http://pmse.scu.edu.cn

钨酸铋协同聚苯乙烯激光标记聚丙烯复合材料的制备及性能

胡明磊[1], 张 维[1], 胡 斌[1], 曹 峥[2], 储富强[2]

(1. 中核核电运行管理有限公司, 浙江 海盐 314300; 2. 常州大学 材料科学与工程学院 江苏省环境友好高分子材料重点实验室, 江苏 常州 213164)

摘要:采用聚苯乙烯(PS)包覆的花状钨酸铋(Bi_2WO_6)作为激光标记添加剂,制备了一种可激光标记钨酸铋/聚苯乙烯/聚丙烯(Bi_2WO_6/PS/PP)复合材料。采用扫描电子显微镜、便携式分光色差仪、动态水接触角测量仪、热失重、电子万能试验机等手段对不同 Bi_2WO_6 含量、激光强度和线速度制备得到的 Bi_2WO_6/PS/PP 复合材料进行了表征。结果表明,PS 包覆的 Bi_2WO_6 的加入可明显改善 PP 的激光标记性能。在 Bi_2WO_6 的质量分数为 0.015%,激光打标机功率为 10 W,线速度为 200 mm/s 的条件下,Bi_2WO_6/PS/PP 复合材料的激光标记效果最佳。经标记的 Bi_2WO_6/PS/PP 复合材料,热解产生了无定形碳,在激光标记过程中 Bi_2WO_6 的晶体结构没有发生明显的变化。

关键词:聚丙烯;聚苯乙烯;钨酸铋;协同;激光标记

中图分类号:TB332 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)03-0123-07

聚合物的激光标记技术是指通过材料吸收激光波长能量,在其表面引起碳化而形成永久性标记的技术。与传统的油墨印刷相比,无需有机溶剂,省去油墨干燥的过程,快速简便,能够避免有机溶剂挥发对人体的危害[1~3],而且其标记区域的形状及标记深度可以通过计算机程序调控激光打标机的激光功率及线速度灵活控制[4]。因此,具有简便性及环境友好性,在工业生产中用于聚合物产品信息的标记具有广阔的应用前景。

聚丙烯(PP)是一类具有优异力学性能、耐热性、化学稳定性的热塑性塑料,广泛应用于生产传输管材以及日常生活中的塑料配件[5~7]。通过油墨喷涂所获得的标记往往容易褪色或消失,实现 PP 材料的激光标记是可行的方法。李永华等[8]研究了通过色差仪检测颜色深度来实现对 PP 激光标记效果评价的可能性,并且证实激光标记功率和频率对 PP 的标记效果有明显影响。由于 PP 本身不能吸收 1064 nm 激光波长,所以很难在近红外激光打标机的辐照下碳化,实现图案的标记[9]。激光引发剂是一类对近红外激光具有较强响应性的材料,它可以迅速吸收激光能量并辐射到周围。为了对 PP 实现可激光标记,往往需要引入激光标记添加剂。常见的激光引发剂有碳纳米管[10]、氮化硼[11]、三氧化二锑[12]等。

本文首次将钨酸铋(Bi_2WO_6)作为激光标记添加剂,研究了激光打标机参数及激光标记添加剂添加量对 PP 激光标记效果的影响。其次,在 Bi_2WO_6 最佳添加量下,引入聚苯乙烯(PS)作为中间体,有效改善了 Bi_2WO_6 与 PP 结合的方式,提升了激光引发剂在聚合物基底的分散性,进一步提升了激光标记效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚丙烯:BH3300,中国石油化工股份有限公司;聚苯乙烯:GP-535N,中国石油化工股份有限公司;四氢呋喃:上海阿拉丁生化科技有限公司;钨酸铋:江

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0035
收稿日期: 2025-03-17
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21704008)
通讯联系人: 曹峥, 主要从事高分子材料高性能化及功能化研究, E-mail: zcao@cczu.edu.cn

