

文章编号: 0258-7025(2002)Supplement-0543-00

# PET 织物表面激光辐照改性与等离子体改性的比较

龙 华 胡少六 王又青

(华中科技大学激光技术国家重点实验室, 武汉 430074)

**提要** 等离子体改性法是发展较为成熟的一种织物表面改性方法, 织物的激光辐照改性法则是一个新的研究方向。对 PET 织物的激光辐照改性和等离子体改性的改性效果进行了比较, 还应用 FTIR 光谱分析了织物表面的化学成分变化, 并分析了这两种不同改性方法的作用机制, 比较了两种改性方法的优缺点。

**关键词** 表面改性, 激光, 等离子体, PET 织物

中图分类号 TN249 文献标识码 A

## Surface Modification of PET Textile with Lasers and Low-temperature Plasma

LONG Hua HU Shao-liu WANG You-qing

(State Key Laboratory of Laser Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

**Abstract** Modification of textiles with low-temperature plasma has been studied for a long time. But modification with lasers is a attractive alternative. The properties and mechanisms of the two technologies are compared using poly ethylene terephthalate (PET) textile. Chemical composition changes are measured by FTIR spectrum.

**Key words** surface modification, laser, plasma, PET textile

### 1 引 言

涤纶(PET)织物具有耐磨、抗折皱、挺括等优良性能,但由于涤纶分子中缺乏极性亲水基团,涤纶织物的穿着舒适性远不及天然纤维织物,染色也不易,因此须对 PET 织物进行表面改性提高其表面亲水性和染色力。

等离子体表面改性方法是研究较多的一种织物表面改性方法,它利用等离子体中的高能粒子作用于 PET 分子链产生自由基,引发自由基反应,从而在织物表面引入大量含氧极性基团,提高织物的润湿性。利用激光对织物进行表面改性在最近也引起了研究者的兴趣<sup>[1~3]</sup>,它是利用光子能量激发分子,在表面产生自由基甚至使分子链断裂,由此再引发一系列的反应过程。我们在进行了这两种方法的改性实验后,比较了二者的不同。

### 2 实 验

激光改性实验采用准分子激光器和脉冲 CO<sub>2</sub> 激光器,分别用 308 nm、248 nm 的准分子脉冲激光(工作频率为 2 Hz)和 10.68 μm 的脉冲红外激光(工作频率为 1 Hz)在空气对织物进行辐照。实验装置如图 1 所示。织物放置在三维移动工作平台

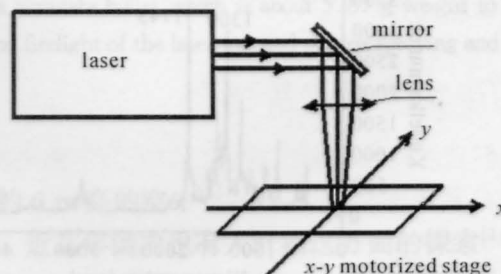


图 1 激光辐照改性实验装置

Fig. 1 Laser irradiation setup

上,激光通过由全反射镜、透镜组成的光路后辐照到织物上。紫外激光作用在织物表面的单脉冲能量密度为 1002~300 mJ/cm<sup>2</sup>,CO<sub>2</sub> 激光处理的辐照能量密度则为 0.4~2.0 J/cm<sup>2</sup>。

等离子体处理实验装置如图 2 所示。织物置于圆筒型等离子体发生器中。射频放电产生低温等离

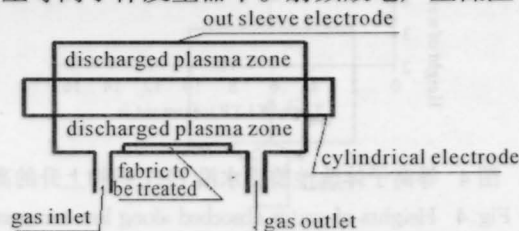


图 2 等离子体改性实验装置

Fig. 2 Low-temperature plasma treatment setup

子体,充入反应室的气体为  $O_2$ ,工作气压为 170 Pa,功率为 700 W,处理时间为 1 min。织物的亲水性能可以用水滴在织物上的扩散时间、水滴在织物表面的横向纵向扩散长度比例、水沿织物的爬升高度这几个参数来预测。应用 FTIR 谱图则可以对表面的

