

文章编号: 0258-7025(2001)02-0189-04

# 高分子纤维的准分子激光表面纹理化\*

黄 峰 楼祺洪 董景星 魏运荣 雷 博 范滇元

周 翔

(中国科学院上海光机所 上海 201800)

(东华大学纺化系 上海 200051)

**提要** 用准分子激光照射高分子纤维,在纤维表面形成垂直于纤维轴线的周期性柱状结构,有利于纤维光学性质和亲和性质的改变。研究了不同激光能量、脉冲次数下的纤维表面形态,并初步讨论了高分子纤维的准分子激光表面纹理化形成的机理。

**关键词** 准分子激光,高分子纤维,表面纹理化

中图分类号: TG 665; TN 248.2+2 文献标识码: A

## Periodic Surface Structure of Polymer Fibers Induced by Excimer Laser

HUANG Feng LOU Qi-hong DONG Jing-xing WEI Yun-rong LEI Bo FAN Dian-yuan

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

ZHOU Xiang

(Department of Textile Chemistry, East China University, Shanghai 200051)

**Abstract** A new technique for surface modification of polymer fibers is introduced by irradiating with UV excimer laser, this technique can be used to modify the chemical and physical properties of fibers surface. Under certain conditions the irradiation of polymer fibers induced a characteristic morphology on the polymer fiber surface. The original smooth surface of polymer fibers changes its morphology to a rather regular roll-like structure perpendicular to the fiber axis after this treatment. The dependence of characteristic surface data on laser fluency and pulse number is studied. The mechanism for formation periodic surface is also discussed.

**Key words** excimer laser, polymer fiber, periodic surface structure

## 1 引 言

激光和物质相互作用是一个非常复杂的过程,已在材料处理领域获得了广泛的应用,如激光光刻、激光熔覆、激光消融等<sup>[1]</sup>。适当控制激光能量,可以在不破坏材料内部结构的同时,改变材料的表面性质,例如我们近年来从事的激光增强聚四氟乙烯的粘着性研究,利用准分子激光照射聚四氟乙烯,并辅以化学药品处理,使聚四氟乙烯材料的表面粗化,并发生光诱导化学反应,使 C-F 键断裂后,材料表面和水的浸润角从 110°降低到 28°,可以增强材料的粘着力<sup>[2]</sup>。

由于高分子材料对紫外激光的吸收系数大,可

达到  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ,在材料表面激光能量转化成的热量非常小,材料不会由于热效应而破坏。准分子激光照射高分子纤维材料如 PET,可以在不破坏纤维内部组织的前提下,在纤维表面形成垂直于纤维轴线的周期性柱状结构<sup>[3]</sup>,从而使纤维表面的粘着性质、吸水性等改变,这样可以在激光处理后,使纤维很好地和化学药品亲和,从而进一步改善纤维的表面光泽及吸引小灰尘等方面的性质。

## 2 研究方法

实验中采用 SY-200 型 XeCl 308 nm 准分子激光器,激光脉冲宽度为 50 ns,最大能量为 200 mJ。激光能量通过可调谐衰减器控制,通过透镜聚焦到放置材料的二维平台上,照射到材料的表面,激光光斑大小为 4 mm × 3.5 mm。高分子纤维的表面形态在电镜下观测,得到表面形态的照片。实验装置如图

\* 上海市科学技术基金(JC14034)资助项目。

收稿日期:1999-10-25;收到修改稿日期:2000-01-07

1.

