碳纳米管阵列及其增强高分子复合材料在真空和高温环境下的黏附性能

李阳^{①②}, 汪中原^{①④}, 何青松^{①④}, 张昊^①, 陈新龙^③, 李志^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 中国空间技术研究院钱学森空间技术实验室, 北京 100094;

④ 南京航空航天大学机电学院, 南京 210016

* 联系人, E-mail: zddai@nuaa.edu.cn

2014-07-07 收稿, 2014-08-15 接受, 2014-11-17 网络版发表

国家自然科学基金(61161120323, 51275237, 51435008)、教育部博士点基金(20123218110031)、江苏省研究生培养创新工程基金(KYLX_0240)和中央高校基本科研业务费专项资助

摘要 掌握空间环境下的干黏附技术将极大增强我国载人航天、在轨服务、对非合作目标的作业能力. 空间环境众多复杂的影响因素对黏附材料在航天器件上的应用提出更加严格的性能要求. 通过模拟空间环境中的两种影响因素: 真空及高温, 并对碳纳米管阵列(CNT)及其增强聚二甲硅氧烷(PDMS/CNT)在此环境下的摩擦黏附-脱附规律、黏附强度进行研究和验证, 为 CNT 作为空间用干黏附材料的进一步修饰和改性提供试验和理论依据. 试验结果表明在真空环境下, CNT, PDMS/CNT 的摩擦黏附-脱附规律与大气环境中保持一致, PDMS/CNT 的摩擦黏附力有所提升, CNT 的摩擦黏附力则不受影响, 在真空环境下两种材料都具有良好的黏附可重复性. 在热真空环境下 CNT, PDMS/CNT 都能维持在大气中法向和切向黏附强度. 该研究表明在真空及热真空环境下, CNT 及其增强高分子复合材料能够保持其原有的黏附规律及黏附强度, 为 CNT 干黏附材料在空间环境下的应用奠定了试验基础.

关键词

真空
热真空
碳纳米管
聚二甲硅氧烷
黏附

从前苏联发射第1颗人造卫星以来, 人类的生活越来越多地受益, 个别行业甚至依赖于航天产业的发展. 航天技术的发展和日趋成熟, 深刻地改变了人类的生活, 也颠覆了世界各国的空间安全观. 从卫星电话到卫星电视、从GPS导航到精确授时、从天气预报到灾害评估、从环境检测到农产品产量预测, 卫星强大的功能彻底改变了人类的生活^[1]. 在经济利益方面, 仅我国GPS的市场一项每年已超过1000亿. 鑫诺二号1颗卫星发射失败, 造成国际通讯市场的潜在损失可能高达1000亿元^[2]. 在国家安全方面, 航天高光谱侦察、天基C4IRS(通信、指挥、控制、计算、情报、

侦察与监视)系统^[3]、外科手术式的精确打击, 卫星强大多样的功能已经成为支撑国家保障空间安全的重要依托和核心支撑之一^[4]. 从维护国家安全和战略平衡角度出发, 发展有我国特色的航天技术, 是维护国家安全的必然要求. 毫无疑问, 航天技术已经成为涉及国家广泛经济利益和核心空间安全的关键领域^[5].

航天器特殊的空间环境, 带来了一系列地球环境下未曾遇到的新问题. 微重力条件使得地面上极简单的固体间稳定接触(重力使固体锁和, 摩擦使之保持稳定位置)和摩擦驱动下的运动(重力使固体锁和, 摩擦实现驱动或者制动)变得很困难, 成为载人

引用格式: 李阳, 汪中原, 何青松, 等. 碳纳米管阵列及其增强高分子复合材料在真空和高温环境下的黏附性能. 科学通报, 2015, 60: 213–223

Li Y, Wang Z Y, He Q S, et al. Adhesion of a carbon nanotube array and its polydimethylsiloxane composite in vacuum and thermal vacuum (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 213–223, doi: 10.1360/N972014-00681

航天、在轨服务、对非合作目标作业面临的共性关键问题。而真空吸附、磁吸附、湿黏附等普通黏附机制无法适用于航天环境,因此掌握空间环境下可靠干黏附技术将极大增强我国载人航天、在轨服务、对非合作目标的作业能力,为空间安全提供技术支撑。由于失去地球磁场和大气的保护,航天结构和材料将会暴露在真空、低温、热循环、地球磁场、地球电离层、空间带电粒子及原子氧等空间环境中^[6],黏附材料的性能、寿命和可靠性也将发生许多未知的变化,对航天器安全可靠运行构成严重挑战^[7],随着空间资源开发利用的日益增长,对航天器的可靠性和使用寿命(30年或更长)要求更高^[8]。为适应航天在轨服务等需求,国内外均已关注空间环境下固体间黏附接触材料和技术的研究。

