

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.01.014

色粉对聚丙烯复合材料激光打标的影响

左立增, 陈延安, 陈桂吉, 卢先博, 赵鹏伟

(上海金发科技发展有限公司, 上海工程塑料功能化工程技术中心, 上海 201714)

摘要: 为研究配色聚丙烯 (PP) 复合材料中色粉对激光打标效果的影响, 以 PP 为基体, 云母、抗氧剂等为添加成分, 以酞青蓝、酞青绿、炭黑和钛白粉为色粉成分, 通过熔融共混、注塑成型制备了 PP 复合材料样板。通过激光打标制备了复合材料标记板, 采用色差仪评价了标记板激光打标前后明暗度的变化和打标前后色差的变化。研究了酞青蓝、酞青绿、炭黑和钛白粉含量对激光打标效果的影响。结果表明, 酞青蓝、酞青绿和钛白粉均对激光打标具有两面性, 少量添加可减弱激光打标效果, 含量提高后可通过自身颜色与样板颜色的差异减弱对激光打标效果的影响; 炭黑含量越高, 打标效果越差。

关键词: 聚丙烯; 激光打标; 色粉; 酞青蓝; 酞青绿; 钛白粉; 炭黑

中图分类号: TQ31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)01-0070-05

Effects of Pigments on Laser Marking Properties of Polypropylene Based Composites

Zuo Lizeng, Chen Yanan, Chen Guiji, Lu Xianbo, Zhao Pengwei

(Shanghai Kingfa Science & Technology Development Co., Ltd., Shanghai Engineering Research Center of Functionalizing Engineering Plastics, Shanghai 201714, China)

Abstract : In order to investigate the influence of pigments on laser marking properties of polypropylene (PP) based composites, composite boards were prepared by utilizing PP as the matrix, mica, antioxidant agents as the adding ingredients, phthalocyanine blue, phthalocyanine green, titanium white and carbon black as the pigments via melting extrusion and injection molding. Composite marking boards were prepared by laser marking, $|\Delta L|$ and ΔE value before and after laser marking were evaluated by colorimeter. The effects of pigments including phthalocyanine blue, phthalocyanine green, titanium white and carbon black on laser marking properties of PP-based composites were estimated. The results show that phthalocyanine blue, phthalocyanine green and titanium white have two sides on laser marking, i.e. a small amount of additive can decrease the effect of laser marking, while when the content is increased, the effect can be weakened by increasing the difference between their own color and the sample. On the other hand, the higher carbon black content, the weaker the marking effect.

Keywords : polypropylene ; laser marking ; pigment ; phthalocyanine blue ; phthalocyanine green ; titanium white ; carbon black

聚丙烯 (PP) 与其它通用热塑性塑料相比, 具有密度低、加工性能优良、环保无毒以及易回收等优势, 在汽车、家电等领域广泛应用^[1-2]。PP 制品在实际应用中, 为提高可辨识性和可追溯性, 通常在其表面进行标识。传统的标识方法包括丝网印刷、转移印刷和油墨印刷等^[3-6]。这些方法均为表面标记方式, 在制件贮存、搬运、使用等过程中由于刮擦或化学污染等原因存在易磨损、褪色等缺点, 同时在使用过程中存在污染环境等风险。随着人们对打标可靠

性的追求以及环保意识的提高, 激光打标方法逐渐兴起^[7-10]。

激光打标是一种新型的标记方法, 该技术利用激光的高能量连续作用在样件表面, 使表层物质瞬间蒸发, 通过光能导致表层物质发生物理化学变化, 或者通过热效应烧蚀样件表面材料而永久留下标记, 具有打标速度快、可控程序高、自由度高以及环境友好等优点^[5, 11-13]。激光打标根据效果可以分为三类: 即浅色基体标记深色, 深色基体标记浅色, 以

通信作者: 左立增, 博士, 工程师, 主要从事车用聚丙烯复合材料的研究 E-mail: zuolizeng@kingfa.com.cn

收稿日期: 2020-11-01

引用格式: 左立增, 陈延安, 陈桂吉, 等. 色粉对聚丙烯复合材料激光打标的影响[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(1):70-74.

Zuo Lizeng, Chen Yanan, Chen Guiji, et al. Effects of pigments on laser marking properties of polypropylene based composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(1):70-74.

