

А.Г. Григорьянц, М.А. Мельникова

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ МАРКИРОВКИ
ПРОЗРАЧНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ**

Обоснована возможность применения лазеров для маркировки полиэтиленовых пленок, используемых для упаковки большинства товаров, что позволит защитить товар от подделок.

E-mail: mawylka@list.ru

Ключевые слова: защита от подделок, полиэтилен, лазер, лазерная обработка полиэтилена.

Разнообразие товаров может вводить в заблуждение потребителей, поскольку невозможно установить подлинность всей продукции, представленной на рынке. Использование в повседневной жизни подделок «по незнанию» может приводить к крайне негативным последствиям. Контрафактные товары с воплощенными объектами патентного права не столь распространены и не столь заметны, как иные товары. Такое положение дел стало причиной внедрения особых способов защиты, которые специально подбираются для каждого конкретного изделия и условий эксплуатации.

Одним из перспективных способов защиты прав правообладателя является нанесение специальных логотипов — маркировки изделий [1]. Для этого может применяться как маркировка простыми физическими методами, так и нанесение кодированных меток. Разнообразие продукции, требующей защиты весьма велико: от документов до фармацевтических препаратов.

Наиболее эффективный способ защиты — совмещение технологий шифрования и физической записи информации на товары. Важная особенность — невозможность визуального обнаружения таких меток (считывание доступно только с помощью специальных технических средств).

Среди наиболее используемых материалов можно отметить полимерные материалы. Применение маркировки позволяет защищать потребителей от поддельной продукции. Как правило, маркировка содержит информацию о сроке изготовления и номере изделия. Однако в настоящее время методов маркировки, используемых для нанесения меток на стекла и полимеры, не достаточно, поэтому необходима новая технология, которая бы удовлетворяла современным требованиям.

Маркировка лазером применяется для микрообработки материалов [2]. Развитие лазерных технологий определяется уменьшением стоимости оборудования, комбинированием возможностей применения, изменением и подбором параметров лазера под конкретный ма-

териал. Механизм лазерной маркировки можно подразделить на лазерную модификацию материала и его удаление. В связи с этим лазерные технологии являются наиболее распространенными технологиями для нанесения маркировки практически на любом материале. С учетом применения лазерной обработки на конечном этапе производства деталей стало возможным сократить экономические потери на нанесение фирменных логотипов. Такой процесс состоит из одной операции и не требует никаких дополнительных операций.

Лазерные технологии достаточно часто используют во всех способах нанесения маркировки. Однако постоянно возникающие требования к качеству наносимых меток, их скрытости и пространственному положению вынуждают разрабатывать новые технологии и установки, которые смогут удовлетворять поставленным требованиям. Полиэтилен, как наиболее распространенный материал среди полимеров, используемый для упаковки огромного количества продукции, определяет важность его маркировки и возможности идентификации качественной продукции. Для этого в основном применяют видимые типы маркировки, например, с помощью карбонизации, дегидратации, вспенивания, абляции и т. д., при этом их использование не всегда уместно. Поэтому переходят к невидимым меткам, которые могут создаваться различными методами с помощью лазера. В действительности такие метки позволяют увидеть доказательства подлинности изделия в любых условиях его изучения ввиду видимости изображения метки. Для увеличения защиты следует применять технологии нанесения маркировки, которые могут быть идентифицированы только при особых условиях (специальная подсветка и т. д.). Таким образом, в настоящее время возникла задача разработки способа нанесения изображения в прозрачных диэлектриках с возможностью его идентификации в определенных условиях.

Наряду с созданием продукции с зашифрованной информацией необходимо помнить о важности считывания и распознавания получаемых шифров. Система считывания должна быть удобна и практична, а также иметь возможность легкого воссоздания для удобства использования потребителями.