2000年Autumn等人^[9]关于壁虎刚毛黏附机制的研究,掀起了对仿生干黏附材料和结构的研究热潮。壁虎刚毛以范德华力为主,毛细力为辅的黏附机制已被广泛接受^[10,11]。近年来,国内外在仿壁虎黏附材料及结构的设计制备方面开展了大量的研究^[12,13]。早期黏附结构多采用聚氨酯丙烯酸酯(PUA)、聚乙烯、聚酰亚胺、聚氨酯、硅橡胶等有机高分子聚合物制成^[14,15]。Jeong等人^[16]用等离子体刻蚀及二次光固化制备了具有顶端膨大的倾斜多级PUA阵列结构,切向和法向黏附力分别达到26和2.2 N/cm²。自1991年碳纳米管(carbon nanotube, CNT)被发现以来,就因其优异的力学性能,独特的导电、导热性及良好的化学稳定性备受关注^[17]。通过化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD)制备的垂直定向排列CNT阵列,结构可控,抗压缩性能、黏附性能优良,微米级的碳纳米管束和纳米级的单根碳纳米管层级结构与壁虎脚掌的刚毛束、绒毛匙突具有尺度、结构相似性,因此被用于仿壁虎爬壁机器人脚掌仿生吸附材料^[18]。Ge等人^[19]在硅基底上制备图形化CNT阵列,获得了36 N/cm²的黏附力,Qu等人^[20]实现了CNT阵列100 N/cm²的黏附力,是壁虎脚的10倍,并且CNT黏附阵列以范德华力为主要黏附机制的理论也已经被认可^[19],因此CNT成为在空间环境中发挥黏附作用的首选材料,并有利于推动仿壁虎爬壁机器人在航天器上的应用^[21]。

目前尚未见到空间环境下干黏附材料黏附性能研究的相关报道。在地面上性能优异的黏附材料,在空间环境中是否能继续保持原有性能? 本文将通过

地面模拟试验,评估真空及高温对碳纳米管(CNT)黏附阵列及其增强聚二甲基硅氧烷(PDMS/CNT)复合黏附材料黏附性能的影响,为CNT作为空间黏附材料的进一步修饰和改性提供试验和理论依据。

1 材料及方法

1.1 碳纳米管黏附阵列制备

使用化学气相沉积法(CVD)制备CNT干黏附阵列^[22]。首先在硅基底上通过电子束沉积获得约10 nm厚Al₂O₃缓冲层和1 nm厚Fe催化剂层。然后将生长基底置于管式炉中(合肥科晶OTF-1200)。在720℃、氩气(Ar)作为保护气氛下,通入乙炔(C₂H₂, 碳源)和氢气(H₂, 还原气氛),进行CNT阵列生长,生长结束后关闭C₂H₂和H₂,在Ar环境下使体系冷却至室温。通过反应时间来控制阵列高度,通常生长时间约10~30 min, CNT阵列高度约200~500 μm, 直径约8 nm, 壁厚约2~5层^[18]。CNT阵列如图1(a)所示, 尺寸为10 mm×20 mm, 图1(c)为侧面观察CNT阵列SEM图像, CNT呈密集垂直排列结构, 图1(c)插图是CNT阵列顶端微观形貌, 顶层碳纳米管呈杂乱分布。CNT主体垂直排列, 顶层碳管杂乱分布的独特层级结构, 有助于增大黏附时的接触面积, 从而能够获得更大的黏附强度^[20]。

1.2 聚二甲基硅氧烷/碳纳米管(PDMS/CNT)复合黏附材料制备

聚二甲基硅氧烷基体(PMVS, Sylgard 184)及其固化剂(PMHS, Sylgard 184和186)购买自美国道康宁公司, 多壁碳纳米管(MWCNT)通过1.1节所述CVD方法获得。将PDMS, PMHS184, PMHS186及MWCNT按照优化确定的质量比(10:0.3:0.7:0.08)混合^[23], 通过真空浇注法注入矩形模具中, 连同模具置入烘箱, 在80℃下固化约1.5 h后脱模, 获得PDMS/CNT复合黏附材料, 尺寸为30 mm×50 mm×10 mm, 如图1(b)。通过控制模具大小及聚合物浇注量, 获得不同尺寸的PDMS/CNT复合黏附材料。本课题组早期工作已经对PDMS/CNT复合黏附的相关黏附性能进行研究^[23], 结果表明新合成的PDMS/CNT复合材料黏附性能优于未复合CNT的PDMS。由于所采用的固化剂组合调整以及碳纳米管的增强作用, PDMS/CNT的表面能和力学性能都得到提高, 其黏附性能得到

