

研究综述

【特邀稿】

# 激光表面改性有机高分子材料的研究进展

项徽清, 秦中立, 张奇, 刘建国

(华中科技大学 武汉光电国家研究中心 激光与太赫兹技术功能实验室, 武汉 430074)

**摘 要:** 有机高分子材料具有质轻、易成型、成本低等优点, 在汽车、电子等领域有广泛的应用, 但有机高分子材料的原始表面多数呈现化学惰性、表面能低, 导致其应用受限。激光表面改性技术具有柔性化程度高、区域选择性好、可三维加工等诸多优势。简要综述了激光表面改性有机高分子材料的性能变化、机理和应用的国内外研究进展, 表明通过激光改性可以在有机高分子材料表面形成诸如凸起、凹坑、沟槽、多孔和周期性结构等微观形貌, 并使表面化学成分发生显著变化, 进而影响其表面润湿性、表面能、吸附性、颜色和/或减阻等性能, 这主要与有机高分子材料的自身特性、激光改性参数以及改性环境等因素密切相关, 而且通过控制激光改性参数, 还有可能实现对上述表面性能变化的精密调控。激光表面改性有机高分子材料在理论研究和实际应用中都具有巨大的价值, 但目前对于激光表面改性有机高分子材料的理论研究落后于应用研究, 还应进一步加强对改性技术和机理的探索与研究。

**关键词:** 有机高分子材料; 激光表面改性; 表面性能; 改性机理

**中图分类号:** V261.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)05-0103-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.05.013

## A Review of Laser Surface Modification on Organic Polymers

XIANG Hui-qing, QIN Zhong-li, ZHANG Qi, LIU Jian-guo

(Functional Laboratory of Laser and Terahertz Technology, Wuhan National Laboratory of Optoelectronics (WNLO),  
Huazhong University of Science and Technology (HUST), Wuhan 430074, China)

**ABSTRACT:** Organic polymers have many advantages including light weight, easy molding, low cost, etc., and thus have wide applications in such fields as automobiles, electronics, and so on. However, most of their pristine surfaces usually tend to be chemically inert and have low surface energy. Thus, this limits their broad and practical applications. Laser surface modification technology has many excellent features of high flexibility, good local selection, and three-dimensional (3D) processing. In this paper, the progress of the property changes, mechanisms, and applications of organic polymers after laser surface modification was reviewed. It showed that laser modification was able to form such surface micro-morphologies as bumps, pits, grooves, micro-pores and periodic microstructures, and to markedly change surface chemical compositions, which affected their

收稿日期: 2019-07-30; 修订日期: 2019-11-23

Received: 2019-07-30; Revised: 2019-11-23

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51775209)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51775209)

作者简介: 项徽清 (1994—), 男, 在读博士研究生, 主要从事激光微加工和激光先进制造技术方面的研究。

**Biography:** XIANG Hui-qing (1994—), Male, Candidate of Ph. D., Research focus: laser microprocessing and laser advanced manufacturing technology.

**通讯作者:** 刘建国 (1973—), 男, 博士, 研究员, 主要从事光电材料化学和激光先进制造技术方面的研究。邮箱: liujg@mail.hust.edu.cn

**Corresponding author:** LIU Jian-guo (1973—), Male, Ph. D., Researcher, Research focus: optoelectronic materials chemistry and laser advanced manufacturing technology. E-mail: liujg@mail.hust.edu.cn

引文格式: 项徽清, 秦中立, 张奇, 等. 激光表面改性有机高分子材料的研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(5): 103-111.

XIANG Hui-qing, QIN Zhong-li, ZHANG Qi, et al. A review of laser surface modification on organic polymers[J]. Surface technology, 2020, 49(5): 103-111.

wettability, surface energy, adsorbability, color, and/or lubrication. This was mainly related to the self-properties of the organic polymer materials, and the laser modification parameters and environment. By adjusting the laser parameters, it was probable to precisely control the change of the above surface properties. Laser surface modification on organic polymers has great theoretical and practical application values. Nevertheless, the study of laser surface modification theory lagged behind that of practical application. It is necessary to further enhance the exploration and study on laser surface modification technology and mechanism.

**KEY WORDS:** organic polymers; laser surface modification; surface properties; modification mechanism

有机高分子材料具有质轻、易成形、生产成本低和机械性能优异等众多优点,从而在汽车、电子等领域得到了广泛而重要的应用。例如:在汽车领域,聚丙烯材料应用于汽车饰件(如方向盘、仪表板、保险杠等),高密度聚乙烯材料应用于油箱等功能构件,而且有机高分子材料的使用能够减轻车身重量,在节能减排方面独具优势;在电子领域,有机高分子材料常被用于电子线路的布线基板、电子元器件的封装支撑板和保护外壳等。然而,一方面,原始的有机高分子材料表面往往呈化学惰性、表面能低,导致其对其他材料层的附着力很差而难以满足实际工业应用的要求;另一方面,随着现代航空航天、汽车、医疗等领域的快速发展,人们对有机高分子材料的性能提出了更高的要求,不仅要提高材料原有的特性,而且要求具备新的优异性能。对有机高分子材料进行表面改性,不仅可以改善其原有的表面性能,甚至还能够赋予其新的功能,使其满足多种领域的应用要求。

基于有机高分子材料表面改性技术十分广阔的应用前景,国内外许多学者对这一领域进行了持续而广泛的研究。目前常用的有机高分子材料表面改性技术主要包括:湿化学法改性<sup>[1-2]</sup>、等离子体改性<sup>[3-4]</sup>、离子束注入改性<sup>[5-6]</sup>、表面接枝改性<sup>[7-8]</sup>、喷砂改性、激光表面改性<sup>[9-11]</sup>等。湿化学法是最传统的表面改性方法,一般使用强酸、强碱、强氧化性等化学试剂来处理样品表面,实现对样品的表面改性,但该方法容易产生废液,环境友好性差;等离子体和离子束注入改性一般需要使用昂贵的真空设备,成本较高,而且改性结果通常具有时效性。此外,化学法、等离子体、离子束注入、表面接枝和喷砂等改性技术,通常是对材料整个表面进行改性,不具有直接的区域选择性。若要实现对特定区域的选择性改性,通常需借助掩膜技术才能完成,因此这些技术缺乏灵活性和柔性。

激光表面改性技术是利用聚焦的高能量激光束,照射有机高分子材料表面,使材料表面发生物理、化学变化,从而改变其性能。激光表面改性技术避免了有毒、有害、危险化学试剂等的使用,环境友好,并且只对激光辐射区域进行改性,具有高度局域选择性。尤其需要指出的是,激光表面改性技术与传统的机械改性技术(如喷砂、铣削等)相比,是一种非接触式的改性技术,对薄膜材料、板材、型材等,都可

以进行改性;激光改性时的加工速率最高可以达到每秒数千毫米,高效便捷,而且通过改变激光参数(如波长、能量密度等)能够实现对有机高分子材料表面性能的精确调控。此外,激光表面改性还能方便地在不可展开的曲面上实现。

