

# Metodyka wyznaczania wybranych charakterystyk barwienia polietylenu z wykorzystaniem systemu CIELab

Mateusz Chorobiński<sup>1)</sup>, Łukasz Skowroński<sup>2)</sup>, Marek Bieliński<sup>3), \*</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2019.10.6](https://doi.org/10.14314/polimery.2019.10.6)

**Streszczenie:** Przedstawiono oryginalną metodę przygotowywania barwnych próbek z polietylenu, wykorzystaną do oceny zmiany barwy w skali CIELab, w wyniku zmieszania wybranych barwników. Do weryfikacji i oceny zmienności barwy serii próbek PE z udziałem czterech pigmentów (R, G, B, Y) wykorzystano spektrofotometr Cary 5000 rejestrujący widma odbiciowe odzwierciedlające efekt wzajemnego mieszania stosowanych w badaniach koncentratów barwiących.

**Słowa kluczowe:** pomiary koloru, barwienie tworzyw, mieszanie i dozowanie tworzyw, metodyka przygotowania próbek.

## Methodology for determining selected characteristics of polyethylene dyeing using CIELab system

**Abstract:** The paper presents the original method for the preparation of polyethylene samples used to assess the color change in the CIELab scale, by using a mixture of selected dyes. In order to verify and evaluate the color variability of a series of PE samples with four pigments (magenta, blue, green, yellow), the Cary 5000 spectrophotometer was used for recording reflectance spectra of individual samples demonstrating the effect of mutual mixing of the dyeing concentrates used in the study.

**Keywords:** color measurements, coloring of polymers, mixing and dosage of polymers, methodology of samples preparation.

Barwienie tworzyw, związane bezpośrednio z procesem przetwórstwa, jest jednym z czynników decydujących o tzw. cyklu życia wytworzonego z tworzywa produktu (projektowanie, wytwarzanie, użytkowanie i recykling). Barwienie materiałów polimerowych w warunkach przetwórstwa jest procesem względnie prostym, jednak zarówno nowo opracowywane pigmenty (efekty barwne), rozwój technologii przetwórczych, jak i wymagania użytkowników stanowią kolejne wyzwania związane z potrzebą weryfikacji poszczególnych etapów wytwarzania barwnych wyrobów polimerowych. Na stopień homogenizacji tworzywa z barwnikami (naj-

częściej mieszaniną pigmentów) wpływa wiele czynników, m.in. wymiary cząstek pigmentu i ich koncentracja, rodzaj bazowego polimeru, technologia wytwarzania koncentratów (granulacja na gorąco, na zimno), a także sama metoda przetwórstwa, silnie zależna od parametrów technologicznych (procesowych) i konstrukcyjnych (cechy geometryczne układów uplastyczniających, narzędzi, np. form wtryskowych). Ważny jest tu również rodzaj zastosowanych pigmentów – związków organicznych lub nieorganicznych – wpływający na jakość, w tym powtarzalność wybarwienia. Charakterystyka pigmentów, oprócz podstawowego podziału i opisu struktury chemicznej, zawiera informację o odporności temperaturowej, odporności na promieniowanie UV (*LE*) i na warunki pogodowe (*WE*) [1–4]. Specyficzna budowa chemiczna i wymiary cząstek pigmentów stanowią również o ich podatności na tworzenie kompozycji barwnej. Mieszanie pigmentów w celu uzyskania oczekiwanego efektu barwnego odbywa się, w zależności od skali produkcji, najczęściej w procesach granulacji metodą na zimno lub na gorąco. Ważnym elementem procesu jest stężenie pigmentów w koncentracji, a także poziom jego dozowania do tworzywa, używanego w danym procesie przetwórstwa. Środki barwiące zazwyczaj są stosowane w formie granulek (koncentraty tzw. *masterbatche*), ale występują również w postaci proszków, past lub pły-

<sup>1)</sup> Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy im. J.J. Śniadeckich w Bydgoszczy, Wydział Inżynierii Mechanicznej, Aleje Prof. S. Kaliskiego 7, 85-796 Bydgoszcz.

<sup>2)</sup> Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy im. J.J. Śniadeckich w Bydgoszczy, Instytut Matematyki i Fizyki, Zakład Fizyki, Laboratorium Elipsometrii i Mikrostruktury Materiałów, Aleje Prof. S. Kaliskiego 7, 85-796 Bydgoszcz.

<sup>3)</sup> Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy im. J.J. Śniadeckich w Bydgoszczy, Wydział Inżynierii Mechanicznej, Instytut Technik Wytwarzania, Zakład Inżynierii Materiałowej i Przetwórstwa Tworzyw, Aleje Prof. S. Kaliskiego 7, 85-796 Bydgoszcz.

\*) Autor do korespondencji; e-mail: [biel@utp.edu.pl](mailto:biel@utp.edu.pl)

nów [1, 4]. Odbiór koloru jest zjawiskiem subiektywnym i zależy od wielu czynników osobniczych, a także technicznych i technologicznych. W celu zunifikowania tego zjawiska, szczególnie w obszarze relacji producent barwników – przetwórcza tworzyw, do oceny barwy tworzywa stosuje się szereg metod i urządzeń pomiarowych [1–8].

Barwa jest właściwością obiektu odbieraną przez obserwatora jako wrażenie wzrokowe, gdy do jego oka trafiają fale elektromagnetyczne o odpowiedniej długości. Barwę charakteryzują trzy cechy: odcień – określony przez długość fal elektromagnetycznych, nasycenie – zależne od udziału w barwie światła białego i jaskrawość (luminacja) – wynikająca z natężenia światła emitowanego przez dany przedmiot [1–4, 6].

