

[新设备·新材料·新方法]

DOI:10.3969/j.issn.1005-2895.2023.03.011

激光直写法制备超疏水 PDMS 表面

王宁¹, 马盼^{1*}, 王旭¹, 刘浩东², 赵万芹³

(1. 上海工程技术大学材料科学与工程学院, 上海 201620;

2. 沈阳飞机工业(集团)有限公司, 辽宁 沈阳 110086;

3. 西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室, 陕西 西安 710064)

摘要:为探究激光直写制备超疏水 PDMS 表面的方法, 课题组通过激光点阵列直写制备了具有不同粘附力的超疏水表面。使用飞秒激光点阵列扫描在 PDMS 表面制备微纳结构, 通过改变激光功率和扫描点间距实现了不同疏水性和粘附力的超疏水表面。通过对界面润湿状态的分析, 研究了表面结构疏水性和粘附性转变的原因。结果表明: 使用飞秒激光直写点阵列结构在 PDMS 上制备超疏水表面是一种有效且可调粘附性的方法。

关键词:超疏水; 激光加工; 微纳结构; 聚二甲基硅氧烷

中图分类号: TP249; TH145.4 文献标志码: A 文章编号: 1005-2895(2023)03-0072-06

Preparation of Superhydrophobic PDMS Surface by Laser Direct Writing Method

WANG Ning¹, MA Pan^{1*}, WANG Xu¹, LIU Haodong², ZHAO Wanqin³

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China;

2. AVIC Shenyang Aircraft Corporation, Shenyang 110086, China;

3. State Key Laboratory for Manufacturing System Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710064, China)

Abstract: In order to explore the method of preparing superhydrophobic PDMS surface by laser direct writing, superhydrophobic surface with different adhesion forces was prepared by laser dot array direct writing. Micro and nano structures were prepared on PDMS using femtosecond laser point array scanning, and superhydrophobic surfaces with different hydrophobicity and adhesion were achieved by varying the laser power and scan spacing. The analysis of the interfacial wetting state explains the hydrophobicity and adhesion transition of the surface structures. The results show that the preparation of superhydrophobic surfaces on PDMS using femtosecond laser direct-writing dot array structures is an effective method with tunable adhesion.

Keywords: superhydrophobic; laser processing; micro-nano structure; PDMS (Polydimethylsiloxane)

制备材料功能性表面的设计理念来源于自然界中的生物特有的表面结构和化学特征的启发。自然界中的生物在上亿年的生存进化过程中, 为适应自然环境演化出各种奇妙的表面结构。荷叶素有出淤泥而不染的美誉, Barthlott 等最早阐述了荷叶表面的超疏水和自清洁效应, 并提出了超疏水的概念^[1]。超疏水表面

的应用领域十分广泛, 国内外研究人员在建筑防水防护^[2]、自清洁^[3]、电池^[4]、减阻摩擦^[5-6]、热管芯^[7]、牙科^[8]、抗菌和生物特性^[9-11]、油水分离^[12]、防冰^[13]、沸腾传热^[14]以及微流控^[15]等领域取得了很大进展。用于制造超疏水表面的技术主要有光刻、激光直写、模板复制、静电纺丝、溶胶凝胶法、等离子体和电化学沉积

收稿日期: 2022-10-28; 修回日期: 2023-02-17

基金项目: 国家自然科学基金(52105465)。

第一作者简介: 王宁(1997), 男, 江苏徐州人, 硕士研究生, 主要研究方向为激光精密加工。通信作者: 马盼(1986), 女, 山东泰安人, 博士, 副教授, 主要研究方向为金属增材制造、激光精密加工。E-mail: mapan@sues.edu.cn

等^[16]。近年来随着飞秒激光技术的发展,飞秒激光被广泛的用于微纳结构制造,其热效应小、加工精度高、图案可设计性强的特性,同时可以适用于加工大部分材料,是制备超疏水结构的良好工具^[17]。聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)俗称二甲基硅油,是一种高分子有机聚合物,具有透明度高、耐热、耐寒、防水和无毒等优点,是一种制备超疏水表面的良好材料^[18-19]。课题组利用飞秒激光通过点阵激光加工阵列在 PDMS 表面实现了超疏水性能,并分析了影响超疏水表面形成的机理和因素。

