

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.02.011

黑色玻纤增强尼龙 6 激光标记工艺及配方设计

叶士兵,张超,谭麟,肖军华,丁正亚,夏建盟,罗忠富

(上海金发科技发展有限公司,上海 201714)

摘要: 在建立塑料激光标记模型的基础上,以黑色玻纤增强的尼龙 6 为研究对象,阐明了打标工艺参数、激光标记效果、标记区域微观结构三者的内在关联。发现合适的电流、频率、扫描速率能够引发尼龙 6 表面均匀起泡,获得亮度较高的标记效果;能量过高,气泡破裂甚至碳化,发黄严重;能量过低,不能诱导产生气泡,无法获得较好标记效果。进而从配方设计的角度出发,分别考察了激光标记助剂 433、炭黑 UVU 对黑色玻纤增强尼龙 6 浅色标记效果的影响。结果显示,炭黑含量过低,则很难通过调节打标工艺参数获得高质量的标记效果;激光标记助剂的引入,虽然有助于材料吸收能量,但是限制了浅色标记效果亮度的上限。

关键词: 激光标记;尼龙;炭黑;激光标记助剂

中图分类号: TQ327.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)02-0053-07

Technology and Formula Design of Laser Marking of Black Glass-Fiber-Reinforced PA6

Ye Shibing, Zhang Chao, Tan Lin, Xiao Junhua, Ding Zhengya, Xia Jianmeng, Luo Zhongfu
(Shanghai Kingfa Sci & Tech Co., Ltd., Shanghai 201714, China)

Abstract : On the basis of model building of the laser marking of plastics, the inherent correlation of the technical parameters, marking quality and the microstructure of marked zone was illustrated with black glass-fiber-reinforced PA6 as the research object. It was found that appropriate current, frequency and scanning speed could induce the foaming on surface of PA6, resulting in a marked zone with high brightness. High energy caused the bubble burst or even carbonization, leading to yellowing in the marked zone ; too low energy couldnot induce bubbles, which was not able to obtain satisfactory marking quality. From the point of formula design, the effect of laser marking agent 433 and carbon black UVU on the marking quality of glass-fiber-reinforced PA6 was investigated. The results show that it is very difficult to gain high-quality marking with low content of carbon black by adjusting the technical parameter. Although introduction of laser marking agent is helpful for the absorption of energy, it lowers the upper limit of the brightness of the marked zone.

Keywords : laser marking ; polyamide ; carbon black ; laser marking agent

激光标记是一种新型标记方法,利用高能量激光照射在目标物的表面使其发生物理或化学的变化,导致目标表面的光反射特性变化,从而获得可见的文字、图形、符号、条形码或图像等。激光标记属于一种程序控制、非接触的标记技术,相比于传统的标记技术如喷墨打印、电火花加工、机械刀刻等,具有如下独特的优势:①采用计算机控制,更精密、更清晰,可设计性强、自由度高,标记速度快、自动化程度高;②非接触式加工,保证制件无磨损,不受制件

尺寸和形状限制;③标记在制件本身,持久耐磨,经久耐用;④不使用油漆、油墨、溶剂或标签,环境友好污染小^[1-3]。

可激光标记的塑料制品近年来得到快速发展,聚丙烯^[4]、聚碳酸酯^[5]、聚甲基丙烯酸甲酯^[6]、聚对苯二甲酸丁二酯^[7]等常见树脂的激光标记工艺和配方的研究已有报道,而且多数已经成功商品化。尼龙(PA)是一种综合性能非常突出的热塑性工程塑料,具有高强度、高模量、高硬度以及优异的耐磨

通讯作者:叶士兵,博士,产品研发工程师,主要研究方向为改性塑料 E-mail: yeshibing@kingfa.com.cn

收稿日期:2017-12-01

引用格式: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.