Применение полиэтилена в виде пленок наиболее распространено в качестве тепличных и термоусадочных пленок, пленок для производства фасовочных пакетов, марок линейного полиэтилена и т. д. Ранее для маркировки полимерных материалов применялось рентгеновское излучение, α -лучи, γ -излучение, электронное облучение и т. д. Указанные процессы основаны на изменении структуры полимера с помощью некоторого изменения положения углерода в строении молекулы.

Всем светопрозрачным материалам при их идеальной высококогерентной микроструктуре и абсолютном отсутствии примесей присуще собственное фундаментальное светопоглощение. При поглощении света в ультрафиолетовой (УФ) и видимой части спектра элек-

тромагнитных волн происходит возбуждение электронных оболочек молекул. Поглощение сопровождается переходом молекулы из состояния с меньшей энергией в состояние с большей энергией. Энергия возбуждения электронной оболочки молекулы на несколько порядков превосходит энергию возбуждения ее колебаний.

При взаимодействии полимерных молекул со световыми потоками происходит поглощение фотонов, что провоцирует развитие фотохимических превращений. Фото- и фотохимическая деструкция полимеров протекает по механизму, близкому к хорошо изученному радикальному механизму окисления углеводов.

Спектр длин волн поглощения для полимеров лежит в диапазоне значений около 300 нм [3]. У каждого конкретного полимера при воздействии лазером будут свои характерные особенности и преобразования. Так, в работе [4] приведены общие параметры для различных полимеров. В видимом диапазоне большинство полимеров имеют низкий коэффициент поглощения. В ближнем инфракрасном (ИК) спектре (1 000...2 500 нм) коэффициент поглощения полимеров возрастает. Для многих полимеров при 1 667 нм наступает пик поглощения для ИК-области.

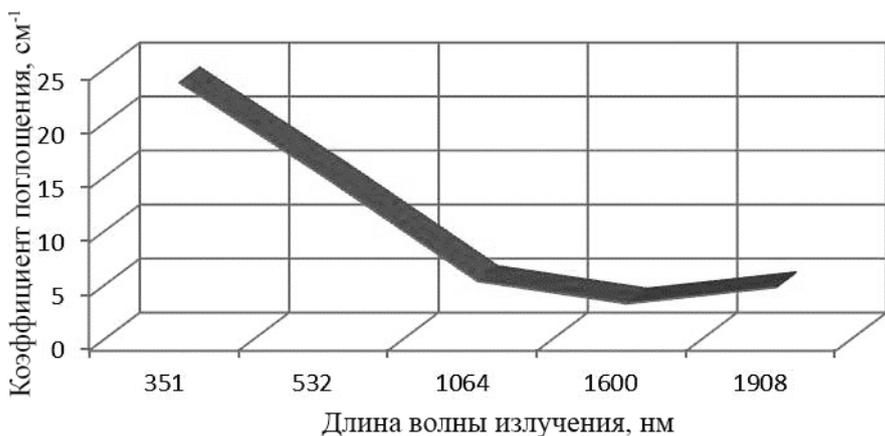
Под воздействием лазерного излучения определенной длины волны и энергии в материале происходят локальные изменения структуры и свойств, необходимые для последующей регистрации изменения свойств облучаемого материала в области облучения.

Область воздействия выбирается как можно более малой, но вместе с тем достаточной для ее обнаружения техническими средствами, применяемыми для этого. В таких областях у материала под воздействием длины волн излучения, как правило, не относящейся к видимому свету, а также к общедоступным источникам излучения, изменяются оптические свойства (коэффициент пропускания). Обнаружить указанный эффект изменения свойств напрямую невозможно, так как для этого необходимы некоторые дополнительные сведения. Например, с помощью нанесения множества точек в определенном порядке можно получить целое изображение или рисунок.

Рассмотрим зависимость коэффициента поглощения полиэтилена от длины волны излучения, показанную на рисунке. Полиэтилен имеет спектральную чувствительность в диапазоне значений 260...360 нм [4]. В этом диапазоне изменяется его оптическая плотность, а на длине волны излучения менее 180 нм находится критический порог для толщины пленки 10 мкм, т. е. коэффициент поглощения достигает значения 1,0. Таким образом, можно утверждать, что наиболее эффективным диапазоном значений длины волны для облучения полиэтилена является УФ-область. Для подтверждения теории необходимо проверить данные экспериментально.

