

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.05.023

色母对玻纤增强PBT激光吸收特性及打标效果的影响

吴青青,王虎杰,康洋涛

[联想(上海)信息技术有限公司,上海 200120]

摘要: 将玻纤增强的聚对苯二甲酸丁二酯(PBT),分别与质量分数0.5%,1.0%,1.5%的蓝色色母及黑色色母粒子进行混合,通过模压机熔融注塑为2 mm的片材。利用分光光度计测试不同颜色及含量的色母粒子的PBT的反射率、吸光度等光学特性;利用差示扫描量热仪研究了色母填料对PBT的熔融分解行为的影响。并运用激光打标机对不同色母粒子的片材表面进行激光镭射,利用扫描电子显微镜对激光镭射后的片材表面进行微观形貌分析。结果表明,少量色母的加入会极大改变PBT的反射率及吸光度等光学特性,在900~1 200 nm范围内,反射率对比:黑色色母料<蓝色色母料<纯PBT,吸光度对比:黑色色母料>蓝色色母料>纯PBT,且色母含量越高,PBT的吸光度越高。而色母填料的加入对PBT的熔融、热解等热学行为没有明显的影响。通过1 064 nm的激光对PBT进行表面打标,纯PBT由于对波长下的激光吸收较低,无法产生烧蚀;而加入色母后,激光可以在PBT表面形成烧蚀标记,微观形貌下可观察到裸露出来的内部玻璃纤维;黑色色母相较于蓝色色母,更易引起PBT在激光打标时的发泡甚至烧蚀,形成打标标识;且色母含量越高,PBT烧蚀越严重。

关键词: 聚对苯二甲酸丁二酯;色母;激光

中图分类号: TQ327.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)05-0141-06

Effect of Masterbatch on Laser Absorption and Laser Marking of Glass Fiber Reinforced PBT

Wu Qingqing, Wang Hujie, Kang Yangtao

[Lenovo (Shanghai) Information Technology Co. Ltd, Shanghai 200120, China]

Abstract : Glass fiber reinforced polybutylene terephthalate (PBT) was mixed with 0.5%, 1.0%, 1.5% blue masterbatch and black masterbatch particles respectively, and then fused and injected into sheets of 2 mm thickness by molding machine. The reflectivity and absorbance of PBT with different colors and contents of masterbatch were measured by spectrophotometer. The effect of masterbatch on the melting and decomposition behavior of PBT was studied by differential scanning calorimeter (DSC). The laser-marking machine was used to laser the PBT sheets with different masterbatch, and the scanning electron microscope was used to analyze the microscopic morphology of the sheet surface after laser marking. The results show that the addition of a small amount of color masterbatch will greatly change the optical properties of PBT, such as reflectivity and absorbance. In the range of 900-1 200 nm, the reflectivity of black masterbatch's < blue masterbatch's < pure PBT's, and the absorbance of black masterbatch's > blue masterbatch's > pure PBT's. The higher the content of color masterbatch, the higher the absorbance of PBT. The addition of masterbatch filler has no obvious effect on the thermal behavior of PBT such as melting and decomposition. The surface of pure PBT cannot be marked by laser of 1 064 nm due to its low laser absorption. After adding color masterbatch, the laser can form ablation marks on the surface of PBT, and the exposed inner glass fibers can be observed under the microscopic morphology. Compared to blue masterbatch, black masterbatch is more likely to cause foaming or even ablation of PBT during laser marking and forming of marking marks. The higher the content of masterbatch, the more serious is the ablation of PBT.

Keywords : polybutylene terephthalate ; masterbatch ; laser

通信作者: 吴青青, 硕士, 产品设计工程师, 主要从事工程塑料研发工作

收稿日期: 2023-03-02

引用格式: 吴青青, 王虎杰, 康洋涛. 色母对玻纤增强PBT激光吸收特性及打标效果的影响[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(5): 141-146.

Wu Qingqing, Wang Hujie, Kang Yangtao. Effect of masterbatch on laser absorption and laser marking of glass fiber reinforced PBT[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(5): 141-146.