图1 (网络版彩色)(a) 碳纳米管黏附阵列; (b) 聚二甲基硅氧烷/碳纳米管复合黏附材料; (c) 碳纳米管黏附阵列侧面SEM形貌, 插图为顶端SEM形貌; (d) 聚二甲基硅氧烷/碳纳米管复合黏附材料表面SEM形貌, 插图为在液氮中冷断后横截面SEM形貌

Figure 1 (Color online) (a) Optical images of CNT array; (b) optical images of PDMS/CNT array composite; (c) side view SEM images of CNT array; (d) side view SEM images of PDMS/CNT array composite. Insets show higher magnification SEM images

明显改善, 并具有良好的可重复使用性能. 图1(d)为PDMS/CNT表面SEM形貌特征, 可以看到有部分CNT从PDMS表面突出, 图1(d)插图是经过液氮冷断后的横截面微观形貌, CNT密集均匀分布在PDMS基体内. 由于已经证明PDMS/CNT黏附性能优于纯PDMS黏附材料, 本文直接测试PDMS/CNT在真空及热真空环境下的黏附性能.

1.3 真空下的摩擦黏附脱附试验

研究CNT及PDMS/CNT复合黏附材料在大气和真空环境下的摩擦黏附性能, 通过黏附脱附轨迹测试平台(图2(a))测试材料与黏附界面间的摩擦黏附-脱附行为规律.

测试平台由南京航空航天大学仿生结构与材料防护研究所研制, 主要由3维运动系统和力测试系统组成. 其中3维运动系统由3个主动自由度(3个舵机)和3个被动自由度(1个球关节)的机械臂组成, 试验过程中将测试材料固定在运动系统末端的仿生吸附机

构上, 通过机构运动产生预压力使材料与测试界面完全接触, 随后切向滑动摩擦至黏附、脱附, 获得材料的切向摩擦黏附力(图2(b)), 测试界面为有机玻璃, 通过规划不同的黏附-脱附轨迹, 利用力测试系统(由1个2维力传感器和数据采集系统组成)采集黏附-脱附过程的作用力, 分析材料的黏附-脱附性能. 测试平台采用LPC2103控制机构运动, 该平台适用于黏附材料在真空和大气环境下的黏附-脱附性能测试, 具有结构紧凑、体积小、稳定性好等特点. 将测试平台置于博讯DZF-6020真空干燥箱中, 分别模拟大气和真空环境, 对黏附材料进行黏附-脱附性能测试(图2(c), (d)).

1.4 热真空下的黏附性能验证

验证CNT黏附阵列及PDMS/CNT复合黏附材料在热真空与大气环境中的黏附性能. 模拟热真空环境于中国航天科技集团公司510所的ZM-1000热真空环境模拟试验系统上完成(图3(a)). 黏附强度验证机

图 2 (网络版彩色)(a) 黏附脱附轨迹测试平台; (b) CNT (10 mm×10 mm×1 mm), PDMS/CNT (10 mm×10 mm×2 mm) 安装于仿生吸附机构及其末端运动轨迹示意图; (c) 黏附脱附轨迹测试平台置于DZF-6020 真空干燥箱内(大气环境); (d) 黏附脱附轨迹测试平台置于DZF-6020 真空干燥箱内(真空环境)

Figure 2 (Color online) (a) Frictional adhesion test platform; (b) the top image shows CNT array (10 mm×10 mm×1 mm) and PDMS/CNT array composite (10 mm×10 mm×2 mm) were attached upon the gecko-mimetic adhesive pads. The bottom image illustrates the test method; (c), (d) frictional adhesion test platform was placed in the vacuum oven to simulate the atmospheric environment and vacuum environment

图 3 (网络版彩色)(a) ZM-1000 热真空环境模拟试验系统; (b) 黏附强度验证机构; (c) PDMS/CNT吸附样件; (d) CNT吸附样件

Figure 3 (Color online) (a) ZM-1000 thermal vacuum environment simulation system; (b) adhesion strength test system; (c) PDMS/CNT array composite sample for adhesion test; (d) CNT array sample for adhesion test

构(图3(b))可在热真空环境下对样件黏附强度进行验证. 机构通过弹簧向负重的测试样件施加预载荷并保持一段时间, 随后撤去预载荷验证测试样件的法向、切向黏附强度是否达标. CNT, PDMS/CNT分别与夹具组成吸附测试样件: 为使黏附材料在热真空环

境下能够稳固于测试机构中, 将PDMS/CNT复合黏附材料直接浇注于夹具中(图3(c)), 样件尺寸为60 mm × 30 mm × 20 mm; CNT则直接固定于夹具表面(图3(d)), 样件尺寸为60 mm × 30 mm × 12 mm. 吸附测试样件与吸附目标界面置于黏附强度验证机构中,

吸附目标界面特性为: (1) 铝合金LY12CZ; (2) 热控涂层(粘贴铈玻璃镀银二次表面镜, OSR); (3) 粗糙度 $Ra=1.6$, 平面度为0.25.

