

# 脉冲紫外激光和脉冲红外光纤激光表面改性对聚苯硫醚表面化学成分的影响

陈婷, 杜琦峰, 刘建国, 曾晓雁

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

**摘要:** **目的** 改善聚苯硫醚(PPS)表面的润湿性和吸附性等相关性能。**方法** 选择了两种常用的激光器, 即波长为 355 nm 的脉冲紫外激光和波长为 1064 nm 的脉冲红外光纤激光, 在空气中对 PPS 进行了表面改性研究, 探讨了两种激光的能量密度对改性后 PPS 表面化学成分的影响。**结果** 两种激光在一定能量密度下对 PPS 进行表面改性后, X 射线光电子能谱法(XPS)能检测到如 C=O、COO—、C—O、—SO、—SO<sub>2</sub>、—SO<sub>4</sub> 等新基团, 这可能是由于改性时 PPS 表面发生了化学键断裂, 并与空气中的含氧物种反应生成了新基团。此外还发现, 两种激光作用后的 PPS 表面, 化学成分相对含量的变化程度均随能量密度的增加而增加, 但由于两种激光与 PPS 相互作用的方式不同, 导致相同能量密度下, 脉冲紫外激光作用后的 PPS 表面化学成分的变化程度比脉冲红外光纤激光作用后的 PPS 表面更大。**结论** 脉冲紫外激光和脉冲红外光纤激光在一定能量密度下改性 PPS 表面, 均能使其表面的化学成分发生变化。

**关键词:** 脉冲紫外激光; 脉冲红外光纤激光; 聚苯硫醚(PPS); 表面改性; 化学成分

**中图分类号:** TG156.99 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)03-0013-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.03.003

## Effects of Pulsed Ultraviolet Laser and Pulsed Infrared Fiber Laser Surface Modification on Chemical Composition of Polyphenylene Sulfide Surface

CHEN Ting, DU Qi-feng, LIU Jian-guo, ZENG Xiao-yan

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

**ABSTRACT:** The work aims to improve surface wettability and adsorbability of polyphenylene sulfide (PPS). Two commonly lasers, i.e., 355 nm (wavelength) pulsed ultraviolet (UV) laser and 1064 nm (wavelength) pulsed infrared (IR) fiber laser, were used to modify PPS surface. The effects of laser energy density on chemical composition of modified PPS surface were discussed. After PPS was modified by the two lasers under certain energy density, new groups such as C=O, COO—, —SO, —SO<sub>2</sub> and —SO<sub>4</sub> were detected in the method of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), this was probably since chemical bond ruptured and reacted with oxygen-containing species in the air. It was also found that relative content variation degree of chemical composi-

收稿日期: 2017-08-07; 修订日期: 2017-12-30

Received: 2017-08-07; Revised: 2017-12-30

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51473058, 51775209)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51473058, 51775209)

作者简介: 陈婷(1991—), 女, 硕士研究生, 主要从事激光微加工和激光先进制造技术方面的研究。

Biography: CHEN Ting (1991—), Female, Postgraduate, Research focus: laser microprocessing and laser advanced manufacturing technology.

通讯作者: 刘建国(1973—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事光电材料化学和激光先进制造技术方面的研究。

Corresponding author: LIU Jian-guo (1973—), Male, Ph. D., Vice researcher, Research focus: optoelectronic materials chemistry and laser advanced manufacturing technology.

tion on the modified PPS surfaces increased with energy density. However, interaction mechanisms between the two lasers and PPS were different, hence variation degree of chemical composition on the PPS surface modified by pulsed UV laser was higher than that on the PPS surface modified by pulsed IR fiber laser under the same energy density. Chemical composition of PPS surfaces will change after surface modification by pulsed UV laser and pulsed IR fiber laser under certain energy density.

**KEY WORDS:** pulsed ultraviolet laser; pulsed infrared fiber laser; polyphenylene sulfide (PPS); surface modification; chemical composition

聚苯硫醚 (Polyphenylene Sulfide, PPS) 因具有优良的电绝缘性、耐热性、阻燃性、抗腐蚀性和耐辐射性等<sup>[1]</sup>, 在电子、电气、机械、仪器、航空、航天和军工等领域有着巨大的应用潜力。但在上述应用中, 往往需要在 PPS 表面制备金属层。化学镀技术具有均镀和深镀能力好、成本低和使用范围广等优点, 被广泛用于制备聚合物材料表面的导电涂层, 其技术核心是在材料表面吸附一定量的特定催化活性金属离子, 但由于 PPS 表面润湿性和吸附性较差, 导致含金属离子的溶液难以在其表面进行铺展, 金属离子难以被吸附, 因而限制了 PPS 在上述众多领域的应用。

