

表面强化及功能化

模芯钴含量对仿荷叶 PDMS 制件
表面疏水性的影响

董彦灼, 蒋炳炎, 强军

(中南大学 机电工程学院, 长沙 410083)

摘要: **目的** 在采用电铸镍钴合金提高模芯硬度的基础上, 研究模芯钴含量对仿荷叶 PDMS 制件表面质量与疏水性的影响, 探明镍钴合金模芯用于模板法制备仿荷叶超疏水表面的可行性。**方法** 采用电铸-聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 二次复制模板法先后制备荷叶母模、镍钴合金电铸模芯与仿荷叶疏水表面 PDMS 制件。采用数字式显微硬度仪、超景深三维显微镜、Image-Pro Plus 图像处理软件、激光共聚焦显微镜等分析模芯钴含量对模芯硬度与 PDMS 制件表面微结构、粗糙度及疏水性的影响。最后采用接触角测量仪进一步测量与分析 PDMS 制件表面的疏水性能。**结果** 当镍钴合金模芯钴含量 (质量分数计) 达到 22.4% 以上时, 模芯硬度较纯镍模芯由 244.1HV 提升至 450HV 以上。当模芯钴含量从 0 增加到 51.5% 时, 仿荷叶 PDMS 制件表面微结构深宽比先从 2.12 减小至 1.72, 再增加至 2.38; 微结构面积占比从 19.15% 减小至 15.03%; 表面粗糙度 R_a 值从 59.01 μm 增加至 74.93 μm ; 静态接触角从 166.22° 线性减小至 149° 左右, 疏水性降低。**结论** 相比微结构深宽比与面积占比, 表面粗糙度对 PDMS 制件疏水性的影响占主导作用。镍钴合金模芯硬度显著提高的同时, 随钴含量的增大, 仿荷叶 PDMS 制件的静态接触角从 166.22° 减小至 149° 左右, 但仍具有良好的疏水性。

关键词: 镍钴合金; 电铸模芯; 模芯硬度; 仿荷叶; 表面质量; 疏水性

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)04-0182-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.04.026

Effects of Mass Fraction of Cobalt in Mold Inserts on
the Hydrophobicity of Mimic Lotus Leaf PDMS Parts

DONG Yan-zhuo, JIANG Bing-yan, QIANG Jun

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

ABSTRACT: The work aims to study the influence of mass fraction of cobalt in mold inserts on the surface quality and hydrophobicity of the mimic lotus leaf PDMS parts and ascertain the feasibility of achieving the super-hydrophobicity of mimic lotus leaf PDMS parts with mold inserts electroformed with Ni-Co alloy on the basis of improving the hardness of mold inserts with

收稿日期: 2018-09-19; 修订日期: 2018-11-24

Received: 2018-09-19; Revised: 2018-11-24

基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划培育项目 (91123012); 中南大学研究生自主探索创新项目 (2018zzts149)

Fund: Supported by the Major Research Plan of National Nature Science Foundation of China (91123012), and the Graduate Innovation Project of Central South University (2018zzts149)

作者简介: 董彦灼 (1993—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为微结构零件精密电铸。

Biography: DONG Yan-zhuo (1993—), Male, Doctoral student, Research focus: micro structure parts precision electroforming.

通讯作者: 蒋炳炎 (1963—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为聚合物先进制造。邮箱: jby@csu.edu.cn

Corresponding author: JIANG Bing-yan (1963—), Male, Doctor, Professor, Research focus: advanced manufacturing of polymers. E-mail: jby@csu.edu.cn

electroformed Ni-Co alloy. Firstly, the electroforming and PDMS secondary template method was used to fabricate lotus leaf mold, mold inserts electroformed with Ni-Co alloy and PDMS parts with mimic lotus leaf hydrophobic surfaces. Then, the effect of cobalt content on the hardness of mold inserts and the microstructure, roughness and hydrophobicity of PDMS parts was analyzed by digital microhardness tester, super depth of field 3D microscope, Image-Pro Plus, laser confocal microscope, etc. Finally, hydrophobicity was further measured and analyzed by contact angle measuring instrument. The hardness of mold inserts increased from 244.1HV to above 450HV when mass fraction of cobalt reached above 22.4%. With the increase of mass fraction of cobalt from 0 to 51.5%, the microstructure aspect ratio of the mimic lotus leaf PDMS parts tended to decrease from 2.12 to 1.72 and then increase to 2.38. The surface microstructure area ratio decreased from 19.15% to 15.03%. The surface roughness R_a increased from 59.01 μm to 74.93 μm . The static contact angle decreased from 166.22° to 149° linearly, Which means the hydrophobicity was reduced. Compared with the microstructure aspect ratio and the area ratio, the surface roughness plays a major role in hydrophobicity of PDMS parts. While the hardness of mold inserts is improved significantly, the static contact angle of PDMS parts decreases from 166.22° to about 149° with the increase of mass fraction of cobalt, but PDMS parts still has good hydrophobicity.

