

飞秒激光刻蚀硅橡胶超疏水表面老化特征的研究

陈列¹, 聂琦璐¹, 郭飞¹, 胡涛², 汪于涛³, 刘顿^{1*}¹湖北工业大学机械工程学院, 湖北 武汉 430068;²湖北工业大学材料与化学工程学院, 湖北 武汉 430068;³上海市激光技术研究所上海市激光束精细加工重点实验室, 上海 200233

摘要 由于长期暴露在阳光、雨水、高低温等自然环境下, 硅橡胶复合绝缘子的使用性能和工作寿命会下降, 严重威胁了输电线路的安全稳定运行。因此, 提高硅橡胶的耐老化性对于加强户外硅橡胶复合绝缘子的可靠性和延长使用寿命具有重要意义。飞秒脉冲激光能够在硅橡胶表面制备出稳定的超疏水状态, 为了进一步研究该表面的耐老化性能, 使用氙灯老化试验箱对样品进行 700 h 的加速老化实验。结果表明, 超疏水表面的接触角从 163° 下降到 150° 左右, 表明超疏水硅橡胶具有优异的耐老化性能。检测结果表明硅橡胶表面在老化过程中所产生的亲水性羟基是导致其表面疏水性下降的主要原因。进一步采用一种简单有效的热处理方法使其疏水性快速得到恢复。在 200 °C 的加热环境中可以使老化后的样品表面接触角从 150° 恢复到 163° 左右, 同时表面滚动角恢复到 3° 左右。该研究结果为增强硅橡胶在工作环境中的使用性能提供了理论指导, 并在延长硅橡胶的使用寿命方面提供了一种新的手段。

关键词 激光技术; 飞秒脉冲激光; 硅橡胶; 超疏水表面; 老化特征; 热处理

中图分类号 TN249

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL202249.1002606

1 引言

近年来, 超疏水表面在抗结冰、自清洁、油水分离、防腐蚀等^[1-4]方面具有优异的效果, 设计和制造超疏水表面能显著提高基材表面的使用性能。硅橡胶因其具有优良的电气绝缘性、疏水性等性能而被广泛应用于配电领域的绝缘体中^[5-7]。然而, 在实际环境中, 复合绝缘子会长期暴露在太阳光和雨水等环境中, 特别是在高海拔地区^[8], 在多重环境因素的影响下, 其使用功能逐渐下降, 甚至会造成灾难性故障, 因此急需一种提高复合绝缘子表面性能和延长使用寿命的方法。目前, 激光加工技术可用于提高材料的表面性能^[9-15], 特别是增强表面的疏水性。但当硅橡胶作为户外绝缘体时, 仍然会受到一系列自然因素的干扰和影响, 这将显著影响其疏水性的稳定性。因此提高硅橡胶的疏水性能对于提高户外复合绝缘子的使用性能和延长工作寿命具有重要

意义。

当前已有许多研究者对硅橡胶在不同环境下的老化状态进行了研究。Jiang 等^[16]采用三维光热辐射法来测定自然环境下老化硅橡胶的热吸收性能, 发现利用热吸收性能可评价硅橡胶复合绝缘子的老化程度。Gao 等^[17]研究了液体浸渍和后续干燥对硅橡胶表面性能的影响, 研究结果有助于更好地了解环境应力和电应力对其表面性能的影响。Chang 等^[18]研究了不同硬度的硅橡胶在干燥和潮湿空气中的老化现象, 结果表明, 硅橡胶的老化主要是连接聚硅氧烷骨架的交联单元和硅原子上的甲基的化学分解引起的。这些研究对于揭示老化后硅橡胶表面的浸润性变化机理具有重要的指导意义。

目前, 研究人员通过飞秒激光对聚二甲基硅氧烷(PDMS)表面进行刻蚀, 发现可以提高其疏水性。Yong 等^[19]采用一步飞秒激光烧蚀法, 在聚二甲基硅氧烷表面构建了微/纳米级的分层粗糙结构, 制备

收稿日期: 2021-12-01; 修回日期: 2021-12-31; 录用日期: 2022-01-14

基金项目: 上海市科学技术委员会科研项目(19511130400)

通信作者: *dun.liu@hbut.edu.cn

出了可以在空气中表现出超疏水性、在水中表现出超亲气性的表面。Fang 等^[20]利用选择性飞秒激光烧蚀法制备了微槽阵列结构的聚二甲基硅氧烷表面,实现了三向各向异性滑动超疏水性。Sarbadra 等^[21]利用高速飞秒激光脉冲在金属表面构建出表面结构,并将其转移到聚二甲基硅氧烷上,成功地制备出了水接触角超过 150° 、滚转角小于 5° 的超疏水表面。在之前的研究中,本课题组采用飞秒激光刻蚀加工硅橡胶表面,观察了硅橡胶表面疏水性的损失和恢复现象^[22],研究了硅橡胶表面润湿性的转换机理,结果表明,其表面浸润性的变化是其表面化学基团的变化、表面粗糙度的增加、低分子量循环和/或线性硅氧烷低聚物的迁移共同引起的。此外,虽然已有研究对纳秒激光制备的超疏水硅橡胶表面的老化特征和机理进行了分析^[23],但飞秒激光刻蚀加工对硅橡胶表面浸润性转变的影响机理具有明显差异,因此须进一步针对飞秒激光处理后的超疏水硅橡胶表面进行老化研究。本文重点研究了飞秒激光加工后的超疏水硅橡胶表面疏水性的稳定性,并采用分析技术探测了试样表面的物理、化学变化,深入研究了超疏水硅橡胶表面的老化现象。在此实验结果的基础上,进一步探究了高温下老化样品浸润性的恢复现象与机理。研究结果对于制备具有抗老化性能的硅橡胶表面具有良好的指导意义,并且提供

