

DOI: 10.7652/xjtuxb201703012

# 高深宽比柔性微米纤维阵列制造及稳定性研究

赵卫军

(西安交通大学机械工程学院, 710049, 西安)

**摘要:** 针对高深宽比柔性微米纤维阵列的制造难点,提出了一种利用氟树脂降低纤维表面能结合超声波辅助的方法,以实现高深宽比柔性微米纤维阵列的大面积和低成本制造。利用数学模型研究了纤维贴地倾倒和侧向倾倒的发生条件,在不稳定的情况下,相比于侧向倾倒,高深宽比柔性纤维更易于贴地倾倒,并结合稳定性分析结果进行了相关实验验证。结果表明:通过具有更低表面能的氟树脂对已成型的高深宽比柔性纤维进行表面处理,可有效降低纤维表面能;对于倾倒的高深宽比纤维进行氟树脂表面处理,并辅之以超声振动,能够使得倾倒的纤维恢复到直立状态,当纤维直径为 10  $\mu\text{m}$  时,其临界稳定深宽比为 15.91,提高了纤维的稳定性,实现了直径为 10  $\mu\text{m}$ 、深宽比为 10 的柔性微米纤维阵列的制造,且制造出的高深宽比柔性纤维具有高度稳定性。

**关键词:** 高深宽比;柔性微米纤维;贴地倾倒;侧向倾倒

**中图分类号:** TN305.7   **文献标志码:** A   **文章编号:** 0253-987X(2017)03-0068-04

## Fabrication of High-Aspect-Ratio Microfibers and Its Stability Investigation

ZHAO Weijun

(School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** To solve the fabrication problems of flexible microfibers with high aspect ratio, we proposed a method to recover the collapsed microfibers and improve the stability of the recovered microfibers by reducing the surface energy of collapsed microfibers with fluoresein treatment. By this way, the large-scale fabrication of high aspect ratio microfibers with low cost and high stability can be realized. Through the analysis on the mechanical model, the critical conditions of ground collapse and the lateral collapse were obtained. In addition, the relationship of the two was investigated in detail. Under the unsteady state, the microfibers would tend to ground collapse rather than lateral collapse. The experimental results showed that the collapsed microfibers treated by low-surface-energy fluoresein will spring back to their original upright position (high aspect ratio 10) by the treatment of ultrasonic-assisted vibration.

**Keywords:** high-aspect-ratio; flexible microfiber; ground collapse; lateral collapse; stability

高深宽比纤维及其相似结构广泛存在于自然界中,例如,壁虎能够在垂直的墙面上自由地攀爬。研究人员通过电镜对壁虎脚进行观察,发现在壁虎脚上存在着成千上万的一级和次级高深宽比纤维<sup>[1]</sup>。除了壁虎,水滴能够在荷叶表面自由地滚动,昆虫能够自由地张合翅膀,水蚊能够在水面自由地行走但

不会沉入水中,植物能够在水下进行呼吸等,这些都是高深宽比纤维及其相似结构所展现出的特性。

高深宽比柔性微纳米级纤维的特性吸引了研究者的广泛关注<sup>[2]</sup>,其在干黏附机器人及生物传感器方面已经有着非常广泛的应用<sup>[3-7]</sup>。Pang 利用微纳米纤维制造的力学传感器<sup>[8]</sup>,具有极高的灵敏度,能

够完全记录一滴水落在表面的整个力学过程,且结构小巧,能够作为可穿戴式心电传感器,此传感器在微流控和细胞生长方面也有着广泛的应用<sup>[9-10]</sup>。

高深宽比柔性微米纤维阵列具有许多特性,这使其具有广泛的应用,但高深宽比柔性微米纤维阵列的制备一直是个难题。传统制备高深宽比微米纤维阵列的技术包括电子束刻蚀、软刻蚀、共聚物和胶体复合材料的掩膜光刻以及多孔氧化铝技术等。这些技术工艺复杂且成本高昂,同时对材料的要求非常苛刻<sup>[11]</sup>,故不适用于大规模高深宽比纤维阵列的制备。本文通过对高深宽比柔性微米纤维在微观尺度下的稳定性进行分析,结合具体的实验,通过改变纤维表面,实现了大面积高深宽比柔性微米纤维阵列的制备。