苏先丰纳米材料有限公司。

扫描电子显微镜:JSM-6360LA,日本电子株式会社;数码相机:X-T50,日本富士;X 射线衍射仪:D/max 2500 PC,日本理学株式会社;拉曼光谱仪:DRX 532 nm Laster,美国赛默飞;便携式分光色差仪:7000A 型,美国爱色丽公司;动态接触角测量仪:SGC-QH6,苏州尚高检测设备有限公司;热重分析仪:TG 209 F3 Tarsus,德国耐驰;密炼机:CF-2L,东莞市昶丰塑胶机械科技有限公司;平板硫化机:XH-406B;锡华机械科技(东莞)有限公司;近红外激光打标机:BLJF-300,无锡市标之龙金属制品有限公司;电子万能试验机:CMT6103,美斯特工业深圳分公司。

Tab. 1 Formulation table of Bi_2WO_6/PP/PS composite variables

$w(Bi_2WO_6)$/%	w(PP)/%	w(PS)/%
0	0	100.000
0.005	0	99.995
0.010	0	99.990
0.015	0	99.985
0.015	0.075	99.925
0.020	0	99.980
0.025	0	99.975

1.2 Bi_2WO_6/PP/PS 激光复合材料的制备

将 Bi_2WO_6,PP 和 PS 按照一定的比例(如 Tab.1 所示)在 185 ℃密炼均匀得到 Bi_2WO_6/PP/PS 复合材料,进一步通过平板硫化机在 180 ℃的条件下将 Bi_2WO_6/PP/PS 复合材料热压制成 2 mm 的片材。探索 Bi_2WO_6 添加量以及激光打标机的激光功率(4 W,6 W,8 W 和 12 W)与线速度(200 mm/s,400 mm/s,600 mm/s,800 mm/s 和 1000 mm/s)对 PP 复合材料激光标记效果的影响。

1.3 测试与表征

1.3.1 形貌表征和结构分析:将经液氮脆断后的样品通过扫描电镜在 15 kV 的加速电压下对其微观形貌进行表征。通过数码相机拍摄标记区域处样板表面效果图,记录并对比不同配方样板表面效果。通过 X 射线衍射仪和拉曼光谱仪对样品激光标记前后的成分结构进行分析。

1.3.2 激光标记效果分析:本文标记为黑白标记,所以只记录明度(L)值,规定明度值为色差值。在便携式分光色差仪校准模式下对样板表面未标记区域测量并记录标准值 L_0,然后在样板上用激光打标机标记 15 mm×15 mm 实心黑色方块,测量方块区域明度值 L_X,直接从色差仪上读取出明度变化值($\triangle L$)绝对值,数值越大标记效果越好。

1.3.3 表面水接触角测试:用动态接触角测量仪对激光打标前后的 PP 样板、PP/Bi_2WO_6 样板、Bi_2WO_6/PP/PS 复合材料表面进行水接触角测试,记录时间为 1 s 时接触角角度。

1.3.4 热失重分析:通过热重分析仪在氮气气流量为 20 mL/min,扫描温度范围为 30~700 ℃,加热速率为 20 ℃/min 的条件下对 PS 和 Bi_2WO_6 的共混物进行热重分析。

1.3.5 力学性能测试:采用电子万能试验机对 Bi_2WO_6/PP/PS 复合材料的力学性能进行测试。速度为 2 cm/min,试样标距为 2 cm。

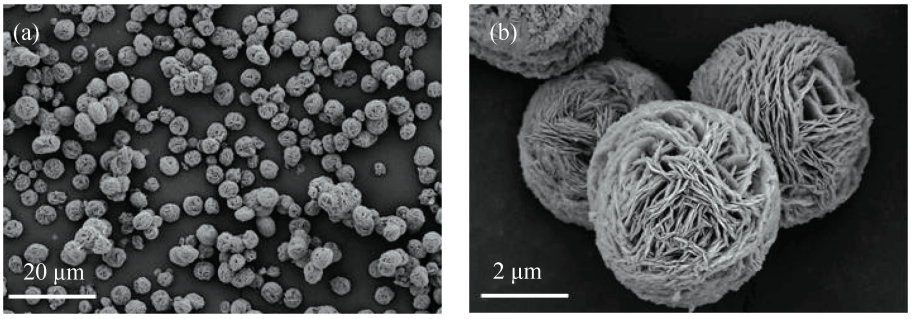


Fig. 1 SEM images of Bi_2WO_6 at magnifications of (a) 50× and (b) 500×

2　结果与讨论

2.1　Bi_2WO_6 的形貌分析

通过扫描电镜对 Bi_2WO_6 的微观形貌进行表征,结果如 Fig.1 所示。可以观察到,Bi_2WO_6 是由层状纳米片自组装形成的具有规整形貌的三维立体多孔微球状结构。层状结构能够赋予其较大的比表面积,有利于吸收激光能量,可以促进激光标记效果。在较低倍率的图中能够发现,Bi_2WO_6 颗粒相互黏结,存在团聚现象,在与 PP 共混时容易分散不均匀,容易导致 Bi_2WO_6 粉体吸收激光的活性位点暴露率不足,可能会对标记效果产生影响。