在工业品、农业物资以及日用品等成品及零部件出厂之前,通常需要在产品及零部件上进行包括生产日期及有效期、技术参数、包装二维码以及公司商标等一系列不同形式的标记。因此标记是工业生产中一个重要的生产环节^[1]。在丝印、移印、喷涂、雕刻、激光打标等众多标记技术中,激光标记由于其环境友好、标记可设计性强、标记持久性、高效率等特点得到了工业领域的广泛应用^[2]。激光标记的原理是利用高能量的激光照射在目标产品的表面使其发生物理或化学的反应,导致目标表面的光反射特性发生变化,从而显现出可见的文字、图形、符号、条形码或图像等信息^[3]。当高能激光束作用在塑料表面时,塑料对激光存在一定程度的吸收,光能转化为热能,材料吸收能量后将会发生熔融、发泡、变色、气化或者炭化,进而形成与背景有差异的图文标记^[4-5]。

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是一种由对苯二甲酸和丁二醇单体脱水缩聚而成的热塑性结晶态聚酯^[6],因其优良的力学性能、高温稳定性和介电性能等优点^[7-9]被广泛应用于电子设备、汽车、精密仪器等领域。包括PBT在内的大多数工程塑料本身对常见Nd:YAG激光器的1 064 nm激光的吸收性不高,需要在较高的激光功率下进行标记,且激光标记效果不佳^[9]。针对不同工程塑料的激光标记效果,目前已有不少学者进行了研究。杨威^[10]采用不同的激光标刻系统分别对不同的工程塑料进行打标,并通过调节打标的工艺参数,拟合得到了激光打标线宽和功率密度之间的函数关系。徐亮等^[11]研究了不同激光工艺参数(打标速度、电流强度、脉冲频率等)对聚酰胺(PA)激光打标的影响。叶士兵等^[12]研究阐明了黑色玻纤增强PA6的打标工艺参数、激光标记效果以及标记区域微观结构三者的内在关联。田仁杰等^[13]研究了不同质量分数炭黑对聚醚醚酮(PEEK)的激光吸收的影响,并构建了含有不同质量分数炭黑的PEEK对激光能量吸收的树脂模型。岑茵等^[14]研究了激光打标工艺中的工作电流及频率对高光聚碳酸酯激光标记效果的影响,并建立了一种对激光打标效果判断的量化方法。胡崇境等^[15]研究了激光打标工艺中激光功率、打标频率以及打标速度对聚丙烯(PP)激光打标效果的影响。李永华等^[16]研究了PP激光标记性能评价的新方法,运用色差和肉眼观察相结合,可以客观准确地评价激

光标记效果。而针对PBT的激光打标原理及效果,目前仅有邱鹏飞等^[9]研究了PBT/三氧化二锑(Sb_2O_3)复合材料的激光标记效果和机理,研究表明, Sb_2O_3 的加入改善了PBT的激光可标记性。笔者着眼于工业生产中大量应用的玻璃纤维增强PBT,探究不同含量及颜色的色母加入对PBT的激光吸收等光学特性、熔融热学行为以及打标效果的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBT:U140-L33,玻璃纤维含量为40%,惠州比亚迪实业有限公司;

黑色色母:RF2030C,颜料炭黑,载体树脂PBT,广州润锋化工有限公司;

蓝色色母:80041,颜料钛菁蓝,载体树脂PBT,深圳鼎泰化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

激光打标机:XY-30M型(激光波长1 064 nm,功率50 W),科洛德激光设备(深圳)有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-7600 F型,日本电子株式会社;

热重及同步热分析仪:TGA/DSC3+型,梅特勒-托利多(瑞士)有限公司;

紫外/可见/近红外分光光度计:Lambda950型,珀金埃尔默(美国)仪器有限公司。

1.3 试样制备

将PBT在真空烘箱中以120℃进行真空干燥6 h后,与质量分数为0.5%,1.0%,1.5%的蓝色色母及黑色色母分别混合均匀,通过模压机熔融注塑为2 mm的片材。

