干黏附碳纳米管垂直阵列的转移及其黏附性能评价

罗敏^{①②}, 李阳^{①②}, 姚亚刚^{③*}, 张昊^{①*}, 张永毅^③, 李清文^③, 戴振东^①

① 南京航空航天大学航天学院, 仿生结构与材料防护研究所, 南京 210016;

② 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016;

③ 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 苏州 215123

* 联系人, E-mail: ygyao2013@sinano.ac.cn; meehzhang@nuaa.edu.cn

2014-09-10 收稿, 2014-11-24 接受, 2015-02-09 网络版发表

国家自然科学基金(51275237, 51475230, 51372265)资助

摘要 碳纳米管垂直阵列(VACNTs)具有高长径比、优异的力学性能,在仿壁虎干黏附材料领域具有广阔的应用前景。但适合其生长的硅基底本身硬脆以及阵列与生长基底结合力较弱是制约VACNTs在干黏附材料中应用发展的主要问题。本文提出一种简单高效的转移方法,将VACNTs转移至柔韧的聚碳酸酯(PC)基底,再进行切向黏附性能测试,并从顶部形貌结构与石墨化程度两方面分析切向黏附强度测试结果。对转移工艺进行优化以后,VACNTs与PC之间形成较强结合力,底端转移和顶端转移后获得2种不同的顶部结构。黏附性能测试结果表明,VACNTs切向黏附强度均随法向预载荷增加而增大,当施加16 N/cm²的预载荷时,底端转移VACNTs的切向黏附强度约5 N/cm²,顶端转移VACNTs的切向黏附强度约2.8 N/cm²。该转移方法具有普遍适用性,不受转移阵列面积的限制,转移后的黏附材料整体柔韧性提高,为VACNTs作为仿壁虎干黏附材料的应用创造了有利条件。

关键词

碳纳米管垂直阵列
转移
聚碳酸酯
界面结合强度
干黏附材料

大自然赋予壁虎在任意角度的表面上可控黏附与脱附的爬行能力,引起科学家广泛的研究兴趣。随着显微观察技术的发展,壁虎脚掌刚毛的微观结构和黏附性能渐渐被人们认识^[1,2]。最近的研究揭示,壁虎的脚趾上附有数百万直立的微米级β角蛋白刚毛(seta,弹性模量 $E=1\sim3$ GPa,长约110 μm,直径4~6 μm),每根刚毛末梢又有100~1000个纳米匙突分支(spatulae,长2 μm,直径200 nm)^[3]。这些具有精细层级结构的刚毛与界面紧密接触时,通过分子间范德华力产生黏附作用,壁虎单个脚掌的黏附力可达10 N/cm²^[4],足以支撑其自身重量,同时可以毫不费力地快速移动(>1 m/s)^[5]。壁虎脚掌刚毛优异的黏附性能使科研人员一直致力于用新型材料与仿生技术结合,研制用于仿壁虎爬壁机器人脚掌干黏附材料^[6,7]。

碳纳米管垂直阵列(VACNTs)和聚合物黏附阵列

已经成为主要的2类仿壁虎黏附材料。近年来,对具有倾斜^[8]、层级结构^[9],并且末端形貌可设计^[10]的聚合物黏附阵列已有广泛的研究,但聚合物材料经过微纳加工后的长径比有限,且具有自身黏连性以及较差的力学性能^[7,11]。而垂直定向的碳纳米管阵列与壁虎刚毛尺度接近,具有高长径比以及优异的力学性能,作为仿壁虎干黏附材料具有更大的潜力^[4]。已有研究结果发现,单壁碳纳米管阵列(VA-SWNTs)的黏附强度可达到29 N/cm²^[12],图案化垂直定向多壁碳纳米管阵列(VA-MWNTs)的黏附强度为36 N/cm²^[13],顶层杂乱、主体垂直定向排列的碳纳米管阵列的宏观切向黏附强度达90.7 N/cm²^[14]。这些结果表明VACNTs将是十分优异的仿壁虎干黏附材料。此外,Qu等人^[14]认为弯曲缠绕的顶部可以增加碳纳米管与黏附界面的有效接触点,获得较大的黏附强度。Zhao等

引用格式: 罗敏, 李阳, 姚亚刚, 等. 干黏附碳纳米管垂直阵列的转移及其黏附性能评价. 科学通报, 2015, 60: 771-779

Luo M, Li Y, Yao Y G, et al. Transfer of vertically aligned carbon nanotube arrays onto flexible substrate for dry adhesive and its properties (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 771-779, doi: 10.1360/N972014-00970

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972014-00970>

人^[15]却认为弯曲缠绕的顶部可能会阻碍定向排列的主体碳纳米管与黏附界面的接触,对黏附效果不利.但是,如何可控构筑这2种结构并对他们进行研究鲜有报道.

