文章编号:1001-5078(2021)02-0149-07　　·激光应用技术·

PMMA 疏水性表面的飞秒激光制备研究

李江澜[1,2],汪帮富[2],王中旺[2],宋　娟[2]
(1. 苏州科技大学天平学院,江苏 苏州 215009;2. 苏州科技大学,江苏 苏州 215009)

摘　要:利用飞秒激光加工系统对 PMMA 表面制备微结构,调节激光的加工次数和微结构的尺寸参数,研究 PMMA 表面的润湿性机理。激光制备出光栅结构和方柱结构,采用超景深三维显微镜和接触角测量仪对微结构表面形貌和润湿性进行测量分析。研究了不同的激光加工次数和微结构尺寸对表面润湿性的影响,结果表明:PMMA 表面微结构的接触角随光栅结构间距的增大而减小,随光栅结构的高度增大而增大,最大接触角达到 120°;相较于光栅结构,制备出的方柱结构的接触角更大,与理论计算值比较接近;激光加工 PMMA 表面微结构可以将 PMMA 润湿性从亲水向疏水状态转变,微结构间距过小会导致激光加工时飞溅的熔融物堆积在结构通道。

关键词:飞秒激光;疏水表面;表面改性;PMMA 微结构;润湿性
中图分类号:TN249　　**文献标识码:**A　　**DOI:**10.3969/j.issn.1001-5078.2021.02.003

Fabrication of PMMA hydrophobic surface by femtosecond laser

LI Jiang-lan[1,2], WANG Bang-fu[2], WANG Zhong-wang[2], SONG Juan[2]
(1. Tianping College of Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China;
2. Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: The microstructure of PMMA was prepared by femtosecond laser processing system. The wettability mechanism of PMMA surface was studied by adjusting the number of laser processing and the size parameters of microstructure. Firstly, the grating structure and square column structure were fabricated by laser. The surface morphology and wettability of the microstructure were measured and analyzed by the super depth 3D microscope and contact angle measuring instrument. The influence of different laser processing times and microstructure size on the wettability of the surface was studied. The results show that the contact angle of the surface microstructure of PMMA decreases with the increase of the grating spacing, and increases with the increase of the grating height, and the maximum contact angle reach 120 °. Compared with the grating structure, the contact angle of the square column structure is larger, which is close to the theoretical value. The wettability of PMMA can be changed from hydrophilic state to hydrophobic state by laser processing of the surface microstructure of PMMA. Too small spacing of the microstructure will lead to the accumulation of splashed melt in the structure channel during laser processing.

Keywords: femtosecond laser; hydrophobic surface; surface modification; PMMA microstructure; wettability

基金项目:国家重点研发计划项目(No. 2018YFB1107700);广东省省级科技计划项目(No. 2017B090911013);江苏省科技计划项目(No. BA2018070);苏州市科技计划项目(No. SYG201703)资助。
作者简介:李江澜(1978 -),女,讲师,主要从事飞秒激光微/纳加工。E-mail:ljl219_78@163.com
收稿日期:2020-03-30;**修订日期:**2020-07-14

1 引 言

聚合物材料也称为高分子材料,因其具有价格低廉、重量轻、易加工和稳定的物理化学性质,非常广泛应用于航空航天、生物医疗、机械化工、建筑装饰、电子电气以及汽车产业等日常生活与工业领域[1-3]。然而,随着经济的快速发展和科学技术的飞速进步,人们对聚合物材料性能的要求越来越高,研究如何采用简单有效的方法提升聚合物材料的性能尤其是对聚合物材料表面改性领域的研究越来越受到关注和重视[3]。通过对改变材料的表面形貌和化学成分而实现对材料表面的改性,这样不仅可以除去弱边界层,还可以改善表面的润湿性、电学性能、粘接性和生物相容性等,拓展聚合物材料的应用范围,提高其工业应用价值。因此,聚合物材料表面改性技术越来越受到研究人员的重视[3-4]。作为聚合物材料家族中很重要的一员聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl methacrylate,PMMA,俗称有机玻璃或亚克力),通过表面改性在工业和医药等领域也受到越来越多的重视,如北航江雷院士团队[5]通过对PMMA 的表面进行改性,提高 PMMA 表面黏附气泡能力,并将其运用于污水处理中,取得了良好的效果;王文娟团队[6]利用激光改变 PMMA 表面结构,来提高其防水性能;郑志雯和隋思源等人[7-9]在生物医疗应用方面,通过对 PMMA 的表面改性,提高了其生物相容性,保证其不会产生排异反应。