PPS 的润湿性和吸附性较差, 主要是因为 PPS 的分子结构高度对称, 属于非极性分子, 且其大分子主链上缺乏如—OH、—NH<sub>2</sub>、—CONH<sub>2</sub>、—COOR 等极性基团 (如图 1), 而含氧极性基团, 尤其是羟基、羧基等, 能大大增强聚合物表面润湿性及对金属离子的化学络合吸附能力<sup>[2]</sup>。因此, 通过表面改性改变 PPS 表面的化学成分, 增加含氧基团含量, 是改善其润湿性和吸附性的重要手段。而 PPS 的化学性质非常稳定, 对其进行表面改性的难度较大。目前国内外对 PPS 进行表面改性的研究相对较少, 且主要集中在利用强腐蚀性化学溶液处理 PPS 表面, 虽然腐蚀后的 PPS 表面化学成分发生了一定变化<sup>[3-5]</sup>, 但与化学表面改性相比, 激光刻蚀表面改性技术具有精度高、不产生废液等优点, 且激光光斑直径能达到微米量级, 能局域选择性地对 PPS 进行表面改性。

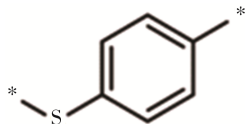


图 1 聚苯硫醚 (PPS) 结构式  
Fig.1 Structural formula of PPS

因此本文采用两种在工业加工领域已得到广泛应用的激光器, 即波长为 355 nm 的脉冲紫外激光器和波长为 1064 nm 的脉冲红外光纤激光器, 对比研究了二者表面改性后对 PPS 表面化学成分的影响, 为选择合适激光器及改性参数, 进而获得具有良好润湿性和吸附性的 PPS 表面提供了参考。

## 1 理论基础及实验设计

### 1.1 激光与聚合物材料相互作用的理论基础

激光与聚合物材料相互作用以光子为能量载体, 光子将能量传递到材料表面, 进而引起一系列的物理、化学变化。而激光能量密度可直接影响聚合物吸收激光光子的方式, 即当激光能量密度较小时, 以单光子吸收为主, 而当激光能量密度较大时, 主要以多光子的形式吸收<sup>[6]</sup>。

依据所要加工的聚合物材料性质与所采用的激光, 激光与聚合物材料的相互作用可分为光化学作用、光热作用和光热协同作用。波长为 355 nm 的脉冲紫外激光器, 光子能量为 3.48 eV, 此时光子能量与聚合物分子中的某些化学键键能相当, 仅单光子吸收就有可能直接将其打断, 即发生光化学作用<sup>[7]</sup>。而波长为 1064 nm 的红外光纤激光器, 光子能量为 1.16 eV, 在这种情况下, 单光子能量很难将聚合物分子中的化学键直接打断, 而是发生光热作用, 表现为能量在聚合物基体中传递和累积, 使材料表面温度升高, 当温度升高到一定程度时, 将引起化学键热裂。光热作用与光化学作用最显著的区别在于光子能量是否能在聚合物基体中进行累积。一般来说, 激光刻蚀聚合物表面通常被认为是光热机制与光化学机制协同作用的结果, 即光热协同机制<sup>[8]</sup>。

### 1.2 实验设备与设计

实验所用的波长为 355 nm 的脉冲紫外激光器和 1064 nm 的脉冲红外光纤激光器, 分别与相应的光路系统、x-y-z 三维工作台、定位系统和控制系统等构成激光加工设备 (图 2)。其中 355 nm 脉冲紫外激光器的最大输出功率约为 10 W, 聚焦光斑直径约为 10 μm, 激光重复频率范围在 20~100 kHz 可调, 相应的脉冲宽度为 10~60 ns。而 1064 nm 脉冲红外光纤激光器的最大输出功率为 20 W, 聚焦光斑直径约为 20 μm, 重复频率范围在 1~1000 kHz 可调, 相应的脉冲宽度为 1~250 ns。

如前所述, 脉冲激光能量密度的大小可直接影响聚合物表面对激光光子的吸收方式, 而脉冲紫外激光

和脉冲红外光纤激光的主要加工参数包括激光重复频率 ( $F$ )、激光输出功率 ( $P$ )、激光扫描速率 ( $V$ ) 和扫描间距 ( $U$ )。其中, 当  $V$  和  $U$  一定时,  $F$  和  $P$  影响单脉冲激光能量密度 ( $Q$ ), 且  $F$  与  $Q$  成反比; 当  $F$  和  $P$  一定时,  $V$  和  $U$  分别影响光斑之间横向 ( $O_h$ ) 和纵向搭接率 ( $O_v$ )<sup>[9]</sup>, 因而在一定的加工功率下, 频率越低, 单脉冲能量密度越大, 且加工速度和填充间距过低会直接影响改性效率。因此, 为了尽量减小激光对基体材料的热损伤和保证一定的加工改性效率<sup>[10]</sup>, 同时也为了能对比脉冲紫外激光和脉冲红外光纤激光在相同能量密度下对 PPS 表面化学成分的影响, 在尽量保证脉冲紫外激光和脉冲红外光纤激光能量密度变化范围一致的情况下, 设计了  $F=100\text{ kHz}$  (脉冲紫外激光的最高重复频率为  $100\text{ kHz}$ ) 时, 两种激光在不同能量密度下刻蚀 PPS 的实验(搭接率相同, 即  $O_h=O_v=0\%$ ), 具体实验参数如表 1—2 所示。

