, 2 oraz 3 % mas. W wypadku próbek o barwie białej zastosowano, zalecany do tego odcienia barwy, modyfikator (absorbent) Lifolas M 117009 UN, natomiast do próbek czarnych – Lifolas M SCHWARZ 113504 UN (Lifocolor, Niemcy).

### Przygotowanie próbek

Program badań obejmował przygotowanie 6 serii próbek:

- Seria I: Moplen HP548R + 2 % mas. bieli tytanowej K70 + 1 % mas. absorbentu promieniowania Lifolas M 117009 UN;

- Seria II: Moplen HP548R + 2 % mas. bieli tytanowej K70 + 2 % mas. absorbentu promieniowania Lifolas M 117009 UN;

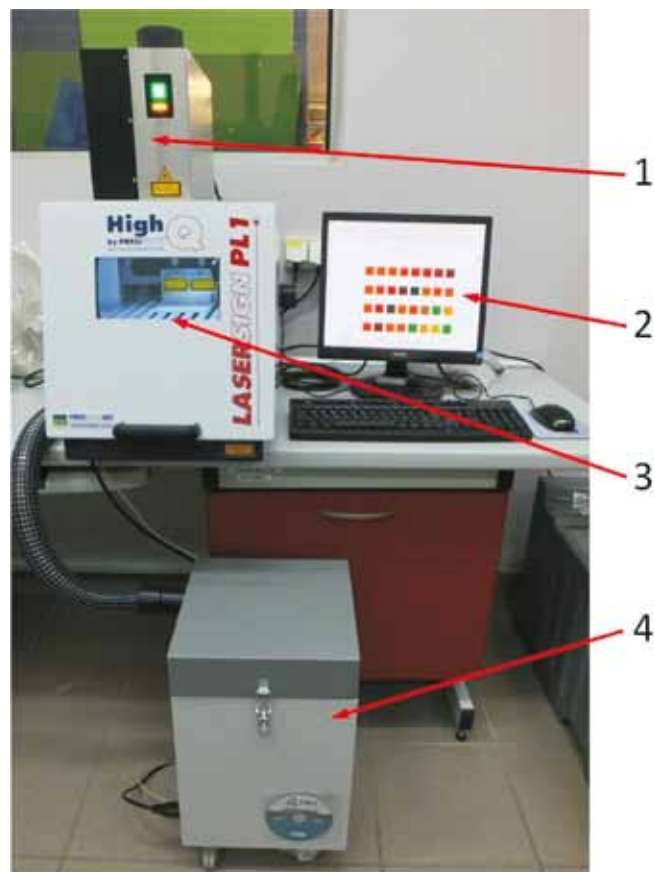
- Seria III: Moplen HP548R + 2 % mas. bieli tytanowej K70 + 3 % mas. absorbentu promieniowania Lifolas M 117009 UN;

- Seria IV: Moplen HP548R + 2 % mas. pure black 4091 PE + 1 % mas. absorbentu promieniowania Lifolas M SCHWARZ 113504 UN;

- Seria V: Moplen HP548R + 2 % mas. pure black 4091 PE + 2 % mas. absorbentu promieniowania Lifolas M SCHWARZ 113504 UN;