По типу производства полиэтилен различают на получаемый при высоком давлении (полиэтилен высокого давления — ПЭВД, ПВД толщиной $\delta = 45...90$ мкм) или при низкой плотности (ПЭНП, LDPE

толщиной $\delta = 12 \dots 50$ мкм). Полиэтилен низкой плотности (LDPE) имеет сравнительно сильно разветвленную макромолекулу и низкую плотность ($0,916 \dots 0,935$ г/см³). Его изготавливают при очень высоком давлении ($100 \dots 300$ МПа) и температуре $100 \dots 300$ °С, поэтому такой полиэтилен обозначается так же, как и полиэтилен высокого давления — ПЭВД. Толщина полиэтилена среднего давления (ПСД) $\delta = 45 \dots 75$ мкм.



Зависимость коэффициента поглощения полиэтилена от длины волны излучения

По объему производства и применения ПВД занимает ведущее место в мире. Впервые он был использован в электротехнической промышленности в основном в качестве изоляционного материала для подводных кабелей, позднее его начали применять для радаров. Области применения ПВД: экструзия пленок; производство кабеля; литье пластмасс под давлением; производство выдувных изделий.

Для экспериментов был выбран ПВД толщиной 160, 100 и 50 мкм (ГОСТ 16337—77).

В качестве основных используемых способов маркировки можно выделить абляцию, маркировку с добавлением присадок, окисление, плавление, карбонизацию, вспенивание, обесцвечивание, цветование, дегидратацию и т. д. Для каждого из них был подобран тип лазера и параметры [3]. Например, такие параметры как длина волны излучения 532 нм и длительность импульса около 8 нс, как правило, задаются для маркировки вспениванием. Исследуем изображение, полученное путем карбонизации, и проверим возможность использования такого способа для нанесения меток на полимерную продукцию.

Исследование по определению возможности нанесения маркировки и выявлению длительности воздействия лазерного луча проводилось на твердотельном лазере Nd:YVO₄ с длиной волны излучения 532 нм (вторая гармоника), средней мощностью 1 Вт и длительностью импульса 7 нс. Длительность воздействия на одну точку опре-

делялась опытным методом с началом появления видимых изменений (почернения).

В результате экспериментов было выявлено следующее: нанесение изображения карбонизацией действительно возможно, но недостаточно целесообразно с точки зрения временных затрат. Таким образом, можно с уверенностью утверждать, что маркировка полимеров лазером с параметрами 532 нм и 8 нс реализуется с помощью карбонизации, но наиболее эффективна с применением маркировки вспениванием полимеров.

Выводы. Наряду с необходимостью защиты продукции от подделок возникла проблема создания новых методов шифрования. К перспективным направлениям относится маркировка лазером, которая отличается сложностью копирования и уникальностью воздействия. Использование полиэтиленовых пленок для упаковки большинства товаров требует создание маркировки на упаковках. Возможность применения такого метода была доказана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ronald M.H. Coloring Technology for Plastics. Plastics Design Library, 1999. — 333 p.
2. Laser Precision Microfabrication // Springer Series in Materials Science. 2010. Vol. 135. — P. 311—335.
3. Laser Induced Chemical and Physical Modifications of Polymer Films: Dependence on the Irradiation Wavelength. // Applied Surface Science. 1997. — P. 227—231.
4. Andrady A.L. Physical Properties of Polymers Handbook 2007. Part IX. Chapter 51. Ultraviolet radiation and polymers. 2007. — P. 857—866.
5. Bosman J. Processes and Strategies for Solid State Q-switch Laser Marking of Polymers. — Velden, The Netherlands, 2007. — 243 p.

Статья поступила в редакцию 11.09.2012