性、耐温性及耐化学药品性。在塑料高性能化的进程中,玻纤增强 PA 备受业界关注^[8]。PA 经过玻纤增强改性后,其力学强度和尺寸稳定性大幅提高。玻纤增强 PA 发展至今,已经广泛应用于引擎控制模块、汽车内外饰、电动工具外壳、电子电器连接器、精密结构件等^[9]。近年来,对可激光标记的玻纤增强 PA 产品的需求越来越多,同时对标记效果的要求越来越高^[10-12]。根据产品实际应用后客户的反馈,可激光标记玻纤增强 PA 主要存在的问题包括激光标记参数选择不当、浅色标记不够清晰、不够白等问题。珠光颜料被视为一类高效的激光标记助剂,用于增强激光标记效果^[13],工业界广泛使用,但是如何优化用量,增强标记效果的同时降低成本也是需要关注的重点。

笔者在前人研究的基础之上^[14-15],首先探讨了浅色标记的形成机理并建立了塑料激光标记的模型;随后以 30% 玻纤增强 PA6(PA6-G₃₀) 为研究对象,在不同的电流、频率和速度工艺下,探究了激光打标参数、激光标记效果、标记区域微观形貌三者之间的关系;在此基础上,进一步考察了配方中炭黑和激光标记助剂含量及比例对黑色 PA6-G₃₀ 浅色标记效果的影响。

1 实验部分

1.1 原料

PA6: HY-2500A, 海阳化纤有限公司;

玻纤: ECT 5301HP-2200, 重庆国际复合材料有限公司;

炭黑: UVU, 美国哥伦比亚化学公司;

激光标记助剂: 433, 德国布登海姆公司;

抗氧剂 1010: 德国巴斯夫公司。

1.2 主要设备

双螺杆挤出机: TSE-40A 型, 南京瑞亚弗斯特高聚物装备有限公司;

注塑机: PL860 / 290V 型, 无锡海天机械有限公司;

端面泵浦激光打标机: EP-12 型, 大族激光科技股份有限公司;

台式分光光度计: Color Eye 7000A 型, 美国 X-rite 公司;

二次元显微镜: YVM-3020CSPC 型, 东莞市源兴光学仪器有限公司。

1.3 试样制备

将 PA6 树脂、炭黑、激光标记助剂、抗氧剂混合

均匀后由双螺杆塑化熔融后与玻纤混合挤出, 经过牵引、冷却、干燥、切粒等过程制备粒子。挤出机各段温度依次为 60, 150, 250, 250, 260, 260, 260, 250, 250, 240℃。所得塑料粒子通过注塑机成型为色板。注塑机三段温度依次为 245, 250, 260℃, 注塑压力 8.5 MPa, 保压时间 5 s。

1.4 测试与表征

色板在环境温度 23℃, 相对湿度 50% 条件下进行激光标记。色板以及标记后的浅色区域使用台式分光光度计在 SCE 模式下进行 L (亮度), a (红绿范围), b (黄蓝范围) 值表征; 标记区域的形貌利用二次元显微镜进行观察。

2 结果与讨论

2.1 塑料激光标记模型的建立

当激光照射塑料制件表面, 将发生以下三种现象: ①激光会透射过很多透明或半透明塑料而不产生任何标记; ②对于某些塑胶而言, 当激光能量偏低时, 不足以使材料碳化, 只能使材料表面某些成分分解产生气体从而导致塑料起泡; ③当激光能量很高时, 激光照射会使塑料过度碳化, 在材料表面出现大小不一、黑色深度不同的斑点。

在深色表面进行浅色标记是一个热反应过程: 某些塑料或添加了激光标记添加剂的塑料经激光照射后, 吸收能量分解产生了气体, 导致材料起泡。于是起泡处存在气泡与基材固体两种混合相, 该混合相具有很高的折射率, 因此发泡处呈现非常明显的浅色标记。在浅色表面进行深色标记多是由于塑料的碳化所致。实际上, 绝大多数塑料在激光高温下碳化同时都会额外的部分发泡, 因此标记或多或少呈灰色。一般情况下, 只要没加入任何黑色物质添加剂, 激光标记都使得塑料基材显示出深色印记。

根据上述激光标记机理, 建立了如图 1 所示的塑料制品激光标记模型。随着单位时间单位面积内照射到塑料制品表面的激光能量增强, 塑料表面将依次发生以下五个阶段的物理化学变化: ①雕刻下陷。能量很低时, 只能使材料表面低分子量物质发生刻蚀, 留下浅浅的印记。②轻微发泡。能量较低时, 材料表面某些成分分解产生少量气体使塑料部分起泡, 从而产生带有淡颜色的浅色标识。③理想发泡。能量适中时, 塑料表面发泡逐渐完善, 气泡均匀分布, 紧紧相邻, 此时深色、浅色反差达到最大, 得到最理想的标记效果。④过度发泡。激光能量增强, 分解物质增多, 气泡继续扩张, 相邻气泡出现挤压、