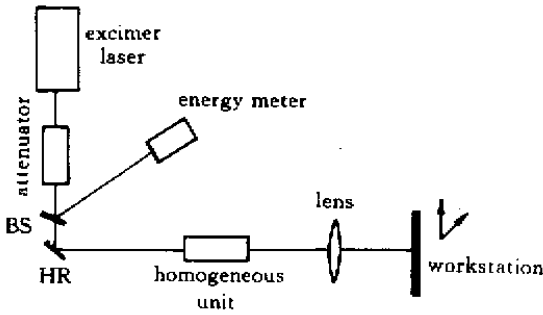


图 1 准分子激光高分子纤维表面纹理化实验装置图

Fig.1 Experiment setup for surface formation of polymer fiber by excimer laser

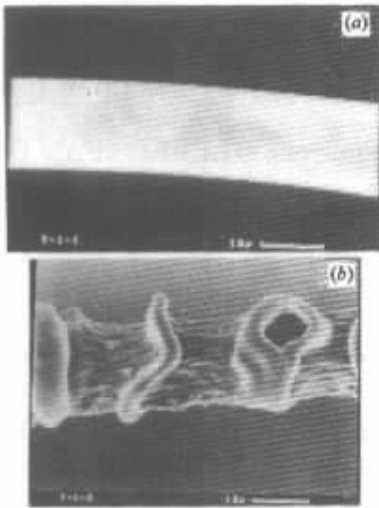


图 2 (a) 紫外激光未处理的 PET 纤维表面 ; (b) 190 mJ/cm² 紫外激光处理 5 次后的纤维表面特征形态

Fig.2 (a) Surface of PET fiber untreated by UV laser ; (b) Characteristic morphology on the fiber surface treated 5 times by UV laser (190 mJ/cm²)

### 3 高分子纤维表面的周期性结构

激光能量密度从 10 mJ/cm<sup>2</sup> 增加到 300 mJ/cm<sup>2</sup> , 发现从 22 mJ/cm<sup>2</sup> 开始 , 高分子纤维表面出现规则的周期性组织 , 没有激光照射和用 190 mJ/cm<sup>2</sup> 的激光照射 5 次的化纤的表面结构如图 2。未处理的化纤 PET 的表面光滑 , 如图 2(a) , 经过处理的 PET 表面出现垂直于纤维轴线的周期性柱状结构。纤维的直径为 15 μm , 柱状结构的平均间距为 25 μm , 柱状的平均直径为 4.4 μm。实验中发现这种激光纹理化过程具有阈值性 , 阈值的大小为 22 mJ/cm<sup>2</sup> , 这种现象在纤维发生激光消融之前就已经发生 , 这种商业纤维 PET 的激光消融阈值为 30 mJ/cm<sup>2</sup> , 说明这一

现象的形成机理并不是由激光消融引起的。

激光照射天然纤维并没有发生这种纹理化的现象 , 只有在高能量时 , 天然纤维发生断裂 , 被激光产生的应力所撕裂 , 天然纤维形态如图 3 所示。图 3(a) 是未经处理的天然纤维表面形态 , 激光能量密度从 10 mJ/cm<sup>2</sup> 增加到 200 mJ/cm<sup>2</sup> 变化时 , 表面形态几乎没有变化 , 当激光能量密度达到 210 mJ/cm<sup>2</sup> 时 , 纤维被激光场产生的应力所撕裂并烧焦 , 断裂的形态如图 3(b) 所示 , 在实验时可以闻到烧焦的气味。考察化纤 PET 和天然纤维对紫外光的吸收系数可见 , PET 的吸收系数为 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup> 量级 , 而天然纤维的吸收系数为 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup> 量级 , 化纤的吸收系数比天然纤维的吸收系数大 2 个数量级 , 所以 , 紫外激光和化纤作用时光能量被吸收 , 化纤被熔化 , 并且在很短的时间内重新固化。而天然纤维和紫外激光作用主要是热效应 , 激光能量转化为热量 , 所以没有产生表面纹理化 , 而是被激光撕裂和烧焦。

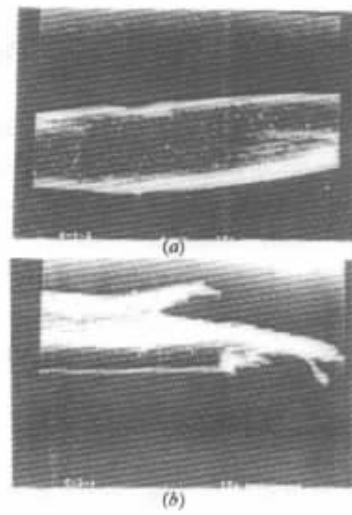


图 3 (a) 未经激光的处理天然纤维表面形态 ;

