

# 皮秒激光制备大面积荷叶结构及其硅橡胶超疏水性压印研究

林 澄 钟敏霖 范培迅 龙江游 龚鼎为 张红军

(清华大学材料学院激光材料加工研究中心先进成形制造教育部重点实验室, 北京 100084)

**摘要** 超疏水自清洁荷叶结构表面有重要应用潜力。运用高功率皮秒激光结合高速扫描振镜,在 H13 模具钢表面高效制备了密排六方点阵微米级凹坑,其中含有丰富的纳米级亚结构,获得了面积为  $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$  的反荷叶结构。将该结构用于超疏水微纳米压印模板,在  $165\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $6\text{ MPa}$ 、大气环境中进行硅橡胶压印,获得大面积微米级突起阵列,表面分布着纳米级亚结构,与荷叶结构十分相似。压印后硅橡胶表面接触角达到  $153.3^\circ$ ,接触角滞后值为  $3.2^\circ$ ,实现了超疏水性。皮秒激光制备的模板能进行连续压印,具有一定的耐久性和连续压印能力。

**关键词** 激光光学;皮秒激光;微纳米复合结构;微纳米压印;硅橡胶;超疏水性

**中图分类号** TN249 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201441.0903007

## Picosecond Laser Fabrication of Large-Area Surface Micro-Nano Lotus-Leaf Structures and Replication of Superhydrophobic Silicone Rubber Surfaces

Lin Cheng Zhong Minlin Fan Peixun Long Jiangyou Gong Dingwei Zhang Hongjun

(Key Laboratory for Advanced Materials Processing, Ministry of Education, Laser Materials Processing Research Centre, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract** The self-cleaning lotus-leaf-like superhydrophobic surfaces are of great importance for various potential applications. Micro craters in hexagonal matrix with nano substructures are effectively fabricated on mold steel (H13) with an area of  $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$  by means of a high-power picosecond laser in cooperated with a high-speed galvo scanner. This kind of micro-nano structured H13 surface is used as a micro-nano imprinting master for replicating superhydrophobic silicone rubber surfaces under  $165\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $6\text{ MPa}$  in ambient air. Micro protuberances decorated by nano substructures, similar to those of lotus leaf, are formed onto the printed surfaces of silicone rubber, transforming the rubber surfaces to be superhydrophobic with a contact angle of  $153.3^\circ$  and a contact angle hysteresis of  $3.2^\circ$ . The picosecond laser fabricated micro-nano template is capable for repeated imprinting with good durability.

**Key words** laser optics; picosecond laser; micro/nano hierarchical structures; micro/nano imprinting; silicone rubber; superhydrophobicity

**OCIS codes** 140.7090; 140.3390; 160.3900; 160.5470

### 1 引 言

荷叶具有“出污泥而不染”的超疏水自清洁功能,20 世纪 70 年代德国波恩大学植物学家 Barthlott 教授仔细观察和研究了这种“荷叶效

应”<sup>[1]</sup>。荷叶表面存在着多重的微米和纳米结构,由平均尺寸约为  $10\text{ }\mu\text{m}$  的微米凸起和直径为  $100\sim 200\text{ nm}$  的纳米级蜡丝构成,这种结构将水与界面的面接触转变为水与微纳米结构凸起的点接触,在微

收稿日期: 2014-03-17; 收到修改稿日期: 2014-04-28

基金项目: 国家自然科学基金重大国际(地区)合作研究项目(51210009)

作者简介: 林 澄(1988—),男,硕士研究生,主要从事激光微纳制造方面的研究。E-mail: hellolincheng@hotmail.com

导师简介: 钟敏霖(1961—),男,教授,博士生导师,主要从事激光成形制造和激光微纳制造等方面的研究。

E-mail: zhml@mail.tsinghua.edu.cn(通信联系人)(中国光学学会会员号: z1009195)

米凸起之间的凹陷处形成了纳米级的空气层,再与低表面能的蜡丝共同作用,使得荷叶表面具有超疏水特性,水滴在荷叶表面的接触角大于  $150^\circ$ ,倾向于形成球状并易于滚动。超疏水表面在国防、工农业生产和人们日常生活中有着重要的应用前景,如风力发电机叶片、天线、门窗防积雪,船、潜艇等外壳减小阻力,石油输送管道内壁、微量注射器针尖防止粘附堵塞,减少损耗,建筑、纺织品、皮革制品防水防污等<sup>[2-3]</sup>。因而,超疏水性表面的人工制备也成为了热门前沿研究领域之一<sup>[4-5]</sup>。超疏水性表面的基本制备思路是在原本疏水的材料表面构筑微纳米结构,或是先在材料表面形成微纳米结构,再用低表面能物质加以修饰。近年来,已发展多种超疏水性金属、非金属表面的物理与化学制备方法<sup>[6-7]</sup>,包括模板法<sup>[8]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[9]</sup>、物理气相沉积<sup>[10]</sup>、化学气相沉积<sup>[11]</sup>、水热法<sup>[12]</sup>、电化学沉积<sup>[13]</sup>、光刻蚀法<sup>[14]</sup>、等离子体刻蚀法<sup>[15]</sup>、激光烧蚀法<sup>[16]</sup>等。