及标记彩色^[14-15]。其中,以深色基体标记浅色标记效果最为明显,其研究也最为广泛。目前对深色基体激光标记效果的研究主要集中在激光的功率密度、材料与激光的作用时间等工艺参数,以及材料组分对激光打标效果的影响^[16-17]。但在PP复合材料实际使用过程中,往往会通过添加色粉对其配色。色粉对激光标记效果的影响研究甚少,且机理尚不明确。

笔者以PP复合材料为基础体系,通用使用酞青蓝、酞青绿、炭黑和钛白粉等色粉配制标准颜色,再通过调节各色粉的含量,研究了色粉种类以及含量对激光打标效果的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP:M2600R, M1200HS, 上海石油化工股份有限公司;

PP:Z30S, 镇海石化工程股份有限公司;

云母母粒:YBL-MMG75-3 NC, 金发科技股份有限公司;

润滑剂芥酸酰胺:上海凯茵化工有限公司;

酞青蓝:BF1535, 克莱恩化工(中国)有限公司;

炭黑:HSE5006, 上海卡博特化工有限公司;

酞青绿:706K, 深圳市鼎泰化工有限公司;

联苯胺黄:Y016, 克莱恩化工(中国)有限公司;

钛白粉:RCL-69, 深圳美礼联钛业股份有限公司。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机:SHJ-30型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机:B-920型, 浙江海天注塑机有限公司;

激光打标机:泰德激光Nd-YAG型, 深圳泰德激光科技有限公司;

测色仪:Utra scanXE型, 美国Hunter Lab公司。

1.3 试样制备

按一定比例称量原料,用高混机混合均匀,然后在190~220℃条件下通过双螺杆挤出机挤出造粒,粒料在80℃烘箱中烘干2h,在200℃温度条件下注塑成标准黑色色板,然后用激光打标机进行激光打标(波长1064nm)。

1.4 性能测试

在相同工艺参数条件下通过Nd-YAG型打标机在色板表面标记出直径为40mm圆形。激光打标效果通过色差仪进行评价,测试仪器为Utra

scanXE,评价指标用 $|\Delta L|$ (材料打标前后的明暗度变化绝对值)和 ΔE (材料打标前后的色差变化)来表示。

2 结果与讨论

2.1 色粉组成对PP材料激光打标效果的影响

PP树脂、云母母粒以及其它小组分添加成分的配比为M2600R:M1200HS:Z30S:YBL-MMG75-3NC:芥酸酰胺=11.4:17:41:30:0.6,同时以标准色板为基础进行配色,通过调整色粉含量生成三种色粉组成配方,见表1中1[#]~3[#]。黑色PP色板表面在激光照射后会吸收能量,表面的黑色色粉会被烧蚀而暴露出其它深层颜色的色粉,从而在样板表面产生颜色差异,色板标记越白对比效果越明显,打标效果也就越好。

表1 PP复合材料的色粉组成 g/25 kg

试样序号	BF1535	HSE5006	706K	Y016	钛白粉
1 [#]	120	450	55	8.5	45
2 [#]	100	400	40	7	60
3 [#]	60	325	20	5	45
4 [#]	80	325	20	5	45
5 [#]	100	325	20	5	45
6 [#]	60	400	20	5	45
7 [#]	60	475	20	5	45
8 [#]	60	325	40	5	45
9 [#]	60	325	60	5	45
10 [#]	60	325	20	5	60
11 [#]	60	325	20	5	75

图1为1[#]~3[#]样板激光打标效果图片,可以看出,在相同的色差条件下,3[#]样板激光打标图最清晰,视觉效果最佳。另外,通过打标前后的 $|\Delta L|$ 和 ΔE 量化了1[#]~3[#]样板激光打标色差结果,见表2。