Jednym ze sposobów identyfikowania barwy jest system CIELab powszechnie stosowany do określania barwy, w którym podstawą jest założenie, że kolor nie może być jednocześnie zielony i czerwony, ani niebieski i żółty [5, 6, 8–10].

Proces produkcji koncentratów barwnych (*masterbatchy*) zazwyczaj odbywa się kilkietapowo. Etapy te obejmują dozowanie składników, ich mieszanie z jednoczesnym dostarczeniem energii cieplnej i rozdrabnianie (granulowanie) do homogenicznych, jednorodnych granulek [1]. Proces wytwarzania koncentratów barwiących umożliwia dozowanie dodatkowych materiałów pomocniczych (addytywnych) w celu uzyskania pożądanych właściwości końcowego produktu (tzw. *combibatch*), co eliminuje konieczność stosowania przez przetwórców tworzyw skomplikowanych procedur dozowania kilku składników jednocześnie. W koncentratkach, oprócz substancji barwiących, mogą występować substancje pomocnicze, takie jak: termostabilizatory, antystatyki, plastyfikatory itp. [1–3, 6, 10]. Barwniki (pigmenty) charakteryzują się odpowiednią odpornością cieplną w temperaturze przetwórstwa, w przedziale 150–300 °C, są dobierane w zależności od rodzaju przetwarzanego tworzywa [1].

Stosowanie koncentratów barwiących wpływa na ograniczenie lub całkowite wyeliminowanie wdychania toksycznych substancji pylistych, występujących w wypadku użycia do barwienia proszków.

Przedziały promieniowania elektromagnetycznego postrzegane przez człowieka stanowią tylko niewielki fragment elektromagnetycznego widma. Postrzeganie barwy zależy od długości odbieranej fali. W zakresie 700–400 nm długości fali odpowiada kolejno określony kolor: czerwień (700 nm), pomarańcz, żółć, zieleń, niebieski, fiolet (400 nm) [1, 6, 8, 11].

Na rynku są dostępne różne przyrządy do pomiaru barwy, wykorzystywane w różnych gałęziach przemysłu. O doborze aparatury pomiarowej decydują sprecyzowane wymagania, które musi spełniać dany przyrząd. Każda metoda ma odmienną charakterystykę, a także określone, przeznaczone do pomiarów cechy barwy. Ważna jest także postać oraz intensywność zabarwienia badanego materiału. W handlu są dostępne urządzenia stacjonarne, przeznaczone do precyzyjnych badań labo-

ratoryjnych, oraz aparaty przenośne, nadające się do pracy w różnych warunkach przemysłowych [1, 2, 6, 10, 11].

Istotne w metodologii oceny zabarwienia elementów wytwarzanych z tworzyw jest użycie komory świetlnej zaopatrzonej, w zależności od modelu, w różne źródła światła. Dzięki temu detale można obserwować w świetle o różnych wartościach temperatury barwowej oraz wykryć niepożądane zjawisko metameryzmu, polegające na różnym odbiorze barwy tej samej substancji barwiącej, zależnie od rodzaju światła, w którym jest oglądana [1, 6, 8, 10]. Identyfikację i dobór kolorów ułatwiają katalogi RAL, Pantone, Munsell i inne [12–14].

Ważnym elementem technologicznego procesu przetwórstwa jest dozowanie tworzywa, umożliwiające wymieszanie granulatu z środkami barwiącymi, modyfikatorami i napełniaczami. Składniki są podawane za pomocą dozowników – urządzeń peryferyjnych stanowiących wyposażenie wtryskarki lub wytłaczarki. Przy wyborze dozownika należy wziąć pod uwagę wymiary cząstek materiału, od których zależy dobór prędkości obrotowej ślimaka oraz jego średnicy, wpływających na wydajność i dokładność dozowania [1, 15].

Znane są liczne rozwiązania technologiczne i konstrukcyjne urządzeń wykorzystywanych do przygotowania próbek mieszaniny tworzyw i barwników. Próbkę do weryfikacji koloru wykonuje się w cyklu technologicznym z zastosowaniem kilku maszyn i urządzeń. W zależności od przyjętej technologii i materiału – surowca wejściowego – stosuje się wytłaczarki jedno- lub dwuślimakowe z głowicą do granulowania na zimno lub gorąco, albo wtryskarki wyposażone zazwyczaj w formę wtryskową ze stopniowaną grubością gniazda. Proces jest realizowany dwuetapowo. Na pierwszym etapie w układzie uplastyczniającym (ślimakowym) wytłaczarki następuje wstępne wymieszanie tworzywa i pigmentu do postaci wstęgi i jej rozdrobnienie w granulatorze (granulacja na zimno), a następnie, na drugim etapie, wtryskiwanie obejmujące mieszanie tworzywa podstawowego i barwnika w układzie uplastyczniającym wtryskarki i w formie wtryskowej [1, 2]. Wadą i niedogodnością takich układów do granulacji i wykonywania próbek metodą wtryskową jest konieczność stosowania dwóch typów urządzeń przetwórczych (wytłaczarki i wtryskarki), które każdorazowo po wykonaniu próby barwnika muszą być czyszczone przy użyciu określonej ilości tworzywa. Stanowi to duże obciążenie materiałowe procesu, przyczynia się do większego zużycia energii i czasu. Istotną wadą tej metody jest również możliwość niecałkowitego wymieszania składników kompozycji. Proces wykazuje pewną nierównomierność homogenizacji, a także, na skutek trwającego obciążenia cieplnego, możliwość postępującej degradacji tworzywa i dodatków. Losowy w pewnym zakresie charakter mieszania składników polimerowych, z występującymi chwilowymi lub trwałymi efektami segregacji mieszanych składników, powoduje istotne zakłócenia równomierności mieszania składników, a w konsekwencji nierównomierność w wybarwieniu wytworzonego produktu.