作为一种有别于传统技术的非接触式的加工方法,激光技术在微纳制造领域快速发展,近年来备受国内外关注的超快激光技术,已广泛应用于多种金属、非金属材料的表面改性和研究<sup>[17-19]</sup>。超快激光烧蚀是一种高效可设计的超疏水表面制备方法,是研究热点之一。开始以硅等非金属材料为主<sup>[20-23]</sup>,近期以钢、钛等金属材料为主。2009年,Kietzig等<sup>[24]</sup>报道了用飞秒激光辐照多种钢材及钛合金表面,形成微纳米复合表面结构,吸附了空气中的碳后,原本亲水的金属表面转化为超疏水;Nayak等<sup>[25]</sup>利用飞秒激光辐照钛合金表面,获得了包含微米锥形突起和表面纳米条纹的微纳米结构。飞秒激光作用于金属几乎不产生任何热影响区,能诱导出精细的纳米结构,但往往制备速率很低、制备面积较小。皮秒激光在微纳米结构制备方面的研究越来越多,Jagdheesh等<sup>[26]</sup>使用脉宽为 6.7 ps 的紫外皮秒激光脉冲辐照不锈钢和钛合金,形成了纳米波纹结构,后续表面修饰氟硅烷以降低其自由能,水滴在不锈钢和钛合金表面的接触角分别可提高至  $140^\circ$  左右和  $150^\circ$  以上;Noh等<sup>[27]</sup>使用皮秒激光刻蚀模具钢表面,制备速度约为  $3.6 \text{ mm}^2/\text{h}$ ,获得微纳米复合微观结构并复制到聚二甲基硅氧烷(PDMS)表面,PDMS接触角提高到  $157^\circ$ ;Jiang等<sup>[28]</sup>使用皮秒激光处理钛合金表面,制备速率约为  $75 \text{ mm}^2/\text{h}$ ,经过两次复制将  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  的微纳米复合结构转移到有机物表面。因此,皮秒激光也能有效制备金属表面微纳米结构,加工效率高,操作维护简易,有利

于工业化应用。

超快激光制备的金属表面微纳米结构往往作为模板,用于复制其他自由能较低的材料实现超疏水性,典型材料为高分子有机硅化合物 PDMS<sup>[27-29]</sup>。复制过程是将液态 PDMS 滴注到金属模板上,静置固化或低温(如  $80^\circ\text{C}$ )烘烤固化,不施加外力。金属模板复制 PDMS 主要用于超疏水性测试研究,未见应用案例。

本文采用高平均功率(100 W)皮秒激光配合高速扫描振镜,作用于 H13 模具钢,研究皮秒激光高效大面积烧蚀制备典型荷叶负结构(密集分布的微米级凹坑,间距与荷叶微米凸起相近,在每个凹坑表面有纳米级亚结构)的规律,得到优化的 H13 荷叶微纳米结构;研究这种微纳米结构如何在  $160^\circ\text{C}$  较高温度和 6 MPa 较高压力下压印硅橡胶实现超疏水性。上述温度和压力是硅橡胶固化的标准温度和压力。硅橡胶为高分子有机硅化合物,广泛应用于电缆电网、化工、汽车、医疗器械等工业领域,尤其是硅橡胶复合绝缘子,是输电线路上的主要绝缘设备,从 20 世纪 90 年代起在国内外大量使用<sup>[30]</sup>。硅橡胶绝缘子表面若实现超疏水性能,有利于防尘防污闪应用需求,其他硅橡胶表面粗糙化方法均没有得到很好的超疏水效果<sup>[31-32]</sup>。本文研究高功率超快皮秒激光快速高效制备大面积 H13 荷叶表面微纳米结构并压印硅橡胶实现超疏水性。

## 2 实 验

实验所用激光器为德国 Edgewave 公司生产的皮秒激光器,脉宽为 10 ps,波长为 1064 nm,重复频率最高达 2 MHz,最高平均功率为 100 W。激光光路由皮秒激光器、 $3 \times$  扩束镜、抬高反射镜组、扫描振镜(Scanlab HurrySCANII 14)和工作台所组成。实验材料为 H13 模具钢,经标准热处理,表面经超精车床加工成镜面并超声清洗后置于工作台上。通过扫描振镜后的激光束经焦距为 100 mm 的  $f-\theta$  场镜聚焦于试件表面,焦斑直径为  $30 \mu\text{m}$ 。扫描振镜经过计算机控制软件可加工任意设计图案,本实验采用面积为  $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$  的密排六方点阵,相邻点之间的间距可根据具体设计需要进行设定。

如图 1 所示,皮秒激光刻蚀制备 H13 荷叶微纳米结构后,经过超声清洗,无需任何后续化学处理,无需涂抹脱模剂,直接应用于硫化硅橡胶的平板模压硫化处理过程。实验所用硅橡胶材料为清华大学高电压实验室所提供。平板模压装置升温至  $165^\circ\text{C}$