由于聚合物材料表面改性技术实际应用价值巨大,国内外在这方面的研究非常活跃,多种表面改性技术应运而生。其中,最常用的技术包括[3,9]:离子注入表面改性、化学溶液改性、表面接枝改性、低温等离子体处理和激光表面改性等。利用激光对聚合物材料进行表面处理是近年来发展起来的一种新的表面处理技术,同时随着激光技术的快速发展,激光制备表面微结构改性也成为研究的热点[10-12]。作为表面改性的工具,激光正从传统激光器(毫秒级、微纳秒级)向超短、超快和高光束质量(飞秒级)方向发展,通过激光表面改性使聚合物材料向功能化、精细化方向发展。

飞秒激光加工制备聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate,PMMA)表面微结构可以实现加工效率高、精度高等,能够精密控制材料表面润湿性的转换。飞秒激光与纳秒、皮秒激光相比具有更短的脉冲持续时间和更高的峰值功率,对材料表面热作用很小。因此,飞秒激光加工在工业应用中被称为“冷加工”[13]。从生产应用、绿色制造和节能环保等角度出发,使用飞秒激光诱导 PMMA 制备疏水表面具有充分的研究价值。

本研究采用飞秒加工实验系统在 PMMA 表面上制备出不同参数的微结构,在不同加工次数和激光能量下获得光栅和方柱型微结构。利用超景深三维显微镜和接触角测量仪对微结构进行表面形貌和疏水特性分析,通过调节激光参数制备不同疏水性能的 PMMA 表面,从而实现 PMMA 表面改性的目的,本实验研究为激光制备 PMMA 疏水表面提供了应用方法和具体工艺参数。

2 理论模型

2.1 表面润湿模型

在平衡状态下,固液气三相交界面作固液表面的切线从而得到接触角(Contact angle,CA),如图 1 所示,静态接触角小于 90°的表面是亲水,接触角大于 90°的表面是疏水[14-15]。

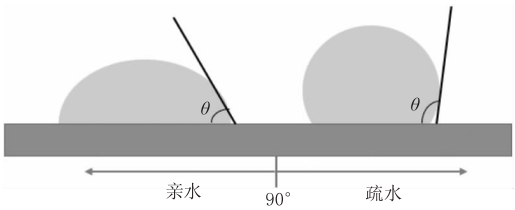


图 1 接触角示意图

Fig. 1 Contact angle diagram

平衡状态下的材料表面存在固体张力和液体张力,这两个张力决定了固液表面的接触角,此接触角满足 Young′s 方程[16-17]:

$$\cos\theta_w = r\cos\frac{\sigma_{sv}-\sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} \tag{1}$$

式中,σ_{sv},σ_{sl}和 σ_{lv}分别是固气之间的界面能、固液之间的界面能、气液之间的界面能,其结构示意图如图 2 所示。

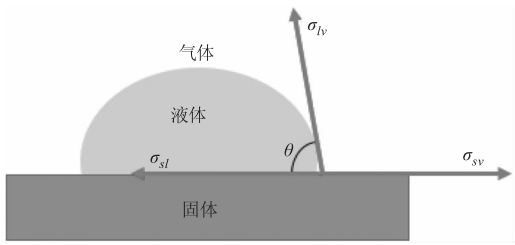
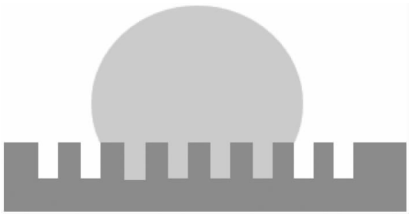