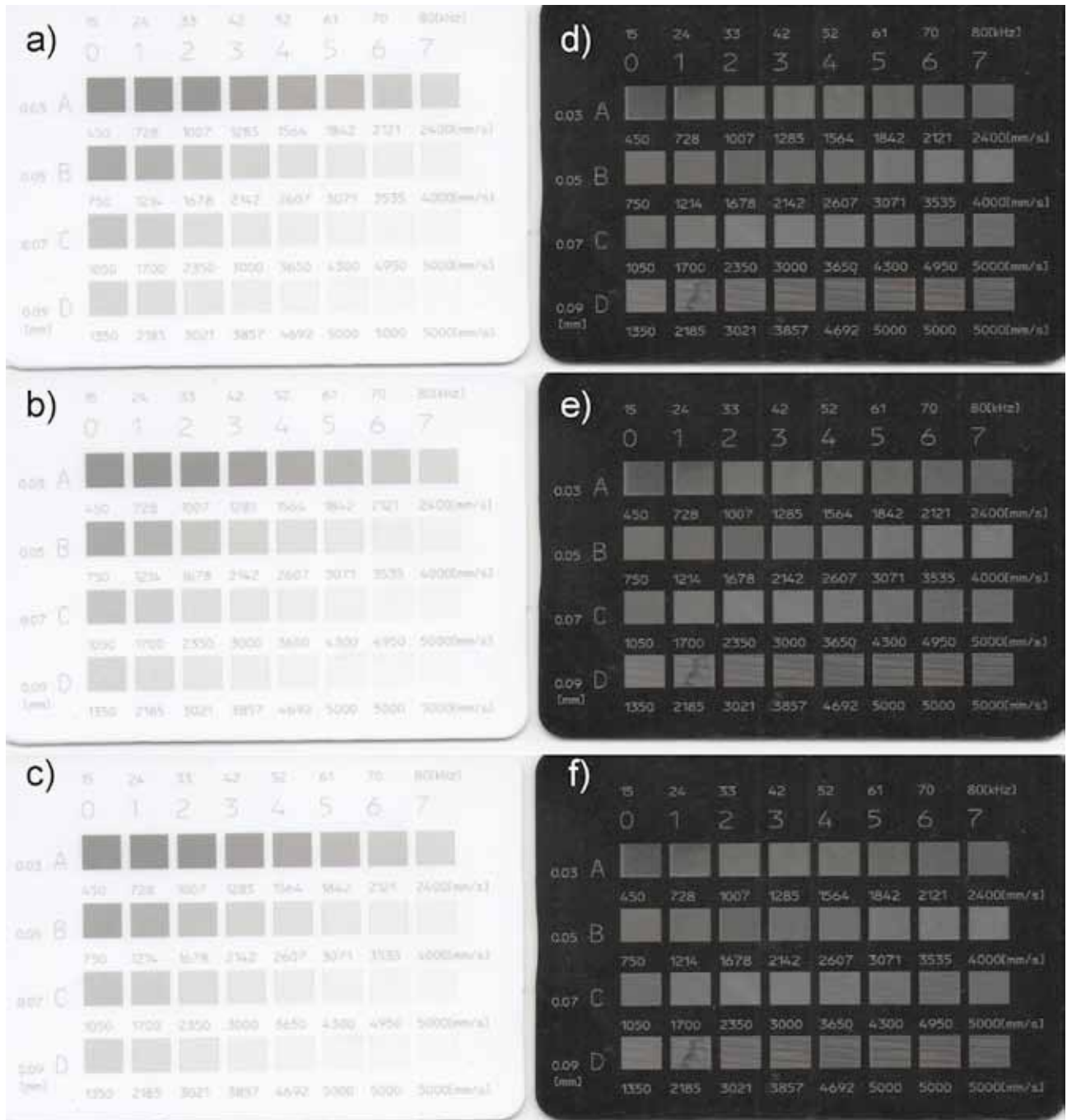
- Seria VI: Moplen HP548R + 2 % mas. pure black 4091 PE + 3 % mas. absorbentu promieniowania Lifolas M SCHWARZ 113504 UN.

Badania wykonano w laboratoriach Zakładu Inżynierii Materiałowej i Przetwórstwa Tworzyw Wydziału Inżynierii Mechanicznej oraz Instytutu Matematyki i Fizyki Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej na Uniwersytecie Technologiczno-Przyrodniczym w Bydgoszczy. Do wytworzenia próbek badawczych wykorzystano formę wtryskową z wkładką formującą w kształcie płytki o wymiarach 100 × 70 mm i gru-



Rys. 1. Stanowisko do znakowania laserowego wyposażone w moduł firmy Trumpf TruMark serii 1000: 1 – moduł roboczy z laserem, 2 – widok znakowanego obiektu, 3 – komora robocza, 4 – zespół pochłaniający pył

Fig. 1. Laser marking stand, equipped with Trumpf TruMark 1000 module: 1 – laser work unit, 2 – view of laser marked object, 3 – work chamber, 4 – dust catcher unit



Rys. 2. Wzorniki wykonane za pomocą znakowarki laserowej dla: a) serii I, b) serii II, c) serii III, d) serii IV, e) serii V, f) serii VI  
 Fig. 2. Patterns performed using laser marking machine for the following series of samples: a) series I, b) series II, c) series III, d) series IV, e) series V, f) series VI

bości 1 mm. Próbkę wtryskiwano za pomocą wtryskarki Battenfeld Plus 350. W celu uzyskania dobrej homogenizacji materiałów pomocniczych w całej masie próbki zastosowano wstępne mieszanie składników w układzie uplastyczniającym wylączarki W25 (Metalchem) i regranulację w linii do granulacji na zimno. Wyznaczono masę płytki uzyskanej metodą wtryskiwania z oryginalnego granulatu polipropylenu PP. Każda próbka o masie 700 g wymienionych wyżej serii zawierała polipropylen, odpowiedni rodzaj barwnika i przypisany do niego absorbent promieniowania.