化学成分变化进行定性分析。

### 3 实验结果

表 1,图 3,图 4 及图 5 给出了实验结果。

表 1 激光辐照和等离子体处理对 PET 织物表面的改性实验结果

Table 1 Modification results of laser radiation and low-temperature plasma (LTP) treatment

Fabric samples	Time for water drop to sink into fabrics	Height of water absorbed along fabrics	The ratio of the transverse length to the longitudinal length of water spreading on the samples	FTIR spectrum	Other phenomenon observed
Untreated	>12 min	3 cm	0.25	see Fig. 3(a)	—
308 nm laser irradiated	No change	No change	No change	No change	The fabrics are scorched after several pulses' radiation
248 nm laser irradiated	No change	No change	No change	No change	Fragments come into being
10.68 $\mu$ m laser irradiated	<30 s (measured immediately after treatment)	—	1 (measured immediately after treatment)	—	The modification effects weaken
$O_2$ LTP treated	<2 s (measured immediately after treatment) <15 fs (measured after 140 days)	9.5 cm (see Fig. 4)	1 (measured immediately after treatment) 0.65 (measured after 140 days)	see Fig. 3(b)	—

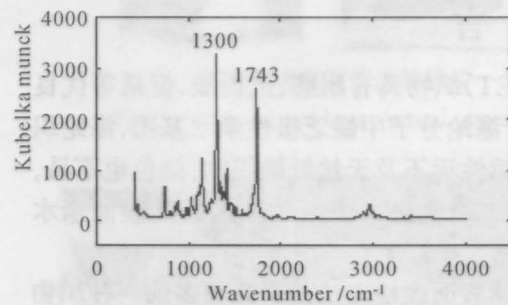
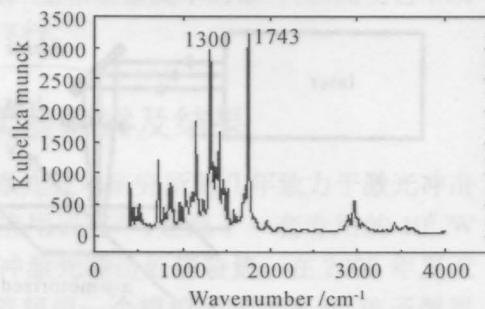


图 3 (a) 未处理时 PET 织物的 FTIR 光谱; (b)  $O_2$  等离子体处理后 PET 织物的 FTIR 光谱

Fig. 3 (a) FTIR spectrum of untreated PET fabric; (b) FTIR spectrum of low-temperature-treated PET fabric

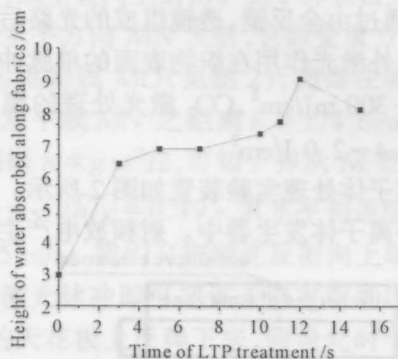


图 4 等离子体改性前后水沿 PET 织物上升的高度

Fig. 4 Heights of water absorbed along low-temperature treated fabrics with different treat time

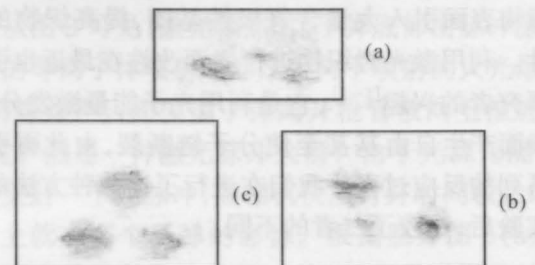


图 5 水滴在 PET 织物表面的扩散形状

Fig. 5 Patterns of wet area of droplets spreading out on fabrics. (a) untreated; (b) treated with  $CO_2$  laser; (c) treated with LTP