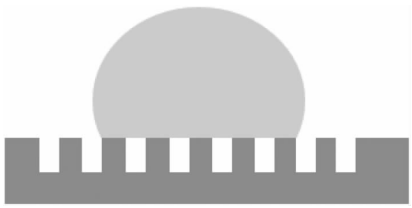
图 2 理论光滑表面上液滴张力结构示意图

Fig. 2 Theory of droplets on a smooth surface tension structure diagram

但是在实际情况中,理论上光滑的固体表面并不存在,固体表面可能存在缺陷、灰尘等杂质。Wenzel 理论模型[18]和 Cassie-Baxter 理论模型[19]可以描述水滴在固体表面上的润湿状态。Wenzel 理论模型是基于液滴和材料表面充分接触下提出的,描述了表面水滴完全渗入粗糙微结构中的情况,反映了材料表面粗糙状和接触角的关系;而 Cassie-Baxter 理论模型是指在材料表面疏水性较好,液滴不能填满微结构沟槽中,从而液滴的下方存留一部分空气,常用于多孔物质和能留存空气的粗糙表面[20-21]。Wenzel 理论模型和 Cassie-Baxter 理论模型接触角示意图如图 3 所示。



(a)Wenzel模型



(b)Cassie-Baxter模型

图 3　Wenzel 理论模型和 Cassie-Baxter 理论模型接触角示意图

Fig. 3 Wenzel theory model and Cassie Baxter theory model contact Angle

Wenzel 理论模型的方程为:

$$\cos\theta_w = r\cos\frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} \tag{2}$$

Cassie-Baxter 理论模型的方程为:

$$\cos\theta_c = f + \cos\frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} f - 1 \tag{3}$$

式中,r 是粗糙度因子,即实际固液接触面积与液滴水平投影面积之比。在 Cassie-Baxter 理论模型中 f 是液滴和固体表面接触面积所占交叉界面的比值。由于激光制备 PMMA 表面微结构是疏水性,微结构表面的沟槽可以限制水滴,因此液滴在 PMMA 表面微结构上满足 Cassie-Baxter 理论模型,PMMA 表面疏水性是由微结构的形状和尺寸所共同决定的[22]。

2.2　微结构方柱模型

本论文微结构采用两种数学模型:光栅模型和方柱模型,光栅结构模型简化后的二维结构图形如图 4 所示。

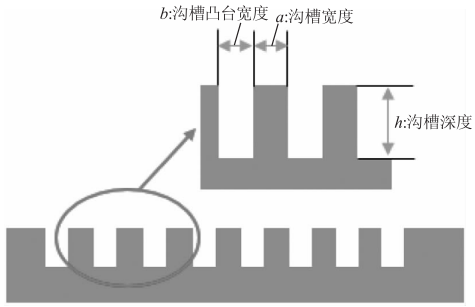


图 4　方柱模型结构尺寸参数图

Fig. 4 Structural dimension parameter diagram of square column model

建立飞秒激光加工 PMMA 表面微结构的接触角模型,理论推导出液滴在微结构表面上的表面积[15]:

$$S = \frac{\pi\rho^2}{(2\rho)^2} \cdot \frac{2\rho}{a} \cdot \frac{2\rho}{a+b} \cdot a^2 = \frac{\pi a\rho^2}{a+b} \tag{4}$$

根据文献资料可得 Wenzel 理论模型下接触角和微结构参数之间的关系式为:

$$\cos\theta_\omega = (1 + \frac{2h}{a+b}\cos\theta) \tag{5}$$

Cassie-Baxter 理论模型下接触角和微结构参数之间的关系式为:

$$\cos\theta_c = \frac{a}{a+b}\cos\theta + \frac{a}{a+b} - 1 \tag{6}$$

两种模型的区别在于:Cassie-Baxter 理论模型下,光栅结构的沟槽间存在一定的空气,液滴和接触面积不能充分接触,但是方柱结构的表面张力和接触面积正如式(6)所描述的,其理论接触角随着微结构凸台宽度的增大而减小。

3　实　验

3.1　实验条件

本实验采用聚甲基丙烯酸甲酯板(PMMA)作为加工试件,在加工制备表面微结构前先采用无水乙醇和去离子水对 PMMA 表面进行清洗,目的是除去 PMMA 表面杂质、保证实验测量数据可靠性。

本实验加工系统如图 5 所示。实验中所使用的飞秒激光器是采用瑞士 Onefive 公司所提供的 Origami-10XP 型号,激光输出功率最大可达 4 W、脉冲宽度 400 fs、波长 1030 nm,并且激光的光束能量是满足高斯分布。激光输出功率为 4 W,扫描速度 1000 mm/s,扫描次数为 4 次和 6 次。