并预热一段时间后,将模板和原胶重叠放入,启动装置并合平板,施加以 6 MPa 的压力,保温保压

10 min后,释放压力并开启平板,将硅橡胶剥离模板,用于分析测试。

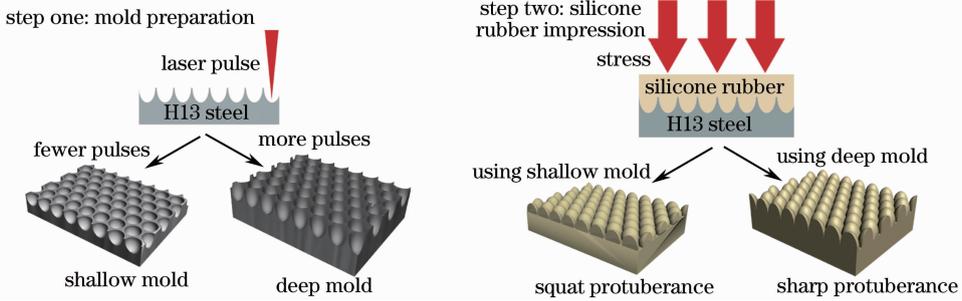


图 1 实验原理图

Fig.1 Schematic illustration of the process steps

用 LEO-1530 和 TESCAN MIRA3 扫描电子显微镜 (SEM) 以及 Keyence-VHF-500 数码三维显微镜分析 H13 和压印后硅橡胶的表面微纳米结构,用 DataphysicsOCA15pro 接触角测量系统测试压印硅橡胶的水滴接触角,每个硅橡胶样品测试 5 个点,每个点至少测 3 次,取平均值获得静态接触角,并运用增减液滴体积法测量接触角滞后值。

### 3 结果与讨论

高功率皮秒激光与金属材料相互作用时,可通过调节激光参数如单脉冲能量、脉宽、重复频率、波长、平均功率和光斑大小等,实现不同的加工机理和加工结果。当激光的波长和脉宽固定时,单点输入能量密度由平均功率和光斑大小决定,单点输入脉冲数目由重复频率和单点加工时间决定。超快激光与金属材料作用时存在一个阈值能量密度,当激光工艺参数所对应的能量密度稍高于阈值能量密度时,往往经过多次激光脉冲的重复作用诱导出纳米

波纹结构;当实际激光能量密度远高于阈值密度时,往往经过典型的烧蚀机制刻蚀出凹坑结构<sup>[33-35]</sup>。

采用定点激光脉冲作用于 H13 模具钢表面,当输入激光能量密度为  $0.5 \text{ J/cm}^2$ 、单点输入脉冲数为 700 时,在 H13 表面形成纳米波纹结构,如图 2 (a)所示。纳米波纹长度约为  $10\sim 20 \mu\text{m}$ 、宽度约为  $200\sim 550 \text{ nm}$ 、周期约为  $700 \text{ nm}$ 。当激光能量密度增加至  $2 \text{ J/cm}^2$ 、激光脉冲数为 100 时,表面经烧蚀原理形成微米级凹坑,凹坑直径约为  $20 \mu\text{m}$ ,凹坑底部存在纳米级亚结构,如图 2(b)所示。随着激光脉冲数由 100 增加到 300 再到 500 时,凹坑的深度逐渐增加,凹坑内亚结构变得粗化并复杂,包括内壁环形分布的纳米条纹和底部纳米突触及颗粒,分别如图 2(c)、(d)所示。由于脉冲激光能量呈高斯分布,光斑中心能量较强而外围能量较弱,可以认为,凹坑内壁相对精细的纳米条纹为低能量密度激光诱导形成的波纹结构,底部较为粗大的复杂纳米结构为高能量密度激光烧蚀造成。

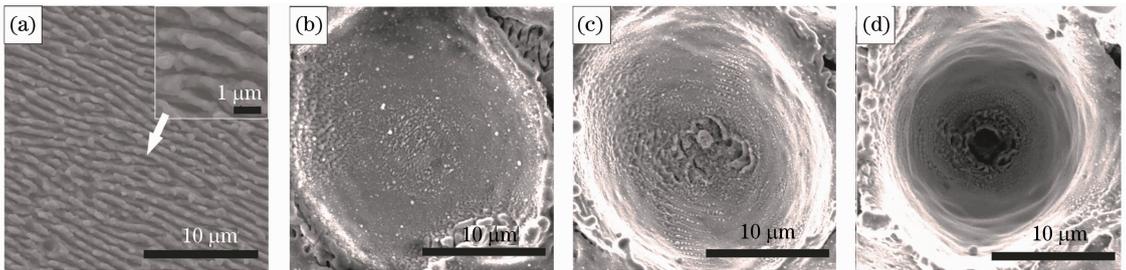


图 2 不同激光参数作用得到的 H13 表面单点微纳米结构电镜照片。(a) 能量密度为  $0.5 \text{ J/cm}^2$ ,单点输入脉冲数为 700; (b) 能量密度为  $2 \text{ J/cm}^2$ ,单点输入脉冲数为 100; (c) 能量密度为  $2 \text{ J/cm}^2$ ,单点输入脉冲数为 300; (d) 能量密度为  $2 \text{ J/cm}^2$ ,单点输入脉冲数为 500

Fig.2 Scanning electron microscope (SEM) images of one single spot on H13 surfaces fabricated by picosecond laser ablation. (a) Laser fluence:  $0.5 \text{ J/cm}^2$ , number of pulses: 700; (b) laser fluence:  $2 \text{ J/cm}^2$ , number of pulses: 100; (c) laser fluence:  $2 \text{ J/cm}^2$ , number of pulses: 300; (d) laser fluence:  $2 \text{ J/cm}^2$ , number of pulses: 500