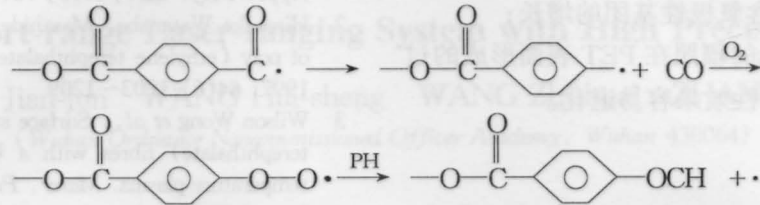
## 4 改性机制的讨论

### 4.1 激光辐照 PET 织物

激光对 PET 织物的表面作用是一个由热效应、光热效应和光化学效应相结合的复杂过程。PET 对 308 nm 紫外光的吸收系数非常小(约为  $250 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[5]</sup>,当强激光脉冲辐照时,热损伤严重,所以我们观察到 PET 织物在较强激光脉冲的辐照下变



(2) 在 PET 表面产生的自由基可以引发交联反应,在空气中还可以引起下列反应:

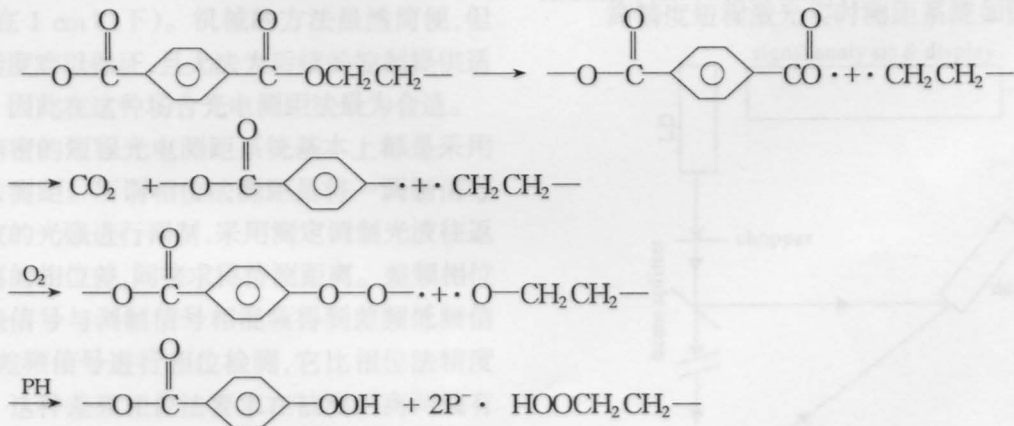


当脉冲激光辐照强度较高时,虽然表面所产生的自由基的浓度增加,但过程(2)受到气体吸附速度限制,不能有较大增长,由多光子吸收所引起的反应占主导地位,表面的反应将以瞬时光热反应为主,产生出许多热裂解碎片,释放出很多小分子物质,如  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  等,表面的含氧极性基团减少,织物表面的亲水性得不到改善甚至变得更

黑、变焦。PET 对 248 nm 紫外光的吸收系数较高(约为  $16 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ),不易引起热损伤。空气中低能量密度的 248 nm 激光辐照可以引起 PET 表面含氧极性基团的增加。变化过程如下:(1) PET 分子中的羰基吸收光子能量后诱发 Norrish I 型键断裂:

差。

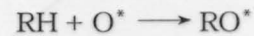
脉冲  $\text{CO}_2$  激光对 PET 表面的作用则是通过红外多光子吸收过程发生的<sup>[4]</sup>。根据红外多光子吸收反应的特点,反应更容易在较弱键处发生,且  $973 \text{ cm}^{-1}$  到  $1280 \text{ cm}^{-1}$  的范围正对应于 PET 中 C—C 和 C—O 的伸缩振动,故在 PET 表面可以引起过氧化物的增多:



在空气中,这些过氧化基团稳定性不够,所以改性效果在一段时间后退化。

### 4.2 $\text{O}_2$ 低温等离子体处理

等离子体由高能粒子(电子、正负离子、中性粒子)和紫外光子组成。它们的能量从 0 到 40 eV 不等,当它们轰击织物表面时,表面产生  $\text{R}_1^*$ ,  $\text{R}_2^*$  等多种自由基, $\text{O}_2$  为可反应性气体,等离子体状态下也可以看成是自由基  $\text{O}^*$ ,可能引发的反应可以是