2.2　Bi_2WO_6 添加量及对激光标记参数的优化

与纯 PP 基底相比,Bi_2WO_6 自身对近红外激光具有较好的响应性,加入到 PP 基底中能够吸收激光能量并将热量转递到周围的 PP 基体树脂,提高 PP 对激光能量的吸收,进一步促进标记区域发生炭化。聚合物炭化的程度可以直接从色差仪上读取明度变化值绝对值,数值越大标记效果越好[13]。通过色差值量化标记效果分别讨论 Bi_2WO_6 添加量、激光打标机功率和线速度对 PP 的激光标记效果的影响(Fig.2)。Fig.2(a)的结果显示,随着激光标记线速度增加,标记区域色差逐渐减小,当标记功率为 10 W 时具有最大的色差值,为 18.51。因此,确定线速度为 200 mm/s。Fig.2(b)显示,激光标记后的色差值曲线随着激光标记功率增加逐渐升高,与 Fig.2(c)中拍摄的光学照片对应。Bi_2WO_6 添加量越大,标记区域的颜色越深,色差值越大。激光标记功率为 12 W 时,色差曲线稍有下降。原因可能是激光能量过大导致标记表面发生热解过于严重,产生泡沫状突起使得色差值稍降[14]。因此,确定 200 mm/s,激光标记功率 10 W,Bi_2WO_6 质量分数 0.015% 为最佳激光标记条件。

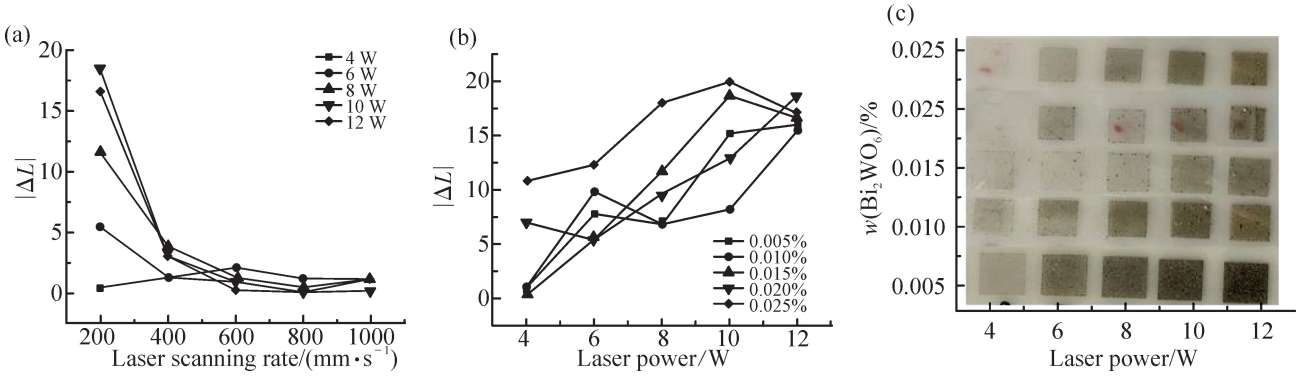


Fig. 2　(a) color difference line chart of the later power of 4 W,6 W,8 W,10 W and 12 W at 200 mm/s,400 mm/s,600 mm/s,800 mm/s and 1000 mm/s; (b) color difference and (c) photo with different laser marking machine power at 200 mm/s

