

文章编号: 0258-7025(2003)10-0956-05

# XeCl 准分子激光对聚对苯二甲酸乙二酯 的表面接枝改性

朱 敏<sup>1</sup>, 周 翔<sup>1</sup>, 楼祺洪<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 东华大学化学与化工学院, 上海 200051; <sup>2</sup> 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘要** 用 XeCl 准分子激光照射聚对苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜, 并同时进行表面接枝, 提高薄膜表面亲水性。研究了激光能量和脉冲次数对照射和接枝后 PET 薄膜表面亲水性的影响, 对比了激光照射烧蚀和接枝薄膜的表面性质差异, 并分析了激光照射和接枝后样品重量变化的影响因素, 提出了一种新的接枝率计算公式。

**关键词** 激光技术; 接枝改性; 准分子激光; 聚对苯二甲酸乙二酯

**中图分类号** TG 665 **文献标识码** A

## XeCl Excimer Laser-induced Surface Graft Modification of Poly (Ethylene Terephthalate)

ZHU Min<sup>1</sup>, ZHOU Xiang<sup>1</sup>, LOU Qi-hong<sup>2</sup>

<sup>1</sup> College of Chemistry & Chemical Engineering, Donghua University, Shanghai 200051, China

<sup>2</sup> Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

**Abstract** PET film surface was irradiated and grafted with hydrophilic monomer by XeCl excimer laser to improve surface hydrophilicity. The influences of laser fluence and pulse numbers on surface hydrophilicity changes of ablated and grafted PET films were studied, and the differences of surface property between ablated films and grafted films were discussed. Based on the analysis of factors influencing the weights of ablated films and grafted films, a new formula reckoning graft degree was presented.

**Key words** laser technique; graft modification; excimer laser; poly (ethylene terephthalate)

## 1 引 言

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜和纤维在工业和日常生活中应用广泛, 但由于 PET 分子结构中缺少亲水性基团, 造成材料表面吸湿性差, 易产生静电。同时, PET 在加工中经过拉膜或抽丝形成了光滑的表面, 其表面能低, 与其他基质的粘结性差。这些使 PET 材料的应用受到了限制, 因此人们设法通过表面处理来改善其性能。化学改性、低温等离子体处理、电晕放电、辉光放电、高能射线辐射、超声波处理等方法都被用于 PET 材料的表面改性<sup>[1]</sup>。

近年有研究表明, 用准分子激光照射聚合物材

料如 PET, 可在不影响材料本体性质的情况下对材料表面烧蚀, 使表面产生周期性起伏结构, 并生成极性基团, 表层无定形区含量增加, 晶区含量减少, 表面 O<sub>1s</sub>/C<sub>1s</sub> 比例改变<sup>[2~4]</sup>, 从而使材料表面的粘结性、亲水性、导电性等发生变化。

但有关用准分子激光引发单体反应在聚合物表面进行接枝改性的研究目前国内外报道得还很少。本文在准分子激光照射处理 PET 材料表面的同时对材料进行接枝改性, 将亲水性单体丙烯酰胺接枝在 PET 大分子上, 提高材料的表面亲水性, 改善其表面性能。

收稿日期: 2002-05-15; 收到修改稿日期: 2002-09-04

基金项目: 上海市科学技术发展基金资助项目(JC14034)。

作者简介: 朱敏(1977—), 女, 陕西省西安市人, 现为东华大学化学与化工学院 2000 级博士生。研究方向为聚合物材料的表面改性。E-mail: minzhu@mail.dhu.edu.cn

## 2 研究方法

### 2.1 实验装置

实验采用 SY-200 型 XeCl 准分子激光器(308 nm),激光脉冲宽度 30 ns,最大能量 200 mJ。激光能量用可调谐衰减器控制,通过透镜聚焦到放置材料的二维工作平台上,照射到材料表面的激光光斑大小为 6 mm×4 mm。工作平台由步进电机驱动,激光对材料施行逐行扫描照射。实验装置如图 1。

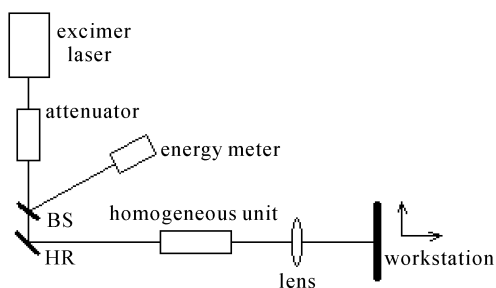


图 1 准分子激光照射处理聚合物材料的实验装置图  
Fig. 1 Experimental setup for surface modification of polymer by excimer laser