## 1 高深宽比柔性微米纤维稳定性分析

在微观尺度下对高深宽比柔性纤维进行稳定性分析,研究者已经做了非常卓有成效的工作,其中 Roca-Cusachs 所做的工作最为突出<sup>[12]</sup>。微纳米尺度下高深宽比柔性纤维阵列的黏附力可以分为纤维和基底间的黏附力以及纤维和纤维之间的黏附力,对应的方式有贴地倾倒(ground collapse)和侧向倾倒(lateral collapse)。贴地倾倒的数学模型示意图如图 1 所示。

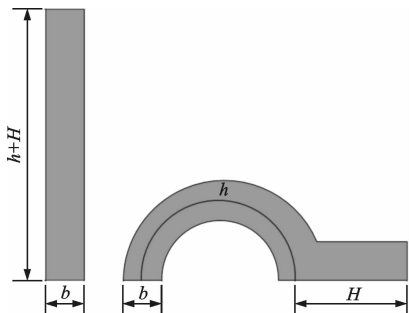


图 1 贴地倾倒模型示意图

设纤维的直径为  $b$ , 贴地式倾倒的纤维被分为两部分:第一部分为弯曲的部分,该部分未和基底的表面相接触,长度为  $h$ ;另一部分为黏附在基底表面的部分,长度为  $H$ ,黏附力对纤维所做的功和纤维弹性能增加相等。根据 Glassmaker 的理论<sup>[13]</sup>得到纤维临界深宽比和纤维直径之间的关系式

$$\left(\frac{h}{b_G}\right)_G = \frac{\pi^{5/3}}{2^{11/3} 3^{1/2}} (1-\nu^2)^{-1/6} \left(\frac{E}{W}\right)^{2/3} b_G^{2/3} \quad (1)$$

式中: $h$  为纤维临界稳定高度; $b_G$  为纤维的直径; $\nu$  为纤维材料的泊松比; $E$  为弹性模量; $W$  为纤维表面的黏附能。当纤维材料一定且深宽比值小于临界

深宽比值时,纤维处于稳定状态。

纤维除了和基底间的黏附力,纤维和纤维间也存在着黏附力,这会导致纤维和纤维间出现互相倾倒的现象,在纤维阵列密度非常高时,侧向倾倒更为显著,倾倒电镜图如图 2 所示。为量化描述纤维和纤维间黏附力对纤维稳定性的影响及其所带来的侧向倾倒,引入侧向倾倒的临界深宽比,即<sup>[12]</sup>

$$\left(\frac{h}{b_L}\right)_L = \left[\frac{\pi^4 3^3}{2^{11} (1-\nu^2)}\right]^{1/12} k^{1/2} \left(\frac{E}{W}\right)^{1/3} b_L^{1/3} \quad (2)$$

式中: $k$  为纤维中心距和直径的比值; $b_L$  为纤维直径。纤维中心距和直径的比值越小,纤维侧向倾倒的临界稳定深宽比就越小,纤维会更加倾向于侧向倾倒。

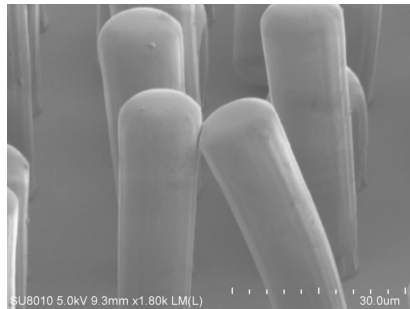


图 2 纤维侧向倾倒电镜图

贴地和侧向倾倒是纤维倾倒的两种典型方式,其倾倒状态对纤维的功能应用以及姿态恢复具有重要影响,因此要对纤维倾倒方式进行深入的研究。贴地倾倒与侧向倾倒之间的关系可描述为

$$\frac{(h/b)_G}{(h/b)_L} = \frac{\pi^{4/3}}{3^{3/4} 2^{33/12} (1-\nu^2)^{1/12}} k^{-1/2} \left(\frac{E}{W}\right)^{1/3} \left(\frac{b_G^{2/3}}{b_L^{1/3}}\right) \quad (3)$$