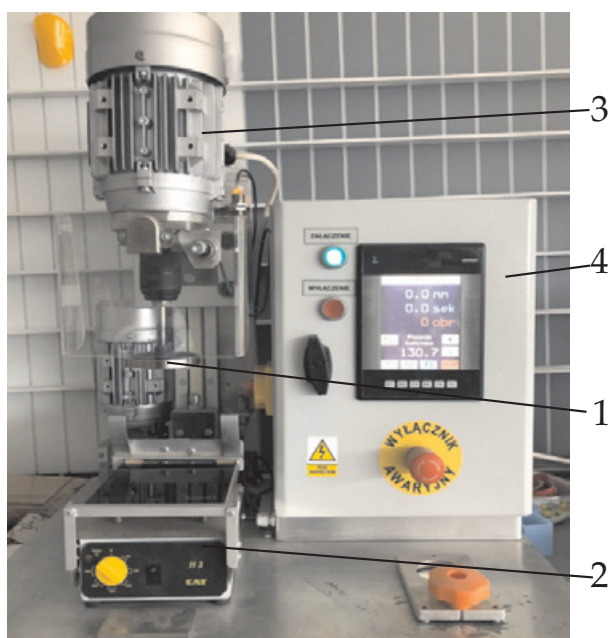
## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W pracy do przygotowania próbki zastosowano oryginalne urządzenie konstrukcji firmy Lifocolor Farbplast Sp. z o.o., w którym wykorzystano odmienny charakter mieszania – mieszanie tarczowe (rys. 1). Urządzenie zapewnia ciągły kontakt wirującej, specjalnie wyprofilowanej tarczy z uplastycznionym tworzywem, znajdującym się na nieruchomym płaskim elemencie płyty podgrzewanej do założonej temperatury. Przyjęte w badaniach parametry: prędkość obrotowa tarczy i temperatura płyty umożliwiają skuteczne wymieszanie przygotowanych składników mieszaniny, a proces mieszania zachodzi w całej jej objętości bez możliwości odseparowania któregoś z składników. Po zakończeniu procesu ujednorodnienia z wykorzystaniem nakładki konstrukcyjnej umieszczonej na tarczy mieszającej, następuje sprasowanie ujednorodnionej próbki do postaci krążka o stałej lub zmiennej grubości.

Celem pracy była weryfikacja oryginalnej metodyki przygotowywania barwnych próbek polietylenu do oceny wybarwienia z zastosowaniem czterech podstawowych kolorów skali CIELab, a także badanie za pomocą spektrofotometrii efektów mieszania, w różnych proporcjach, analizowanych barwników z tworzywem.

### Materiały i metodyka badań

Próbki do badań (rys. 2) w postaci krążków o średnicy 8,0–8,5 mm i grubości 1 mm wykonano przy użyciu urzą-



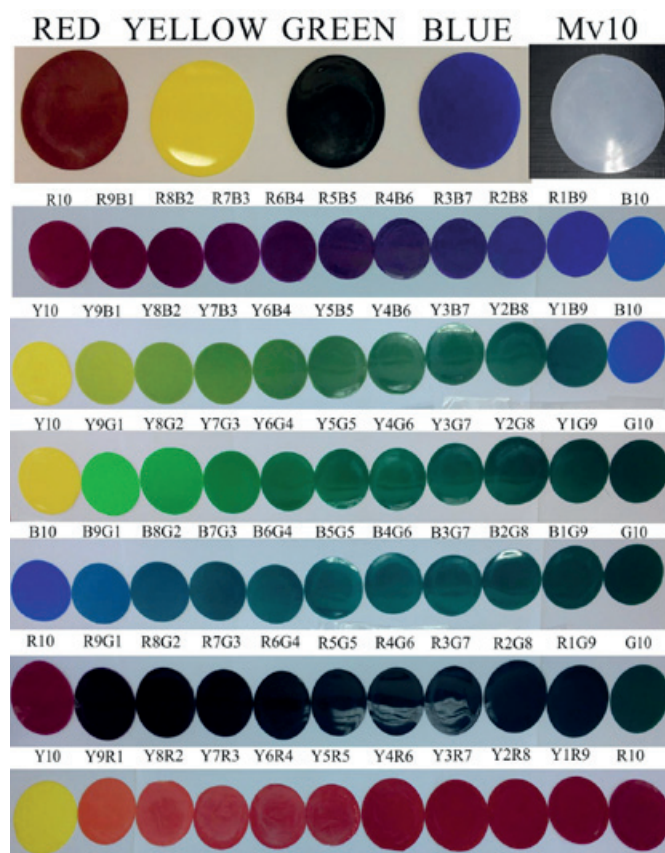
Rys. 1. Urządzenie do przygotowywania próbek mieszaniny tworzywa i barwników: 1 – wirnik tarczowy z wyprofilowaną krawędzią mieszającą, 2 – grzana płaska płyta, 3 – układ napędowy, 4 – układ sterujący

Fig. 1. Device used for preparation of sample mixture of polymers and dyes: 1 – a rotor disk with profiled mixing edge, 2 – a heated flat plate, 3 – a drive system and 4 – a control system

dzenia przedstawionego na rys. 1. Jako nośnik substancji barwiących wykorzystano polietylen małej gęstości LDPE MV10. Do barwienia próbek zastosowano monokoncentraty barwiące (*masterbatche*) zawierające pigmenty firmy Lifocolor Farbplast Sp. z o.o.: niebieski (pigment Blue 29), czerwony (pigment Red 122), zielony (Green 7) oraz żółty (Yellow 138). W koncentratkach stosunek masy pigmentu do nośnika wynosił 40 : 60 (dla niebieskiego ten stosunek wynosił 50 : 50).