1 实验方法和材料

1.1 实验方法

实验中使用的飞秒激光加工平台如图 1 所示,其中最主要的部分为飞秒激光器、激光光束调制光路和三维运动控制平台。实验中使用的红外飞秒激光器为 FemtoYL-50-200;输出波长 1 035 nm;重复频率 25 kHz;脉冲宽度 327 fs;最大平均功率 50 W;最大脉冲能量 100 μJ ;光斑模式 $M^2 < 1.3$;偏振模式为线偏振,经过扩束和聚焦后可获得束腰半径约为 11 μm 的聚焦光斑。加工平台的光路调制系统的主要目的是将光束调制后传导聚焦在材料表面完成加工,其主要光学器件构成为飞秒激光 45°全反射镜、1~8 倍可变扩束镜、高速扫描振镜 AGV-10HP 和 TSL-1064-50-100Q-D10 场镜(焦距 100 mm)。高速扫描振镜 AGV-10HP 是一种二维扫描振镜,主要作用是通过内置高速伺服控制系统精准快速的实现激光扫描控制,可以实现 10^{-6} mm 级的控制精度。系统使用的三维运动平台精度为 5 μm ,运动行程为 200 mm,通过该系统可以实现对三维机械运动平台和二维扫描振镜的控制。

1.2 实验材料

实验采用的 PDMS SYLGARD 184 双组分硅橡胶是一种性能优异稳定的防水常用原材料。将 184 硅橡胶的基本组分和固化剂按 10:1 的质量比混合,为减少气泡使用玻璃搅拌棒向同一方向缓慢搅拌,待固化剂和本体充分搅拌均匀后倒入模具放置在真空干燥箱中排除气泡。最后在真空干燥箱中以 80 $^{\circ}\text{C}$ 加热 1 h 获得 PDMS 薄片,将其依次放入无水乙醇、去离子水中超声清洗 5 min 清除杂质后备用。PDMS 样品如图 2 所示。

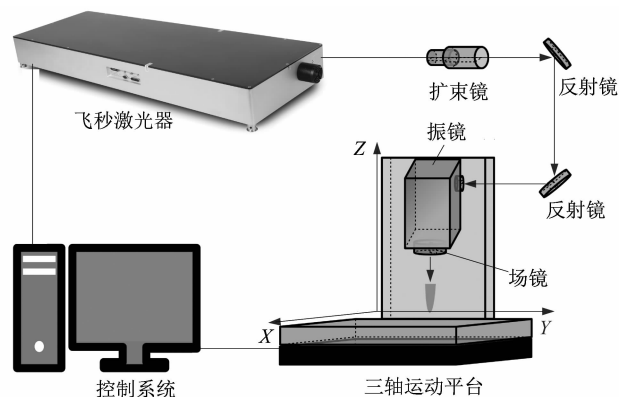


图 1 飞秒激光直写系统

Figure 1 Femtosecond laser direct writing system

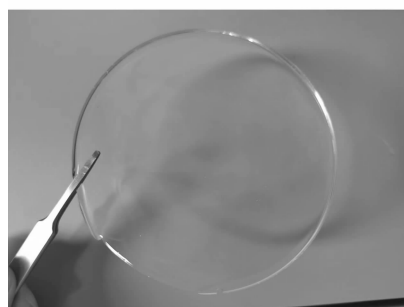


图 2 PDMS 样品

Figure 2 Sample of PDMS

实验后的样品通过无水乙醇超声清洗来清除材料表面的杂质,表面微纳结构的尺寸和形貌通过电子显微镜 HITACHI S-3000H 和激光共聚焦显微镜 Olympus OLS5000 进行测量,通过 SDC-350 整体自动倾斜型接触角测量仪来测量样品的疏水性能。

2 实验结果与讨论

课题组通过逐点飞秒激光直冲在 PDMS 薄膜上制备微孔阵列结构,探索了激光功率和点阵列间距产生的表面微孔形貌对材料的表面水接触角和粘附性的影响。如图 3 所示,微孔阵列加工主要采用逐点直冲加工的方式,激光的重复频率设置为 25 kHz,单点加工时间为 0.5 ms,约为 12 个脉冲。具体通过改变激光功率和点间距来实现不同形貌的微孔阵列,需要说明的是后面出现的加工间距如无特别说明均为激光中心点间的间距。