W procesie wtryskiwania płytek zastosowano następujące parametry: temperatura w poszczególnych strefach układu uplastyczniającego – 200, 230, 230 °C, temperatura dyszy 230 °C, czas wtrysku 0,44 s, ciśnienie wtrysku 52 MPa, ciśnienie docisku 33 MPa, czas docisku 3 s, czas chłodzenia 10 s. Każdorazowo po zmianie przetwarzanej mieszaniny, o różnej zawartości procentowej dodatków i innej barwie, układ uplastyczniający wtryskarki czyszczono z zastosowaniem tworzywa bazowego Moplen HP548R.

Na powierzchniach przygotowanych próbek nanoszono znaki graficzne za pomocą znakowarki laserowej.

wej TruMark Station 1000 firmy Trumpf (seria 3000, Nd:YAG, 1064 nm), wyposażonej w oprogramowanie TruTropsMark (rys. 1).

W badaniach wstępnych znakowaniu poddano 6 próbek, po jednej z każdej serii. Wzorniki przedstawione na rys. 2 zawierają informacje o parametrach lasera wykorzystanych do znakowania danego pola oznaczanego w pionie od A do D i w poziomie od 0 do 7. Pola w kolejnych wierszach wytwarzano z zastosowaniem następujących szerokości ścieżki wiązki lasera: 0,03 mm (wiersz A), 0,05 mm (wiersz B), 0,07 mm (wiersz C), 0,09 mm (wiersz D). Natomiast kolumny odpowiadały różnej częstotliwości impulsów: 15 kHz (kolumna 0), 24 kHz (kolumna 1), 33 kHz (kolumna 2), 42 kHz (kolumna 3), 52 kHz (kolumna 4), 61 kHz (kolumna 5), 70 kHz (kolumna 6), 80 kHz (kolumna 7). Szybkość przemieszczania się wiązki lasera po powierzchni wypraski zwiększano od 450 mm/s do 5000 mm/s. W ten sposób przygotowano matrycę oznaczeń konkretnych pól graficznych uzyskanych podczas znakowania w określonych warunkach.

### Metody badań

Do właściwych pomiarów przygotowano wypraski, na których modyfikowano laserowo większe pole powierzchni niż pokazano na rys. 2 (20 × 30 mm), zgodnie z wcześniej podanymi parametrami. Każde z pól pomiarowych badano przy użyciu kolorymetru Ci6X (XRite), ustalając wcześniej wzorzec biały i czarny za pomocą płytek ceramicznych znajdujących się w wyposażeniu kolorymetru. Wykorzystano domyślną przestrzeń barw o nazwie CIELab [24, 25], w ramach której wyznaczono parametry każdego z pól pomiarowych  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ . Do oceny stanu powierzchni poddanej działaniu lasera użyto mikroskopu konfokalnego Lext OLS 4000 (Olympus) z obiektywami 5×, 20×, 100× odpowiadającymi obrazowanemu obszarom o wymiarach odpowiednio: 2575 × 2575 μm, 645 × 645 μm i 129 × 129 μm. Przedstawiono przykładowe obrazy umożliwiające ocenę różnicy efektu znakowania, wynikającej z zastosowanych barwników, a także dodatków modyfikujących. Pomiar każdego pola wykonano pięciokrotnie. Otrzymano wartość parametrów  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  opisujących barwę w przestrzeni CIELab. Wyniki podzielono na dwie grupy: próbki barwione na biało i próbki barwione na czarno. W grupie próbek barwionych na biało dążono do uzyskania znaku o barwie ciemnej, natomiast próbki czarne miały być oznakowane barwą jasną. Jasność barwy wyraża parametr  $L^*$ , w przedziale wartości 0–100. Zero oznacza barwę czarną, a 100 – białą.

