

纳米纤维末端形状对其表面黏附性能的影响

彭志龙, 陈少华

(中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室, 北京 100190)

摘要: 受自然界生物黏附系统中最小黏附单元形状启发, 本文建立了不同末端形状纳米纤维的黏附接触模型, 主要分析了蘑菇状、铲状、柱状等不同末端形貌及蘑菇状纤维的几何参数对单纤维表面黏附的影响。结果表明: 蘑菇状纤维相比于其他末端形状纤维具有更强的黏附力, 并且其黏附力随撕脱角的增大而减小; 当撕脱角一定时, 黏附力随翼缘厚度的增大而增大; 当蘑菇状纤维与基底无摩擦理想接触时, 界面黏附力随纤维柄宽度的增大而增大, 反之, 黏附力随纤维柄宽度的增大呈现先增大后减小的趋势, 与已有实验结果一致; 蘑菇状纤维与基底间较大的有效黏附长度是蘑菇状纤维黏附力优越于其它形状纤维的主要原因。本文结果为进一步揭示一类生物的微观黏附机制提供了理论依据, 亦为新型超强黏附材料的设计提供了新思想。

关键词: 仿生纤维; 多纤维结构; 黏附力; 几何效应

引言

近年来, 壁虎、蜘蛛、甲虫、蚱蜢等一类爬行生物超强的黏附能力激起了广泛的科学研究兴趣, 实验证实该类生物的超强黏附主要源自其足部多分级黏附结构与物体表面间的范德华力或毛细力¹⁻³, 并且与其黏附系统结构密不可分。为了适应不同的黏附环境, 实验发现不同生物的黏附系统具有不同末端形状的最小黏附纤维⁴, 且尺度能够达到纳米量级, 其中, 铲状纤维和蘑菇状纤维作为最小黏附单元在生物多级黏附系统中最为常见。Del Campo 等⁵实验研究了不同末端形状纤维的黏附行为, 发现黏附纤维的末端形状对其黏附性能具有重要影响, 并且末端形貌为蘑菇状纤维的黏附力最大, 其次为铲状纤维。受甲虫黏附能力启发, Gorb 等⁶仿生制备了末端为蘑菇型纤维的表面结构, 并比较了其与块体结构的黏附性能, 发现具有蘑菇状末端形状的纤维结构比块体结构的黏附力大两倍左右。Varenberg 和 Gorb^{7, 8}及 Heepe 等⁹分别对蘑菇型纤维的摩擦黏附性能, 动态黏附响应和大气压对黏附性能的影响进行了研究。尽管已有仿生实验结果表明具有蘑菇状末端形状的纤维与其他纤维相比具有更强的黏附力, 然而末端形状对纳米纤维黏附的影响机制目前仍不清楚。另一方面, 受缺陷不敏感机制启发, 对于纳米薄膜与刚性基底的黏附, 作者发现界面黏附长度存在一临界长度, 当薄膜黏附长度大于该临界黏附长度时, 撕脱力达到最大¹⁰。对于末端形状为蘑菇型的纤维是否具有类似的尺寸效应?

为了探究生物黏附的微观机理以及黏附单元末端形状对黏附性能的影响, 本文建立了不同末端形状纳米纤维的黏附接触模型, 主要分析了蘑菇状、铲状、柱状等不同末端形貌及蘑菇状纤维的几何参数对单纤维界面黏附的影响。本文结果为进一步揭示一类生物的微观黏附机制提供了理论依据, 亦为新型超强黏附材料的设计提供了新思想。

1 蘑菇状纤维与铲状纤维黏附性能比较

1.1 数值模型分析

为了研究蘑菇型纤维的黏附机理及几何参数对其黏附的影响, 我们建立了蘑菇型纤维与刚性基底理想接触的平面应变模型, 如图 1 所示。纤维黏附长度为 L , 柄的宽度为 d , 柄的倾斜角为 θ , 纤维末端膜的厚度为 h , 沿柄方向的拉力为 P 。假设黏附界面为理想界面(界面处无任何缺陷), 应用黏附单元表征表面间的范德华力, 黏附单元的本构关系采用著名的 Tvergaard-Hutchinson 模型。假设蘑菇型纤维的材料性质与壁虎铲状纤维接近, 各参数取值如下¹¹:

$$\begin{cases} \sigma_0 = 20\text{MPa}, \Delta\gamma = 0.01\text{J/m}^2 \\ \delta_n^c = \delta_t^c = 0.5\text{nm}, E = 2\text{GPa} \end{cases} \quad (1)$$