KEY WORDS: Ni-Co alloy; electroforming mold inserts; hardness of mold inserts; mimic lotus leaf; surface quality; hydrophobicity

疏水现象广泛存在于自然界中,如荷叶、箬叶、玫瑰花瓣等植物叶片表面具有疏水甚至超疏水功能结构^[1]。疏水表面不但可以实现植物表面的自清洁,还可广泛应用于人类日常生活中,如汽车后视镜的防霜防雾,轮船船体等钢结构表面防腐蚀,仿鲨鱼皮泳衣流体减阻等方面^[2-4]。因其广阔的应用前景,国内外学者分别从超疏水功能表面仿制、原理分析、结构设计及制备等方面开展了深入研究^[5-7]。

模芯电铸作为关键技术,在模板法实现仿生高性能疏水表面产业化方面,发挥着至关重要的作用^[8]。电铸纯镍模芯可有效保证模板法制备仿生制件表面的疏水性,但得到的模芯存在硬度小、机械性能欠佳等缺陷^[9-11]。电铸镍钴合金因其高硬度及良好的耐磨性、耐热性,被广泛用于电铸模具^[12]。赵祖欣^[13]采用氨基磺酸盐体系电铸液,制备了高硬度、耐高温的镍钴合金铸层。汪哲能等人^[11]研究电铸液中钴含量对镍钴合金电铸模芯性能的影响发现,增加钴含量可有效提高铸层硬度、拉伸强度、屈服强度和耐磨性能。但采用镍钴合金电铸提高用模板法制备疏水表面的模芯的机械性能时,镍钴合金模芯如何影响制件表面的疏水性能尚未可知。

荷叶表面具有优良的超疏水性,广泛存在于大自然中,便于采摘、剪切并制作成母模样品^[8],因此文中选荷叶疏水功能表面为模板,采用电铸-聚二甲基硅氧烷(PDMS)二次复制模板法制备仿荷叶疏水表面,通过模芯硬度表征其机械性能。通过在电铸液中添加氨基磺酸钴改变模芯钴含量,在改善模芯硬度的同时,研究了钴含量对仿荷叶 PDMS 制件疏水性的影响,并获得了模板法制备超疏水表面且模芯硬度优良的镍钴合金模芯电铸工艺。由于仿荷叶模芯表面为微孔洞结构,很难进行三维扫描成像测量,所以对相同工艺下模板法制备的仿荷叶 PDMS 制件进行测量,

忽略模板法对其表面微结构的影响,认为其复制精度仅与电铸模芯复制质量有关,如图后文 1c 所示。

1 实验

1.1 荷叶母模制备

采摘新鲜荷叶叶片,选择结构完整区域裁剪尺寸为 30 mm×30 mm 的试样,用蒸馏水清洗表面,并晾干。由于荷叶组织结构偏软,荷叶表面导电化处理的抽真空过程和电铸过程中铸层内应力释放会导致荷叶表面变形,需将荷叶粘贴固定于硬质基板上。采用徕卡高真空溅射镀膜仪 LeicaEMSCD500 对其进行导电化处理,时间为 240 s,导电层厚度约为 30 nm,完成荷叶母模的制备,如图 1a 所示。

1.2 镍钴合金模芯电铸

采用导电化处理的荷叶母模为阴极,采用可溶性纯镍板为阳极,采用低应力氨基磺酸镍型电铸液,配方如表 1 所示,改变配方中氨基磺酸钴的质量浓度(0、10、20、30、40 g/L),调节钴含量。将导电化处理的荷叶母模在 4%(体积分数)的重铬酸钾溶液中浸泡 1 min,钝化处理实现电铸模芯与母模导电层的脱模。采用乙基己基硫酸钠溶液对荷叶母模进行润湿处理,改善导电层表面亲水性。实验采用自主设计的第二代智能精密电铸设备,如图 2 所示,阴阳极间距为 20 mm,竖直同步旋转转速为 90 r/min,电铸液温度为(45±5) °C, pH 值为 3.5~4.5。设置电源为含低占空比负向脉冲的双向脉冲波形,电流密度为 4 A/dm²,电铸 24 h,具体参数如表 2 所示。电铸完成后直接分离模芯与母模,采用超声清洗机清洗模芯表面残留的荷叶 10 min 后晾干,流程如图 1b 所示。