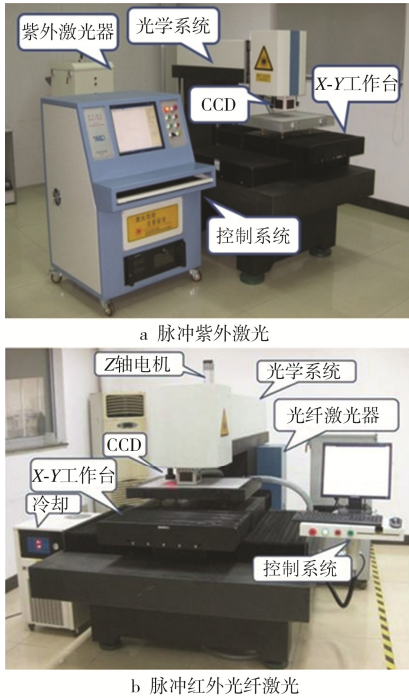


图2 脉冲紫外激光和脉冲红外光纤激光加工设备实物照片  
Fig.2 Photographs of pulsed ultraviolet laser (a) and pulsed infrared fiber laser (b) processing equipment

表 1 脉冲紫外激光表面改性 PPS 参数设计  
Tab.1 Design of pulsed UV laser surface modification parameters for PPS

$F/\text{kHz}$	$P/\text{W}$	$Q/(\text{J}\cdot\text{cm}^{-2})$	$V/(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$	$U/\mu\text{m}$	$O_h/\%$	$O_v/\%$
100	0.21~3.42	2.75~43.51	1000	10	0	0

表 2 脉冲红外光纤激光表面改性 PPS 参数设计  
Tab.2 Design of pulsed IR laser surface modification parameters for PPS

$F/\text{kHz}$	$P/\text{W}$	$Q/(\text{J}\cdot\text{cm}^{-2})$	$V/(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$	$U/\mu\text{m}$	$O_h/\%$	$O_v/\%$
100	0.86~13.30	2.75~42.34	2000	20	0	0

实验所用材料为  $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$  (长 $\times$ 宽) 的黑色 PPS 板材 (2 mm 厚, 金发科技股份有限公司提供, 含少量玻璃纤维), 经丙酮、无水乙醇、去离子水分别超声清洗 5 min 后, 晾干备用。所有的激光刻蚀改性均在焦平面上和空气中进行, 经激光改性后, 用 ESCALAB 250xi 型光电子能谱仪对 PPS 表面化学成分的变化情况进行测试。

2 结果与讨论

2.1 脉冲紫外激光改性对 PPS 表面化学成分的影响

经脉冲紫外激光不同能量密度刻蚀改性后的 PPS 表面 XPS 的全谱图如图 3 所示, 对特定位置峰的面积进行积分并归一化处理后得到的 PPS 表面各化学元素的相对含量如表 3 所示。可以看出, 由于本研究中所使用的 PPS 添加了少量的玻璃纤维 (主要成分是  $\text{SiO}_2$ ), 用以提高 PPS 的强度、韧性等物理性能, 因而未经激光改性处理的 PPS 中含有少量氧元素。而激光改性后的 PPS 表面化学成分发生了明显变化, 其中变化最明显的是 C、O 元素的相对含量: 在激光能量密度由  $0\text{ J}/\text{cm}^2$  逐渐增加到  $33.32\text{ J}/\text{cm}^2$  的

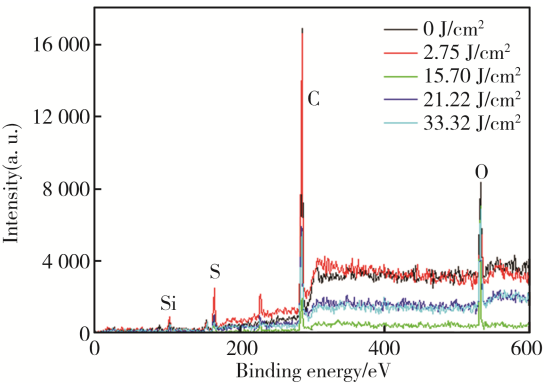


图 3 不同能量密度脉冲紫外激光改性后 PPS 表面的 XPS 全谱图  
Fig.3 XPS full spectrum of PPS surface modified by pulsed UV laser under different energy density

表 3 不同能量密度脉冲紫外激光改性后 PPS 表面各元素的相对含量

Tab.3 Relative content of elements on PPS surfaces modified by pulsed UV laser under different energy density from XPS test