其中 σ_0 为界面黏附强度, $\Delta\gamma$ 为黏附能, δ_n^c 和 δ_t^c 分别表示界面法向和切向最大张开位移, E 为纤维的杨氏模量。

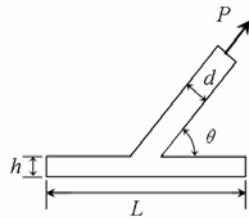


图 1 蘑菇型纤维与基底黏附接触示意图

图 2(a)表示在不同柄宽度 d 下, 蘑菇型纤维的黏附力随撕脱角 θ 的变化关系, 此时, $h = 5\text{nm}$, $L = 100\text{nm}$ 。结果表明: 黏附力随角度 θ 的增大而减小, 当角度 θ 不变时, 黏附力随柄宽 d 的增大而增大。为了便于比较, 铲状纤维的黏附力随撕脱角的变化关系亦表示在图 2(a)中, 且铲状纤维与蘑菇型纤维具有相同黏附长度 L 和膜厚度 h 。发现蘑菇型纤维的黏附力随撕脱角的变化趋势与铲状纤维相同, 即黏附力随撕脱角的增大而减小, 且在相同的撕脱角下, 蘑菇型纤维的黏附力始终大于铲状纤维的黏附力, 该结论与 de Campo 等⁵ 仿生实验结果一致。

在不同膜厚 h 下, 黏附力随角度 θ 的变化关系如图 2(b)所示, 此时, $d = 10\text{nm}$, $L = 100\text{nm}$ 。结果显示: 黏附力随角度 θ 的变化趋势与图 2(a)相同, 即黏附力随 θ 的增大而减小, 当角度 θ 一定时, 黏附力随膜的厚度 h 的增大而增大。由已有结论可知, 对于薄膜与光滑基底接触, 当薄膜厚度增大到一定临界值 (约 5nm) 时, 黏附力达到最大并保持不变¹², 原因主要是在文献【12】中应用 L-J 势计算界面黏附力, 并未考虑施加外载荷的情况, 当薄膜厚度大于分子间有效作用距离时, 黏附力趋于常数。而对于蘑菇型纤维和铲状纤维的撕脱模型, 随着薄膜厚度增大, 薄膜弯曲刚度随之增大, 此时需要更大范围的界面应力与外力平衡 (弯曲刚度增加, 更多的外力被传递到界面处), 因此, 黏附力随薄膜厚度的增大而增大。

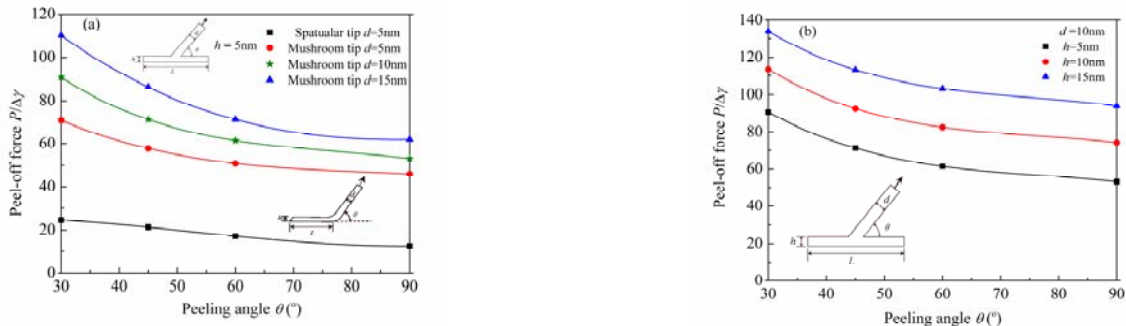


图 2 黏附力 $P/\Delta\gamma$ 随角度 θ 的变化规律。(a) 黏附长度 L 和厚度 h 固定, 柄宽度 d 变化; (b) 黏附长度 L 和柄宽度 d 固定, 厚度 h 变化。