微孔阵列加工主要改变激光功率和直冲点间距,点间距设置为 20, 25, 30 和 35 μm ,单脉冲能量分别为

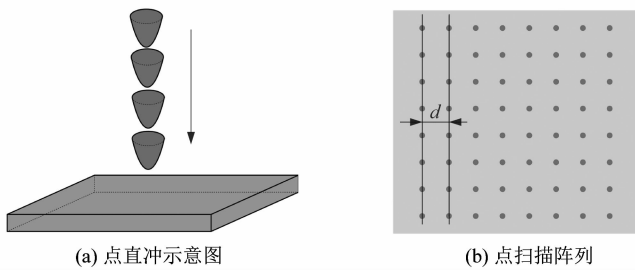


图 3 激光加工路径
Figure 3 Laser processing path

5.7, 12.9, 22.6 和 33.6 μJ 。图 4 所示为在不同激光功率和直冲间距下加工的 PDMS 表面 SEM 图像。通过激光直冲加工可以形成直径为 20 ~ 30 μm , 深度为 5, 11, 16 和 20 μm 的凹形微孔阵列。

通过控制激光功率和点阵列间距可以得到不同形貌的表面, 可以观察到飞秒激光脉冲诱导的具有粗糙底部的微孔和激光加工过程中产生的纳米级的颗粒飞溅重熔物。图 4 中, 随着点间距的增大和单脉冲能量的提升可以观察到微孔从重叠到彼此分离的过程。当