化学气相沉积法(CVD)制备VACNTs因高产量、低成本、可控生长等优势成为目前广泛使用的制备方法^[16].但CVD生长温度较高,一般在700~900℃^[17],生长基底选择有限,而多晶硅最常被用在CVD制备VACNTs的生长基底,但硬质硅基底上生长的VACNTs作为干黏附材料的表面适应性差,不能满足仿壁虎机器人在复杂表面运动对基底的适应性要求.另外,阵列与生长基底结合强度较弱,这些都是制约VACNTs在干黏附材料领域应用发展的主要问题.因此,如何将碳纳米管转移至更适合用于仿壁虎机器人脚掌爬行的柔性基底上成为解决上述问题的关键. Kang等人^[18]用聚二甲基硅氧烷(PDMS)制作弹性介质层,充分发挥PDMS的黏弹特性,成功地将水平排列的碳纳米管转移至目标基底上,但这种方法需要较大的法向加载,并不适合VACNTs的转移. Zhu等人^[19]通过接触胶黏法,将VACNTs转移至各种材质的目标基底上,胶黏剂作为阵列与目标基底之间的连接介质,引入了新的界面问题,而且配制聚合物胶黏剂所添加的溶剂会导致碳纳米管收缩,从而破坏VACNTs的结构.为了满足VACNTs在电子器件和热界面材料领域的应用需求,多种金属及化合物被用作中间连接介质转移VACNTs至金属基底上,包括低熔点共熔合金(AuSn, SnAg, SnPb)^[20,21]焊料、更低熔点的铟(In)^[22]或各向同性导电胶(ICA)^[23]等.这些方法需要预先在金属基底和VACNT上沉积Ti, Ni, Au等贵金属来提高中间连接介质对金属基底和VACNT的润湿性,但贵金属的引入使得工艺成本较高,另外图案化转移存在焊料回流、残留层不均匀^[20]等问题. Ye等人^[24]功能化转移VACNTs,在VACNTs表面沉积甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA)涂层,提高VACNTs的力学性能和湿稳定性,同时增强VACNTs与目标基底的结合作用,但是相邻的碳纳米管可能由于表面聚合物涂层而易发生黏连. Tsai等人^[25]通过加热转移VACNTs至聚碳酸酯(PC)基底上,PC基底可以达到曲率半径为864 μm的极限弯曲度,阵列仍然未与基底脱落.随后, Hsieh等人^[26]通过同样的方法将预先图案化的VACNTs转移至PC基底上,并研究了柔性基底上图案化VACNTs的光学特征. In等人^[27]采用激光加热方

式实现VACNTs图案化转移至PC基底上.以上提出的VACNTs转移方法都采用倒装工艺,即原阵列的顶部固定在目标基底上,原阵列底部成为转移后阵列的顶部.

本文提出一种工艺简单、成本低的转移方法,通过弱氧化法促使VACNTs与生长基底脱离, VACNTs再与目标基底-PC通过加热结合来实现转移.该方法可以保留原生长VACNTs阵列的顶部结构,实现大面积阵列的转移,避免胶黏剂等连接介质导致的阵列收缩现象,同时又改善了硬质硅基底带来的表面适应性差、阵列与基底结合力较弱的问题.此外,通过该转移方法还可以制备一种新型双面结构VACNTs干黏附材料.

1 材料及方法

(i) VACNTs的制备. 采用CVD法制备VACNTs.生长基底使用多晶硅片,硅片表面为500 nm厚的氧化硅层.采用高真空电子束蒸发镀膜设备(E-Beam 500, 成都兴南)依次沉积20 nm Al₂O₃缓冲层和2 nm Fe催化剂于Si/SiO₂基底上.将催化剂基底置于直径为1英寸(约2.54 cm)的CVD管式炉(Thermo Scientific, 美国)中,通入75 sccm (1 sccm=1 mL/min≈1.67×10⁻⁸ m³/s)的乙烯(C₂H₄)作为碳源, 25 sccm的H₂和400 sccm的Ar分别作为还原气氛和保护气氛,气体流量比为C₂H₄:H₂:Ar=3:1:16;升温至740℃进行VACNTs生长,升温速率约为28℃/min;生长时间为5~20 min;得到的VACNTs高度为100~500 μm,可以通过控制生长时间获得不同高度VACNTs.