将黏附强度验证机构置于热真空环境模拟试验系统室腔内, 待腔内环境达到试验设置条件后进行黏附性能验证, 验证过程可以通过模拟室观察窗口进行记录.

2 结果与讨论

2.1 CNT, PDMS/CNT复合黏附材料在大气、真空环境下的摩擦黏附性能

大气试验环境为常温常压、安静无风(25°C , 10^5 Pa), 真空环境由博讯DZF-6020真空干燥箱模拟(25°C , 10^{-4} Pa). 试验材料为CNT和PDMS/CNT复合黏附材料, 测试机构为黏附脱附轨迹测试平台, 测试过程如1.3节所述.

(i) 预压深度(预压力)的影响. 在大气和真空环境下, 两种材料的预压力随预压深度的变化关系如图4(a), (b)所示, 两者变化趋势相似. 预压深度(相对于仿生吸附机构运动初始位置而言)在初始阶段, 预压力随着预压深度的增加而加大. 但随着预压深度继续增大, 预压深度与预压力呈反向变化. 这可能是由于预压深度的增大, 在预压力的挤压作用下导致仿生吸附机构末端球关节(图2(b))产生侧向扭转, 作用于接触表面的实际法向预压力并未增加造成. 真空环境对两种黏附材料的预压力随预压深度的变化规律并没有明显影响, 所以在大气和真空环境下, 由机构预压相同深度产生的法向预压力不受环境影响.

在大气和真空环境中, CNT, PDMS/CNT的切向摩擦黏附力都随着预压力的增加呈增大趋势(图4(c), (d)). 对于PDMS/CNT复合黏附材料, 在大气中摩擦黏附力随预压力的增大趋势相对平稳, 而在真空环境下, 不仅增大趋势明显, 摩擦黏附力也提高近30%.

图4 (网络版彩色)(a) PDMS/CNT预压力与预压深度的关系; (b) CNT预压力与预压深度的关系; (c) PDMS/CNT摩擦黏附力与预压力的关系; (d) CNT摩擦黏附力与预压力的关系

Figure 4 (Color online) (a) Preload of PDMS/CNT array composite with various pre-depths; (b) preload of CNT array with various pre-depths; (c) frictional adhesion of PDMS/CNT array composite with various preloads; (d) frictional adhesion of CNT array with various preloads

如图4(c)所示,真空环境能够明显增强PDMS/CNT的切向摩擦黏附力.对于CNT黏附阵列,摩擦黏附力随预压力增加而增大的趋势在大气和真空环境下保持一致,摩擦黏附力在真空环境下相比大气环境中没有明显提高,说明真空环境对碳纳米管刚毛摩擦黏附力没有明显影响,如图4(d)所示.该结果可能是由于PDMS/CNT复合黏附材料由PDMS和CNT共同发挥黏附作用,而PDMS与测试界面间的黏附受空气和湿度影响较大,接触面不平整以及周围空气湿度都会使PDMS/CNT在大气中切向摩擦时容易发生脱附,而在真空环境中没有空气和湿度的影响,高真空度更有利于增强PDMS与测试界面间的吸附作用,因此摩擦黏附力有明显提高.真空环境对CNT黏附阵列的摩擦黏附力影响不大,与其主要黏附作用力为范德华力有关,其切向黏附力主要是分子间的相互作用力,受空气、界面性质影响较小.试验数据如表1和2所示.

(ii) 切向摩擦黏附-脱附轨迹与黏附可靠性.大气和真空环境中,分别向CNT, PDMS/CNT复合黏附材料施加预压力1.5 N,获得其摩擦黏附-脱附运动轨迹,如图5(a)~(d)所示.

在1.5 N的预压力作用下,PDMS/CNT复合黏附材料在大气和真空环境下的摩擦黏附力分别达到1.97和2.45 N,黏附力/预压力(A/P)比值分别为1.3和1.6,真空环境下切向摩擦黏附力增大(图5(a), (b)).CNT黏附材料在大气和真空环境下的摩擦黏附力分

别为0.9和0.87 N,黏附力/预压力(A/P)比值都接近0.6,真空环境下CNT黏附材料切向摩擦黏附力并未提高(图5(c), (d)).PDMS/CNT的 A/P 比值大于CNT黏附材料,因此在较小的预压力下可以获得较大的摩擦黏附力.