值得注意的是, 许多仿生实验结果显示, 当蘑菇状纤维与基底接触时, 黏附力随柄直径的增大而减小^{5, 13}。表面上看, 该结论与本文结果 (图 2a) 矛盾。实际上, 本文模型假设接触区为理想界面, 即接触区没有任何缺陷。由 Gao 等¹¹ 研究可知, 当弹性平压头与刚性基底理想无摩擦接触时, 纤维脱黏时界面应力达到均匀的理论强度分布, 且与纤维尺寸无关。因此, 为了解释本文数值结果与实验结果的不一致现象, 我们分别讨论界面缺陷及界面摩擦对蘑菇型纤维黏附的影响。

实际上, Spuskanyuk 等¹⁴ 比较分析了撕脱角 $\theta = 90^\circ$ 的蘑菇型纤维与柱形纤维与平滑刚性基底黏附接触时的界面应力分布, 结果显示当蘑菇型纤维柄宽度 d 远小于黏附接触长度 L 时, 在接触区边缘处应力非常弱甚至表现为压应力, 因此该压应力将阻碍界面裂纹扩展, 进而产生较强的黏附力; 随着蘑菇型纤维柄尺寸的增大, 整个接触区均表现为较强的拉应力, 当界面存在缺陷时, 裂纹很容易发生扩展而导致界面破坏。图 3(a) 表示当蘑菇型纤维与基底无摩擦接触时, 黏附力随着柄尺寸的变化关系。结果表明当界面为理想界

面（无任何缺陷）时，黏附力随柄宽度的增大而增大，当柄宽度增大到与黏附长度相等（蘑菇型纤维退化为平压头）时，黏附力最大达到理论黏附强度，该结果与 Gao 等¹¹和 Hui 等¹⁵的理论分析结果一致；当界面存在边裂纹或蘑菇型纤维与基底摩擦接触（图 3b）时，黏附力随着柄宽度的增大先增大后减小，该结论定性解释了实验中蘑菇型纤维黏附力随着柄宽度增大而减小的现象^{5, 13}，因为在实际实验中界面不可避免的会出现各种缺陷。