1.4 性能表征

对得到的PBT片材进一步制样,通过分光光度计进行900~1 200 nm范围内反射率、吸光度的测量。

利用DSC仪测量分析PBT样品在空气气氛中、以10℃/min的升温速率升温到420℃过程的熔融分解热学行为。

通过激光打标机以2 000 mm/s的打标速度对PBT片材表面进行打标,并调节打标机的功率参数为35, 25, 15 W,对打标后的PBT片材表面进行SEM微观形貌观察,试样的制备和表征过程示意图见图1所示。

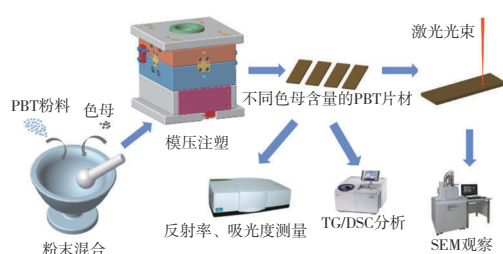


图1 试样的制备和表征过程示意图

2 结果与讨论

2.1 不同颜色及含量色母的PBT的光学特性

当光线照射到材料表面时,一部分光线会被材料反射出去,一部分会穿过材料形成透射,还有一部分会被材料本体吸收,纯塑料对光的吸收一般不高,大约在2%~8%之间。深色色母对光的吸收较高。图2为不同颜色、含量色母的玻纤增强PBT在900~1200 nm范围内光的反射率与吸光度曲线。

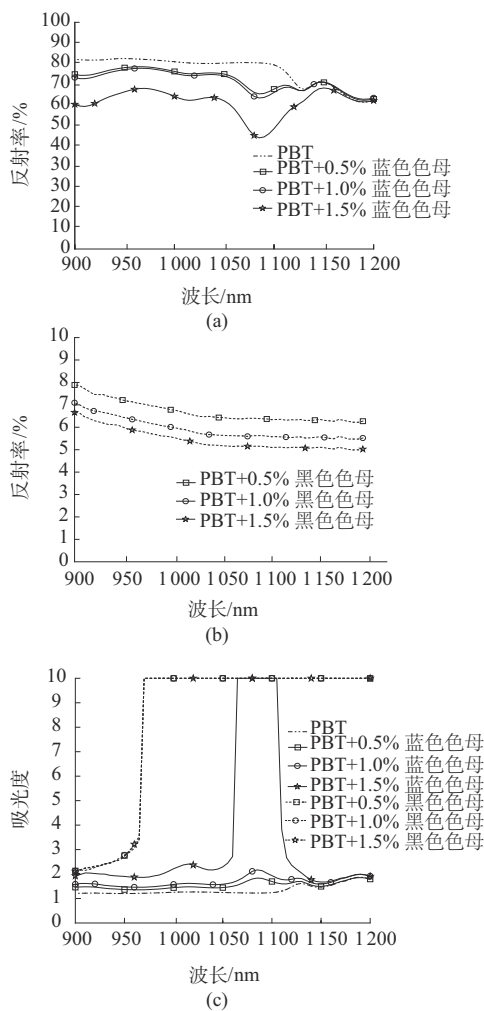


图2 不同色母含量的PBT材料的反射率及吸光度曲线

由图2可看出,纯玻纤增强PBT在900~1200 nm内对光的吸收特别低,大部分光线会被反射掉。在900~1100 nm范围内,纯玻纤增强PBT的反射率高于80%,吸光度低于1.5。而加入蓝色色母后,PBT在900~1100 nm范围内的反射率有了明显变化,在1150~1200 nm范围内影响较小。随着蓝色色母含量的增加,900~1100 nm范围内PBT的反射率也逐渐降低;当蓝色色母含量为1.5%时,PBT在1085 nm附近的反射率降低至50%以下,吸光度则超过仪器检测上限10。相同的含量下,加入黑色色母对反射率的影响远大于蓝色色母,0.5%含量的黑色色母PBT的反射率已经降低至10%以下,随着黑色色母含量的增加,PBT反射率下降不明显。由于黑色色母的加入,PBT对960~1200 nm波段范围内的吸光度大大增加,已经大于10。由此证明,蓝色色母及黑色色母的加入,会极大提高PBT的光-热转换效率。