由式(3)可得:当纤维的材料一定时,贴地倾倒和侧向倾倒的临界高度比是一个关于  $k$  和直径  $b$  的关系式,即

$$\frac{h_G}{h_L} = f k^{-1/2} \left(\frac{b_G^{2/3}}{b_L^{1/3}}\right) \quad (4)$$

$$f = \frac{\pi^{4/3}}{3^{3/4} 2^{33/12} (1-\nu^2)^{1/12}} \left(\frac{E}{W}\right)^{1/3}$$

由于直径相同,式(4)能进一步简化为两个临界稳定高度间的关系,即

$$\frac{h_G}{h_L} = f k^{-1/2} d^{1/3}; \quad \left(\frac{b_G^{2/3}}{b_L^{1/3}}\right) = d^{1/3} \quad (5)$$

当  $f k^{-1/2} d^{1/3} > 1$  时,贴地倾倒的临界稳定深宽比要高于侧向倾倒的,说明纤维若处于不稳定状态时,会更加倾向于侧向倾倒;当  $f k^{-1/2} d^{1/3} < 1$  时,纤维会更加倾向于贴地倾倒。

如果倾向于贴地倾倒,结合式(1)计算贴地倾倒

临界高深宽比,将实际的深宽比值与临界深宽比值进行比对,进而确定是否发生贴地倾倒,并分析侧向倾倒是否发生。当发生贴地倾倒时,为提高其稳定性,可结合式(1)得出以下方案:纤维材料一定时,增加纤维直径可增加纤维的临界深宽比,但大幅度增加纤维直径会影响其特有的微观结构特性;当纤维直径一定时,高弹性模量会大大地降低纤维柔性而限制纤维的应用范围。当发生贴地倾倒时,结合式(2)可得:当纤维中心距和直径比值 $k$ 一定时,提高其稳定性方案与贴地倾倒方案相似;当材料一定时,可增大 $k$ 值提高其稳定性,但改变了纤维阵列初始的物理尺寸及形貌。根据以上分析,在不改变纤维尺寸(直径及中心距)以及自身特性(机械及力学特性)的情况下,只能通过降低纤维表面能来提高稳定性。

## 2 实验结果分析

### 2.1 高深宽比柔性微米纤维阵列的制造

高深宽比柔性微米纤维的制造采用传统微纳制造工艺,主要包括制备具有微米孔阵列的硅模具和通过复型制备高深宽比柔性微米纤维阵列。首先在清洗干净的硅片表面溅射一层厚度 400 nm 的铝作为掩蔽层,然后通过旋涂获得厚度为 1.0~1.5  $\mu\text{m}$  的光刻胶 EPG535,前烘(90  $^{\circ}\text{C}$ )之后,通过曝光、显影,得到光刻胶的图形。通过湿法腐蚀铝膜得到铝膜的图形,然后借助干法刻蚀技术(ICP)对硅进行刻蚀,去除残留的铝膜,最终形成直径 $b$ 为 10  $\mu\text{m}$ 、深度 $h$ 为 100  $\mu\text{m}$ 、中心距 $s$ 为 90  $\mu\text{m}$ 的微米孔阵列。具体工艺流程和最终形成的硅模具电镜图如图 3 所示。

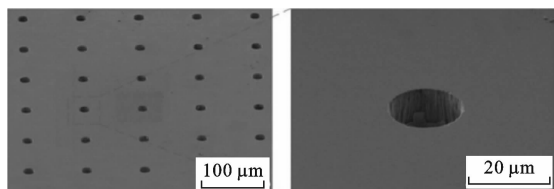
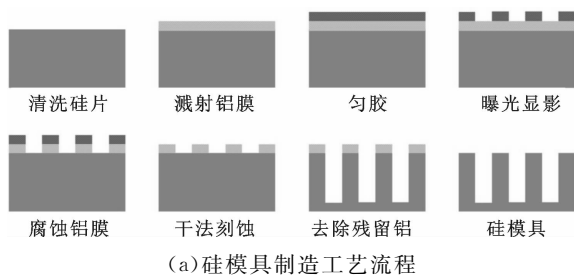