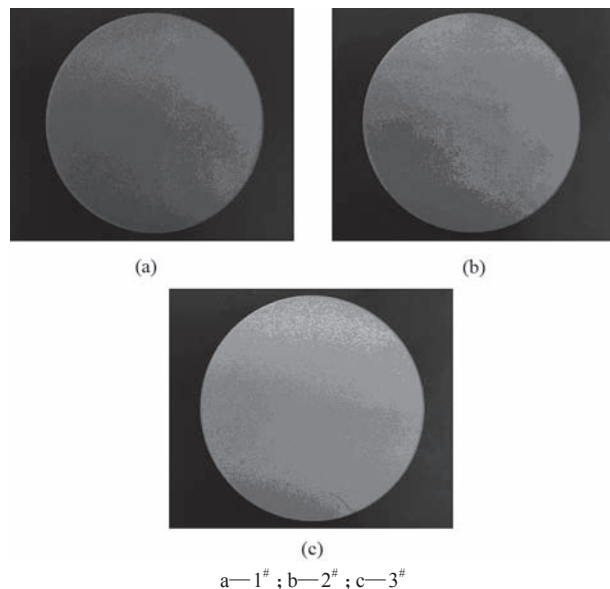


图1 PP基复合材料样板激光打标效果图

由表2可见,1[#]~3[#]样板的 $|\Delta L|$ 和 ΔE 逐渐增大,说明样板激光打标后的明度和色差都在逐渐增加,标记对比结果越明显,这与肉眼判断结果一致。

表2 PP 复合材料样板激光打标效果

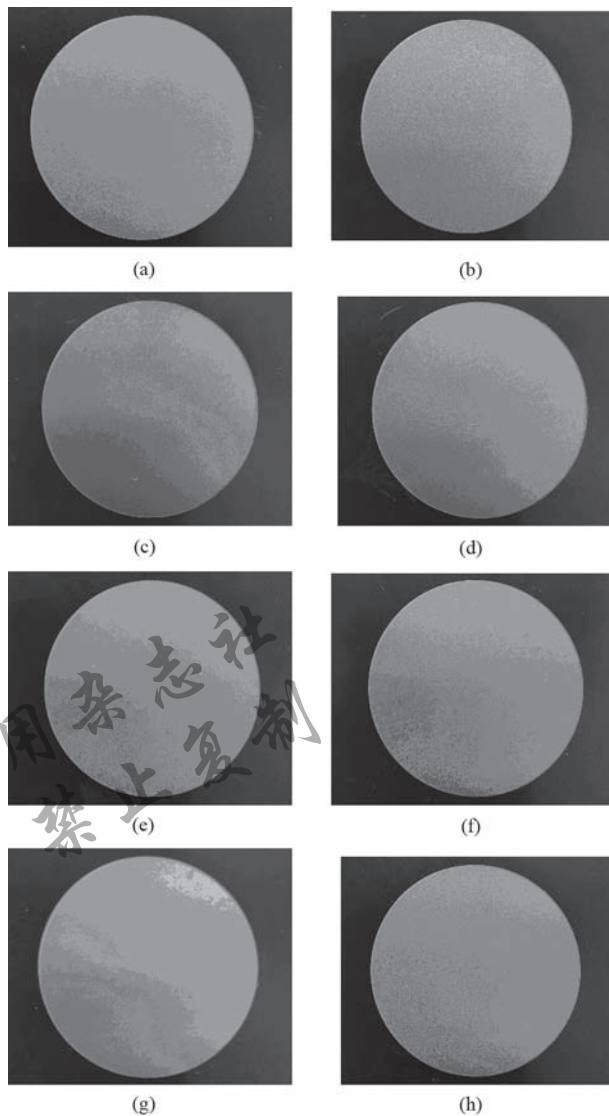
色板	$ \Delta L $	ΔE
1 [#]	9.68	10.93
2 [#]	12.15	13.66
3 [#]	18.75	20.25

2.2 酞青蓝对激光打标效果的影响

鉴于3[#]样板相较于其它两种样板标记结果更为清晰,进一步以3[#]样板为基础,调整色粉的配比,用于研究色粉种类和色粉含量对激光打标效果的影响,色粉组成见表1中4[#]~11[#]。其中,3[#]~5[#],3[#]与6[#]~7[#],3[#]与8[#]~9[#],3[#]与10[#]~11[#]分别考察了酞青蓝 BF1535、炭黑 HSE5006、酞青绿 706K 和钛白粉 RCL-69 含量对激光打标效果的影响。图2为不同色粉含量样板的激光打标照片,打标后色差结果汇总于表3。可以看出,酞青蓝 BF1535 含量由 60 g/25 kg 提高至 80 g/25 kg (3[#],4[#]), $|\Delta L|$ 由 18.75 降为 15.64, ΔE 由 20.25 降为 17.00,样板标记效果逐渐变暗,更偏蓝相。酞青蓝对激光有反射或阻挡作用,能阻碍能量向深层样板传递,因而打标效果减弱。当酞青蓝含量进一步提高至 100 g/25 kg 时, $|\Delta L|$ 和 ΔE 基本与 80 g/25 kg 含量样板的标记效果一致。酞青蓝热稳定性超过 500℃,样板经激光烧蚀后逐渐将酞青蓝暴露出来,呈现蓝相。酞青蓝含量进一步提高,激光打标烧蚀后在样板表面富集越多,可有效弥补酞青蓝对能量的削弱作用,仍可与未打标区域形成较大色差。由此可知,酞青蓝含量对 PP 样板激光标记效果有双重作用,既可以吸收能量,减弱标记效果,又可以在表面富集提升标记效果。