了一种能够使老化表面疏水性得到快速提高的简单有效的热处理方法。

2 飞秒激光刻蚀硅橡胶表面的浸润性状态

2.1 飞秒激光刻蚀硅橡胶表面的实验方法

本实验使用的材料是用于户外电路运输的厚度为 1 mm 的硅橡胶绝缘子片 (PURESHI GJB-12514),将其切成面积为 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的样块。在激光加工前,将样块放入超声波浴中清洗 15 min,然后放置在自然环境中干燥。采用波长为 1030 nm、脉冲宽度为 480 fs 的飞秒激光器对样品表面进行刻蚀处理,图 1 给出了飞秒激光加工系统图。实验中采用的半波片为电动旋转半波片,可以调整 o 光和 e 光之间相位差,同时也能提高光斑的均匀性,从而使激光更为均匀地加工硅橡胶表面。光束通过反射镜 M1 和 M2 进入振镜,以实现激光束对试样表面的扫描刻蚀。在加工硅橡胶表面时,采用的激光束的标称焦点直径为 $20\text{ }\mu\text{m}$,激光脉宽为 480 fs,光斑重叠率为 70%,激光重复频率为 25 kHz,控制扫描速度为 147 mm/s。采用的激光功率分别为 0.196, 0.392, 0.784 W,对应的激光能量密度分别为 $2.5, 5.0, 10.0\text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。激光加工后,使用鼓风机除去样品表面产生的灰尘和细小颗粒。

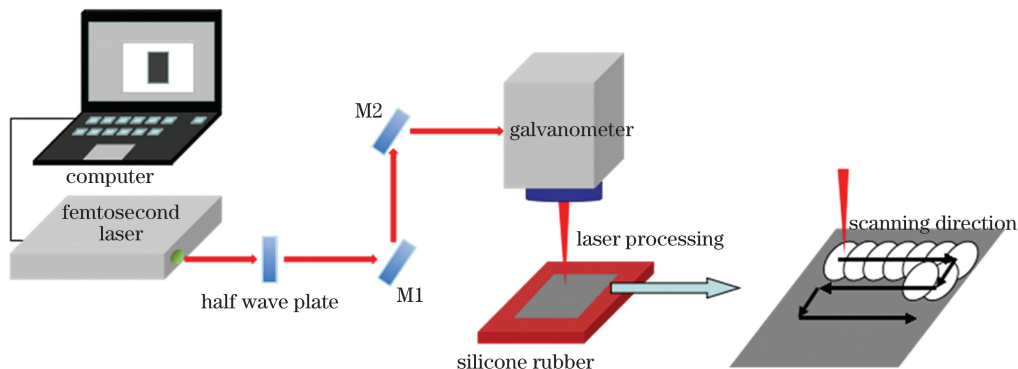


图 1 飞秒激光加工系统图

Fig. 1 Schematic of femtosecond laser processing system

2.2 飞秒激光刻蚀硅橡胶表面的浸润性

在之前研究中^[22]发现,当采用大于 $2.5\text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的能量密度处理硅橡胶表面时,表面转变为超疏水状态,此时样品表面会迅速分解为细小乳突,形成稳定而均匀的微纳复合分层结构。而当飞秒激光刻蚀硅橡胶的能量密度大于 $15.0\text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,加工过程中产生的小颗粒物粘附在硅橡胶表面上,不仅去除困难,而且会对测量结果造成影响,因此选用激光能量密度范围为 $2.5\sim 10.0\text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 进行实验,

图 2 显示了飞秒激光处理硅橡胶前后表面的微观形貌图。

飞秒激光加工后,样品表面接触角(CA)会由约 115° 转变至 163° 左右,滚动角(RA)由原始表面的无法滚动下降至 5° 以内,如图 3 所示。表明该方法可以极大地改善硅橡胶表面的疏水性,获得稳定优异的超疏水表面。基于此,本文进一步研究 $2.5\sim 10.0\text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 能量密度的激光处理的超疏水硅橡胶表面的老化特征及机理。

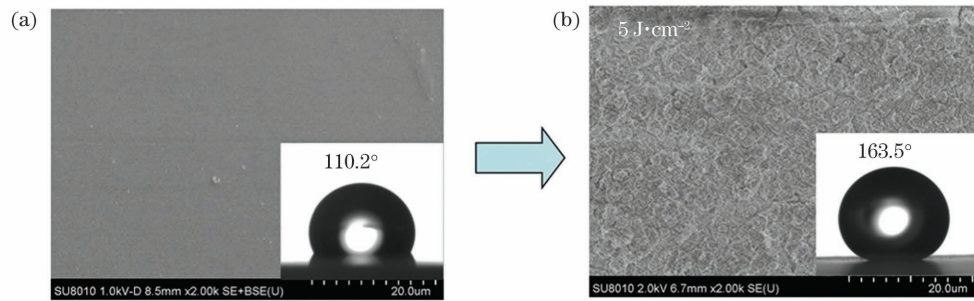


图 2 飞秒激光处理硅橡胶前后表面的微观形貌图。(a)处理前;(b)处理后

Fig. 2 Surface morphologies of silicone rubber before and after femtosecond laser treatment. (a) Before treatment; (b) after treatment

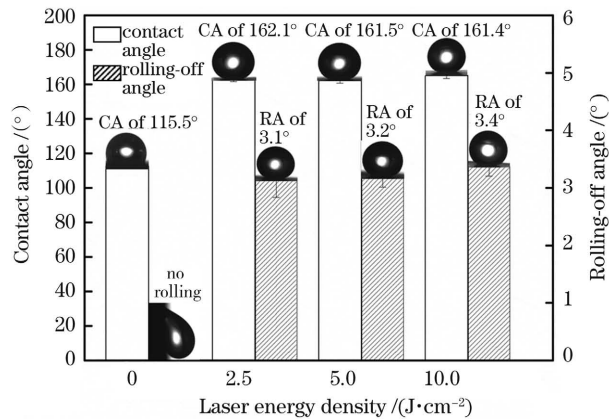


图 3 硅橡胶表面的接触角及滚动角柱状图

Fig. 3 Bar diagram of contact angle and rolling-off angle of silicone rubber surface

3 飞秒激光刻蚀硅橡胶超疏水表面的老化特征

3.1 飞秒激光刻蚀硅橡胶超疏水表面的老化实验方法

为了评估超疏水硅橡胶在户外环境下的长期性能,将超疏水样品放在配备了两根氙灯灯管(波长为200~800 nm)的老化试验箱[W-FXD1-(175)A]中进行测试,如图4所示。设置氙灯辐射强度为 550 W/m^2 ,黑板温度为 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 。老化周期设置为18 min/102 min,即每120 min的周期里降雨时间为18 min,暴晒时间为102 min,设置老化总时长为700 h。每30 h调整样品位置以保证每个样品的老化条件保持一致,同时取出一组样品进行疏水性的相关检测。