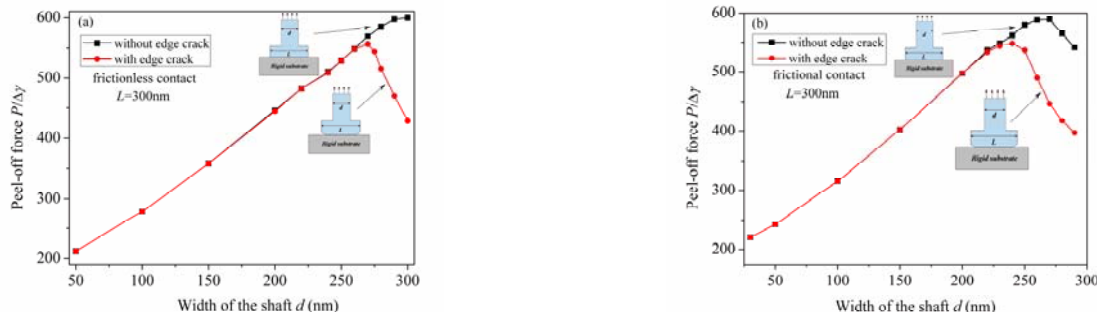


图 3 蘑菇型纤维黏附力随柄尺寸的变化关系。(a)不考虑界面摩擦；(b)考虑界面摩擦。

黏附长度对黏附性能的影响如图 4 所示，考虑了两种情况：一是对称的蘑菇型纤维 ($d_1 = d_2$)；另一种是非对称纤维 ($d_1 \neq d_2$, $d_1 = 25\text{nm}$)，其他参数不变： $\theta = 90^\circ$, $h = d = 5\text{nm}$ 。结果表明：对于上述两种模型，当黏附长度较小时，黏附力均随黏附长度的增加而增大，当黏附长度增大到一临界尺寸时，黏附力达到最大并保持不变，且黏附力的最大值相同。由图 4 可知，对于对称的蘑菇型纤维，当 $d_1 = d_2 = 0$ 时，蘑菇型纤维可退化为柱形纤维；而对于非对称纤维，当 $d_2 = 0$ 时，蘑菇纤维可退化为铲状纤维。由此可得，蘑菇型纤维的黏附力远大于柱形纤维及铲状纤维的黏附力，该结论与 de Campo 等⁵仿生实验结果一致。当 $\theta \neq 90^\circ$ 时，由于蘑菇型纤维本身为非对称， d_1 和 d_2 同时有多种组合，本文未讨论 $\theta \neq 90^\circ$ 时的临界黏附长度。

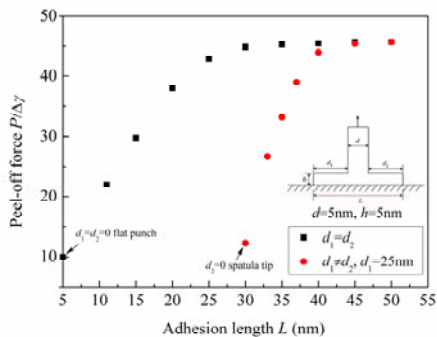


图 4 黏附长度对蘑菇型纤维黏附力的影响

为了分析蘑菇型纤维较铲状纤维黏附性能的优越性，图 5(a-b)分别表示蘑菇型纤维和铲状纤维在 $\theta = 90^\circ$ 时的法向应力分布。结果显示：蘑菇型纤维和铲状纤维与基底接触时，界面存在一个有效黏附区，当黏附长度大于该有效黏附长度时，有效黏附区前端出现压应力，该压应力能有效阻止界面裂纹扩展，因此可以有效地增强黏附。由图 5 可知，蘑菇型纤维的有效黏附长度大于铲状纤维的有效黏附长度，因此，在相同的接触面积（长度）下，蘑菇型纤维的黏附力大于铲状纤维。

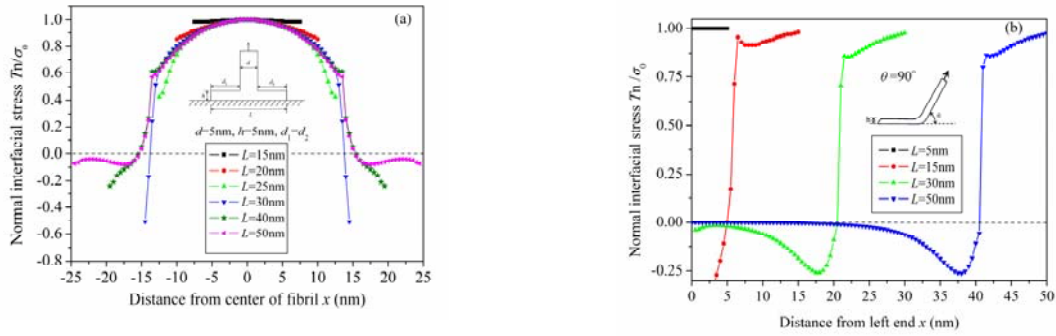


图 5 黏附长度不同时，在 90° 撕脱角下蘑菇型纤维(a)与铲状纤维(b)的界面法向应力分布

1.2 理论模型分析

为了理论预测蘑菇状纤维的有效黏附长度 ($\theta = 90^\circ$)，与对铲状纤维的分析类似¹⁰，我们建立如图 6(a) 所示的模型。假设薄膜在有效黏附区 (cohesive zone) 的形状为圆弧，且圆弧半径为薄膜厚度的两倍¹⁶。在黏附区开始扩展之前，由能量平衡可得：

$$2 \cdot \int_0^l \sigma_0 \delta_n^c \frac{R - \sqrt{R^2 - x^2}}{R} dx = \frac{1}{2} p \cdot d \cdot \delta_n^c - E \cdot \varepsilon^2 \cdot L_R \cdot h \quad (2)$$