图5(a), (b)为PDMS/CNT复合黏附材料在大气和真空环境下的摩擦黏附-脱附轨迹,尽管在真空环境下摩擦黏附力增大,但是其黏附-脱附轨迹仍然保持相似规律:① 加载阶段,仿生吸附机构通过电机控制,产生约1.5 N的法向预压力并保持一段时间,同时由于下压沿测试界面有一定的倾斜,也会沿切向产生一定预压力.② 切向摩擦黏附阶段,黏附材料与测试界面完全接触后,仿生吸附机构沿界面切向摩擦滑动,此时摩擦黏附力逐渐增大,对应的法向预压力逐渐减小并转变为法向黏附力(⑤).③ 切向摩擦黏附力达到峰值,且在峰值处保持短暂的稳定状态,此时法向黏附力继续增大.④ PDMS/CNT发生瞬时脱附,摩擦黏附力迅速减小,法向黏附力稍微滞后于摩擦黏附力的变化,先达到峰值然后法向拉脱,法向黏附力也迅速减小(⑥).

图5(c), (d)为CNT黏附材料在大气和真空环境下的摩擦黏附-脱附轨迹,在大气和真空环境下其摩擦黏附力峰值相差不大,黏附-脱附轨迹保持相似规律:① 加载阶段.② 切向摩擦黏附阶段都与PDMS/CNT相似,在1.5 N预压力下保持一段时间,随后仿生吸附机构沿界面切向滑动摩擦,摩擦黏附力逐渐

表 1 PDMS/CNT预压深度与预压力和摩擦黏附力的关系($n = 7$)

Table 1 Frictional adhesion results of PDMS/CNT array composite with increasing pre-depth/preload ($n = 7$)

预压深度(cm)	预压力(N)		摩擦黏附力(N)	
	大气	真空	大气	真空
0.7	1.297±0.045	1.283±0.029	1.59±0.04	2.016±0.035
0.8	1.483±0.015	1.5±0.02	1.823±0.031	2.381±0.055
0.9	1.74±0.01	1.717±0.055	2.035±0.075	2.935±0.046
1.0	1.553±0.04	1.573±0.051	1.96±0.08	2.584±0.066

表 2 CNT预压深度与预压力和摩擦黏附力的关系($n = 7$)

Table 2 Frictional adhesion results of CNT array with increasing pre-depth/preload ($n = 7$)

预压深度(cm)	预压力(N)		摩擦黏附力(N)	
	大气	真空	大气	真空
0.8	0.753±0.03	0.78±0.047	0.685±0.06	0.718±0.04
0.9	1.025±0.039	1.132±0.034	0.78±0.045	0.82±0.062
1.0	1.38±0.025	1.453±0.026	0.853±0.072	0.915±0.06
1.1	1.864±0.037	1.785±0.043	1.375±0.058	1.25±0.047
1.2	1.632±0.028	1.579±0.037	1.02±0.05	1.064±0.053

图5 (网络版彩色)大气和真空环境下切向摩擦黏附-脱附轨迹与黏附可靠性. (a), (b) PDMS/CNT摩擦黏附力测试曲线; (c), (d) CNT摩擦黏附力测试曲线; (e), (f) 重复测试次数对摩擦黏附力的影响

Figure 5 (Color online) Frictional attachment-detachment behaviors and adhesion reliability. (a), (b) A typical cycle for frictional adhesion measurements of PDMS/CNT array composite under atmospheric and vacuum environment; (c), (d) a typical cycle for frictional adhesion measurements of CNT array under atmospheric and vacuum environment; (e), (f) effect of repeats on the shear adhesion of PDMS/CNT array composite and CNT array

增大, 法向预压力逐渐减小并转变为法向黏附力(⑥). ③ 切向摩擦黏附力达到峰值后没有伴随明显的稳态便随即发生瞬时脱附, 切向摩擦黏附力急剧减小. ⑦ 对应的CNT法向黏附力略微滞后于切向摩擦黏附力达到峰值, 然后保持一段较长时间的稳定黏附状态. ④ 摩擦黏附力在法向黏附力达到峰值后, 减小趋势开始变缓并逐渐达到一个稳定的切向黏附状态, 此时摩擦黏附力不再减小. ⑤ CNT切向瞬时脱附,

同时法向拉脱, 摩擦黏附力、法向黏附力都瞬时减小为0. CNT的黏附-脱附轨迹与PDMS/CNT不同, 其脱附过程出现二次脱附, 并且伴随有明显的黏滑现象^[24](stick-slip mode)发生(④, ⑦). 这是由于CNT黏附材料表面为层级结构^[18], 其黏附模型符合Yamuguchi等人^[25]提出的壁虎脚掌刚毛滑动摩擦模型(sliding friction model), 因此黏附-脱附过程出现二次脱附以及典型的黏滑现象.