荷叶结构是由一定规则分布的大量微米凸起结构和其上的纳米结构构成。采用密排六方点阵凹坑结构,相邻点之间的间距与荷叶基本结构一致,由扫描振镜经过计算机控制软件控制皮秒激光扫描实现。单点的脉冲激光能量密度和脉冲数参照图 2 的实验结果。当激光能量密度为  $2 \text{ J/cm}^2$ 、单点激光脉冲数分别为 100、200、400 和 500 时,经振镜扫描获得大面积六方点阵凹坑结构如图 3 所示。凹坑结构规则、分布均匀,与设计的密排六方点阵结构一致;每个微米级凹坑内部均存在纳米级亚结构;类似地,在相同激光能量密度情况下,随单点脉冲数的增

加,每个凹坑的深度加深。图 4(a)、(b)分别为激光脉冲数为 300 时所制得的微纳米结构的微观形貌和三维形貌,测得微米级凹坑直径约为  $20\sim 23 \mu\text{m}$ ,间距约为  $24 \mu\text{m}$ ,深度约为  $10\sim 13 \mu\text{m}$ ,与荷叶的微米级结构十分类似。图 4(c)为激光脉冲数进一步增加到 700 时的微纳米结构的倾斜角度电镜形貌,凹坑深度进一步明显增加,达到约  $18 \mu\text{m}$ ,同时凹坑底部的亚结构和凹坑周围的纳米突触及颗粒物也清晰可见。已有研究表明,相比于单纯的微米结构或者纳米结构,微纳米复合结构对于获得超疏水表面至关重要<sup>[36-37]</sup>。

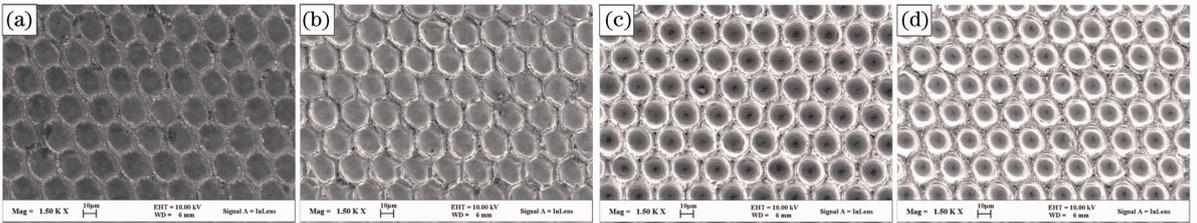


图 3 改变输入脉冲数目得到的不同模板表面的电镜照片,能量密度为  $2 \text{ J/cm}^2$ 。(a) 脉冲数为 100; (b) 脉冲数为 200; (c) 脉冲数为 400; (d) 脉冲数为 500

Fig. 3 SEM images of mold surfaces fabricated by the fluence of  $2 \text{ J/cm}^2$  with different numbers of pulses. (a) 100; (b) 200; (c) 400; (d) 500

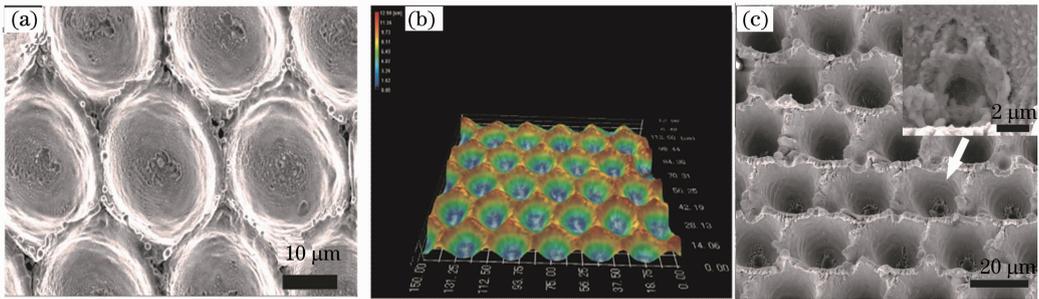


图 4 H13 模板形貌。(a) 脉冲数为 300 时所得模板表面的电镜照片; (b) 脉冲数为 300 时所得模板表面的三维显微镜照片; (c) 脉冲数为 700 时所得模板表面的倾斜角度电镜照片

Fig. 4 Morphology of H13 mold surfaces. (a) SEM image of mold surface fabricated by 300 pulses; (b) three-dimensional (3D) microscopic image of Fig. 4(a) surface; (c) tilted SEM image of mold surface fabricated by 700 pulses

采用的高平均功率皮秒激光配合高速扫描振镜显示了很强的微纳米结构制备能力,除能获得可设计的微米结构并诱导纳米结构外,其制备面积和制备速率均大幅度增加,有效微米凹坑点阵面积为  $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ ,加工速度为  $125 \text{ mm}^2/\text{h}$ ,显著高于飞秒激光的制备效率。

在获得大面积 H13 模具钢荷叶负微纳米结构的基础上,进一步将其作为模板进行硅橡胶微纳米压印实验,以验证压印复制仿生荷叶结构的可行性。压印实验严格按照工业常用的硅橡胶高温平板模压硫化标准执行,压印温度为  $165 \text{ }^\circ\text{C}$ ,压力为  $6 \text{ MPa}$ 。在硅橡胶高温硫化过程中,预热温度使原胶软化,施加高

