

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.02.002

激光标记 PBT/Sb₂O₃ 复合材料的制备及其机理研究

邱鹏飞,周金龙,钟蔚,朱贺,李会丽,刘春林

(常州大学材料科学与工程学院,江苏常州 213164)

摘要: 为了研究聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)/三氧化二锑(Sb₂O₃)复合材料的激光标记效果和机理,以PBT为基体树脂,Sb₂O₃为激光标记添加剂,通过熔融共混法制备了PBT/Sb₂O₃复合材料。使用掺钕钇铝石榴石(Nd:YAG)激光器对PBT/Sb₂O₃复合材料进行激光标记。通过肉眼观察和标记处与空白处的明暗度变化值来综合评价PBT/Sb₂O₃复合材料的标记效果,使用X射线光电子能谱(XPS)、拉曼(Raman)光谱、X射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对标记表面进行了表征分析。结果显示,Sb₂O₃的加入改善了PBT的激光可标记性,当Sb₂O₃质量分数为3.0%时,PBT/Sb₂O₃复合材料的标记效果最佳;激光标记后复合材料的Raman谱图出现无定形碳的特征峰,而XRD谱图没有出现新的特征峰,表明PBT/Sb₂O₃复合材料的激光标记变色现象是由于Sb₂O₃吸收激光产生局部高温,使PBT发生炭化热解生成无定形碳类物质,在这一过程中Sb₂O₃的晶型结构没有发生变化。

关键词: 激光标记;聚对苯二甲酸丁二酯;三氧化二锑;复合材料;炭化;机理

中图分类号: TQ323.4+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)02-0007-06

Preparation and Study on Mechanism of Laser-Marking PBT/Sb₂O₃ Composites

Qiu Pengfei, Zhou Jinlong, Zhong Wei, Zhu He, Li Huili, Liu Chunlin

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: In order to investigate the laser-marking performance and mechanism of polybutylene terephthalate (PBT)/antimony oxide (Sb₂O₃) composites, the PBT/Sb₂O₃ composites were prepared by blending with PBT as the matrix and Sb₂O₃ as laser marking additive. PBT/Sb₂O₃ composites were laser-marked by Nd:YAG laser. The marking quality was evaluated by the visual appearance and colour contrast. In addition, the marking surfaces of composites were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that Sb₂O₃ can effectively improve the laser marking performance of PBT and the laser-marked composite exhibits best marking quality as the mass fraction of Sb₂O₃ is 3.0%. No new peaks appeared in XRD spectra of the composites after laser-marking and the Raman spectra illustrates the degree of carbonization of the composites increases after laser-marking. This indicates that the Sb₂O₃ in the composite can absorb laser energy and heat the localized area, leading to generation of amorphous carbon due to pyrolysis and carbonization of the PBT chains that converts the composites to a much darker color after laser marking. It is also found that the crystal structure of Sb₂O₃ is not changed after laser-marking.

Keywords: laser-marking; polybutylene terephthalate; antimony oxide; composite; carbonization; mechanism

聚合物的激光标记技术具有环境友好、标记永久、标记灵活等特点,近年来逐渐代替了传统的油墨印刷和丝网印刷,该技术作为一种新型标记方法受到了国内外学者的关注^[1-3]。常用的激光有准分子激光、连续波CO₂激光、掺钕钇铝石榴石(Nd:YAG)激光和光纤激光等。Nd:YAG激光器的激光波长为1064 nm,具有功率高、聚焦光斑小和光束可控等特点,可广泛应用于聚合物的激光标记^[4-5]。

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是一种热塑性结晶型饱和聚酯,具有很高的结晶度和结晶速率,成型加工性能优良,应用广泛^[6-7]。PBT应用于汽车、

电子电器、精密仪器零部件等商品上时需要在其表面进行标记,如商标、防伪码、修饰图案等。PBT对1064 nm的激光吸收性很差,必须在很高的激光功率下才能获得标记,而且PBT的激光标记效果不佳,标记图案模糊,边缘清晰度差。为了改善PBT的激光标记效果,通常在PBT中加入激光标记添加剂。