2.2 不同颜色及含量色母的PBT熔融、热解行为

上述已证明,色母的加入会促进PBT材料对激光的吸收,提高PBT的光-热转换效率。为了进一步阐明色母对PBT的激光打标的影响机理,需要对不同颜色及含量的色母对PBT在高温下的熔融热解等热学行为的影响进行探究。添加蓝色或者黑色色母粒子后PBT的熔融峰温度以及热分解起始温度详见表1。由表1数据可见,加入不同含量蓝色色母以及黑色色母后PBT的熔融峰温度和热分解起始温度变化不大,熔融峰温度均在225~227℃左右,热分解起始温度均在368~369℃左右。

表1 不同颜色、含量色母的PBT的熔融温度与分解温度

样品	熔融峰温度/℃	分解温度/℃
纯PBT	227.27	368.65
PBT+0.5% 蓝色色母	225.79	369.44
PBT+1.5% 蓝色色母	226.04	367.94
PBT+0.5% 黑色色母	226.15	366.52
PBT+1.5% 黑色色母	226.30	369.88

图3为不同含量蓝色、黑色色母PBT的TG及DSC曲线图。对于不添加任何色母粒的PBT,其DSC曲线在217~235℃范围内存在一个吸热峰,这是由于PBT发生了熔融,吸热而产生的熔融峰,峰值温度 $T_m=227.27$ ℃。PBT的TG曲线表明,其在368℃以上开始产生明显的质量损失,DSC曲线相应处均存在放热峰,表明其发生了热分解。