Laser fluence/ $(\text{J}\cdot\text{cm}^{-2})$	C/at%	O/at%	S/at%	Si/at%	O/C
0	80.62	8.42	7.16	3.81	0.11
2.75	77.22	9.95	7.43	4.24	0.13
15.70	70.59	18.26	7.12	4.03	0.26
21.22	67.53	20.36	6.49	3.86	0.30
33.32	63.66	25.33	6.66	4.36	0.40

过程中, PPS 表面的 O 元素含量(原子数分数, 后同)由 8.42% 增加到了 25.33%, 而 C 元素含量由 80.62% 下降到了 63.66%, 相应的 O/C 比由 0.11 上升到了 0.40。这可能是由于在脉冲紫外激光改性 PPS 的过程中, PPS 分子中的碳-硫键和/或苯环发生了断裂, 并与空气中的含氧物种发生反应, 生成小分子的气体物质挥发到空气中的同时, 也生成了各种含氧基团(如羰基( $\text{C}=\text{O}$ )、羧基( $\text{COO}-$ )等), 并进入到 PPS 的近表层<sup>[11-13]</sup>。

为了进一步分析 PPS 表面化学成分随脉冲紫外激光能量密度的变化, 对经不同激光能量密度改性后 PPS 表面的 XPS 谱图的  $\text{C}1\text{s}$  峰进行了分峰分析, 结果如图 4 所示。图 4a 是原始试样的  $\text{C}1\text{s}$  谱图分峰结果, 可以看出, 原始试样中检测到三种不同的碳原子, 分别是: 结合能为 284.8 eV 的苯环中的碳、结合能为 287 eV 的  $\text{C}-\text{S}$  键或  $\text{C}-\text{O}$  键中的碳(由于  $\text{C}-\text{O}$  键中碳的结合能(286.8 eV)与  $\text{C}-\text{S}$  键中碳的结合能(287

eV) 十分接近, 因而此时无法确定结合能约为 287 eV 处的峰对应的是  $\text{C}-\text{S}$  键还是  $\text{C}-\text{O}$  键中的碳), 以及结合能为 288.6 eV 的  $\text{C}=\text{O}$  键中的碳<sup>[14-15]</sup>。理论上, 原始 PPS 中不可能存在  $\text{C}=\text{O}$  键和  $\text{C}-\text{O}$  键, 而此处却检测到了  $\text{C}=\text{O}$  键(可能还有  $\text{C}-\text{O}$  键), 可能是因为本研究中所使用的 PPS 板材是由 PPS 树脂颗粒在高温下注塑成形的, 其在成形过程中可能与空气中的含氧物质发生了氧化反应。从图 4b—d 中可以看出, 随着激光能量密度的增加, 结合能约为 287 eV ( $\text{C}-\text{C}/\text{C}-\text{H}$ ) 和 288.6 eV ( $\text{C}=\text{O}$ ) 处峰的面积逐渐增加。另外, 当激光能量密度达到约  $22.49 \text{ J}/\text{cm}^2$  时, PPS 的  $\text{C}1\text{s}$  谱图中开始出现结合能为 290.3 eV 的峰(图 4d), 对应的是  $\text{COO}^-$  中的碳。因此, 随着激光能量密度的增加, PPS 分子中的碳-硫键或苯环中的碳-碳键可能发生断裂, 断裂的化学键重新组织自身或与空气中的含氧物种结合到了 PPS 分子中, 导致  $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$  和  $\text{COO}-$  等极性基团的产生并逐渐增多<sup>[16]</sup>。