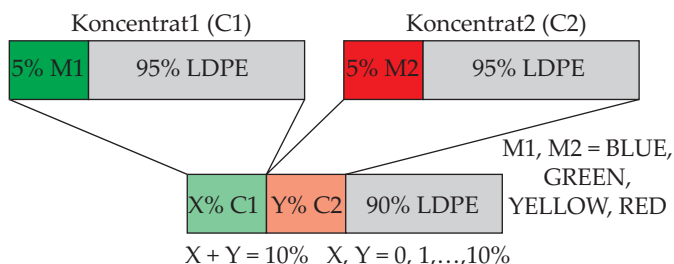
Z udziałem 5% mas. poszczególnych monokoncentratów barwiących i 95% mas. LDPE MV10 wytworzono próbki nazwane koncentratami. Następnie przygotowano właściwe próbki do badań – mieszano LDPE MV10 (90% mas.) z dwoma otrzymanymi wcześniej koncentratami (sumaryczny udział 10% mas.). Dodatkowo przygotowano próbki złożone z polimerowego nośnika (90% mas.) i koncentratu jednego rodzaju (10% mas.). Schemat przygotowania próbek przedstawiono na rys. 3. W dalszej części pracy przyjęto następującą konwencję oznaczenia próbek:  $C1_x C2_y$  (x i y – udział % mas., charakteryzujący zawartość poszczególnych koncentratów w próbce), ułożonych w sześć serii: czerwony–zielony  $R_x G_y$ , żółty–czerwony  $Y_x R_y$ , czerwony–niebieski  $R_x B_y$ , żółty–niebieski  $Y_x B_y$ , żółty–zielony  $Y_x G_y$  i niebieski–zielony  $B_x G_y$ .

Widma odbiciowe przygotowanych próbek zarejestrowano w zakresie spektralnym od 200 nm do 800 nm z wykorzystaniem spektrofotometru Cary 5000 firmy Agilent



Rys. 2. Próbkki do badań przygotowane z wykorzystaniem urządzenia firmy Lifocolor Farbplast

Fig. 2. Samples produced using a device from Lifocolor Farbplast



Rys. 3. Schemat sposobu przygotowania koncentratów z wykorzystaniem monokoncentratów oraz próbek do badań

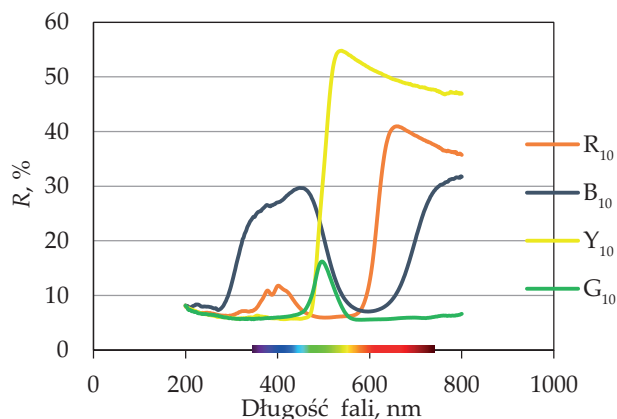
Fig. 3. Diagram showing the method of preparation of concentrates using monoconcentrate (masterbatch) and test samples

wyposażonego w sferę całkującą. Na rys. 4 przedstawiono widma bazowe wytworzonych próbek koncentratów o stężeniu 10%, stosowanych następnie do przygotowania próbek właściwych.

### WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Rysunek 5 przedstawia widma odbiciowe ( $R$ ) przygotowanych próbek barwnego PE. Kształt widm  $R$  (wartość współczynnika odbicia  $R$ , %) jest związany bezpośrednio z postrzeganą przez obserwatora barwą. Próbka czerwona ( $R_{10}$ ) odbija głównie fale o długości powyżej 600 nm, a żółta ( $Y_{10}$ ) – powyżej 500 nm. W wypadku próbki zielonej ( $G_{10}$ ) największe wartości  $R$  występują przy  $\lambda \sim 520$  nm. Próbka niebieska ( $B_{10}$ ) wykazuje nieco inną charakterystykę odbiciową – w zakresie widzialnym promieniowania elektromagnetycznego można zaobserwować wyraźne minimum przy ok. 600 nm. W odniesieniu do serii próbek czerwony–zielony ( $R_x G_y$ ) jest zauważalne zmniejszenie wartości  $R$  przy 520 nm oraz zwiększenie powyżej 600 nm i przy ok. 400 nm, odpowiadające większemu stężeniu koncentratu czerwonego i mniejszemu – zielonego w próbce (rys. 5a). W widmach serii próbek żółty–czerwony ( $Y_x R_y$ ) jest widoczne zwiększenie wartości współczynnika odbicia w zakresie 500–600 nm oraz zmniejszenie przy  $\lambda \sim 400$  nm (rys. 5b). W wypadku próbek czerwony–niebieski (rys. 5c) oraz żółty–niebieski (rys. 5d) nastąpiło znaczne zmniejszenie wartości  $R$  w zakresie 300–500 nm oraz zwiększenie powyżej 500 nm (seria  $Y_x B_y$ ) i powyżej 600 nm (seria  $R_x B_y$ ), odpowiadające zmniejszaniu zawartości niebieskiego koncentratu w próbkach. W odniesieniu do serii próbek żółty–zielony (rys. 5e) oraz niebieski–zielony (rys. 5f) można zaobserwować poszerzenie widma w zakresie fal dłuższych od 500 nm (seria  $Y_x G_y$ ) oraz krótszych od 500 nm (seria  $B_x G_y$ ), wraz ze zmniejszeniem zawartości zielonego koncentratu w próbkach. W widmach serii próbek niebieski–zielony można zauważyć zwiększenie wartości współczynnika odbicia w zakresie fal długich z zakresu widzialnego wraz ze zwiększeniem zawartości niebieskiego koncentratu w próbce.