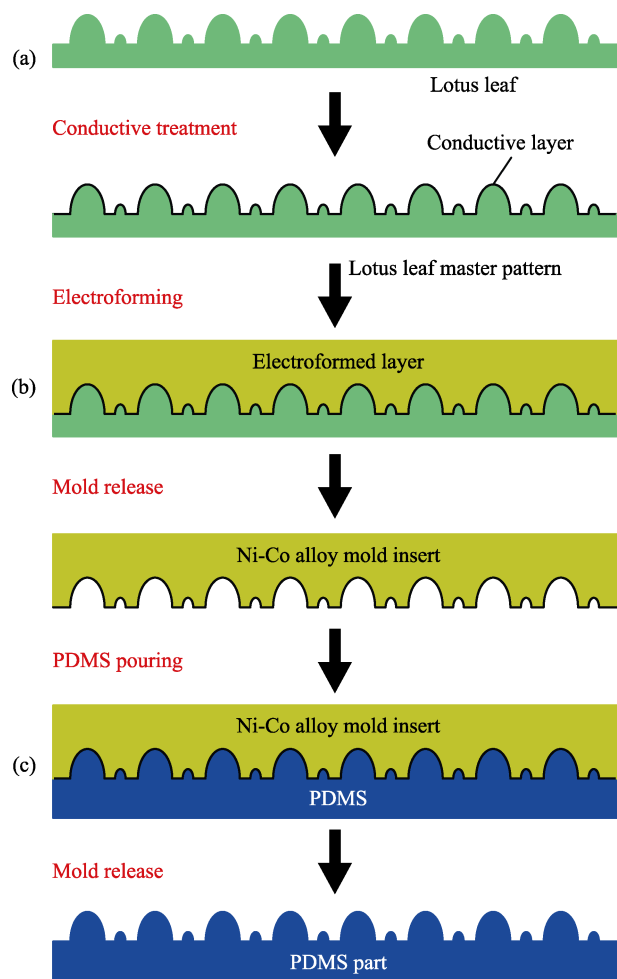


图1 仿荷叶 PDMS 制件成形流程图

Fig.1 Flow chart of mimic lotus leaf PDMS parts forming

表1 电铸液主要成分及其浓度

Tab.1 Main components and the concentration of electrolyte

Components	Concentration
$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	400 g/L
$\text{Co}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0, 10, 20, 30, 40 g/L
NiCl_2	10 g/L
H_3BO_3	20 g/L
$\text{NaC}_8\text{H}_{17}\text{SO}_4$	5 mL/L

1.3 PDMS 制件制备

采用基本组分为聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 与固化剂的道康宁 SYLGARD184 硅橡胶为原料, 在烧杯中将 PDMS 和固化剂按质量比 10:1 混合搅拌均匀, 并抽真空至混合物中没有气泡溢出。将电铸模芯固定在容器中, 并向其中浇注混合均匀的 PDMS 共混物, 浇注厚度约为 3 mm, 再次抽真空至模芯周围气泡完全排出。将容器置于设定温度为 60 °C 的恒温干燥箱中固化 2 h, 冷却脱模得到具有仿荷叶表面结构的 PDMS 制件, 流程如图 1c 所示。

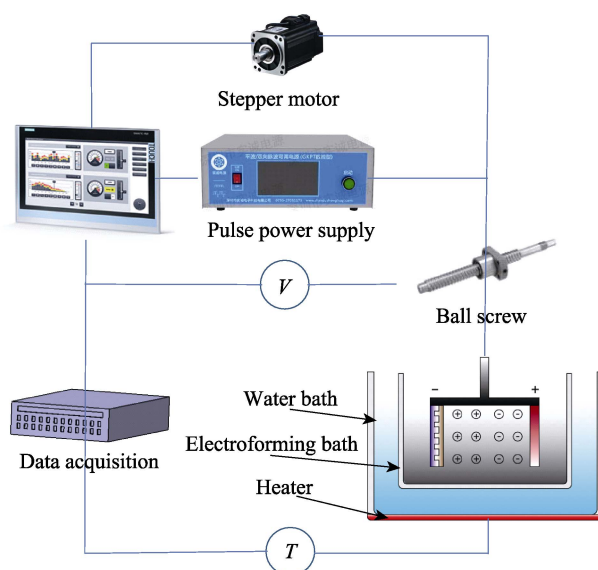


图2 第二代智能精密电铸设备示意图

Fig.2 Schematic diagram of the second-generation intelligent precision electroforming equipment

表2 矩形脉冲电源工艺参数

Tab.2 Process parameters of rectangular pulse power supply

Pulse parameters	Parameter values
Current density	4 A/dm ²
Wave shape	Rectangular
Positive pulse duty ratio	75%
Negative pulse duty ratio	3%
Frequency	800 Hz

2 结果及分析

本研究主要讨论采用镍钴合金电铸工艺提升模芯硬度等机械性能的同时, 是否适用于模板法制备仿荷叶 PDMS 超疏水表面, 重点关注模芯钴含量对模板法制备的仿荷叶 PDMS 制件成形质量及疏水性的影响。因 PDMS 浇注及脱模工艺相同, 忽略 PDMS 制件成形工艺条件对其表面微结构的影响, 假设 PDMS 浇注为理想复制, 其成形质量及疏水性仅与模芯电铸有关。