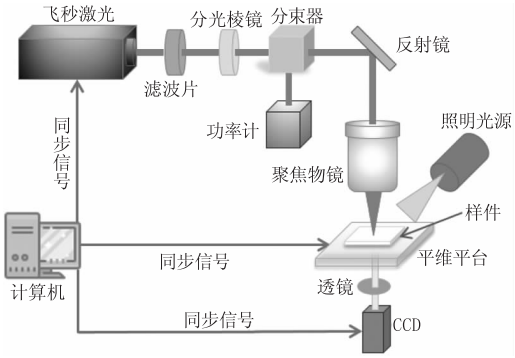


图 5 秒激光加工 PMMA 微结构系统示意图[10]

Fig. 5 Femtosecond laser processing PMMA microstructure system schematic diagram

在飞秒激光加工系统中,光路中的二向色镜能够反射激光和通过自然光,利用 CCD 对激光制备 PMMA 表面微结构实现在线监测,采用聚焦物镜来聚焦激光进行加工,三维精密加工平台控制 PMMA 试件与激光焦点的距离,最后使用计算机对加工微结构的形状编写代码、调节加工平台实现微结构的制备。本文所制备的试件实验参数如表 1 所示。

表 1 飞秒激光加工实验试件参数

Tab. 1 Femtosecond laser processing experimental specimen parameters

样品编号	微结构	沟槽宽度/ μm	凸台宽度/ μm
1 - 1	光栅结构	100	100
1 - 2	光栅结构	100	150
1 - 3	光栅结构	200	200
1 - 4	光栅结构	200	250
2 - 1	方柱结构	100	100
2 - 2	方柱结构	100	150
2 - 3	方柱结构	200	200
2 - 4	方柱结构	200	250

3.2 微结构表面形貌观察和接触角测量

采用超景深三维显微镜(VHX-2000)、接触角测量仪(型号:DataPhysics OCA)对飞秒激光制备的 PMMA 表面后结构进行表面形貌分析和接触角测量。首先,利用超景深三维显微镜对不同激光参数下下加工的 PMMA 表面不同参数微结构进行形貌分析,以探究激光作用 PMMA 表面的作用方式以及变化规律;其次,利用接触角测量仪对光栅结构、方柱结构的表面去五点进行测量,取其均值,保证实验不具有随机性。

4 结果分析

4.1 微结构表面质量分析

飞秒激光加工制备 PMMA 表面微结构时,激光能量通过聚焦物镜汇聚于 PMMA 表面,产生了气化和烧蚀现象。激光加工 PMMA 制备的光栅结构形貌如图 6 所示。

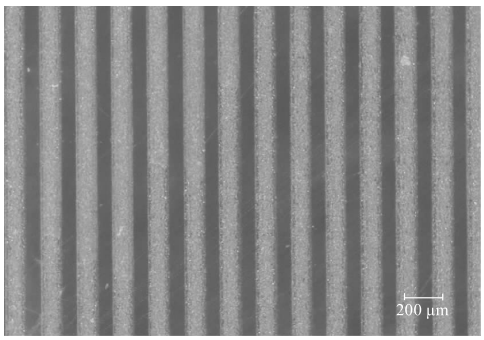
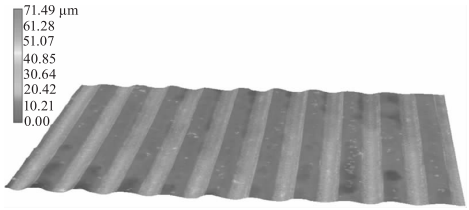


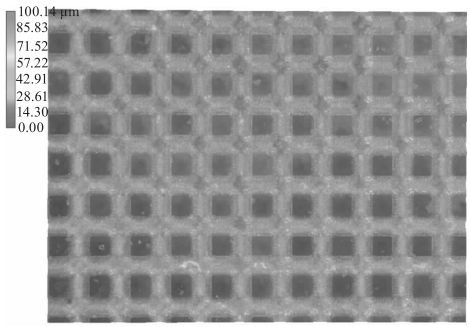
图 6 激光制备的 PMMA 表面微结构形貌

Fig. 6 PMMA surface microstructure and morphology of the preparation of the laser