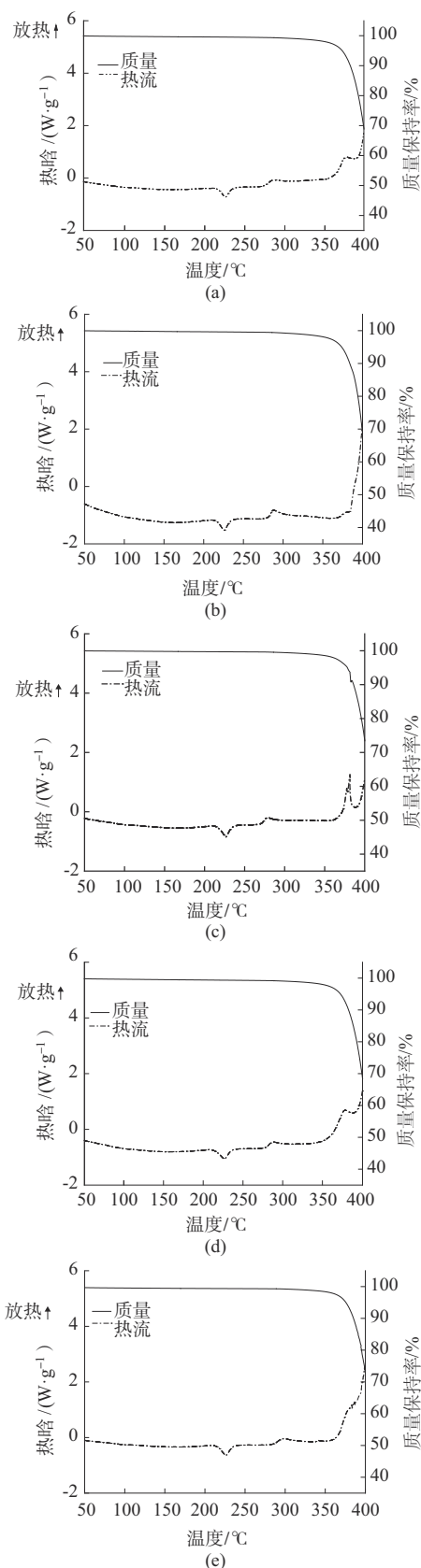


图3 不同色母含量PBT材料的TG及DSC曲线

2.3 不同颜色及含量色母的PBT的激光打标效果

上述研究表明,不同含量的蓝色和黑色色母对PBT的激光的反射和吸收能力影响较大,而少量色母的掺入对PBT的热学行为的影响不大。目前已有研究表明^[4],随着照射到塑料表面的激光能量增强,塑料表面会依次发生如下物理化学变化:①雕刻下陷,表面小分子物质分解刻蚀,留下浅浅的印记;②发泡,材料表面发生分解,产生少量气体而出现起泡;③炭化,材料表面包括气泡在内的物质烧蚀解离、炭化。对1 065 nm激光以35 W的功率镭雕后的不同含量色母的PBT进行SEM微观形貌观察,见图4所示。

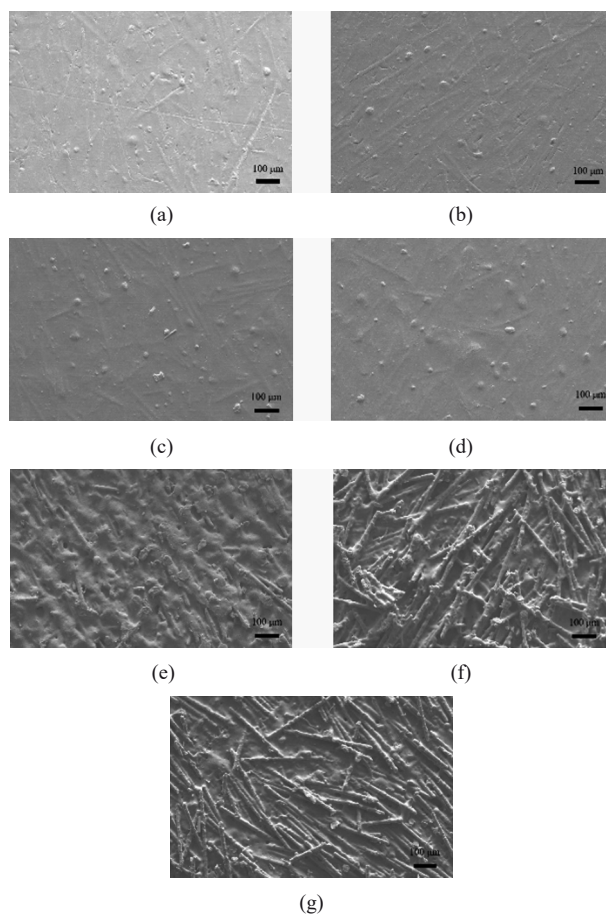
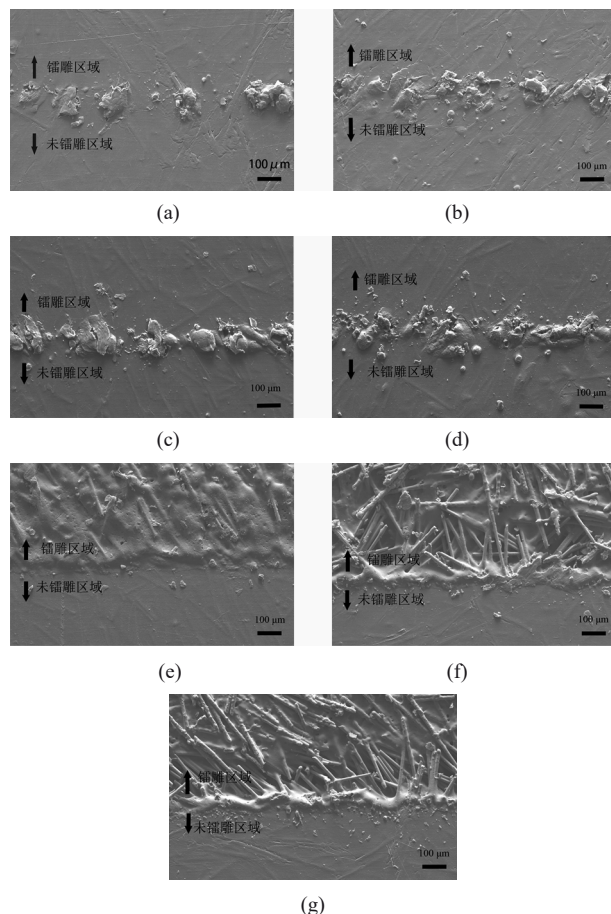