2.1 镍钴合金电铸模芯钴含量及硬度

2.1.1 电铸模芯钴含量

实验得到了不同氨基磺酸钴浓度电铸液制备的仿荷叶镍钴合金电铸模芯, 采用捷克泰思肯 MIRA3 LMU 场发射扫描电子显微镜配置的能谱仪 (EDS) 确定镍钴合金模芯钴的质量分数。图 3 中曲线 1 为模芯钴含量随电铸液中氨基磺酸钴浓度的变化曲线。由曲线可知, 氨基磺酸钴浓度增加时, 模芯钴含量增大, 但增大趋势逐渐减小, 电铸液中氨基磺酸钴质量浓度

小于 30 g/L 时, 钴含量增长较快; 质量浓度达到 30 g/L 时, 钴含量增长开始放缓, 在 50% 附近区域稳定。

2.1.2 电铸模芯硬度

采用数字式显微硬度计, 分别检测纯镍模芯和不同钴含量镍钴合金模芯的硬度值, 并选取 5 个测试点, 取 HV 平均值作为模芯的硬度值。图 3 中曲线 2 为镍钴合金电铸模芯硬度随电铸液中氨基磺酸钴浓度的变化曲线。由曲线可知, 纯镍模芯硬度值仅为 244.1HV, 调整电铸液氨基磺酸钴浓度制备的镍钴合金电铸模芯硬度均高于 450HV, 钴元素的引入显著提高了模芯的硬度。这可能由于电铸液中钴含量增加, 使电铸层晶粒不断得到细化, 加剧电铸层晶格畸变, 位错运动受阻, 从而导致合金模芯硬度较纯镍提升显著, 有效提高了模芯的机械性能^[12]。

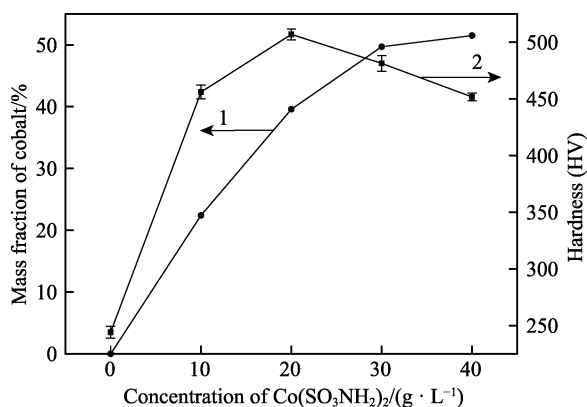


图 3 模芯钴含量与硬度随电铸液中氨基磺酸钴浓度变化曲线

Fig.3 Curve of mass fraction of cobalt in mold inserts and hardness with the concentration of cobalt sulfamic acid in electrolyte

2.2 仿荷叶 PDMS 制件成形质量及疏水性分析

2.2.1 微结构深宽比及疏水性分析

采用日本基恩士 VHX5000 超景深三维显微镜, 检测仿荷叶 PDMS 制件表面微结构, 并选取 5 组微结构测量其高度与顶部直径, 计算深宽比并取平均值。检测发现, PDMS 制件表面圆锥形微结构的顶部直径为 $(5.0 \pm 1.0) \mu\text{m}$, 高度为 $(10.0 \pm 2.5) \mu\text{m}$ 。图 4 为 PDMS 制件微结构平均深宽比随钴含量的变化规律。由图可知, 纯镍模芯制备的 PDMS 制件微结构的平均深宽比较大, 达 2.12, 接近荷叶表面深宽比^[14]。模芯中加入钴元素之后, PDMS 制件表面微结构深宽比随钴含量的增加, 先减小后增加, 最大达到 2.38, 但钴含量 (质量分数计) 低于 43.2% 时, 其深宽比低于纯镍模芯。此外, 微结构深宽比的标准差较大, 即微结构深宽比波动幅度较大, 主要原因为荷叶表面微结构尺寸均匀性较差^[14]。

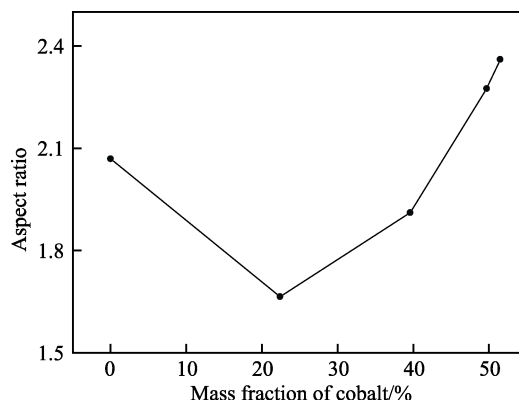


图 4 PDMS 制件表面微结构深宽比随钴含量变化曲线
Fig.4 Curve of depth width ratio of PDMS parts microstructures with different mass fraction of cobalt