(ii) VACNTs的转移. 转移工艺示意图如图1所示.首先对VACNTs进行弱氧化处理,使阵列与生长基底的结合力减弱^[28,29],再机械剥离阵列(①氧化分离),脱离生长基底后的阵列依旧保持垂直定向排列的自支撑结构.然后,将自支撑阵列的底部与预先准备好的柔性PC基底贴合(②底端转移),或将其顶部与PC基底贴合(③顶端转移).在阵列表面施加均匀的法向压力,并将其置于高温环境中,使得PC与VACNTs接触界面结合,冷却固化后获得转移样品(④).

实验过程如下:(1)将制备的VACNTs放入石英管式炉中,在大气环境下加热到500℃,保温10 min后冷却至室温取出,再用刀片辅助将其与基底分离,得到自支撑阵列;(2)将自支撑阵列分别按底端转移

图1 VACNTs转移示意图

Figure 1 Scheme of transfer process of VACNTs

或顶端转移方式与PC基底(实验前用乙醇超声清洗)组装好;(3)在阵列表面施加均匀的法向压力(约 8×10^3 Pa),同时置于管式炉中加热到250℃,保温10 min,使接触界面层的碳纳米管端部嵌入到受热软化的PC基底内(PC的玻璃化转变温度150℃);(4)冷却至室温,VACNTs被转移到PC基底上。

(iii) 测试方法. 在显微镜(SK-2000H, 深圳赛克)下观察转移样品的宏观形貌. 用冷场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, S-4800, 日本HITACHI)观察转移前后VACNTs的微观形貌. 由于转移样品导电性较差,在SEM观察前需要进行喷金处理,喷金厚度约6 nm.

采用激光共聚焦拉曼光谱仪(LabRAM HR, 日本

Horriba-JY)对VACNTs进行Raman测试,选用632.8 nm的激发光,分析和比较VACNTs顶部和底部的石墨化结晶程度。

使用实验室自制结合力测试装置,在VACNTs顶部和基底背面都采用双面胶固定,通过悬挂一定重量的重物来测试VACNTs与基底的界面结合力,如图2(a)所示。

采用多用途材料黏附摩擦测试平台(IBSS-2, 南京神源生),如图2(b). 待测样品 S_1 分别为底端转移的VACNTs(面积为5 mm×5 mm)和顶端转移的VACNTs(面积为5 mm×5 mm). 将 S_1 固定在上试样台 S_2 ,黏附测试表面选用玻璃片 S_3 ,安装于下试样台. 切向黏附力测试过程(图2(c)): S_1 随 S_2 向下移动,先与 S_3 接触,并继续以5 μm/s的速率向下移动(加载),直至达到预定法向载荷,然后沿原路径以相同速率返回(卸载)至法向载荷接近0 mN,再以5 μm/s的速率水平移动,此过程产生的最大切向力作为切向黏附力. 测试方法详见文献[6].

2 结果与讨论

与结晶程度好的石墨层相比,无定形碳、与金属催化剂颗粒接触的碳都相当不稳定,Yao等人^[29]引入水蒸气氧化刻蚀这些碳,减弱VACNTs与基底的结合力. 空气中含有CO₂, O₂和水蒸气的混合氧化气氛,在空气中加热VACNTs,一方面,其管壁上的部分无定形碳等缺陷会被氧化清除,另一方面,Huang等

图2 基底结合力和VACNTs黏附力测试装置与示意图。(a) VACNTs与基底的界面结合力测试装置及示意图。1,玻璃片;2,5,双面胶;3,VACNTs;4,基底;6,聚合物薄膜;7,重物;(b)多用途材料黏附摩擦测试平台;(c)切向黏附力测试过程示意图

Figure 2 Device and scheme of the interfacial bonding force and adhesion of VACNTs. (a) Device and scheme of the interfacial bonding force between VACNTs and substrate. 1, glass; 2, 5, double faced adhesive tape; 3, VACNTs; 4, substrate; 6, polymer; 7, mass; (b) multifunctional device of adhesion and friction measurement; (c) scheme of shear adhesion measurement