Obserwowane zmiany kształtu widm (rys. 5) odzwierciedlają bezpośrednio zmiany kolorów próbek [16–18]. W celu ich dokładniejszego opisanie w przestrzeni barw



Rys. 4. Widma odbiciowe próbek w postaci krążków LDPE z udziałem 10% mas. koncentratów barwników: niebieskiego – B, czerwonego – R, żółtego – Y, zielonego – G

Fig. 4. Reflectance spectra of LDPE disc samples containing 10 wt % dye concentrate: blue – B, red – R, yellow – Y, green – G

CIELab wyznaczono koordynaty  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$ , zgodnie z następującymi równaniami [19, 20]:

$$X = k \sum_{\lambda} \bar{x}(\lambda) R(\lambda) S(\lambda) \Delta \lambda \quad (1)$$

$$Y = k \sum_{\lambda} \bar{y}(\lambda) R(\lambda) S(\lambda) \Delta \lambda \quad (2)$$

$$Z = k \sum_{\lambda} \bar{z}(\lambda) R(\lambda) S(\lambda) \Delta \lambda \quad (3)$$

$$k = \frac{100}{\sum_{\lambda} \bar{y}(\lambda) S(\lambda) \Delta \lambda} \quad (4)$$

gdzie:  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}(\lambda)$  – funkcje zależne od czułości spektralnej oka standardowego obserwatora na barwę czerwoną, zieloną i niebieską,  $R(\lambda)$  – wartość współczynnika odbicia (%) badanej próbki,  $S(\lambda)$  – względna moc widmowa standaryzowanego oświetlenia CIE D55 (5500 K). Wartości  $X, Y, Z$  przeliczono na koordynaty  $L^*, a^*$  i  $b^*$  z zastosowaniem następujących przekształceń [19, 20]:

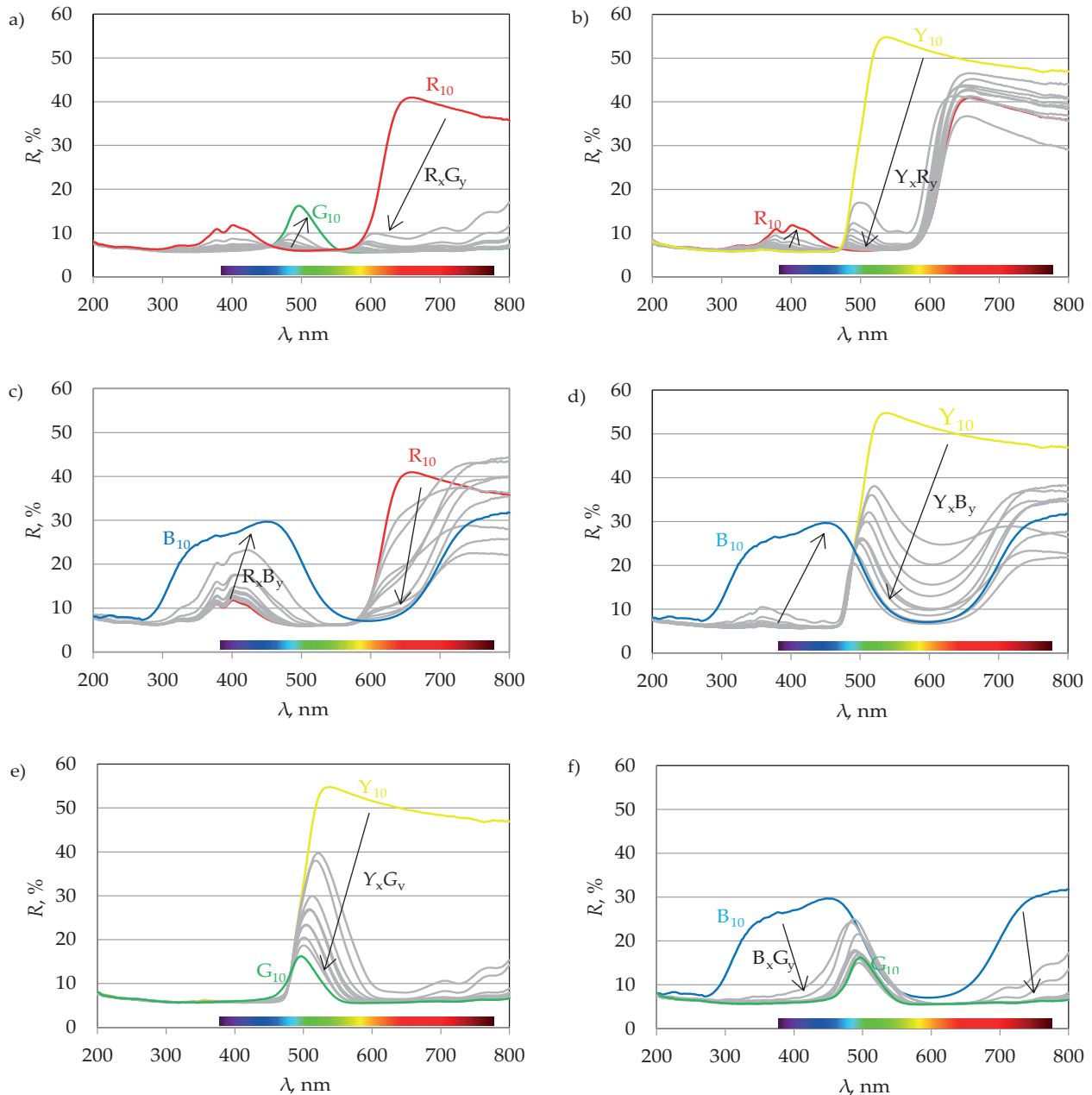
$$L^* = 116 f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - 16 \quad (5)$$