根据 Wenzel 提出的润湿接触理论 (Wenzel 模型), 对于理想的均质固体表面, 液滴会完全浸润到粗糙表面的凹陷结构中, 形成一种完全润湿接触, 如图 5 所示, 即非复合态润湿接触, 其方程如式 (1)^[15]:

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_Y \quad (1)$$

式中, θ_w 是 Wenzel 模型的表观接触角, r 为固体表面的粗糙度 (固-液实际接触面积与水平投影面积之比), θ_Y 为固体表面的本征接触角。由 Wenzel 方程可知, 增加固体表面的粗糙度 r , 可显著改善固体表面的润湿性。根据微结构深宽比检测结果可知, PDMS 制件表面微结构深宽比 (固体表面粗糙度 r) 随电铸液中钴含量的增加而增大, 而 PDMS 本征接触角 θ_Y 大于 90° 时, 则其静态接触角 (疏水性) 应随之增大。

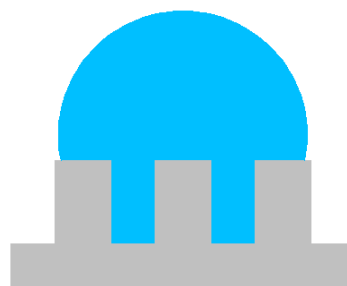


图 5 液滴在粗糙结构表面非复合态润湿接触
Fig.5 Non-composite wetting contact of droplets on rough structural surfaces

2.2.2 微结构面积占比及疏水性分析

采用捷克泰思肯 MIRA3 LMU 场发射扫描电子显微镜 (SEM), 在 500 倍的放大倍数下观测仿荷叶 PDMS 制件表面形貌。图 6 为 500 倍放大倍数下, 不同钴含量模芯制备的仿荷叶 PDMS 制件表面微结构轮廓。根据统计学原理, 采用 Image-Pro Plus 图像处理软件分析统计仿荷叶 PDMS 制件表面微结构面积占比, PDMS 制件统计区域像素位点为 200×200 , 白色区域为微结构, 钴含量 (质量分数计) 为 0、22.4%、

39.6%、49.7%、51.5%的模芯制备的 PDMS 制件表面微结构所占像素位点分别为 7659、7380、7066、6569 和 6011。分析发现,随钴含量的增加,微结构在统

计区域的面积占比从 19.15%降低到 15.03%,如图 7 所示,即仿荷叶 PDMS 制件表面微结构面积占比随模芯钴含量的增加而减小。

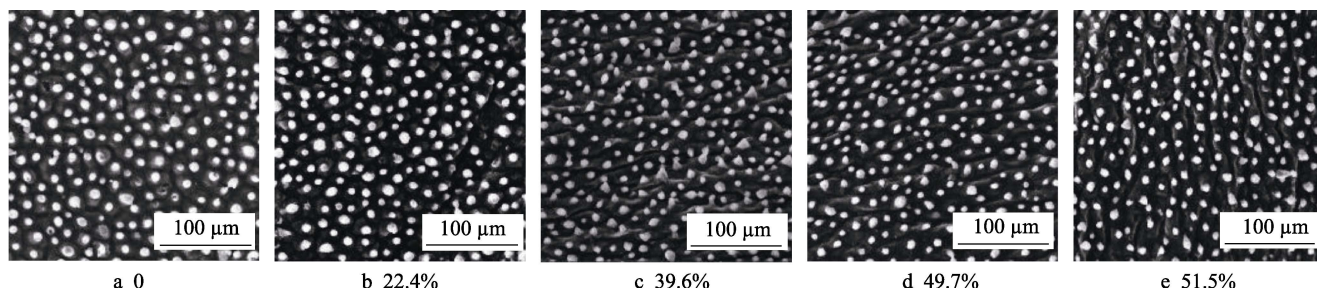


图 6 不同钴含量模芯仿荷叶 PDMS 制件表面 SEM 微观形貌

Fig.6 SEM morphologies of mimic lotus leaf PDMS parts surface with different mass fraction of cobalt of mold inserts

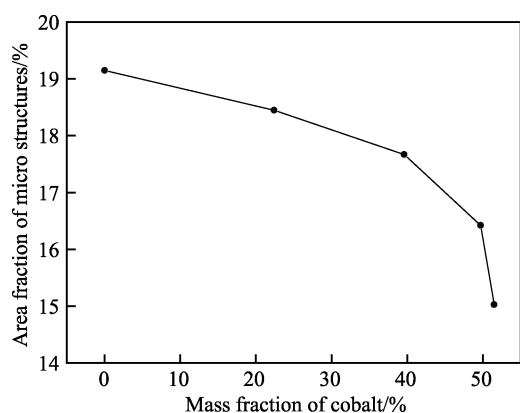


图 7 PDMS 制件微结构面积占比随钴含量变化曲线

Fig.7 Curves of area ratio of PDMS parts microstructures with different mass fraction of cobalt