飞秒激光加工烧蚀 PMMA 表面微结构产生了边缘气化现象,在光栅结构微沟槽的两侧出现了崩边和残渣堆积。采用超景深三维显微镜对表面光栅结构、方柱结构进行深度测量如图 7 所示。



(a) 光栅结构表面沟槽深度三维形貌



(b) 方柱结构表面沟槽深度三维形貌

图 7 PMMA 表面微结构的表面深度三维形貌

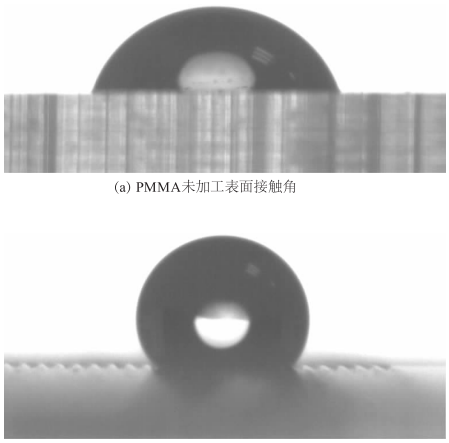
Fig. 7 Three-dimensional morphology PMMA surface microstructure and the surface of the deep

飞秒激光制备光栅和方柱两种结构的目的是比较 PMMA 表面微结构的形状对疏水性能以及表面质量的影响。采用超景深三维显微镜测量发现:激光烧蚀 PMMA 表面制备微结构沟槽时,激光扫描次

数的增加也会加速 PMMA 达到熔化阈值,造成粒子的气化或喷溅。激光扫描速度一定时,加工输出功率太大,会造成激光熔化后因为对流而又再次形成残渣,堆积在沟槽的两侧,降低了微结构沟槽的宽度和深度,影响了微结构的疏水性能。此外,当激光扫描速度和扫描次数一定时,激光的输出能量越大,微结构的深度也会变大,相反,其表面残渣也会堆积更多,严重影响了 PMMA 表面微结构表面疏水性。

4.2　微结构对浸润性的影响

根据超景深三维显微镜下观测的 PMMA 表面加工前、加工后的形貌可得,PMMA 表面微结构和自然界荷叶有相似之处,表面存在许多微织构。采用接触角测量仪对加工微结构前后的 PMMA 表面进行测量,PMMA 表面接触角测量结果如图 8 所示。



(a) PMMA未加工表面接触角

(b) 光栅结构表面接触角

图 8　PMMA 表面接触角测量结果

Fig. 8 PMMA surface contact angle measurements

从图 8 中可以发现,在微结构中存在接触角的间隙,加工前的 PMMA 光滑表面属于亲水性,接触角小于 65°,呈亲水;激光制备 PMMA 表面微结构后测量的接触角大于 120°,呈疏水性。在一定的扫描速度、激光能量等参数下,激光制备出不同沟槽宽度的光栅、方柱结构,分别测量其表面接触角的数据如图 9 所示。

从图 9 可以看出,方柱结构的接触角总是大于光栅结构的接触角,两种结构下的接触角都超过 90°,制备微结构后 PMMA 表面呈疏水性。激光扫描 4 次比扫描 6 次的同种结构,其接触角更小,因为激光扫描次数增加,使得表面微结构的沟槽深度增大。方柱结构下的接触角比光栅结构的接触角要大,这是因为光栅结构只有两侧沟槽约束液滴,导致其表面固液张力较小,液滴容易扩散;相反,方柱结构下的沟槽存在平行、垂直两个方向上的沟槽约束,液滴能够在沟槽表面形成球体,固液表面的张力更大,液滴不易扩散,所以其接触角更大。此外,PMMA 表面微结构不管是光栅结构还是方柱结构,其接触角随沟槽宽度的增加而减小,结构的疏水性能越差。PMMA 表面采用方柱结构且微结构的沟槽宽度在 50 μm、激光扫描加工 6 次的参数下,制备的微结构疏水性最好,有利于满足润湿性能的需求。