使用同一CNT, PDMS/CNT测试样品, 分别在大气和真空中重复以上测试20次, 摩擦黏附力峰值的变化趋势如图5(e), (f)所示. PDMS/CNT在真空环境的摩擦黏附力峰值均高于大气环境中的峰值. 在大气和真空环境下, 摩擦黏附力峰值均无明显下降, 说明PDMS/CNT在大气和真空环境中均能保持稳定的黏附可重复性及黏附可靠性. 而CNT的摩擦黏附力有轻微下降, 这可能是由于在测试过程中CNT与硅生长基部分脱落造成, 因此需要改善CNT与支撑基底间的结合力, 例如通过转移来提高界面结合力, 可以减弱CNT脱落带来的黏附力损失^[26].

2.2 CNT, PDMS/CNT复合黏附材料在热真空环境下的黏附性能

大气环境为常温常压, 安静无风(25℃, 10^5 Pa),

热真空环境由ZM-1000热真空环境模拟试验系统提供(+80℃, $10^{-2}\sim 10^{-3}$ Pa). 实验材料为CNT, PDMS/CNT与夹具组成的吸附测试样件, 在吸附样件下挂9 N的砝码, 测试样件接触面积均为18 cm², 因此验证黏附强度为0.5 N/cm². 将黏附强度验证机构分别置于大气和热真空环境下进行黏附强度验证, 预紧、卸载、黏附、法向或切向脱附过程如图6(a)~(d)所示. 图6(a), (c)为通过弹簧装置产生法向预紧, 向测试样件施加一定预压力, 并保持一段时间. 图6(b), (d)为弹簧卸载以后, 通过法向、切向悬挂砝码在指定环境下进行黏附强度验证. 图6(e), (f)是通过观察窗口记录到测试机构置于ZM-1000热真空环境模拟试验系统中的预紧、法向和切向黏附状态.

(i) PDMS/CNT黏附性能验证. 将PDMS/CNT复合黏附材料吸附样件固定于黏附强度验证机构中,

图6 (网络版彩色)热真空环境下法向、切向黏附强度验证过程示意图. (a), (b) 法向验证; (c), (d) 切向验证; (e) 预紧; (f) 法向黏附; (g) 切向黏附

Figure 6 (Color online) Adhesion strength test under thermal vacuum environment. (a), (b) Preloading and normal adhesion strength test scheme; (c), (d) preloading and shear adhesion strength test scheme; (e) preloading; (f) normal adhesion; (g) shear adhesion

在大气环境下通过预紧加载、卸载、法向和切向黏附后,观察到吸附样件能够维持稳定的法向、切向黏附状态,黏附强度达到预先设定的 0.5 N/cm^2 ,黏附时间超过30 min.

将验证机构置于ZM-1000热真空环境模拟试验系统中,调试后关闭仓门进行升温及抽真空过程,并通过观察窗口记录试验过程.试验结果表明,在热真空环境下($+80^\circ\text{C}$, $10^{-2}\sim 10^{-3}\text{ Pa}$),PDMS/CNT吸附样件仍能够稳定黏附,黏附强度达标(0.5 N/cm^2),黏附时间超过30 min.黏附强度较大气环境下没有明显减弱.

(ii) CNT黏附性能验证.同PDMS/CNT验证过程相同,将CNT黏附阵列吸附样件固定于测试机构中,经过预紧加载、卸载、法向和切向黏附过程,验证结果表明CNT吸附样件在大气和热真空环境中都能够达到预定的黏附强度(0.5 N/cm^2),能够保证法向及切向的稳定黏附,黏附时间均超过30 min.

热真空黏附强度试验验证结果表明在一定高温、真空环境下,碳纳米管及其增强高分子材料能够保持良好且稳定的法向、切向黏附强度.这是由于碳纳米管本身具有良好的热稳定性和阻燃性,且已被广泛应用于具有热稳定性及阻燃性的CNT增强聚合物材料^[27,28],对于CNT及PDMS/CNT复合黏附材料,由于CNT良好的热稳定性,保证了黏附材料在一定高温环境中的稳定性,此外本文2.1节已经证明CNT及PDMS/CNT在一定真空环境下黏附强度并没有发生减弱.因此CNT, PDMS/CNT在热真空环境下依旧能够维持稳定的黏附强度.试验结果也表明基于碳纳米管阵列的空间环境用黏附材料具有很大的研究价值和应用潜力.