目前,对聚合物/激光标记添加剂复合材料的研究主要集中在标记效果和标记工艺等方面^[8-10],

联系人:刘春林,教授,研究方向为聚合物的功能化及高性能化
收稿日期:2015-12-07

岑茵等^[9]研究了标记工艺对高光聚碳酸酯激光标记的影响,李永华等^[10]研究了聚丙烯激光标记性能评价的新方法,研究表明,运用色差和肉眼观察相结合的方法,可以客观准确地评价激光标记效果,并且标记电流和频率对标记效果有明显的影响。但是有关激光标记添加剂在激光标记过程中的作用机理和聚合物标记前后表面形态结构的研究鲜有报道。笔者用 Sb_2O_3 作为激光标记添加剂,通过熔融共混法制备激光标记效果优异的PBT/ Sb_2O_3 复合材料,分析了 Sb_2O_3 质量分数对PBT/ Sb_2O_3 复合材料激光标记效果的影响,探讨了复合材料在激光标记前后的晶型结构、化学键以及表面元素含量的变化,对复合材料激光标记机理进行了深入探索,从而为PBT/ Sb_2O_3 复合材料激光标记的研究提供理论依据。

1 实验方法

1.1 主要原材料

PBT: 1100-A, 熔体流动速率(MFR)为32.05 g/(10 min)(250℃, 2.16 kg),南通星辰合成材料有限公司;

Sb_2O_3 : 分析纯, 平均粒径0.1~1.0 μm , 益阳市通用阻燃材料厂。

1.2 主要仪器与设备

高速混合机: BL-SHR型, 辽宁阜新轻工机械设

备厂;

双螺杆挤出机: CTE-35型, 科倍隆(南京)机械

有限公司;

注塑机: CJ150型, 震德塑料机械厂有限公司;

Nd:YAG激光打标机: KDD-50型, 苏州开泰激光

科技有限公司;

色差仪: 7000A型, 美国爱色丽公司;

X射线光电子能谱(XPS)仪: ESCALAB 250Xi型, 赛默飞世尔科技有限公司;

激光共焦微控拉曼(Raman)光谱仪: DXR型, 赛默飞世尔科技有限公司;

X射线衍射(XRD)仪: RINT2000型, 日本理学株式会社;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6360LA型, 日本电子株式会社。

1.3 试样制备

将PBT置于120℃电热恒温鼓风干燥箱中干燥4 h, Sb_2O_3 置于80℃电热恒温鼓风干燥箱中干燥2 h。将干燥后的PBT和 Sb_2O_3 分别按照质量比99:1, 97:3和95:5称量(对应的复合材料

试样分别记为PBT/1.0% Sb_2O_3 , PBT/3.0% Sb_2O_3 和PBT/5.0% Sb_2O_3), 放置在高速混合机内混合均匀, 经双螺杆挤出机熔融挤出制得PBT/ Sb_2O_3 复合材料粒料, 挤出机各区温度分别为200, 210, 220, 220, 225, 230, 235, 235, 235, 240, 240℃, 主机转速为200 r/min, 喂料转速为240 r/min。制得的PBT/ Sb_2O_3 复合材料粒料置于120℃真空烘箱中干燥4 h后, 经注塑机注塑制样, 将试样放置在干燥恒温环境(25℃)中24 h后进行激光标记。

1.4 性能测试与表征

用波长为1064 nm的Nd:YAG激光打标机对试样进行激光标记。设定激光标记扫描速率为1000 mm/s, 频率为4.0 kHz。

激光标记效果分析: 首先通过肉眼观察初步判断激光标记效果, 然后通过色差仪测量试样激光标记前后的明暗度变化值。由于本实验的试样为黑白标记, 所以亮度 L 值即可以评价标记的对比度, 具体方法是: 将激光标记前试样的明暗度记录为 L_0 , 激光标记后的明暗度记录为 L_1 , 激光标记前后的明暗对比度为 $\Delta L=L_1-L_0$, ΔL 为负表示偏黑, $|\Delta L|$ 越大即激光标记对比度越明显, 最终通过肉眼观察和激光标记对比度两方面评价激光标记效果。