图4 激光镭雕后不同色母含量PBT材料的表面SEM形貌

如图4a所示,没有掺杂色母的PBT在激光镭雕后表面较为光滑,内部的玻纤不可见,仅处于雕刻下陷的阶段。如图4b~图4d所示,添加蓝色色母的PBT相对无色母的PBT,在经过1 065 nm激光镭雕后,表面依旧相对平整、玻纤未外露,但可见部分玻纤印痕,材料表面已有部分物质分解,蓝色色母含

量对微观形貌的变化影响不大。而如图4e~图4g,当添加黑色色母后,PBT在镭雕后裸露出玻纤,表层PBT部分已发生炭化;黑色色母质量分数为0.5%时,PBT未被全部烧蚀,部分玻纤外露;当黑色色母质量分数为1.0%时,大部分玻纤裸露,玻纤表面附着少量未烧蚀的PBT;当黑色色母质量分数增加到1.5%时,玻纤几乎已经完全裸露,纤维形态已清晰可见,玻纤上方的PBT全部被烧蚀。

图5是镭雕区域边界线的SEM图,可以直观对比出不同颜色及含量色母的PBT在镭雕前后的表面形貌差别。如图5a~图5d所示,纯玻纤增强PBT和掺杂蓝色色母(质量分数为0.5%,1.0%,1.5%)的PBT在镭雕前后表面没有明显差别,表明PBT经过激光照射后未发生发泡甚至烧蚀的现象;在分界线处可观察到一道明显的界限,PBT产生发泡隆起,且随着蓝色色母含量的增加,PBT隆起界限越连续明显,这是由于激光设备的程序设置导致其在边界

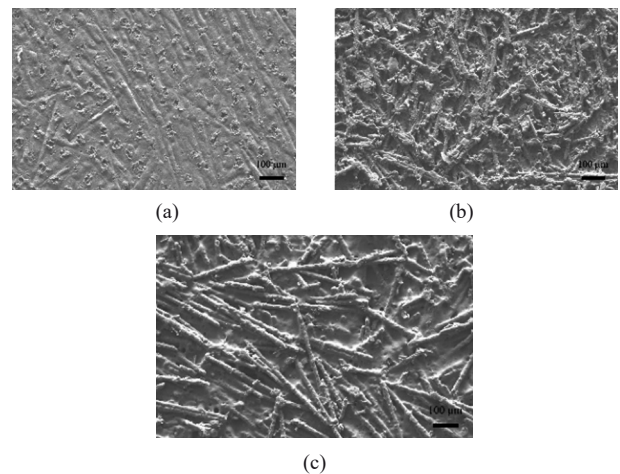


a—PBT;b—PBT+0.5%蓝色色母;c—PBT+1.0%蓝色色母;
d—PBT+1.5%蓝色色母;e—PBT+0.5%黑色色母;
f—PBT+1.0%黑色色母;g—PBT+1.5%黑色色母

图5 不同色母含量PBT激光镭雕分界处的表面SEM形貌

处的能量较大所致。当向PBT中掺杂0.5%黑色色母时,镭雕后的PBT表面与未镭雕的PBT表面呈现出明显的差别(如图5e),镭雕后的PBT大面积发泡,镭雕区域的PBT表面高出未镭雕区域,少数玻纤的部分区域裸露在外。而当PBT中掺杂的黑色色母质量分数达到1.0%以上时(如图5f~图5g),镭雕区域的PBT被烧蚀,裸露出大量玻纤。可以由此推测,当PBT及掺杂蓝色色母的PBT被波长为1 065 nm的激光以激光设备35 W的功率进行镭雕时,由于PBT对激光的吸收能力较弱,无法有效转化成热能,导致PBT无法被烧蚀,仅处于激光镭雕的发泡阶段。而当PBT中掺杂0.5%以上的黑色色母后,PBT对激光的吸收能力显著增强,导致PBT可被大量烧蚀,暴露出内部的玻璃纤维。