2.3　PP/PS/Bi_2WO_6 激光标记性能

为了研究 PS 的引入对 PP 激光标记效果的影响,在 2.2 节中探索的最佳配方及最佳激光功率参数下,选择一个复杂的汉字“诗”来对比 Bi_2WO_6/PS,PP,Bi_2WO_6/PP 及 Bi_2WO_6/PS/PP 复合材料的激光标记效果,结果如 Fig.3 所示。Fig.3(a)为 Bi_2WO_6/PS 的激光标记图,图案颜色较深,与周围对比度较大,说明 PS 对激光具有较强的吸收能力发生炭化。Fig.3(b)为未添加 Bi_2WO_6 的 PP 基材,在最佳激光功率下,很难分辨标记图案,这说明 PP 对激光的响应性较差,在未加入 Bi_2WO_6 的情况下很难标记成功。Fig.3(c)为 Bi_2WO_6/PP 复合材料的激光标记结果,具有明显的较大块碳颗粒,而且分布不规则,标记图案与未标记处对比度低,图案有不连续感。原因可能是钨酸铋粉体分散不均匀,出现大块碳颗粒处存在钨酸铋团聚形成的较大直径的粒子,钨酸铋吸收激光能量后,热量集中且无法均匀的传递到周围的基体树脂中[15]。如 Fig.3(d)所示,Bi_2WO_6/PS/PP 复合材料的标记图案更饱满,且笔画的边缘更锐利,标记效果更连续,基体树脂表面炭化均匀。一定程度上反应了经 PS 处理后的 Bi_2WO_6 作为分散相分散得更均匀。

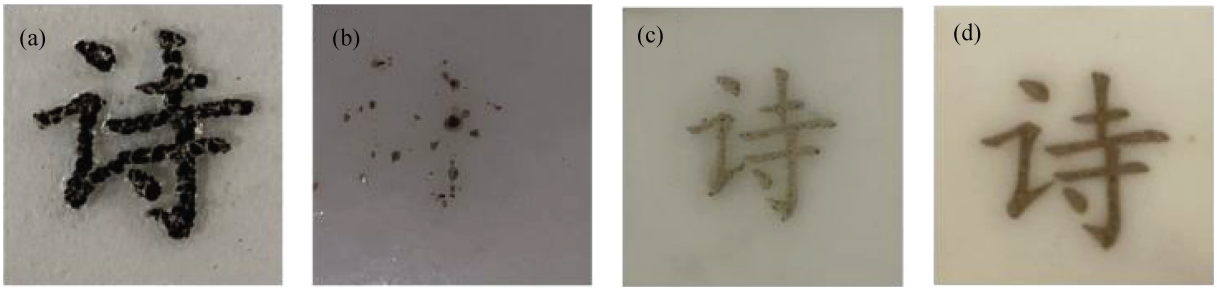


Fig. 3 Pictures of (a) Bi_2WO_6/PS, (b) PP, (c) Bi_2WO_6/PP and (d) Bi_2WO_6/PS/PP after laser marking

通过扫描电镜对激光标记后的聚合物表面的微观形貌进行测试,结果如 Fig.4 所示。与 Fig.3 中得到的结果对应,Fig.4(a)显示 PS/Bi_2WO_6 具有较高的激光响应性,表面具有最高程度的炭化。Fig.4(b)显示,纯 PP 表面经过激光标记后只有少许碳颗粒与凹洞,证明 PP 具有较差的激光响应性,不加入 Bi_2WO_6 很难达到标记效果。Fig.4(c)中 PP/Bi_2WO_6 表面炭化面积相对集中且面积较大,表面有明显的缺陷与凹洞,说明混合过程中 Bi_2WO_6 粉体在 PP 中分散不均匀。而经过 PS 处理的 Bi_2WO_6 与 PP 共混后制备的基材样板标记后表面炭化均匀,炭化面积相对分散且较小(Fig.4 (d))。