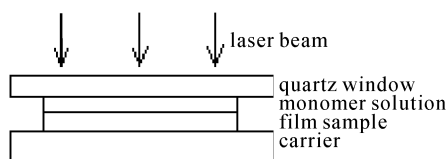


图 2 激光照射对 PET 薄膜接枝的样品装置方式  
Fig. 2 Sample setting of laser-induced graft modification of PET film

### 2.2 实验材料与处理方法

PET 薄膜(双向拉伸,厚度 70  $\mu\text{m}$ ,无添加剂),丙烯酰胺(AAm,化学纯,重结晶提纯后使用)。PET 薄膜样品先在超声波清洗器中分别用无水乙醇和蒸馏水各洗涤 4 min,然后经真空烘箱烘干后取出迅速用 E42 型电子天平称重(精确至 0.0001 g)后备用。

把样品放在工作平台上,调节激光光斑和能量至所需量后,直接逐行扫描照射,处理后的样品称为照射不接枝样品。

将一定浓度的 AAm 溶液均匀涂覆在待接枝 PET 薄膜上,上面盖上石英玻璃,如图 2 所示。以一定能量和脉冲次数的激光逐行扫描照射样品,处理后的样品称为照射接枝样品。

接枝的 PET 薄膜在 70 $^{\circ}\text{C}$  蒸馏水中不断搅拌洗涤 15 h 以上,以除去未反应单体及均聚物,然后真

空烘干。

### 2.3 测试方法

液体在固体表面的接触角是反映固体材料表面亲水性最直观的物理量。实验采用 JY-82 型接触角测试仪以静水滴法分别测定蒸馏水在照射不接枝和接枝薄膜表面的接触角。测试条件为室温 20 $^{\circ}\text{C}$ ,相对湿度 65%。用 360 $^{\circ}$  旋转数字式显微镜观察激光处理后的 PET 薄膜表面。经后处理的样品从真空烘箱中取出后迅速用电子天平称重,并计算激光处理前后的重量变化。

## 3 结果与讨论

### 3.1 表面亲水性变化

据文献[5]报道,PET 薄膜经激光照射后表面发生烧蚀性光降解作用(Ablative photodecomposition, APD),表面无定形区含量及  $O_{1s}/C_{1s}$  比例增加,表面粗糙度增大,使得水的接触角降低,材料亲水性增强<sup>[4]</sup>。本文实验结果与文献[5]一致,见图 3 中 a,b,c 三条曲线。

用激光照射在 PET 表面接枝 AAm,则除上述作用能增强亲水性外,由于 AAm 结构中具有亲水性较强的基团-CONH<sub>2</sub>,可与周围的水分子以氢键结合,从而使 PET 表面的亲水性进一步提高,见图 3 中 d,e,f 三条曲线。

从图 3 可以看到,对激光照射不接枝和照射接枝的样品来说,随着脉冲次数的增加,接触角逐渐有所减小。另外,根据对光斑均匀性的研究<sup>[6]</sup>,激光脉

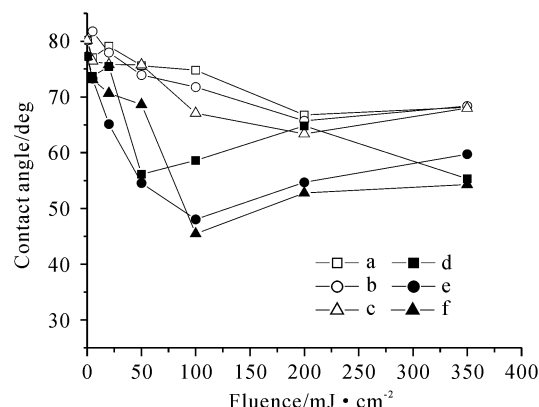


图 3 不同剂量激光照射和接枝后 PET 薄膜表面的接触角变化

Fig. 3 Contact angle changes of PET film surfaces after laser ablation and graft

Ablated: a) 5 shots, b) 15 shots, c) 30 shots;  
Grafted: d) 5 shots; e) 15 shots; f) 30 shots



能量继续增加,更多的单体被接枝,但烧蚀降解过程开始起作用,而且能量太大也可能破坏已接枝的单体。接枝聚合和烧蚀降解两种作用的竞争结果是薄膜重量小幅降低。

从图 6 可看出,无论是照射不接枝样品还是接枝样品,随着脉冲次数的增加,烧蚀性光降解作用引起的重量损失都更加显著。由于照射接枝和烧蚀降解是引起样品重量变化的两种相反作用,因此应当选择将两种作用平衡起来而最利于接枝聚合的激光照射条件。