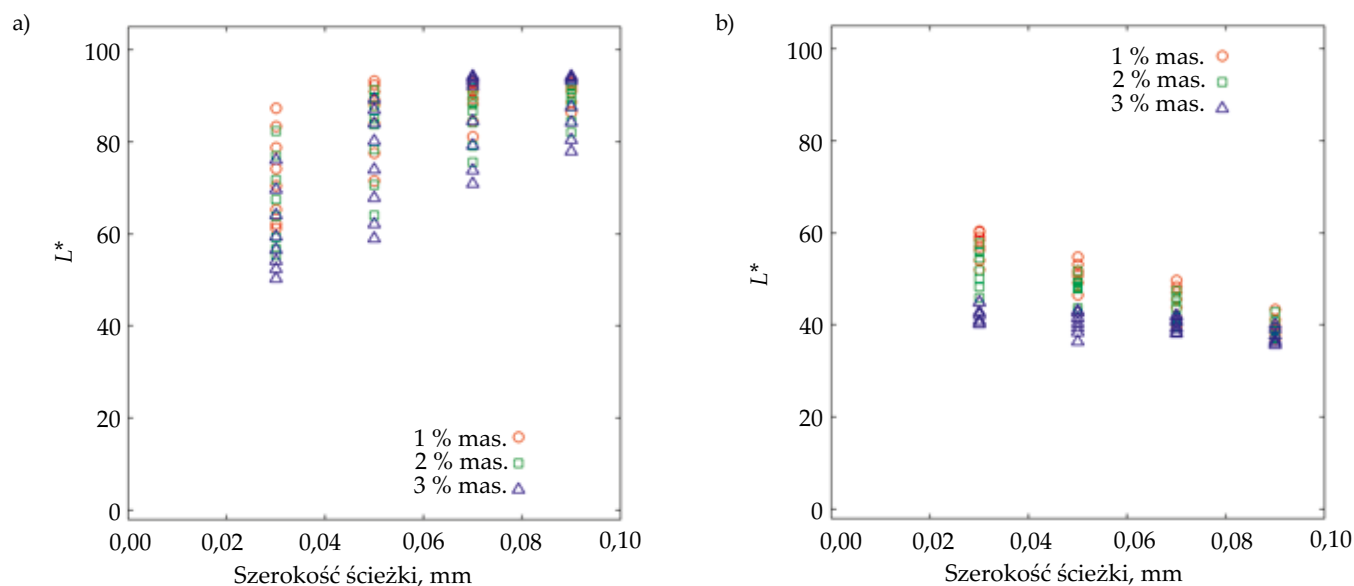
Parametry  $a^*$  i  $b^*$  oznaczają odchylenie w kierunku kolorów, odpowiednio: zielony (ujemne wartości) – czerwony (dodatnie wartości) i niebieski (ujemne wartości) – żółty (dodatnie wartości). Wartości  $|a^*|$  i  $|b^*|$  badanych próbek nie przekraczały 4,56 (seria próbek białych) i 12,16 (seria próbek czarnych). Ze względu na charakter badań (otrzymywanie odpowiedniego kontrastu w ska-

li szarości) w pracy nie przedstawiono szczegółowych analiz zmian parametrów  $a^*$  i  $b^*$  w zależności od warunków procesowych, a otrzymane wartości  $a^*$  i  $b^*$  świadczą o słuszności takiego postępowania.

### WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Można zauważyć (rys. 2), że wraz ze zwiększającą się szerokością ścieżki, częstotliwością impulsu oraz szybkością znakowania stopień modyfikacji powierzchni na poszczególnych polach pomiarowych jest coraz mniejszy. Na próbkach białych znakowanie ma jaśniejszy odcień barwy, natomiast na próbkach czarnych ciemniejszy jest odcień jasny. W wypadku próbek białych dążono do uzyskania jak najciemniejszego pola znaku graficznego na jasnej powierzchni próbki, charakteryzującego się małą wartością parametru  $L^*$ . W ramach pól z wybraną zawartością modyfikatora można zauważyć, że wartość  $L^*$  zwiększa się wraz z częstotliwością impulsu oraz szerokością ścieżki. Generalnie, mniejsze wartości  $L^*$  otrzymano w wypadku próbki o większej zawartości absorbentu promieniowania Lifolas M 117009 UN. Minimalną wartość  $L^* \approx 50$  wykazywała próbka zawierająca 3 % mas. modyfikatora poddana działaniu wiązki lasera o szerokości ścieżki 0,03 mm, częstotliwości 15 kHz, przy najmniejszej szybkości skanowania 450 mm/s. Natomiast największe wartości  $L^* > 90$  uzyskano wówczas, gdy zastosowano maksymalne wartości parametrów procesowych (częstotliwość impulsu 80 kHz, szerokość ścieżki 0,09 mm, szybkość skanowania 5000 mm/s), co znalazło swoje odzwierciedlenie w obrazie warstwy wierzchniej, niewiele różniącym się od obrazu powierzchni tła próbki.