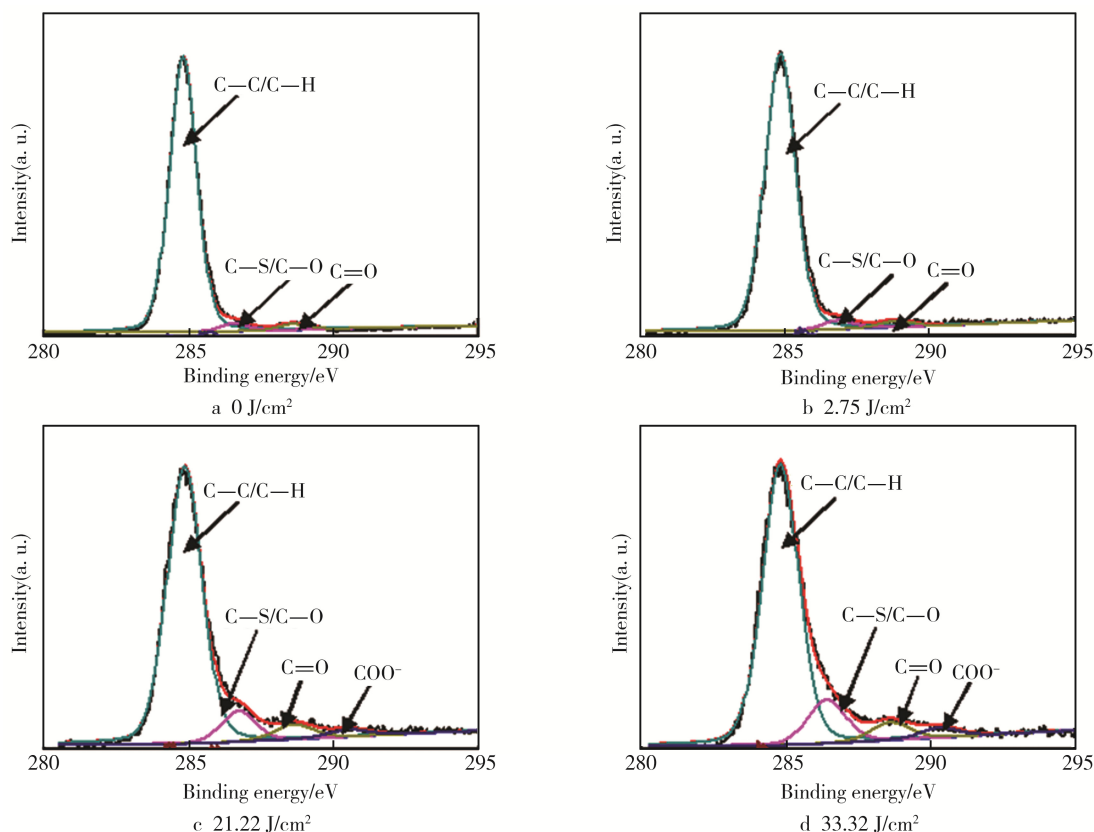


图4 不同能量密度脉冲紫外激光刻蚀后 PPS 表面的  $\text{C}1\text{s}$  峰分峰  
Fig.4  $\text{C}1\text{s}$  spectra of PPS surfaces etched by pulsed UV laser under different energy density

由于 PPS 分子中  $\text{C}-\text{S}$  键的键能 (2.72 eV) 明显小于脉冲紫外激光的单光子能量 (3.48 eV), 因此在激光作用过程中可能发生了  $\text{C}-\text{S}$  键的断裂反应。为了进一步分析激光作用后 PPS 分子中的  $\text{C}-\text{S}$  键是否发生了变化, 对激光作用前后 PPS 的  $\text{S}2\text{p}$  峰也进行了分峰处理<sup>[17-18]</sup>, 如图 5 所示。可以看出, 在激光改

性前, PPS 表面已有少量  $\text{C}-\text{S}$  键断裂, 生成了  $-\text{SO}$ 、 $-\text{SO}_2$ 、 $-\text{SO}_4$  等基团, 这与原始 PPS 中含有  $\text{C}=\text{O}$  键的原因一样。而在脉冲紫外激光 ( $Q=33.32 \text{ J}/\text{cm}^2$ ) 改性后, PPS 表面  $-\text{SO}_2$ 、 $-\text{SO}_4$  基团的峰面积明显增加, 但  $\text{C}-\text{S}$  及  $-\text{SO}$  基团的含量变化却并不十分明显。因此根据  $\text{S}2\text{p}$  的分峰结果, 计算了脉冲紫外激

光作用前后 PPS 表面 S 元素各组分峰的相对比例，得到了不同价态硫元素的相对含量，如表 4 所示。可以看出，脉冲紫外激光作用后，PPS 表面 C—S 键的相对含量减少，而含氧基团—SO、—SO<sub>2</sub>、—SO<sub>4</sub> 的相对含量均有所增加，因而可以初步推断，在脉冲紫外激光作用过程中可能确实存在 C—S 键的断裂，并与含氧物质发生反应生成了如—SO、—SO<sub>2</sub>、—SO<sub>4</sub> 等含氧基团。

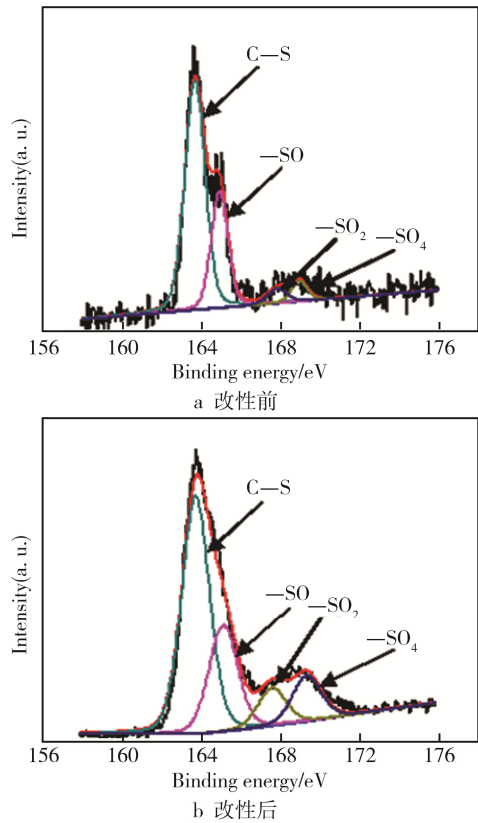


图 5 脉冲紫外激光改性前后 PPS 表面 S2p 谱图分峰  
( $Q=33.32\text{ J/cm}^2$ )  
Fig.5 S2p spectra of PPS surfaces before (a) and after (b) pulsed UV laser modification ( $Q=33.32\text{ J/cm}^2$ )