开展激光表面改性技术的研究,通常包括改性装备、改性基础理论、改性工艺、材料性能的变化和应用等几个方面。激光表面改性装备一般主要由激光器、光路系统、控制系统、运动系统等部分组成,国内外文献报道的激光改性装备大同小异,结构比较类似,本文不再赘述。本文将较系统地概述激光表面改性工艺(不同激光参数、不同改性氛围等)、材料性能(表面微观形貌、化学成分和相关物理性能等)的变化和应用等几个方面,并简要介绍激光表面改性的机理,旨在为未来的研究者提供帮助。

## 1 激光表面改性有机高分子材料

1982年Kawamura等人<sup>[12]</sup>和Srinivasan等人<sup>[13]</sup>第一次几乎同时报道了激光刻蚀有机高分子材料,引起了众多学者的广泛关注。此后三十多年的时间里,随着有机高分子材料科学和激光技术的快速发展,激光表面改性技术也获得了长足的发展,其应用领域也在不断拓展,从早期的装饰性应用扩展到微电子、汽车、生物医药和航空航天等的应用。所用激光器的种类也多种多样,从连续激光到脉冲激光(脉冲宽度从微秒、纳秒、皮秒到超短脉冲飞秒),波长从深紫外(157 nm)到远红外(10.6  $\mu\text{m}$ )。研究的主要内容集中在激光改性有机高分子材料引起改性区域表面微观形貌、化学成分以及相关的表面物理性能(如润湿性、表面能、吸附性、颜色、摩擦减阻性能等)的变化。下面将从这几个方面进行介绍。

### 1.1 表面微观形貌的变化

激光表面改性有机高分子材料,当激光能量密度低于材料损伤阈值时,并不会引起材料表面微观形貌的变化;当激光能量密度高于材料损伤阈值时,激光能够使材料发生熔化、气化、分解和去除等,从而在材料表面形成凸起、凹坑、多孔-海绵状、周期性结构等微观形貌。

Oliveira 和 Vilar<sup>[14]</sup>利用 KrF 准分子激光 (波长 248 nm) 改性聚酰亚胺 (PI) 表面, 随着脉冲数量的增加, PI 表面由微凸起结构逐渐演变成圆锥形结构, 如图 1 所示。此外, ArF 准分子激光 (波长为 193 nm) 改性聚碳酸酯 (PC)<sup>[15]</sup>、XeCl 准分子激光 (波长为 308 nm) 改性 PI<sup>[16]</sup>、F<sub>2</sub> 分子激光 (波长为 157 nm) 改性聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)<sup>[17]</sup>也都能够形成类

似的圆锥形结构, 其形成机理目前主要有材料内部杂质的屏蔽模型<sup>[16]</sup>和辐射硬化模型<sup>[18]</sup>等。受 Kawamura 和 Srinivasan 影响, 早期激光表面改性有机高分子材料多使用准分子激光器, 但准分子激光器所需的卤素气体有剧毒, 限制了其应用范围。随着激光技术的发展, 安全环保的全固态激光器在该领域的应用越来越广泛。

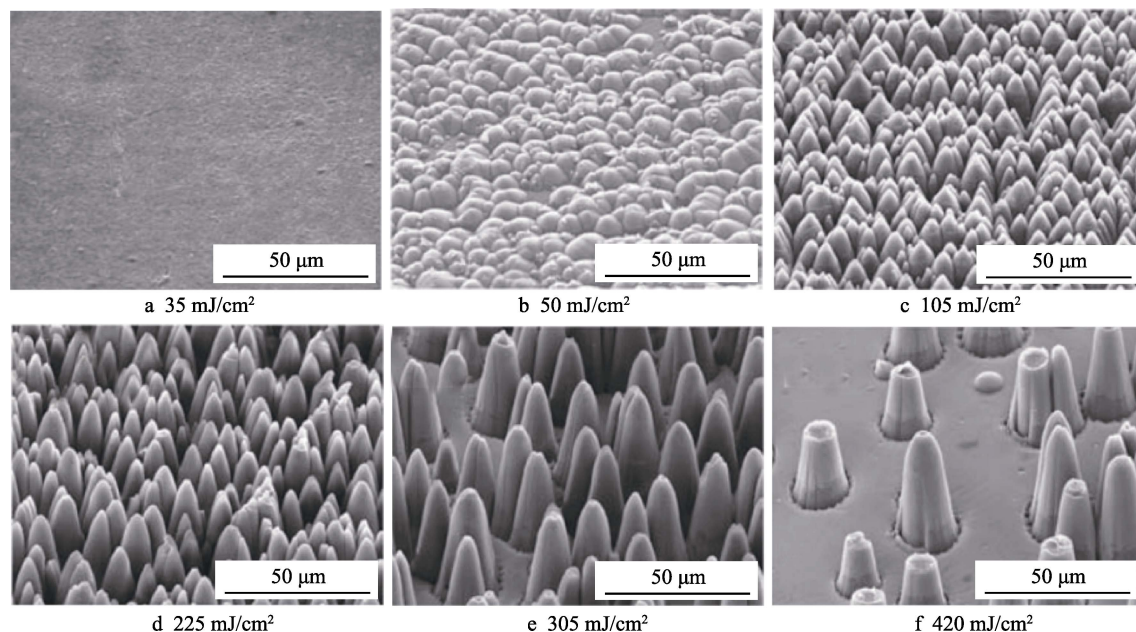


图 1 表面微观形貌随 KrF 准分子激光能量密度的变化<sup>[14]</sup>  
Fig.1 Surface morphology as a function of the radiation fluence<sup>[14]</sup>

激光表面改性有机高分子材料时, 除了激光波长外, 激光能量密度 (与激光功率、扫描速率、光斑直径、脉冲频率等有关) 和改性环境对其微观形貌也会有影响。Du 等人<sup>[19]</sup>发现, 利用纳秒脉冲紫外激光 (波长为 355 nm) 在不同的气体氛围里对聚酰亚胺 (PI) 薄膜表面进行改性时, 随着激光能量密度的增大, 改性表面由浅的凹坑结构变成周期性凹槽结构, 进而转变为花瓣状结构, 但不同气体氛围对刻蚀的微观形貌和粗糙度几乎没有影响, 观察到的微观形貌并无区别。此外, 其研究团队还通过对凹坑直径和深度的模拟, 证明了紫外纳秒激光与 PI 的相互作用机理以光热作用为主。

然而也有文献报道了物理性质差异较大的不同改性环境对微观形貌影响很大。例如 Marla 等人<sup>[20-22]</sup>利用红外脉冲激光 (波长 1064 nm) 在空气和水两种不同的介质里采用单脉冲模式改性 PC, 产生了完全不同的微观结构。在水中, 当激光功率比较低时, PC 表面产生驼峰状凸起; 随着功率的增大, 凸起结构被破坏而产生凹坑, 并且表面分布有气孔; 继续增大功率, 表面形成高度多孔-海绵状的结构, 但是在空气中直接形成沟渠状的结构。他们对此建立了数学模型, 模拟激光与 PC 相互作用时的温度场分布以解释这种差异。在水介质中, 红外激光改性时 PC 吸收的