也可以是



比较处理前后的 FTIR 谱图(图 3)也可以看出:经过  $\text{O}_2$  等离子体处理后,表面的  $\text{COOH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  等含氧极性基团的含量将增加。光谱图 3(b)中  $1743 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰值比图 3(a)增高许多,该峰值对应于 PET 分子中  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动。

### 4.3 产生不同改性效果的原因

O<sub>2</sub> 等离子体的改性效果好于激光辐照的改性效果,可以解释为:

- 1) 等离子体作用粒子的能量比较高,在织物表面引发自由基的活性高,浓度大,更加容易引入含氧极性基团,提高润湿性能;
- 2) PET 分子对光子能量的吸收具有强选择性,紫外激光辐照时羰基吸收能量后还要进行分子内部能量转换或者分子间能量转换才能引发自由基,所以其在表面引发的自由基的效率不高;
- 3) 强紫外脉冲激光辐照下多光子过程引起的瞬时光热反应不利于含氧极性基团的增长;
- 4) 脉冲 CO<sub>2</sub> 激光的辐照在 PET 表面形成的过氧化基团不太稳定,改性效果容易退化。

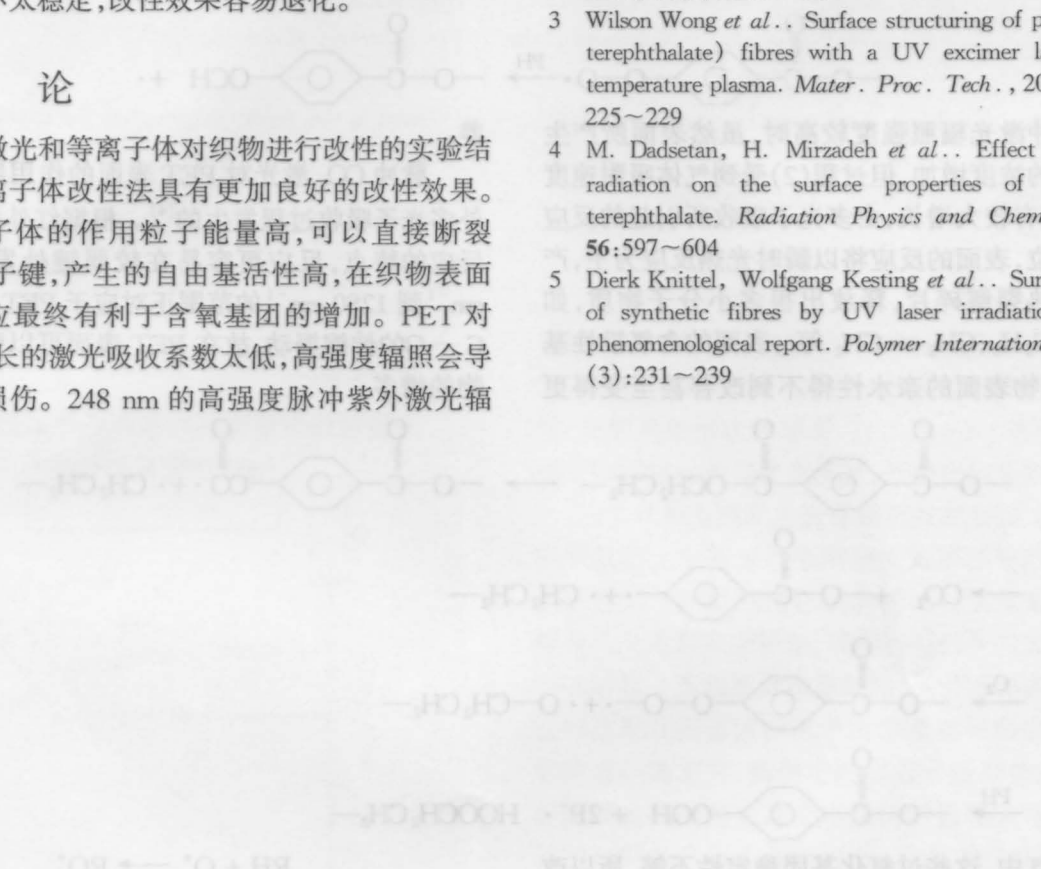
## 5 结 论

利用激光和等离子体对织物进行改性的实验结果表明等离子体改性法具有更加良好的改性效果。因为等离子体的作用粒子能量高,可以直接断裂 PET 的分子键,产生的自由基活性高,在织物表面引发的反应最终有利于含氧基团的增加。PET 对 308 nm 波长的激光吸收系数太低,高强度辐照会导致织物热损伤。248 nm 的高强度脉冲紫外激光辐

照时,织物表面反应以多光子吸收引起的瞬时光热反应为主,PET 表面含氧基团的含量不升反降,但是紫外激光在 PET 织物表面可以形成一些微细波状结构,从而提高织物的粘附力和染色能力<sup>[5]</sup>。脉冲 CO<sub>2</sub> 激光的辐照在织物表面形成过氧化基团,可以暂时提高织物表面的润湿性,但如果要将改性效果稳定下来,则还需在此基础上接枝亲水性物质。

### 参 考 文 献

- 1 Hirotsuke Watanabe, Masahide Yamamoto. Chemical structure change of a KrF-laser irradiated PET surface. *J. Appl. Poly. Sci.*, 1999, **71**(12):2027~2031
- 2 Hirotsuke Watanabe, Masahide Yamamoto. Laser ablation of poly (ethylene terephthalate). *J. Appl. Poly. Sci.*, 1997, **64**(6):1203~1209