XPS分析: 使用XPS仪对激光标记前后的PBT/ Sb_2O_3 复合材料分别进行测试。测试条件为: 单色Al K_{α} ($h\nu=1486.6$ eV), 功率150 W, 500 μm 束斑, 结合能以C1s(284.8 eV)校准。

XRD分析: 使用XRD仪对激光标记前后的PBT/ Sb_2O_3 复合材料分别进行测试。测试条件为: 管电压40 kV、管电流100 mA, 扫描速率0.02°/s、扫描范围 2θ 在5°~80°之间。

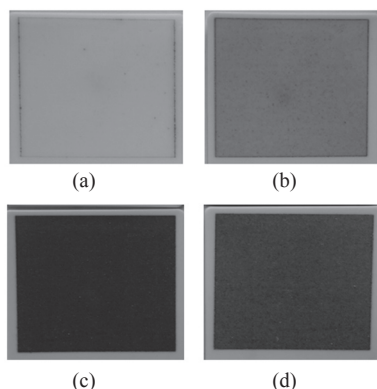
Raman光谱分析: 使用激光共焦微控Raman光谱仪对激光标记前后的PBT/ Sb_2O_3 复合材料分别进行测试。测试条件: 激光波长780 nm, 激光功率7 mW, 狭缝孔径50 μm 。

SEM分析: 将试样在液氮下淬断, 对断面进行喷金处理, 置于SEM下观察形貌并拍照, 图像放大倍率为5000倍。

2 结果与讨论

2.1 纯PBT和PBT/ Sb_2O_3 复合材料的激光标记效果

图1是激光标记功率为19.0 W时, 纯PBT和PBT/ Sb_2O_3 复合材料的激光标记效果图, 图1中图案的 L_0 , L_1 和 $|\Delta L|$ 数据列于表1。



a—纯 PBT ; b—PBT / 1.0% Sb₂O₃ 复合材料;
c—PBT / 3.0% Sb₂O₃ 复合材料; d—PBT / 5.0% Sb₂O₃ 复合材料

图 1 纯 PBT 和 PBT / Sb₂O₃ 复合材料的激光标记

效果图 (激光功率为 19.0 W)

表 1 纯 PBT 和 PBT / Sb₂O₃ 复合材料的 L_0 , L_1 和 $|\Delta L|$ 数据

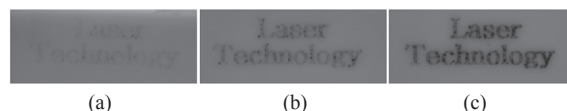
材料	L_0	L_1	$ \Delta L $
纯 PBT	89.21	87.47	1.74
PBT / 1.0% Sb ₂ O ₃ 复合材料	87.91	71.27	16.64
PBT / 3.0% Sb ₂ O ₃ 复合材料	86.56	49.58	36.98
PBT / 5.0% Sb ₂ O ₃ 复合材料	85.23	52.43	32.80