其中 l 表示有效黏附区的半宽度， ε 为薄膜内的拉伸应变， L_R 为弧长可表示为 $L_R = R\theta$ 。

因此，有效黏附的范围可由下式表示：

$$\begin{aligned} & 2 \cdot \Delta\gamma \left\{ l - \frac{R}{2} \left[\arcsin \frac{l}{R} + \frac{1}{2} \sin(2 \arcsin \frac{l}{R}) \right] \right\} \\ & = \frac{1}{2} p \cdot d \cdot \delta_n^c - E \cdot \varepsilon^2 \cdot L_R \cdot h \end{aligned} \quad (3)$$

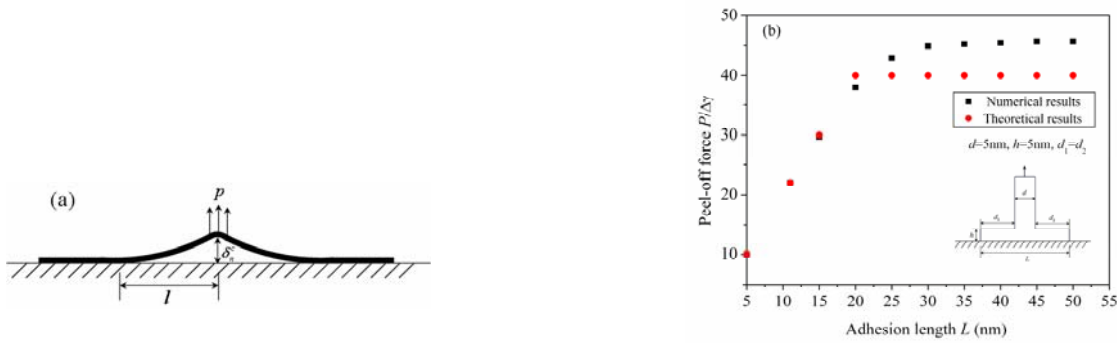


图 6 (a) 蘑菇型纤维与基底接触时，有效黏附区示意图；(b) 黏附力随黏附长度变化的理论解与数值结果的对比

理论解与数值结果比较如图 6(b) 所示，发现当黏附长度较小时，理论预测的黏附力随黏附长度的增大而增大，当黏附长度增大到一临界值时，黏附力趋于常数，与数值结果有相同的变化趋势，且两者在同一个数量级上。但由图 6(b) 可知，黏附力达到最大时，数值解略大于理论值，原因主要是：在理论模型中并未考虑薄膜的弯曲变形以及假设撕脱区的形状为圆弧，而实际情况并非圆形。

2 多纤维结构的黏附性能

实验发现，为了最大程度的增强黏附，壁虎在黏附的过程中每根绒毛基本承受相同的载荷^{15, 17}，该现象被称为 ELS (equal load sharing)。事实上，ELS 概念也常用来分析接触细化模型^{4, 18, 19}和指导设计仿生实验^{15, 20}。本文进一步数值验证了 ELS，分别研究了一根、两根及三根铲状纤维的黏附行为。根据壁虎在黏附过程中脚趾的伸展 (rolling-out) 与收缩 (rolling-out) 动作，该行为分别施加在刚毛末端顺时针及逆时

针方向的力矩¹¹，进而使壁虎在黏附和脱黏过程中分别产生作用于绒毛末端不同方向的撕脱力。因此，本模型考虑了两种不同方向的撕脱力：一种沿着绒毛轴的方向 $\theta_2 = \theta_1$ ；另一种为竖直方向 $\theta_2 = 90^\circ$ ，如图7所示。