表 4 脉冲紫外激光改性前后 PPS 表面不同价态的硫元素  
相对含量

Tab.4 Relative content of sulfur element on PPS surfaces before and after pulsed UV laser modification					
Bond	Ener-gy/eV	Before		After ( $Q=33.32\text{ J/cm}^2$ )	
		Content/ %	FWHM/ eV	Content/ %	FWHM/ eV
C—S	163.7±0.1	63.96	1.20	51.94	1.45
—SO	165.7±0.4	27.18	1.10	27.9	1.70
—SO <sub>2</sub>	167.8±0.2	4.12	1.20	8.45	1.72
—SO <sub>4</sub>	168.8±0.3	4.74	1.00	11.71	1.69

综上所述，脉冲紫外激光作用后，PPS 的表面化学成分发生了明显变化。随着激光能量密度的增加，PPS 表面苯环中的 C—C 键及连接苯环的 C—S 键都

有可能发生断裂，这些断裂的化学键可能重新组织自身或与空气中的含氧物种结合到了 PPS 分子中，从而产生了 C=O、COO—、—SO、—SO<sub>2</sub>、—SO<sub>4</sub> 等极性含氧基团，并可能生成了 C—O 基团<sup>[11-13,16]</sup>。

2.2 脉冲红外光纤激光改性对 PPS 表面化学成分的影响

图 6 是 PPS 表面在不同能量密度的脉冲红外光纤激光改性后，经 XPS 分析测试得到的表面各化学元素全谱图，对特定位置峰的面积进行积分并归一化处理后，得到 PPS 表面各化学元素的相对含量，如表 5 所示。

与图 3 和表 3 相比可以看出，两种激光作用后的 PPS 表面化学元素相对含量的变化存在差异。在激光能量密度较小 ( $Q<15.70\text{ J/cm}^2$ ) 时，相对于原始试样，脉冲红外光纤激光作用后的 PPS 表面化学成分并没有发生明显变化，而脉冲紫外激光能量密度仅为  $2.75\text{ J/cm}^2$  时，PPS 表面 C、O 元素含量即发生明显变化，表现为 C 元素的含量减少，O 元素的含量增加。当激光能量密度较大 ( $Q>15.70\text{ J/cm}^2$ ) 时，虽然两种激光作用后的 PPS 表面 C、O、S、Si 元素的变化趋势大致相同，但脉冲紫外激光作用后的 PPS 表面 C、O 元素含量的变化幅度明显高于红外光纤激光作用后的 PPS 表面。这种差异可能是由于两种激光与 PPS 相互作用的机理不同导致差异的，即当激光能量密度较小时，脉冲紫外激光的光化学作用可直接使 PPS 分子中的苯环和/或 C—S 键断裂，而红外光纤激光的光热作用却不足以使 PPS 分子中的化学键发生断裂。当激光能量密度较大时，虽然红外光纤激光的光热作用足够强烈，且可能存在较弱的光化学作用，使 PPS 分子中的化学键断裂，但脉冲紫外激光与 PPS 相互作用时，同时存在较强的光化学作用和光热作用，PPS 表面化学键的断裂更加显著，而断裂的化学键会进一步与空气中的含氧物种发生化学反应，从而导致脉冲紫外激

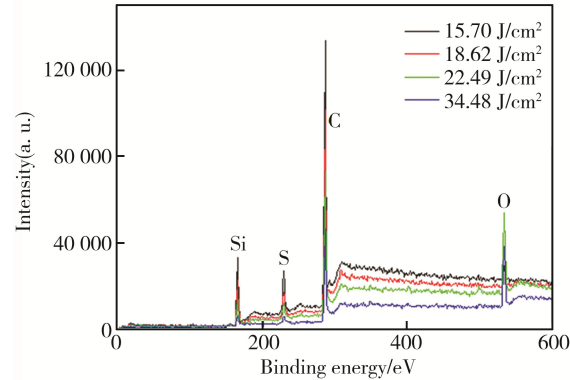


图 6 不同能量密度脉冲红外光纤激光改性后 PPS 表面的 XPS 全谱图  
Fig.6 XPS full spectrum of PPS surfaces modified by pulsed IR laser under different energy density

表5 不同能量密度脉冲红外激光改性后PPS表面各化学元素的相对含量

Tab.5 Relative content of chemical elements on PPS surfaces modified by pulsed IR laser under different energy density from XPS test

Laser fluence/ (J·cm <sup>-2</sup> )	C/at%	O/at%	S/at%	Si/at%	O/C
0	80.62	8.42	7.16	3.81	0.11
15.70	80.20	8.64	7.30	3.86	0.11
18.62	75.32	14.39	6.24	4.05	0.19
22.49	73.12	15.66	7.42	3.80	0.22
34.48	71.77	17.60	6.61	4.02	0.25