破裂、坍塌现象,颜色反差开始衰减,标记效果弱化。
⑤碳化。当能量进一步增大,包括气泡在内的表面物质开始解离、碳化,导致颜色变深,逐渐显示出黑色。

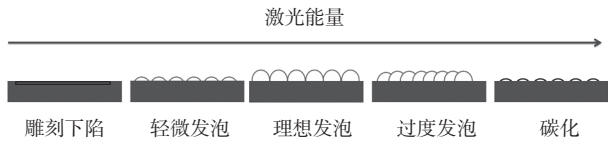


图1 塑料激光标记的模型

2.2 可激光标记的玻纤增强 PA6 配方设计

表1所示为可激光标记的玻纤增强PA6的配方设计,所有配方总量固定为100份,其中玻纤含量固定为30份,PA6树脂、炭黑(B)、激光标记助剂(L)、抗氧剂含量总和为70份。样品名称为PA6-G₃₀B_{10x}L_{10y},其中x和y分别代表炭黑和激光标记助剂的相对含量。配方1[#]~4[#]固定了炭黑的含量为0.9份,激光标记助剂含量从0增加至1.5份,该系列配方设计目的是研究激光标记助剂含量对标记效果的影响;配方3[#]和5[#]~7[#]固定了激光标记助剂含量为1份,炭黑含量从0.3份增加至1.2份,该系列配方设计目的是考察炭黑含量对标记效果的影响。

表1 可激光标记的玻纤增强PA6的配方

配方编号	样品名称	PA6	玻纤	B	L	抗氧剂
1 [#]	PA6-G ₃₀ B ₉ L ₀	68.6	30	0.9	0	0.5
2 [#]	PA6-G ₃₀ B ₉ L ₅	68.1	30	0.9	0.5	0.5
3 [#]	PA6-G ₃₀ B ₉ L ₁₀	67.6	30	0.9	1	0.5
4 [#]	PA6-G ₃₀ B ₉ L ₁₅	67.1	30	0.9	1.5	0.5
5 [#]	PA6-G ₃₀ B ₃ L ₁₀	68.2	30	0.3	1	0.5
6 [#]	PA6-G ₃₀ B ₆ L ₁₀	67.9	30	0.6	1	0.5
7 [#]	PA6-G ₃₀ B ₁₂ L ₁₀	67.3	30	1.2	1	0.5

除了用肉眼目视来判断激光标记效果之外,利用分光光度计检测标记前后的 L 、 a 、 b 值已成为一种准确的、客观的评价标记效果的手段^[16]。笔者主要研究在黑色玻纤增强PA6表面标记浅色,因此 L 值是至关重要的参数,反映了标记区域的明暗度,可以对应肉眼观察的“白度”;同时,另一个参数 b 也需要考虑,它主要对应颜色的黄色到蓝色范围,可以用于判定材料是否发生碳化、黄变。

表2示出不同配方可激光标记玻纤增强PA6的原始 L 、 a 、 b 值。从表2可以看出,所有配方原始

表2 可激光标记的玻纤增强PA6的原始 L 、 a 、 b 值

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
L	26	25.8	26.2	26.1	26.2	25.8	25.9
a	-0.1	0	0	0.02	0	0.07	-0.1
b	-0.6	-0.6	-0.5	-0.4	-0.6	-0.5	-0.6

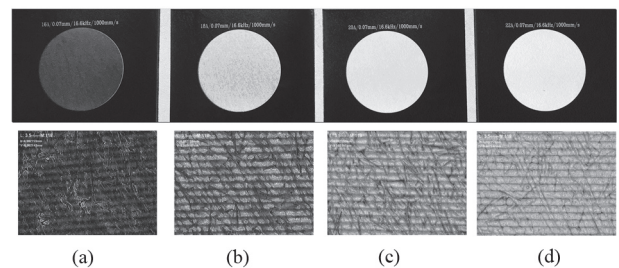
L 、 a 、 b 值非常接近,没有显著的颜色差异。这巧妙地降低了背景色差异对最终标记效果的影响,同时也确保标记后的 L 、 a 、 b 值大小也与标记前后的色差 ΔL 、 Δa 、 Δb 正相关。

2.3 激光打标参数对玻纤增强PA6浅色标记效果的影响

激光打标时有电流、频率、打标速度三个重要参数。电流影响激光器的输出功率,直接决定激光的能量大小;频率影响激光器每秒钟输出的脉冲个数,反映了单位时间的激光扫描次数;打标速度即打标时振镜运行的速度,决定了单位时间激光接触材料表面的时间。选取PA6-G₃₀B₉L₀为目标物,研究激光打标参数对标记效果及标记后微观形貌的影响。

