

耐磨防覆冰聚四氟乙烯表面设计与加工

何志豪 张柄桢 潘维浩 孙晶 宋金龙

Design and processing of wear-resistant and ice-resistant PTFE surface

HE Zhihao, ZHANG Bingzhen, PAN Weihao, SUN Jing, SONG Jinlong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240029.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[SiO₂/聚四氟乙烯复合薄膜的制备及力学性能](#)

Preparation and mechanical properties of SiO₂/polytetrafluoroethylene composite films

复合材料学报. 2019, 36(3): 624–629 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180911.003>

[SiO₂表面改性对高填充SiO₂/聚四氟乙烯复合薄膜性能的影响](#)

Effect of surface modification of SiO₂ on properties of highly filled SiO₂/polytetrafluoroethylene composite films

复合材料学报. 2020, 37(9): 2144–2151 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191219.002>

[稀土改性剂对玻璃纤维-SiO₂/聚四氟乙烯复合材料性能的影响](#)

Effect of rare earth modifier on properties of glass fiber-SiO₂/polytetrafluoroethylene composites

复合材料学报. 2018, 35(6): 1428–1435 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170905.006>

[稀土改性磨碎玻璃纤维对磨碎玻璃纤维/聚四氟乙烯复合材料性能的影响](#)

Effect of rare earth modification of milled glass fiber on properties of milled glass fiber/polytetrafluoroethylene composites

复合材料学报. 2018, 35(3): 508–513 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170601.007>

[微纳结构超疏水表面的浸润性及防冰性能](#)

Wettability and anti-icing performance of micro-nano structure superhydrophobic surface

复合材料学报. 2020, 37(11): 2769–2775 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200312.001>

[聚四氟乙烯-芳纶/酚醛树脂斜纹织物衬垫不同磨损阶段弹性常数计算模型](#)

Calculation model of elastic properties of polytetrafluoroethylene-aramid/phenolic resin twill fabric liner at different wear stages

复合材料学报. 2019, 36(2): 337–346 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180502.004>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

耐磨防覆冰聚四氟乙烯表面设计与加工

何志豪¹, 张柄桢¹, 潘维浩¹, 孙晶^{*1,2}, 宋金龙^{*1,2}

(1. 大连理工大学 机械工程学院, 大连 116024; 2. 大连理工大学 高性能精密制造全国重点实验室, 大连 116024)



分享本文

摘要: 冰射流清洗设备料仓表面的覆冰常造成设备停机维修, 但如何降低料仓表面的覆冰粘附力是目前研究的难点。本文采用 CO₂ 激光刻蚀聚四氟乙烯 (PTFE) 获得超疏水表面, 并设计了一种菱形支撑肋阵列结构提高超疏水 PTFE 表面的耐磨性。CO₂ 激光刻蚀能在 PTFE 表面形成多层次交错堆叠纤维结构, 且激光刻蚀后的表面化学成分无明显变化。在 50 μm 激光扫描线间距、300 mm/s 扫描速度和 9 W 激光功率下, 可获得 164° 接触角、4° 滚动角的超疏水 PTFE 表面。设计的 30° 顶角角度、3 mm 菱形边长和 0.05 mm 肋边宽度的菱形支撑肋阵列结构可有效提高超疏水 PTFE 表面的耐磨性。即使被砂纸摩擦 6 m 后, 具有菱形支撑肋阵列结构的超疏水 PTFE 表面仍能保持良好的超疏水性, 且覆冰粘附力仅为普通 PTFE 表面的 50%。本耐磨防覆冰 PTFE 表面有望应用于冰射流清洗设备。

关键词: 聚四氟乙烯; CO₂ 激光; 超疏水; 耐磨; 防覆冰

中图分类号: TB34; TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2024)10-5294-11

Design and processing of wear-resistant and ice-resistant PTFE surface

HE Zhihao¹, ZHANG Bingzhen¹, PAN Weihao¹, SUN Jing^{*1,2}, SONG Jinlong^{*1,2}

(1. School of Mechanical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. State Key Laboratory of High-performance Precision Manufacturing, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The icing on the surface of the silo of the ice jet cleaning equipment often causes the equipment to shut-down for maintenance, but how to reduce the icing adhesion on the silo surface is a difficulty of current research. In this work, CO₂ laser was used to etch polytetrafluoroethylene (PTFE) to obtain a superhydrophobic surface, and a rhombus support rib array structure was designed to improve the wear resistance of the superhydrophobic PTFE surface. CO₂ laser etching could form a multi-layer staggered stacked fiber structure on the PTFE surface, and there was no obvious change in the chemical composition of the surface after laser etching. The superhydrophobic PTFE surface with contact angle of 164° and rolling angle of 4° can be obtained at laser scanning line spacing of 50 μm, scanning speed of 300 mm/s, and laser power of 9 W. The designed rhombus support rib array structure with crest angle of 30°, length of side of 3 mm and rib width of 0.05 mm can effectively improve the wear resistance of superhydrophobic PTFE surface. Even after being rubbed by sandpaper for 6 m, the superhydrophobic PTFE surface with rhombus support rib array structure can still maintain excellent superhydrophobicity, and the icing adhesion of it is only 50% of that of ordinary PTFE surface. The wear-resistant and ice-resistant PTFE surface is expected to be used in ice jet cleaning equipment.

Keywords: polytetrafluoroethylene; CO₂ laser; superhydrophobic; wear-resistant; ice-resistant

收稿日期: 2023-12-08; 修回日期: 2024-01-19; 录用日期: 2024-01-22; 网络首发时间: 2024-01-30 17:47:13

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240029.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (52175380); 辽宁省自然科学基金优秀青年基金计划项目 (2023JH3/10200013); 航空科学基金 (2023Z045063001); “兴辽英才计划”青年拔尖人才项目 (XLYC2203115); 基本科研业务费医工交叉联合基金项目 (DUT23YG118); National Natural Science Foundation of China (52175380); Outstanding Youth Natural Science Foundation of Liaoning Province (2023JH3/10200013); Aviation Science Fund (2023Z045063001); Liaoning Revitalization Talents Program (XLYC2203115); Fundamental Research Funds for the Central Universities (DUT23YG118)

通信作者: 孙晶, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为仿生功能表面的制备与应用 E-mail: sunjing@dlut.edu.cn;

宋金龙, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向为功能表面特种加工技术 E-mail: songjinlong@dlut.edu.cn

引用格式: 何志豪, 张柄桢, 潘维浩, 等. 耐磨防覆冰聚四氟乙烯表面设计与加工 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(10): 5294-5304.

HE Zhihao, ZHANG Bingzhen, PAN Weihao, et al. Design and processing of wear-resistant and ice-resistant PTFE surface[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(10): 5294-5304(in Chinese).

冰射流清洗技术是指将干冰或水冰微粒高速喷向被清洗物表面^[1-4]，利用冰粒的冲击磨削及高速气流的吹扫作用等，使污垢脱离基体表面。和已有清洗技术相比，冰射流清洗技术同时具备高效率、高柔性、无污染、低成本和不破坏基体表面等优点^[5-6]，因而受到广泛关注。但过冷状态下的冰粒极易在料仓底部粘附堆积，进而堵塞配送器进冰口，易造成设备停机维修。如何降低料仓表面的覆冰粘附力是目前研究的难点。聚四氟乙烯 (Polytetrafluoroethylene, PTFE) 是一种仅由碳和氟组成的聚合物，除本身表面能较低而具有自润滑性外，还具有良好的耐化学腐蚀性和机械稳定性^[7-8]，故 PTFE 常被用于制作冰射流清洗设备的料仓，希望来降低料仓表面的覆冰粘附力。但实际使用时发现，PTFE 的覆冰粘附力仍较高，仍常出现过冷冰粒在料仓底部粘附堆积问题，因此，有必要进一步降低 PTFE 的覆冰粘附力。

近年来，研究人员发现仿荷叶的超疏水表面^[9]具有较低的覆冰粘附力，因此有望通过在 PTFE 表面构建超疏水性来进一步降低其覆冰粘附力^[10]。PTFE 本身表面能较低，故仅需构建合适的微结构，即可获得超疏水性。目前，激光刻蚀技术已被用于探索在 PTFE 表面构建微结构和超疏水性^[11-15]。如 Falah Toosi 等^[16]利用飞秒激光在 PTFE 表面刻蚀出直径 30 μm 、间距 50 μm 的微圆柱阵列，并获得了接触角 170°、滚动角 3° 的超疏水表面；Yong 等^[17]也利用飞秒激光刻蚀在 PTFE 上构建出接触角 155.5°、滚动角 2.5° 的超疏水表面。尽管飞秒激光可有效加工超疏水 PTFE 表面，但加工效率低的缺点限制了其在低成本大面积加工超疏水 PTFE 表面方面的应用前景。为此，高效率的 CO₂