通过改变激光参数制备了三种硅橡胶样品,每个参数下制备至少5个样品。在不同位置滴上 $9 \mu\text{L}$ 的去离子水,通过接触角测量仪对样品分别进行5次接触角和滚动角的测量,进而对表面的浸润性进行表征。使用白光干涉系统测量了样品表面的粗糙度及表面均方根斜率。采用扫描电子显微镜(SEM)系统检测样品的表面形貌,并使用衰减全反射傅里叶变换

红外光谱(ATR-FTIR)来检测样品表面的化学基团,分析老化过程中硅橡胶表面的物性变化。

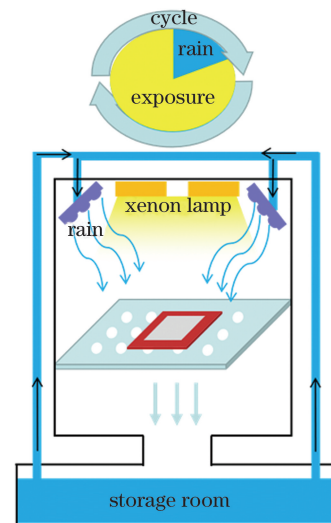


图 4 老化实验示意图

Fig. 4 Schematic of aging test

3.2 飞秒激光刻蚀硅橡胶超疏水表面的老化特征

通过测量老化前后样品表面的接触角,对不同老化周期样品表面的浸润性进行表征,接触角变化趋势如图5所示。结果显示,超疏水样品在老化实

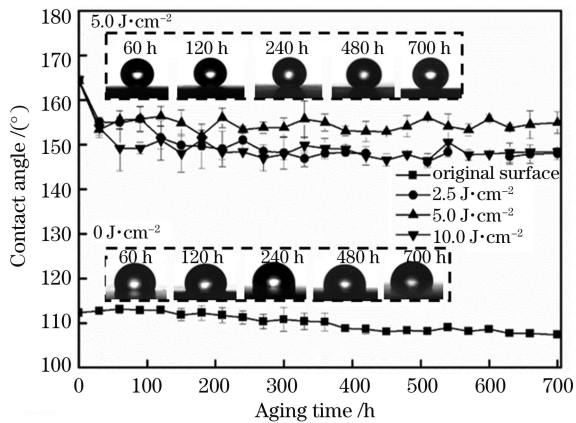


图 5 不同加速老化时间下的硅橡胶表面的接触角

Fig. 5 Contact angles of silicone rubber surface under different accelerated aging time

验开始后,表面接触角快速下降,30 h 后接触角从 163° 降至 155° 左右。将水滴滴在放置于水平面上的样品表面,再将测试表面进行 90° 倾斜,发现水滴附

(a)



(b) $5.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$



图 6 老化 700 h 后硅橡胶表面的斜坡滚动状态。(a)原始表面;(b) $5.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 能量密度激光刻蚀的硅橡胶样品表面

Fig. 6 Slope rolling states of silicone rubber surface after aging for 700 h. (a) Original surface; (b) silicone rubber surface after $5.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ laser processing

由于表面粗糙度和表面均方根斜率都与表面接触角有一定的相关性^[14],且使用表面均方根斜率这一参数可以进一步对表面结构进行补充说明,因此为了探究硅橡胶表面加速老化后浸润性变化的原因,采用白光干涉仪对老化后的硅橡胶表面粗糙度及表面均方根斜率进行检测,在每块试样表面平均取 5 个点进行测量,测量结果如图 7 所示。图 7(a)表明,硅橡胶样品在加速老化初期粗糙度增大,在 90 h 后粗糙度上升到 $3 \mu\text{m}$ 以上。这是由于飞秒激光刻蚀后硅橡胶的表面粗糙度的初始值较小,而加速老化的过程会破坏硅橡胶表面的结构,因此样品表面粗糙度在老化前期迅速上升。随着老化时间的持续,雨水和辐射不断对样品表面造成影响,使得样

着在样品表面无法滚动。随着老化实验的进行,表面接触角的下降变缓,在 700 h 后接触角保持在 150° 左右,表明超疏水硅橡胶样品具有优良的耐老化性能。

考虑到复合绝缘子在实际应用环境中的表面一般不是水平布置,而是呈一定的倾斜角度,因此本文进一步开展了相关的测试。为了验证水滴在老化 700 h 后的硅橡胶样品倾斜表面上能否滚动,对原始表面和 $5.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 能量密度激光刻蚀的硅橡胶样品进行斜坡滚动实验,将水滴直接滴在倾斜角度为 30° 的样品表面,发现水滴能够在 $5.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 能量密度激光刻蚀的硅橡胶样品表面滚落,实验现象如图 6 所示。而水滴无法在原始硅橡胶表面滚动,表现了较强的黏附性。与原始表面相比,飞秒激光刻蚀后的硅橡胶表面在老化后仍具有一定的自清洁能力。

品表面的大块粗糙颗粒变得细小且致密,不稳定的细小颗粒最终被雨水冲走,导致粗糙度下降。当外部环境对样品表面的作用与其自身的变化达到平衡后,其表面结构趋于平稳,因此粗糙度保持稳定。由图 7(b)可知,激光处理后硅橡胶表面的均方根斜率没有明显变化,而原始硅橡胶表面在老化过程中均方根斜率迅速上升,随着老化时间的增加趋于平稳,并保持在 70 左右。

对各样品进行了表面微结构的检测,图 8 显示了未老化的样品和老化 700 h 后的样品的表面微结构变化。图 8(a)中的原始表面经 700 h 老化后,由于降雨和辐照对表面的侵蚀,样品表面产生了不均匀的凹坑和沟壑,此时表面已经发生了降解,填料逐