能量一部分传导到水中, 导致 PC 与水的界面下方材料的温度比交界面处的温度高, 导致界面下方材料内部分解、膨胀而隆起, 继续增大功率而形成凹坑, 如图 2 所示; 而在空气中, 空气和 PC 界面处的温度最高, 而且比界面下方材料的温度高数百摄氏度, 因此界面处的材料直接被去除而形成凹槽。

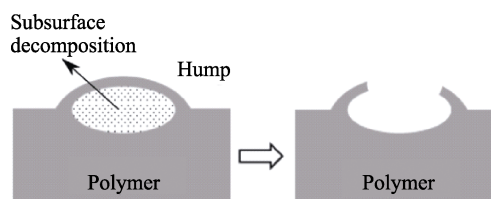


图 2 光纤激光在水介质中改性 PC 表面形成的微观形貌示意图<sup>[22]</sup>

Fig.2 Schematic diagram of subsurface explosion during underwater fiber laser modification of polycarbonate<sup>[22]</sup>

近年来, 随着超短脉冲、超快激光技术的发展, 其加工区域热影响小、精度高等优点引起了众多研究者的兴趣, 因此也被广泛应用于有机高分子材料的表面改性。Du 等人<sup>[23]</sup>利用皮秒紫外 (355 nm) 和红外 (1064 nm) 激光以单脉冲模式改性 PI, 得到了两种完全不同的结构, 并首次提出了皮秒紫外激光刻蚀 PI 的机理以光化学作用为主, 而皮秒红外激光刻蚀



PI 的机理以光热作用为主。皮秒紫外激光改性 PI 表面形成了同心圆环状结构, 截面呈现近似 V 字型, 并且随着激光能量密度的增大, 同心圆环的半径和深度也增大, 同心圆环的特征更明显, 如图 3a—c 所示。这主要是由于激光干涉形成明暗相间的圆环, 造成激光能量密度在空间上强弱相间的不均匀分布, 当相干激光能量密度大于 PI 刻蚀阈值时, 则 PI 表面被刻蚀引起微观形貌发生变化, 反之则表面无损伤, 因此形成了同心圆环的结构。而皮秒红外激光改性 PI 时, 却观察到了圆盘状结构, 圆盘中心区域分布着微纳级孔洞, 而边缘区域因材料受热熔化再冷却形成向外翻卷的结构, 如图 3d—f 所示。

Baset 等人<sup>[24]</sup>利用飞秒激光 (波长 800 nm, 线偏振光) 改性有机玻璃聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA), 在低能量 (1  $\mu\text{J}$ ) 单脉冲模式下形成内壁光滑的凹坑, 如图 4a 所示; 而高能量 (4  $\mu\text{J}$ ) 多脉冲刻蚀则凹坑内壁形成多孔-蜂窝状的结构, 如图 4b 所示。以直线方式刻蚀, 能够产生周期性的多孔结构, 如图 4c 所示; 而且扫描速度对其也有显著的影响, 高速 (5 mm/s) 时, 周期结构 (周期 1  $\mu\text{m}$ ) 的方向与扫描方向垂直; 低速 (0.5 mm/s) 时, 周期结构 (周期 350 nm) 与激光偏振方向平行。激光改性聚醚醚酮 (PEEK)<sup>[25]</sup>、聚四氟乙烯 (PTFE)<sup>[26]</sup>、聚苯乙烯 (PS) 和 PET<sup>[27]</sup> 等有机高分子材料也能形成类似的周期性结构。

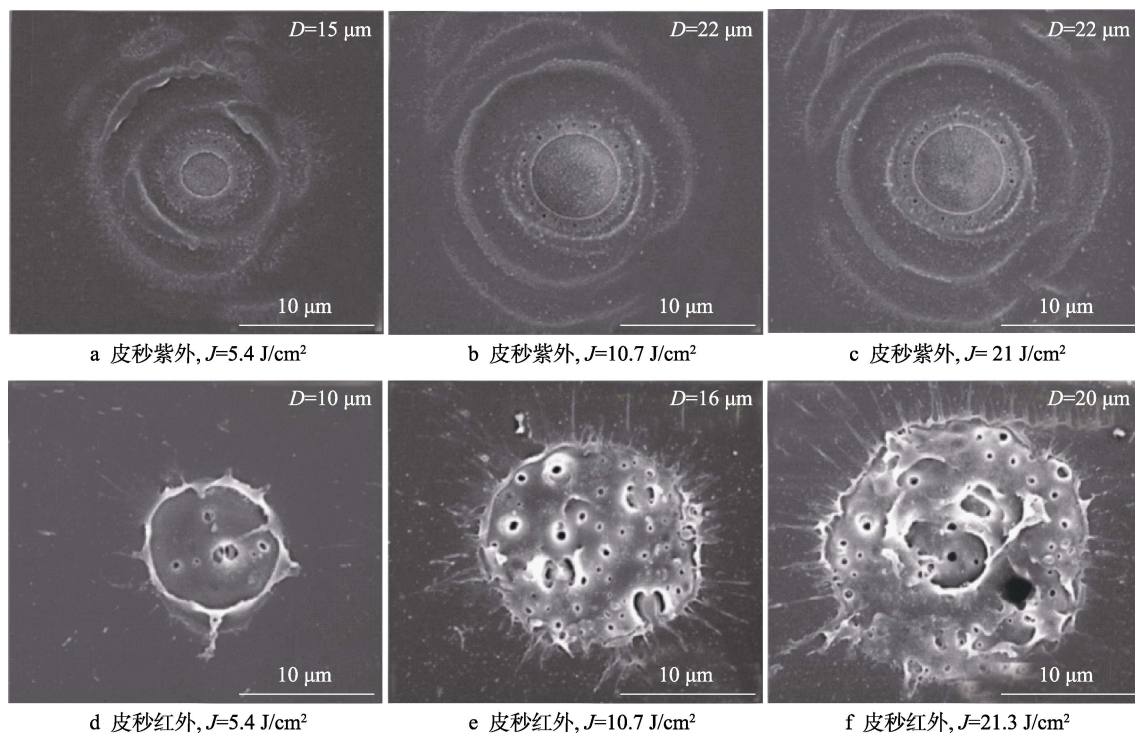


图 3 皮秒紫外、红外激光单脉冲改性 PI 表面的微观形貌<sup>[23]</sup>

Fig.3 SEM images of PI surfaces with a single pulse ablation: (a, b and c) 355 nm picosecond laser at fluences of 5.4 J/cm<sup>2</sup>, 10.7 J/cm<sup>2</sup> and 21.3 J/cm<sup>2</sup>; (d, e and f) 1064 nm picosecond laser at fluences of 5.4 J/cm<sup>2</sup>, 10.7 J/cm<sup>2</sup> and 21.3 J/cm<sup>2</sup><sup>[23]</sup>