激光刻蚀技术被提出在 PTFE 表面构建超疏水性。如 Riveiro 等^[18]及占彦龙等^[11]成功利用 CO₂ 激光在 PTFE 表面刻蚀出超疏水性所需的微结构，并发现超疏水 PTFE 表面具有显著的自清洁性和抗结冰性。从现有研究可看出，CO₂ 激光很适用于高效率低成本大面积加工 PTFE 表面，但激光加工参数对表面形貌和润湿性的影响规律及适用于冰射流清洗设备料仓的耐磨结构设计等方面仍需研究。

鉴于此，本文在研究激光功率、扫描速度、扫描线间距等激光加工参数对 PTFE 表面形貌和润湿性影响规律的基础上，探究了所得样品表面的耐磨性，并设计出适用于冰射流清洗设备料仓的耐磨结构。与普通 PTFE 表面相比，耐磨超疏水 PTFE 表面的覆冰粘附力可降低 50%。

1 试验方法与测试表征

1.1 耐磨超疏水 PTFE 表面的 CO₂ 激光加工

试验在 PTFE 平板样品上进行，尺寸为 20 mm×20 mm×5 mm，生产厂商为上海谦梓橡塑制品有限公司。首先将 PTFE 板清洗干净并吹干，然后利用 CO₂ 激光器 (波长 10 600 nm、频率 20 kHz、最大功率 30 W) 对清洗干净的 PTFE 表面进行刻蚀加工，构建出微观结构。借助 EzCad2 软件控制 CO₂ 激光器的激光加工参数及加工轨迹，通过改变激光功率、扫描速度、扫描线间距得到具有不同微观结构的 PTFE 表面，不同激光加工参数如表 1 所示。激光刻蚀后用高压气体吹去表面粉末。在得到较优超疏水性的激光加工参数下，通过改变激光加工轨迹设计了具有不同尺寸参数的菱形支撑肋阵列结构，探究了图案尺寸参数对 PTFE 表面润湿性的影响，得到了一组较优图案参数。

表 1 不同激光加工参数
Table 1 Different laser processing parameters

No.	Laser power/W	Scanning speed/(mm·s ⁻¹)	Scanning line spacing/ μm
1	5.4, 6.0, 6.6, 7.2, 7.8, 8.4, 9.0, 9.6	200, 300, 400	50
2	6.0, 7.8, 9.0	300	40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110
3	9.0	200, 300, 400	40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110

1.2 测试与表征

借助光学接触角测量仪 (Solon, SL200KS, 中国) 测量样品表面接触角和滚动角，测试温度为室温，至少进行 3 次重复试验得到平均值。借助扫描电子显微镜 (SEM, JSM-6360LV, 日本) 观察

样品表面的微观结构。借助 X 射线能谱仪和 X 射线衍射仪 (荷兰帕纳科 Empyrean) 对 PTFE 激光刻蚀前后的 EDS 图谱和 XRD 图谱进行分析。借助砝码和砂纸设计 PTFE 表面耐磨试验。借助推拉力计 (HP-500, 乐清艾德堡仪器有限公司) 测量 PTFE

表面的覆冰粘附力。借助动态高低温恒温循环器(Icooler2003, 深圳勒普拓仪器有限公司)对样品的延迟结冰性能进行测试。

2 结果与讨论

2.1 超疏水 PTFE 表面的 CO₂ 激光加工

CO₂ 激光具有高斯型能量分布特点^[18-19], 刻蚀 PTFE 表面时, 由于激光束光强能量的不均匀分布, 使各部位在熔融后出现温度差异, 进而对各部位的表面张力产生作用, 使流体从高温区流向低温区, 表层冷却后, 流体就会转化为微结构^[20](图 1(a))。因此 CO₂ 激光是可在 PTFE 上刻蚀出超疏水性所需微结构的^[21-25]。图 1 是 PTFE 表面经 9 W 激光功率、300 mm/s 扫描速度、50 μ m 扫描线间距条件下的 CO₂ 激光刻蚀前后的润湿性和宏观微观形貌。CO₂ 激光刻蚀前, PTFE 表面比较光滑, 仅显示 113°接触角的疏水性(图 1(b)和图 1(c))。CO₂ 激光刻蚀后, PTFE 表面全部覆盖直径 1 μ m 丝状纤维结构, 该结构交错堆叠留出了大量空隙, 这些空隙可储存空气来支撑水滴^[26], 故显示 164°接触角的超疏水性(图 1(d))。由于并非所有激光加工参数均可在 PTFE 上获得超疏水性, 因此本文详细研究了扫描线间距、激光功率、扫描速度等激光加工参数对 PTFE 表面形貌和润湿性的影响规律。

2.1.1 扫描线间距对表面形貌和润湿性的影响

图 2 为在不同激光功率和扫描速度下, PTFE 表面润湿性随扫描线间距的变化。由图可见, 随着扫描线间距的增加, 接触角在减小, 而滚动角在增大直至无滚动角(即样品翻转水滴也无法滚落)。例如, 对于 9 W 激光功率、300 mm/s 扫描

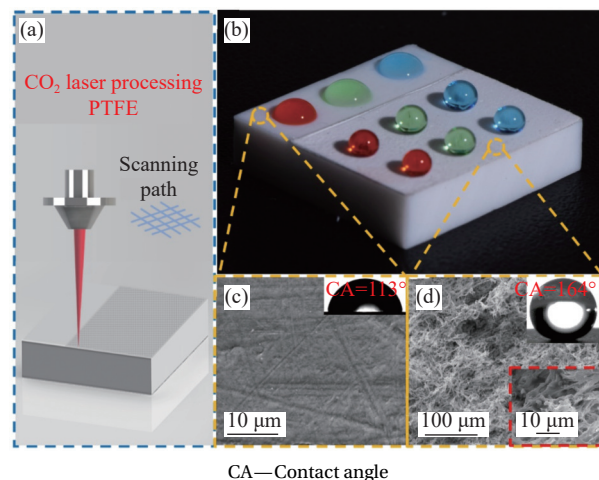
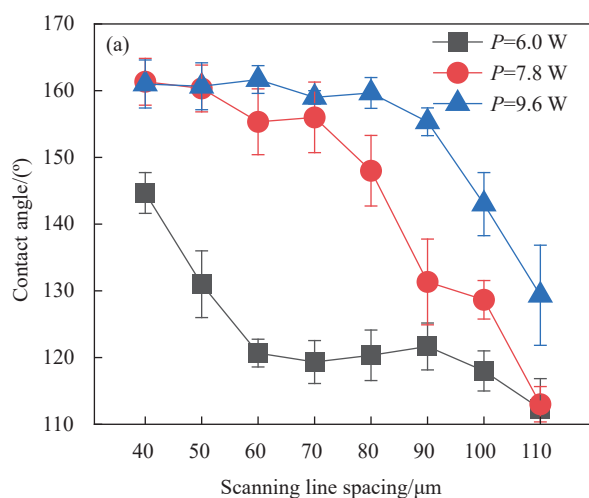
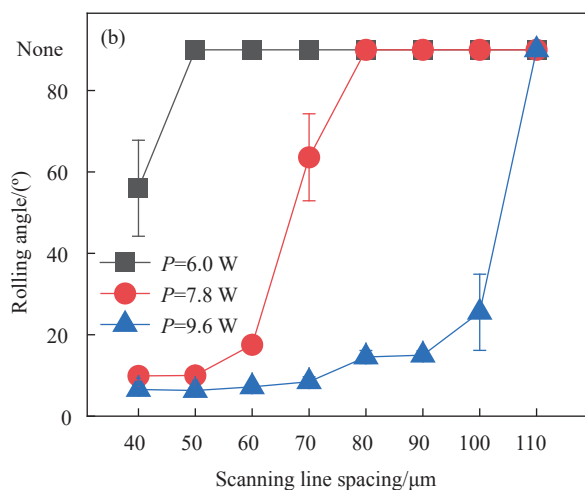