研究表明,黑色色母的引入会增强PBT对激光的吸收,其含量影响了PBT本身对激光能量的吸光度,从而造成PBT在激光镭雕下表现出熔融、发泡、烧蚀等现象。为进一步验证PBT吸收的激光能量与其镭雕后表面形貌的相关性,改变激光发射器的能量功率,对1.5%黑色色母含量的PBT进行镭雕标记,见图6所示。图6a为激光功率为15 W时PBT镭雕后的表面形貌,PBT受热膨胀鼓起,但未被烧蚀,内部玻璃纤维未裸露。图6b为激光功率为25 W时PBT镭雕后的表面形貌,PBT表面被部分烧蚀,裸露出内部的玻璃纤维,但玻璃纤维表面残余PBT。图6c为激光功率为35 W时PBT镭雕后的表面形貌,PBT表面被大量烧蚀,外层的玻璃纤维完全裸露,清晰可见。由此可见,不同的激光能量会影响PBT在镭雕过程中的反应程度,从而呈现发泡或是烧蚀等不同微观形貌;而黑色色母的掺杂会极



a—15 W;b—25 W;c—35 W

图6 含1.5%黑色色母的PBT在不同激光功率下镭雕表面SEM形貌

大提高PBT本身对激光能量的吸收,使得在1 065 nm激光下表面不受损伤的PBT可发生严重烧蚀。

3 结论

(1) PBT对光的吸收不强,蓝色色母及黑色色母的加入会降低PBT对900~1 100 nm波段范围内光线反射率,提高对光的吸收度,从而提高PBT的光-热转换效率。黑色色母的影响远大于蓝色色母。

(2) 蓝色色母及黑色色母的加入对PBT的熔融、热解等热学行为没有明显的影响。

(3) 纯玻纤增强PBT由于对1 064 nm波长下的激光吸收较低,无法产生烧蚀;而加入色母后,PBT吸收激光转化成热量引发PBT产生不同的物理化学变化,PBT表面形成不同程度的烧蚀标记,微观形貌下可观察到裸露出来的内部玻璃纤维;蓝色色母虽然能够一定程度上提高PBT的光热转换效率,但在激光打标时无法引起PBT产生发泡甚至烧蚀;相较之下,0.5%质量分数的黑色色母掺入可以使得PBT激光打标时发泡形成标记,且色母含量越高,PBT烧蚀越严重。