2.3 炭黑对激光打标效果的影响

由图2中3[#]与6[#],7[#]样板对比可以看出,随炭黑 HSE5006 含量增加, $|\Delta L|$ 由 18.75 逐渐降低至 11.55,进一步降低至 8.84; ΔE 由 20.25 降低至 12.8,进一步降低至 9.97,清晰度明显降低。研究表明,炭黑是高效的激光吸收剂,可吸收 400~700 nm 全部区域波长的光^[10,14]。因此,炭黑含量较少时(3[#]),激光的能量能够很好地向材料深处传递,打标后样板的标记深度较大,边界也较为清晰;炭黑含量越高,激光的能量大部分被表面的炭黑吸收,进而传递给材料表面的 PP 基体,能量无法很好地向深处传递,导致打出的标记深度不够,标记效果较差。



a—4[#]; b—5[#]; c—6[#]; d—7[#]; e—8[#]; f—9[#]; g—10[#]; h—11[#]

图2 不同色粉样板的激光打标效果照片

表3 不同色粉样板激光打标效果

色板	打标前			打标后			色差值	
	L	a	b	L	a	b	$ \Delta L $	ΔE
3 [#]	26.55	-0.24	-0.76	45.30	-2.95	6.39	18.75	20.25
4 [#]	26.52	-0.21	-0.71	42.16	-3.83	4.88	15.64	17.00
5 [#]	26.35	-0.22	-0.86	41.97	-5.86	3.22	15.62	17.10
6 [#]	26.34	-0.21	-0.66	37.89	-2.69	4.26	11.55	12.80
7 [#]	26.32	-0.18	-0.64	35.16	-1.88	3.65	8.84	9.97
8 [#]	26.65	-0.3	-0.86	40.99	-4.60	4.68	14.35	15.97
9 [#]	26.57	-0.33	-0.86	40.29	-5.24	4.38	13.72	15.49
10 [#]	26.74	-0.31	-0.98	40.94	-4.15	4.73	14.19	15.78
11 [#]	26.96	-0.32	-1.14	41.09	-4.20	4.60	14.12	15.73

2.4 酞青绿对激光打标效果的影响

由图2中3[#]与8[#],9[#]样板对比可以看出,酞青绿对激光打标的影响与酞青蓝一致。绿色或蓝色色粉经打标后显露,与未打标区域色差增大。绿色或蓝色色粉含量进一步增多后,打标效果无明显增强。

该现象归因于酞青蓝和酞青绿对 780~900 nm 的波长有很强的反射作用^[18],可有效减弱激光能量,降低激光打标效果。因此,酞青蓝和酞青绿含量对激光标记效果有双重作用,标记后色粉的显露与对能量的吸收相互作用,共同影响激光打标色差 $|\Delta L|$ 和 ΔE 。

2.5 钛白粉对激光打标效果的影响

由图 2 中 3[#] 与 10[#],11[#] 样板对比可以看出,钛白粉含量由 45 g/25 kg 提高至 60 g/25 kg, $|\Delta L|$ 和 ΔE 均明显降低,标记效果降低。研究表明,钛白粉可提高材料的耐温性能^[19],对表层材料形成保护,导致部分激光能量被吸收,打标效果减弱。钛白粉含量进一步增加至 75 g/25 kg, $|\Delta L|$ 和 ΔE 值无明显变化。由此说明,钛白粉对表层的保护与激光烧蚀后钛白粉富集相互作用,对激光打标效果基本无影响。

2.6 打标样板二次元分析

图 3 为 3[#]~11[#] 样板打标后样板的二次元照片。可以看出,未打标区域的二次元图像显示黑色,打标后区域呈现灰色,两者界限较为明显。其中 3[#] 样板界限最为清晰,与其 $|\Delta L|$ 和 ΔE 值最大一致。其它样板打标区域与未打标区域的界限相较于 3[#] 样板稍有减弱,这主要归因于色粉种类和含量的变化对打标效果的削弱作用。