3 结论与展望

本文对CNT及其增强高分子复合材料(PDMS/

CNT)在真空环境下的摩擦黏附力、摩擦黏附-脱附规律以及在热真空环境下的黏附强度进行研究和验证.试验结果表明:

(1) 真空环境有助于提高PDMS/CNT的摩擦黏附力,对CNT的摩擦黏附力影响不大.在真空环境下,CNT, PDMS/CNT的黏附-脱附规律与大气环境保持一致.在大气和真空环境下,CNT, PDMS/CNT都具有稳定的黏附可靠性.在热真空环境下,两种黏附材料都能维持稳定的法向、切向黏附强度(0.5 N/cm^2),黏附时间均超过30 min.本试验结果表明以碳纳米管为基础的干黏附材料具有在高温、真空环境下继续发挥黏附性能的潜力,因此具备在空间环境下发挥黏附作用的应用优势,该试验结论和方法为空间环境用黏附材料的研究提供了数据支撑和试验基础.

(2) 所用CNT, PDMS/CNT黏附材料均为实验室自主制备,测试机构能够满足在实验室条件下的测量精度.但是由于试验条件有限,目前仍然无法系统实现在更高温度、真空度,尤其是低温环境下的黏附性能测试.本课题组也将CNT, PDMS/CNT材料置于液氮中,发现PDMS/CNT材料在极低温度下发生冻结,无法发挥黏附作用,而CNT并未有明显冻结现象发生,但是由于测试机构无法在液氮环境下进行准确测试,因此这部分内容还需后续工作继续深入.由于空间环境还存在原子氧、带电粒子辐射等更多复杂环境,各种复杂空间环境还具有协同效应^[29],因此对单一因素的试验验证并不能保证材料在真实空间环境下的可靠性,因此对材料的制备、测试机构的设计、空间环境的地面模拟都提出了更高的要求.只有在尽量可靠的空间环境模拟下经过验证的黏附材料,才能真正具有在空间环境中的使用价值.在以后的工作中,我们将从材料制备、测试机构设计、复杂空间环境模拟方面,进行更深入的研究.

参考文献

- 1 Yang B Y. Introduction to Space Technology (in Chinese). Beijing: China Astronautic Publishing House, 2009 [杨炳渊. 航天技术导论. 北京: 中国宇航出版社, 2009]
- 2 Jiang Z N, Liu H, Xie Z W, et al. Teleoperation with large time delay based on 3D graphic predictive simulation and virtual fixture (in Chinese). J Xi'an Jiao Tong Univ, 2008, 42: 78-81 [蒋再男, 刘宏, 谢宗武, 等. 3D图形预测仿真及虚拟夹具的大时延遥操作技术研究. 西安交通大学学报, 2008, 42: 78-81]
- 3 Zhu Y L. Top five space countries in the world (in Chinese). Aerospace China, 2006, 4: 20-23 [朱毅麟. 世界航天强国排行榜. 中国航天, 2006, 4: 20-23]
- 4 Wang J X. Space control-U.S. army in action (in Chinese). World Flight, 2005, 12: 36-41 [王继新. 控制太空-美军在行动. 环球飞行, 2005, 12: 36-41]