人^[30]认为碳-催化剂界面更容易被刻蚀,因此,氧化刻蚀可以破坏CNT/催化剂/基底之间的化学键,使得阵列与基底的结合力大大降低,为接下来的阵列完整转移提供有利条件. PC收缩率低(线膨胀率为 $3.8 \times 10^{-5} \text{ cm/}^\circ\text{C}$),尺寸稳定性好,从加热到高弹态再冷却至室温,形变均匀平整,能够保持良好的柔韧性,且对VACNTs有良好的浸润性,因此作为转移基底具有很大的优势. 这种转移方法无需任何辅助黏结介质,是VACNTs与PC基底的直接作用,避免了引入中间介质带来的新的界面问题以及导致阵列收缩与形貌破坏的现象. 此外,转移VACNTs至柔性基底增加了整体结构的柔韧性,有利于提高黏附材料对不同界面的适应性^[4,6].

2.1 转移方法的可适用性

(i) 不同面积大小的VACNTs转移至PC基底上. 这种转移方法不受阵列面积大小和形状的限制,图3(a)是通过底端转移将面积分别为(5 mm×5 mm), (5 mm×10 mm), (10 mm×20 mm)的VACNTs转移至PC基底上,图3(b)是通过顶端转移将直径约为 $\phi 50 \text{ mm}$ 的圆形阵列完整转移至PC基底上. 底端转移和顶端转移后的VACNTs都经过100次的连续弯折,弯曲弧度为 90° ,弯曲半径为25 mm(图3(c)),VACNTs没有损坏和脱落. 结果表明,转移后的VACNTs具有良好的柔韧性,可以满足仿壁虎黏附材料对曲面黏附阵列的设计要求,改善了转移前硬质硅基底上VACNTs表面适应差的问题,有利于其在干黏附材料中的应用.

(ii) 不同高度的VACNTs转移至PC基底上. 图4(a)~(c)是不同高度的VACNTs底端转移至PC基底上的光学照片,分别展示了高度约200, 350, 460 μm 的VACNTs可以保持原阵列主体垂直定向结构而完整转移至PC基底上. 在相同的弱氧化工艺下(大气环境

下加热到 500°C ,保温10 min),高度在200 μm 以下的VACNTs,剥离Si/SiO₂基底时发生蜷曲,VACNTs的自支撑强度较弱,转移时不能保持原阵列垂直定向结构. 因此,该转移方法适用于高度在200 μm 以上的阵列转移,这是由VACNTs自身强度决定的.

(iii) 双面转移阵列. 该种转移方法可实现双面转移阵列,以PC基底作为夹心,将自支撑的VACNTs分别置于PC基底上下两面,双面转移示意图如图5(a)所示,转移后获得的双面转移阵列光学照片如图5(b)所示. 双面转移阵列可以制备一种新型结构的干黏附材料,与单面结构相比,这种结构像双弹簧串联一样降低整体的结构刚度,增加整体柔韧性,可以提高阵列对不同粗糙度界面的适应性;同时,双面结构能在不破坏结构稳定性的前提下使结构柔顺性增加,从而有利于增加有效接触面积,改善黏附性能^[31].

2.2 转移对界面结合强度的影响

图6(a)是转移前后VACNTs与基底的界面结合强度,转移后VACNTs与基底的界面结合强度约为 5.88 N/cm^2 ,是转移前界面结合强度的3倍,说明转移后VACNTs与基底之间的界面结合强度提高. 随加热温度的升高,VACNTs与PC基底的界面结合强度增加. 图6(b)~(d)分别是在180, 220, 250°C 的加热温度下,VACNTs与PC基底界面结合处的SEM图. 从图6(b)和(c)可以看出,VACNTs与PC局部未能有效结合,两者之间留有空隙,图6(d)表明VACNTs与PC形成有效的界面结合. 随着加热温度继续增加,PC基底变形程度较大甚至融化,基底遭到严重破坏,固化后不能恢复平整的基底状态;但加热温度过低,阵列更不能很好地嵌入到PC基底内,两者界面结合效果差. 多次实验结果表明,在 250°C 下加热,底端转移和顶端转移的VACNTs都能与PC形成良好的界面结合,而且PC