3 结论

通过对 PP 样板打标前后明暗度变化绝对值 ($|\Delta L|$) 以及材料打标前后的色差变化 (ΔE) 计算,研究了不同色粉种类和色粉含量对 PP 样板激光打标的影响。实验得出以下结论:

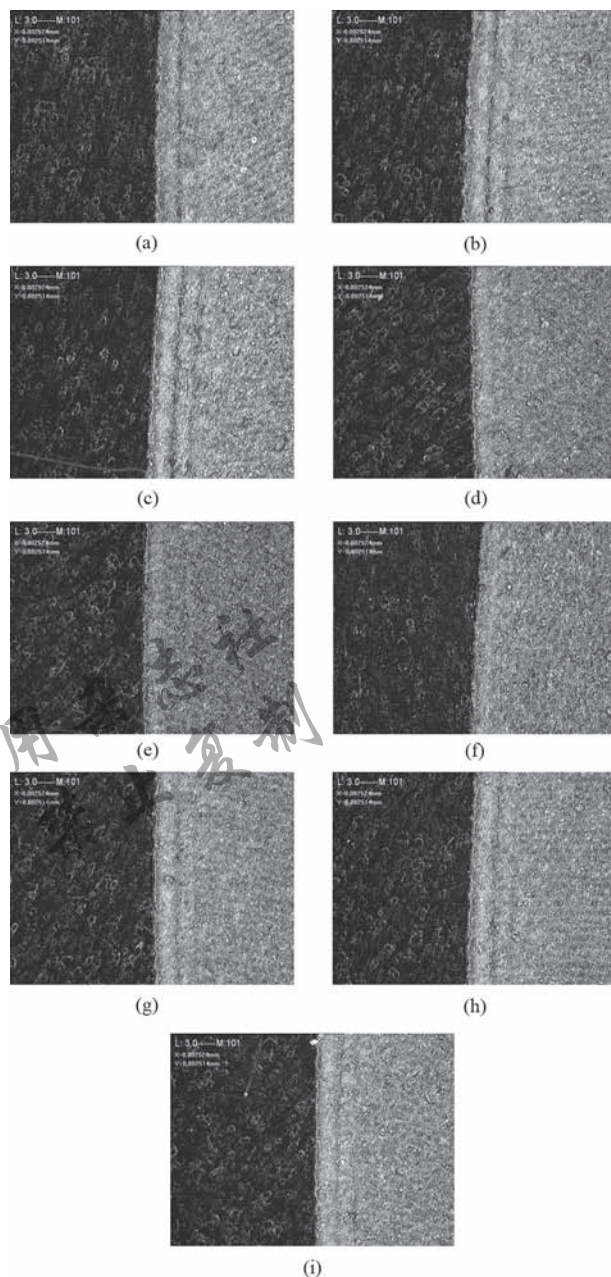
(1) 酞青蓝和酞青绿对激光打标清晰度具有两面性作用,少量提高比例会降低激光打标效果,但进一步提高含量后,对激光的遮挡作用与打标后色粉在样板表面的富集作用相抵消,对激光打标效果影响不大。

(2) 炭黑含量会明显降低激光打标效果,含量越高,标记效果越差。

(3) 少量提高钛白粉含量会对激光产生遮挡,降低激光打标效果,但当含量提升至一定程度后可发挥钛白粉富集对激光打标质量的改善作用。

参考文献

- [1] Wang X, Yuan H, Pan Y, et al. Creep behavior and mechanical properties of isotactic polypropylene composites via twice melt injection molding[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer



a—3[#]; b—4[#]; c—5[#]; d—6[#]; e—7[#]; f—8[#]; g—9[#]; h—10[#]; i—11[#]

图 3 不同色粉样板激光打标二次元图片

Research, 2019, 2(3):102-109.

- [2] Haque M M, Goda K, Ito H, et al. Melt-viscosity and mechanical behaviour of polypropylene (PP)/ wood flour composites: Effect of pulverization of wood flour with and without water[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2019, 2(1):42-50.
- [3] 梁惠强,李皓,钟毅文,等. 激光打标参数对黑色无卤阻燃尼龙打标效果的影响[J]. 工程塑料应用, 2019(6):76-80.
- Liang Huiqiang, Li Hao, Zhong Yiwen, et al. Impacts of laser marking parameters on black halogen-free flame-retardant nylon marking effects[J]. Engineering Plastics Applications, 2019(6):76-80.