(1) 电流的影响

图2显示了相同频率(16.6 kHz)和打标速度(1 000 mm/s)时,不同电流下PA6-G₃₀B₉L₀的标记效果和标记区域的微观形貌。低电流(16 A)时,较低的激光能量不足以诱导材料表面发泡,样品表面变化不大,标记区域仍呈现灰黑色。随着电流逐渐提高,激光能量增大,样品表面开始起泡,标记区域亮度逐渐增大,但由于发泡并不完全,标记区域仍然偏暗。当电流增加至20 A时,起泡达到较理想的状态,气泡较完善、紧密相连、分布均匀,标记区域亮度较高。进一步提高电流至22 A时,起泡仍然保持较完善的状态,但是目视已能观察到标记区域偏黄。



电流: a—16 A; b—18 A; c—20 A; d—22 A

图2 不同电流时PA6-G₃₀B₉L₀的激光标记效果和微观形貌

图3示出PA6-G₃₀B₉L₀激光标记后 L 、 b 值随电流的变化走势。由图3可见,随着电流从16 A增加至22 A,标记区域的 L 值由38.5逐渐增加至73.5,说明亮度越来越大;同时, b 值从0.2上升到6.3,表明标记区域逐渐发黄,这与目视结果一致。根据上述结果可以推测,在本体系和参数情况下,电流从低到高过程中,激光标记依次发生了雕刻下陷、

轻微发泡、理想发泡三个阶段。可以预见,电流继续提高,能量过大,势必会出现更严重的碳化现象。

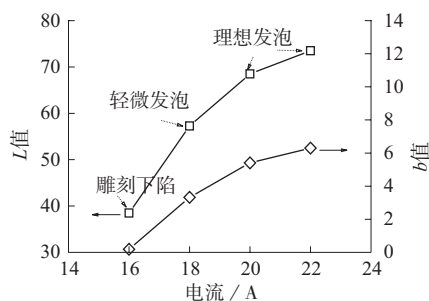
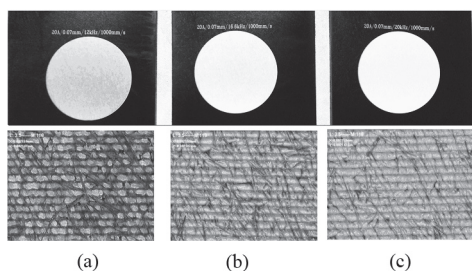


图3 PA6-G₃₀B₉L₀ 激光标记后 L, b 值随电流的变化走势

(2) 频率的影响。

图4显示了相同电流(20 A)和打标速度(1 000 mm/s)时,不同频率下PA6-G₃₀B₉L₀的标记效果和标记区域的微观形貌。频率为12 kHz时,标记区域较黑色背景虽然有较大反差,但是仍然偏灰暗。二次元显微镜清晰地显示标记区域发泡不完善,气泡间间隔较大,分布不均匀。低频率时,激光脉冲在同一位置标记次数相对较少,标记深度有限,发泡不完全,因此亮度不高。频率为16.6 kHz时,亮度较大,发泡比较理想。进一步提高频率至20 kHz,标记区域浅色标记更加明亮,气泡仍然保持较完善的形态。说明频率逐渐提高,激光脉冲在同一位置标记次数增多,重叠度大,热积累充分,可以增加标记深度,发泡程度提高,亮度也随之增大。



频率: a—12 kHz; b—16.6 kHz; c—20 kHz

图4 不同频率时PA6-G₃₀B₉L₀的激光标记效果和微观形貌

图5示出PA6-G₃₀B₉L₀激光标记后 L, b 值随频率的变化走势。由图5可看出,随着频率的逐渐增大,标记区域的 L, b 值均相应地提高。值得注意的是, L, b 值随着频率变化趋势比较平缓:频率从12 kHz提高至20 kHz时, L 值仅从55.5提高至70.7, b 值仅从3.15提高至6.18。特别是频率16.6~20 kHz时, L 和 b 值变化并不显著,目视结果和微观形貌也非常接近,说明在12~20 kHz范围内,激光标记效果对频率的变化并不敏感。因此,频率