根据 Cassie 等人提出的润湿接触理论,即 Cassie-Baxter 模型,假设一个表面由两部分组成,液体在表面会形成复合态润湿接触^[16],如图 8a 所示。对于由固体和气体组成的两相异质表面,液体与固体的接触、液体与气体的接触共同决定了液滴在表面的表观接触角,其方程如式(2)所示:

$$\cos \theta_c = f_{SL} \cos \theta_Y - f_{LA} \quad (2)$$

式中, θ_c 是 Cassie-Baxter 模型的表现接触角, f_{SL} 为固-液接触面积比例因子(液滴与粗糙结构实际的接触面积与复合接触界面投影面积之比), f_{LA} 为气-液接触面积比例因子(液滴与结构中的气体接触面积与复合接触界面投影面积之比, $f_{SL} + f_{LA} \geq 1$), θ_Y 为固体表面的本征接触角。

当微结构面积减小时,设 f_{SL} 减小量为 f_1 , f_{LA} 增大量为 f_2 ($f_2 > 1$),对 Cassie-Baxter 方程进行变换:

$$\cos \theta_c = f_{SL} \cos \theta_Y - f_{LA} - (f_1 \cos \theta_Y + f_2) \quad (3)$$

根据上式可知,设 $\theta_Y > 90^\circ$,当液滴浸润到微结构凹坑、凹槽内的深度减小至 f_2 与 f_1 的比值等于 $\cos \theta_Y$ 的绝对值时(图 8b),如式(4)所示,即 $f_1 \cos \theta_Y + f_2 = 0$,则静态接触角 θ_c 不变。

$$\frac{f_2}{f_1} = |\cos \theta_Y| \quad (4)$$

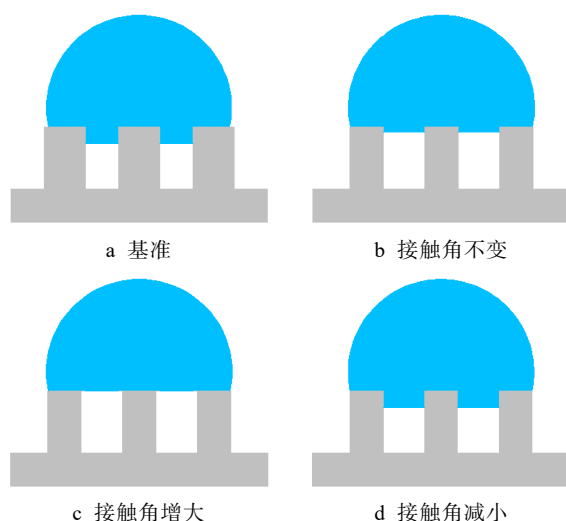


图 8 不同浸润深度下液滴的复合态润湿接触

Fig.8 Composite wetting contact of droplets with different depth of infiltration: a) datum; b) contact angle unchanged; c) contact angle increasing; d) contact angle decreasing

当液滴浸润到微结构凹坑,凹槽内的深度减小程度加剧(图 8c), f_2 与 f_1 的比值小于 $\cos \theta_Y$ 的绝对值时,如式(5)所示,即 $f_1 \cos \theta_Y + f_2 < 0$,则静态接触角 θ_c 减小。

$$\frac{f_2}{f_1} < |\cos \theta_Y|, f_1 > 0 \quad (5)$$

当液滴浸润到微结构凹坑,凹槽内的深度减小程度减弱,或深度不变,甚至增大时(图 8d),即 $f_1 \cos \theta_Y + f_2 > 0$,则静态接触角 θ_c 增大。

$$\frac{f_2}{f_1} > |\cos \theta_Y|, f_1 > 0 \text{ or } f_1 \leq 0 \quad (6)$$

研究已知,润湿接触状态从亚稳态的复合接触转换到稳态的非复合接触所需跨越的能垒会随微结构柱相对间的增大而减小^[6],即液滴在微结构间隙中的浸润深度会随之增大,如图 8d 所示。根据微结构面积统计结果可知,PDMS 制件表面微结构面积占比随模芯钴含量的增加而减小,而 PDMS 本征接触角 θ_Y