注:激光功率为 19.0 W。

从图 1 可以看到,激光功率为 19.0 W 时,纯 PBT 的激光标记图案黑度低,线条模糊不连续;当 Sb₂O₃ 质量分数为 1.0% 时,PBT / Sb₂O₃ 复合材料的激光标记效果得到提高,激光标记的清晰度和黑度增加;当 Sb₂O₃ 质量分数为 3.0% 时,复合材料的激光标记黑度和边缘清晰度进一步提高,效果极佳;当 Sb₂O₃ 质量分数增加到 5.0% 时,复合材料的激光标记黑度下降,颜色偏灰且表面粗糙度增加。这是因为 Sb₂O₃ 的用量过大时,吸收激光能量过度引起材料表面发泡导致的。从表 1 可以发现,随着 Sb₂O₃ 用量的增加, L_0 逐渐变小。这是因为 Sb₂O₃ 虽然为白色粉末,但是与纯 PBT 相比,其颜色偏暗,所以 Sb₂O₃ 用量的增加会导致 PBT / Sb₂O₃ 复合材料的 L_0 变小。随着 Sb₂O₃ 用量的增加, $|\Delta L|$ 呈现先上升后下降的趋势, $|\Delta L|$ 对应的量化结果与图 1 中纯 PBT 和 PBT / Sb₂O₃ 复合材料的激光标记效果的变化趋势相一致。在本研究中,通过肉眼观察和明暗变化值两方面综合评价了 PBT / Sb₂O₃ 复合材料的激光标记效果,结果表明,加入 Sb₂O₃ 能有效提高 PBT 的激光标记性能,随着 Sb₂O₃ 用量的增加,PBT / Sb₂O₃ 复合材料的激光标记效果先提高后下降。

图 2 是纯 PBT 在不同激光功率下的文字激光标记实例的效果图。

由图 2 可以看出,纯 PBT 在低功率下的激光标记效果很模糊,随着激光标记功率的增加,虽然激光

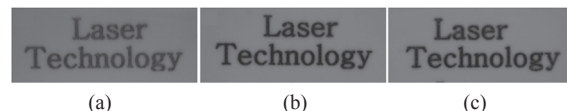


激光功率: a—19.0 W ; b—24.0 W ; c—29.0 W

图 2 不同激光功率下纯 PBT 激光标记文字实例效果图

标记对比度逐渐增大,但是仍然存在字迹模糊不连续、边缘清晰度差和表面粗糙等缺点。

图 3 是激光功率为 19.0 W 条件下 PBT / Sb₂O₃ 复合材料的文字激光标记实例效果图。



a—PBT / 1.0% Sb₂O₃ 复合材料; b—PBT / 3.0% Sb₂O₃ 复合材料;
c—PBT / 5.0% Sb₂O₃ 复合材料

图 3 PBT / Sb₂O₃ 复合材料激光标记文字实例

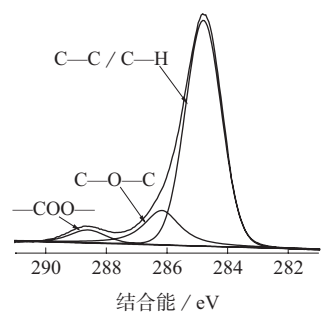
效果图 (激光功率为 19.0 W)

由图 3 可以看出,PBT / 1.0% Sb₂O₃ 复合材料的激光标记对比度不够;PBT / 5.0% Sb₂O₃ 复合材料的激光标记表面发泡过度导致激光标记对比度下降,并且表面变得粗糙不平整;PBT / 3.0% Sb₂O₃ 复合材料的激光标记对比度明显,字迹连续,表面平整,激光标记效果最佳,这与图 1 和表 1 的结果一致。

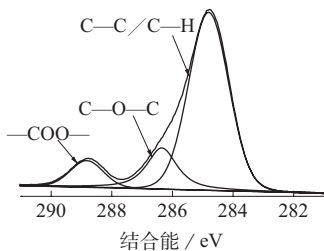
2.2 PBT / Sb₂O₃ 复合材料激光标记表面的 XPS 分析

使用 XPS 仪对激光标记前后的 PBT / 3.0% Sb₂O₃ 复合材料进行测试分析,激光标记前后 C1s 和 O1s 的 XPS 谱图如图 4 所示。C1s 谱图经分峰拟合处理后可分为 3 部分:(1) 284.8 eV 处所对应的 C—C 和 C—H 官能团;(2) 286.2 eV 处所对应的醚官能团 C—O—C ;(3) 288.6 eV 处所对应的酯官能团 (—COO—)。O1s 谱图经分峰拟合处理,可分为 C—O 和 C=O 两部分。激光标记前后 PBT / 3.0% Sb₂O₃ 复合材料表面的 XPS 数据列于表 2,元素组成列于表 3。