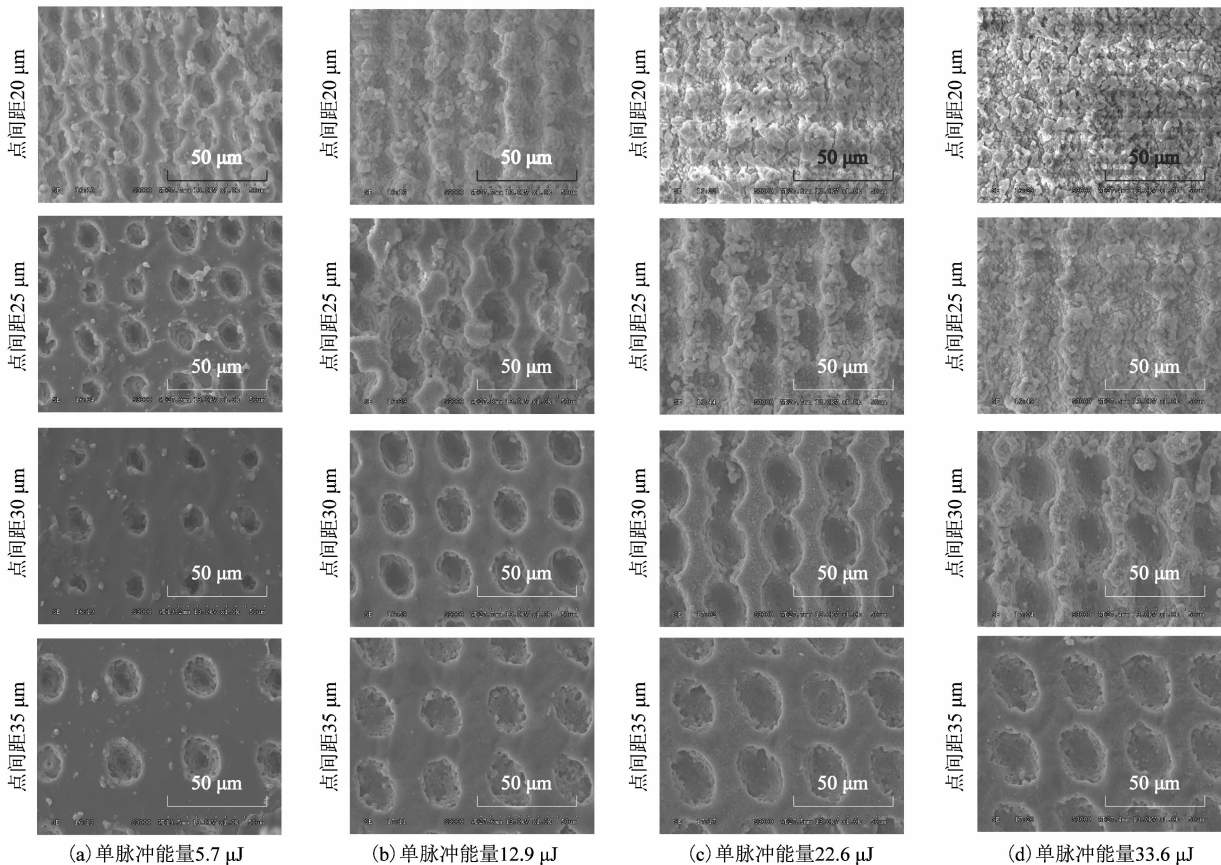


图 4 微孔阵列表面电镜图

Figure 4 SEM images of microporous array surface

直冲间距小于 30 μm 时, 随着激光功率的增加可以观察到微孔之间强烈的重叠, 这种强烈的重叠使得微孔结构被破坏形成一种纳米颗粒和微米级的块状重熔物的复合结构。

图 5(a) 所示为激光功率和点阵列间距对接触角的影响。PDMS 是一种疏水材料, 表面原始接触角为 $100^\circ \sim 110^\circ$ 。当激光在表面加工微孔阵列时可以看到其水接触角为 $70^\circ \sim 160^\circ$, 实现了从亲水到超疏水的

变化。微孔阵列的疏水性能呈现出一些规律, 随着间距的增加表面水接触角整体呈下降趋势, 在点间距大于 35 μm 后水接触角低于材料原始接触角呈现亲水状态。随着功率的增加接触角整体呈现上升的趋势, 在单脉冲能量大于 5.7 μJ 且点间距为 20 和 25 μm 时实现了大于 150° 的超疏水角。需要说明的是当滚动角大于 90° 后表面粘附性较强。因此课题组仅记录小于 90.0° 的较低滚动角。点阵列加工中只有点间距为

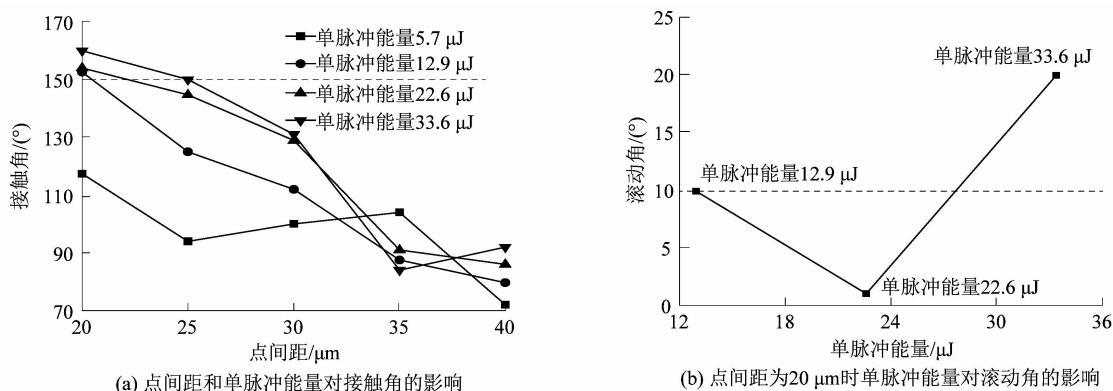


图 5 点间距和单脉冲能量对接触角和滚动角的影响

Figure 1 Effect of microhole spacing and laser energy on contact and slid angles

20 μm ,单脉冲能量为 12.9,22.6 和 33.6 μJ 时实现了小于 90.0°低滚动角。图 5(b)所示为点间距为 20 μm 时 3 种单脉冲能量对滚动角的影响,滚动角分别为 10.0°,1.0°和 20.0°。通常认为接触角大于 150.0°,滚动角小于 10.0°时属于低粘附性的超疏水状态。因此在点间距 20 μm ,单脉冲能量 22.6 μJ 时实现了接触角 154.5°和滚动角 1.0°的优异超疏水性能。