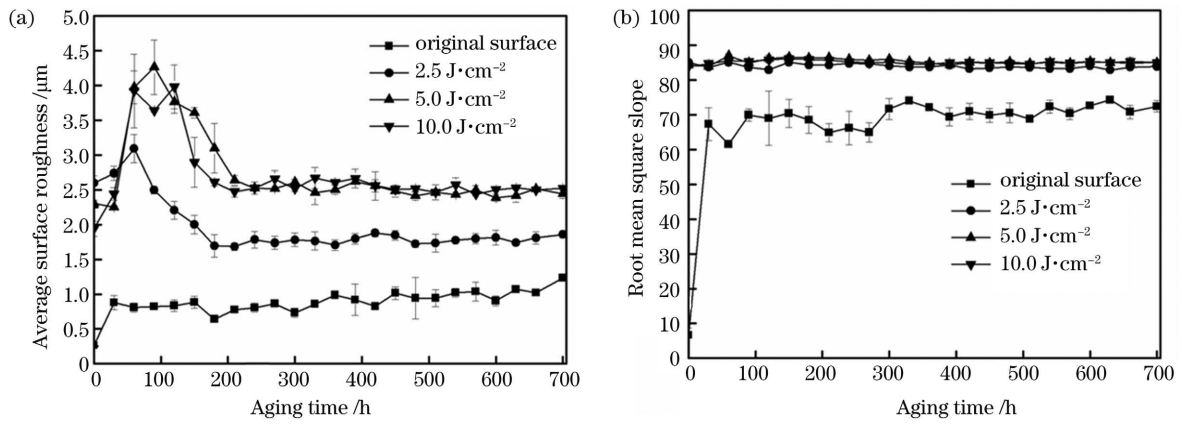


图 7 老化后硅橡胶表面的粗糙度和均方根斜率。(a)粗糙度;(b)均方根斜率

Fig. 7 Roughness and root mean square slope of aged silicone rubber surface. (a) Roughness; (b) root mean square slope

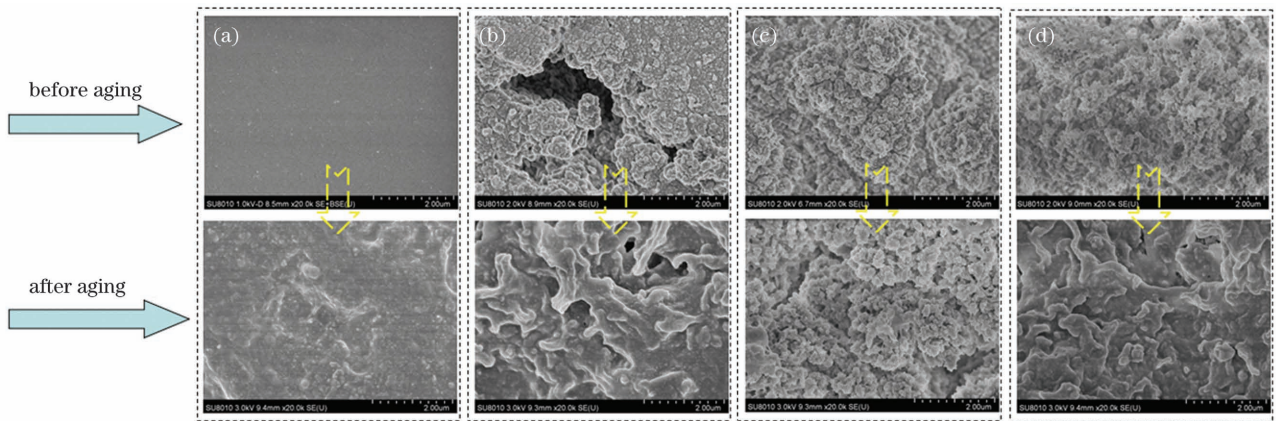


图 8 不同能量密度激光刻蚀的硅橡胶老化 700 h 前后的表面微结构。(a)原始表面;(b) $2.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$; (c) $5.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$; (d) $10.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$

Fig. 8 Microstructures on silicone rubber surfaces etched with different laser energy densities before and after aging for 700 h. (a) Original surface; (b) $2.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$; (c) $5.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$; (d) $10.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$

渐暴露在表面上,硅橡胶表面粗糙度增大。而对比图 8(b)~(d)发现, $2.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 能量密度激光刻蚀样品在老化 700 h 后表面结构被破坏,微观结构发生了聚集,孔洞被填满,表面结构逐渐老化,在 $10.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 能量密度激光刻蚀的样品表面观测到了相同的现象。而当激光刻蚀的能量密度为 $5.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,样品表面在加速老化前后的微观结构变化并不如其他样品明显,说明该样品在老化条件下的抵抗作用最为明显。

为了进一步研究老化过程中硅橡胶表面浸润性变化的原因,使用傅里叶变换衰减全反射红外光谱来识别老化前后样品表面化学物质的变化。实验中使用的硅橡胶绝缘材料填充了可以使产品硬度和强度提高的无机填料,如二氧化硅、脂肪酸锌添加剂、硅油、颜料等,因此在分析其化学变化时,重点分析引起疏水性变化的关键材料即聚二甲基硅氧烷(PDMS)。图9所示为不同老化时间下原始硅橡胶

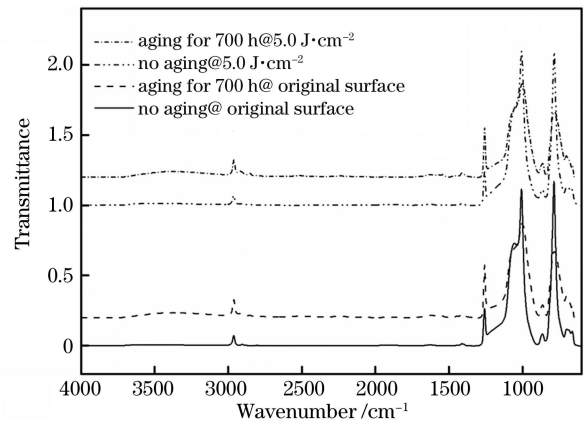


图 9 原始硅橡胶及 $5.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 能量密度激光刻蚀的样品表面的 ATR-FTIRs

Fig. 9 ATR-FTIRs of original silicone rubber and sample surface processed by laser with $5.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$

及 $5.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 能量密度激光刻蚀的样品表面的红外光谱,可以发现,位于 $1400 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 的羰基降解产物强度^[24]增加,同时位于 $2848 \sim 2962 \text{ cm}^{-1}$ 处

