

高分子材料的准分子激光表面处理*

黄峰 楼祺洪 徐剑秋 董景星 魏运荣

(中国科学院上海光机所 上海 201800)

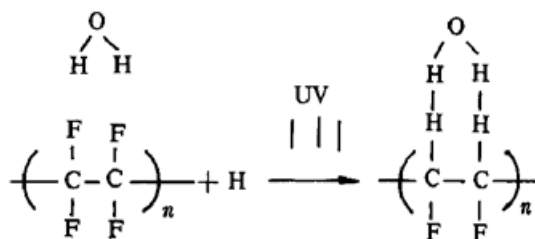
提要 设计了308 nm XeCl 准分子激光对高分子材料的表面处理系统,初步探讨了紫外激光处理高分子材料表面的物理和化学过程,用本实验装置对聚四氟乙烯材料进行表面处理,改进了材料的粘着性,测定了材料与水的浸润角和激光能量及激光点数的关系曲线。

关键词 XeCl 准分子激光, 高分子材料, 表面处理

1 引言

准分子激光具有输出能量高、波长短的特点,在材料改性方面有广泛的应用前景,已应用于激光打标、激光退火、激光光刻(248 nm 的 KrF 激光用于光刻半导体芯片)、激光掺杂、激光沉积等方面,产生了巨大的经济效益。适当地控制激光能量,使紫外激光和材料的相互作用深度小,可以应用于材料表面改性,并不影响材料的内部性质。近年来,已开始应用于高分子材料^[1,2]和金属合金材料^[3,4]的表面处理,用以改变材料的粘着性,在航空航天及自动制造工业 CFC(Carbon fibre composite)及 GFC(glass fibre composite)有重要的应用。

高分子材料聚四氟乙烯是一种耐热性、耐药品性、化学性质极稳定的材料,但其和其他材料的亲合性很差,且材料表面改性困难,我们采用激光表面粗化和药品处理相结合的方法,可以使其表面性质得到改善。在准分子紫外激光照射下,使溶液中的 H^+ , Al^{3+} , B^{3+} , OH^- 离子置换聚四氟乙烯中的氟原子,这样聚四氟乙烯的光化学性质和亲水性可得到很大的改善,可以使聚四氟乙烯同别的材料如钢材和纸,通过环氧树脂很好地粘到一起。同样的原理可用于 TiO_2 和水亲合性的改善,如果进一步用 Si 和 Cu 原子有选择性地置换聚四氟乙烯中的氟原子,其亲油性也可得到进一步改善。其过程如下:



还可以选择不同的介质和高分子材料反应,得到不同的效果,如选择 H_2N_4 气体和高分子聚四氟乙烯在紫外光照射下反应,可在反应面植入 Pd^{2+} 离子后很容易植入镍^[5]。这种光化学反应

* 863计划支持项目。

极大地依赖于激光的能量密度和激光脉冲的数目,所以在对材料处理时,必须使用均匀分布的光束。

本文描述了准分子激光表面处理系统的建立,在水(H₂O)、硼酸(H₃BO₃ 1% 质量分数)、氢氧化钠(NaOH 0.5% 质量分数)等介质中对聚四氟乙烯进行准分子激光辐照表面改性,以改善其亲水性。测量了材料表面与水的接触角 θ 和准分子激光能量密度(intensity)及光脉冲数目(shots)的关系曲线,得到了较好的结果,最小的接触角可达到28°。

2 实验方法

实验装置如图1(a)所示,308 nm XeCl 准分子激光经焦距为20 cm 的透镜聚焦进入光束均匀器。均匀器采用石英透镜列阵和矩形波导组合,使激光光束在波导管内多次反射,然后在输出端混合叠加,空间光束均匀性好,其起伏小于2%,具体参照文献[6]。再用一个焦距为20 cm 的透镜成像,经全反镜反射到处理材料表面上。

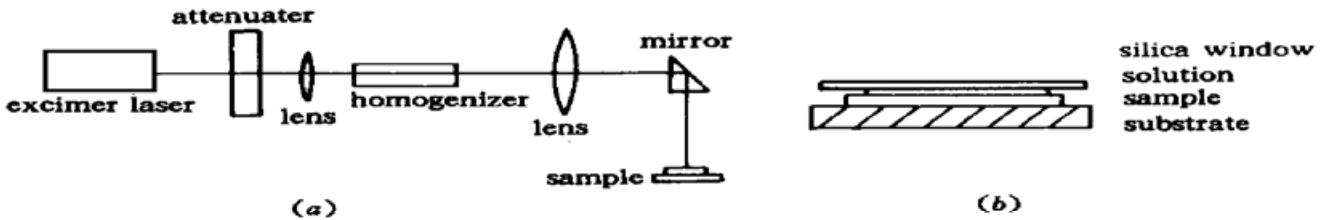


图1 实验装置简图,材料表面的光斑大小为3 mm×4 mm,激光重复频率为1 Hz

Fig. 1 Schematic drawing of the experimental set up, the laser spot on the material is 3 mm×4 mm, the repetition rate of the pulsed laser is 1 Hz