微孔阵列的间距和激光能量是影响表面的接触角和滚动角的重要参数,对表面的接触角和滚动角起到了重要的作用,分析其接触角和粘附性的关系主要研究微孔和液滴界面的具体润湿状态。水滴和固体表面的接触状态主要有 Wenzel 和 Cassie 2 种状态,在 Wenzel 状态下水滴完全润湿固体表面从而导致很高的粘附性,在 Cassie 状态下液滴和固体表面粗糙结构中间形成一个空气层,导致固液接触面积很小,从而形成超低粘附性的超疏水状态。由接触角测量结果可知,在微孔阵列没有发生重叠时均没有实现超疏水角,且其水滴粘附性很强。图 6(a)和(b)中的微观结构

表面的固液接触状态处于液滴部分润湿或完全润湿表面的 Wenzel 态,此时液体部分浸没微孔或完全浸没微孔,液体的渗入导致的固液接触面积的增大增强了固液粘附力。如图 6(c)所示,当固液界面处于液滴部分润湿的状态时,液滴和微孔接触产生的封闭气穴增加了固液粘附力,其原因是液体和固体表面的接触封闭了固体表面不相连的微孔;下液面在重力和液体表面张力的共同作用下会产生向下弯曲的半月面,在样本倾斜时由于重力的作用导致液体半月面向上凸起。根据波义耳定律在定量定温情况下密闭空间内体积与气压成反比。可知内部密闭空气形成负压增加了液体和表面的粘附力。在这种状态下形成的大量气穴是封闭且相互独立的,并没有在固液接触面形成完整的空气层,因此不会形成 Cassie 状态。

随着微孔间距的增加接触角逐渐降低,可以观察到随着固液接触面积内微孔的减少,微孔从部分润湿到完全润湿的过程。随着固液接触面内孔数量的减少和孔尺寸的增大,液体更容易进入微孔内部,排除气泡

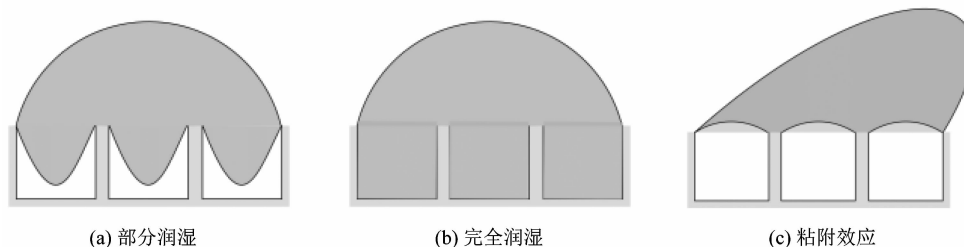


图 6 微孔中的润湿状态示意图

Figure 1 Schematic diagram of wetting state in micropores

从而形成完全润湿的 Wenzel 状态。如图 7 所示,在点间距为 35 μm 时观察到液体浸润微孔排除气泡的过程,表面气泡的产生说明液体完全进入孔内部导致孔内储存的空气溢出。液体对表面微孔的完全润湿增大了固液接触面积,固液界面的润湿状态变为完全润湿的 Wenzel 状态,所以导致了表面的低接触角和高粘附性。