的亚甲基基团($-\text{CH}_2$)强度增加,这说明聚二甲基硅氧烷侧链的甲基基团在老化过程中被氧化,产生了亚甲基,同时在 $3200 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ 处亲水性 $-\text{OH}$ 基团的强度显著增加。根据以上分析,本文认为在老化过程中,在辐射的能量作用下,部分 $-\text{CH}_3$ 基团被破坏,硅橡胶表面的化学基团发生了明显的变化,表面 $-\text{OH}$ 基团的增加造成了硅橡胶表面疏水性的丧失。

图 10 所示为不同能量密度激光处理的超疏水硅橡胶样品在老化 700 h 后的傅里叶红外光谱图,当激光刻蚀能量密度为 $5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,位于 $2848 \sim 2962 \text{ cm}^{-1}$ 处的亚甲基基团强度最低,同时当激光刻蚀能量密度为 $2.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 及 $10 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,位于 $1400 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 处的羰基降解产物的强度更大,这说明在老化 700 h 后, $5.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 能量密度激光刻蚀的硅橡胶表面的甲基氧化的程度最低,产生的羰基降解产物最少,这是激光能量密度为 $5.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时硅橡胶样品老化后表面疏水性最好的原因。

3.3 飞秒激光刻蚀硅橡胶超疏水表面的自愈性能

以上分析表明,老化过程中产生 $-\text{OH}$ 基团会使硅橡胶样品表面的疏水性降低,因此可以通过

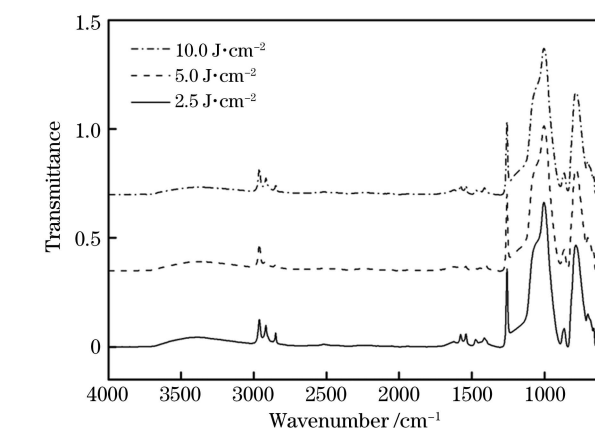
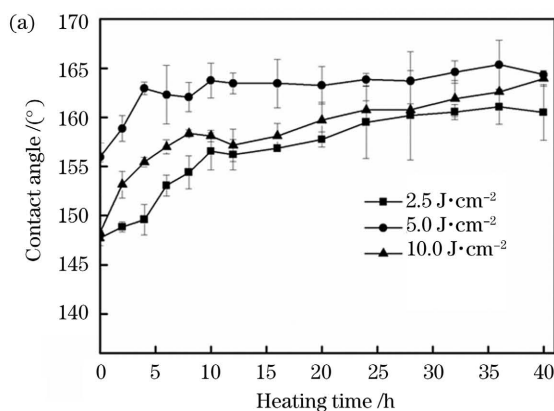


图 10 老化 700 h 后不同能量密度激光处理下样品的 ATR-FTIRs

Fig. 10 ATR-FTIRs of samples processed by lasers with different energy densities after aging for 700 h

抑制 $-\text{OH}$ 基团来增强样品表面的疏水性。研究表明,羟基基团在高温条件下会转变为水分子继而消失^[25],因此,可以考虑通过热处理来研究老化后硅橡胶表面的疏水性能否得到恢复。本文将老化 700 h 的样品放入到 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中(DZG-6020)进行加热处理,每隔一定的时间测量样品表面的接触角和滚动角,结果如图 11 所示。

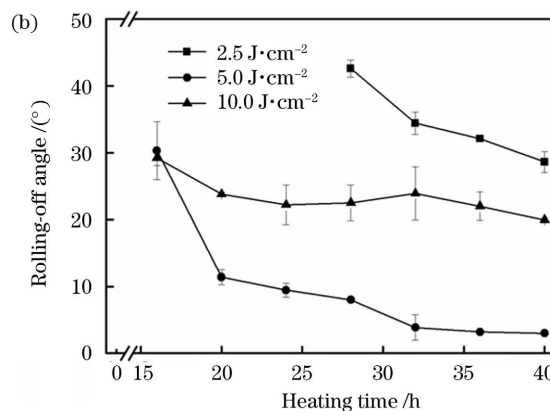


图 11 热处理后不同能量密度激光刻蚀的老化样品表面的接触角和滚动角。(a) 接触角;(b) 滚动角

Fig. 11 Contact angle and rolling-off angle of aged sample processed by laser with different energy densities after heat treatment. (a) Contact angle; (b) rolling-off angle

结果表明,经加热后,老化后的超疏水样品表面的接触角上升至 160° ,滚动角均有不同程度的下降,测量发现能量密度为 $5.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 及 $10.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时样品在加热 17.5 h 后,滚动角开始恢复,而激光刻蚀能量密度为 $2.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,样品表面在倾斜 90° 的情况下,水滴仍无法从表面滚落,当加热时长上升为 27.5 h 时,样品才开始出现滚动角恢复的现象,测量出的滚动角数据约为 42° 。在加热 40 h 后,能量密度为 $5.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的激光刻蚀的硅橡胶样品的滚动角可下降至 5° 以内,这说明该硅橡胶表

面的疏水恢复性能最好。这是由于老化后该表面形貌变化不剧烈,且老化后表面产生的降解产物较少,因此其表面疏水性可以得到更快、更好的恢复。

为了探究高温下疏水性恢复是否与样品表面粗糙度有关,对高温加热时硅橡胶样品的表面粗糙度和表面均方根斜率的变化情况进行测试,如图 12 所示,结果显示,在高温下,硅橡胶的表面粗糙度和表面均方根斜率均未产生明显变化。