$$a^* = 500 \left[ f\left(\frac{X}{X_n}\right) - f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) \right] \quad (6)$$

$$b^* = 200 \left[ f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - f\left(\frac{Z}{Z_n}\right) \right] \quad (7)$$

przy czym:

$$f(t) = \begin{cases} t^{1/3} & \text{dla } t > \varepsilon \\ \frac{\kappa \cdot t + 16}{116} & \text{dla } t \leq \varepsilon \end{cases} \quad (8)$$



Rys. 5. Widma odbiciowe serii: a) czerwony-zielony  $R_x G_y$ , b) żółty-czerwony  $Y_x R_y$ , c) czerwony-niebieski  $R_x B_y$ , d) żółty-niebieski  $Y_x B_y$ , e) żółty-zielony  $Y_x G_y$ , f) niebieski-zielony  $B_x G_y$ ; indeksy x i y – zawartość poszczególnych barwników (% mas.)

Fig. 5. Reflectance spectra of: a) red-green  $R_x G_y$ , b) yellow-red  $Y_x R_y$ , c) red-blue  $R_x B_y$ , d) yellow-blue  $Y_x B_y$ , e) yellow-green  $Y_x G_y$ , f) blue-green  $B_x G_y$  series of samples; the x and y indexes are concentrations of particular dyes (expressed as a mass percentage)

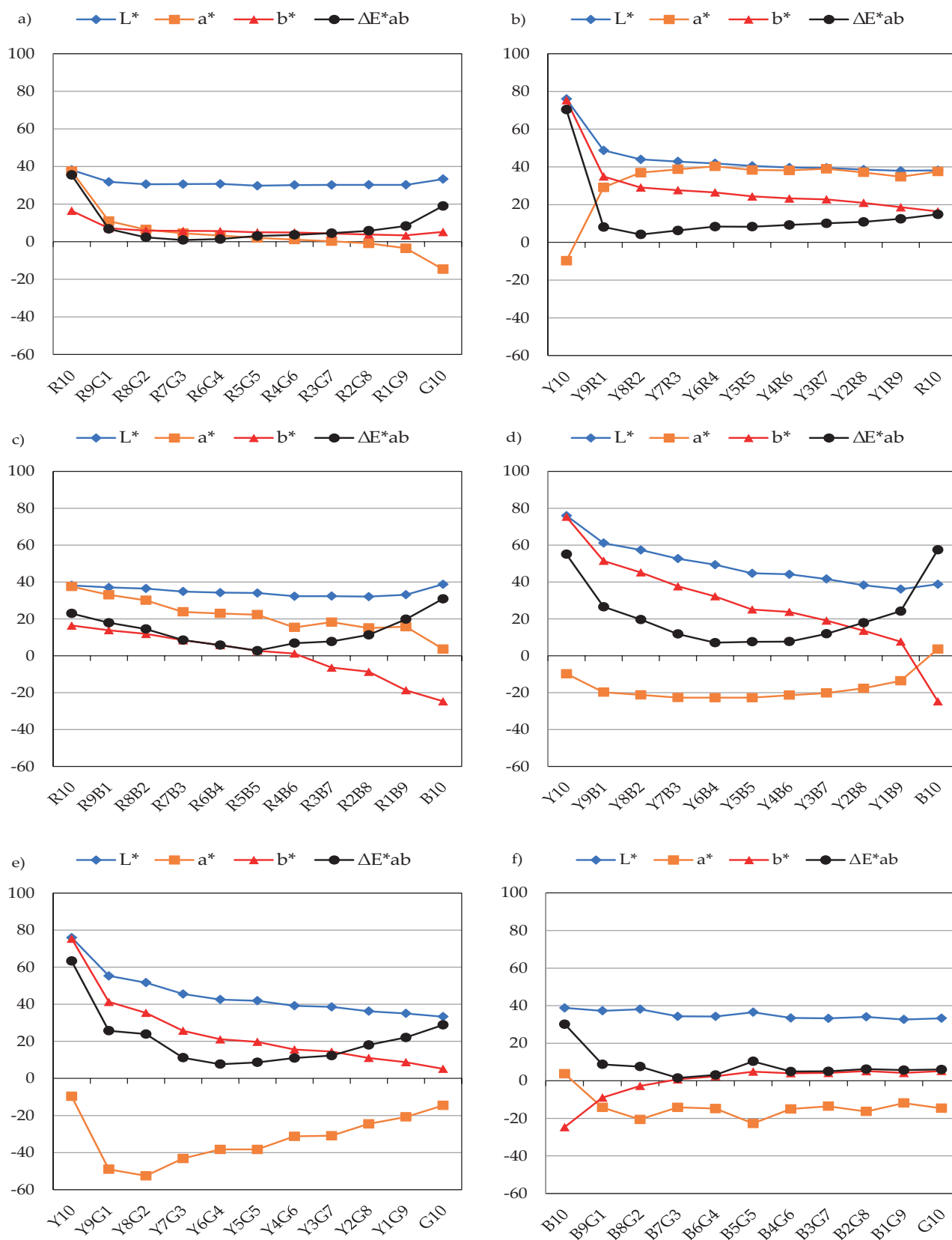
gdzie:  $\varepsilon \approx 0,008856$  i  $\kappa \approx 903,3$  – stałe zdefiniowane w standardzie CIE [19, 20],  $X_n, Y_n, Z_n$  – trójchromatyczne koordynaty koloru białego (punktu odniesienia),  $t$  – stosunek  $X/X_n, Y/Y_n$ , lub  $Z/Z_n$ . Dodatkowo, aby określić różnice między kolorami próbek, wyznaczono parametr  $\Delta E_{ab}^*$  [19, 20], zgodnie z zależnością:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L^* - L_{REF}^*)^2 + (a^* - a_{REF}^*)^2 + (b^* - b_{REF}^*)^2} \quad (9)$$