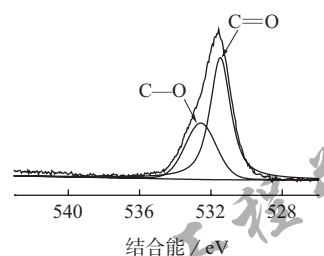
对比图 4 激光标记前后的 XPS 谱图可以看出,激光标记后 C—C 和 C—H 对应的 C1s 峰明显减弱,C—O—C 和 —COO—键对应的 C1s 峰略有增强,而 O1s 峰明显增强。激光照射后,尽管 C—C, C—H, C—O—C 和 —COO—键都受到破坏,但是由于空气中的氧气参与反应,使得 C—O—C 和 —COO—键对应的 C1s 峰有所增强,而与 C—C 和 C—H 键对应的 C1s 峰减弱。此外激光标记后 C—O—C 和 —COO—键的破坏也可能导致氧元素含量减少,但是背景空气中的氧气很容易与标记所产生的空位自由



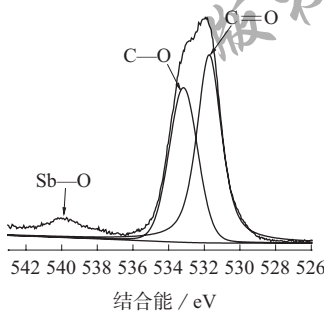
(a)



(b)



(c)



(d)

a—激光标记前 C1s ; b—激光标记后 C1s ;

c—激光标记前 O1s ; d—激光标记后 O1s

图4 PBT/3.0% Sb_2O_3 复合材料激光标记前后 C1s 和 O1s 的 XPS 谱图

表2 PBT/3.0% Sb_2O_3 复合材料表面激光标记前后的 XPS 数据

组分	结合能 / eV	官能团	含量 / %	
			激光标记前	激光标记后
C1s	284.8	C—C 和 C—H	78.57	73.51
	286.2	C—O—C	16.24	17.13
	288.6	—COO—	5.19	9.36
O1s	531.5	C=O	65.33	56.59
	533.2	C—O	34.67	43.41

表3 PBT/3.0% Sb_2O_3 复合材料激光标记前后的元素组成 %

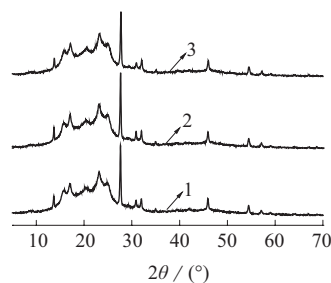
项目	C1s	O1s	Sb3d
激光标记前	87.39	11.20	0.81
激光标记后	76.21	21.79	1.62

基反应,使得氧元素的含量有所增加。新增加的氧元素在激光标记过程中进入到各个官能团中,从表2可以看出,参加反应的氧元素以进入—COO—键为主。

对比图4激光标记前后的 O1s 谱图可以看出,激光标记后在 540 eV 左右出现 Sb—O 键。这是因为激光标记前复合材料中 Sb_2O_3 的含量很少, Sb—O 键的峰位不明显。激光标记时,复合材料表面的 PBT 在高温下热解,并可能在空气气氛下生成 CO_2 , H_2O 等气体,使材料表面的 Sb_2O_3 含量相对上升,所以出现 Sb—O 键峰位。从表3可以看出,激光标记后标记处的碳元素含量下降,而氧元素和锑元素含量上升。这是因为复合材料表面的 PBT 分子链在激光标记过程中热解,一部分碳元素生成 CO_2 等气体逸出,所以激光标记后碳元素的含量相对下降,同时空气中的氧气参与反应,使得氧元素含量相对上升。