图3 VACNTs转移至PC基底的实物图. (a) 不同面积大小的阵列; (b) 直径约50 mm的圆形阵列; (c) 转移后的阵列随PC基底弯折

Figure 3 Photograph of transferred VACNTs onto PC. (a) Transferred VACNTs with various areas; (b) circular VACNTs with a diameter of 50 mm; (c) transferred VACNTs with a bend radius of 25 mm

图4 不同高度的阵列转移至PC基底的光学照片. (a) 200 μm ; (b) 350 μm ; (c) 460 μm

Figure 4 Optical microscope images of transferred VACNTs with various heights. (a) 200 μm ; (b) 350 μm ; (c) 460 μm

图5 双面转移阵列. (a) 示意图; (b) 光学照片图

Figure 5 Double side transferred VACNTs. (a) Scheme; (b) optical microscope image

形变均匀, 保持平整和柔韧性, 为VACNTs的黏附性能测试提供前提条件.

2.3 黏附强度测试结果与分析

(i) 黏附强度测试结果. 图7是通过底端转移和顶端转移至PC基底的VACNTs切向黏附强度测试结果. 随法向预载荷的增加($4\sim 16\text{ N/cm}^2$), 2种材料的

切向黏附强度均呈上升趋势. 这是因为随着预载荷增加, 更多的VACNTs与测试界面接触, 增大接触面积, 提高黏附强度. Cui等人^[32]认为VACNTs与测试面之间主要由范德华力作用形成黏附力, 在接触距离超过原子间距时, 物体之间的范德华力作用减弱. 增加预载荷, 可以在VACNT与玻璃测试面之间产生更多的紧密接触, 使得范德华力作用增强, 提高黏附强度. 当施加 16 N/cm^2 的法向预载荷时, 底端转移VACNTs的切向黏附强度约 5 N/cm^2 , 顶端转移VACNTs的切向黏附强度约 2.8 N/cm^2 . 底端转移VACNTs的切向黏附强度略高于顶端转移阵列. 通过SEM和Raman对底端转移和顶端转移VACNTs的形貌和顶端石墨化程度进行分析, 从中找出2种结构产生黏附性能差异的可能原因.

(ii) SEM形貌分析. 图8是VACNTs转移前后的SEM图. 转移前, VACNTs顶部弯曲缠绕(图8(a)), 底部垂直排列, 相邻VACNTs由于极性相互作用而团聚成束^[14], 增加自支撑强度(图8(b)). 图8(c)和(e)分别

图6 VACNTs与基底界面结合强度与效果. (a) 转移前后VACNTs与基底界面结合强度; (b)~(d) 加热温度分别为180, 220, 250℃时, VACNTs与PC界面处的SEM图

Figure 6 The interfacial bonding force and SEM images between VACNTs and substrate. (a) The interfacial bonding force before and after transfer; (b)~(d) SEM images between VACNTs and PC substrate under the temperature of (b) 180°C, (c) 220°C, (d) 250°C

图7 (网络版彩色)底端转移和顶端转移 VACNTs 的切向黏附强度-法向预载荷关系

Figure 7 (Color online) Shear adhesion strength of the bottom and top transferred VACNTs with normal preload force

是底端转移后阵列顶部和基底结合处的SEM图,图8(d)和(f)是顶端转移后阵列顶部和基底结合处的SEM图.从图8(c)和(d)可以看出,底端转移后的阵列顶部保留了转移前阵列顶部弯曲缠绕的结构,顶端转移后的阵列顶部保留了转移前阵列底部垂直排列的结构.顶端转移后垂直排列的顶部结构与测试界面属于“点接触”,切向黏附力测试过程中,VACNTs切向滑移,“点接触”转换成“线接触”.而底端转移可获得弯曲缠绕的顶部结构,这种结构与测试界面属于任意的“线接触”,从而增加单位面积内的有效接触点,Qu等人^[14]已经提出了这种结构产生黏附作用的模型.同时,与顶端转移相比,底端转移后,顶部弯曲缠绕的碳纳米管分布更致密,因此VACNTs与测试界面的接触数量和接触面积增加,根据Johnson-Kendall-Roberts(JKR)^[33]理论,增加两物体之间的有效接触面积可以促使黏附强度提高.从图8(e)和(f)可以看出,阵列弯曲缠绕和垂直排列的结构都能嵌入到受热软化的PC基底内,两种转移方式下,阵列都能与PC基底良好结合.VACNTs通过自生长形成主体垂直定向排列(微米级碳纳米管束)、顶部弯曲缠绕(纳米级)的层级结构与壁虎刚毛束和纳米匙突具有相似性,作为仿壁虎干黏附材料具有更大的潜力.