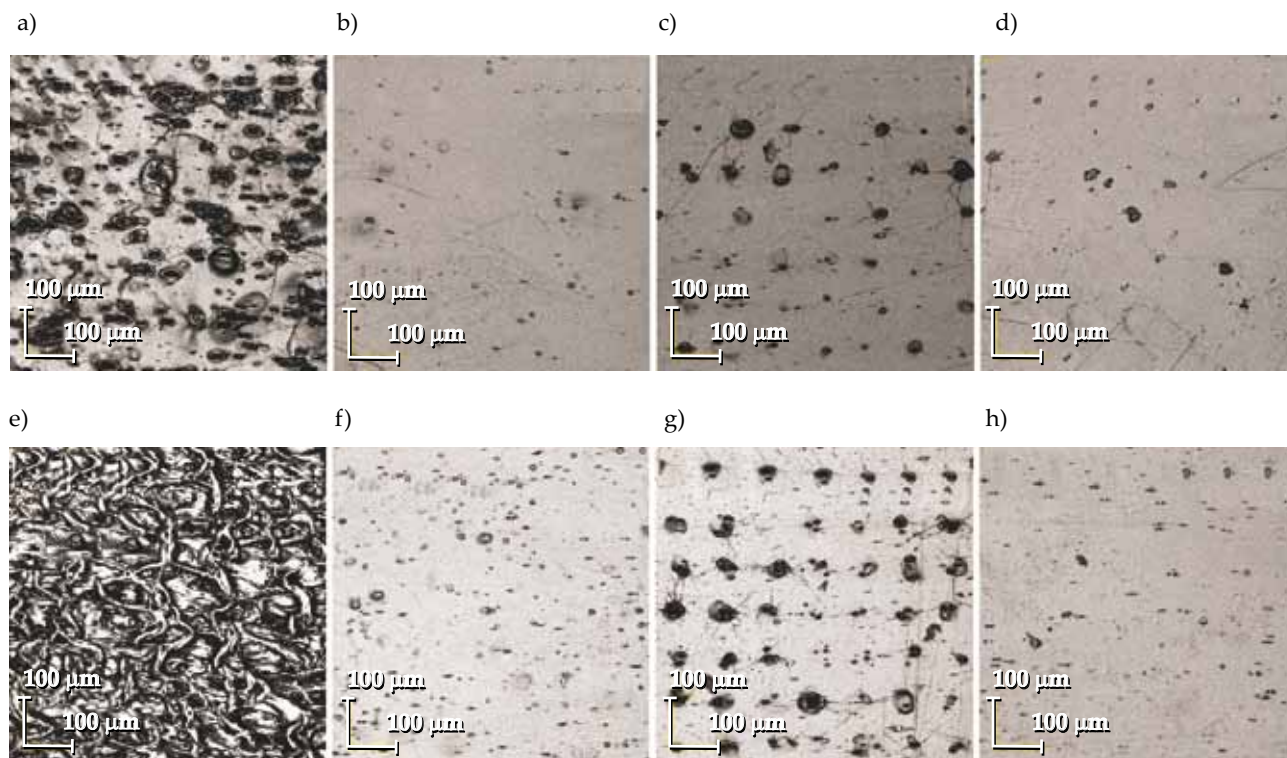
W wypadku próbek czarnych dążono do otrzymania jak najjaśniejszego pola naniesionego laserowo znaku graficznego, o możliwie dużej wartości parametru  $L^*$ . W ramach analizowanych pól próbek z wybraną zawartością modyfikatora można zauważyć, że wartości  $L^*$  zmniejszają się wraz z częstotliwością impulsu oraz szerokością ścieżki. Zaobserwowano, że większa zawartość absorbentu promieniowania (Lifolas M SCHWARZ 113504 UN) w próbkach czarnych w istotnym stopniu wpłynęła na zmniejszenie wartości  $L^*$ , a dalsze zwiększanie jego stężenia nie poprawia podatności materiału na absorpcję promieniowania. Minimalne wartości  $L^*$  pól z szerokością ścieżki 0,03 mm wynoszą ok. 40 i rosną do wartości 55–60 przy zmniejszaniu stężenia modyfikatora od 3 % mas. do 1 % mas. Minimalną wartość  $L^* \approx 36$  uzyskano w odniesieniu do próbki z 3 % mas. zawartością modyfikatora oraz w warunkach największych wartości parametrów procesowych laserowego znakowania próbek, tj. szerokości ścieżki 0,09 mm oraz częstotliwości 80 kHz. W tym wypadku głowica laserowa poruszała się z największą szybkością, wynoszącą 5000 mm/s. Największe wartości  $L^* > 55$  (najaśniejsze pola) uzyskano przy stosunkowo niewielkiej szybkości skanowania ( $\leq 1564$  mm/s) i małej szerokości ścieżki (0,03 mm). Podatność na znakowanie w istotnym stopniu zależy od



Rys. 3. Wartość parametru  $L^*$  próbek: a) białych, b) czarnych, wytworzonych z różną zawartością dodatku modyfikującego  
 Fig. 3. Value of the parameter  $L^*$  for: a) white, b) black samples, created with various concentrations of the modifying additive