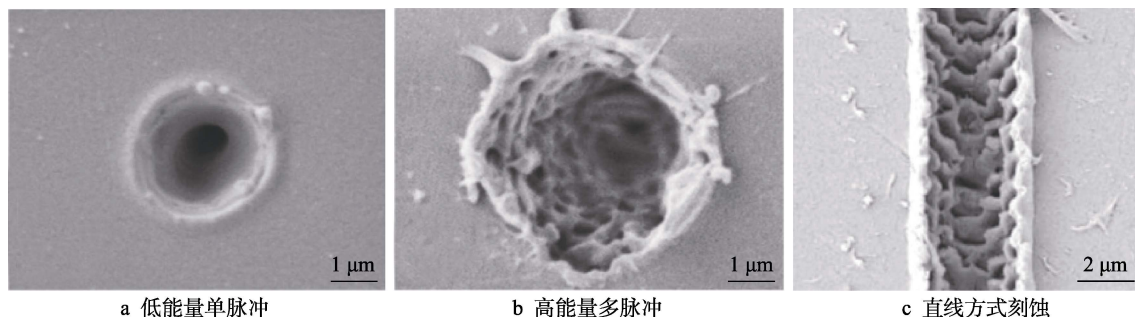


图 4 飞秒激光改性 PMMA 表面的微观结构<sup>[24]</sup>

Fig.4 SEM images of PMMA surface morphology modified by femtosecond pulse laser<sup>[24]</sup>:  
a) low energy single pulse, b) high energy multi-pulse, c) straight line etching

可见, 激光改性有机高分子材料, 可以使其表面产生丰富的微观结构, 这也是激光表面改性有机高分子材料最直观的表现。这些微观结构将对材料表面的

粗糙度、润湿性、吸附性、及对其他材料层的结合强度等物理性能产生明显的影响。当考察有机高分子材料对金属离子的吸附性时, 沟槽、网状等结构的吸附

效果更好,而在有机高分子材料表面制作金属图案或电路时,周期性、多孔结构独具优势,因为它们对金属层具有锚固作用,可以极大地提高与金属层之间的结合强度。因此,在激光表面改性时,为获得不同的、所需的表面微观形貌,应针对不同的有机高分子材料,选择合适的激光参数和加工环境。在进行实际的改性实验和加工时,一般先在较大的参数范围内进行预实验,从而得到基本合适的、较小的参数范围和主要的影响参数;然后,在此基础上进行正交实验,根据评价指标找出合适的激光改性参数;最后,利用所得的参数进行验证,确定最佳改性参数,进而用于实际的实验和批量加工,确保改性的效果和可靠性。

## 1.2 表面化学成分的变化

激光改性有机高分子材料时,材料表面的化学键有可能吸收激光光子的能量而发生断裂,引起化学成分的变化。当激光能量密度低于材料的刻蚀阈值时,虽然材料的微观形貌没有变化,但有可能引起材料表面化学成分的变化,其改性机理主要是光化学作用。Ursu 等人<sup>[28]</sup>采用 KrF (248 nm)、XeCl (308 nm) 准分子激光在低于刻蚀阈值情形下改性 PET,发现 KrF 激光作用后, O/C 元素比例一直随脉冲数量的增加而减小,而 XeCl 激光改性使 O/C 元素比例随着脉冲数量的增加呈现先减小、后增大、再减小的变化趋势。Wong 等人<sup>[29-30]</sup>同样采用 KrF 激光改性 PET,但低于阈值时, O/C 元素比例随脉冲数量的增加而增大。

一般激光改性有机高分子材料时,激光能量密度都应高于材料的刻蚀阈值。对于 PTFE 材料,激光改性具有显著的去氟效应。文献报道中多使用紫外脉冲激光,不论纳秒、皮秒脉冲宽度,都能使 PTFE 中的氟含量显著降低<sup>[26,31-33]</sup>。Du 等人<sup>[19,34]</sup>利用紫外纳秒激光(波长 355 nm)在氧气、空气、氮气氛围中改性 PI,发现低能量密度( $2.2 \text{ J/cm}^2$ )改性后刻蚀区域 O/C 和 N/C 比例增加,而高能量密度( $12.1 \text{ J/cm}^2$ )改性后, O/C 增加, N/C 减小,而且周围环境中氧含量越高,改性区域 O/C 比例增加的幅度越大。其研究团队认为:产生这种现象的原因是激光改性 PI 时,产生的自由基与环境中的 O、N 反应,将其以 C=O、COO—、C≡N 基团的形式吸附或生长在 PI 表面;而在高能量密度的情形下, N 元素更容易形成气体或挥发性物质从 PI 中脱离,使得 N/C 元素比例减小。此外他们还利用皮秒紫外(355 nm)和红外(1064 nm)激光改性 PI,发现 O、N 元素以 C=O 和 C—N—C 基团的形式从周围环境中进入 PI,而且红外激光改性引起 O/C、N/C 元素比例增加的幅度更大<sup>[23]</sup>。Adhi 等人<sup>[35]</sup>利用飞秒 KrF 准分子激光(波长 248 nm)改性 PI 获得了相反的结果, O/C、N/C 元素比例减少,而且环境中的 O 通过 C—O—C 基团的形式吸附或生长在 PI 表面。纳秒 KrF 准分子激光改性 PI 也能获得类似的结果<sup>[36]</sup>。

可见,激光改性引起的表面化学成分的变化与有机高分子材料本身的特性、改性激光参数(如激光波长、能量密度等)、改性环境等密切相关。即使相同的有机高分子材料,在不同的激光参数作用后,化学元素含量比例变化也会明显不同,甚至相反。

激光表面改性有机高分子材料时,不仅使有机高分子材料表面自身的化学成分发生变化,而且还使其内部添加剂(激光敏感物质)的化学成分发生改变,这一类材料主要是 LDS (Laser Direct Structuring) 材料。LDS 材料是将有机高分子材料和激光敏感物质按一定比例混合注塑成型制得,其中的激光敏感物质主要是金属氧化物或有机金属复合物,如铜-铬氧化物<sup>[37]</sup>、铝酸铜<sup>[38]</sup>、羟基磷酸铜<sup>[39]</sup>和乙酰丙酮合铜<sup>[40]</sup>等。激光改性后,激光敏感物质中的二价铜离子能够被还原成金属铜原子或一价铜离子裸露在刻蚀区域,后续可直接实施化学镀制作导电路径,这种方法高效便捷,已经在电子、微电子领域得到了广泛的应用。

## 1.3 表面润湿性的变化

材料表面的润湿性主要与材料表面的微观形貌和/或化学成分有关。激光改性有机高分子材料引起表面微观形貌和化学成分的变化,进而对润湿性产生影响。

Wang 等人<sup>[41]</sup>研究飞秒激光(波长 775 nm)的离焦量对 PMMA 表面润湿性的影响。当激光束正好聚焦在 PMMA 样品表面时,改性后 PMMA 表面的水接触角为  $0^\circ$ ,获得超亲水性。随着离焦量的增加,水接触角逐渐增大,亲水性逐渐减少,当离焦量达到一定值后,水接触角大于  $90^\circ$ ,改性表面呈疏水性,而且水接触角关于离焦量呈对称性分布,如图 5 所示。未离焦时,极性含氧基团的含量最高,非极性基团的含量最低。随着离焦量逐渐增大,极性含氧基团的含量降低,非极性基团的含量增加。他们的研究团队指出,表面化学成分变化是影响 PMMA 表面润湿性变化的主要因素。