图 1 CO₂ 激光刻蚀聚四氟乙烯 (PTFE) 获得超疏水表面: (a) CO₂ 激光刻蚀 PTFE 表面示意图; (b) CO₂ 激光刻蚀区域和未刻蚀区域的宏观形貌; (c) CO₂ 激光未刻蚀区域的微观形貌; (d) CO₂ 激光刻蚀区域的微观形貌 (激光加工参数: 9 W 激光功率、300 mm/s 扫描速度、50 μ m 扫描线间距)

Fig. 1 CO₂ laser processing polytetrafluoroethylene (PTFE) to obtain superhydrophobic surface: (a) Schematic diagram of CO₂ laser processing PTFE surface; (b) Macroscopic morphology of CO₂ laser processed area and unprocessed area; (c) Microscopic morphology of CO₂ laser processed area; (d) Microscopic morphology of CO₂ laser processed area (Laser processing parameters: Laser power of 9 W, scanning speed of 300 mm/s, scanning line spacing of 50 μ m)

速度和 50 μ m 扫描线间距下 PTFE 表面的接触角和滚动角分别为 164°和 4°; 80 μ m 扫描线间距下 PTFE 表面的接触角和滚动角分别为 156°和 17°; 110 μ m 扫描线间距下 PTFE 表面的接触角已减小为 128°, 无滚动角。通过 SEM 观察不同扫描线间距下样品的微观形貌可对上述变化规律进行解释。结合图 1(d)和图 3, 可见, 只有当扫描线间距较小时, 激光束刻蚀区域可将 PTFE 表面全覆盖, 形成均匀的多层次交错堆叠的纤维结构。



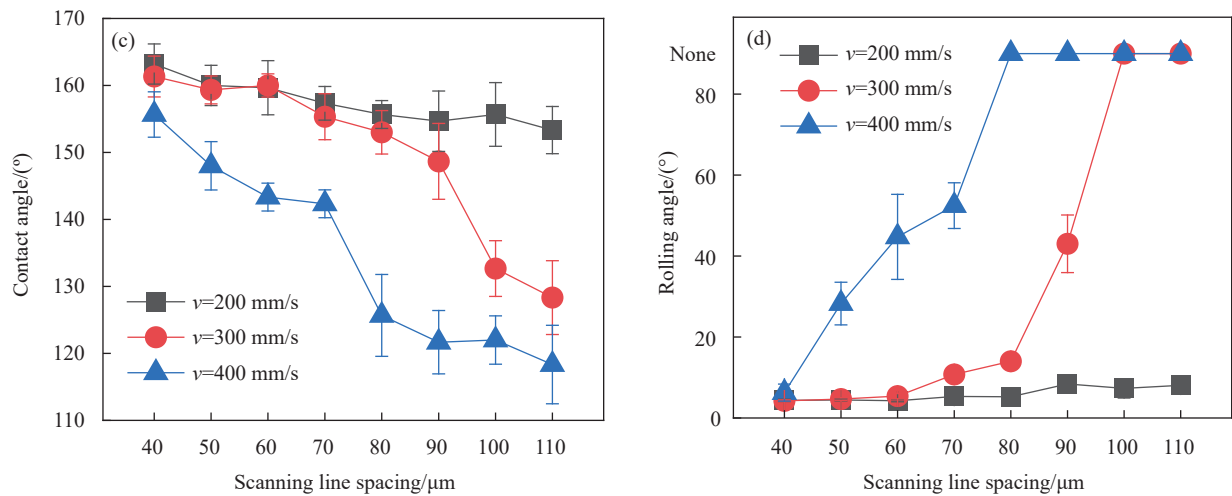


图 2 扫描线间距对 PTFE 表面润湿性的影响: ((a), (b)) 不同激光功率 P 下, PTFE 的接触角 (CA) 和滚动角 (RA) 随扫描线间距的变化 (扫描速度为 300 mm/s); ((c), (d)) 不同扫描速度 v 下, PTFE 的 CA 和 RA 随扫描线间距的变化 (激光功率为 9 W)

Fig. 2 Influence of scanning line spacing on the wettability of the PTFE surface: ((a), (b)) Variation of CA and rolling angle (RA) of the PTFE surface with the scanning line spacing at different laser powers P (Scanning speed of 300 mm/s); ((c), (d)) Variation of CA and RA of the PTFE surface with the scanning line spacing at different scanning speeds v (Laser power of 9 W)

当扫描线间距较大时, 激光束刻蚀区域不能将 PTFE 表面完全覆盖, 存在未刻蚀区域, 且未刻蚀区域面积随着扫描线间距的增大而增大。多层次交错堆叠纤维结构的消失和未刻蚀区域面积的增大是导致接触角减小和滚动角增大的直接原因。由于小于 50 μm 的扫描线间距对 PTFE 表面润湿性影响不大, 但扫描线间距越小, 加工时间越长, 故在保证性能和兼顾效率的前提下, 选用 50 μm 的扫描线间距作为后续试验的参数。

2.1.2 激光功率对表面形貌和润湿性的影响

激光功率直接决定着激光的能量密度, 进而影响刻蚀后 PTFE 表面的微观形貌, 最终影响 PTFE 的表面润湿性。图 4 为在 50 μm 扫描线间距及不同扫描速度条件下, PTFE 表面润湿性随激光功率的变化。测试所用的水滴体积为 5 μL 。由图可见, 随着激光功率的增加, 接触角先保持不变, 而后迅速增大, 最后又维持稳定; 而滚动角亦先保持不变, 而后迅速减小, 最后维持稳定。通过分析不同激光功率下获得的样品表面微观形貌可对上述变化规律进行解释。图 5 为在 50 μm 扫描线间距及 300 mm/s 扫描速度下, PTFE 表面微观形貌随激光功率的变化。当激光功率为 6.0 W 时, PTFE 表面虽被刻蚀出一些孔洞, 但孔洞尺寸较小、深度较浅, 孔内部纤维状结构较少, 且大部分区域仍未被刻蚀。因此该表面缺乏超疏水所需微结构, 最终仅显示 125°接触角, 无滚动角。当激光功率为 7.2 W 时, 可明显看到孔洞数量增多、尺寸增大并已相互连接, 且孔洞内部亦存在不同尺寸的孔洞, 形成多层次交错堆叠的纤维结构。因此该表面的疏水性显著提高, 接触角达 144°, 滚动角减小至 14°, 但因为表面孔相连处仍未被刻蚀, 故仍存在未刻蚀区域, 所以未达到超疏水性。当激光功率为 9.0 W 时, PTFE 表面所有区域均被刻蚀, 纤维结构尺寸变小, 显示 164°接触角和 4°滚动角 (图 1(d))。根据激光功率对 PTFE 表面形貌及润湿性的影响, 在后续试验中采用功率为 9.0 W

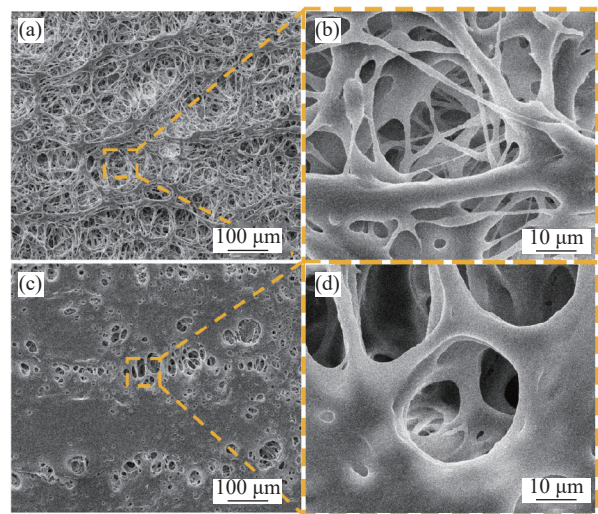


图 3 在不同扫描线间距下 PTFE 刻蚀后的 SEM 图像: ((a), (b)) 80 μm ; ((c), (d)) 110 μm (激光功率为 9 W, 扫描速度为 300 mm/s)

Fig. 3 SEM images of the PTFE processed with different scanning line spacing: ((a), (b)) 80 μm ; ((c), (d)) 110 μm (Laser power of 9 W, scanning speed of 300 mm/s)