(iii) 拉曼光谱分析. 选择生长时间分别为10, 15, 20 min的VACNTs进行弱氧化出来,并从生长基底剥离后,获得自支撑VACNTs.图9是不同生长时间下,同一自支撑VACNTs的顶部和底部拉曼测试结果.VACNTs底部的D峰明显高于G峰,D峰与G峰强

图8 转移前自支撑 VACNTs 的顶部(a)和底部(b)形貌 SEM 图;底端转移后,VACNTs 顶部(c),基底界面结合处(e)的 SEM 图;顶端转移后,VACNTs 顶部(d),基底结合处(f)的 SEM 图

Figure 8 SEM images of top (a) and bottom (b) of freestanding VACNTs before transfer; SEM images of top (c) and interfacial bond (e) after the bottom transfer; SEM images of top (d) and interfacial bond (f) after the top transfer

度比(I_D/I_G)大于1,而顶部 I_D/I_G 略小于1,比底部的小,结果表明VACNTs被弱氧化刻蚀后,自支撑阵列的顶部比底部的石墨化程度高.通过底端转移可以获得石墨化程度更高、缺陷浓度更低的顶部结构;所以底端转移的阵列发挥了黏附性能优势.

3 结论

结合弱氧化法和加热转移,提出底端转移和顶端转移方式将VACNTs转移至柔韧的PC基底,比较和分析了两种转移方式下获得的结构和黏附性能差异.该转移方法具有普遍适用性,转移后的VACNTs整体柔韧性提高,为促进VACNTs作为仿壁虎干黏附材料应用提供了一种性能改善的方法.

(1) 发展的转移方法适用于高度为200 μm以上VACNTs的快速、无损转移,并且不受阵列面积大小的限制.该方法还可以通过双面转移阵列,获得一种新型双面黏附结构的干黏附材料.

(2) 转移至PC基底的VACNTs不仅与基底的界面结合强度显著提高,大约是转移前的3倍,而且整体保持良好的柔韧性,改善了转移前硬质硅基底上

图9 不同生长时间下 VACNTs 顶部和底部的拉曼光谱. (a) 10 min; (b) 15 min; (c) 20 min.

Figure 9 Raman spectroscopy characterizations of the top and bottom of VACNTs under different grown time. (a) 10min; (b) 15min; (c) 20min

VACNTs的表面适应差、与基底结合较弱等问题,为促进VACNTs作为干黏附材料应用提供一种性能改善的方法.

(3) 黏附性能测试结果显示,底端转移和顶端转移VACNTs的切向黏附强度均随法向预载荷的增加而增大.当施加 16 N/cm^2 的法向预载荷时,底端转移VACNTs的切向黏附强度约 5 N/cm^2 ,顶端转移VACNTs的切向黏附强度约 2.8 N/cm^2 ,底端转移的VACNTs在黏附性能上比顶端转移更有优势.底端转

移获得弯曲缠绕的顶部结构,顶端转移获得垂直排列的顶部结构,SEM和Raman分析结果表明具有弯曲缠绕形貌和石墨化程度高的顶部结构对黏附性能更有利.

虽然还没有达到壁虎单只脚掌刚毛的宏观黏附力(约 10 N/cm^2),但本课题组正在对VACNTs的制备工艺进行优化,对黏附力测试工艺、方法加以改进,希望通过深入研究找到仿壁虎黏附材料发挥黏附性能的关键所在,获得具有更加优异黏附性能的仿壁虎刚毛碳纳米管材料.