图3 硅模具制造工艺流程及制造结果

在完成了硅模具的制造工作后,通过复型制备高深宽比柔性微米纤维阵列。由于 PDMS 具有低弹性模量及良好的生物兼容性,所以将其作为制造纤维的材料。首先,在硅模具表面沉积上一层  $\text{C}_4\text{F}_8$ ,以降低其表面能,便于脱模;然后,将配制好的 PDMS 溶液(PDMS 和固化剂的质量比为 10:1)涂覆在硅模具表面,放在真空环境中处理 10 min,使 PDMS 充分填充在硅模具的微米孔阵列中;最后,将 PDMS 放在热板上加热固化,固化完成后再进行脱模,完成高深宽比微米柔性纤维的制造。纤维制造工艺流程如图 4 所示。

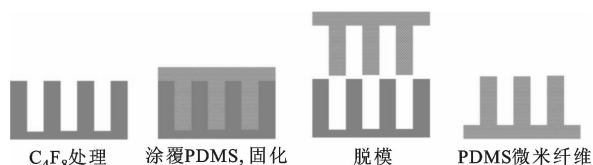


图4 纤维制造工艺流程

### 2.2 高深宽比柔性微米纤维阵列的稳定性

从实验结果可以看出:初始脱模出来纤维几乎都发生了贴地倾倒,没有或者很少发生侧向倾倒,如图 5 所示。

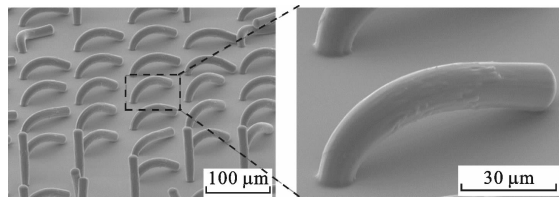
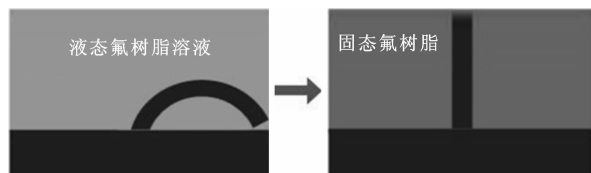


图5 初始纤维电镜图

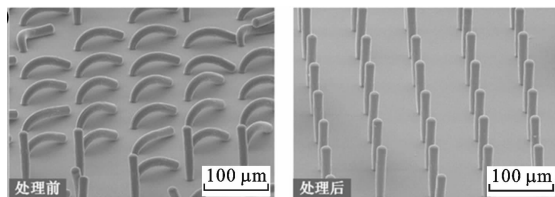
本文纤维制造所用 PDMS 的弹性模量为 0.75 MPa,泊松比为 0.45,表面黏附功为 44  $\text{mJ}/\text{m}^2$ ,纤维直径 $b_G$ 为 10  $\mu\text{m}$ ,代入式(4),得 $f$ 为 0.31,代入式(5)得 $h_G/h_L=0.56$ ,表明纤维倾向于贴地倾倒。结合式(1)得到贴地倾倒的临界稳定深宽比为 9.78 < 10,表明当纤维高度为 100  $\mu\text{m}$  时处于不稳定状态,使纤维发生贴地倾倒,侧向倾倒临界稳定深宽比计算值为 17.31 > 10,故不会发生侧向倾倒。

纤维未经氟树脂处理前,超声波辅助的高深宽比柔性纤维位姿恢复方法及结果如图 6 所示。由图 6 可得,当纤维的直径为 10 时,其临界稳定深宽比为 9.78,纤维的深宽比为 10,纤维处于不稳定状态。结合稳定性分析, $W$  减小,临界深宽比会增大,故拟通过对纤维的表面进行低表面能处理来提高纤维的稳定性。实验采用大金氟树脂 GK570 对贴地倾倒的纤维进行处理,当纤维经过氟树脂处理后,当临界