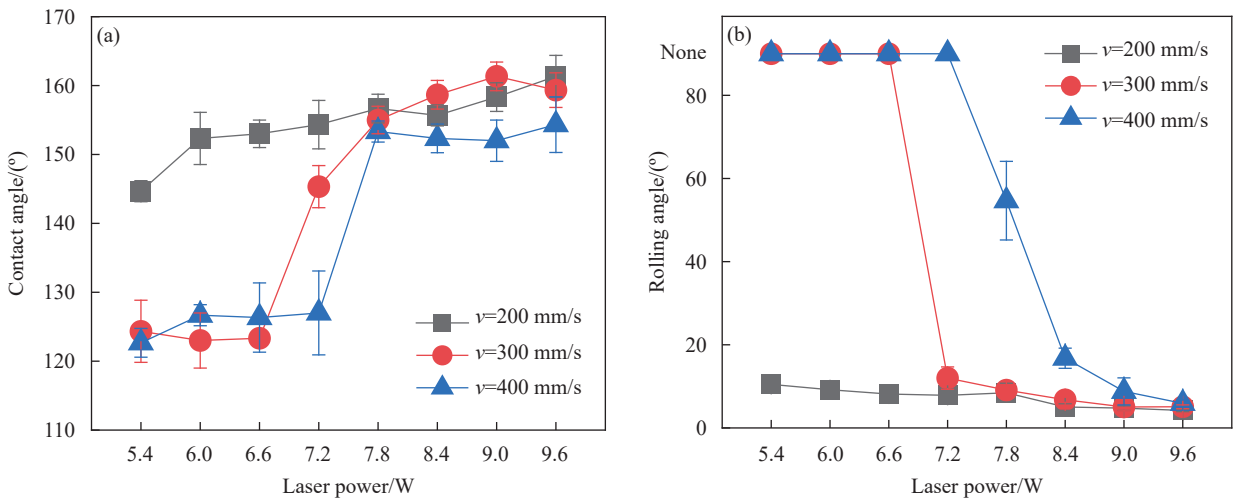


图 4 激光功率对 PTFE 润湿性的影响：不同扫描速度下接触角 (a) 和滚动角 (b) 随激光功率的变化 (扫描线间距为 50 μm)

Fig. 4 Influence of the laser power on the wettability of the PTFE: Variation of the CA (a) and RA (b) of the PTFE with the laser power at different scanning speed (Scanning line spacing of 50 μm)

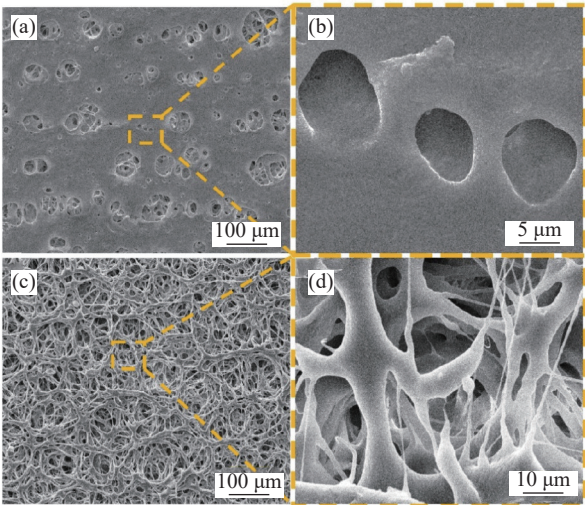


图 5 在不同激光功率下 PTFE 刻蚀后的 SEM 图像：((a), (b)) 6.0 W；((c), (d)) 7.2 W (扫描速度为 300 mm/s, 扫描线间距为 50 μm)

Fig. 5 SEM images of the PTFE processed with different laser powers: ((a), (b)) 6.0 W; ((c), (d)) 7.2 W (Scanning speed of 300 mm/s, scanning line spacing of 50 μm)

进行探究。

2.1.3 扫描速度对表面形貌和润湿性的影响

从图 4 中我们还可获得扫描速度对 PTFE 表面润湿性的影响规律。总体来说，对于固定的激光功率和扫描线间距，PTFE 表面接触角随着扫描速度的增加而减小，滚动角随着扫描速度的增加而增大。对于 9 W 激光功率和 50 μm 扫描线间距，200 mm/s 扫描速度和 300 mm/s 扫描速度下 PTFE 表面的接触角和滚动角接近。而 400 mm/s 扫描速度下 PTFE 表面的接触角减小至 150°，滚动角增大

至 18°。图 6 为在 9 W 激光功率及 50 μm 扫描线间距下，PTFE 表面微观形貌随扫描速度的变化。由图可见，200 mm/s 扫描速度下，PTFE 表面同样存在多层次交错堆叠的纤维结构，从而保证了超疏水性。而 400 mm/s 扫描速度下，PTFE 表面存在大量的未刻蚀区域，造成了较差的超疏水性。同样在保证性能和兼顾效率的前提下，选用 300 mm/s 扫描速度作为后续试验的参数。

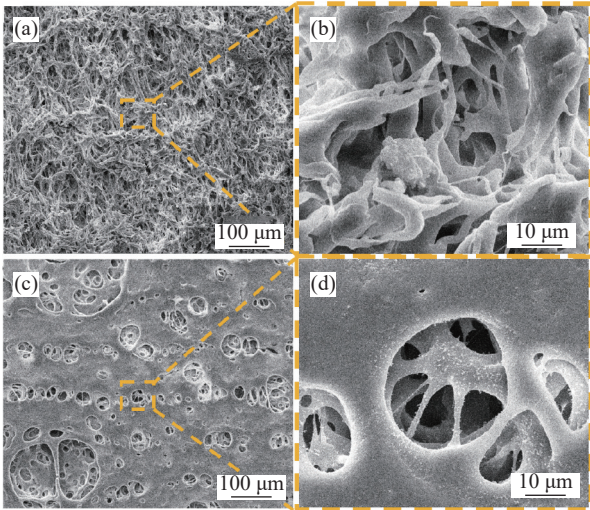


图 6 在不同扫描速度下 PTFE 加工后的 SEM 图像：((a), (b)) 200 mm/s；((c), (d)) 400 mm/s

Fig. 6 SEM images of the PTFE processed with different scanning speeds: ((a), (b)) 200 mm/s; ((c), (d)) 400 mm/s

综上所述，我们采用 50 μm 扫描线间距、9 W 功率、300 mm/s 扫描速度的激光加工参数刻蚀 PTFE 表面，在该加工参数下，PTFE 刻蚀后的表面水滴接触角为 164°，滚动角为 4°，显示出良

好的超疏水性。

2.1.4 CO₂ 激光刻蚀对 PTFE 表面化学成分的影响

为了探究 CO₂ 激光刻蚀对 PTFE 表面化学成分的影响，检测了 PTFE 激光刻蚀前后的 X 射线能谱 (EDS) 和 X 射线衍射图谱 (XRD)，如图 7 所示。由 EDS 可发现，PTFE 经 CO₂ 激光刻蚀后，元素成分未发生明显变化，主要成分仍为碳、氟元素 (图 7(a))。由 XRD 图谱可以发现，与 PTFE 标准 XRD 图谱中衍射峰对比可见，激光刻蚀前后，未增加或减少特征峰，这表明激光烧蚀形成的多层次交错堆叠纤维结构中化学成分未发生变化 (图 7(b))。综上，CO₂ 激光刻蚀 PTFE 表面获得的微观结构结合 PTFE 本身的低表面能的氟碳化合物赋予了 PTFE 优异的超疏水性。

2.2 超疏水 PTFE 表面耐磨性的提高

2.2.1 超疏水 PTFE 表面的耐磨性

尽管上述激光加工参数获得的 PTFE 表面显示出优良的超疏水性，但加工后的表面耐磨性仍有

待探究。如图 8(a) 所示，将激光刻蚀后的 PTFE 样品下表面置于砂纸 (粒度为 12 μm) 上，同时将 50 g 重的砝码放置于 PTFE 上表面，推动样品在砂纸上摩擦，每摩擦 1 m 记录下 PTFE 表面的接触角和滚动角。砂纸摩擦试验表明，PTFE 表面的润湿性随着砂纸摩擦距离的增加急剧下降，摩擦 5 m 后的 PTFE 表面的接触角降低至 141°，滚动角也消失；摩擦 6 m 后的 PTFE 表面的接触角更是降低至 138° (图 8(b))。通过观察砂纸摩擦 6 m 后的 PTFE 表面微观形貌可发现，多层次交错堆叠纤维结构被破坏殆尽，因而直接导致了 PTFE 表面超疏水性能的显著下降 (图 8(c))。由此可知，CO₂ 激光刻蚀 PTFE 表面获得的超疏水微结构较脆弱，耐磨性较差，易受到机械破坏而丧失超疏水性，故需增加保护结构。