2.3 PBT/ Sb_2O_3 复合材料激光标记表面的 XRD 分析

当激光标记功率分别为 19.0、24.0 W 时, PBT/3.0% Sb_2O_3 复合材料激光标记前后的 XRD 谱图如图5所示。



1—激光标记前; 2—激光标记后, 激光标记功率为 19.0 W ;

3—激光标记后, 激光标记功率为 24.0 W

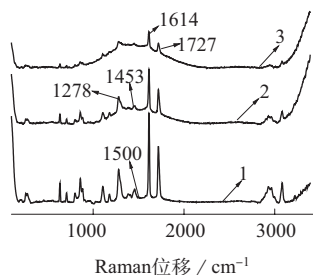
图5 激光标记功率分别为 19.0、24.0 W 时 PBT/3.0% Sb_2O_3 复合材料激光标记前后的 XRD 谱图

由图5可知, PBT/3.0% Sb_2O_3 复合材料激光标记前的 XRD 图谱为 PBT 和 Sb_2O_3 简单共混物的特征峰谱图,各特征峰分别对应 PBT 和 Sb_2O_3 的特征峰。PBT/3.0% Sb_2O_3 复合材料在经不同功率的激光标记后的 XRD 谱图与激光标记前的 XRD 谱图相比没有产生新的特征峰,仍为 PBT 和 Sb_2O_3 简单共混物的特征峰谱图,说明激光标记处的表面晶型结构没有发生改变,表明标记处黑色物质是一种无定形物质。这可能是因为 Sb_2O_3 在激光照射下吸收激光,然后将光能转化为热能, Sb_2O_3 粒子周围的

基体树脂瞬间热解炭化,生成无定形碳类物质、H₂O和CO₂气体等。在激光标记过程中Sb₂O₃的晶型结构没有发生变化。

2.4 PBT/Sb₂O₃ 复合材料激光标记表面的 Raman 光谱分析

Raman 光谱是研究碳材料结构的一种有效手段,不同的碳材料,其结构不同,对应的 Raman 光谱也不同,无定形碳在 1500 cm⁻¹ 附近呈现一宽峰^[11-12]。当激光标记功率分别为 19.0, 24.0 W 时, PBT / 3.0% Sb₂O₃ 复合材料激光标记前后的 Raman 光谱如图 6 所示。



1—激光标记前;2—激光标记后,激光标记功率为 19.0 W;
3—激光标记后,激光标记功率为 24.0 W

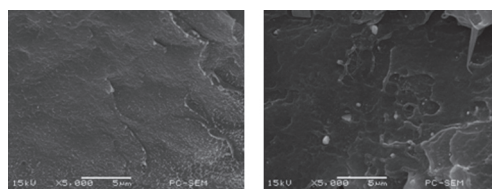
图 6 激光标记的功率分别为 19.0, 24.0 W 时 PBT / 3.0% Sb₂O₃ 复合材料激光标记前后的 Raman 谱图

由图 6 可知, PBT / 3.0% Sb₂O₃ 复合材料表面在激光标记前为 PBT 和 Sb₂O₃ 简单共混物的 Raman 谱图, 1500 cm⁻¹ 附近没有宽峰存在。经激光标记后, 随着标记功率的增加, 复合材料表面的 Raman 谱图在 1000 ~ 2000 cm⁻¹ 范围内逐渐抬高, 出现无定形碳的特征宽峰, 并且 1278, 1614, 1727 cm⁻¹ 处的特征峰强度逐渐下降。这是因为激光照射材料表面时, 复合材料中的 Sb₂O₃ 粒子吸收激光产生热量将周围的 PBT 热解炭化生成无定形碳类物质, 由于 PBT 只是部分热解炭化, 所以 PBT 的主要特征峰在激光标记后仍然存在, 但是 PBT 链段经热解后其特征峰强度大大降低。随着激光功率的增大, 复合材料的炭化程度加深, 导致标记后的 Raman 谱图在 1000 ~ 2000 cm⁻¹ 范围内逐渐抬高, 无定形碳的特征宽峰更加明显, 宏观表现为复合材料激光标记处的颜色变深。