从12 kHz提高至20 kHz过程中,激光标记主要发生了轻微发泡和理想发泡两个阶段,更多的发泡现象可能需要扩大频率的研究范围才可能观察到。

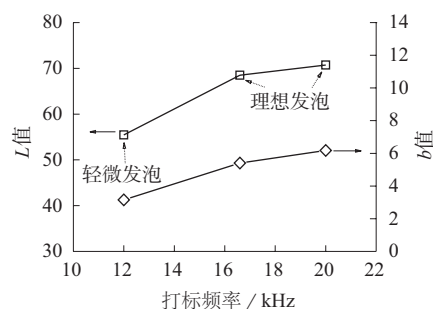
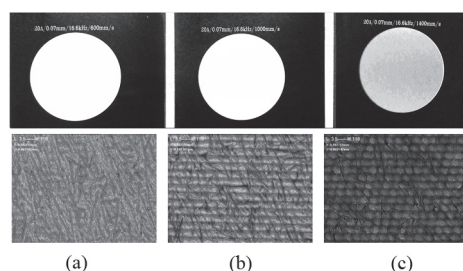


图5 PA6-G₃₀B₉L₀ 激光标记后 L, b 值随频率的变化走势

(3) 打标速度的影响。

图6显示了相同电流(20 A)和频率(16.6 kHz)时,不同打标速度下PA6-G₃₀B₉L₀的标记效果和标记区域的微观形貌。打标速度较低(600 mm/s)时,激光脉冲密集程度高,标记深度大,发泡显著;但由于激光脉冲重叠较大,热量积累大,导致过度发泡,易碳化,表现为标记区域发黄严重。相反,打标速度较高(1 400 mm/s)时,激光脉冲间隔较大,重叠过小,能量积累有限,发泡不完全,气泡间距大,表现为标记区域亮度不高。只有扫描速度适中(1 000 mm/s)时,激光脉冲间隔、重叠均适中,发泡比较完善,气泡间距完美衔接,能获得相对较好的标记效果。



打标速度: a—600 mm/s; b—1000 mm/s; c—1400 mm/s

图6 不同打标速度时PA6-G₃₀B₉L₀的激光标记效果和微观形貌

图7示出PA6-G₃₀B₉L₀激光标记后 L, b 值随打标速度的变化走势。由图7可看出,打标速度增大,标记区域的 L, b 值均降低,说明浅色标记逐渐变暗,同时发黄现象也减弱。低打标速度(600 mm/s)虽然能够获得较大 L 值(71.4),但同时碳化严重, b 值高达9.7;而高打标速度(1 400 mm/s)则是另一个极端,虽然避免了碳化, b 值较低(2.9),但是起泡不完善,亮度不够, L 值只有53.9。当打标速度为1 000 mm/s时, L 值(68.5)和 b 值(5.4)达到较好的平衡,目视效果最佳。在固定的频率和电流