压使其与模板充分接触并嵌入微纳米结构中。硫化后橡胶成形,强度提高,将其从模板表面剥离,获得复制的微纳米表面。整个过程包括预热、硫化、剥离仅需不到 30 min。图 5(a)展示硅橡胶与模板分离后的局部形貌,可见经微纳米压印后,硅橡胶表面形成了与模板完全对应的密排六方点阵凸起结构。取单个凸起倾斜倒置[图 5(b)],与所用模板的单个凹坑[图 5(c)]对比,发现不仅微米级结构非常逼真,原凹坑底部的亚结构和四周的纳米级突触及颗粒物也能很好地复制到硅橡胶表面,显示了非常好的微纳米复制性能。经过上述微纳米压印后,硅橡胶表面形成了与自然界荷叶结构非常相近的微纳米结构。

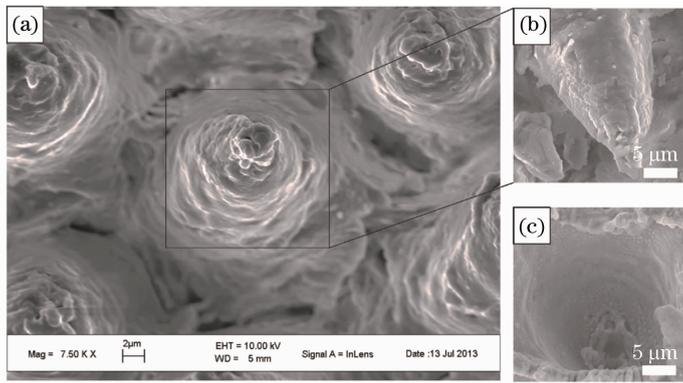


图 5 压印复制得到的硅橡胶及模板(脉冲数为 700)。(a) 仿生荷叶结构的硅橡胶表面电镜照片;

(b) 单个凸起的倾斜角度电镜照片; (c) 所用模板上单个凹坑的倾斜角度电镜照片

Fig. 5 Silicone rubber surface. (a) After replication with a detail view of one single protuberance; (b) tilted and placed upside down, comparing with one single crater; (c) on the corresponding mold surface fabricated by 700 pulses

大面积硅橡胶表面仿荷叶微纳米结构如图 6 所示, 两种不同类型的微纳米结构, 源于所用模板的差异。采用不同的皮秒激光脉冲数(分别为 490 和 700)制备的 H13 模板, 除了凹坑深度不同外, 其凹坑形状也有所不同。经硅橡胶微纳米压印后, 采用 490 个激光脉冲数制备模板复制得到的硅橡胶表面分布着矮胖的鼓包式凸起结构, 如图 6(a) 所示; 采

用 700 个激光脉冲数制备模板复制得到的硅橡胶表面分布着瘦高的钉锥式凸起结构, 如图 6(b) 所示。所用的硅橡胶微纳米压印硫化过程实现了大面积表面仿荷叶微纳米结构, 微纳米结构规则排列, 精细完整, 微纳米结构及参数可控, 无需多余步骤或后续处理, 有良好的应用潜力。

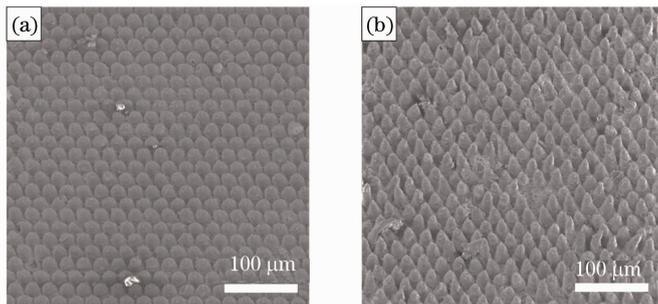


图 6 压印复制得到的硅橡胶表面大面积的突起结构。(a) 鼓包式突起, 所用模具为脉冲数为 490 的工艺制备;

(b) 钉锥式突起, 所用模具为脉冲数为 700 的工艺制备

Fig. 6 SEM images of the morphology of imprinted silicone rubber surfaces. (a) Squat bump-like protuberances corresponding to the mold fabricated by 490 pulses; (b) sharp nail-like protuberances corresponding to the mold fabricated by 700 pulses

对微纳米压印制备的硅橡胶样品表面进行了疏水性测试。由于在一定激光能量密度下, 不同的脉冲数所得模板中微纳米凹坑的尺寸不同, 压印所得的硅橡胶微纳米结构也不同, 从而表现出不同的疏水性能。图 7 为压印后硅橡胶样品所测得的接触角与其模板所用的激光脉冲数的对应关系。平整的硅橡胶本身与水的接触角约  $117^\circ$ , 如图 7(a) 所示, 具备一定的疏水性。通过模板复制得到表面微纳米凸起结构后, 接触角大幅度提升, 甚至达到超疏水水平。当激光脉冲数为 490 时[图 7(b)], 所制模板压印后硅橡胶的接触角平均值为  $146.1^\circ$ , 接触角滞后约为  $15.5^\circ$ , 没有达到超疏水性, 此时水珠凝滞比较