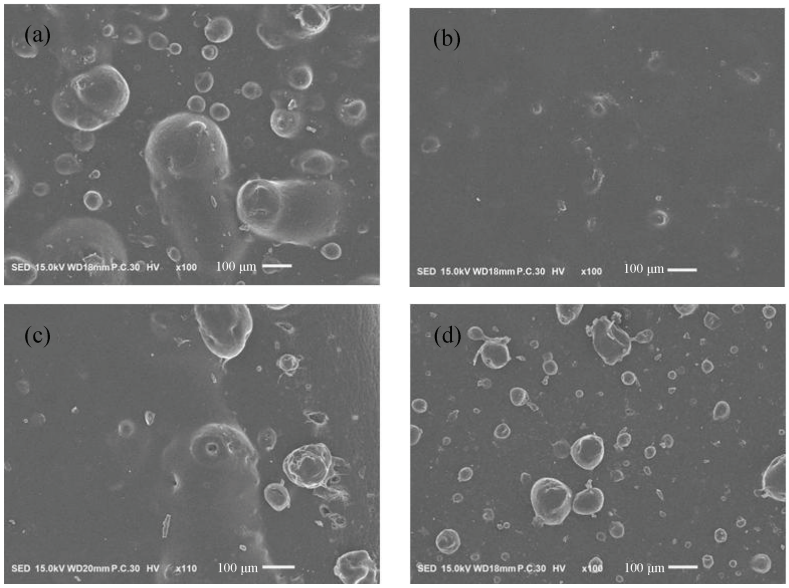


Fig. 4 SEM images of (a) Bi_2WO_6/PS, (b) PP, (c) Bi_2WO_6/PP and (d) Bi_2WO_6/PS/PP after laser marking

2.4 激光标记机理分析

为了进一步探索聚合物基底树脂经过激光标记后是否发生了晶体结构改变,采用 XRD 对未进行激光标记的纯 PP 及 Bi_2WO_6/PS/PP 标记前后复合材料表面进行了表征。从 Fig.5(a)中可以看出,3 条曲线几乎重合,没有出现明显的差异。与 PP 相比,未标记的 Bi_2WO_6/PS/PP 复合材料在 15°处的特征衍射峰峰型变得尖锐,峰强增大,这归因于 Bi_2WO_6 晶体结构的存在,也表明实验所用的花状 Bi_2WO_6 具有较好的晶相与较高的结晶度[16]。标记的 Bi_2WO_6/PS/PP 复合材料与未标记的 Bi_2WO_6/PS/PP 复合材料的结构类似,没有发现新的 XRD 衍射峰。结果表明,Bi_2WO_6 颗粒起到了吸收激光能量的作用,并经历了光热转变,但晶体结构在激光作用下没有改变,经历了整个标记过程后,材料表面没有产生新的物质。

通过拉曼光谱对 Bi_2WO_6/PS/PP 标记前后的表面成分进行分析。从 Fig.5(b)可以看出,经过激光

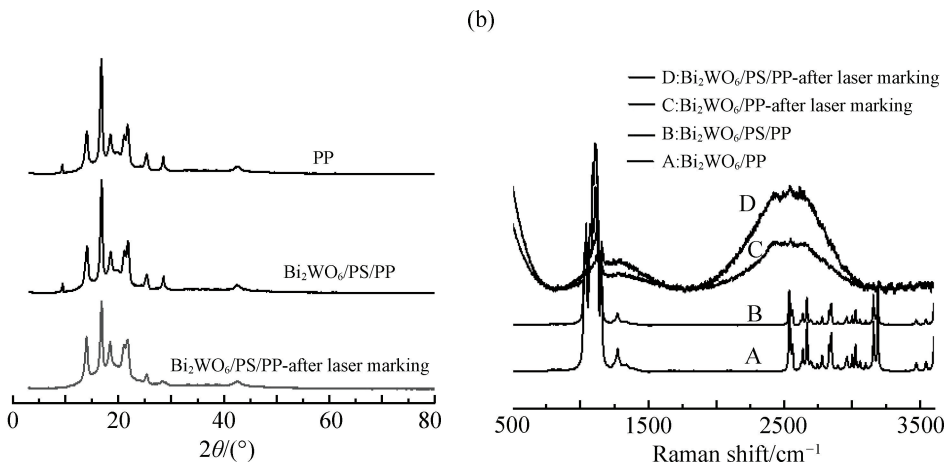


Fig. 5　(a)XRD patterns of PP, Bi_2WO_6/PS/PP and Bi_2WO_6/PS/PP-after laser marking; (b) Raman spectra of Bi_2WO_6/PP, Bi_2WO_6/PS/PP, Bi_2WO_6/PS/PP-after laser marking and PP/PS/Bi_2WO_6-after laser marking

标记后,1000~2000 cm^{-1} 处出现 1 个宽峰,是由于标记区域表面炭化,表面形成无定形碳[17,18]。而 PS 的引入导致 1000~2000 cm^{-1} 的峰变高,说明添加了 PS 的复合材料对激光具有更强的响应性,佐证了 PS 对 Bi_2WO_6 吸收激光能量具有协同作用。