下,打标速度从 600 mm/s 提高至 1400 mm/s 过程中,激光标记依次发生了过度发泡、理想发泡和轻微发泡三个阶段。

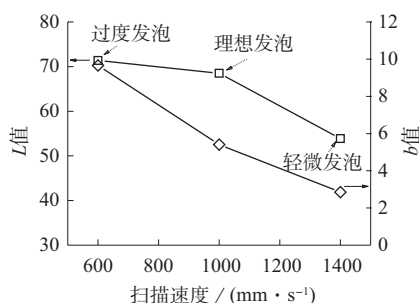


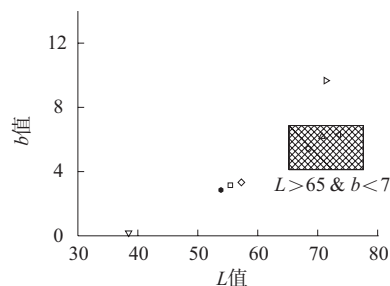
图7 PA6-G₃₀B₉L₀ 激光标记后 L, b 值随打标速度的变化走势

2.4 激光标记助剂含量对玻纤增强 PA6 浅色标记效果的影响

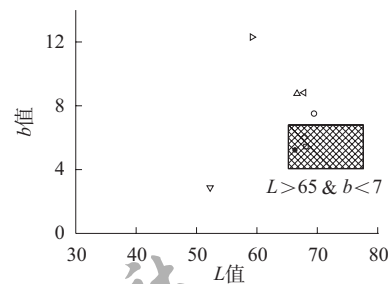
根据上述目视效果、微观形貌和标记区域的 L, b 值关系,将 $L \geq 65$ & $b \leq 7$ 定义为黑色玻纤增强 PA6“高质量”浅色标记效果,即标记区域亮度高但不发黄。图8为配方1[#]~4[#]在不同打标参数下标记区域 L, b 值及高质量标记效果。对于不加激光标记助剂的配方1[#],只有在较高的电流(20~22 A)、扫描频率(16.6~20 kHz)及适中的打标速度(1000 mm/s)时,才能获得亮度高,不发黄的高质量标记效果。配方2[#]在配方1[#]基础上添加了0.5份激光标记助剂,可以促进吸收激光、转化成热能,因此可以利用相对较低的电流(18~20 A)、频率(12~16.6 kHz),或者提高打标速度(1000~1400 mm/s)获取高质量的标记效果。同时注意到,由于激光标记助剂增加了能量吸收,因此在相同标记参数下,标记区域 b 值明显增大,显示出发黄的现象。配方2[#]~4[#]逐渐增加激光标记助剂的含量,相同标记参数时, L 值总体呈现降低趋势, b 值总体呈现升高趋势,说明较高含量的激光标记助剂对优化激光标记效果并无太大的积极作用。

2.5 炭黑含量对玻纤增强 PA6 浅色标记效果的影响

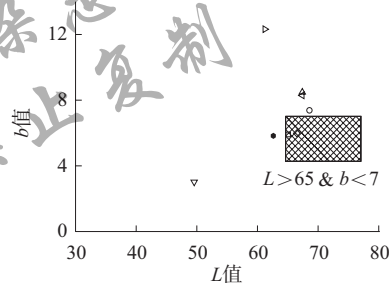
研究表明,炭黑是高效的激光吸收剂,可以吸收 400~700 nm 全部区域波长的光。因此浅色标记的量产配方中一般都会含有炭黑成分^[17]。图9为配方3[#]和5[#]~7[#]在不同打标参数下标记区域 L, b 值及高质量标记效果。配方5[#],6[#]是在配方3[#]的基础上降低炭黑含量:当炭黑含量为0.3份时(配方5[#]),在考察的激光参数范围内,均无法获得高质量的标记效果;当炭黑为0.6份时(配方6[#]),只有在较高的电流(22 A)下才能够获得相对较好的标



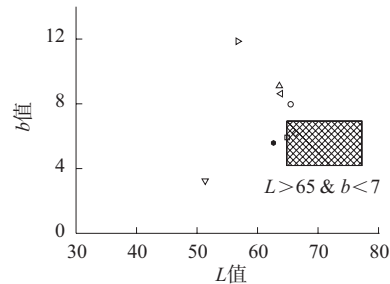
(a)



(b)



(c)



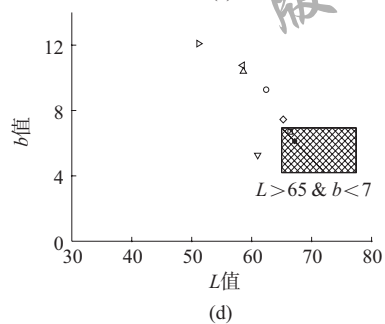
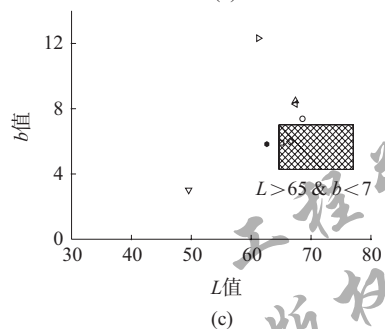
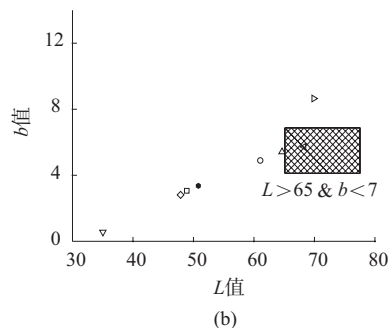
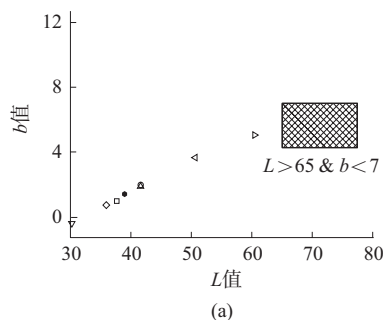
(d)