参考文献

- 1 Autumn K, Peattie A M. Mechanisms of adhesion in geckos. *Integr Comp Biol*, 2002, 42: 1081–1090
- 2 Autumn K, Sitti M, Liang Y A, et al. Evidence for van der waals adhesion in gecko setae. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2002, 99: 12252–12256
- 3 Zhou M, Pesika N, Zeng H B, et al. Recent advances in gecko adhesion and friction mechanisms and development of gecko-inspired dry adhesive surfaces. *Friction*, 2013, 1: 114–129
- 4 Hu S H, Xia Z H, Dai L M. Advanced gecko-foot-mimetic dry adhesives based on carbon nanotubes. *Nanoscale*, 2013, 5: 475–486
- 5 Kwak M K, Pang C, Jeong H E, et al. Towards the next level of bioinspired dry adhesives: New designs and applications. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 3606–3616
- 6 Li Y, Zhang H, Xu G, et al. Adhesion performance of gecko-inspired flexible carbon nanotubes dry adhesive. *Proc SPIE*, 2013, 8686: 1–11
- 7 Sameoto D, Menon C. Recent advances in the fabrication and adhesion testing of biomimetic dry adhesives. *Smart Mater Struct*, 2010, 19: 103001
- 8 Liu B, Zhang H, Guo D J, et al. Design, fabrication and adhesion test of lean bio-inspired seta (in Chinese). *Tribology*, 2009, 29: 1–6 [刘彬, 张昊, 郭东杰, 等. 倾斜仿生刚毛的设计、制备及黏附性能研究. *摩擦学学报*, 2009, 29: 1–6]
- 9 Kim S, Sitti M. Biologically inspired polymer microfibers with spatulate tips as repeatable fibrillar adhesives. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 261911
- 10 Gorb S, Varenberg M, Peressadko A, et al. Biomimetic mushroom-shaped fibrillar adhesive microstructure. *J R Soc Interface*, 2007, 4: 271–275
- 11 Chen S R, Mei T, Ni L, et al. Fabrication of synthetic gecko foot-hair micro/nano-structures (in Chinese). *Micronanoelectron Technol*, 2006, 43: 434–437 [陈士荣, 梅涛, 倪林, 等. 仿壁虎微纳米黏附阵列的工艺制作. *微纳电子技术*, 2006, 43: 434–437]
- 12 Qu L T, Dai L M. Gecko-foot-mimetic aligned single-walled carbon nanotube dry adhesives with unique electrical and thermal properties. *Adv Mater*, 2007, 19: 3844–3849
- 13 Ge L H, Sethi S, Ci L J, et al. Carbon nanotube-based synthetic gecko tapes. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2007, 104: 10792–10795

- 14 Qu L T, Dai L M, Stone M, et al. Carbon nanotube arrays with strong shear binding-on and easy normal lifting-off. *Science*, 2008, 322: 238–242
- 15 Zhao Y, Tong T, Delzeit L, et al. Interfacial energy and strength of multiwalled-carbon-nanotube-based dry adhesive. *J Vac Sci Technol B*, 2006, 24: 331–335
- 16 Liu C, Cheng H M. Carbon nanotubes: Controlled growth and application. *Mater Today*, 2013, 16: 19–28
- 17 Jiang H J, Zhu L B, Moon K, et al. Low temperature carbon nanotube film transfer via conductive polymer composites. *Nanotechnology*, 2007, 18: 125203
- 18 Kang S J, Kocabas C, Kim H S, et al. Printed multilayer superstructures of aligned single-walled carbon nanotubes for electronic applications. *Nano Lett*, 2007, 7: 3343–3348
- 19 Zhu Y W, Lim X D, Sim M C, et al. Versatile transfer of aligned carbon nanotubes with polydimethylsiloxane as the intermediate. *Nanotechnology*, 2008, 19: 325304
- 20 Kumar A, Pushparaj V L, Kar S, et al. Contact transfer of aligned carbon nanotube arrays onto conducting substrates. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 163120
- 21 Zhu L B, Sun Y Y, Hess D W, et al. Well-aligned open-ended carbon nanotube architectures: An approach for device assembly. *Nano Lett*, 2006, 6: 243–247
- 22 Fu Y F, Qin Y H, Wang T, et al. Ultrafast transfer of metal-enhanced carbon nanotubes at low temperature for large-scale electronics assembly. *Adv Mater*, 2010, 22: 5039–5042
- 23 Wang T, Carlberg B, Jönsson M, et al. Low temperature transfer and formation of carbon nanotube arrays by imprinted conductive adhesive. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 093123
- 24 Ye Y M, Mao Y, Wang F, et al. Solvent-free functionalization and transfer of aligned carbon nanotubes with vapor-deposited polymer nanocoatings. *J Mater Chem*, 2011, 21: 837–842
- 25 Tsai T Y, Lee C Y, Tai N H, et al. Transfer of patterned vertically aligned carbon nanotubes onto plastic substrates for flexible electronics and field emission devices. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 013107
- 26 Hsieh K C, Tsai T Y, Wan D, et al. Iridescence of patterned carbon nanotube forests on flexible substrates: From darkest materials to colorful films. *ACS Nano*, 2010, 4: 1327–1336
- 27 In J B, Lee D, Fornasiero F, et al. Laser-assisted simultaneous transfer and patterning of vertically aligned carbon nanotube arrays on polymer substrates for flexible devices. *ACS Nano*, 2012, 6: 7858–7866
- 28 Ci L J, Manikoth S M, Li X S, et al. Ultrathick freestanding aligned carbon nanotube films. *Adv Mater*, 2007, 19: 3300–3303
- 29 Yao Y G, Moon K S, McNamara A, et al. Water vapor treatment for decreasing the adhesion between vertically aligned carbon nanotubes and the growth substrate. *Chem Vapor Depos*, 2013, 19: 224–227
- 30 Huang J Q, Zhang Q, Zhao M Q, et al. The release of free standing vertically-aligned carbon nanotube arrays from a substrate using CO₂ oxidation. *Carbon*, 2010, 48: 1441–1450
- 31 Wang Z Z, Gu P, Wu X P. A gecko-inspired double-sided adhesive. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 20764–20770
- 32 Cui Y B, Ju Y, Xu B Y, et al. Mimicking a gecko's foot with strong adhesive strength based on a spinnable vertically aligned carbon nanotube array. *RSC Adv*, 2014, 4: 9056–9060
- 33 Boesel L F, Greiner C, Arzt E, et al. Gecko-inspired surfaces: A path to strong and reversible dry adhesives. *Adv Mater*, 2010, 22: 2125–2137