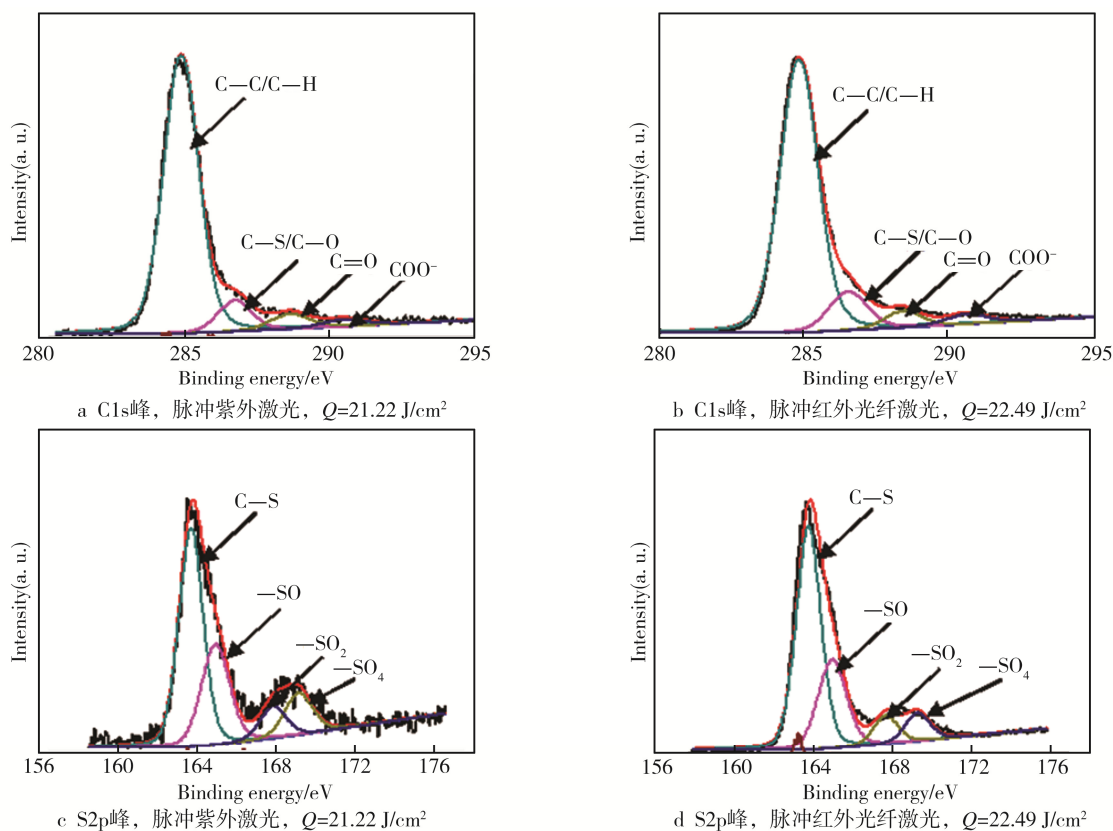


图7 脉冲紫外激光和脉冲红外光纤激光分别改性后PPS表面的C1s峰和S2p峰

Fig.7 C1s and S2p spectra of PPS surfaces modified by pulsed UV laser and pulsed IR optical fiber laser, respectively: a) C1s peak, pulsed UV laser,  $Q=21.22 \text{ J/cm}^2$ ; b) C1s peak, pulsed IR optical fiber laser,  $Q=22.49 \text{ J/cm}^2$ ; c) S2p peak, pulsed UV laser,  $Q=21.22 \text{ J/cm}^2$ ; d) S2p peak, pulsed IR optical fiber laser,  $Q=22.49 \text{ J/cm}^2$

### 3 结论

1) 脉冲紫外激光和脉冲红外光纤激光在一定能量密度下,均能使PPS表面的化学键断裂,如C=O、COO—、—SO、—SO<sub>2</sub>、—SO<sub>4</sub>及C—O等新生成的基团都可以被检测到。

2) 由于两种激光与PPS相互作用方式不同,导致其能量密度对PPS表面化学成分的影响存在差异。当激光能量密度较小时,脉冲紫外激光作用后的PPS表面化学元素相对含量即可发生明显变化,而此时脉冲红外光纤激光作用后的PPS表面化学成分未检测

光作用后的PPS表面C、O元素含量的变化幅度明显高于红外光纤激光作用后的PPS表面<sup>[11-13]</sup>。

为了比较两种激光作用于PPS表面后,PPS分子中化学键断裂生成的自由基与空气含氧物种发生反应生成的基团是否存在差异,分别对两种激光在能量密度大致相同时改性后的PPS表面进行了C1s峰和S2p峰的分峰分析,结果如图7所示。可以看出,两种激光作用后,PPS表面生成的含氧基团并没有明显差别,C=O、COO—、—SO、—SO<sub>2</sub>、—SO<sub>4</sub>等基团均可以被检测到,同时还有可能生成了C—O基团。