2.5 PBT/Sb₂O₃ 复合材料的 SEM 分析

图 7 是 PBT 和 PBT / 3.0% Sb₂O₃ 复合材料的 SEM 图片。

从图 7b 可以观察到, Sb₂O₃ 粒子在 PBT 中分散均匀, 没有发生团聚现象。当激光照射复合材料



(a) (b)
a—纯 PBT ; b—PBT / 3.0% Sb₂O₃ 复合材料

图 7 纯 PBT 和 PBT / 3.0% Sb₂O₃ 复合材料断面的 SEM 图片

表面时, 激光照射区域的 Sb₂O₃ 粒子吸收激光产生热量, 具有良好分散性的 Sb₂O₃ 粒子能够将热量均匀地传递给周围的基体树脂, 使得标记区域的 PBT 炭化均匀, 标记图案线条连续, 边缘清晰度高。

3 结论

(1) 纯 PBT 在高激光功率下可以进行标记, 但是存在线条不连续、边缘清晰度差和表面不平整等缺点, 加入 Sb₂O₃ 能有效提高 PBT 的激光标记性能。

(2) 激光照射 PBT / Sb₂O₃ 复合材料表面时, 复合材料中的 Sb₂O₃ 粒子吸收激光产生热量, 将周围的 PBT 炭化热解生成无定形碳类物质, 标记后复合材料的炭化程度加深, 宏观表现为复合材料激光标记处颜色变深。在激光标记过程中 Sb₂O₃ 的晶型结构没有发生变化。

(3) 在激光标记过程中, PBT / Sb₂O₃ 复合材料中的碳元素一部分炭化生成无定形碳类物质, 还有一部分和空气中的氧气反应生成 CO₂ 等气体逸出, 空气中的氧气参与反应, 导致激光标记区域的氧元素含量上升。

参考文献

- [1] Zhong Wei, Cao Zheng, Qiu Pengfei, et al. Laser-marking mechanism of thermoplastic polyurethane / Bi₂O₃ composites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(43):24 142–24 149.
- [2] Ionel D S, Sorin V S, Nicusor A S. Heat affected zones in polymer laser marking[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 115(2):1 427–1 437.
- [3] Amara E H, Häid F, Noukay A. Experimental investigations on fiber laser color marking of steels[J]. Applied Surface Science, 2015, 351:1–12.
- [4] Zelenska K S, Zelensky S E, Poperenko L V. Thermal mechanisms of laser marking in transparent polymers with light-absorbing microparticles[J]. Optics & Laser Technology, 2016, 76:96–100.
- [5] Breaban F, Coutouly J F, Braud F. Nd:YAG Laser Beam-Material Interactions for Marking and Engraving: Application to Alumina and Granite[J]. Lasers in Engineering, 2015, 30(1–2):1–13.
- [6] 洪玉琢, 朱健, 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.
- [7] 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.
- [8] 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 colouring on plastic[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2010.
- [9] 岑茵, 孙东海, 叶南彪, 等. 打标工艺对高光聚碳酸酯激光标记的影响 [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.
- [10] 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.
- [11] Daniel C P, Olimpia A D F, Luis F D G, et al. Raman spectroscopy of polyhedral carbon nano-onions[J]. Applied Physics A, 2015, 120(4):1339-1345.
- [12] 陈翠红. 少层石墨的制备及 Raman 光谱研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2010.
- Chen Cuihong. Preparation and study of raman spectroscopy of graphite with small layer[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2010.