进一步对高温下硅橡胶表面的化学元素基团进行了检测,红外光谱图如图 13 所示,结果表明,

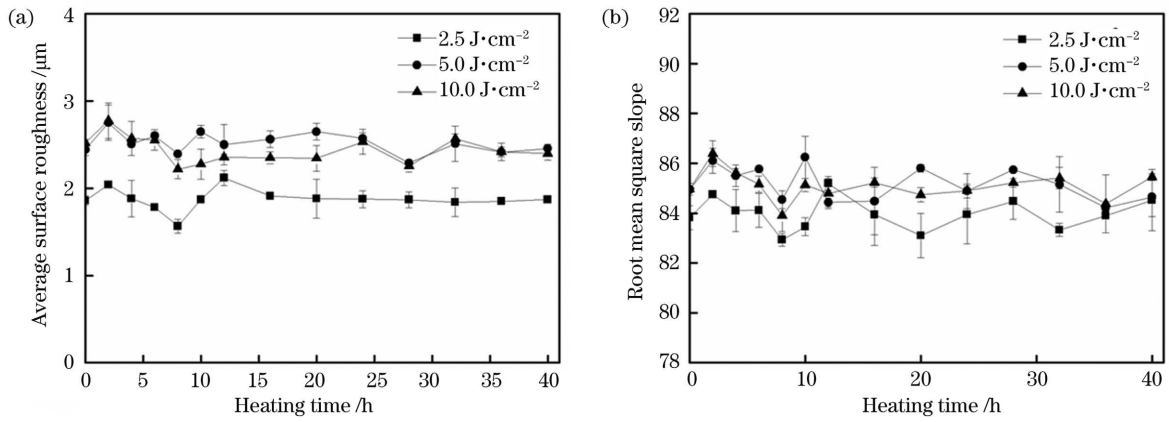


图 12 热处理后不同能量密度激光刻蚀的老化样品表面的粗糙度和均方根斜率。(a)粗糙度;(b)均方根斜率

Fig. 12 Roughness and root mean square slope of aged sample surface after laser processing with different laser energy densities after heat treatment. (a) Roughness; (b) root mean square slope

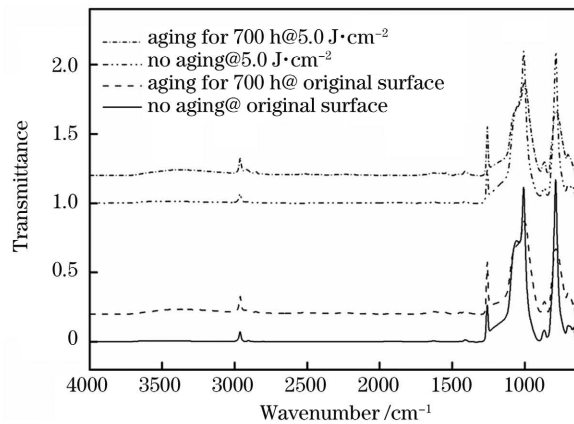


图 13 热处理后 5 J·cm⁻² 能量密度激光处理的老化样品的表面 ATR-FTIR

Fig. 13 ATR-FTIR of aged samples surface processed by laser with 5 J·cm⁻² after heat treatment

随着加热时间的增长,亲水性—OH 基团的强度降低。基团含量发生变化的原因可能是 Si—OH 键在高温情况下发生脱水缩合反应,形成了 Si—O—Si 键及 H₂O,这也是硅橡胶表面浸润性恢复的原因^[23]。

使用扫描电子显微镜进一步观测当激光刻蚀能量密度为 5 J·cm⁻² 时样品表面在高温下的微观结

构变化,如图 14 所示。结果表明,热处理后样品表面老化产生的孔洞和裂缝被填满,然而这种孔洞极其微小,硅橡胶的大致微观形貌并没有发生明显改变,表面微小孔洞的变化不足以改变粗糙度的大小。在高温条件下,微观分子链的流动加快,催化了 Si—OH 键的脱水缩合反应,这是硅橡胶表面疏水性迅速恢复的主要原因之一。

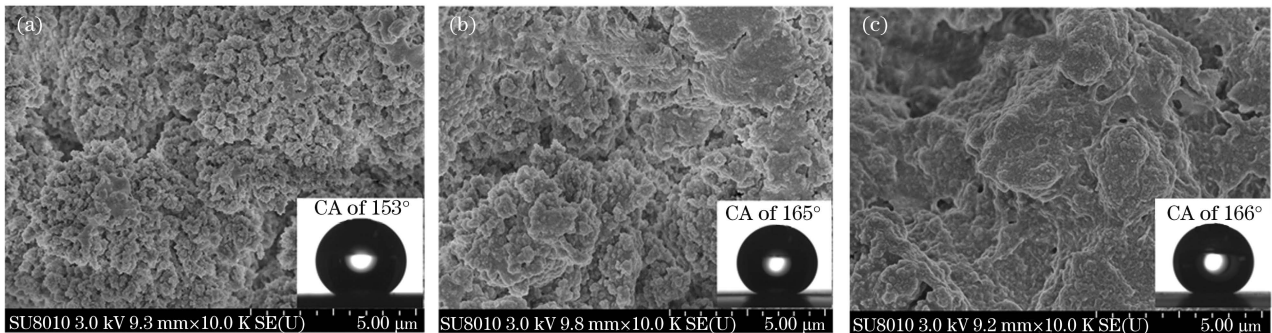


图 14 热处理后 5.0 J·cm⁻² 能量密度激光辐照下的老化硅橡胶表面微结构。(a) 0;(b) 20 h;(c) 40 h

Fig. 14 Microstructures on aged silicone rubber surfaces irradiated by laser with 5.0 J·cm⁻² after heat treatment.