- 5 Wu Q, Gao Y L. The new development of US counterspace equipment (in Chinese). *Aerosp Electr Warfare*, 2007, 3: 27–32 [吴勤, 高雁翎. 美国空间对抗装备的新进展. *航天电子对抗*, 2007, 3: 27–32]
- 6 Huang B C. *Space Environment Engineering* (in Chinese). Beijing: China Astronautic Publishing House, 1993 [黄本诚. *空间环境工程学*. 北京: 中国宇航出版社, 1993]
- 7 Tong J Y. Spacecraft reliability and space special environment test (in Chinese). *Spacecr Envir Eng*, 2005, 22: 9–18 [童靖宇. 航天器可靠性与空间特殊环境试验. *航天器环境工程*, 2005, 22: 9–18]
- 8 Li H L. Discussion on the development and trend of space environment resistant material (in Chinese). *China Venture Capital*, 2010, 9: 18–21 [李虹琳. 耐空间环境材料的发展现状与趋势探讨. *中国科技投资*, 2010, 9: 18–21]
- 9 Autumn K, Liang Y A, Hsieh S T, et al. Adhesive force of a single gecko foot-hair. *Nature*, 2000, 405: 681–685
- 10 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
- 11 Huber G, Mantz H, Spolenak R. Evidence for capillarity contributions to gecko adhesion from single spatula nanomechanical measurements. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 102: 16293–16296
- 12 Zhang H, Guo D J, Dai Z D. Progress on gecko-inspired micro/nano-adhesion arrays. *Chin Sci Bull*, 2010, 55: 1843–1850 [张昊, 郭东杰, 戴振东. 仿壁虎微纳米刚毛阵列的研究进展. *科学通报*, 2010, 55: 409–417]
- 13 Sameoto D, Menon C. Recent advances in the fabrication and adhesion testing of biomimetic dry adhesives. *Smart Mater Struct*, 2010, 19: 103001
- 14 Murphy M P, Aksak B, Sitti M, et al. Gecko-inspired directional and controllable adhesion. *Small*, 2009, 5: 170–175
- 15 Cheung E, Sitti M. Enhancing Adhesion of biologically inspired polymer microfibers with a viscous oil Coating. *J Adhes*, 2011, 87: 547–557
- 16 Jeong H E, Lee J K, Kim H N, et al. A nontransferring dry adhesive with hierarchical polymer nanohairs. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009, 106: 5639–5644
- 17 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354: 56–58
- 18 Li Y, Zhang H, Xu G, et al. Adhesion performance of gecko-inspired flexible carbon nanotubes dry adhesive. *Proc SPIE*, 2013, 8686: 1–11
- 19 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
- 20 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
- 21 Ji A H, Dai Z D, Zhou L S. Research development of bio-inspired robotics (in Chinese). *Robot*, 2005, 27: 284–288 [吉爱红, 戴振东, 周来水. 仿生机器人的研究进展. *机器人*, 2005, 27: 284–288]
- 22 Li Q W, Zhang X F, DePaula R F, et al. Sustained growth of ultralong carbon nanotube arrays for fiber spinning. *Adv Mater*, 2006, 18: 3160–3163
- 23 He Q S, Yu M, Li Y, et al. Adhesion characteristics of a novel synthetic polydimethylsiloxane for bionic adhesive pads. *J Bionic Eng*, 2014, 11: 371–377
- 24 Ge L H, Ci L J, Goyal A, et al. Cooperative adhesion and friction of compliant nanohairs. *Nano Lett*, 2010, 10: 4509–4513
- 25 Yamaguchi T, Gravish N, Autumn K, et al. Microscopic modeling of the dynamics of frictional adhesion in the gecko attachment system. *J Phys Chem B*, 2008, 113: 3622–3628
- 26 Zhu Y W, Lim X D, Sim M C, et al. Versatile transfer of aligned carbon nanotubes with polydimethylsiloxane as the intermediate. *Nano-technology*, 2009, 19: 325304–325310
- 27 Yao Z H, Zhu C C, Cheng M, et al. Molecular dynamics research on high temperature thermo-stability of carbon nanotube (in Chinese). *Chin J Liquid Crystals Displays*, 2002, 17: 49–54 [姚振华, 朱长纯, 程敏, 等. 碳纳米管高温热稳定性与结构的关系. *液晶与显示*, 2002, 17: 49–54]
- 28 Ou Y X, Xin F, Zhao Y, et al. Preparation, thermal stability and flame retardancy of polymer/CNT nanocomposites (in Chinese). *China Plast*, 2012, 20: 1–6 [欧育湘, 辛菲, 赵毅, 等. 聚合物/碳纳米管纳米复合材料的制备、热稳定性及阻燃性. *中国塑料*, 2012, 20: 1–6]
- 29 Qiu J W, Shen Z C, Xiao L. Study on synergistic effect of space environments on spacecraft (in Chinese). *Spacecr Eng*, 2013, 22: 15–20 [邱家稳, 沈自才, 肖林. 航天器空间环境协和效应研究. *航天器工程*, 2013, 22: 15–20]

Adhesion of a carbon nanotube array and its polydimethylsiloxane composite in vacuum and thermal vacuum

LI Yang^{1,2}, WANG ZhongYuan^{1,4}, HE QingSong^{1,4}, ZHANG Hao¹, CHEN XinLong³, LI Zhi³ & 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 *Qian Xuesen Laboratory of Space Technology, China Academy of Space Technology, Beijing 100094, China;*

⁴ *College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China*

Developing dry adhesion technologies for space environments will greatly enhance the manned spaceflight, on-orbit servicing, and operational capability of non-cooperative targets. The complexity of space conditions requires strict standards for the performance of adhesives in aerospace devices. In this study, vacuum and thermal vacuum environments are simulated for testing the frictional attachment-detachment properties and adhesion strength of a carbon nanotube (CNT) array and polydimethylsiloxane (PDMS)/CNT array composite. In vacuum, the frictional attachment-detachment behavior of both CNT array and PDMS/CNT array composite shows no obvious differences from that in atmospheric environment. The frictional adhesion strength of the composite is improved in vacuum, whereas that of the CNT array remains unchanged compared with those in atmospheric environment. Both materials exhibit good adhesion stability and reusability in vacuum and atmospheric environment. In thermal vacuum, the normal and shear adhesion strength are maintained for the CNT array and the composite. In vacuum and thermal vacuum, the CNT array and its composite retain effective adhesion properties, and could form the basis of a CNT dry adhesive for space application.

vacuum, thermal vacuum, carbon nanotube, polydimethylsiloxane, adhesion

doi: 10.1360/N972014-00681