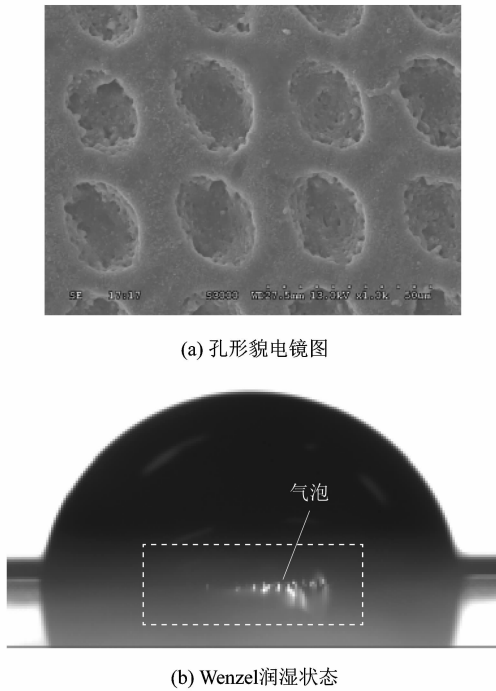


图 7 微孔形貌和润湿状态
Figure 7 Micropore morphology and wetting state

在微孔阵列间距减小和激光能量增加的情况下,PDMS 表面的接触角整体呈上升趋势。如图 8 所示,在点间距为 20 μm 单脉冲能量为 12.9, 22.6 和 33.6 μJ 时可以实现低粘附性的超疏水状态。在点间距为 20 μm 单脉冲能量 12.9 μJ 时的接触角为 152.4° 滚动角为 10.0°, 微孔阵列表面仍可以观察到交叠的孔形貌, 实现低粘附性的原因是这种孔的强烈交叠在导致表面粗糙度增加的情况下, 也导致了孔的封闭性被破坏, 这种破坏导致了气压效应的消失。同时激光加工时表面飞溅和重熔产生的粗糙结构也进一步的阻止了液滴对孔的润湿, 在粗糙结构和破坏气孔的共同作用下产生了这种低粘附性的超疏水效果。在点间距为 20 μm , 单脉冲能量 22.6 μJ 时可以观察到接触角增加

到 154.5°, 而滚动角则减少到最佳的 1.0°; 在点间距为 20 μm 、单脉冲能量 33.6 μJ 时可以观察到接触增加到 160.4°, 而滚动角则增加到 20.0°。这种情况下接触角在增加, 而滚动角反而上升, 接触角增大的原因是此时微孔阵列从轻微的重叠发展到强烈的重叠。强烈的重叠导致了烧蚀材料的飞溅和表面粗糙度的增加, 最终将微孔阵列形貌完全破坏产生一种均匀的复合表面结构。这种表面的纳米级颗粒和微米级复合结构增强了对空气的捕获从而导致了接触角的增加。单脉冲能量为 22.6 μJ 时产生的粗糙表面则有更不均匀的微纳颗粒和块状物致使更多气体的捕获从而在表面更容易处于 Cassie 状态导致了粘附性的增强。这个现象表面点阵列重叠后形成的粗糙表面并不是粗糙度越大越好, 而是需要在一个合适的参数下产生。经过点阵列加工实验, 发现在扫描间距 20 μm 单脉冲能量为 22.6 μJ 时可以实现接触角 154.5°、滚动角 1.0° 的优异超疏水表面。