Transfer of vertically aligned carbon nanotube arrays onto flexible substrate for dry adhesive and its properties

LUO Min^{1,2}, LI Yang^{1,2}, YAO YaGang³, ZHANG Hao¹, ZHANG YongYi³,
LI QingWen³ & DAI ZhenDong¹

¹ *Institute of Bio-inspired Structure and Surface Engineering, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China;*

² *College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China;*

³ *Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China*

Vertically aligned carbon nanotube arrays (VACNTs) exhibit high aspect-ratios and excellent mechanical strength, and have attracted attention in the field of gecko-inspired dry adhesives. However, the poor interfacial bonding between the silicon substrate and the VACNTs, the hard and brittle silicon substrate which is suitable for the growth of VACNTs in chemical vapor deposition (CVD) technique limit the development and application of VACNTs as the gecko-inspired dry adhesive. To overcome these limitations we present a simple and cost-effective heating transfer method without other media-assisted. We combine this with thermal oxidation detachment to transfer the grown VACNTs onto flexible polycarbonate (PC) substrates. The transfer process provides two different VACNTs morphologies; a curly entangled segment in the bottom and an aligning end segment in the top. The bottom transfer maintains the top morphology of the pristine VACNTs, which differs from the flip-over process known as top transfer. This transfer process results in a double transferred VACNTs structure which is a new type of dry adhesive. By optimizing the transfer process, the interfacial bonding force between the VACNTs and PC substrates is nearly three times stronger than that of grown VACNTs on silicon substrates at 250°C. The shear adhesion strengths of the bottom- and top-transferred VACNTs were tested and analyzed. Then, the shear adhesion strength of the transferred VACNTs were tested and analyzed according to the difference between the morphology and the degree of graphitization on the top of VACNTs after the top/bottom transfer methods. The shear adhesion strength of the transferred VACNTs increased with the normal preload. The adhesion strength of the bottom-transferred VACNTs was approximately 5 N/cm², whereas that of the top-transferred VACNTs was 2.8 N/cm² under a 16 N/cm² normal preload force. The bottom-transferred VACNTs showed better adhesion because of the increasing contact area and higher degree of graphitization on the top of the structure according to scanning electron microscope and Raman spectra. Our transfer method is nondestructive, fast and suitable for VACNTs with a height greater than 200 μm. Moreover, this method is not restricted by the area of the VACNTs, and thus can improve their integrity and flexibility, and increase their application as gecko-inspired dry adhesives.

VACNTs, transfer, polycarbonate, interfacial bonding force, dry adhesives

doi: 10.1360/N972014-00970