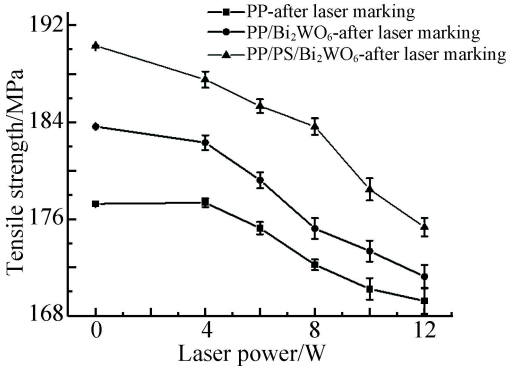


Fig. 6　Tensile strength of PP, PP/Bi_2WO_6 and Bi_2WO_6/PS/PP-after laser marking at difference laser power. The error bars represent the standard deviation of three replicates

2.5　Bi_2WO_6/PS/PP 复合材料的力学性能

如 Fig.6 所示,经过激光标记的样板拉伸强度均下降,且随着激光器功率的增大,Bi_2WO_6/PP 复合材料的拉伸强度逐渐减小,复合材料的力学性能逐渐下降,说明激光打标对 PP 的拉伸强度产生了影响,虽然激光标记发生在样板表面到几百微米处,但其中烧蚀形成的凹洞在拉伸过程中使试样更容易发生损伤,从而表现出力学性能降低。Bi_2WO_6/PS/PP 复合材料具有更高的拉伸强度,是由于 Bi_2WO_6 分散较为均匀,这不仅减小了基体内由于无机颗粒产生应力集中的程度,同时还使激光标记区域 Bi_2WO_6 颗粒吸收的能量均匀地传递到周围基体树脂中,使得炭化更加均匀,减少了大块碳颗粒和凹洞的产生概率,使整个标记区域更加连续。所以,Bi_2WO_6/PS/PP 复合材料拥有更加优异的力学性能。

3　结论

本文通过引入激光标记添加剂 Bi_2WO_6 协同 PS 提高 PP 的可激光标记效果。Bi_2WO_6 能较好地吸收激光能量,使得 PP 材料表面发生光热反应,形成比较清晰的激光标记;PS 也能吸收激光能量,在标记时起协同作用。通过比较标记区域色差值、XRD、Raman 谱图、观察标记区域表面 SEM、色差值等确定,Bi_2WO_6 质量分数为 0.015%,Bi_2WO_6:PS 质量比为 1∶5,激光打标机功率为 10 W,线速度为 200 mm/s 条件下,复合材料激光标记效果最佳,标记色差值为 19.49,对该复合材料表面可进行精确的图案设计。PS 混合后的 Bi_2WO_6 颗粒使 PP 激光标记的图案表面更光滑,有利于复合材料表面标记的持久与稳定。

参考文献:

[1] Lazov L, Teirumnieks E, Karadzhov T, *et al*. Influence of power density and frequency of the process of laser marking of steel products[J]. Infrared Physics & Technology, 2021, 116: 103783.

[2] Fang L, Xie Y P, Sun S J, *et al*. Large-scale synthesis of polyynes with commercial laser marking technology[J]. Chinese

Physics B, 2022, 31: 126803.

[3] Wei H, Lv X M, Zhao Y H, *et al*. Quantitative description of filler dispersion in composite materials by fractal analysis and fluorescent labeling-LSCM visualization technology[J]. Polymer Composites, 2022, 43: 3598-3608.

[4] Cheng J F, Wang Z L, Liu S Y, *et al*. Construction and conversion of 2D and 3D patterns on the surface of transparent polyethylene terephthalate induced by near-infrared laser[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2024, 124: 689-696.

[5] 匡唐清, 俸三喆, 朱瑶瑶, 等. 玻纤质量分数对长玻纤增强聚丙烯水驱动弹头辅助注塑管件的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(3): 87-97.
Kuang T Q, Feng S Z, Zhu Y Y, *et al*. Effect of glass fiber mass fraction on the water-projectile assisted injection molding pipes of long glass fiber reinforced polypropylene[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(3): 87-97.