到明显变化;当激光能量密度较大时,虽然两种激光作用后的PPS表面均发生了明显变化,且各元素变化趋势大致相同,但脉冲紫外激光作用后的PPS表面C、O元素相对含量的变化幅度明显高于脉冲红外光纤激光作用后的PPS表面。

### 参考文献:

- [1] 张浩,马海燕,胡祖明,等.纤维级聚苯硫醚的研究进展[J].材料导报,2006,20(9):64-67.  
ZHANG Hao, MA Hai-yan, HU Zu-ming, et al. The

- Research and Development of Fiber-grade Polyphenylene Sulfide[J]. *Materials Review*, 2006, 20(9): 64-67.
- [2] 王素焕. 激光表面改性对双酚 A 型聚碳酸酯材料表面性能的影响[D]. 武汉: 华中科技大学, 2014.  
WANG Su-huan. The Effect of Laser Surface Modification on the Surface Properties of Bisphenol a Polycarbonate Materials[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2014.
- [3] 贺湘兵, 于斌, 韩建, 等. 酸碱条件对聚苯硫醚纤维力学性能的影响[J]. *浙江理工大学学报*, 2011, 28(2): 178-181.  
HE Xiang-ping, YU Bin, HAN Jian, et al. The Effect of Acid and Alkali on Mechanical Properties of PPS Fibers[J]. *Journal of Zhejiang Sci-Tech University*, 2011, 28(2): 178-181.
- [4] 林雅莉, 孙元, 邓新华. 磺化反应改善 PPS 非织毡亲水性的研究[J]. *天津工业大学学报*, 2005, 24(2): 58-60.  
LIN Ya-li, SUN Yuan, DENG Xin-hua. Hydrophilic Property of PPS Non-woven Improved by Using Sulfuration [J]. *Journal of Tianjin Polytechnic University*, 2005, 24(2): 58-60.
- [5] SEIDEL C, DAMM C, MUENSTEDT H. Surface Modification of Films of Various High Temperature Resistant Thermoplastics [J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2007, 21(5-6): 423-439.
- [6] ARNOLD N, BITYURIN N, BAUERLE D. Laser-induced Thermal Degradation and Ablation of Polymers: Bulk Model [J]. *Applied Surface Science*, 1999, 138-139: 212-217.
- [7] 马兴孝, 孔繁敖. 激光化学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1990.  
MA Xing-xiao, KONG Fan-ao. *Laser Chemistry*[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 1990.
- [8] RANBY B G, RABEK J F. Photodegradation, Photo-oxidation, and Photostabilization of Polymers[M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 1975.
- [9] TOOSI S F, MORADI S, KAMAL S, et al. Superhydrophobic Laser Ablated PTFE Substrates[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 349: 715-723.
- [10] 王素焕, 刘建国, 吕铭, 等. 脉冲紫外激光改性对聚碳酸酯表面润湿性能的影响[J]. *光电工程*, 2013, 40(7): 77-82.  
WANG Su-huan, LIU Jian-guo, LYU Ming, et al. The Effect of Pulse Ultraviolet Laser Modification on the Surface Wetting Property of Polycarbonate[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2013, 40(7): 77-82.
- [11] DYER P E. Excimer Laser Polymer Ablation: Twenty Years on[J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2003, 77: 167-173.
- [12] MEUNIER T, VILAFRANCA A B, BHARDWAJ R. Fabrication of Microlens Arrays in Polycarbonate with Nanojoule Energy Femtosecond Laser Pulses[J]. *Optics Letters*, 2012, 37(20): 4266-4268.
- [13] WANG Su-huan, LIU Jian-guo, LYU Ming, 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.
- [14] 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): 324-331.
- [15] 唐元鑫. 纤维级聚苯硫醚合成与改性[D]. 天津: 天津工业大学, 2013.  
TANG Yuan-xin. Synthesis and Modification of Fiber-grade Polyphenylene Sulfide [D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2013.
- [16] DU Qi-feng, LIU Jian-guo, GUO Lian-bo, et al. Tailoring the Surface Wettability of Polyimide by UV Laser Direct Texturing in Different Gas Atmospheres [J]. *Materials & Design*, 2016, 104: 134-140.
- [17] 周宇. 纤维级聚苯硫醚合成、表征与性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2011.  
ZHOU Yu. Study on the Synthesis, Characterization and Properties of Fiber-grade Polyphenylene Sulfide [D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2011.
- [18] 段应军. 含硫特种工程塑料的摩擦学性能研究[D]. 上海: 复旦大学, 2009.  
DUAN Ying-jun. The Study of Tribological Properties of Sulfur-containing Special Engineering Plastics [D]. Shanghai: Fudan University, 2009.