- 3 Wilson Wong *et al.*. Surface structuring of poly (ethylene terephthalate) fibres with a UV excimer laser and low temperature plasma. *Mater. Proc. Tech.*, 2000, **103**(2): 225~229
- 4 M. Dadsetan, H. Mirzadeh *et al.*. Effect of CO<sub>2</sub> laser radiation on the surface properties of polyethylene-terephthalate. *Radiation Physics and Chemistry*, 1999, **56**:597~604
- 5 Dierk Knittel, Wolfgang Kesting *et al.*. Surface structure of synthetic fibres by UV laser irradiation, part I: phenomenological report. *Polymer International*, 1997, **43** (3):231~239



照时,织物表面反应以多光子吸收引起的瞬时光热反应为主,PET 表面含氧基团的含量不升反降,但是紫外激光在 PET 织物表面可以形成一些微细波状结构,从而提高织物的粘附力和染色能力<sup>[5]</sup>。脉冲 CO<sub>2</sub> 激光的辐照在织物表面形成过氧化基团,可以暂时提高织物表面的润湿性,但如果要将改性效果稳定下来,则还需在此基础上接枝亲水性物质。

利用激光和等离子体对织物进行改性的实验结果表明等离子体改性法具有更加良好的改性效果。因为等离子体的作用粒子能量高,可以直接断裂 PET 的分子键,产生的自由基活性高,在织物表面引发的反应最终有利于含氧基团的增加。PET 对 308 nm 波长的激光吸收系数太低,高强度辐照会导致织物热损伤。248 nm 的高强度脉冲紫外激光辐

照时,织物表面反应以多光子吸收引起的瞬时光热反应为主,PET 表面含氧基团的含量不升反降,但是紫外激光在 PET 织物表面可以形成一些微细波状结构,从而提高织物的粘附力和染色能力<sup>[5]</sup>。脉冲 CO<sub>2</sub> 激光的辐照在织物表面形成过氧化基团,可以暂时提高织物表面的润湿性,但如果要将改性效果稳定下来,则还需在此基础上接枝亲水性物质。

利用激光和等离子体对织物进行改性的实验结果表明等离子体改性法具有更加良好的改性效果。因为等离子体的作用粒子能量高,可以直接断裂 PET 的分子键,产生的自由基活性高,在织物表面引发的反应最终有利于含氧基团的增加。PET 对 308 nm 波长的激光吸收系数太低,高强度辐照会导致织物热损伤。248 nm 的高强度脉冲紫外激光辐