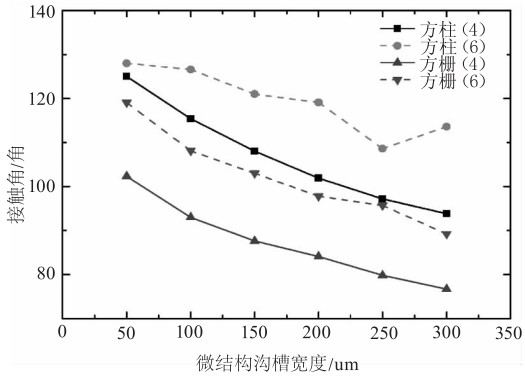


图 9　不同扫描次数下制备不同沟槽宽度的光栅、方柱结构表面接触角

Fig. 9 The preparation of different groove width of grating under different scanning times, square column structure surface contact angle

5　结　论

本文采用飞秒激光三维加工系统在不同的加工参数下对 PMMA 表面进行微结构制备,通过激光制备微结构,实现 PMMA 表面改性。通过表面形貌分析和接触角测量,研究了 PMMA 表面微结构的尺寸参数对疏水性的影响,得出以下结论:

(1)飞秒激光作用下,随着扫描次数的增加,制备的 PMMA 表面微结构沟槽深度更大,并且在凸台的两侧存在一定的残渣堆积,影响了微结构的表面质量。但是飞秒激光能够对 PMMA 表面实现亲水向疏水的转变。

(2)PMMA 表面微结构采用方柱结构比光栅结构的接触角大。实验结果表明,微结构的沟槽凸台在 PMMA 表面改性中起着重要的作用,方柱结构的疏水性更好,同种参数条件下,采用方柱结构使得微结构的疏水性大大提高,更满足 PMMA 表面润湿性。

(3)根据实验数据明确微结构尺寸参数和激光扫描次数和接触角之间的变化规律。对于同样的微结构沟槽宽度和深度,方柱结构比光栅结构的疏水

性更好。此外,对于相同的激光扫描次数和结构类型,微结构的沟槽宽度越大,其接触角越小。

(4)本文研究的 PMMA 表面微结构制备对聚合物材料的疏水性提供了指导,但是理论接触角和实际测量存在一定误差,这是因为激光加工过程中存在气化和对流堆积,造成微结构凸台的两侧存在崩边,但是总的接触角变化规律满足预期结果。

参考文献:

[1] Xia Churui, Fan Xiaoxu, Ding Changfu, et al. Experimental about pyrolysis of poly(methyl methacrylate) in a fluidized-bed reactor[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(11): 6669 – 6672. (in Chinese)
夏褚芮,范晓旭,丁常富,等. 有机玻璃颗粒流态化热裂解[J]. 环境工程学报,2016,10(11):6669 – 6672.

[2] Li Haogeng, Gu Hongyu, Zhang Yuzhi, et al. Surface protection of polymer materials from atomic oxygen: a review [J]. Journal of Inorganic Materials, 2019, 34(7): 685 – 693. (in Chinese)
李昊耕,谷红宇,章俞之,等. 聚合物材料表面原子氧防护技术的研究进展[J]. 无机材料学报,2019,34(7):685 – 693.

[3] Du Qifeng. Study on laser surface modification of polyimide: key technologies and mechanisms[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2018. (in Chinese)
杜琦峰. 激光表面改性聚酰亚胺关键技术与机理研究[D]. 武汉:华中科技大学,2018.

[4] Duan Xiaobo, Yang Biao. Progress on superhydrophilic modification of polymer surface[J]. Plastics, 2014, 43(3): 114 – 117. (in Chinese)
段晓博,杨彪. 聚合物表面超亲水改性进展[J]. 塑料,2014,43(3):114 – 117.

[5] Zhang, Chunhui Cao, Moyuan Ma, et al. Morphology-control strategy of the superhydrophobic poly(Methyl Methacrylate) surface for efficient bubble adhesion and wastewater remediation[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(43): 1702020.

[6] Jiang Li, Wenjun Wang, Xuesong Mei, et al. The formation of convex microstructures by laser irradiation of dual-layer polymethylmethacrylate(PMMA)[J]. Optics and Laser Technology, 2018, (106): 461 – 468.

[7] Sui Suiyuan, Ni Guohua, Xie Hongbing, et al. Surface modification of polymethyl methacrylate by capacitive-coupled plasmas[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2019, (8): 617 – 623. (in Chinese)
隋思源,倪国华,谢洪兵,等. 不同气氛低气压电容耦合放电等离子体对聚甲基丙烯酸甲酯表面的改性[J]. 真空科学与技术学报,2019,(8):617 – 623.