2.2.2 菱形支撑肋阵列结构的设计

(1) 菱形支撑肋阵列结构

为提高 CO₂ 激光刻蚀后超疏水 PTFE 表面的

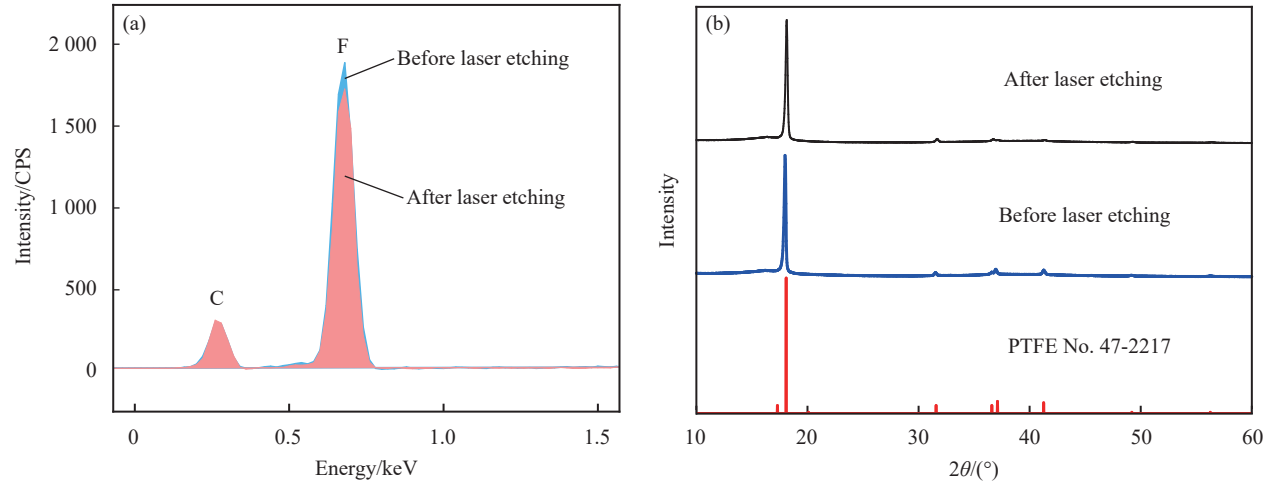


图 7 激光刻蚀前后 PTFE 的化学成分: (a) EDS 图谱; (b) XRD 图谱

Fig. 7 Chemical compositions of the PTFE before and after laser etching: (a) EDS spectra; (b) XRD patterns

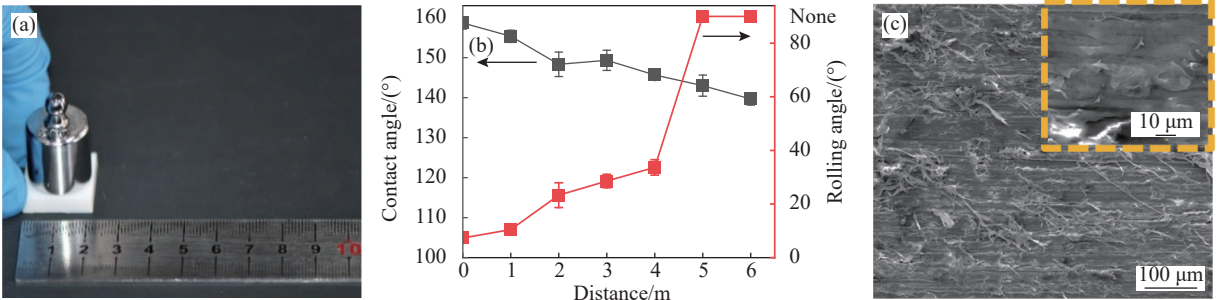
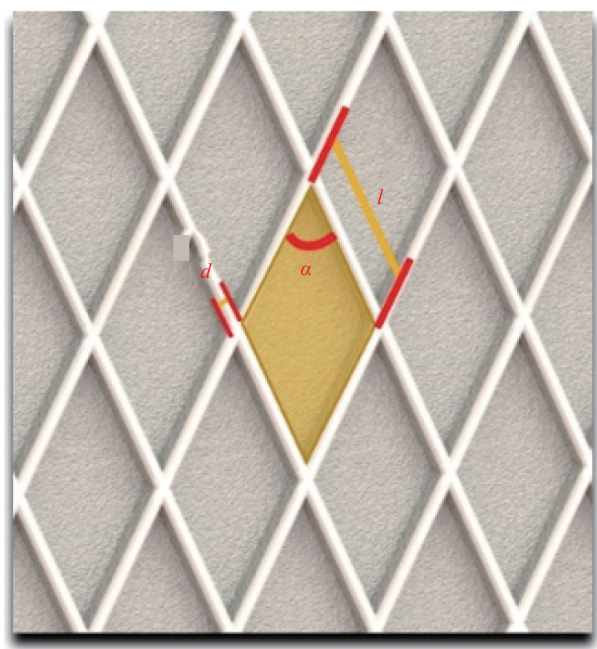


图 8 超疏水 PTFE 砂纸摩擦试验: (a) PTFE 在砂纸 (粒度为 12 μm) 上摩擦的照片; (b) 接触角和滚动角随摩擦距离的变化; (c) 砂纸摩擦 6 m 后的 PTFE 的 SEM 图像

Fig. 8 Sandpaper rubbing test of the superhydrophobic PTFE: (a) Photo of the PTFE rubbed by the sandpaper (12 μm grit); (b) Variation of the CA and RA with the rubbing distance; (c) SEM image of the PTFE rubbed by the sandpaper for 6 m

耐磨性，且考虑到用于冰射流清洗设备料仓，故设计了一种可保护超疏水微结构的菱形支撑肋阵列结构，如图 9 所示。和其他图案相比，菱形图案不会增大冰粒在料仓表面的流动阻力。菱形支撑肋阵列结构的结构参数为：菱形边长 l 、顶角角度 α 和肋边宽度 d 。考虑到 CO_2 激光加工热效应显著的情况，当激光扫描次数较少时，菱形支撑肋阵列结构深度不够时无法有效保护超疏水微结构；而当激光扫描次数过多时，对设计图案的重复加工会导致肋边结构破坏，故通过试验确定较优的激光扫描次数为 3 次。试验中，菱形边长、顶角角度、肋边宽度选用的参数如表 2 所示。



d —Rib width; α —Crest angle; l —Length of side

图 9 菱形支撑肋阵列结构的示意图

Fig. 9 Diagram of rhombus support rib array structure

表 2 菱形支撑肋阵列结构的参数

Table 2 Structure parameters of the rhombus support rib array structure		
Length of side/mm	Crest angle/(°)	Rib width/mm
1, 2, 3	30, 60, 90	0.05, 0.1

菱形支撑肋阵列结构的结构参数会对表面的润湿性产生影响，故需探究各结构参数(菱形边长、顶角角度、肋边宽度)对表面润湿性的影响规律。图 10 为在菱形边长为 2 mm，肋边宽度为 0.1 mm 的条件下，菱形支撑肋阵列结构的滚动角随顶角角度的变化。可以看出，随着顶角角度从 30°增加到 90°，滚动角随之从 19°增加到 58°。这

是由于当顶角角度较大时，水滴会陷入到菱形阵列支撑肋结构中，进而导致水滴的滚动角较大。因此，后续选择顶角角度为 30°加工菱形支撑肋阵列结构。

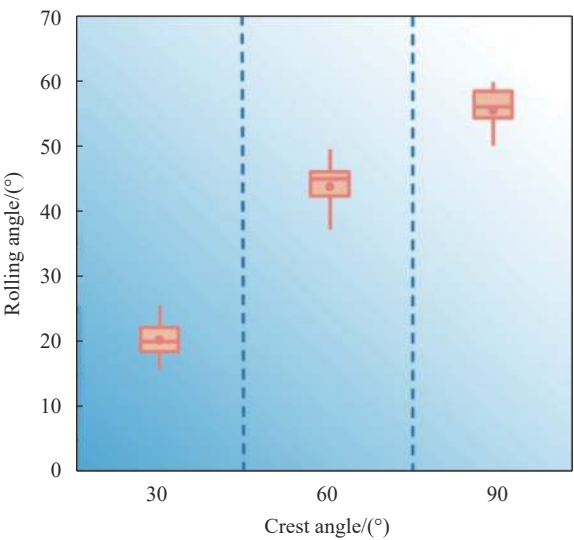


图 10 滚动角随顶角角度的变化

Fig. 10 Variation of the RA with the crest angle

图 11 为在 30°顶角角度、0.05 mm 肋边宽度的条件下，菱形支撑肋阵列结构的滚动角随菱形边长的变化。结果表明，当菱形边长为 1 mm 时，无滚动角；当菱形边长为 3 mm 时，滚动角降低至 16°。