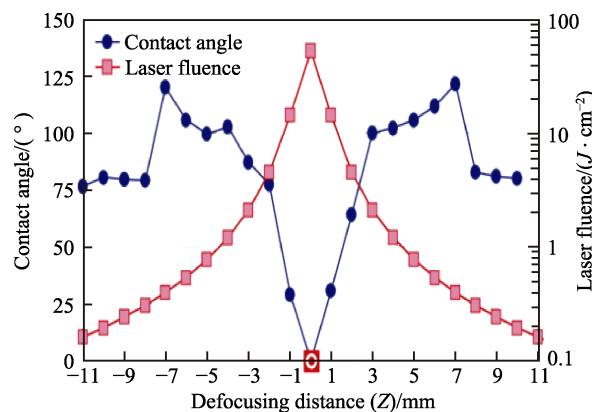


图 5 飞秒激光离焦量对改性后 PMMA 表面水接触角的影响<sup>[41]</sup>

Fig.5 The effect of defocusing distance(Z) of femtosecond laser on water contact angle of PMMA after surface modification<sup>[41]</sup>



王素焕等人<sup>[42]</sup>研究了纳秒脉冲紫外激光(355 nm)的能量密度和脉冲重复频率对改性后PC表面润湿性的影响,发现不同激光重复频率下,PC表面润湿性的变化规律相同,随着能量密度的增大,水接触角也逐渐增大,表面由亲水性转变为疏水性;激光改性后,表面含氧基团的含量增加。一般来说,含氧基团增加会提高材料的亲水性,减小水接触角,但此时激光改性在PC表面形成的周期性V型槽微观结构,对润湿性具有决定性作用,即使含氧基团的含量增加,改性表面仍呈疏水性。

激光表面改性不仅仅能够实现有机高分子材料在疏水性、亲水性之间的简单转变,而且通过调整激光改性的参数,能够精确地调控材料表面的润湿性。例如,通过调节皮秒紫外(波长355 nm)激光的扫描间距(5~140  $\mu\text{m}$ ),能够实现精确连续地调控PTFE表面对水的粘附性(水的滚动接触角在 $1^\circ\sim 90^\circ$ 范围连续变化)<sup>[26]</sup>;通过控制激光能量密度和光斑搭接率,也能够PI表面制备超亲水和超疏水表面,并且此时表面化学成分和微观形貌对表面润湿性都有显著的影响<sup>[34]</sup>。这表明,激光表面改性可以实现对有机高分子材料表面润湿性的精确连续调控,这将有助于设计制造出具有特定润湿能力的表面,以满足不同应用场合的需求,而且该技术更加高效和具有针对性。这将在高分子材料的自清洁能力、油水分离、微流控芯片等领域拥有广阔的发展空间和应用前景。

#### 1.4 表面颜色变化

激光表面改性有机高分子材料往往伴随着改性表面颜色的变化。对于透明或浅色系(如白色)的有机高分子材料,一般会添加光吸收剂(如 $\text{TiO}_2$ )以增强对激光的吸收。这些材料经激光作用后一般呈现不同程度的灰色或黑色,这主要是由于碳化引起的,而且光吸收剂含量越高,材料吸收的光能量越多,导致碳化程度越高,颜色越黑<sup>[43]</sup>。

此外,也有文献报道,激光作用于有机高分子表面后,因有泡沫形成而呈现白色<sup>[44-45]</sup>。Ahmed等人<sup>[46]</sup>利用飞秒激光,采用不同的参数刻蚀聚氯乙烯(PVC),在PVC表面形成黄色、棕色、黑色等不同颜色,如图6所示。而且当激光能量密度低于刻蚀阈值时,也能观察到颜色的变化。X-ray光电子能谱技术(XPS)分析表明,黄色和棕色的出现,与共轭双键( $\text{C}=\text{C}$ )的形成有关;黑色是由于碳化和表面形貌的影响,改变了材料反射和折射的光学特性。飞秒激光改性PMMA也能够形成黄色,其机理也与飞秒激光改性PVC相似<sup>[47]</sup>。

激光改性使有机高分子材料表面产生的颜色变化比较单一,通常为灰色、黑色,少数有机高分子材料表面可以变成其他颜色,而且这种颜色都以结构色为主,与颜料和色素产生的化学色相比,更加健康环

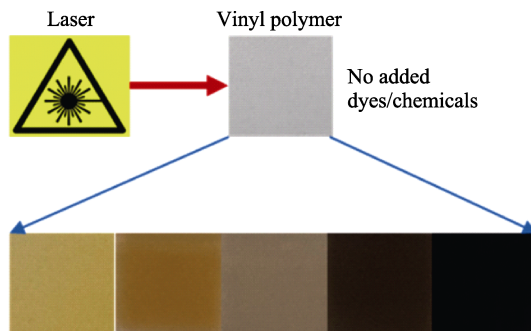


图6 飞秒激光改性PVC引起的颜色变化<sup>[46]</sup>

Fig.6 Color change of PVC surface caused by femtosecond laser modification<sup>[46]</sup>

保。不仅如此,这种颜色变化还能够有机高分子材料表面形成清晰度和对比度高的图案,在激光打标、防伪等领域具有极大的应用价值。

#### 1.5 表面能的变化

有机高分子材料的表面能与润湿性密切相关,而润湿性又与微观形貌和化学成分有关,因此激光改性也会影响有机高分子材料的表面能。有机高分子材料表面能无法直接测量,一般通过水、二碘甲烷、乙二醇等的接触角进行估算或计算。

Rytlewski等人<sup>[9,48]</sup>利用ArF准分子激光改性聚乳酸(PLA)和聚苯乙烯(PS),发现改性后表面能均有所提高,其中PLA表面能随激光能量密度和脉冲数量的变化如图7所示,并指出PLA表面能的变化与改性表面的粗糙度和表面氧化有关,但PS表面能变化仅与表面粗糙度有关。Wang等人<sup>[42]</sup>利用纳秒脉冲紫外激光(波长355 nm)改性PC,发现在广泛的激光能量密度和脉冲频率范围内,表面能都有显著提高,而且激光脉冲频率越高,表面能提高越显著,从原来的 $44 \text{ mJ/m}^2$ 提高到 $70 \text{ mJ/m}^2$ ,提高了近60%。