明显。当激光脉冲数达到 700 时[图 7(c)], 所制模板压印后硅橡胶的接触角平均值为  $153.3^\circ$ , 水滴在其表面形成球形, 轻微抖动, 水珠便会迅速滚走, 测得其接触角滞后约为  $3.2^\circ$ , 达到良好超疏水性能。对于同种材料而言, 这种现象的区别, 本质上是由微观结构的差异造成的。考虑材料表面的粗糙度对接触角的影响时, 常用 Wenzel 方程和 Cassie-Baxter 方程建立模型并解释相关现象。Wenzel<sup>[38]</sup> 认为液体会将材料表面的粗糙结构处填满, 粗糙度的增加使得疏水材料的接触角提高, 然而液体与材料表面的接触面积大, 倾向于凝滞。Cassie 等<sup>[39]</sup> 则认为可能有部分空气残留在凹陷部位, 并且形成三相复合

界面,液体不能完全浸润材料表面,在提高接触角的同时,液体倾向于形成水珠滚走。从实验结果来看,具有矮胖鼓包式微观结构的硅橡胶表面符合Wenzel模型,更倾向于被液体填满,造成水珠难以滚动甚至粘滞在表面上;具有瘦高钉锥式微观结构的硅橡胶表面复合Cassie-Baxter模型,更有利于

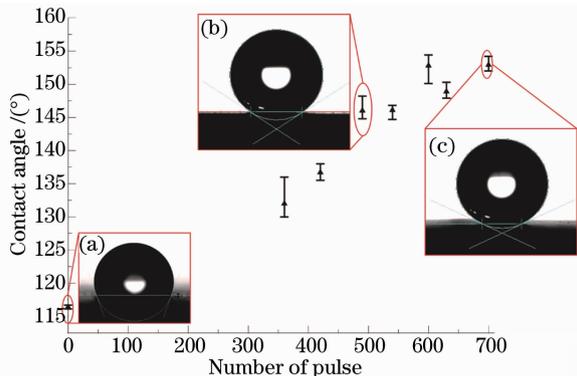


图 7 硅橡胶表面的接触角与压印所用模板的加工脉冲数之间的关系

Fig. 7 Relationship between water contact angle on silicone rubber surface and number of pulse used to fabricate the corresponding mold

“架起”水珠,使其容易脱离表面,轻易滚走。将图 7 (c) 的实验结果代入 Cassie-Baxter 方程,计算得出固体所占复合界面的面积比例约为 19.5%,因此有高达 80% 的区域形成空气膜,导致了超疏水性。

上述研究结果表明,通过优化皮秒激光参数,H13 模具钢仿荷叶结构微纳米凹坑模板可在硅橡胶上压印制备大面积的超疏水性表面,证实皮秒激光制备的荷叶结构金属模板在实现超疏水性表面的高效制备方面具有良好实用价值。

对皮秒激光制备的微纳米结构模板的耐久性也进行了研究。采用激光脉冲数为 630 的工艺制备的 H13 微纳米压印模板,进行连续压印实验,前次压印使用的模板脱离硅橡胶后立刻用于再次压印,连续压印 3 次后分别获得的硅橡胶样品表面形貌如图 8(a),(b) 所示,接触角测试结果差值为 1.4°,基本上在测试误差范围内,说明多次压印具有稳定性。将同一块模板放置 5 个月后再用于压印,所制得的硅橡胶样品表面接触角为 146.1°,说明模板具有耐久性,证实皮秒激光制备的模具钢微纳米压印模板在使用过程中具有一定的连续工作能力和一定的耐用性。

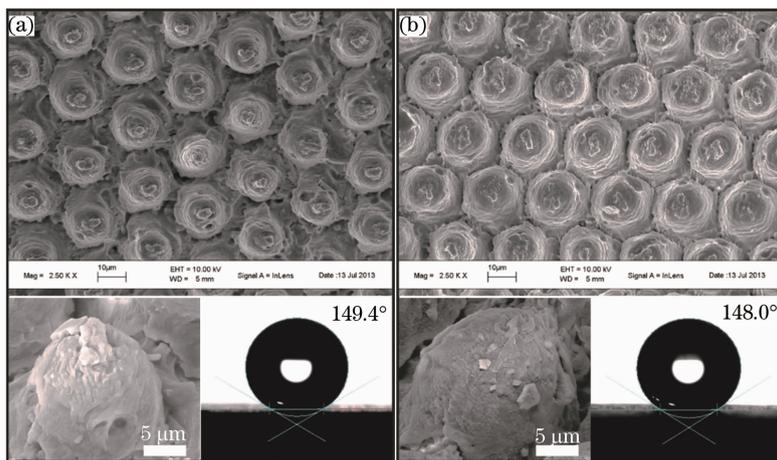


图 8 连续压印所得硅橡胶样品表面的 SEM 照片,包括单个凸起倾斜角度的 SEM 照片及其接触角测量图片。

(a)、(b) 两图使用了相同模板,由脉冲数为 630 的激光刻蚀制备

Fig. 8 Silicone rubber surfaces (a) and (b) by repeated replication procedure using the same mold fabricated by 630 pulses, with detail views of protuberances and optical images of droplets

## 4 结 论

1) 基于高功率皮秒激光与金属材料的相互作用,运用高速扫描振镜,优化工艺参数下在 H13 模具钢表面高效制备了面积为 25 mm × 25 mm 的六方点阵微米级凹坑列阵结构,每个凹坑底部存在亚结构、凹坑周围存在纳米突触及颗粒物。