再比较同一脉冲次数下照射不接枝样品和接枝样品的重量变化,不难看出,在同一照射条件下,接枝样品比照射不接枝样品的重量损失小得多,这显然是因为接枝单体的质量远大于照射不接枝样品上可能引入的少量氧的质量。由于在接枝时亦存在烧蚀降解作用,而且在能量较大时这种作用引起的重量损失很显著,因此再采用公式(1)已不合适。为此,可用一种新的接枝率(Graft degree,%)计算公式

$$\text{接枝率} = \frac{G_g - G_a}{G_a} \times 100\% \quad (2)$$

其中, $G_g$ 为接枝后样品的表观重量, $G_a$ 为照射不接枝样品的表观重量。由于照射不接枝样品和接枝样品不可能为同一样品,重量不同,所以不能直接由测定的  $G_g$  和  $G_a$  计算接枝率,但取样时可将各样品原重的平均值控制为某一确定数值,即可设样品原重平均为  $G_0$ ,则

$$G_a = G_0(1 + a\%) \quad (3)$$

$$G_g = G_0(1 + g\%) \quad (4)$$

这里  $a\%$  和  $g\%$  分别为照射不接枝样品和照射接枝样品的重量变化率,它们的数值可以从下式得到

$$a\% = \frac{G_{0i} - G_{ai}}{G_{0i}} \times 100\% \quad (5)$$

$$g\% = \frac{G_{0i} - G_{gi}}{G_{0i}} \times 100\% \quad (6)$$

这里, $G_{0i}, G_{ai}$  分别表示第  $i$  个激光照射条件下样品的准确原重和照射后重量, $G_{0i}, G_{gi}$  分别为第  $i$  个照射接枝条件下样品的准确原重和接枝后重量。从(5),(6)式可以看出, $a\%$  和  $g\%$  为向量,当它们大于 0 时,表示增重的作用大于烧蚀失重的作用,小于 0 时,则表示烧蚀失重的作用大于增重作用。

将(3),(4)式代入(2)式,可得到

$$\text{接枝率} = \frac{g\% - a\%}{1 + a\%} \times 100\% \quad (7)$$

(7)式即为最终得到的接枝率计算公式。

根据式(7)计算了接枝处理的 PET 薄膜的接枝率,并进一步计算了单位面积上单体的接枝量,结果见图 7,8。从图 8 可知,准分子激光引发单体在 PET 薄膜表面接枝改性的接枝密度还是较高的。

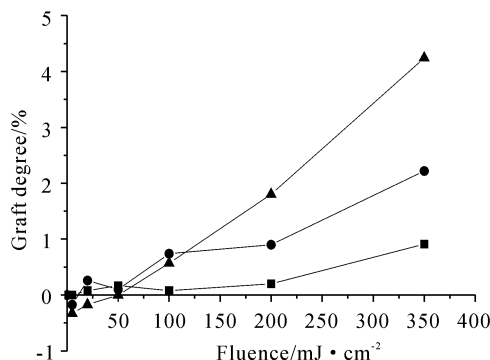


图 7 不同剂量激光照射接枝 PET 薄膜的接枝率  
Fig. 7 Graft degree of PET films after grafted with different laser doses

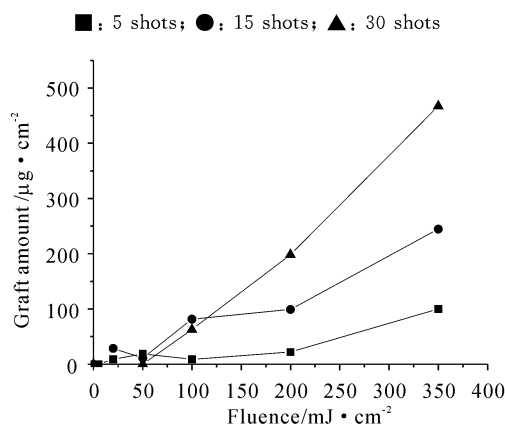


图 8 不同剂量激光照射接枝 PET 薄膜的接枝量  
Fig. 8 Graft amount of PET films after grafted with different laser doses

## 4 结 论

1) 激光照射 PET 薄膜表面可使表面发生烧蚀性光降解作用,表面对水的接触角降低,亲水性增强;激光可引发亲水性单体接枝聚合在 PET 薄膜表面,进一步降低接触角,改善亲水性;

2) 随着激光能流密度的增加,照射不接枝和接枝的薄膜表面接触角不断减小,能流密度超过一定值时,接触角开始逐渐增大;随激光脉冲次数的增加,接触角有所减小;

3) 激光照射时在表面引入氧和表面烧蚀分解是引起样品重量变化的两种相反作用,在样品表面接枝单体引起样品重量增加;随着能流密度和脉冲

次数的增加,烧蚀分解作用成为主导,样品重量损失不断增大;