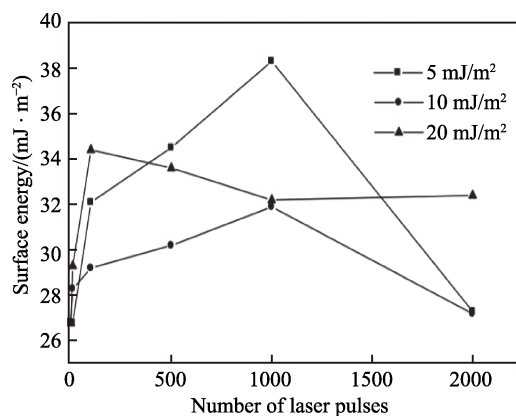


图7 PLA表面能随ArF准分子激光脉冲数量的变化<sup>[9]</sup>

Fig.7 Surface energy as a function of the number of ArFe xcimerlaser pulses<sup>[9]</sup>

通常,激光表面改性能有效提高有机高分子材料的表面能,进而提升其与表面其他材料层的附着力

和结合强度等, 这些都将拓宽有机高分子材料的应用范围。

## 1.6 表面吸附能力、减阻、润滑等的变化

注塑成型的原始有机高分子材料表面通常比较光滑, 吸附能力弱, 而激光改性后能够增强表面的粘结性和吸附性。Yong 等人<sup>[49]</sup>利用飞秒激光 (波长 800 nm) 在 PDMS 表面形成周期性的凹槽结构, 通过改变凹槽的周期, 能够调控 PDMS 表面的吸附性能, 并利用滚动接触角评估其吸附性。随着凹槽周期的增大, 滚动角逐渐增大; 当周期大于 30  $\mu\text{m}$  时, 滚动角增大至 90°, 即使改性表面竖直或翻转, 水滴仍能够被牢牢吸附而不会移动。如图 8 所示, 利用 A、B、C 三种表面吸附能力的差异, 通过表面 B 将 7  $\mu\text{L}$  的小水滴从表面 A 转移至表面 C 上。材料吸附能力的调控实现了液滴的无损转移, 这将在有可能在药物输送和组件定点释放等领域具有应用价值。

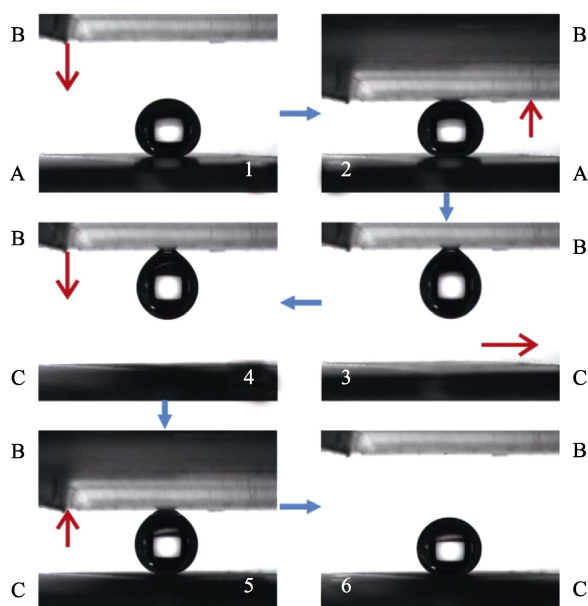


图 8 利用表面 B 将小水滴从表面 A 转移至表面 C<sup>[49]</sup>  
Fig.8 Transfer process of a water droplet from the A-surface to the C-surface using the B-surface<sup>[49]</sup>

不仅如此, 激光改性也能够影响有机高分子材料表面的摩擦性能, 形成的非光滑表面具有减阻润滑作用。宁波大学李德鑫<sup>[50]</sup>利用激光改性 PI 形成了周期性的凹坑结构, 并研究了凹坑的深度和间距对其摩擦性能的影响, 如图 9 所示。当凹坑深度较小时, 凹坑两侧形成高压区和低压区, 由于存在压差, 能够加速润滑油的流动 (流体动力润滑), 形成稳定的油膜, 使摩擦系数显著减小; 但较深的凹坑会形成涡流, 并削弱动力润滑的效果, 使得摩擦系数缓慢增大, 但仍比原始表面摩擦系数小, 依然具有减阻润滑的效果。当凹坑间距较小时, 凹坑边缘产生的毛刺增加了表面粗糙度, 导致摩擦系数增大; 当凹坑间距较大时, 动

力润滑效应占主导作用, 具有减阻润滑效应, 使摩擦系数大幅减小。受鲨鱼表皮盾鳞沟槽式结构的启发, 研究人员利用红外皮秒激光在 PTFE 表面形成类似的周期性沟槽结构, 与未改性表面相比, 空气摩擦阻力下降了 6%<sup>[51]</sup>。

材料表面的减阻结构能够减小与流体间的摩擦阻力, 可以节约能源、降低成本、提高航速, 在航空、航天、航海、流体运送管道等领域应用前景广阔。在如今全球能源紧张, 国家倡导低碳、节能、高效的大环境下, 具有更加重要的意义。

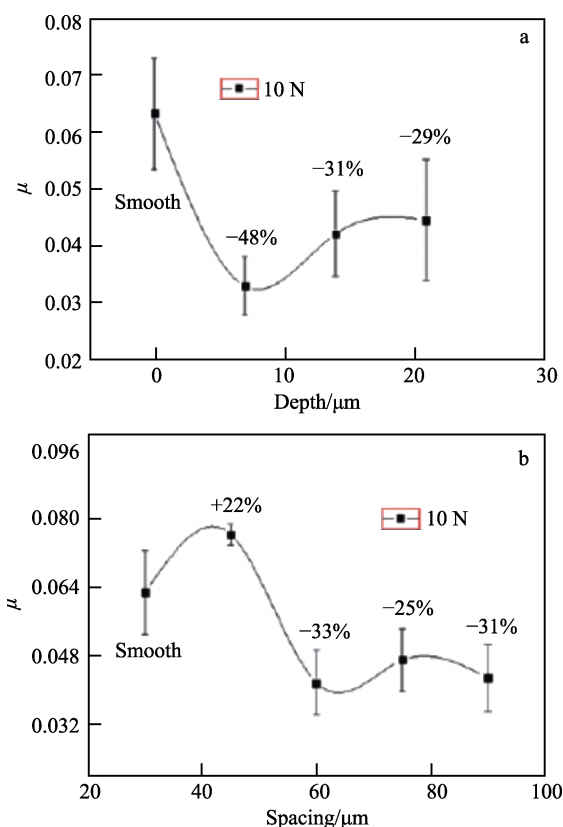


图 9 皮秒激光改性 PI 后表面摩擦系数  
随凹坑深度和间距的变化<sup>[50]</sup>

Fig.9 Variation of surface friction coefficient with pit depth and spacing after picosecond laser modification PI<sup>[50]</sup>

## 2 结论与展望

从上面的分析可以看出: (1) 激光改性有机高分子材料后, 由于材料与激光之间的光热和/或光化学作用, 导致材料表面发生分解、熔化、气化、去除等而引起微观形貌的变化, 在材料表面可以形成凸起、凹坑、沟槽、波纹状、多孔-海绵状及其周期性结构等。(2) 激光改性有机高分子材料时, 材料表面的化学键可以吸收光子的能量而发生断裂, 或产生自由基与周围环境中的含 N、O 元素的基团发生反应, 使其进入基体中, 造成相应元素的含量增加; 或气化及形成挥发性物质从基体中脱离, 而使得相应元素的含量