2) 将上述 H13 表面仿荷叶微纳米结构作为压印模板,用工业标准硅橡胶高温平板模压硫化设备,在 165 °C、6 MPa、大气环境中进行微纳米压印,实现了大面积微纳米结构硅橡胶的制备,硅橡胶表面为整齐规则的微米突起,上方分布着大量的纳米波纹,与荷叶结构类似。

3) 用激光能量密度为 2 J/cm<sup>2</sup>、单点激光脉冲

数为 700 的参数得到的 H13 大面积微米凹坑结构压印的硅橡胶表面,接触角达到  $153.3^\circ$ ,接触角滞后值为  $3.2^\circ$ ,实现超疏水性。皮秒激光制备的模板连续压印和放置 5 个月后再压印,所制得的硅橡胶样品表面接触角无明显变化,有良好的耐久性和连续压印能力。

## 参 考 文 献

- W Barthlott, C Neinhuis. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202(1): 1-8.
- Jiang Lei. Nanostructured materials with superhydrophobic surfaces—from nature to biomimesis[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2003, 22(12): 1258-1264.  
江雷. 从自然到仿生的超疏水纳米界面材料[J]. *化工进展*, 2003, 22(12): 1258-1264.
- Tang Yong, Zhou Ming, Han Zhiwu, *et al.*. Recent research on manufacturing technologies of functional surface structure[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2010, 46(23): 93-105.  
汤勇, 周明, 韩志武, 等. 表面功能结构制造研究进展[J]. *机械工程学报*, 2010, 46(23): 93-105.
- P Roach, N J Shirtcliffe, M I Newton. Progress in superhydrophobic surface development[J]. *Soft Matter*, 2008, 4(2): 224-240.
- Y Y Yan, N Gao, W Barthlott. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces[J]. *Adv Colloid Interfac*, 2011, 169(2): 80-105.
- Xu Wenji, Song Jinlong, Sun Jing, *et al.*. Progress in fabrication and application of superhydrophobic surfaces on metal substrates[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2011, (5): 93-98.  
徐文骥, 宋金龙, 孙晶, 等. 金属基体超疏水表面制备及应用的研究进展[J]. *材料工程*, 2011, (5): 93-98.
- Xu Xianfeng, Liu Shuo, Hong Longlong. Preparation and developments of non-metal superhydrophobic materials[J]. *China Plastics*, 2013, 27(5): 12-18.  
徐先锋, 刘烁, 洪龙. 非金属超疏水材料的制备方法及其研究进展[J]. *中国塑料*, 2013, 27(5): 12-18.
- Zhou Ming, Zheng Aoran, Yang Jiahong. Superhydrophobic surfaces fabricated by replica molding and its applications[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2007, 23(8): 1296-1300.  
周明, 郑傲然, 杨加宏. 复制模塑法制备超疏水表面及其应用[J]. *物理化学学报*, 2007, 23(8): 1296-1300.
- M Manca, A Cannavale, L De Marco, *et al.*. Durable superhydrophobic and antireflective surfaces by trimethylsilylated silica nanoparticles-based sol-gel processing[J]. *Langmuir*, 2009, 25(11): 6357-6362.
- H Tavana, A Amirfazli, A W Neumann. Fabrication of superhydrophobic surfaces of n-hexatriacontane[J]. *Langmuir*, 2006, 22(13): 5556-5559.
- H Li, X Wang, Y Song, *et al.*. Super-amphiphobic aligned carbon nanotube films[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2001, 40(9): 1743-1746.
- F Shi, X Chen, L Wang, *et al.*. Roselike microstructures formed by direct *in situ* hydrothermal synthesis: From superhydrophilicity to superhydrophobicity[J]. *Chem Mater*, 2005, 17(24): 6177-6180.
- N J Shirtcliffe, G McHale, M I Newton, *et al.*. Wetting and wetting transitions on copper-based super-hydrophobic surfaces[J]. *Langmuir*, 2005, 21(3): 937-943.
- K Y Yeh, L J Chen, J Y Chang. Contact angle hysteresis on regular pillar-like hydrophobic surfaces[J]. *Langmuir*, 2008, 24(1): 245-251.
- E Gogolides, M Vlachopoulou, K Tsougeni, *et al.*. Micro and nano structuring and texturing of polymers using plasma processes. Potential manufacturing applications[J]. *International Journal of Nanomanufacturing*, 2010, 6(1-4): 152-163.
- Liu Ying, Jiang Yijian. Super-hydrophobic surface of poly(vinylidene fluoride) film fast fabricated by KrF excimer laser irradiation[J]. *Chinese J Lasers*, 2011, 38(1): 0106002.  
刘莹, 蒋毅坚. 准分子激光快速制备超疏水性聚偏氟乙烯材料[J]. *中国激光*, 2011, 38(1): 0106002.
- Wen Ya, Peng Yan, Zhang Dongsheng, *et al.*. Effect of pulse energy of femtosecond laser on the formation of spikes on the silicon surface in the ambient gas of SF<sub>6</sub>[J]. *Chinese J Lasers*, 2012, 39(4): 0406001.  
温雅, 彭滢, 张冬生, 等. 飞秒激光脉冲能量对 SF<sub>6</sub> 气体环境下硅表面尖峰结构形成的影响[J]. *中国激光*, 2012, 39(4): 0406001.
- Yang Huan, Huang Shan, Duan Jun, *et al.*. Contrastive study on laser ablation of single-crystal silicon by 1030 nm femtosecond laser and 355 nm nanosecond laser[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(1): 0103003.  
杨煊, 黄珊, 段军, 等. 飞秒与纳秒激光刻蚀单晶硅对比研究[J]. *中国激光*, 2013, 40(1): 0103003.
- Wu Bo, Zhou Ming, Li Baojia, *et al.*. Fabrication of light trapping microstructures on stainless steel surface by nanosecond laser[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(9): 0903002.  
吴勃, 周明, 李保家, 等. 不锈钢表面陷光微构造的纳秒激光制备[J]. *中国激光*, 2013, 40(9): 0903002.
- T Baldacchini, J E Carey, M Zhou, *et al.*. Superhydrophobic surfaces prepared by microstructuring of silicon using a femtosecond laser[J]. *Langmuir*, 2006, 22(11): 4917-4919.
- V Zorba, E Stratakis, M Barberoglou, *et al.*. Biomimetic artificial surfaces quantitatively reproduce the water repellency of a lotus leaf[J]. *Adv Mater*, 2008, 20(21): 4049-4054.
- J Yong, Q Yang, F Chen, *et al.*. Stable superhydrophobic surface with hierarchical mesh-porous structure fabricated by a femtosecond laser[J]. *Appl Phys A*, 2013, 111(1): 243-249.
- Gao Shengmiao, Han Peigao, Yan Kezhu. Research progress of femtosecond laser fabricating silicon-based micro/nano structure[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, 50(11): 110002.  
高胜淼, 韩培高, 闫珂柱. 飞秒激光对硅表面微构造的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2013, 50(11): 110002.
- A M Kietzig, S G Hatzikiriakos, P Englezos. Patterned superhydrophobic metallic surfaces[J]. *Langmuir*, 2009, 25(8): 4821-4827.
- B K Nayak, M C Gupta, K W Kolasinski. Formation of nano-textured conical microstructures in titanium metal surface by femtosecond laser irradiation[J]. *Appl Phys A*, 2008, 90(3): 399-402.
- R Jagdheesh, B Pathiraj, E Karatay, *et al.*. Laser-induced nanoscale superhydrophobic structures on metal surfaces[J]. *Langmuir*, 2011, 27(13): 8464-8469.
- J Noh, J H Lee, S Na, *et al.*. Fabrication of hierarchically micro- and nano-structured mold surfaces using laser ablation for mass production of superhydrophobic surfaces[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2010, 49(10R): 106502.
- T Jiang, J Koch, C Unger, *et al.*. Ultrashort picosecond laser processing of micro-molds for fabricating plastic parts with superhydrophobic surfaces[J]. *Appl Phys A*, 2012, 108(4): 863-869.
- B K Nayak, P O Caffrey, C R Speck, *et al.*. Superhydrophobic surfaces by replication of micro/nano-structures fabricated by ultrafast-laser-microtexturing[J]. *Appl Surf Sci*, 2013, 266: 27-32.