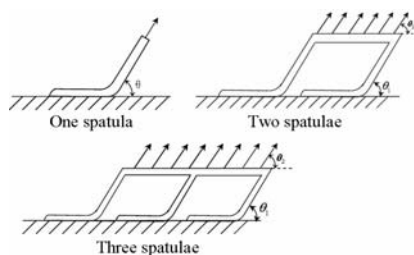


图7 一根、两根以及三根铲状纤维分别与基底接触示意图， θ_1 为撕脱角， θ_2 为载荷方向

当撕脱角分别为 $\theta_1 = 30^\circ$ 和 $\theta_1 = 60^\circ$ 时，一根、两根及三根铲状纤维在不同载荷方向时的黏附力如表1所示。结果表明：当 $\theta_2 = \theta_1$ 时，两根纤维和三根纤维的黏附力基本等于单根纤维黏附力的两倍和三倍，表明每根纤维承受相同的载荷，该结论与铲状纤维接触细化模型的理论结果一致¹⁹。并且载荷沿铲状纤维轴方向时的撕脱力（ $\theta_2 = \theta_1$ ）远大于载荷为竖直方向时的撕脱力（ $\theta_2 = 90^\circ$ ），Gao等¹¹研究壁虎刚毛在基底上的黏附行为时，同样发现载荷沿着刚毛轴方向（ 30° ）时的黏附力比载荷为竖直方向（ 90° ）时大一个数量级，该结论与本文结果一致。

表1 在不同受力方向下，一根、两根以及三根铲状纤维的黏附力

	Unit: nN nm ⁻¹			
	$\theta_1 = 30^\circ$		$\theta_1 = 60^\circ$	
	$\theta_2 = 30^\circ$	$\theta_2 = 90^\circ$	$\theta_2 = 60^\circ$	$\theta_2 = 90^\circ$
One spatula	0.205		0.111	
Two spatulae	0.4215	0.0458	0.224	0.0706
Three spatulae	0.6347	0.0721	0.3373	0.108

3 结论

本文仿生研究了纤维末端形状对纤维与物体黏附界面强度的影响，主要考虑了蘑菇状、柱形及铲状等不同末端形貌，发现具有蘑菇型末端形状的纤维较其他形状纤维具有更强的黏附力，进一步系统分析了蘑菇型纤维的几何参数对其黏附性能的影响。结果显示，蘑菇型纤维的黏附力随柄的倾斜角（撕脱角）的增大而减小，当撕脱角不变时，黏附力随翼缘膜厚度的增大而增大。当蘑菇型纤维与基底理想无摩擦接触时，黏附力随柄宽度增大而增大；当界面存在摩擦或缺陷时，黏附力随着柄宽度的增大先增大后减小，与相应仿生实验结果一致。通过界面法向应力分布揭示了蘑菇型纤维与基底间较大的有效黏附长度是蘑菇型纤维黏附力优越于其他形状纤维的主要原因。通过相应理论分析，进一步得到了蘑菇型纤维界面黏附长度的临界尺寸，当黏附长度大于该临界长度时，黏附力达到最大；通过对多纤维结构黏附行为的分析数值验证了壁虎在黏附过程中每根铲状纤维均匀受力的实验现象。本文结果为进一步揭示生物微观黏附机制提供了理论依据，亦为新型超强黏附材料设计提供了新思想。