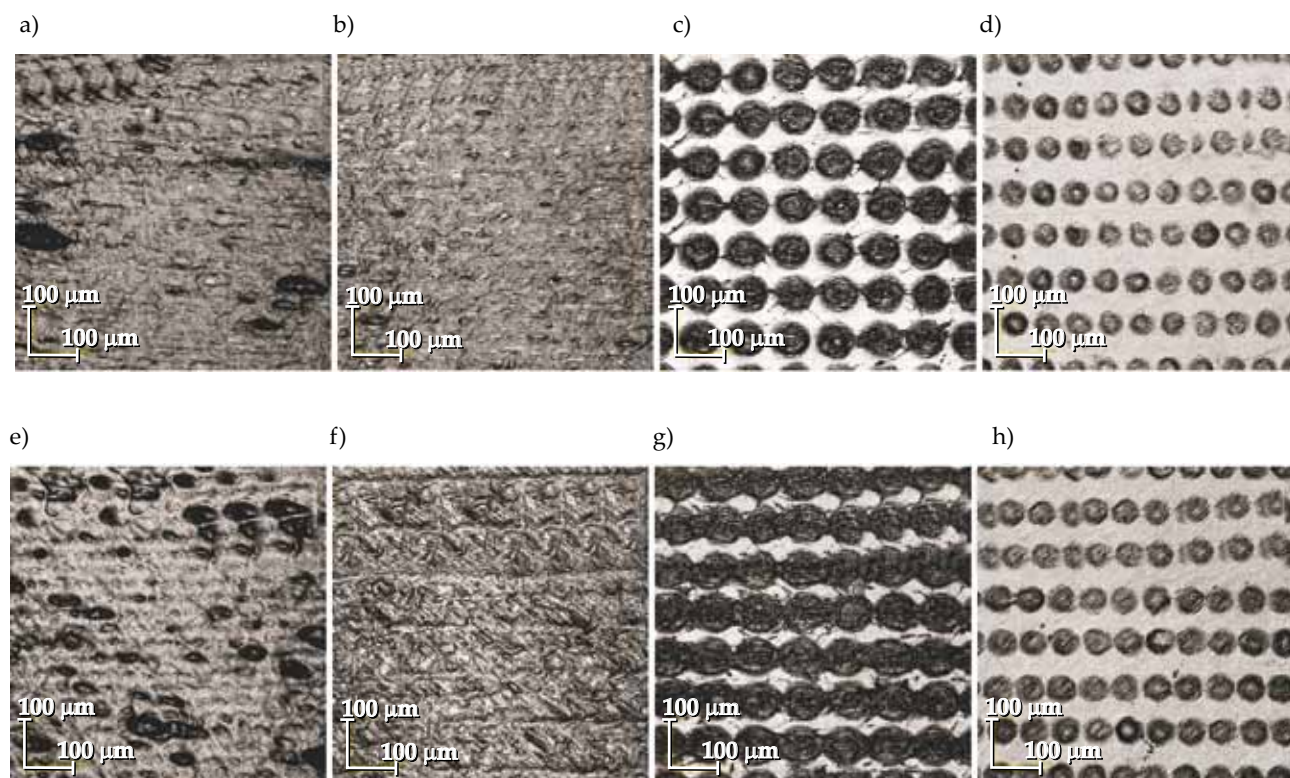
zastosowanych parametrów procesowych w trakcie laserowej modyfikacji warstwy wierzchniej próbek oraz od zawartości modyfikatora. Ogólną tendencję zmian wartości  $L^*$  w odniesieniu do próbek białych i czarnych przedstawia rys. 3, na którym każdy ze znaczników odpowiada jednemu polu pomiarowemu. Można zauwa-

żyć, że wraz ze zwiększającą się szerokością ścieżki wartość parametru  $L^*$  w grupie próbek białych rośnie, a w grupie próbek czarnych maleje. Zmienność parametru  $L^*$  w wypadku próbek białych zawiera się w przedziale 80–90, natomiast próbek czarnych w przedziale 35–45. Jedną z przyczyn obserwowanych zmian jest modyfika-



Rys. 4. Obrazy powierzchni próbek białych, pół: a) A0, b) A7, c) D0, d) D7, stężenie dodatku modyfikującego 1 % mas., oraz pół: e) A0, f) A7, g) D0, h) D7, stężenie dodatku modyfikującego 3 % mas.; powiększenie 20× (pokazane obrazy odpowiadają powierzchni 645 × 645 μm)

Fig. 4. Images of the white sample surfaces for: a) A0, b) A7, c) D0, d) D7 fields prepared with 1% by weight modifying additive and for: e) A0, f) A7, g) D0, h) D7 fields prepared with 3% by weight modifying additive; magnification 20× (all images correspond to the surface 645 × 645 μm)