减少。此外,改性后聚合材料内部掺入的金属氧化物或有机金属复合物,也可以被还原成金属原子或低价态金属离子。(3)由于材料表面微观形貌和化学成分的变化,进而引起润湿性、颜色、表面能、吸附性、润滑减阻等性能的变化。通过调节激光改性参数,有可能实现对润湿性的精确连续调控,使同种材料的润湿性在超亲水到超疏水范围内变化,而且激光改性能够提高材料的表面能和吸附性,增强与金属层的结合强度等;激光改性形成的微结构有助于减小阻力,起到润滑的作用。此外,激光改性还可以使材料表面的颜色发生变化。

因此,激光表面改性有机高分子材料在理论研究和实际应用中都具有极大的价值。对激光改性基础理论的探索,促进了激光与物质相互作用理论的发展,丰富了激光与物质相互作用机理。而在实际应用中,激光改性形成的超亲水和超疏水表面,在自清洁、油水分离等领域有广泛应用;另一方面,还可以提高材料的表面能和吸附性,进而增强与金属层的结合强度,在制造电子线路、模塑互联器件、共形天线和频率选择表面等领域具有极大的潜力。此外,激光改性形成的表面微结构还可能具有减阻、润滑的效果,在节能减排方面也可发挥重要作用,而且颜色的变化在激光打标、防伪等领域具有极大的应用价值。所以,激光表面改性技术不仅得到了国内外学者的广泛重视,而且商业应用也日益广泛。

然而,目前对于激光表面改性有机高分子材料的理论研究落后于应用研究,这一方面是因为激光表面改性在瞬间完成,导致实时检测激光与有机高分子材料之间的作用机理存在较大的困难,通常检测到的结果是改性完成后的;另一方面,不同的有机高分子材料之间的分子结构、物理性能(如导热性、吸光性)等千差万别,其分子中化学键的断裂、官能团的去除与生成等也各不相同。因此,对激光表面改性机理的探索与研究仍需进一步加强。研究和掌握激光与材料之间的相互作用机理,能够更加有效地指导我们在改性时对材料性能的调控。随着人们对有机高分子材料相关性能提出更高的要求,对激光表面改性的技术和机理的发展和应用也将更加任重而道远。

#### 参考文献:

- [1] LI J, MAEKAWA Y, YAMAKI T, et al. Chemical modification of a poly (ethylene terephthalate) surface by the selective alkylation of acid salts[J]. *Macromolecular chemistry and physics*, 2002, 203(17): 2470-2474.
- [2] MUCK A, SVATOS A. Chemical modification of polymeric microchip devices[J]. *Talanta*, 2007, 74(3): 333-341.
- [3] LAI J N, SUNDERLAND B, XUE J M, et al. Study on hydrophilicity of polymer surfaces improved by plasma treatment[J]. *Applied surface science*, 2006, 252(10): 3375-3379.
- [4] FERNANDEZ-BLAZQUEZ J P, FELL D, BONACCURSO E, et al. Superhydrophilic and superhydrophobic nanostructured surfaces via plasma treatment[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2011, 357(1): 234-238.
- [5] KIM M H, LEE K W. The effects of ion beam treatment on the interfacial adhesion of Cu/polyimide system[J]. *Metals and materials international*, 2006, 12(5): 425-433.
- [6] 涂先兵, 徐雨强, 林家豪, 等. 氮离子注入表面改性 PBO 薄膜及其性能[J]. *功能高分子学报*, 2016, 29(2): 220-226.  
TU Xian-bing, XU Yu-qiang, LIN Jia-hao, et al. Surface modification and properties of PBO films by  $N^+$  implantation[J]. *Journal of functional polymers*, 2016, 29(2): 220-226.
- [7] LI L, YAN G P, WU J Y, et al. Electroless plating of copper on polyimide films modified by surface-initiated atom-transfer radical polymerization of 4-vinylpyridine[J]. *Applied surface science*, 2008, 254(22): 7331-7335.
- [8] 周月, 黄红缨, 潘君丽. 紫外接枝改性 PP 中空多孔膜表面亲水性研究[J]. *广州化工*, 2017, 45(19): 44-46.  
ZHOU Yue, HUANG Hong-ying, PAN Jun-li. Surface modification of hollow porous polypropylene membrane by graft polymerization with UV radiation methods[J]. *Guangzhou chemical industry*, 2017, 45(19): 44-46.
- [9] RYTLEWSKI P, MROZ W, ZENKIEWICZ M, et al. Laser induced surface modification of polylactide[J]. *Journal of materials processing technology*, 2012, 212(8): 1700-1704.
- [10] OZDEMIR M, SADIKOGLU H. A new and emerging technology: Laser-induced surface modification of polymers[J]. *Trends in food science & technology*, 1998, 9(4): 159-167.
- [11] WANG B, WANG X C, ZHENG H Y, et al. Femtosecond laser-induced surface wettability modification of polystyrene surface[J]. *Science China: Physics mechanics & astronomy*, 2016, 59(12): 124211-1.
- [12] KAWAMURA Y, TOYODA K, NAMBA S. Effective deep ultraviolet photoetching of polymethyl methacrylate by an excimer laser[J]. *Applied physics letters*, 1982, 40(5): 374-375.
- [13] SRINIVASAN R, MAYNEBANTON V. Self-developing photoetching of poly (ethylene terephthalate) films by far-ultraviolet excimer laser radiation[J]. *Applied physics letters*, 1982, 41(6): 576-578.
- [14] OLIVEIRA V, VILAR R. KrF pulsed laser ablation of polyimide[J]. *Applied physics A: Materials science & processing*, 2008, 92(4): 957-961.
- [15] HOPP B, BOR Z, HOMOLYA E, et al. Investigation of conical structures created by ArF excimer laser irradiation of polycarbonate[J]. *Applied surface science*, 1997, 109: 232-235.
- [16] DYER P E, JENKINS S D, SIDHU J. Development and origin of conical structures on XeCl laser ablated polyimide[J]. *Applied physics letters*, 1986, 49(8): 453-455.
- [17] DYER P E, JENKINS S D, SIDHU J. Novel method for measuring excimer laser ablation thresholds of polymers[J]. *Applied physics letters*, 1988, 52(22): 1880-1882.
- [18] MURTHY N S, PRABHU R D, MARTIN J J, et al. Self-assembled and etched cones on laser ablated polymer surfaces[J]. *Journal of applied physics*, 2006, 100(2): 023538-1.
- [19] DU Q F, LIU J G, GUO L B, et al. Tailoring the surface wettability of polyimide by UV laser direct texturing in different gas atmospheres[J]. *Materials & design*, 2016, 104: 134-140.
- [20] MARLA D, ZHANG Y, JABBARI M, et al. A comput-