参考文献

- [1] 殷年伟,陈锐,禹权,等.黑色PBT材料激光打标发泡模型研究[J].中国塑料,2018,32(6):104-111.
Yin Nianwei, Chen Rui, Yu Quan, et al. Study on laser marking foaming model for black PBT materials[J]. China Plastics, 2018, 32(6):104-111.
- [2] 张玉华,陆茵.关于激光打标的原理及发展的研究[J].自动化与仪器发表,2014,175(5):33-37.
Zhang Yuhua, Lu Yin. Research on the principle and development of laser marking[J]. Automation and Instrumentation, 2014, 175(5): 33-37.
- [3] 王雪蓉,姚凯,刘运传,等.基于差示扫描量热法的PBT非等温结晶行为研究[J].合成树脂及塑料,2019,36(6):66-70.
Wang Xuerong, Yao Kai, Liu Yunchuan, et al. Non-isothermal crystallization behavior of PBT by DSC[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2019, 36(6):66-70.
- [4] 封驰,吴文敬,李思源,等.激光标记塑料研究进展[J].中国塑料,2011,25(9):11-15.
Feng Chi, Wu Wenjing, Li Siyuan, et al. Research progress in laser marking on plastics[J]. China Plastics, 2011, 25(9):11-15.
- [5] 岑茵,田征宇,何继辉,等.颜料和填料对高光聚碳酸酯激光打标的影响[J].工程塑料应用,2015,43(12):96-98.
Cen Yin, Tian Zhengyu, He Jihui, et al. Impacts of pigment blacks and fillers on high-gloss polycarbonate laser marking process[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(12):96-98.
- [6] 柏志飞,杜海涛,李起龙,等.色母对PBT熔融结晶及力学性能的影响[J].现代传输,2019,DOI: 10.3969/j.issn.1673-5137.2019.02.008.
Bai Zhifei, Du Haitao, Li Qilong, et al. Effect of color masterbatch on melting crystallization and mechanical properties of PBT[J]. Modern Transmission, 2019, DOI: 10.3969/j.issn.1673-5137.2019.02.008.
- [7] 洪玉琢,朱建,冯正明,等.PBT/CF导热复合材料的制备与研究[J].工程塑料应用,2015,43(4):92-97.
Hong Yuzhuo, Zhu Jian, Feng Zhengming, et al. Preparation and research of thermally conductive PBT/CF composites[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(4):92-97.
- [8] 张冬,彭辉,刘国玉,等.PBT/OMMT纳米复合材料的性能研究[J].工程塑料应用,2011,39(5):40-43.
Zhang Dong, Peng Hui, Liu Guoyu, et al. Study on properties of polybutylene terephthalate/organomontmorillonite nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(5):40-43.
- [9] 邱鹏飞,周金龙,钟蔚,等.激光标记PBT/Sb₂O₃复合材料的制备及机理研究[J].工程塑料应用,2016,44(2):7-12.
Qiu Pengfei, Zhou Jinlong, Zhong Wei, et al. Preparation and study on mechanism of laser-marking PBT/Sb₂O₃ composites[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(2):7-12.
- [10] 杨威.塑料表面激光标刻和变色工艺的研究[D].北京:北京工业大学,2010.
Yang Wei. Research on the technique of laser marking and coloring on plastic[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2010.
- [11] 徐亮,周勇.高清晰激光打标尼龙的研究[J].企业科技与发展,2016,420(10):36-38.
Xu Liang, Zhou Yong. Study on high clarity laser marking nylon[J]. Enterprise Science and Technology & Development, 2016, 420(10):36-38.
- [12] 叶士兵,张超,谭麟,等.黑色玻纤增强尼龙6激光标记工艺及配方设计[J].工程塑料应用,2018,46(2):53-59.
Ye Shibing, Zhang Chao, Tan Lin, et al. Technology and formula design of laser marking of black glass-fiber-reinforced PA6[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(2):53-59.
- [13] 田仁杰,朱光明,吕玉伟,等.炭黑对聚醚醚酮激光吸收影响的实验研究及数值模拟[J].中国塑料,2020,34(10):44-50.
Tian Renjie, Zhu Guangming, Lyu Yuwei, et al. Experimental study and numerical simulation for effect of carbon black on laser energy absorption of PEEK[J]. China Plastics, 2020, 34(10): 44-50.
- [14] 岑茵,孙东海,叶南彪,等.打标工艺对高光聚碳酸酯激光打标的影响[J].塑料工业,2013,41(10):102-105.
Cen Yin, Sun Donghai, Ye Nanbiao, et al. Impacts of laser marking process on high-gloss polycarbonate[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(10):102-105.
- [15] 胡崇境,闫飞,俞鸿斌,等.聚丙烯塑料激光打标工艺研究[J].应用激光,2016,35(3):351-355.
Hu Chongjing, Yan Fei, Yu Hongbin, et al. Technological research on polypropylene plastics using laser marking[J]. Applied Laser, 2016, 35(3):351-355.
- [16] 李永华,陈锐,杨波,等.聚丙烯红瓦激光打标性能评价新方法的研究[J].塑料工业,2012,40(8):99-102.
Li Yonghua, Chen Rui, Yang Bo, et al. New method of evaluating infrared laser marking properties of PP[J]. China Plastics, 2012, 40(8):99-102.