gdzie:  $L^* - L_{REF}^*$ ,  $a^* - a_{REF}^*$ ,  $b^* - b_{REF}^*$  – różnice między koordynatami  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  wyznaczone dla kolorów dwóch porównywanych próbek.

Wartości luminancji ( $L^*$ ) określającej jasność próbki zawierają się w przedziale od 0 (próbka idealnie czarna) do 100 (powierzchnia doskonale odbijająca padające promieniowanie), natomiast koordynaty  $a^*$  i  $b^*$  są związane ze zmiennością barwy, odpowiednio, od zielonej ( $-a^*$ ) do czerwonej ( $+a^*$ ) oraz od niebieskiej ( $-b^*$ ) do żółtej ( $+b^*$ ).

Wartości współczynników  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  obliczonych dla badanych próbek przedstawia rys. 6. Obliczone wartości  $\Delta E_{ab}^*$  uwzględniają wynik porównania każdej z wytworzonych próbek z próbką odniesienia charakteryzującą się uśrednionymi wartościami  $L_{REF}^*$ ,  $a_{REF}^*$  i  $b_{REF}^*$  w danej se-



Rys. 6. Koordynaty  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  w przestrzeni barw CIELab oraz parametr  $\Delta E^*_{ab}$  określający różnice między kolorami w serii próbek: a) czerwony-zielony  $R_x G_y$ , b) żółty-czerwony  $Y_x R_y$ , c) czerwony-niebieski  $R_x B_y$ , d) żółty-niebieski  $Y_x B_y$ , e) żółty-zielony  $Y_x G_y$ , f) niebieski-zielony  $B_x G_y$ ; indeksy x i y – zawartość poszczególnych barwników (% mas.)

Fig. 6. Parameters  $L^*$ ,  $a^*$  and  $b^*$  in the CIELab color space as well as the value of parameter  $\Delta E^*_{ab}$  related to the difference between colors in a series of samples: a) red-green  $R_x G_y$ , b) yellow-red  $Y_x R_y$ , c) red-blue  $R_x B_y$ , d) yellow-blue  $Y_x B_y$ , e) yellow-green  $Y_x G_y$ , f) blue-green  $B_x G_y$ ; the x and y indexes are concentrations of particular dyes (expressed as a mass percentage)

rii ( $L_{REF}^*$ ,  $a_{REF}^*$  i  $b_{REF}^*$  obliczano jako średnie arytmetyczne wartości  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  danej serii próbek).

Luminancja serii próbek czerwonno-zielony ( $R_xG_y$ ) w małym stopniu zależy od zawartości poszczególnych koncentratów i wynosi ok. 30 (tylko w wypadku skrajnych stężeń wartość ta wynosi ok. 40, rys. 6a). Wartości koordynat  $a^*$  i  $b^*$  próbki R10 wynoszą, odpowiednio,  $\sim 40$  i  $\sim 20$  i maleją do  $\sim 0$  wraz ze zwiększaniem zawartości barwnika zielonego (próbki  $R_9G_1$ – $R_1G_9$ ). Wartość  $a^*$  próbki  $G_{10}$  wynosi ok. 20. W serii próbek żółty-czerwony ( $Y_xR_y$ ) luminancja maleje od 80 do 40 wraz ze wzrostem zawartości koncentratu czerwonego w próbce (rys. 6b), wartość parametru  $a^*$  rośnie od ok. -10 do ok. 40, natomiast wartość  $b^*$  maleje od 80 do 15. W serii próbek czerwono-niebieski ( $R_xB_y$ ) wartość  $L^*$  utrzymuje się na poziomie ok. 40 (rys. 6c), natomiast wartości  $a^*$  i  $b^*$  maleją, odpowiednio, od 40 do 0 i od  $\sim 20$  do  $\sim -30$ . Luminancja serii próbek żółty-niebieski (rys. 6d) maleje od ok. 80 (próbka  $Y_{10}$ ) do ok. 40 (próbka  $B_{10}$ ). Wartości  $a^*$  większości próbek tej serii ( $Y_9B_1$ – $Y_1B_9$ ) wynoszą ok. -20, natomiast wartość  $b^*$  stopniowo maleje od ok. 75 (próbka  $Y_{10}$ ) do ok. -30 (próbka  $B_{10}$ ). W serii próbek żółty-zielony ( $Y_xG_y$ ) wraz z zawartością koncentratu zielonego maleją luminancja (od 80 do 40) i wartość  $b^*$  (od 80 do 0). Odmienne niż w pozostałych wypadkach zachowuje się parametr  $a^*$  – początkowo maleje od -10 ( $Y_{10}$ ) do -50 ( $Y_8G_2$ ), a następnie rośnie do -15 ( $G_{10}$ ). Przedstawione na rys. 6f zmiany wartości koordynat  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  próbek serii niebieski-zielony ( $B_xG_y$ ) są do siebie bardzo zbliżone i wynoszą, odpowiednio,  $\sim 40$  ( $L^*$ ), 15–-20 ( $a^*$ ) i  $\sim 0$  ( $b^*$ ). Jedynym odstępstwem w tej serii jest próbka  $B_{10}$ , dla której  $a^* \approx 0$ ,  $b^* \approx -25$ .