(b) 被紫外激光 (210 mJ/cm²) 撕裂的天然纤维表面形态

Fig.3 (a) Surface morphology of untreated natural fiber ;

(b) Surface morphology of natural fiber broken by UV laser (210 mJ/cm²)

进一步考察化纤表面的柱状直径  $D$  与激光能量及激光次数的关系 , 发现激光能量对柱状平均直径  $D$  没有很大的影响 , 变化很小 , 而激光次数对柱状平均直径  $D$  的影响较大 , 从测得的数据拟合为对数关系 , 描述为

$$D = \alpha \times \log N_{\text{pulse}} + \beta$$

其中  $N_{\text{pulse}}$  为激光点数 ,  $\alpha$  为与激光能量密度有关的常数 , 当能量密度变化时 ,  $\alpha$  稍微变化 ,  $\beta$  为一个脉

冲过后的柱状平均直径。

图 4 是用能量密度为  $190 \text{ mJ/cm}^2$  的激光处理后, 高分子纤维表面柱状结构的平均直径  $D$  和激光脉冲点数的拟合曲线,  $D = 0.57 \times \log N_{\text{pulse}} + 4.00$ 。

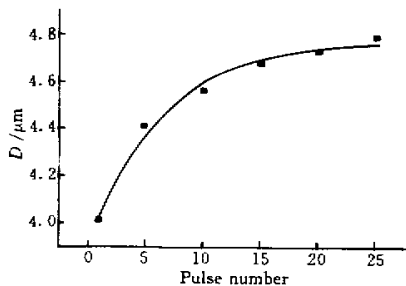


图 4 柱状平均直径  $D$  和激光次数的关系 ( $190 \text{ mJ/cm}^2$ )

Fig.4 Relationship of the diameter with the pulse number under the  $190 \text{ mJ/cm}^2$  laser fluency

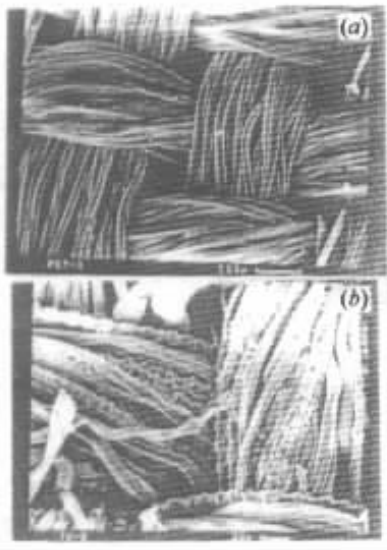


图 5 混合纤维表面形态

(a) 未经激光处理 (b) 经激光处理 ( $220 \text{ mJ/cm}^2$ , 4 次)

Fig.5 (a) Morphology on the mixed fiber (60% PEF) untreated by UV laser; (b) Morphology on the mixed fiber (60% PET) treated by UV laser,  $220 \text{ mJ/cm}^2$ , 4 times

为了实际应用, 我们用激光处理纺织品, 为纺织品的进一步改性作准备。纺织品由 60% 的高分子化纤纤维 PET 和 40% 的天然纤维组成, 从图 5 可以清楚地看出处理后两种成分的区别, 天然纤维的表面几乎没有变化, 而 PET 材料的表面出现有规律的柱状结构。

对激光表面纹理化的过程现在还没有确切的解释, 一种场干涉理论解释为, 激光照射到材料表面, 产生激发场, 激发场和入射光场干涉形成干涉条纹, 产生这种有规律的周期结构<sup>[6]</sup>。

设激光入射的光场形式为

$$E_i = E_0 \exp[i(k_i r - \omega t)]$$

激光和高分子材料作用的方程为

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + v_s \nabla\right) \Xi_i = \sum_j \nabla(D_{ij} \nabla \Xi_j) + F_j$$