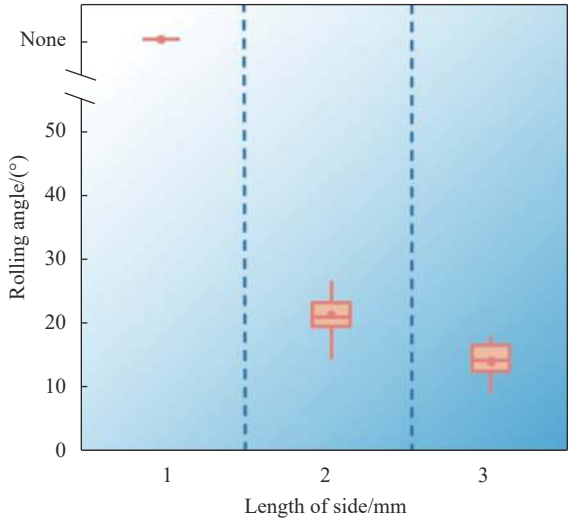


图 11 滚动角随菱形边长的变化

Fig. 11 Variation of the RA with the length of side

这是由于较小的菱形边长会导致菱形图案更密集，相同体积的液滴会与更多的肋边接触，导致液滴更容易粘附在菱形阵列支撑肋结构表面无法滚落。若继续增大菱形边长，则料仓内小尺寸

冰粒易落入菱形内部，对内部微结构造成磨损，故后续选择肋边边长为 3 mm 加工菱形支撑肋阵列结构。此外，试验中采用的扫描线间距为 50 μm，当肋边宽度小于扫描线间距时，会导致激光刻蚀过程中相邻的激光扫描路径发生重叠，进而导致无法加工出菱形肋边。而当肋边宽度大于扫描线间距时，会导致刻蚀的菱形支撑肋阵列结构上的肋边存在未加工区域，进而加工出的结构滚动角较大，润湿性较差。综上所述，较优的菱形支撑

肋阵列结构的结构参数为：顶角角度为 30°，菱形边长为 3 mm，肋边宽度为 0.05 mm。在该尺寸参数下，菱形支撑肋阵列结构的接触角为 157°，滚动角为 16°。图 12 为在该尺寸参数下加工的具有菱形阵列支撑肋结构的 PTFE 的 SEM 图像，可以发现，在该 PTFE 表面分布着大量规则分布的菱形结构，整个表面也刻蚀出了超疏水性所需要的多层次交错堆叠纤维结构，凸起的肋边可保护内部的超疏水微结构。

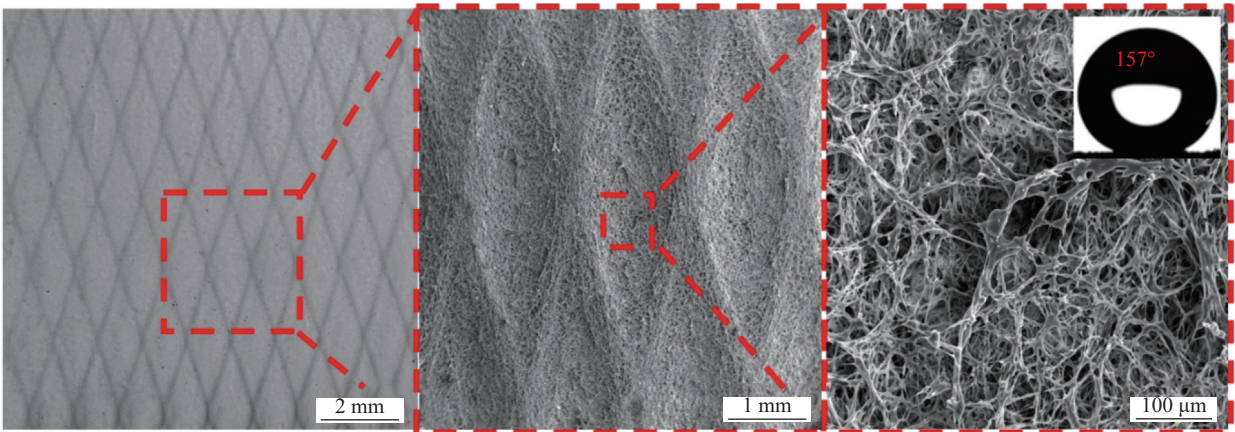


图 12 菱形支撑肋阵列结构的 PTFE 表面的 SEM 图像

Fig. 12 SEM images of the PTFE surface with the rhombus support rib array structure

(2) 菱形支撑肋阵列结构的耐磨性

为验证所设计的菱形支撑肋阵列结构的机械强度，进行了砂纸摩擦试验，探究了不同体积水滴的滚动角随砂纸摩擦距离的变化。如图 13 所示，对于无菱形支撑肋阵列结构的超疏水 PTFE 表面，

随着摩擦距离的增加，滚动角随之增大。当摩擦距离为 5 m 时，5.7 μL 的水滴已无法从样品表面滚落。相比之下，对于有菱形支撑肋阵列结构的 PTFE 表面。即使砂纸摩擦距离为 6 m 时，5.7 μL 水滴在该表面上的滚动角为 32°，表明所设计的菱

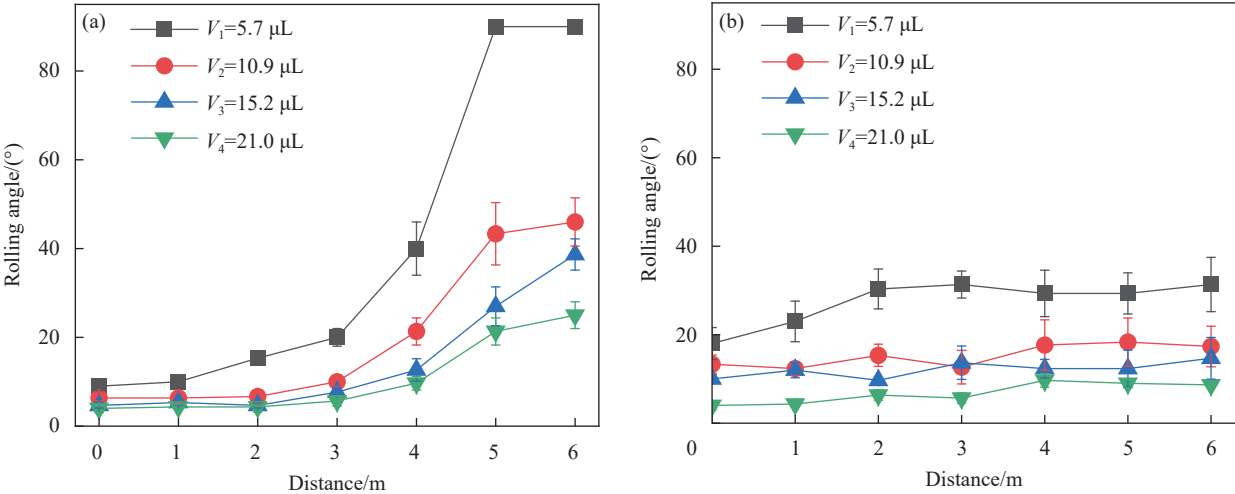


图 13 不同体积 V 水滴的滚动角随摩擦距离的变化：无菱形支撑肋阵列结构 (a) 和有菱形支撑肋阵列结构 (b) 的超疏水 PTFE 表面

Fig. 13 Variation of RA of water droplet with different volume V on the PTFE with the rubbing distance: Superhydrophobic PTFE without (a) and with (b) the rhombus support rib array

形支撑肋阵列结构具有较好的耐磨性。图 14 为砂纸摩擦 6 m 后样品表面的 SEM 图像，可以看出，尽管凸起的肋边经砂纸摩擦去除了其上微结构，但菱形阵列内部的超疏水微结构由于凸起肋边的保护而未受到磨损，因此有菱形支撑肋阵列结构的 PTFE 表面经过砂纸摩擦后仍能保持较好的疏水性，故成功获得了耐磨 PTFE 表面。