(a) 0; (b) 20 h; (c) 40 h

4 结 论

对飞秒激光制备出的超疏水硅橡胶进行了人工加速老化,对其表面浸润性的转变及高温下浸润性的恢复进行了研究,得到以下结论。

1)加速老化 700 h 后,飞秒激光制备的超疏水硅橡胶表面的接触角仍保持在 150° 以上,具有良好的耐老化性能。

2)硅橡胶表面在加速老化后,微观结构发生了聚集,孔洞被填满,表面结构逐渐老化,表面亲水性—OH 基团增多,导致硅橡胶表面疏水性降低。而 $5.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 能量密度激光刻蚀的样品表面在老化过程中,羰基降解产物产生得最少,这是该样品的疏水性在老化过程中保持在较高水平的原因。

3)在 200°C 的环境下加热后,老化后样品表面的接触角能够恢复至 160° ,滚动角下降至 5° 以下,这一过程中其表面亲水性—OH 基团的脱水缩合反应及表面微结构的变化是其表面疏水性恢复的主要原因。

研究结果对于制备具有抗老化性能的硅橡胶表面具有良好的指导意义。后续继续对恢复成超疏水状态的样品进行加速老化实验以进一步考察其耐老化性能。

参 考 文 献

- [1] 龙江游, 吴颖超, 龚鼎为, 等. 飞秒激光制备超疏水铜表面及其抗结冰性能[J]. 中国激光, 2015, 42(7): 0706002.
Long J Y, Wu Y C, Gong D W, et al. Femtosecond laser fabricated superhydrophobic copper surfaces and their anti-icing properties [J]. Chinese Journal of Lasers, 2015, 42(7): 0706002.
- [2] 杨统林, 邱祖民, 肖建军, 等. 超疏水铁表面的制备及其自清洁性能研究[J]. 现代化工, 2018, 38(6): 87-92.
Yang T L, Qiu Z M, Xiao J J, et al. Fabrication of superhydrophobic iron surface and its self-cleaning property[J]. Modern Chemical Industry, 2018, 38(6): 87-92.
- [3] Chen L, Huang Y T, Yang T, et al. Laser-structured superhydrophobic/superoleophilic aluminum surfaces for efficient oil/water separation [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2020, 27(34): 43138-43149.
- [4] 李玉峰, 高文博, 史凌志, 等. 超疏水涂层的制备及其对 Mg-Li 合金的防腐蚀性能[J]. 中国表面工程, 2020, 33(5): 1-9.
Li Y F, Gao W B, Shi L Z, et al. Preparation of superhydrophobic coating and its corrosion resistance to Mg-Li alloy[J]. China Surface Engineering, 2020, 33(5): 1-9.
- [5] An Z L, Gu X X, Shen R C, et al. Resistance to corona discharge of HTV silicone rubber surface layers fluorinated at different temperatures[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2018, 25(2): 729-740.
- [6] Buontempo R C, Dellallibera A A, Costa E C M, et al. Electrical assessment of commercial 6.0-kV HTV silicone rubber for power insulation [J]. Measurement, 2016, 89: 114-119.
- [7] Li Z L, du B X, Yang Z R, et al. Effects of crystal morphology on space charge transportation and dissipation of SiC/silicone rubber composites [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2017, 24(4): 2616-2625.
- [8] 刘云鹏, 王秋莎, 律方成, 等. 紫外辐射对高温硫化硅橡胶性能影响初探[J]. 高电压技术, 2010, 36(11): 2634-2638.
Liu Y P, Wang Q S, Lü F C, et al. Influence of UV radiation on HTV silicon rubber performance [J]. High Voltage Engineering, 2010, 36(11): 2634-2638.
- [9] 泮怀海, 王卓, 范文中, 等. 飞秒激光诱导超疏水钛表面微纳结构[J]. 中国激光, 2016, 43(8): 0802002.
Pan H H, Wang Z, Fan W Z, et al. Superhydrophobic titanium surface micro/nanostructures induced by femtosecond laser [J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(8): 0802002.
- [10] 林澄, 钟敏霖, 范培迅, 等. 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[J]. 中国激光, 2014, 41(9): 0903007.
Lin C, Zhong M L, Fan P X, et al. Picosecond laser fabrication of large-area surface micro-nano lotus-leaf structures and replication of superhydrophobic silicone rubber surfaces [J]. Chinese Journal of Lasers, 2014, 41(9): 0903007.
- [11] 潘瑞, 张红军, 钟敏霖. 三级微纳超疏水表面的超快激光复合制备及防除冰性能研究[J]. 中国激光, 2021, 48(2): 0202009.
Pan R, Zhang H J, Zhong M L. Ultrafast laser hybrid fabrication and ice-resistance performance of a triple-scale micro/nano superhydrophobic surface[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(2): 0202009.
- [12] 周培阳, 彭耀政, 黄泽铭, 等. 纳秒激光制备的超疏水表面及其液滴冲击性能[J]. 中国激光, 2020, 47(4): 0402012.
Zhou P Y, Peng Y Z, Huang Z M, et al. Fabrication

- and droplet impact performance of superhydrophobic surfaces developed using nanosecond lasers [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(4): 0402012.
- [13] 李纪超, 陈招弟, 韩冬冬, 等. 超疏水聚偏氟乙烯的激光加工[J]. 中国激光, 2021, 48(2): 0202002.
- Li J C, Chen Z D, Han D D, et al. Laser processing of polyvinylidene fluoride with superhydrophobicity [J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(2): 0202002.
- [14] Chen L, Wang X, Yang T, et al. Superhydrophobic micro-nano structures on silicone rubber by nanosecond laser processing [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2018, 51(44): 445301.
- [15] Chen L, Ping H, Yang T, et al. Icing performance of superhydrophobic silicone rubber surfaces by laser texturing [J]. Materials Research Express, 2020, 6(12): 1250e2.
- [16] Jiang H T, Li B C, Zhao B X, et al. Evaluation of aging process of silicone rubber composite insulators with photothermal radiometry [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2018, 51(42): 425304.
- [17] Gao Y F, Liang X D, Bao W N, et al. Effects of liquids immersion and drying on the surface properties of HTV silicone rubber: characterisation by contact angle and surface physical morphology [J]. High Voltage, 2019, 4(1): 49-58.
- [18] Chang H W, Wan Z M, Chen X, et al. Temperature and humidity effect on aging of silicone rubbers as sealing materials for proton exchange membrane fuel cell applications [J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 104: 472-478.
- [19] Yong J L, Chen F, Huo J L, et al. Femtosecond laser induced underwater superaerophilic and superaerophobic PDMS sheets with through microholes for selective passage of air bubbles and further collection of underwater gas [J]. Nanoscale, 2018, 10(8): 3688-3696.
- [20] Fang Y, Yong J L, Chen F, et al. Anisotropic superhydrophobicity: bioinspired fabrication of Bi/tridirectionally anisotropic sliding superhydrophobic PDMS surfaces by femtosecond laser [J]. Advanced Materials Interfaces, 2018, 5(6): 1701245.
- [21] Sarbada S, Shin Y C. Superhydrophobic contoured surfaces created on metal and polymer using a femtosecond laser [J]. Applied Surface Science, 2017, 405: 465-475.
- [22] Chen L, Nie Q L, Hu T, et al. Hydrophobic recovery of femtosecond laser processed silicone rubber insulator surfaces [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(33): 50835.
- [23] Chen L, Guo F, Yang T, et al. Aging characteristics and self-healing properties of laser-textured superhydrophobic silicone rubber for composite insulators [J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 192: 109693.
- [24] Shaik M G, Karuppaiyan V. Investigation of surface degradation of aged high temperature vulcanized (HTV) silicone rubber insulators [J]. Energies, 2019, 12(19): 3769.
- [25] Wang G F, Zhou J, Wang M M, et al. A superhydrophobic surface with aging resistance, excellent mechanical restorability and droplet bounce properties [J]. Soft Matter, 2020, 16(23): 5514-5524.