其中  $\Xi_i$  为引进的干涉级参数;  $D$  为散射系数;  $v_s$  为介质移动的速度, 在我们的实验中样品没有移动,  $v_s = 0$ ;  $F$  为与激光源  $E_i$  有关的外场。用微扰法解方程, 得到表面形状为

$$Z(x) = -\xi \cos(qx)$$

其中  $q$  为波矢量, 可以看出表面的形态为周期结构, 表面花纹的周期为

$$\Lambda = \frac{\lambda}{n \pm \sin\Theta_i}$$

$\Theta$  为入射角, 计算得到的周期为波长量级, 和实验中的数据相差很远, 并不能很好地吻合。但是改变入射角  $\Theta$  可以改变表面结构的周期, 在文献 [7] 中报道了这一现象, 这在一定程度上解释了这种物理机制。

一种解释为激光与材料作用的温度场理论<sup>[4]</sup>, 聚焦激光和高分子材料作用, 使材料熔化, 并在材料表面形成温度梯度场和内应力 (feedback), 激光脉冲过后, 材料冷却固化, 由于温度场和内应力的作用形成周期性结构。在存在温度梯度时, 液体将从低表面张力处流向高表面张力区域, 称为热毛细现象。由于纤维的一维取向结构, 所以在纤维取向上形成周期结构, 但是这种理论不能解释均匀激光照射形成的表面纹理化。

均匀激光和高分子材料作用, 在材料表面并没有形成平行于材料表面的温度场, 但是这是一种远离平衡的过程。材料熔化, 每个熔化体积单元都沿纤维轴线移动, 这是一种几乎一致的减速运动。根据惯性原理, 表面张力尽量保持表面平展, 惯性和表面张力之间的竞争导致表面的不稳定。外界小的微扰, 使材料表面更加远离平衡, 形成自组织<sup>[5]</sup>结构和有规律的周期结构, 这种机理与 Rayleigh-Taylor 不稳定性原理相似。

## 4 表面纹理形成机理的讨论

## 5 结束语

激光照射高分子纤维,在 高分子纤维表面产生周期性柱状结构,柱状结构垂直于纤维轴线,这种现象的特点有:

1) 形成这种结构有一个阈值,实验中所用的 PET 纤维的阈值为  $22 \text{ mJ/cm}^2$ ,比 PET 材料的消融阈值  $30 \text{ mJ/cm}^2$  小,这说明这种结构的形成机理并不是由于激光消融造成。

2) 发生这种表面纹理化的材料的吸收系数必须很高,PET 纤维的吸收系数高达  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ,而吸收系数低的天然纤维没有发生这种表面纹理化的现象。

3) 柱状结构的平均直径和激光脉冲次数有关,而不依赖激光能量密度。

激光照射高分子纤维产生表面纹理化,可以改变纤维的表面粗糙度和粘着性,从而提供了一种改变高分子纤维性质的方法。

## 参 考 文 献

- 1 X. Liu, D. Du, G. Mourou. Laser ablation and micromachining with ultrashort laser pulses. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1997, **33**(10):1706 ~ 1716
- 2 Huang Feng, Lou Qihong, Xu Jianqiu *et al.*. Polymer surface treatment by XeCl excimer laser. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1999, **A26**(8):745 ~ 748 (in Chinese)
- 3 T. Bahners. Excimer laser irradiation of synthetic fibers as a new process for the surface modification of textiles—a review. *Optical and Quantum Electron.*, 1995, **27**(12):1337 ~ 1348
- 4 T. Bahners, E. Schollmeyer. Morphological changes of the surface structure of polymers due to excimer laser radiation: a synergetic effect. *J. Appl. Phys.*, 1989, **66**(4):1884 ~ 1886
- 5 D. Bauerle. *Laser Processing and Chemistry*. Springer, 1996 (Second Edition)
- 6 P. E. Dyer, R. J. Farley. Periodic surface structures in the excimer laser ablative etching of polymers. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(8):765 ~ 767
- 7 T. Bahners, W. Kesting, E. Schollmeyer. Controlled structuring of polymer surfaces by UV-laser irradiation. *SPIE*, 1991, **1503**:206 ~ 214