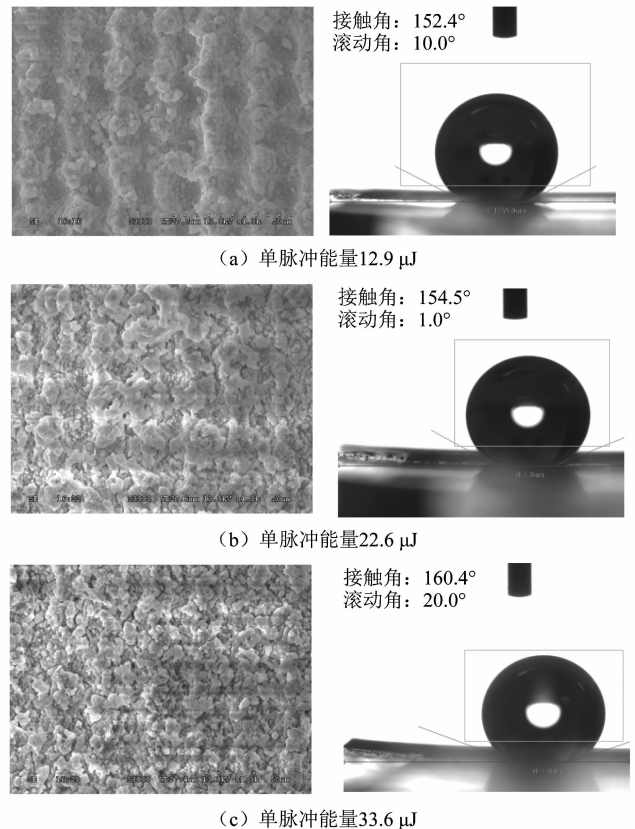


图 8 超疏水表面形貌图和接触角
Figure 8 Superhydrophobic surface morphology and contact angle

3 结语

课题组研究了一种利用飞秒激光点阵列直写制备超疏水 PDMS 表面的简易方法,在点间距 20 μm 、单脉冲能量为 22.6 μJ 时实现了接触角 154.5°、滚动角 1.0° 的优异超疏水表面。通过对液滴和 PDMS 表面润湿状态的分析,解释了表面形貌变化过程中疏水性和粘附性的改变机理。课题组通过对激光功率和阵列间距的调控,可以实现不同疏水性能和表面粘附力的转化,在液滴操纵等领域具有一定的应用价值。

参考文献:

- [1] BARTHOLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202(1): 1-8.
- [2] 叶向东, 蔡东宝, 侯俊文, 等. 自清洁涂层对建筑墙体的防护[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(12): 3271-3279. DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20180314.001.
- [3] DALAWAI S P, ALY M A S, LATTHE S S, et al. Recent advances in durability of superhydrophobic self-cleaning technology: a critical review[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 138: 105381.
- [4] HABEDANK J B, GUNTER F J, BILLOT N, et al. Rapid electrolyte wetting of lithium-ion batteries containing laser structured electrodes: in situ visualization by neutron radiography[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2019, 102(9/10/11/12): 2769-2778.
- [5] WANG Y H, ZHANG Z B, XU J K, et al. One-step method using laser for large-scale preparation of bionic superhydrophobic & drag-reducing fish-scale surface[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 409: 126801.
- [6] RONG W T, ZHANG H F, MAO Z G, et al. Stable drag reduction of anisotropic superhydrophobic/hydrophilic surfaces containing bioinspired micro/nanostructured arrays by laser ablation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 622: 126712.
- [7] JAFARI D, WITS W W, GEURTS B J. Metal 3d-printed wick structures for heat pipe application: capillary performance analysis [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 143: 403-414.
- [8] HONG J, BSC S K, DDS A T. A hydrophilic dental implant surface exhibit thrombogenic properties in vitro [J]. *Clinical Implant Dentistry & Related Research*, 2013, 15(1): 105-112.
- [9] BAZAKA O, BAZAKA K, TRUONG V K, et al. Effect of titanium surface topography on plasma deposition of antibacterial polymer coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 521: 146375.
- [10] YANG K, SHI J R, WANG L, et al. Bacterial anti-adhesion surface design: surface patterning, roughness and wettability a review[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 99: 82-100.
- [11] VANITHAKUMARI S C, CHOUBEY A K, THINAHARAN C, et al. Laser patterned titanium surfaces with superior antibiofouling, superhydrophobicity, self-cleaning and durability: role of line spacing[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 418: 127257.
- [12] USMAN J, OTHMAN M, ISMAIL A F, et al. An overview of superhydrophobic ceramic membrane surface modification for oil-water separation[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 12(12): 643-667.
- [13] HE H, GUO Z G. Superhydrophobic materials used for anti-icing: theory, application and development[J]. *Iscience*, 2021, 24(11): 103357.
- [14] VAKARELSKI I U, PATANKAR N A, MARSTON J O, et al. Stabilization of leidenfrost vapour layer by textured superhydrophobic surfaces[J]. *Nature*, 2012, 489: 274-277.
- [15] GAU H, HERMINGHAUS S, LENZ P, et al. Liquid morphologies on structured surfaces: from microchannels to microchips[J]. *Science*, 1999, 283(5398): 46-49.
- [16] CELIA E, DARMANIN T, ELISABETH T, et al. Recent advances in designing superhydrophobic surfaces [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2013, 402: 4-14.
- [17] 白雪, 陈峰. 飞秒激光制备超疏水表面的研究进展[J]. *光学学报*, 2021, 41(1): 219.
- [18] 张永辉, 杨鑫, 肖成龙, 等. 一步脉冲电沉积增强超疏水表面稳定性实验研究[J]. *机电工程技术*, 2022, 51(3): 49-54.
- [19] 黎玉山, 李杰. PDMS 耐久性超疏水表面的研究进展[J]. *中国塑料*, 2022, 36(3): 167-176. DOI: 10.19491/j.issn.1001-9278.2022.03.025.