4) 考虑到烧蚀分解引起的重量损失,提出新的接枝率计算公式。

**致谢** 作者衷心感谢中国科学院上海光学精密机械研究所黄峰博士、董景星高级工程师、魏运荣工程师和方爱平同学在准分子激光处理的实验操作上的热心协助和激光理论上的指导。感谢华东大学化学与化工学院邢志奇老师、屠天民副教授和梁少华博士生的富有启发的讨论和帮助。

### 参 考 文 献

- 1 M. G. Qian, S. S. Yao, S. Z. Zhang. Contemporary Surface Technique [M]. Beijing: Machinery Industry Press, 1999 (in Chinese)
- 2 D. S. Dunn, A. J. Ouderkirk. Chemical and physical properties of laser-modified polymers [J]. *Macromolecules*, 1990, **23**:770~774
- 3 T. Bahners, D. Knittel, F. Hillenkamp *et al.*. Chemical and physical properties of laser-treated polymer [J]. *J. Appl. Phys.*, 1990, **68**(4):1854~1858
- 4 W. Wong, K. Chan, K. W. Yeung. Chemical modification of poly (ethylene terephthalate) induced by laser treatment [J]. *Textile Res. J.*, 2001, **71**(2):117~120
- 5 H. Niino, A. Yabe. Positively charged surface potential of polymer films after excimer laser ablation: application to selective-area electroless plating on the ablated films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(21):2697~2699
- 6 Fang Aiping, Lou Qihong, Huang Feng *et al.*. The effect of UV excimer laser energy density on the surface morphology of the polyester [J]. *Appl. Laser* (应用激光), 2001, **21**(6):365~368 (in Chinese)
- 7 M. Dadsetan, H. Mirzadeh, N. Sharifi-Sanjani. Surface modification of polyethylene terephthalate film by CO<sub>2</sub> laser-induced graft copolymerization acrylamide [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, **76**:401~407

\*\*\*\*\*  
(上接封四)

中没有出现的,但作为主要研究对象的事或物质的名称,如有需要,还可以列出作者认为有利于检索和文献利用的第五、第六个等关键词。

**7. 图表** 图要设计美观,大小适中,尺寸一般为 8cm×10cm 以内,线条均匀,主辅线分明,粗线一般为 0.25~0.5mm,细线一般为粗线的 1/2,图中主线用粗线,如函数曲线等,辅线用细线,如坐标轴线、指示线等;照片要求对比度高,层次清晰。推荐使用三线表。**图表文字:**图题、表题须中英文对照,图面、表面一律用英文。

**8. 参考文献** 应引用公开出版物,并仔细核对;欢迎作者充分引用本刊上同行的文献。每条文献应作相应的文献类型标识(见方括号内)。参考文献请用英文表示,如原文献为其他文种,请在该文献最后用括号注明,如原为中文,则用(in Chinese),并给出该文献所属的专著或刊物中文名称。每条文献的顺序和标点如下:

专著[M]、学位论文[D]、报告[R]——著者(三名). 文献题名. 版本(专著用), 出版地: 出版者, 出版年. 起止页码;

期刊[J]——作者(三名). 论文题目[J]. 刊名, 出版年, 卷(期); 起止页码;

专利[P]——专利申请者. 专利题目[P]. 专利国别, 专利文献种类, 专利号, 出版日期;

文集[C]——作者(三名). 论文题目[C]. 编者, 论文集名, 出版地: 出版者, 年. 起止页码。

详细的论文排版格式请参见近期的《中国激光》。

**9. 基金资助** 论文如获省、部级以上的基金资助,须在首页的脚注位置注明基金资助单位全称及批准号。

**10. 版面费** 遵照中国科协和中国科学院有关文件精神,向录用稿作者收取适量版面费以聊补本刊的高额亏损。

**11. 版权** 录用稿件一经刊出,论文版权(含各种介质)均归编辑部所有。本刊向作者酌付稿酬及赠送该期期刊 2 册,抽印本 10 份。

**12. 本刊** 已入编《中国学术期刊(光盘版)》和万方数据库,著作权使用费在奉寄作者稿酬中一次性支付。如有不同意将文章编入上述数据库者,请事先声明,本刊将作适当处理。

**特别声明:**凡在国内外正式出版的刊物上登载过的稿件,本刊一律不予刊登。若发现一稿多投者,本刊三年内不接受其稿件,并追补对本刊造成的损失。

凡本刊投稿者,均视作接受上述各项规定,本刊不再特别声明。

《中国激光》编辑部  
2003 年 10 月