[8] Zheng Zhiwen, Jiao Yan, Ren Li, et al. Anticoagulant rhirudin coating on PMMA intraocular len surface and its nonfouling properties[J]. Scientia Sinica: Technologica, 2014, 44: 603 – 609. (in Chinese)
郑志雯,焦燕,任力,等. 聚甲基丙烯酸酯人工晶状体表面水蛭素修饰及抗黏附[J]. 中国科学:技术科学,2014,44:603 – 609.

[9] Mei Jianguo, Zhuang Jinqiu, Tang Shaowei, et al. Biocompatibility of biomedical polymer materials and its surface modification technologies[J]. Materials Reports, 2014, 28(19): 139 – 142, 146. (in Chinese)
梅建国,庄金秋,汤少伟,等. 生物医用高分子材料的生物相容性及其表面改性技术[J]. 材料导报,2014,28(19):139 – 142,146.

[10] Wang Bing. Study on fabrication of superhydrophobic solar glass surface morphology by picosecond laser and its wettabicity[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2018. (in Chinese)
王冰. 皮秒激光制备超疏水光伏玻璃表面形貌及其润湿性研究[D]. 镇江:江苏大学,2018.

[11] Pan Huaihai, Wang Zhuo, Fan Wenzhong, et al. Superhydrophobic titanium surface micro/nanostructures induced by femtosecond laser[J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(8): 101 – 107. (in Chinese)
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):101 – 107.

[12] Yanlong Zhan, Wen Li, Hong Li, et al. Fabrication of polytetrafluoroethylene superhydrophobic surface with controllable wettability by laser micromaching technology [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(4): 147 – 151, 158. (in Chinese)
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.

[13] Wang Zhongwang, Wang Bangfu, Ding Wenyu. Research on ablation mechanism and process parameters of PMMA microchannels by ultrafast laser[J]. Laser & Infrared, 2019, 49(8): 935 – 940. (in Chinese)
王中旺,汪帮富,丁雯钰. 超快激光制备 PMMA 微流道

机理及工艺研究[J]. 激光与红外, 2019, 49(8): 935 - 940.

[14] Zhang Ying. Preparation and characterization of super-hydrophobic surfaces and condensation research [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014. (in Chinese)
张英. 超疏水表面的制备、表征及冷凝研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.

[15] Zhou Shuqing. The research of bionic hydrophobic surface induced by femtosecond laser[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2017. (in Chinese)
周树清. 仿生疏水表面飞秒激光制备研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017.

[16] R N Wenzel. Surface roughness and contact angle[J]. J. Phys. Colloid Chem, 1949, (53): 1466 - 1467.

[17] W Y Ding, Z Y Cao, B F Wang, et al. Research on hydrophobic properties of grating structure on monocrystalline silicon fabricated using micromachining[J]. Appl. Phys. A. 2019, (125): 380.

[18] Chang Chunhui. Preparation of superhydrophobic ship steel surface and its antifouling of halobios adhesion[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2014. (in Chinese)
常春晖. 超疏水船用钢板表面制备及其抗海洋生物附着性能研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2014.

[19] Xie Yongyuan. Fabrication and applicaton of superhydrophobic and micro-patterning surfaces[D]. Xiamen: Xiamen University, 2010. (in Chinese)
谢永元. 超疏水及微图案化表面制作及应用[D]. 厦门: 厦门大学, 2010.

[20] E Bormashenko, R Progreb, G Whyman, et al. Cassie-Wenzel wetting transition in vibrating drops deposited on rough surfaces: is the dynamic Cassie-Wenzel wetting transition a 2D or 1D affair? [J]. Langmuir, 2007, (23): 6501.

[21] J Kijlstra, K Reihs, A Klamt. Roughness and topology of ultra-hydrophobic surfaces hydrovhobie surface [J]. Colloids Surf, 2002, (206): 521 - 529.

[22] M Nosonovsky, B Bhushan. Patterned nonadhesive surfaces: superhydrophobicity and wetting regime transitions [J]. Langmuir, 2008, (24): 1525 - 1533.