Rys. 5. Obrazy powierzchni próbek czarnych, pół: a) A0, b) A7, c) D0, d) D7, stężenie dodatku modyfikującego 1 % mas., oraz pół: e) A0, f) A7, g) D0, h) D7, stężenie dodatku modyfikującego 3 % mas., powiększenie 20× (pokazane obrazy odpowiadają powierzchni 645 × 645 μm)

Fig. 5. Images of the black sample surfaces for: a) A0, b) A7, c) D0, d) D7 fields prepared with 1 % by weight modifying additive and for: e) A0, f) A7, g) D0, h) D7 fields prepared with 3 % by weight modifying additive; magnification 20× (all images correspond to the surface 645 × 645 μm)

cja struktury geometrycznej powierzchni pod wpływem działania promieniowania laserowego. W celu dokładniejszego określenia topografii powierzchni próbek po ich laserowej modyfikacji, wykonano pomiary z zastosowaniem optycznego mikroskopu konfokalnego. Na rys. 4 i 5 przedstawiono obrazy powierzchni próbek pół A0, A7, D0, D7 w odniesieniu do różnego stężenia dodatku modyfikatora.

W wypadku próbek białych można zauważyć, że większa zawartość dodatku modyfikującego (3 % mas.) wyraźnie wpłynęła na topografię powierzchni w porównaniu z topografią próbek zawierających 1 % mas. absorbentu. W warunkach małej szerokości ścieżki dany obszar był modyfikowany kilkakrotnie, w wyniku kolejnych przejść wiązki laserowej (rys. 4a i 4e). W odniesieniu do większej szerokości ścieżki można zaobserwować odseparowane od siebie modyfikowane miejsca na próbce (rys. 4c i 4e). Obszary te nie są jednakowe i powtarzalne (kształt i wielkość), co może być spowodowane m.in. niejednorodnym wymieszaniem absorbentu w osnowie polipropylenowej. Zmianę wartości parametru  $L^*$  wraz ze zmniejszaniem szybkości skanowania, częstotliwości impulsu oraz szerokości ścieżki można więc przypisać modyfikacji geometrii powierzchni badanych próbek związanej z różną podatnością na znakowanie PP, zawierającego różne ilości zastosowanych

pigmentów i środków modyfikujących. Wyjaśnienie roli samych pigmentów i ewentualnej synergii ze środkami modyfikującymi wymaga jednak przeprowadzenia badań uzupełniających. Nie analizowano zmian chemicznych zachodzących w materiale na skutek obróbki laserowej. Miejscowe zaczerwienie materiału mogło być spowodowane obecnością zarówno produktów rozkładu materiału polimerowego, jak i zastosowanych materiałów pomocniczych.

W wypadku próbek czarnych (rys. 5) zauważyć można większą jednorodność geometryczną, poszczególne obszary modyfikowanych pół są do siebie podobne. W odniesieniu do najmniejszej zastosowanej szerokości ścieżki (0,03 mm), ze względu na kilkakrotną modyfikację laserową nakładających się na siebie fragmentów powierzchni próbki, pola pomiarowe wykazują w miarę równomierny odcień szarości (rys. 5a, 5b, 5e i 5f). W odniesieniu do największej zastosowanej szerokości ścieżki (0,09 mm) można zaobserwować odseparowane od siebie fragmenty pół pomiarowych (rys. 5c, 5d, 5g i 5h) o znacznie większej jednorodności (powtarzalności) niż w wypadku próbek białych (rys. 4c i 4g). Stwierdzono, że w polach próbek z większą zawartością absorbentu (3 % mas.) modyfikowane obszary są większe niż w polach próbek z mniejszą zawartością modyfikatora (1 % mas.), co wskazuje na ich większą podatność na absorpcję promieniowania (rys. 5g i 5h).

Zależność ta wynika z większego udziału materiału modyfikującego w objętości próbki i potwierdza istotną w wypadku próbek czarnych rolę modyfikatora w uzyskiwaniu większej efektywności znakowania (większej wartości  $L^*$ ). Stwierdzono również, że zwiększanie się wartości  $L^*$  w odniesieniu do próbek białych i zmniejszanie – próbek czarnych można powiązać zarówno z procentowym udziałem modyfikatorów, jak i ze wzrostem szybkości skanowania, odległością między ścieżkami i częstotliwością impulsu. Czynniki te mają wpływ na wielkość obszarów próbki, które zostały zmodyfikowane laserowo.