□—20 A / 12 kHz / 1000 mm; ○—20 A / 16.6 kHz / 1000 mm;
△—20 A / 20 kHz / 1000 mm; ▽—16 A / 16.6 kHz / 1000 mm;
◇—18 A / 16.6 kHz / 1000 mm; ◁—22 A / 16.6 kHz / 1000 mm;
▷—20 A / 16.6 kHz / 600 mm; ●—20 A / 16.6 kHz / 1400 mm

配方编号: a—1[#]; b—2[#]; c—3[#]; d—4[#]

图8 配方1[#]~4[#]不同打标参数下标记区域 L, b 值及高质量标记效果。在配方3[#]基础上增加炭黑含量至1.2份,配方7[#]在较低频率(12 kHz)或者较高扫描速度(1400 mm/s)下均可获得高质量的标记效果。

结合上述两组实验结果,可以推断:炭黑在黑色玻纤增强 PA6 浅色标记过程中起到关键作用,只有含量 ≥ 0.6 份时,才有可能通过调节激光打标参数获得高质量的标记效果;而使用的激光标记助剂



□—20 A / 12 kHz / 1000 mm; ○—20 A / 16.6 kHz / 1000 mm;
△—20 A / 20 kHz / 1000 mm; ▽—16 A / 16.6 kHz / 1000 mm;
◇—18 A / 16.6 kHz / 1000 mm; ◁—22 A / 16.6 kHz / 1000 mm;
▷—20 A / 16.6 kHz / 600 mm; ●—20 A / 16.6 kHz / 1400 mm
配方编号: a—3[#]; b—5[#]; c—6[#]; d—7[#]

图9 配方3[#],5[#]~7[#]在不同打标参数下标记区域L和b值及高质量标记效果

433反而限制了标记效果亮度的上限:没有433的配方中,L值最大可达73,而含433的配方中,L值最大仅为68。

3 结论

(1)建立了塑料激光标记的模型,随着激光能量

增强,塑料表面发生雕刻下陷、轻微发泡、理想发泡、过度发泡、碳化五个阶段的变化。

(2)合适的电流、频率、扫描速度引发材料表面发泡,获得亮度较高的标记效果;能量过高,气泡破裂甚至碳化,发黄严重;能量过低,不能引发气泡,无法获得较好标记效果。

(3)炭黑对标记效果影响很大:含量过低,很难获得高质量标记效果;激光标记助剂的引入,虽然能有助于吸收能量,但是限制了标记效果亮度上限。

参考文献

- [1] 王建平,李正佳,范晓红.激光打标系统及工艺参数的分析[J].光学与光电技术,2005,3(3):32-35.
Wang Jianping, Li Zhengjia, Fan Xiaohong. Laser marking system and analysis of its technical parameters[J]. Optics & Optoelectronic Technology, 2005, 3(3):32-35.
- [2] 乔景峰.可激光标识阻燃PBT的制备工艺研究[D].北京:北京化工大学,2016.
Qiao Jingfeng. Preparation and marking laser marking process of fire-retardant PBT[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [3] Yonemura M, Kato S, Hasegawa K, et al. Formation of through holes in glass substrates by laser-assisted etching[J]. Journal of Laser Micro Nanoengineering, 2016, 11(2):143.
- [4] 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,2014,42(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, 42(8):56-58.
- [5] 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.
- [6] 余林华.应用于激光打标的PMMA材料的增韧改性研究[D].苏州:苏州大学,2009.
Yu linhua. Toughening modification of PMMA for laser marking[D]. Suzhou: Suzhou University, 2009.
- [7] 邱鹏飞,周金龙,钟蔚,等.激光标记PBT/Sb₂O₃复合材料的制备及其机理研究[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.
- [8] 梁全才,陈健,刘小林,等.高光滑高含量玻璃纤维增强PA66的制备及性能研究[J].工程塑料应用,2013,41(12):36-39.
Liang Quancai, Chen Jian, Liu Xiaolin, et al. Study on preparation