- [4] 李永华,陈锐,杨波,等.聚丙烯红外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 Industry, 2012,40(8):99-102.
- [5] 李晟,陈锐,李永华,等.一种可激光标记的聚丙烯组合物及其制备方法和应用:CN201210036391.3[P].2012-07-18.
Li Sheng, Chen Rui, Li Yonghua, et al. Polypropylene composition supporting laser marking and preparation method and application: CN201210036391.3[P].2012-07-18.
- [6] 于海鸥,严星恒,王灿耀,等.镭雕母粒、可激光打标高流动高亮黑聚丙烯组合物及其制备方法:CN201710488854.2[P].2017-06-23.
Yu Haiou, Yan Xingheng, Wang Canyao, et al. Laser carving masterbatch, high-flowability high bright black polypropylene composition capable of being applied to laser marking and preparation method:CN201710488854.2[P].2017-06-23.
- [7] 张玉华,陆茵.关于激光打标的原理及发展的研究[J].自动化与仪器仪表,2014(5):33-34.
Zhang Yuhua, Lu Yin. Research on the principle of laser marking and development[J]. Automation & Instrumentation, 2014(5):33-34.
- [8] 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.
- [9] 殷年伟,卢立波,陈锐,等.黑色PBT材料激光打标工艺研究及数学模型的建立[J].塑料工业,2018,46(3):128-134.
Yin Nianwei, Lu Libo, Chen Rui, et al. Study on laser marking process of black PBT material and establishment[J]. China Plastics Industry, 2018,46(3):128-134.
- [10] 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.
- [11] 陈锐,李永华,刘奇祥,等.一种可激光标记的玻纤增强聚丙烯组合物及其制备方法与应用:CN201210057816.9[P].2012-07-25.
Chen Rui, Li Yonghua, Liu Qixiang, et al. Laser-marked glass-fiber reinforced polypropylene composite as well as preparation method and application:CN201210057816.9[P].2012-07-25.
- [12] 杜金奎,左海青.一种塑料激光打标功能母料:CN200910065221.6[P].2010-12-29.
Du Jinkui, Zuo Haiqing. Master batch with function of plastic laser marking:CN200910065221.6[P].2010-12-29.
- [13] 李斌,王亮,官焕祥,等.一种用于浅色标识的镭雕母粒及其制备方法和应用:CN201410837554.7[P].2015-03-25.
Li Bin, Wang Liang, Guan Huanxiang, et al. Laser etching master batch for light color identification, preparation method and application: CN201410837554.7[P].2015-03-25.
- [14] 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.
- [15] 张薇,张师军,王小兰,等.可激光标记的聚丙烯组合物及其制备方法:CN200710064645.1[P].2008-09-24.
Zhang Wei, Zhang Shijun, Wang Xiaolan, et al. Polypropylene composition capable of making with laser and preparation method: CN200710064645.1[P].2008-09-24.
- [16] 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(10):108-111.
Cen Yin, Sun Donghai, Ye Nanbiao, et al. Impacts of laser marking process on high gloss polycarbonate[J]. China Plastics Industry, 2013(10):108-111.
- [17] 陈锐,袁强,杨波,等.工艺参数对车用聚丙烯复合材料红外激光打标性能的影响[J].工程塑料应用,2014(8):56-58.
Chen Rui, Yuan Qiang, Yang Bo, et al. Effect of technological parameter on infrared laser marking property of polypropylene composite for automobile[J]. Engineering Plastics Application, 2014(8):56-58.
- [18] 时志洋,诸秋萍,王伶.色浆对热反射隔热涂料热反射性能的影响[J].新型建筑材料,2008,35(11):78-79.
Shi Zhiyang, Zhu Qiuping, Wang Ling. Influence of color pastes on heat reflection of heat reflection and insulation coatings[J]. New Building Materials, 2008,35(11):78-79.
- [19] 彭丽思,罗衍强,刘力荣,等.PET膜丙烯酸酯系彩色激光打印涂层的制备与性能[J].合成树脂及塑料,2016,33(2):5-9.
Peng Lisi, Luo Yanqiang, Liu Lirong, et al. Preparation and properties of color laser printing coatings based on acrylic resin on PET[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2016,33(2):5-9.