材料基片的设计如图1(b),用一块石英玻璃压一层液体薄膜于玻璃和材料之间,这样液体薄膜的厚度均匀,吸收均匀,到达材料表面的光束也就均匀,消除了液体对光束均匀性的影响。

3 接触角的测量和实验结果的分析

HCl 含量0.1%,Xe 含量1%(体积分数),用 Ne 作缓冲气体,总气压为4×10⁵ Pa,脉冲重复率为1 Hz,到达材料表面的光斑大小为12 mm²。通过衰减器得到不同的激光能量密度,用 H₂O, 1% H₃BO₃, 0.5% NaOH 溶液对聚四氟乙烯进行表面处理,又用不同的激光脉冲数目,对材料进行表面处理。

首先用激光对材料表面进行清洁,测量经过激光和化学药品处理后的材料表面和水的接

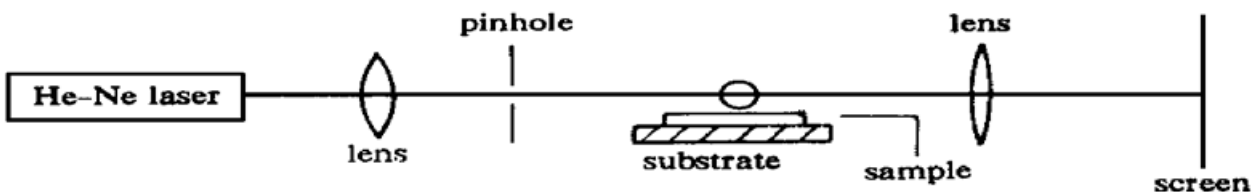


图2 测量聚四氟乙烯表面和水的接触角的实验装置

Fig. 2 Experimental set up for measuring the contact angle of water on the surface of fluorocarbon-resin

触角, 测量装置如图2, He-Ne 激光经过空间小孔滤波器, 照射到水珠上, 经透镜成像在屏上, 用照相机照下水珠的像, 可测量材料和水的接触角 θ 。

未经激光处理的聚四氟乙烯和水的接触角为 110° , 水珠在其表面的像如图3 (a) 所示, 适当地选择激光能量密度和激光点数, 处理溶液为 1% H_3BO_3 , 激光能量密度为 4.5 mJ/mm^2 , 点数为 1500 shots, 可得到 28° 的接触角, 水珠在材料表面的像如图3 (b) 所示。



图3 水在未处理 (a) 和处理后 (b) 的聚四氟乙烯表面的图像

Fig. 3 Graphs of water on the surface of fluorocarbon-resin before (a) and after treatment (b)

测量到的接触角 θ 和激光能量密度的关系曲线

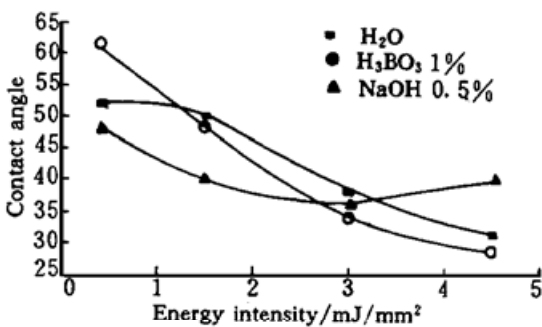


图4 接触角和 XeCl 准分子激光能量关系曲线

■: 用水和聚四氟乙烯作用, ●: 处理溶液为 H_3BO_3 时的曲线, ▲: 处理溶液为 NaOH 时的曲线

Fig. 4 The relationship between the contact angle and XeCl excimer laser energy intensity

■ for H_2O to react with fluorocarbon, ● for H_3BO_3 solution, ▲ for NaOH solution