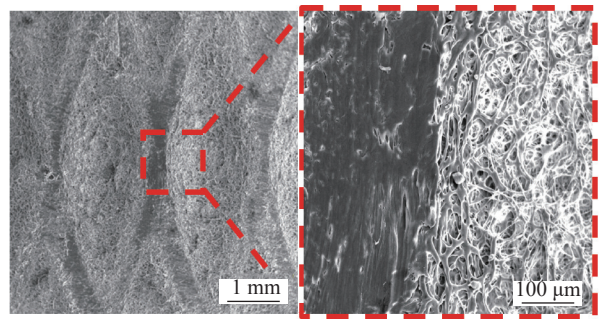


图 14 砂纸摩擦 6 m 后的有菱形支撑肋阵列结构的 PTFE 的 SEM 图像
Fig. 14 SEM images of the PTFE with the rhombus support rib array structure after being rubbed by sandpaper for 6 m

为进一步验证菱形支撑肋阵列结构 PTFE 的耐磨性，设计了落砂试验，试验条件：(1) 导管长度：300 mm；(2) 导管内径：12 mm；(3) 管底中心距样品中心垂直距离：20 mm；(4) 落砂流量：90 g/min。标准石英砂 200 g，粒径为 500~1 000 μm。落砂试验装置示意图如图 15 所示，200 g 粒径为 500~1 000 μm 的石英砂通过漏斗从 300 mm 的高度自由下落，每粒石英砂的冲击能量约为 $6.25 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$ J，持续时间 3 min。试验后超疏水 PTFE 表面形貌无明显变化，经落砂试验后的 PTFE 表面接触角保持在 138°，证明了具有菱形支撑肋阵列结构的 PTFE 具有良好的耐磨损和耐冲击性能。

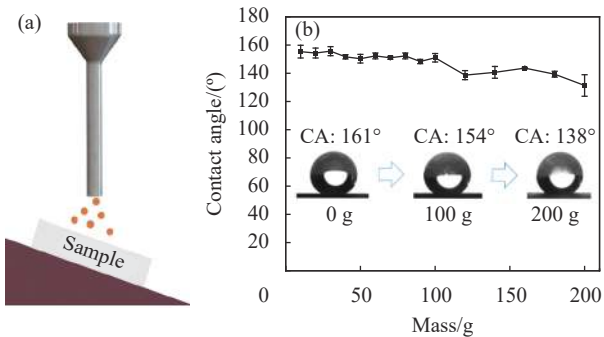


图 15 落砂试验：(a) 落砂试验示意图；(b) 接触角随落砂质量的变化
Fig. 15 Sand impact test: (a) Schematic diagram of sand impact test; (b) Variation of the CA with the quality of quartz sand

为验证菱形支撑肋阵列结构 PTFE 的受水流冲击后的稳定性和耐水渗透性，设计了水流冲击试验，将样品倾斜 45°放置在水龙头的下方大约 60 mm，调节水龙头的阀门，使用不同的水流量对表面进行 3 min 的水流冲刷，并测试样品表面的润湿性。如表 3 所示，在 0.18 L/min、0.36 L/min、0.54 L/min 这 3 种不同水流量冲刷的情况下，样品表面接触角基本无较大损失，表面依旧保持良好疏水性，因此证明了具有菱形支撑肋阵列结构的 PTFE 具有良好的耐水流冲击性。

表 3 不同流量水流冲击 3 min 后 CA 变化		
Table 3 Variation of the CA of the coating after 3 min scouring with different water flow rates		
Flow rate/(L·min ⁻¹)	Original CA	CA after 3 min scouring
0.18	159°	157°
0.36	161°	160°
0.54	158°	155°

2.3 超疏水 PTFE 表面的易除冰性

推离实验，也称为水平剪切试验，是最为常用的覆冰粘附强度测试方法^[27]。将装有水的无盖模具放置在样品表面，并在温度为 -30℃ 的环境箱中冷冻 4 h。随后使用推拉计以 0.5 mm/s 的速度推动样品表面的冰块，同时实时记录覆冰粘附力 (图 16(a))。可以发现，相比于普通 PTFE 表面，具有菱形阵列支撑肋结构的 PTFE 表面的覆冰粘附力仅为 0.6 N，而普通 PTFE 表面的覆冰粘附力为 1.2 N (图 16(b))，可见耐磨 PTFE 表面具有较低的覆冰粘附力。观察经覆冰粘附力测试后的 PTFE 的 SEM 图像，可以发现其表面基本无较大损伤，多层次交错堆叠纤维结构保留完整。

2.4 超疏水 PTFE 表面的耐用性

冻融循环测试一般是将样品置于冰箱冷冻柜一段时间，取出并置于烘箱加热。以上过程称为一个冻融循环^[28]。随后测试样品的润湿性。将装有水的无盖模具放置在样品表面，并在温度 -30℃ 的环境箱中冷冻 2 h，随后置于烘箱烘干。在经历 10 次冻融循环后，样品表面接触角仍能保持在 152°，滚动角 26° (图 17)，仍能保持良好的疏水性能。

2.5 超疏水 PTFE 表面的延迟结冰性

采用动态高低温恒温循环器对样品的延迟结冰性能进行测试。当冷台达到设定温度 -25℃ 时，向样品表面注射水滴 12 μL。之后通过相机观察样品表面水滴的变化情况，记录样品各结冰状态及

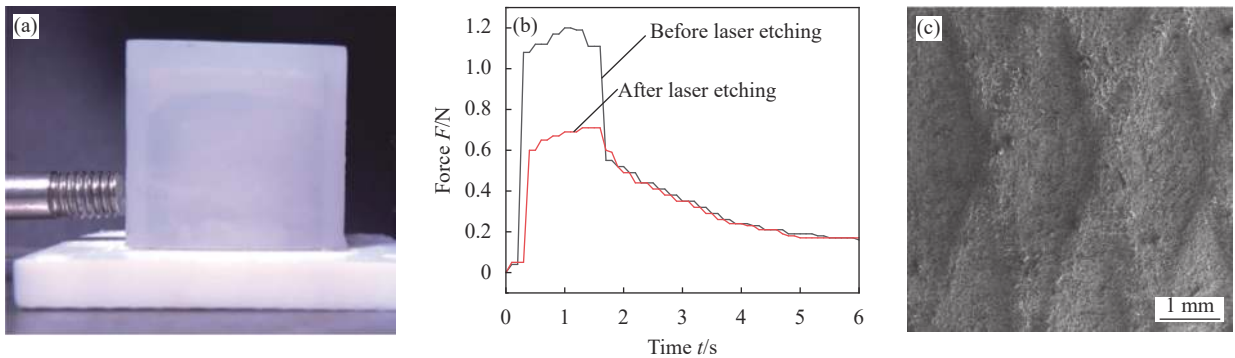


图 16 覆冰粘附力测试: (a) 除冰过程照片; (b) 除冰力随时间的变化; (c) 测试后 PTFE 表面 SEM 图像
Fig. 16 Ice adhesion force test: (a) Photo of deicing process; (b) Variation of the force with the time; (c) SEM image of the PTFE after ice adhesion force test

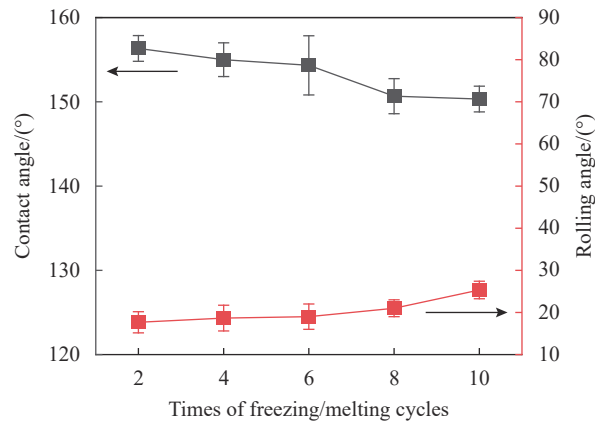


图 17 冻融循环测试: 接触角和滚动角随冻融循环次数的变化
Fig. 17 Freezing/melting cycle test: Variation of the CA and RA with times of freezing/melting cycles