### PODSUMOWANIE

Uzyskane wyniki wskazują, że zwiększenie zawartości dodatku w próbce skutkuje lepszą jakością znakowania jej warstwy wierzchniej w wypadku znakowania barwą ciemną polipropylenowych próbek białych, natomiast w wypadku czarnych próbek z PP efekt jest odwrotny.

Efekt znakowania był lepszy w warunkach większego skupienia wiązki laserowej na powierzchni. Efekty wizualne, bliskie założonych, uzyskiwano także w warunkach małych prędkości znakowania.

Zjawiska wywołane przez zaabsorbowane przez próbkę promieniowanie nie ograniczały się jedynie do zmiany barwy tworzywa. Zauważalne były również zmiany w strukturze powierzchni znakowanego wyrobu. Należy więc kontynuować badania w celu oceny zachodzących zjawisk fizykochemicznych, a także postrzegania barwy znakowanej powierzchni elementów z tworzyw polimerowych jako konsekwencji zmian na poziomie wiązań chemicznych oraz ablacji prowadzących do modyfikacji struktury geometrycznej.

### LITERATURA

- [1] Rytlewski P.: „Studium laserowego i plazmowego modyfikowania warstwy wierzchniej materiałów polimerowych”, Wydawnictwo UKW, Bydgoszcz 2015.
- [2] Antończak A.J.: „Wybrane zagadnienia z laserowej modyfikacji materiałów”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2014.
- [3] Żenkiewicz M., Rytlewski P., Malinowski R.: *Polimery* **2011**, 56, 185.
- [4] Bociąga E., Palutkiewicz P.: *Polimery* **2012**, 54, 38.
- [5] Wiśniewski M., Sionkowska A., Kaczmarek H. i in.: *Polimery* **2007**, 52, 259.
- [6] Żenkiewicz M., Rytlewski P., Tracz A. i in.: *Polimery* **2009**, 54, 639.
- [7] Rytlewski P., Żenkiewicz M.: *Polimery* **2007**, 52, 243.
- [8] Rytlewski P., Żenkiewicz M.: *Polimery* **2007**, 52, 403.
- [9] Rytlewski P., Żenkiewicz M.: *Polimery* **2007**, 52, 634.
- [10] Tan W.S., Zhou J.Z., Huang S. i in.: *Polimery* **2015**, 60, 192.  
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.192>
- [11] Antończak A.J., Stępek B.D., Abramski K.M.: *Proceedings of SPIE* **2016**, 9736, 973 609-1.  
<http://dx.doi.org/10.1117/12.2218531>
- [12] Stępek B., Antończak A.J., Bartkowiak-Jowska M. i in.: *Archives of Civil and Mechanical Engineering* **2014**, 14, 317.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.acme.2013.08.005>
- [13] Stępek B., Antończak A.J., Abramski K.M.: *Photonics Letters of Poland* **2016**, 8, 116.  
<http://dx.doi.org/10.4302/plp.2016.4.09>
- [14] Ahad I.U., Fiedorowicz H., Budner B. i in.: *Acta Physica Polonica A* **2016**, 129, 241.  
<http://dx.doi.org/10.12693/APhysPolA.129.241>
- [15] Ahad I.U., Bartnik A., Fiedorowicz H. i in.: *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **2014**, 102, 3298.  
<http://dx.doi.org/10.1002/jbm.a.34958>
- [16] Moraczewski K.: *Polimery* **2017**, 62, 750.  
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2017.750>
- [17] Bociąga E., Trzaskalska M.: *Przetwórstwo tworzyw* **2016**, 22, 183.
- [18] Pączkowski J.: „Fotochemia polimerów: Teoria i zastosowanie”, Wydawnictwo UMK, Toruń 2003.
- [19] <http://www.systemy-laserowe.pl/przewodnik-po-znakowaniu.html> (data dostępu 09.01.2018 r.)
- [20] Kremer J., Hahn W.: „Einfarben von Kunststoffen mit Masterbatch”, Vogel Buchverlag, Wurzburg 2001.
- [21] Lapresa G.: „Industrielle Kunststoff Coloristik”, Carl Hanser Verlag, Munchen, Wien 1998.
- [22] „Laser Marking – Masterbatch. Lifocolor Masterbatch&Compounds”, [www.lifocolor.com](http://www.lifocolor.com) (data dostępu 09.01.2018 r.)
- [23] <http://www.palico.eu/dzialanie-lasera-na-powierzchnie> (data dostępu 09.01.2018 r.)
- [24] CIE Standard15: 2004, Colorimetry, Technical Report 3rd Ed., Vienna 2004, ISBN 3901906339.
- [25] ASTM Method E308, Standard Practice for Computing the Colors of Objects by Using the CIE System, American Society of Testing and Methods, 2001.

Otrzymano 11 I 2018 r.