[6] 何跃龙, 王建, 何其超. 聚丙烯单聚合物复合材料的制备方法及应用研究现状[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(11): 169-174.
He Y L, Wang J, He Q C. Preparation methods and application of polypropylene single-polymer composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(11): 169-174.

[7] Huang Y G, Hong H Q, Zhang H Y. Interface structure and properties of polypropylene/wood flour composites reinforced with grafted polypropylene compatibilizer[J]. ChemistrySelect, 2024, 9: e202401403.

[8] 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 Y H, Chen R, Yang B, *et al*. New method of evaluating infrared laser marking properties of PP[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(8): 99-102.

[9] Liu C L, Lu Y, Xiong Y L, *et al*. Recognition of laser-marked quick response codes on polypropylene surfaces[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 147: 115-122.

[10] Cheng J F, Fan X X, Wan L. Laser-induced carbonization strategy for designing efficient dual-layer solar wastewater evaporator[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 495: 153498.

[11] Li G Y, Chai Y S, Zhang X T. Laser ablation-induced boron nitride aerogels with intrinsic photoluminescence for efficient information encryption[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34: 2314724.

[12] 邱鹏飞, 周金龙, 钟蔚, 等. 激光标记 PBT/Sb_2O_3 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 P F, Zhou J L, Zhong W, *et al*. Preparation and study on mechanism of laser-marking PBT/Sb_2O_3 composites[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(2): 7-12.

[13] Lu G W, Wu Y Q, Zhang Y, *et al*. Surface laser-marking and mechanical properties of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer composites with organically modified montmorillonite[J]. ACS Omega, 2020, 5: 19255-19267.

[14] Porwal C, Gaur A, Chauhan V S, *et al*. Laser induced crystallization in lithium borate-bismuth tungstate glass-ceramic for photocatalytic dye degradation[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43: 6989-6996.

[15] Siddharth S, Lin J C, Chiang C Y, *et al*. Laser induced recast and the formation of porous carbonized conductive micro-via on polymer thin film[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2025, 240: 126649.

[16] 李超, 安佰红, 肖敏, 等. 花状钨酸铋纳米粉体的制备及其光催化性能研究[J]. 广东化工, 2016, 43(15): 19-20.
Li C, An B H, Xiao M, *et al*. Preparation of petaloid bismuth tungstate nano photocatalyst and its catalytic activity[J]. Guangdong Chemical, 2016, 43(15): 19-20.

[17] Ma C, Ma Z, Gao L H, *et al*. Zirconium carbide-modified polymer-matrix composites with improved reflectivity under high-energy laser ablation[J]. Ceramics International, 2019, 45: 17681-17687.

[18] Wen L, Zhou T, Zhang J H, *et al*. Local controllable laser patterning of polymers induced by graphene material[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8: 28077-28085.

Preparation and Properties of Bismuth Tungstate Combined with Polystyrene Laser-Labeled Polypropylene Composites

Minglei Hu[1], Wei Zhang[1], Bin Hu[1], Zheng Cao[2], Fuqiang Chu[2]

(*1. Nuclear Power Operation Management Co., Ltd., CNNC, Haiyan 314300, China;*
2. Jiangsu Key Laboratory of Environmentally Friendly Polymeric Materials,
School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

ABSTRACT: Bismuth tungstate/polystyrene/polypropylene (Bi_2WO_6/PS/PP) composites were prepared by using polystyrene (PS)-coated bismuth tungstate (Bi_2WO_6) as laser labeling additive. Scanning electron microscope, portable spectrophotometer, dynamic water contact angle measuring instrument, thermal loss, electronic universal testing machine and other testing methods were used to characterize the Bi_2WO_6/PS/PP composites prepared at different contents of Bi_2WO_6, laser intensities and linear velocities. The results show that the addition of PS-coated Bi_2WO_6 can significantly improve the laser marking performance of PP. When the mass fraction of Bi_2WO_6 is 0.015%, the laser marking power is 10 W, and the linear speed is 200 mm/s, the laser marking effect of Bi_2WO_6/PS/PP composite is the best. After the labeling of Bi_2WO_6/PS/PP composites, the pyrolysis produces amorphous carbon, and the crystal structure of Bi_2WO_6 does not change significantly during the laser labeling process.

Keywords: polypropylene; polystyrene; bismuth tungstate; synergism; laser marking