2016 年开始废塑料企业将设定年处理能力

不久前, 工信部发布了 2016 年 1 月 1 日起施行的《废塑料综合利用行业规范条件》(以下简称《规范条件》), 明确行业新建、已建的三大重点类型企业在废塑料处理能力上的门槛, 如塑料再生造粒类已建企业年处理能力不能低于 3 000 t。

对此, 东莞一名业内人士称, 废塑料利用的环保要求很高, 东莞这类企业并不多, 行业规范将带来全行业的洗牌效应。

(1) 三大类企业准入门槛确定。

《规范条件》所指的废塑料综合利用企业, 主要包括聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 再生瓶片类企业、废塑料破碎清洗分选类企业以及塑料再生造粒类企业。

根据规范的要求, PET 再生瓶片类新建企业, 要求年废塑料处理能力不低于 30 000 t, 已建企业则不低于 20 000 t; 废塑料破碎、清洗、分选类新建企业, 年废塑料处理能力不低于 30 000 t, 已建企业不低于 20 000 t; 塑料再生造粒类新建企业, 年废塑料处理能力不低于 5 000 t, 已建企业不低于 3 000 t。

作为环保要求门槛高的行业, 《规范条件》明确了“资源综合利用及能耗”, 如对回收的废旧塑料, “不得倾倒、焚烧与填埋”; 再生加工相关生产环节, 要求每吨废塑料综合电耗低于 500 kW·h; 而 PET 再生瓶片类企业与废塑料破碎、清洗、分选类企业, 每吨废塑料综合新水消耗低于 1.5 t。

《规范条件》于 2016 年 1 月 1 日起施行, 同期生效的还有《废塑料综合利用行业规范条件公告管理暂行办法》。值得注意的是, 所涉热塑性废塑料原料并不包括受到危险化学品、农药等污染的废弃塑料包装物、废弃一次性医疗用塑料制品等塑料, 以及氟塑料等特种工程塑料。

(2) 废塑料利用市场规模或逾千亿。

根据《废塑料综合利用行业规范条件公告管理暂行办法》, 不符合《规范条件》要求的企业, 以及发生重大质量、安

全生产和污染环境事故的企业将被责令限期整改, 对拒不整改或整改不合格的企业, 将被取消经营资格。整改过关 2 年后, 才能再重新申请资格。

在业内看来, 《规范条件》是发展循环经济, 也是推进废塑料综合利用产业健康发展的需要。知名塑胶贸易电商平台普拉司的总经理党雍认为, 实际上废旧塑料综合利用产业在东莞并不大, 多数在回收领域。这是因为此类企业的环保要求很高, 容易产生污染, 而东莞对这个行业的门槛也很高, 东莞塑胶产业更多是塑胶集散地和生产。因此可以说, 行业规范对东莞产业影响不大, 但是这类企业想进入东莞今后门槛也更高了。对整个行业而言, 一批不成规模、技术能力弱的企业将首当其冲。

事实上, 目前国内废塑料加工企业有 3 000 多家, 而从事进口废塑料加工利用企业数量近 1 600 家, 废塑料进口数量居世界第二。

《规范条件》出台后将利于龙头企业投资这一领域, 因为大量小手工作坊既污染了环境, 还不利于行业进一步发展。据预测, 未来我国废塑料应用市场规模将达到逾千亿元。

(中国塑料机械网)

美国开发白炭黑新技术

美国密歇根大学材料科学与工程系教授理查德·莱恩不久前开发成功利用稻壳灰在内的农业废弃物为原料, 生产白炭黑的新技术。

这种新技术是利用含有氢氧化钠的乙二醇和乙醇溶液削弱白炭黑和稻壳灰之间的化学键, 使白炭黑溶入液态溶液中, 然后将液态白炭黑从溶液中蒸馏出来并加工成适合于工业应用的沉淀法白炭黑。根据测算, 该方法的生产成本比目前常规生产工艺降低约 90%, 而且几乎没有温室气体排放。

理查德·莱恩现已在密歇根州安阿伯创建了一家名为玛雅砂尔的公司, 致力于这种新技术的商业化应用。该公司正在建设一座试验工厂, 以便对这种生产过程进行工业化验证。

(中国聚合物网)