Aging Characteristics of Superhydrophobic Silicone Rubber Surfaces Etched by Femtosecond Laser

Chen Lie¹, Nie Qilu¹, Guo Fei¹, Hu Tao², Wang Yutao³, Liu Dun^{1*}

¹ School of Mechanical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, Hubei, China;

² School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, Hubei, China;

³ Shanghai Key Lab of Laser Beam Micro Processing, Shanghai Institute of Laser Technology, Shanghai 200233, China

Abstract

Objective Due to its excellent electrical insulation and hydrophobicity, silicone rubber has been widely used in outdoor power transmission lines. The superhydrophobic silicone rubber surface can be etched by a femtosecond pulse laser, which makes it possess an excellent self-cleaning effect. However, in practical applications, the performance and aging resistance of the superhydrophobic silicone rubber surfaces are still unclear due to the long-term exposure to the natural environments such as sunshine, rain, and high and low temperatures. Therefore, it is necessary to further study the aging resistance of the surface. In this paper, an artificially accelerated aging chamber is used to

study the hydrophobicity stability of the superhydrophobic silicone rubber processed by a femtosecond laser. In order to understand the aging phenomenon of the superhydrophobic silicone rubber surfaces, the physical and chemical changes of the sample surface are detected by the analytical techniques. A simple and effective heat treatment method is adopted to quickly recover the hydrophobicity of the silicone rubber surface. This study has good guiding significance for the preparation of anti-aging silicone rubber surfaces and explains the change of surface hydrophobicity of superhydrophobic silicone rubbers after aging.

Methods The silicone rubber surface sample is etched with a femtosecond laser at wavelength of 1030 nm and pulse duration of 480 fs. To evaluate the long-term performance of the superhydrophobic silicone rubber in the outdoor environment, the samples are tested in an artificial accelerated aging chamber equipped with two xenon lamps. A vacuum drying oven at 200 °C is used for the heat treatment of aged samples. The wettability of the surface is characterized by measuring the contact angle and rolling-angle of the sample surface with a contact angle measurement system. The morphology of the sample surface is detected by an optical interferometer and the scanning electron microscope (SEM). The chemical compositions of the sample surfaces are investigated by the attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR).

Results and Discussions The superhydrophobic silicone rubber surface can be obtained by the femtosecond laser treatment. After aging for 700 h, the contact angle decreases to $\sim 150^\circ$, and the water droplets on the surface cannot roll. From the change of the contact angle, the silicone rubber sample with a $5.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ laser has the best hydrophobicity after aging for 700 h (Fig. 5). The experimental results show that the surface microstructure of the sample aggregates and gradually deteriorates, which may be due to the decomposition of the polymer chain triggered by the experimental irradiation (Fig. 8). The formation of more photoinduced hydrophilic species on the surface increases the adhesion of water droplets, which is what triggers the surface transition from the Cassie state to the Wenzel state. The microstructure of the sample with a $5.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ laser has little change and the surface deterioration is not obvious. As a result of rain and sun exposure, the carbonyl degradation products appear on the surface (Fig. 9). The loss of hydrophobicity of the silicone rubber surface is caused by the increase of $-\text{OH}$ groups. The silicone rubber with a $5.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ laser produces the least carbonyl degradation products, which is the reason for the best hydrophobicity of silicone rubber samples under this laser fluence after aging. The hydrophobicity of the aged silicone rubber surface is recovered after the heat treatment (Fig. 11). The reduction of hydrophilic $-\text{OH}$ groups on the surface of the silicone rubber and the change of microstructure are the reasons for the recovery of hydrophobicity of the silicone rubber surface.

Conclusions The superhydrophobic surface is obtained by etching the silicone rubber with a femtosecond laser, and the contact angle increases from 110° to 160° . After the accelerated aging test for 700 h, the surface contact angles of superhydrophobic samples decrease from 160° to 150° , indicating that it has excellent aging resistance. The wettability of the silicone rubber is mainly related to the surface microstructure and chemical element compositions. Therefore, in order to analyze the reasons for the decrease of hydrophobicity, the white light interferometer is used to find that the roughness of the silicone rubber sample increases at the initial stage. However, after the further accelerated aging, the surface roughness of samples decreases and becomes stable after 210 h. The analysis of the surface microstructural morphology shows that the microstructure of the sample surface aggregates and deteriorates gradually when the accelerated aging experimental time reaches 700 h. The polymer chain may have been broken down by experimental irradiation. Fourier transform attenuated total reflection infrared spectroscopy is used to identify the chemical changes on the surfaces of silicone rubber samples before and after aging. It is found that some $-\text{CH}_3$ groups are destroyed under the action of the radiation energy. The chemical groups on the surface of aging samples change obviously, and the increase of hydrophilic $-\text{OH}$ groups on the surface causes the loss of hydrophobicity of silicone rubber surfaces. At the same time, the hydrophobicity of the aged silicone rubber surface is recovered quickly after heat treatment. Therefore, this study has good guiding significance for the preparation of anti-aging performance of silicone rubber surfaces, and provides a simple and effective heat treatment method that can quickly improve the hydrophobicity of aged surfaces.

Key words laser technique; femtosecond pulse laser; silicone rubber; superhydrophobic surface; aging characteristics; heat treatment