其时间。对于普通 PTFE 表面, 水滴与表面的接触角较小, 表面与水滴的接触面积较大, 此时水滴更易在表面结冰, 通过观察可以发现, 在 300 s 时水滴已在普通 PTFE 表面结冰 (图 18(a))。而对于菱形支撑肋阵列结构 PTFE 表面, 其良好的疏水性使水滴与表面的接触面积较小, 此时水滴与表面之间的传热速率就越小, 进而延迟结冰效果也就越好。通过观察可以发现在经过 840 s 后, 水滴仍能轻易从表面滑落 (图 18(b))。

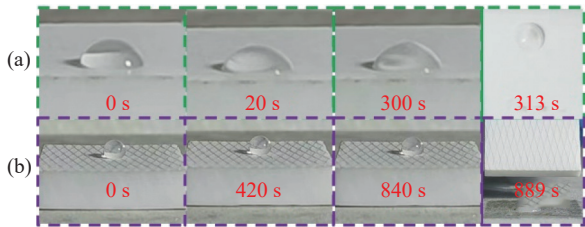


图 18 延迟结冰测试: (a) 普通 PTFE; (b) 菱形支撑肋阵列结构 PTFE
Fig. 18 Delayed icing test: (a) PTFE; (b) PTFE with the rhombus support rib array

3 结论

- (1) 提出采用 CO₂ 激光刻蚀来加工聚四氟乙烯 (PTFE) 表面, 可在表面构建多层次交错堆叠的纤维结构, 刻蚀后表面化学成分无明显变化, 无需低表面能处理, 可获得优异的超疏水性能。
- (2) 研究了扫描线间距、扫描速度和激光功率对 PTFE 微结构及润湿性的影响。当扫描线间距为 50 μm、扫描速度为 300 mm/s 和激光功率为 9 W 时, 加工的超疏水 PTFE 表面的接触角为 164°, 滚动角为 4°。
- (3) 设计了一种顶角角度为 30°、菱形边长为 3 mm、肋边宽度为 0.05 mm 的菱形支撑肋阵列结构, 在保证良好疏水性能的同时, 提高了 PTFE 表面的耐磨性。
- (4) 具有菱形阵列支撑肋结构的 PTFE 表面的覆冰粘附力仅为 0.6 N, 仅为普通 PTFE 表面的覆冰粘附力的 50%, 因而具有优异的防覆冰性能。

参考文献:

[1] MCGEOUGH J A. Cutting of food products by ice-particles in a water-jet[J]. *Procedia CIRP*, 2016, 42: 863-865.
[2] DEO A, BAGAL D K, PATTANAIK A K, et al. Recent advancements in ice jet machining process as an alternative of AWJM[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 50: 981-985.
[3] SHISHKIN D V, GESKIN E S, GOLDENBERG B. Application of ice particles for precision cleaning of sensitive surfaces[J]. *Journal of Electronic Packaging*, 2002, 124(4): 355-361.
[4] COURTS E J. Means and methods for cleaning and polishing automobiles: US Patent, 2699403 [P]. 1955-01-11.
[5] JERMAN M, ZELENÁK M, LEBAR A, et al. Observation of cryogenically cooled ice particles inside the high-speed water jet[J]. *Journal of Materials Processing Technology*,

- 2021, 289: 116947.
- [6] KOHLI R. Developments in surface contamination and cleaning: Applications of cleaning techniques[M]. Amsterdam: Elsevier, 2019: 729-764.
 - [7] CHU D, SINGH S C, YONG J, et al. Superamphiphobic surfaces with controllable adhesion fabricated by femtosecond laser bessel beam on PTFE[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(14): 1900550.
 - [8] FANG Y, YONG J, CHEN F, et al. Durability of the tunable adhesive superhydrophobic PTFE surfaces for harsh environment applications[J]. *Applied Physics A*, 2016, 122(9): 827.
 - [9] 闫德峰, 刘子艾, 潘维浩, 等. 多功能超疏水表面的制造和应用研究现状[J]. *表面技术*, 2021, 50(5): 1-19.
YAN Defeng, LIU Zi'ai, PAN Weihao, et al. Research status on the fabrication and application of multi-functional superhydrophobic surfaces[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(5): 1-19(in Chinese).
 - [10] 李君, 矫维成, 王寅春, 等. 超疏水材料在防/除冰技术中的应用研究进展[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(1): 23-38.
LI Jun, JIAO Weicheng, WANG Yinchun, et al. Research progress on application of superhydrophobic materials in anti-icing and de-icing technology[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(1): 23-38(in Chinese).
 - [11] 占彦龙, 李文, 李宏, 等. 激光微加工技术制备浸润性可控聚四氟乙烯超疏水表面[J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(4): 147-151, 158.
ZHAN Yanlong, LI Wen, LI Hong, et al. Fabrication of polytetrafluoroethylene superhydrophobic surface with controllable wettability by laser micromaching technology[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2018, 34(4): 147-151, 158(in Chinese).
 - [12] LIANG F, LEHR J, DANIELCZAK L, et al. Robust non-wetting PTFE surfaces by femtosecond laser machining[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2014, 15: 13681-13696.
 - [13] ŽEMAITIS A, MIKŠYS J, GAIDYS M, et al. High-efficiency laser fabrication of drag reducing riblet surfaces on pre-heated Teflon[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6: 065309.
 - [14] WAUGH D G, LAWRENCE J, SHUKLA P. Modulating the wettability characteristics and bioactivity of polymeric materials using laser surface treatment[J]. *Journal of Laser Applications*, 2016, 28: 022502.
 - [15] SONG J, GAO M, ZHAO C, et al. Large-area fabrication of droplet pancake bouncing surface and control of bouncing state[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(9): 9259-9267.
 - [16] FALAH TOOSI S, MORADI S, KAMAL S, et al. Superhydrophobic laser ablated PTFE substrates[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 349: 715-723.
 - [17] YONG J, FANG Y, CHEN F, et al. Femtosecond laser ablated durable superhydrophobic PTFE films with micro-through-holes for oil/water separation: Separating oil from water and corrosive solutions[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 389: 1148-1155.
 - [18] RIVEIRO A, MAÇON A L B, DEL VAL J, et al. Laser surface texturing of polymers for biomedical applications[J]. *Frontiers in Physics*, 2018, 6: 00016.
 - [19] YANG X, LI Y, ZHENG H, et al. Saturated surface charging on micro/nanoporous polytetrafluoroethylene for droplet manipulation[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(3): 3342-3351.
 - [20] GOLOVIN K B, GOSE J W, PERLIN M, et al. Bioinspired surfaces for turbulent drag reduction[J]. *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2016, 374(2073): 1-20.
 - [21] GRAKOVICH P N, IVANOV L F, KALININ L A, et al. Laser ablation of polytetrafluoroethylene[J]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2009, 79(3): 626-634.
 - [22] ZHANG Z, ZHANG T, ZHANG X, et al. Fabrication of a thin-layer PTFE coating exhibiting superhydrophobicity by supercritical CO₂[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 111: 322-326.
 - [23] OL'KHOV Y A, ALLAYAROV S R, TOLSTOPYATOV E M, et al. The effect of continuous CO₂ laser radiation on the thermal and molecular—Topological properties of polytetrafluoroethylene[J]. *High Energy Chemistry*, 2010, 44(1): 63-74.
 - [24] TOLSTOPYATOVA E M, GRAKOVICH P N, IVANOV L F, et al. Thermophysical and spectral features of laser ablation of polymers[J]. *High Energy Chemistry*, 2015, 49(6): 433-437.
 - [25] TOLSTOPYATOV E M. Ablation of polytetrafluoroethylene using a continuous CO₂ laser beam[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2005, 38(12): 1993-1999.
 - [26] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 50: 546-551.
 - [27] 金浩正, 矫维成, 李君, 等. 低冰粘附防/除冰涂层的技术现状及研究趋势[J]. *复合材料学报*, 2024, 41(5): 2181-2200.
JIN Haozheng, JIAO Weicheng, LI Jun, et al. Technology status and research trend of low-ice-adhesion anti-icing and de-icing coatings[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(5): 2181-2200(in Chinese).
 - [28] 徐达, 肖振, 余新泉, 等. 多功能疏水/超疏水复合涂层的制备及其防覆冰性[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(3): 1102-1109.
XU Da, XIAO Zhen, YU Xinquan, et al. Preparation and anti-icing characteristics of multifunctional hydrophobic/superhydrophobic composite coating[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(3): 1102-1109(in Chinese).