大于 90° 时, 其静态接触角 (疏水性) 应随之增大。

2.2.3 表面粗糙度

采用德国蔡司 LSM700 激光共聚焦显微镜, 在 5 倍的放大倍数下检测仿荷叶 PDMS 制件表面形貌, 并沿扫描方向截取 3 个不同截面, 检测其表面粗糙度 Ra 值, 取平均值作为该制件的表面粗糙度。由图 9 可知, 仿荷叶 PDMS 制件的表面粗糙度 Ra 值随模芯钴含量的增加而增大, 由纯镍模芯 PDMS 制件的 $59.01 \mu\text{m}$ 增大到 $74.93 \mu\text{m}$ 。

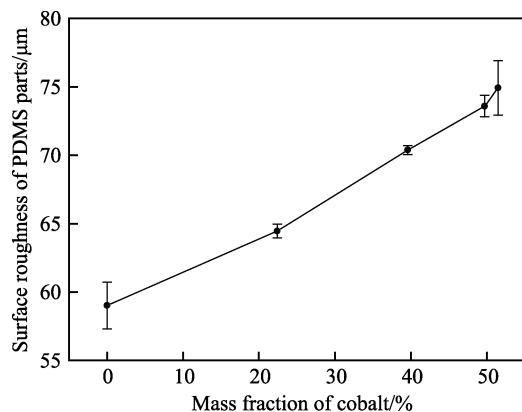


图 9 PDMS 制件表面粗糙度随钴含量变化曲线

Fig.9 Curves of surface roughness of PDMS parts with different mass fraction of cobalt

2.3 仿荷叶 PDMS 制件疏水性能

采用瑞典百欧林 Attension Theta 接触角测量仪, 在每件样品上取 5 个不同的位置, 取 $5 \mu\text{L}$ 水滴, 分别测量荷叶、PDMS 平板和仿荷叶 PDMS 制件表面的静态接触角, 并取平均值作为其静态接触角。测得荷叶表面为 159.85° , PDMS 平板为 103° 。由图 10 可知, 纯镍模芯制备的仿荷叶 PDMS 制件静态接触角高达 166.22° , 比 PDMS 平板提高了约 63° , 甚至超过了荷叶表面本身。原因为 PDMS 制件表面仿荷叶微结构的作用导致其静态接触角增加, 又因其本征接触角较大, 令其大于荷叶本身静态接触角。同时, PDMS 制件的静态接触角随模芯钴含量的增加, 先减小后逐步趋于稳定, 当钴含量 (质量分数计) 约达到 45.3% 以上时, 制件的静态接触角低于 150° , 未达到超疏水的要求。然而, 仿荷叶 PDMS 制件表面微结构深宽比、微结构面积占比随模芯钴含量的增加而增大, 根据 Wenzel 模型和 Cassie-Baxter 模型, PDMS 制件表面静态接触角应随之增大。造成图 10 中静态接触角减小的原因为当模芯钴含量增加时, 表面粗糙度增大, 出现了接近宏观的粗糙度结构, 表面凹槽的平均直径与水滴直径相当, 甚至更大, 这导致 PDMS 制件的静态接触角随之减小^[17]。综上分析, 表面粗糙度对 PDMS 制件疏水性的影响虽与微结构深宽比、面积占比截然相反, 但表面粗糙度发挥着主导作用, 最终使

制件表面静态接触角受宏观粗糙结构影响——随模芯钴含量的增大而减小。

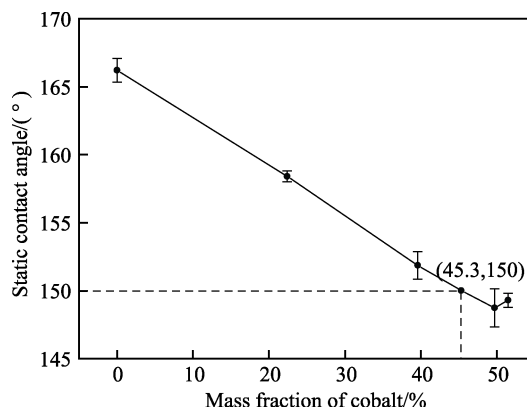


图 10 仿荷叶 PDMS 制件静态接触角随钴含量变化曲线

Fig.10 Curves of static contact angle of mimetic lotus leaf PDMS parts with different mass fraction of cobalt

3 结论

1) 模芯钴含量增加时, 仿荷叶 PDMS 制件表面微结构深宽比、面积占比随之增大。根据 Wenzel 模型与 Cassie-Baxter 模型理论分析, 微结构深宽比、面积占比增大均应使制件静态接触角增大。

2) 模芯钴含量增加时, 仿荷叶 PDMS 制件表面粗糙度 Ra 值随之增大, 由于宏观粗糙度的出现, 粗糙度增大使制件静态接触角减小。

3) 钴含量增加使 PDMS 制件表面粗糙度的变化对疏水性的影响较微结构深宽比与面积占比, 占主导作用, 导致仿荷叶 PDMS 制件的静态接触角随钴含量的增加从 166.22° 减小至 149° 左右。