- and properties of high content glass fiber reinforced PA66 with smooth surface[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(12):36-39.
- [9] 王冲,郝源增,郝建鑫,等.高光泽高玻璃纤维含量增强增韧 PA6 复合材料的开发[J].工程塑料应用,2010,38(9):42-44.
- Wang Chong, Hao Yuanzeng, Hao Jianxin, et al. The development of a high gloss high glass fiber content strengthening and toughening PA composite[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(9):42-44.
- [10] 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(10):36-38.
- Xu Liang, Zhou Yong. Study of the high resolution laser marking nylon[J]. Technology and Development of Enterprise, 2016(10):36-38.
- [11] 王小兰,高彦杰,尹华,等.可激光标记的聚酰胺6研究[J].现代塑料加工应用,2011,23(1):8-11.
- Wang Xiaolan, Gao Yanjie, Yin Hua, et al. Study of laser markable Polyamide 6[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2011, 23(1):8-11.
- [12] 魏华,熊艳莉.针对尼龙壳体的激光标刻工艺研究[J].科技创新与应用,2015(26):1-2.
- Wei Hua, Xiong Yanli. Study of laser marking process of the Nylon housing[J]. Science and Technology Innovation and Application, 2015(26):1-2.
- [13] Babich J D, Edler G. The Enhancement of laser marking plastic polymers with pearlescent pigments[J]. Coloring Technology for Plastics, 1999:323-326.
- [14] Herkt-Maetzky C, Roberts W. Investigation on color change reaction during laser marking of plastics[C]. Macromolecular Symposia, Hüthig & Wepf Verlag, 1995:57-63.
- [15] Shin Y, Kim Y, Park S, et al. Pit and rim formation during laser marking of acrylonitrile butadiene styrene plastic[J]. Journal of Laser Applications, 2005, 17(4):243-246.
- [16] 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.
- [17] 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 of plastics[J]. China Plastics, 2011, 25(9):11-15.

爆米花“味”塑料包装生产线,实现南乐可持续发展

在河南省南乐县产业集聚区,由玉米为原材料生产制造的塑料包装正从生产线上下来。这种可降解环保塑料袋通过了欧盟 EN13432 降解认证和欧盟 OK-BIOBASED 生物基材料认证,已经出口到欧洲、美国、日本等市场,在国外市场供不应求。

当记者走进南乐县产业集聚区国家生物基材料产业园时,看到一个个白色塑料袋正流水似的从生产线上下来,车间里弥漫的全是爆米花的芬芳。

“这种是可降解的塑料袋,废弃后,埋在地下,可以在 3~6 个月内降解成二氧化碳和水,能有效解决城市白色污染问题。”河南天仁生物材料研究所有限公司总经理冒彬介绍说。

除了可降解环保塑料袋,可降解水稻育秧盘的有效可降解性,被中国水稻研究所视为“水稻机插技术的革命”,得到了农业部的认定推广;可降解地膜正在新疆、内蒙古规模化推广;聚乳酸纤维被中国化纤协会在中国春秋季纺纱线线博览会上予以重点推介……近年来,南乐县的生物基材料产业欣欣向荣,呈现出蓬勃发展的良好态势。

依托现有资源和技术优势,按照“政府推动、市场拉动、科技带动”的发展思路,充分发挥国家级生物产业基地优势,通过完善技术链、发展产业链,从上游产业向下游产业延伸,拉长产业链条、膨胀产业规模,截至目前,南乐县已先后

引进生物基材料产业项目 13 个。8 个属于国家支持范围的项目中,年产 5 万 t 聚乳酸改性树脂材料及 5 万 t 制品、5 万 t 生物基水稻育秧盘、2 万 t 聚乳酸纤维、6 万 t 生物质热塑复合材料制品、生物基材料改性复合研发中心、10 万 t(一期 5 万 t) L- 乳酸项目等 6 个项目建成投产;5 万 t 聚乳酸合成、6 万 t 纤维素 2 个项目按照时间节点正常推进。

经过集聚发展,新引进的 5 个项目,其中 1 000 万个聚乳酸无纺布制袋项目已经建成投产;5 万 t 聚乳酸共聚物项目、3 万 t 秸秆制糖及乳酸项目已建成生产;10 万条聚乳酸纤维衣被项目、总投资 3 亿元的聚乳酸合成及终端制品项目已经开工建设。

以玉米为原料,一条从 L- 乳酸、聚乳酸原料,到以聚乳酸纤维及制品、可降解薄膜、水稻育秧盘等终端产品为主的生物基材料产业闭合链条基本形成。

2016 年 12 月 20 日,国家发改委印发《“十三五”生物产业发展规划》,推动生物基材料制品市场与政策环境规范化、科学化建设,进一步为南乐县生物基材料产业发展注入强大动力。党的十九大报告提出,加快建立绿色生产和消费的法律制度和政策导向,建立健全绿色低碳循环发展的经济体系。“国家的发展理念,更坚定了我们发展生物基材料产业的信心和决心,相信在国家的支持下,我们的产品销路会越来越广!”河南龙都天仁生物科技有限公司总经理汤永斌说。

(科技日报)