- ational model for heterogeneous heating during pulsed laser irradiation of polymers doped with light-absorbing microparticles[J]. *Applied physics A: Materials science & processing*, 2016, 122(12): 1042-1-1042-9.
- [21] MARLA D, ZHANG Y, JABBARI M, et al. Improvement in surface characteristics of polymers for subsequent electroless plating using liquid assisted laser processing[J]. *Physics procedia*, 2016, 83: 211-217.
- [22] MARLA D, ANDERSEN S A, ZHANG Y, et al. A study of laser surface modification of polymers: A comparison in air and water[J]. *Journal of manufacturing processes*, 2018, 32: 432-437.
- [23] DU Q F, CHEN T, LIU J G, et al. Surface microstructure and chemistry of polyimide by single pulse ablation of picosecond laser[J]. *Applied surface science*, 2018, 434: 588-595.
- [24] BASET F, VILAFRANCA A, GUAY J-M, et al. Femto-second laser induced porosity in poly-methyl methacrylate[J]. *Applied surface science*, 2013, 282: 729-734.
- [25] HAMMOUTI S, BEAUGIRAUD B, SALVIA M, et al. Elaboration of submicron structures on PEEK polymer by femtosecond laser[J]. *Applied surface science*, 2015, 327: 277-287.
- [26] QIN Z L, AI J, DU Q F, et al. Superhydrophobic polytetrafluoroethylene surfaces with accurately and continuously tunable water adhesion fabricated by picosecond laser direct ablation[J]. *Materials & design*, 2019, 173C: 107782-1.
- [27] BOLLE M, LAZARE S, LE BLANC M, et al. Submicron periodic structures produced on polymer surfaces with polarized excimer laser ultraviolet radiation[J]. *Applied physics letters*, 1992, 60(6): 674-676.
- [28] URSU C, BORDIANU I, DOBROMIR M, et al. Excimer laser-induced surface modification of poly (ethylene terephthalate)[J]. *Revue roumaine de chimie*, 2012, 57(4-5): 501-505.
- [29] WONG W, CHAN K, YEUNG K W. Chemical modification of poly (ethylene terephthalate) induced by laser treatment[J]. *Textile research journal*, 2001, 71(2): 117-120.
- [30] WONG W, CHAN K, YEUNG K W, et al. Chemical surface modification of poly (ethylene terephthalate) by excimer irradiation of high and low intensities[J]. *Materials research innovations*, 2001, 4(5-6): 344-349.
- [31] ALAWAJJI R A, KANNARPADY G K, BIRIS A S. Fabrication of transparent superhydrophobic polytetrafluoroethylene coating[J]. *Applied surface science*, 2018, 444: 208-215.
- [32] GUMPENBERGER T, HEITZ J, BAUERLE D, et al. Modification of expanded polytetrafluoroethylene by UV irradiation in reactive and inert atmosphere[J]. *Applied physics A: Materials science & processing*, 2005, 80(1): 27-33.
- [33] 刘爱华, 张运海, 满宝元. 聚四氟乙烯材料表面激光改性与刻蚀[J]. *光学学报*, 2006, 26(7): 1073-1077.  
LIU Ai-hua, ZHANG Yun-hai, MAN Bao-yuan. Surface modification and ablation of polytetrafluoroethylene by excimer laser irradiation[J]. *Acta optica sinica*, 2006, 26(7): 1073-1077.
- [34] DU Q, AI J, QIN Z, et al. Fabrication of superhydrophobic/superhydrophilic patterns on polyimide surface by ultraviolet laser direct texturing[J]. *Journal of materials processing technology*, 2018, 251: 188-196.
- [35] ADHI K P, OWINGS R L, RAILKAR T A, et al. Chemical modifications in femtosecond ultraviolet (248 nm) excimer laser radiation-processed polyimide[J]. *Applied surface science*, 2004, 225(1-4): 324-331.
- [36] KOKAI F, SAITO H, FUJIOKA T. X-ray photoelectron spectroscopy studies on modified polyimide surfaces after ablation with a KrF excimer laser[J]. *Journal of applied physics*, 1989, 66(7): 3252-3255.
- [37] ZHANG J, ZHOU T, WEN L. Selective metallization induced by laser activation: Fabricating metallized patterns on polymer via metal oxide composite[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2017, 9(10): 8996-9005.
- [38] YANG J U, CHO J H, YOO M J. Selective metallization on copper aluminate composite via laser direct structuring technology[J]. *Composites part B: Engineering*, 2017, 110: 361-367.
- [39] ZHANG J, ZHOU T, WEN L, et al. Fabricating metallic circuit patterns on polymer substrates through laser and selective metallization[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2016, 8(49): 33999-34007.
- [40] ZHANG J, FENG J, JIA L, et al. Laser-induced selective metallization on polymer substrates using organocopper for portable electronics[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2019, 11(14): 13714-13723.
- [41] WANG Z K, ZHENG H Y, LIM C P, et al. Polymer hydrophilicity and hydrophobicity induced by femtosecond laser direct irradiation[J]. *Applied physics letters*, 2009, 95(11): 111110-1.
- [42] WANG S, LIU J, LV M, et al. A low-cost, high-efficiency and high-flexibility surface modification technology for a black bisphenol A polycarbonate board[J]. *Applied surface science*, 2014, 314: 679-685.
- [43] WEN L, ZHOU T, ZHANG J, et al. Local controllable laser patterning of polymers induced by graphene material [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2016, 8(41): 28077-28085.
- [44] ZHENG H Y, ROSSEINSKY D, LIM G C. Laser-evoked coloration in polymers[J]. *Applied surface science*, 2005, 245(1-4): 191-195.
- [45] ZHONG W, CAO Z, QIU P F, et al. Laser-marking mechanism of thermoplastic polyurethane/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2015, 7(43): 24142-24149.
- [46] AHMED K M T, MAFI R, KIETZIG A M. Colored poly (vinyl chloride) by femtosecond laser machining[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2018, 57(18): 6161-6170.
- [47] SAMAD R E, COURROL L C, LUGAO A B, et al. Production of color centers in PMMA by ultrashort laser pulses[J]. *Radiation physics and chemistry*, 2010, 79(3): 355-357.
- [48] RYTLEWSKI P, ZENKIEWICZ M. Laser-induced surface modification of polystyrene[J]. *Applied surface science*, 2009, 256(3): 857-861.
- [49] YONG J, YANG Q, CHEN F, et al. A simple way to achieve superhydrophobicity, controllable water adhesion, anisotropic sliding, and anisotropic wetting based on femtosecond-laser-induced line-patterned surfaces[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2014, 2(15): 5499-5507.
- [50] 李德鑫. 激光表面微结构加工及减阻技术研究[D]. 宁波: 宁波大学, 2017.  
LI De-xin. Study of laser surface texturing and drag reduction technology[D]. Ningbo: Ningbo University, 2017.
- [51] ZEMAITIS A, MIKSYS J, GAIDYS M, et al. High-efficiency laser fabrication of drag reducing riblet surfaces on pre-heated Teflon[J]. *Materials research express*, 2019, 6(6): 065309-1.