稳定深宽比值为 15.91、直径为  $10\text{ }\mu\text{m}$  时,贴地式倾倒临界稳定深宽比远大于纤维的实际深宽比,纤维处于稳定状态。



(a) 超声波辅助氟树脂处理流程示意图



(b) 氟树脂表面处理前和处理后的纤维阵列电镜图

图6 超声波辅助的高深宽比柔性纤维位姿恢复方法及结果

由于氟树脂有极低的表面能  $10.6\text{ mJ/m}^2$ <sup>[14]</sup>,在经过氟树脂处理后,纤维的表面覆盖了一层薄薄的氟树脂层,这使纤维表面具有了极低的表面能。将倾倒的纤维阵列浸没在真空处理后的氟树脂溶液(氟树脂和固化剂的质量比为 10:1)里,并对其进行 20 min 的超声处理。超声波通过振动产生能量,能量通过氟树脂溶液传递到倾倒的纤维,超声波提供初始能量促使倾倒的纤维与底面分离。超声波的持续作用使得表面包裹着低表面能氟树脂薄膜的倾倒纤维开始处于不稳定状态,出现不间断的摇摆,纤维在摇摆过程中伴随着重力和弹性势能的转换。当纤维摇摆到竖直位置的瞬间,其弹性势能最低,纤维在这个点处于稳定状态。当氟树脂固化之后,将固化的氟树脂与纤维分离,实现倾倒的纤维回弹到原始竖直位置。

### 3 结 论

本文对高深宽比柔性微米纤维阵列的稳定性和制备工艺展开研究,得到以下结论。

(1)建立了微米尺度下柔性纤维稳定性的力学模型,分别研究了纤维贴地和侧向倾倒的发生条件及这两者之间的具体关系,提出了贴地倾倒和侧向倾倒间的临界稳定点为  $h_G/h_L = 1$ 。当  $h_G/h_L \geq 1$  时,纤维处于不稳定状态,纤维会更加倾向于侧向倾倒;当  $h_G/h_L < 1$  时,不稳定的纤维会更加倾向于贴地倾倒。

(2)采用模塑成型的方法,制备了直径为  $10\text{ }\mu\text{m}$ 、深宽比为 10 的高深宽比柔性纤维;结合微米纤维的稳定性分析结果可得,制备的柔性纤维主要体现为贴地倾倒,并得到了实验验证。

(3)对纤维倾倒的机理进行分析,提出了以氟树脂进行纤维表面处理的方法,可降低纤维表面能,从而提高纤维临界稳定深宽比;对于直径为  $10\text{ }\mu\text{m}$  的纤维,氟树脂处理后的临界稳定深宽比为 15.91。

(4)基于提高纤维临界稳定深宽比的方法,对于发生倾倒的纤维,提出了一种纤维位姿恢复的方法:将制备的倾倒纤维浸没在氟树脂溶液中,辅之以超声振动,实现了纤维从倾倒状态恢复到直立状态。该方法可用于纤维位姿恢复以及高深宽比直立纤维的制备中。

### 参考文献:

- [1] AUTUMN K, LIANG Y A, HSIEH S T, et al. Adhesive force of a single gecko foot-hair [J]. Nature, 2000, 405(6787): 681-685.
- [2] KWAK M K, PANG C, JEONG H E, et al. Towards the next level of bioinspired dry adhesives: new designs and applications [J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21(19): 3606-3616.
- [3] AKSAK B, MURPHY M P, SITTI M. Adhesion of biologically inspired vertical and angled polymer micro-fiber arrays [J]. Langmuir, 2007, 23(6): 3322-3332.
- [4] RAHMAWAN Y, KIM T, KIM S J, et al. Surface energy tunable nanohairy dry adhesive by broad ion beam irradiation [J]. Soft Matter, 2012, 8(5): 1673-1680.
- [5] GREINER C, DEL CAMPO A, ARZT E. Adhesion of bioinspired micropatterned surfaces: effects of pillar radius, aspect ratio, and preload [J]. Langmuir, 2007, 23(7): 3495-3502.
- [6] GE L, SETHI S, CI L, et al. Carbon nanotube-based synthetic gecko tapes [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2007, 104(26): 10792-10795.
- [7] SITTI M, FEARING R S. Synthetic gecko foot-hair micro/nano-structures as dry adhesives [J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2003, 17(8): 1055-1073.
- [8] PANG C, LEE G Y, KIM T, et al. A flexible and highly sensitive strain-gauge sensor using reversible interlocking of nanofibres [J]. Nature Materials, 2012, 11(9): 795-801.

(下转第 128 页)