4) 当模芯钴含量 (质量分数计) 为 22.4%~39.6%, 即电铸液中氨基磺酸钴质量浓度为 10~20 g/L 时, 在模芯硬度较大提升的基础上, 虽会降低仿荷叶 PDMS 制件的静态接触角, 但其仍具有良好的超疏水性。

参考文献:

- [1] BHUSHAN B, HER E K. Fabrication of superhydrophobic surfaces with high and low adhesion inspired from rose petal[J]. Langmuir the ACS journal of surfaces & colloids, 2010, 26(11): 8207-8217.
- [2] GUO S C, WU F, FANG L, et al. Controllable preparation of transparent superhydrophobic TiO_2 nanoarrays[J]. Materials & processing report, 2015, 30(1): 43-49.
- [3] OU J, PEROT B, ROTHSTEIN J P. Laminar drag reduction in microchannels using ultrahydrophobic surfaces[J]. Physics of fluids, 2004, 16(12): 4635-4643.
- [4] 崔日俊, 秦静, 屈钧娥, 等. 彩色超疏水不锈钢表面的制备[J]. 表面技术, 2018(2): 30-35.

- CUI Ri-jun, QIN Jing, QU Jun-e, et al. Preparation of super-hydrophobic colored surface on a stainless steel matrix[J]. Surface technology, 2018(2): 30-35.
- [5] 黎醒, 蒋炳炎, 吕辉, 等. 疏水植物表面微纳复合结构电铸模芯的制备[J]. 材料工程, 2018, 46(2): 66-72.
- LI Xing, JIANG Bing-yan, LYU Hui, et al. Fabrication of electroformed mold inserts with micro-nano structures from hydrophobic plant surfaces[J]. Journal of materials engineering, 2018, 46(2): 66-72.
- [6] WENG C, WANG F, ZHOU M Y, et al. Fabrication of hierarchical polymer surfaces with superhydrophobicity by injection molding from nature and function-oriented design[J]. Applied surface science, 2018, 436: 224-233.
- [7] ZHOU M Y, XIONG X, JIANG B Y, et al. Fabrication of high aspect ratio nanopillars and micro/nano combined structures with hydrophobic surface characteristics by injection molding[J]. Applied surface science, 2018, 427: 854-860.
- [8] 翁灿, 周宏慧, 王飞, 等. 高聚物超疏水表面制备技术研究进展[J]. 工程塑料应用, 2014(6): 122-125.
- WENG Can, ZHOU Hong-hui, WANG Fei, et al. Research progress in preparation technologies for ploymer superhydrophobic surfaces[J]. Engineering plastics application, 2014(6): 122-125.
- [9] LEE S M, KWON T H. Replication of highly-hydrophobic surface with micro/nano combined structures from nature[J]. Nanoscale fabrication, 2006, 3: 247-250.
- [10] LEE S M, KWON T H. Mass-producible replication of highly hydrophobic surfaces from plant leaves[J]. Nanotechnology, 2006, 17(13): 3189-3196.
- [11] 汪哲能, 邱锡荣, 杨博伟. 电铸液中钴含量对镍钴合金电铸模芯性能的影响[J]. 材料保护, 2016, 49(1): 59-62.
- WANG Zhe-neng, QIU Xi-rong, YANG Bo-wei. Effects of cobalt content in electrolytic bath on properties of Ni-Co alloy for electroforming core[J]. Materials protection, 2016, 49(1): 59-62.
- [12] 刘霁云, 赵阳, 董世运, 等. 脉冲电刷镀 Ni-Co 镀层及其硬度的研究[J]. 表面技术, 2018(1): 218-223.
- LIU Ji-yun, ZHAO Yang, DONG Shi-yun, et al. Ni-Co alloy coatings prepared by pulse brush electroplating and their microhardness[J]. Surface technology, 2018(1): 218-223.
- [13] 赵祖欣. 镍钴合金电铸模具的研究[J]. 精密成形工程, 1992(1): 13-18.
- ZHAO Zu-xin. Study on electroforming mold of Ni-Co alloy[J]. Journal of netshape forming engineering, 1992(1): 13-18.
- [14] SHAFIEL M, ALPAS A T. Nanocrystalline nickel films with lotus leaf texture for superhydrophobic and low friction surfaces[J]. Applied surface science, 2009, 256(3): 710-719.
- [15] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. Transactions of the faraday society, 1936, 28(8): 988-994.
- [16] CASSIE A B D, BAXTERS S. Wettability of porous surfaces[J]. Transactions of the faraday society, 1944, 40(1): 546-551.
- [17] 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.
- ZHOU Rui, JIN Hai-yun, GAO Nai-kui, et al. Influence of surface roughness on superhydrophobicity of silicone rubber surface[J]. China surface engineering, 2009, 22(6): 30-35.