Na zdjęciach przygotowanych próbek można zauważyć (rys. 2), że w części serii barwa jednego z koncentratów dominuje: zielona w seriach: żółty-zielony i czerwono-zielony oraz czerwona w serii: żółty-czerwony, co powoduje, że stosunkowo niewielka zawartość barwnika dominującego w próbce wpływa na znaczne „przesunięcie” jej koloru bazowego w kierunku koloru dominującego. To zjawisko odzwierciedlają też widma odbiciowe (rys. 5a, 5b i 5e). Zmianę kolorów próbek danej serii dobrze opisuje parametr  $\Delta E_{ab}^*$  (rys. 6). W odniesieniu do wspomnianych trzech serii wartość  $\Delta E_{ab}^*$  gwałtownie maleje po dodaniu niewielkiej ilości koncentratu dominującego do koloru bazowego próbki. W pozostałych seriach próbek kolory zmieniają się stopniowo.

## PODSUMOWANIE

Pozytywnie zweryfikowano przydatność urządzenia firmy Lifocolor Farbplast do wytwarzania próbek wykorzystanych do oceny barwienia tworzyw polimerowych, na przykładzie barwienia polietylenu. Metoda przygotowywania próbek jest bezodpadowa, ponadto umożliwia znaczne skrócenie całego procesu wykonania próbki. W badaniach potwierdzono jakość wybarwienia tworzywa (wysoki stopień homogenizacji pigmentów w całej

objętości tworzywa), co w pełni uzasadnia stosowanie tej metody w procesie doboru barwników w przetwórstwie tworzyw. Zarejestrowano widma odbiciowe przygotowanych próbek, a następnie na ich podstawie wyznaczono parametry  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  w przestrzeni barw CIELab.

## LITERATURA

- [1] Kremer J., Hahn W.: „Einfärben von Kunststoffen: mit Masterbatch”, Vogel Buchverlag, Würzburg 2001.
- [2] Lapresa G.: „Industrielle Kunststoff Coloristik”, Hanser, Munchen, Wien 1998.
- [3] “Handbook of Plastics Technologies: The Complete Guide to Properties and Performance” (red. Harper C.A.), Chapter Plastics Additives, McGraw-Hill Professional, Access Engineering 2006.
- [4] Piekarska E.: *Przetwórstwo Tworzyw* 2009, 15 (3), 98.
- [5] Trzaskalska M.: „Przetwórstwo tworzyw polimerowych. Aspekty technologiczne i nowe trendy. Część 2” (red. Sasimowski E.), Monografie, Politechnika Lubelska, Lublin 2016, str. 52–71.
- [6] Charvat A.R.: “Coloring of Plastics: Fundamentals Second Edition”, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2004.
- [7] Pritchard G.: “Plastics Additives An A-Z reference”, Springer-Science+Business Media, BV, Bristol 1998.
- [8] Gilewicz P., Rutowicz J., Frydrych I. i in.: *Biuletyn Wojskowej Akademii Technicznej* 2014, 63 (3), 79.
- [9] Bociąga E., Trzaskalska M.: *Przetwórstwo Tworzyw* 2015, 21 (3), 214.
- [10] Gooch J.W.: “Encyclopedic Dictionary of Polymers”, Springer Science+Business Media, LLC, New York 2007.
- [11] Richard J.D. Tilley: “Colour and the Optical Properties of Materials”, John Wiley & Sons, Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, PO19 8SQ, United Kingdom 2011.
- [12] [https://www.ral-farben.de/en/home/?force\\_sid=scj4rhql8bt6bahms92jd7qmc6](https://www.ral-farben.de/en/home/?force_sid=scj4rhql8bt6bahms92jd7qmc6) (data dostępu 16.05.2019 r.).
- [13] <https://www.pantone.com/> (data dostępu 16.05.2019 r.).
- [14] <https://munsell.com/> (data dostępu 16.05.2019 r.).
- [15] Bieliński M., Burzyński P.: *Polimery* 2004, 49, 275.
- [16] Skowroński Ł., Wachowiak A.A., Wachowiak W.: *Applied Surface Science* 2017, 421, 794.
- [17] Skowroński Ł., Wachowiak A.A., Zdunek K. i in.: *Thin Solid Films* 2017, 627, 1.
- [18] Chodun R., Skowroński Ł., Okrasa S. i in.: *Applied Surface Science* 2019, 466, 12.
- [19] ASTM Method E308, ASTM Method E308, Standard Practice for Computing the Colors of Objects by Using the CIE System, American Society of Testing and Methods, 2001.
- [20] CIE Standard 15:2004, Technical Report, 3rd ed., Colorimetry, Vienna, 2004.

Otrzymano 20.05.2019 r.