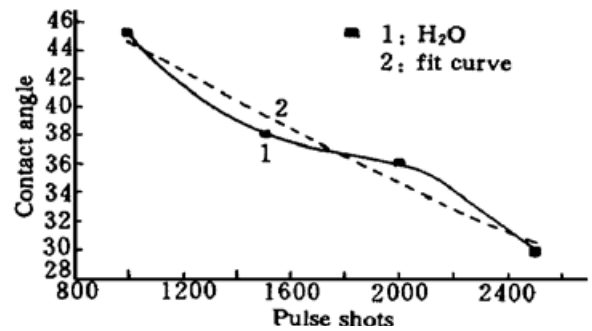


图5 水和聚四氟乙烯作用时所得的接触角和脉冲数目关系曲线

激光能量密度为 3 mJ/mm^2 , 1: 实验曲线, 2: 二阶拟合曲线

Fig. 5 The relationship between the contact angle and the laser pulse shots

H_2O is used to act with the fluorocarbon resin, XeCl excimer laser energy intensity is 3 mJ/mm^2 . Line 1 is experiment curve; Line 2 is second order fit curve

如图4所示。用 H_2O 作处理溶液, 最小的接触角可达到 31° , 此时能量密度为 4.5 mJ/mm^2 。随着激光能量密度的增加, 接触角不断变小, 表明随着光能量密度的增加, 光诱导反应增加。用 H_3BO_3 处理时最小接触角为 28° , 曲线趋势和 H_2O 相似。用 NaOH 处理时, 最小的接触角可达到 36° , 且有一个最佳的能量密度, 大约为 3 mJ/mm^2 。表明在此能量密度时光诱导反应最大。

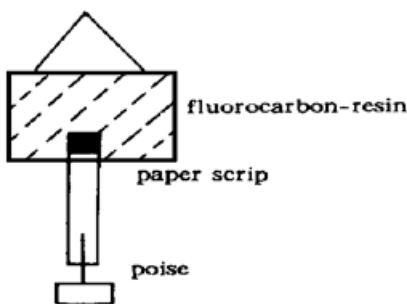


图6 测量聚四氟乙烯和纸的粘着力示意图

Fig. 6 Measurement of adhesion of fluorocarbon-resin with paper

测量到的接触角 θ 和激光点数关系曲线如图5所示。用 H_2O 和聚四氟乙烯在光照下作用。激光能量密度为 3 mJ/mm^2 , 当激光点数增加时, 接触角不断减小, 用线性拟合和二阶多项式拟合, 和实验都不能很好地符合, 关系为非线性的。当激光能量密度为 4.5 mJ/mm^2 时, 接触角达到最小角度 32° 。

在用能量密度为 4.5 J/mm^2 的激光照射时, 用水处理后

的材料上取3 mm×4 mm 大小的一块,涂上环氧树脂,测得和纸的粘着力为 40.77×10^4 Pa,而同样大小面积未处理材料的粘着力为 8.13×10^4 Pa。实验示意图如图6。从而扩大了材料的应用范围。

通过紫外准分子激光处理高分子材料表面,可以改善材料的亲合性,增强高分子材料和别的材料的粘着力,扩大材料的应用范围。

参 考 文 献

- 1 Toshio Okamoto, Tomoaki Shimizu, Ken Hatao. Development of even exposure system for improvement of dyeing property of fluorocarbon-resin surface. *Laser Science Progress Report of RIKEN*, 1997, (19): 67~ 69 (in Japanese)
- 2 Masayuki Jyumonji, Koji Sugioka, Hiroshi Takai. Development of a continuous surface modification system of fluorocarbon-resin for strong adhesion. *Laser Science Progress Report of RIKEN*, 1997, (19): 61~ 66 (in Japanese)
- 3 M. Olfert, R. E. Muller, W. Duley *et al.*. Enhancement of adhesion in coated steels through excimer laser surface. *Journal of Laser Applications*, 1996, (8): 79~ 87
- 4 Fryad Henari, Werner Blau. Excimer-laser surface treatment of metals for improved adhesion. *Appl. Opt.*, 1995, **34**(3): 581~ 584
- 5 Hiroyoki Niino, Akira Yabe. Surface modification and metallization of fluorocarbon polymers by excimer laser processing. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(25): 3527~ 3529
- 6 Gao Hongyi, Lou Qihong, Dong Jingxing *et al.*. Beam homogenizer for XeCl excimer laser and its applications. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1996, **16**(10): 1379~ 1382 (in Chinese)

Polymer Surface Treatment by XeCl Excimer Laser

Huang Feng Lou Qihong Xu Jianqiu Dong Jingxing Wei Yunrong

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract A polymer surface treatment irradiated system by a XeCl excimer laser is designed. The hydrophilic character of fluorocarbon-resin with water is improved by solutions such as H₂O, H₃BO₃(1%), and NaOH(0.5%) reacting with fluorocarbon-resin while the XeCl excimer laser is irradiating. The relationship between the contact angle of water on the surface of polymer and the laser intensity and laser pulse shots is measured. The smallest contact angle of 28° is obtained. The mechanism of these phenomena is discussed.

Key words XeCl excimer laser, polymer, surface treatment