- 30 X Liang, S Wang, J Fan, *et al.*. Development of composite insulators in China[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1999, 6(5): 586–594.
- 31 Li Tuo, Yang Jinxin, Wen Xiufang, *et al.*. Preparation and properties of RTV superhydrophobic surface as a antiflashover coating[J]. Silicone Material, 2008, 22(5): 290–295.  
李 拓, 杨金鑫, 文秀芳, 等. 硅橡胶超疏水涂料的制备及其防闪络性能[J]. 有机硅材料, 2008, 22(5): 290–295.
- 32 Zhou Rui, Jin Haiyun, Gao Naikui, *et al.*. Influence of surface roughness on superhydrophobicity of silicone rubber surface[J]. China Surface Engineering, 2009, 22(6): 30–35.  
周 蕊, 金海云, 高乃奎, 等. 表面粗糙度对硅橡胶材料表面超疏水性的影响[J]. 中国表面工程, 2009, 22(6): 30–35.
- 33 A Y Vorobyev, C Guo. Femtosecond laser nanostructuring of metals[J]. Opt Express, 2006, 14(6): 2164–2169.
- 34 K H Leitz, B Redlingshöfer, Y Reg, *et al.*. Metal ablation with short and ultrashort laser pulses[J]. Physics Procedia, 2011, 12(3): 230–238.
- 35 Y Reg, C Kägeler, M Schmidt. Experimental studies on effects at micro-structuring of highly reflecting metals using nano-and picosecond-lasers[J]. Physics Procedia, 2010, 5(8): 245–253.
- 36 N A Patankar. Mimicking the lotus effect: Influence of double roughness structures and slender pillars[J]. Langmuir, 2004, 20(19): 8209–8213.
- 37 C W Extrand. Modeling of ultralyophobicity: Suspension of liquid drops by a single asperity[J]. Langmuir, 2005, 21(23): 10370–10374.
- 38 R N Wenzel. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. Ind Eng Chem Research, 1936, 28(8): 988–994.
- 39 A B D Cassie, S Baxter. Wettability of porous surfaces[J]. Trans Faraday Soc, 1944, 40: 546–551.

栏目编辑:张浩佳