参考文献

- 1 Autumn K., Liang Y. A., Hsieh S. T., et al., Adhesive force of a single gecko foot-hair. *Nature*, 2000. 405(6787): 681-685.
- 2 Autumn K., Sitti M., Liang Y. C. A., et al., Evidence for van der Waals adhesion in gecko setae. *Proceedings of the National academy of Sciences of the United States of America*, 2002. 99(19): 12252-12256.
- 3 Huber G., Mantz H., Spolenak R., et al., Evidence for capillarity contributions to gecko adhesion from single spatula nanomechanical measurements. *Proceedings of the National academy of Sciences of the United States of America*, 2005. 102(45): 16293-16296.
- 4 Spolenak R., Gorb S., Gao H. J., et al., Effects of contact shape on the scaling of biological attachments. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 2005. 461(2054): 305-319.
- 5 del Campo A., Greiner C. and Arzt E., Contact shape controls adhesion of bioinspired fibrillar surfaces. *Langmuir*, 2007. 23(20): 10235-10243.
- 6 Gorb S., Varenberg M., Peressadko A., et al., Biomimetic mushroom-shaped fibrillar adhesive microstructure. *Journal of the Royal Society Interface*, 2007. 4(13): 271-275.
- 7 Varenberg M. and Gorb S., Shearing of fibrillar adhesive microstructure: friction and shear-related changes in pull-off force. *Journal of the Royal Society Interface*, 2007. 4(15): 721-725.
- 8 Varenberg M. and Gorb S., Close-up of mushroom-shaped fibrillar adhesive microstructure: contact element behaviour. *Journal of the Royal Society Interface*, 2008. 5(24): 785-789.
- 9 Heepe L., Varenberg M., Itovich Y., et al., Suction component in adhesion of mushroom-shaped microstructure. *Journal of the Royal Society Interface*, 2011. 8(57): 585-589.
- 10 Peng Z. L., Chen S. H. and Soh A. K., Peeling behavior of a bio-inspired nano-film on a substrate. *International Journal of Solids and Structures*, 2010. 47(14-15): 1952-1960.
- 11 Gao H. J., Wang X., Yao H. M., et al., Mechanics of hierarchical adhesion structures of geckos. *Mechanics of Materials*, 2005. 37(2-3): 275-285.
- 12 Peng Z. L. and Chen S. H., Effects of surface roughness and film thickness on the adhesion of a bioinspired nanofilm. *Physical Review E*, 2011. 83(5): 051915.
- 13 Gorb S. N. and Varenberg M., Mushroom-shaped geometry of contact elements in biological adhesive systems. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2007. 21(12-13): 1175-1183.
- 14 Spuskanyuk A. V., McMeeking R. M., Deshpande V. S., et al., The effect of shape on the adhesion of fibrillar surfaces. *Acta Biomaterialia*, 2008. 4(6): 1669-1676.
- 15 Hui C. Y., Glassmaker N. J., Tang T., et al., Design of biomimetic fibrillar interfaces: 2. Mechanics of enhanced adhesion. *Journal of the Royal Society Interface*, 2004. 1(1): 35-48.
- 16 Tian Y., Pesika N., Zeng H. B., et al., Adhesion and friction in gecko toe attachment and detachment. *Proceedings of the National academy of Sciences of the United States of America*, 2006. 103(51): 19320-19325.
- 17 Huber G., Gorb S. N., Spolenak R., et al., Resolving the nanoscale adhesion of individual gecko spatulae by atomic force microscopy. *Biology Letters*, 2005. 1(1): 2-4.
- 18 Arzt E., Gorb S. and Spolenak R., From micro to nano contacts in biological attachment devices. *Proceedings of the National academy of Sciences of the United States of America*, 2003. 100(19): 10603-10606.
- 19 Varenberg M., Pugno N. M. and Gorb S. N., Spatulate structures in biological fibrillar adhesion. *Soft Matter*, 2010. 6(14): 3269-3272.
- 20 Varenberg M., Murarash B., Kligerman Y., et al., Geometry-controlled adhesion: revisiting the contact splitting hypothesis. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 2011. 103(4): 933-938.

The effect of geometry on the adhesive behavior of bio-inspired nano-fibril

Zhilong Peng , ShaoHua Chen

(LNM, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190)

Abstract Inspired by the special climbing ability of geckos and insects, numerical models of fibrils with different contact shapes, such as mushroom-shaped fibril, spatular fibril and flat punch, adhering on flat substrate are established and the geometrical effects with various parameters of the mushroom-shaped fibril on the adhesion force are systematically studied. It is found that the mushroom-shaped fibril has superior adhesion to other contact shapes. The adhesion force of the mushroom-shaped fibril decreases with the increase of the peeling angle, while it increases with the flange thickness increasing at a given peeling angle. When the mushroom-shaped fibril perfectly frictionless contact with substrate, the adhesion force increases with the increase of shaft width. Otherwise, the adhesion force increases first and then decreases with the increase of the shaft width, which is consistent with experimental results. With the same contact length, the mushroom-shaped fibril can achieve much larger adhesion force than the cylindrical or spatular one due to a larger effective region of cohesive zone. All the results derived in the present paper can provide theoretical foundation to explore the micro-adhesion mechanism of biology, and are helpful for the design of novel adhesives.

Keyword bio-inspired fibril; multi-fibril structure; adhesion force; geometrical effect

1) The project was supported by the

(12345678) and

(9876543)

2) E-mail: