

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.04.008

硅烷偶联剂修饰GO/聚甲基丙烯酸甲酯复合材料的制备及性能

吴胜利¹, 田野², 白一男², 武一夫², 田鑫³, 董元清³

(1. 国网内蒙古东部电力有限公司, 呼和浩特 010000; 2. 国网内蒙古东部电力有限公司通辽供电公司, 内蒙古通辽 028000;
3. 上海思源高压开关有限公司, 上海 200237)

摘要: 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)因摩擦系数较高限制了其在摩擦环境中的应用,为此,通过石墨烯增强PMMA材料本体强度的方法来降低PMMA表面的摩擦系数,并拓展其应用领域。首先,为提高石墨烯与PMMA的相容性,采用Hummers法制备氧化石墨烯(GO),并用硅烷偶联剂KH570对GO进行修饰,最后采用原位本体聚合的方法制备KH570-GO改性的PMMA复合材料(KH570-GO/PMMA)。采用X射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪、拉曼光谱、扫描电子显微镜、原子力显微镜、针盘式摩擦磨损试验机对KH570-GO/PMMA复合材料的结构、形貌和性能进行表征,对比PMMA与KH570-GO/PMMA复合材料的力学性能及摩擦性能,并对石墨烯降低PMMA摩擦系数的机理进行了探究。结果表明,当PMMA中添加MMA单体质量0.06%的KH570-GO时,复合材料的拉伸强度可达到76.2 MPa,较纯PMMA提高了13.4%,摩擦系数从0.7显著降低至0.25;随着KH570-GO添加量的继续增加,复合材料的拉伸强度出现明显下降,当KH570-GO添加量达到单体质量的0.20%时,复合材料的拉伸强度仅为59.2 MPa。以上结果表明,适量KH570-GO的加入不仅能够提高PMMA的力学性能,还通过石墨烯在摩擦界面处的石墨化作用形成润滑膜,显著改善PMMA的摩擦性能。

关键词: 氧化石墨烯;聚甲基丙烯酸甲酯;力学性能;摩擦性能;摩擦机理

中图分类号: TQ317.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)04-0052-11

Preparation and properties of silane coupling agent modified GO/polymethyl methacrylate composites

WU Shengli¹, TIAN Ye², BAI Yinan², WU Yifu², TIAN Xin³, DONG Yuanqing³

(1. State Grid Inner Mongolia Eastern Electric Power Co., Ltd., Hohhot 010000, China; 2. State Grid Inner Mongolia Eastern Electric Power Co., Ltd., Tongliao Power Supply Company, Tongliao 028000, China; 3. Shanghai Siyuan High Voltage Switchgear Co., Ltd., Shanghai 200237, China)

Abstract: The frictional applications of polymethyl methacrylate (PMMA) is limited due to its high friction coefficient. Therefore, the friction coefficient of PMMA surface was reduced by the method of graphene enhancing the strength of PMMA material, and its application field were expanded. To achieve this aim, graphene oxide (GO) was firstly prepared using the Hummers method and functionalized with the silane coupling agent KH570 to improve its compatibility with PMMA. Subsequently, KH570-GO-modified PMMA composites (KH570-GO/PMMA) were synthesized via in-situ bulk polymerization. The structure, morphology, and properties of the composites were characterized using X-ray diffraction, fourier transform infrared spectroscopy, raman spectroscopy, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, and pin-on-disc friction and wear testing. The mechanical and frictional properties of PMMA and KH570-GO/PMMA composites were compared. Also, the mechanism of graphene-induced friction reduction was investigated. The results show that When KH570-GO with 0.06 % MMA monomer mass is added to PMMA, the tensile strength of the composite reaches 76.2 MPa, representing a 13.4% increase compared to pure PMMA, while the friction coefficient significantly decreases from 0.7 to 0.25. However, the further increases in KH570-GO content led to a decline in tensile strength, with the composite exhibiting a tensile strength of only 59.2 MPa when the addition amount of KH570-GO reaches 0.20%

通信作者: 董元清, 工程师, 主要研究方向为有机玻璃等透明高分子材料

收稿日期: 2025-02-08

引用格式: 吴胜利, 田野, 白一男, 等. 硅烷偶联剂修饰GO/聚甲基丙烯酸甲酯复合材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(4): 52-62.

WU Shengli, TIAN Ye, BAI Yinan, et al. Preparation and properties of silane coupling agent modified GO/polymethyl methacrylate composites[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(4): 52-62.

of the monomer mass. The addition of an appropriate amount of KH570-GO not only enhances the mechanical properties of PMMA, but also forms a lubricating film at the friction interface through the graphene graphitization, significantly improving the material's frictional performance.

Keywords : graphene oxide ; poly(methyl methacrylate) ; mechanical property ; friction property ; friction mechanism

摩擦性能是材料应用过程中的一个重要性质,而摩擦系数是评价材料摩擦性能的关键参数。聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)是一种重要的高分子材料,具有质轻、价廉、易成型等优点,还具有较高的透光率和强度、优异的耐候性和耐化学腐蚀性^[1]。这些优异性质使其具备广泛的用途,比如:飞机的座舱盖/风挡和舷窗、吉普的车风挡和车窗、大型建筑的天窗、电视/雷达的屏幕、仪器/设备的防护罩、望远镜/照相机的光学镜片等^[2]。但PMMA仍存在表面硬度不高、不耐刮伤、易被擦伤、易碎等缺点^[3-4],无法胜任某些摩擦环境下长时间使用的要求,限制了其应用范围,这主要是由PMMA不太理想的表面性质所致,如较高的摩擦系数(约为0.8)。

摩擦系数是两表面间摩擦力和表面上垂直作用力之比,与材料的表面性质有关,比如材料表面的粗糙度、强度、原子排列、电子结构、元素组成及化学状态等。PMMA的摩擦系数调控可以通过材料本体增强、表面修饰等方法来实现,其中,通过增强高分子材料的本体强度来降低材料表面摩擦系数,是一种有效调节其摩擦磨损性能的方法,同时还可以克服某些脆性材料易碎的缺点。研究发现:向聚合物基体中添加纳米填料可有效改善材料的力学性能^[5],因此,为了改善PMMA的摩擦性能,可以采用纳米填料对PMMA进行增强的方法,比如:零维纳米材料(纳米颗粒和量子点)、一维纳米材料(纳米管、纳米棒和纳米线)和二维纳米材料(纳米片)。其中,二维纳米材料因其超薄层结构和层间极低的剪切强度极易进入摩擦界面,可防止摩擦面直接接触从而降低摩擦系数。

最经典的二维纳米材料是由具有低摩擦系数的石墨(约为0.1)制备的石墨烯纳米片。自2004年具有单原子层结构的石墨烯被制备出来后,石墨烯就因其独特的结构和物理化学性质受到广泛关注。这种新型碳纳米材料——石墨烯纳米片,因具有厚度薄、比表面积大、电性能和力学性能优异等特点^[6-11],已被作为优异的纳米改性填料广泛应用于酚醛树脂、环氧树脂、聚乙烯醇、聚酰亚胺等高分子材料,并取得了显著的改性效果^[12-15]。尤其是,二维石

墨烯纳米片因具有高模量、自润滑和良好的导热性等优势,被作为改善聚合物摩擦性能理想的二维纳米填料。但是,石墨烯典型的片状结构在材料复合过程中易于褶皱,且石墨烯纳米片易受范德华力、氢键等作用产生团聚,会破坏石墨烯片状结构的优异特性并影响其改性效果,这就要求针对具体的高分子材料体系对石墨烯进行修饰,从而改善石墨烯与聚合物的相容性并增强其改性效果^[16]。据此,笔者选择改性石墨烯作为增强剂用于提高PMMA本体的强度,继而实现调控PMMA摩擦系数的目的,同时探明石墨烯本体增强PMMA并降低摩擦系数的机理。

为进一步修饰石墨烯提供功能化基团,笔者首先以石墨为原料采用Hummers法制备表面含有大量含氧官能团的水溶性氧化石墨烯(GO);再用含甲基丙烯酸酯官能团的硅烷偶联剂KH570对GO进行修饰得到KH570-GO,改善石墨烯在PMMA中的分散性并增强其与PMMA的相互作用;最后,将KH570-GO均匀分散至MMA单体中采用原位本体聚合的方法制备KH570-GO/PMMA复合材料。上述石墨烯改性方法可增强PMMA与KH570-GO的化学作用,保证石墨烯纳米片在PMMA中的均匀分散,同时,实现外界作用力在石墨烯与PMMA基体之间的有效转移,为高模量石墨烯纳米片承载外界作用力并提高PMMA力学性能以及摩擦性能提供必要的微观化学结构条件。

1 实验部分

1.1 主要原材料

甲基丙烯酸甲酯(MMA):纯度99.5%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

石墨粉:粒径1.6 μm ,纯度99.95%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

硅烷偶联剂KH570:纯度97%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

过氧化苯甲酰(BPO):纯度75%,上海迈瑞尔化学技术有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:TENSOR27,德

国布鲁克公司;

X射线衍射(XRD)仪:X'Pert PRO,荷兰Panalytical公司;

激光拉曼光谱仪:BWS435-532SY,美国必达泰克公司;

原子力显微镜(AFM):SPM-8100FM,日本岛津公司;

扫描电子显微镜(SEM):Phenom Pure,荷兰飞纳公司;

万能拉力测试仪:MX-B800,东莞台硕检测仪器有限公司;

X射线光电电子能谱(XPS)仪:AXIS ULTRA,日本岛津公司;

针盘式摩擦磨损试验机:QG-700,兰州中科股份有限公司。

1.3 试样制备

1.3.1 GO的制备

采用改进的Hummers法制备GO^[17-18],具体实验步骤如下:量取70 mL浓硫酸加入到1 000 mL烧杯中,置于冰水浴中保持温度在0℃左右,称取3 g粒径为1.6 μm的石墨粉缓慢加入烧杯中,搅拌10 min使石墨在烧杯中充分分散,将1.5 g硝酸钠缓慢加入到烧杯中充分搅拌10 min,称取9 g高锰酸钾分成12份依次缓慢加入到烧杯中,期间冰水浴保持温度不高于7℃,待高锰酸钾全部加入后再搅拌10 min。其后将实验装置放入40℃水浴中搅拌至烧杯中液体黏稠搅不动时,加入140 mL去离子水,在冰水浴中搅拌15 min。然后量取250 mL去离子水和40 mL浓度为30%的过氧化氢滴加到烧杯中,继续搅拌30 min后静置4 h,倒掉上清液,用500 mL的HCl水溶液(1 mol/L)洗涤沉淀,间隔30 min,最后对悬浮液进行离心、洗涤和冷冻干燥,得到2.3 g的黑色固体即为GO。

1.3.2 KH570-GO制备

称取46.0 g乙醇和5 mL蒸馏水,用乙酸将溶液pH调至4~5^[19]。将溶液移至250 mL三颈瓶中,加入2 g冷冻干燥的GO超声分散60 min,使GO在溶液中充分分散,其后将三颈瓶放入油浴锅中,温度设为80℃,再称取5 g硅烷偶联剂KH570加入三颈瓶中。使用蛇形冷凝管在冷凝回流状态下,加热搅拌反应7 h后冷却至室温,用乙醇离心洗涤3~5次,倒掉上清液,沉淀物冷冻干燥36 h,即可得到甲基丙烯

酸酯官能团修饰的氧化石墨烯KH570-GO^[20]。

1.3.3 KH570-GO/PMMA制备

采用原位本体聚合法^[21]制备KH570-GO/PMMA,具体步骤如下:称取15 g单体MMA和一定量的KH570-GO于50 mL圆底烧瓶中振荡并超声1 h,再加入磁子搅拌2 h,使KH570-GO充分分散于MMA单体中,加入用量为MMA单体质量的0.15%的引发剂BPO后,将圆底烧瓶置于90℃的油浴锅中搅拌加热进行预聚合,并注意观察试管中反应物的黏度,反应持续约30 min,当体系黏度比甘油稍大出现拉丝或者挂壁现象时停止加热,取出圆底烧瓶流水冲洗冷却至室温。待冷却后将其倒入模具中并置于恒温烘箱中,50℃下进行后聚合反应约20 h,直至基本成型。最后再将温度升至90℃高温熟化2 h,取出并脱模得到KH570-GO/PMMA样品。

1.4 测试与表征

(1) FTIR测试:将一定量石墨、GO或KH570-GO样品置于玛瑙研钵内,使用光谱级KBr粉末制备样品压片进行测试,测试范围为400~4 000 cm⁻¹。

(2) XRD测试:采用Cu Kα射线(λ=0.154 nm),扫描速度为5°/min,扫描范围为5°~30°。

(3) 拉曼光谱测试:测试范围为50~5 000 cm⁻¹,激发波长为532 nm,光谱分辨率为1 cm⁻¹。

(4) SEM分析:在15 kV的加速电压条件下,对喷金处理的石墨烯材料及样品表面、拉伸断面通过高分辨SEM进行形貌观测。

(5) 原子力显微镜测试:取微量样品在乙醇中超声分散,用微量进样器取适量溶液滴在单晶硅片上,在红外灯下烘干后进行形貌观测。

(6) 拉伸性能测试:依据GB/T 1040.3-2006进行拉伸性能测试,拉伸速度为50 mm/min。对相同条件下制备的样品,均取7根样条进行测试,然后求其平均值。

(7) 摩擦性能测试:在50 N的载荷下进行了滑动试验,测试时间为3 600 s。

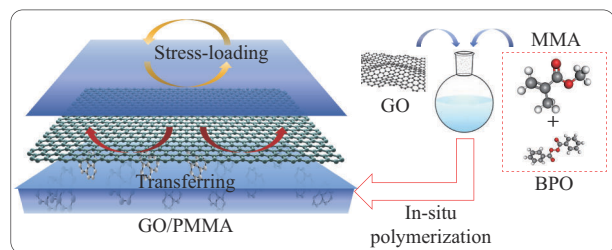
(8) XPS测试:采用Al靶,功率150 W,全扫描范围0~1 100 eV,步长1 eV。

2 结果与讨论

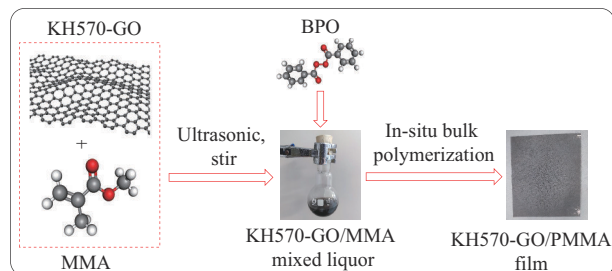
2.1 实验设计

摩擦系数是评价材料摩擦性能的关键参数,材料本体强度的提高是调控高分子材料摩擦系数的有效方法之一。据此,笔者采用二维纳米增强材料

石墨烯对PMMA本体进行力学性能改进;其次,利用摩擦热促进摩擦磨损碎片中的石墨烯在摩擦界面处石墨化,借助这些石墨化石墨烯碎片优异的摩擦润滑作用,达到降低PMMA摩擦系数的目的,具体原理如图1a所示。为了充分发挥石墨烯对PMMA的增强效果,本工作依照图1b中的实验方案,首先采用改进的Hummers法制备GO,继而再用带有甲基丙烯酸酯基团的硅烷偶联剂KH570对GO进行功能化,最后将KH570-GO分散至单体MMA中,利用原位本体聚合的方法制备KH570-GO/PMMA高分子复合材料并将其制备成薄膜,增强石墨烯与PMMA聚合物基体的化学作用,最终达到将外界作用力有效转移至高模量石墨烯上的目的。



(a) Experimental design about the tribological lubrication on the KH570-GO/PMMA composites including its fabrication schematic diagram



(b) Experimental procedure to prepare the KH570-GO/PMMA composites

图1 KH570-GO/PMMA复合薄膜摩擦润滑实验设计与制备示意图

Fig. 1 KH570-GO/PMMA composite film friction and lubrication experiment design and preparation schematic diagram

2.2 GO和KH570-GO的结构与形貌

图2为石墨、GO与KH570-GO的结构表征。通过图2a中的FTIR光谱对石墨、GO及KH570-GO进行表征,发现相较于石墨粉,GO很明显在 1730 cm^{-1} 和 1610 cm^{-1} 处出现C=O振动和C=C振动的吸收信号;在 1225 cm^{-1} 和 1048 cm^{-1} 处出现C—OH伸缩振动和C—O—C伸缩振动的吸收信号;这些结果表明GO表面含有多种含氧官能团^[22],这种GO纳米片层表面上的含氧基团,如羟基(—OH)和羧基(—COOH)等官能团,可与PMMA的羰基(—C=O)形成氢键,增强GO与PMMA基体之间的相互作用,促进GO在PMMA中的均匀分散,进而起到改善

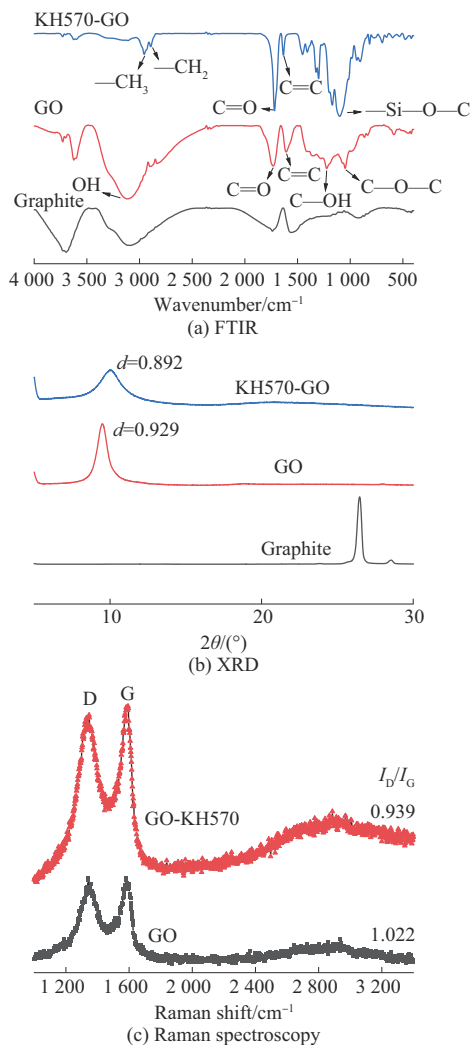


图2 石墨、GO与KH570-GO的结构表征

Fig. 2 Structural characterization of graphite, GO and KH570-GO

复合材料力学性能的作用。为了进一步确定KH570是否成功接枝到GO表面,同样利用FTIR分析了KH570-GO的化学结构。与GO相比,KH570-GO在 2956 cm^{-1} 和 2890 cm^{-1} 处有两个弱的吸收峰,分别对应甲基—CH₃和亚甲基—CH₂的振动吸收;—Si—O—C的振动吸收峰则位于 $1000\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ 区域;上述红外吸收峰均来源于KH570^[23],说明KH570成功接枝到了GO表面。

由图2b中的XRD图谱可知,与石墨粉相比,GO在 $2\theta=9.5^\circ$ 处出现属于GO的特征衍射峰^[24],说明经过氧化过程石墨粉已经转化为GO纳米片,依据布拉格方程计算可知层间距 d 约为 0.929 nm 。KH570-GO的XRD图谱与GO相比, 2θ 信号变宽变大至 10° ,说明KH570化学改性后,KH570-GO尽管能够保持基本的片层结构,但是石墨烯层间距减小为 0.892 nm 。图2c中GO的拉曼光谱表明,GO和

KH570-GO的拉曼信号主要由 $1\,349\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,593\text{ cm}^{-1}$ 处的D峰和G峰组成,符合GO的拉曼光谱特征。通常情况下,D峰由缺陷碳原子的振动形成,是由于碳原子的不对称振动而产生,其强度反映了碳材料的缺陷程度,D峰明显增强是因为石墨烯氧化引入大量缺陷结构造成的。G峰则是由碳原子的对称性振动产生^[25],当D峰和G峰的比值(I_D/I_G 值)较低时,说明碳材料的结构较为完整,晶体质量较高,石墨烯具有更加规整的化学结构。根据图2c的 I_D/I_G 值可推测,制备的GO无序度不大,缺陷较少,结构较为规整。

为了观察硅烷偶联剂处理前后GO的形貌变化,采用SEM对石墨、GO和KH570-GO进行了表征,结果如图3所示。由图3a可见,石墨粉堆叠在一起,形貌呈块状,团聚非常严重;而图3d和图3g显示GO和KH570-GO呈片层状分散,表面有微小褶皱且片层之间相对松散,团聚情况明显改善,起到了较好的剥离效果。由图3b、图3e和图3h可明显看出GO和KH570-GO分层明显,片层厚度远小于石墨;由图3c、图3f和图3i也可看出,GO和KH570-GO的层状结构更为均匀,表面更为平整,这是由石墨烯表面的含氧基团改善其水溶性所致。

图4为GO和KH570-GO的AFM图像,由图4可知,GO与KH570-GO呈多层分布,其片层厚度约为 1.05 nm ,与图2b XRD测量的结果基本一致;KH570-GO与GO相比,其团聚及褶皱情况减轻,具有更加良好的分散性,图4的AFM表征结果与图3的SEM结果也基本一致。

2.3 KH570-GO/PMMA的结构与形貌

上述表征结果表明KH570-GO含有丰富的含氧官能团,具有通过氢键等相互作用提高其在PMMA中分散性的能力,因此,对原位本体聚合制备的KH570-GO/PMMA复合材料进行详细的表征,探究GO在PMMA基体中的分散性以及结构与形貌。从图5a中PMMA与KH570-GO/PMMA复合材料的XRD图谱可见,在加入KH570-GO填料后复合材料的衍射峰及峰强未出现明显变化,这归因于少量KH570-GO的加入并未破坏PMMA原有的结构,这一点也被图5a的SEM插图中KH570-GO/PMMA与PMMA材料表面基本相同的形态所证明。除此之外,从图5a的SEM插图可见,KH570-GO/PMMA分布着少量的石墨烯纳米片,这些石墨烯纳米片在受到

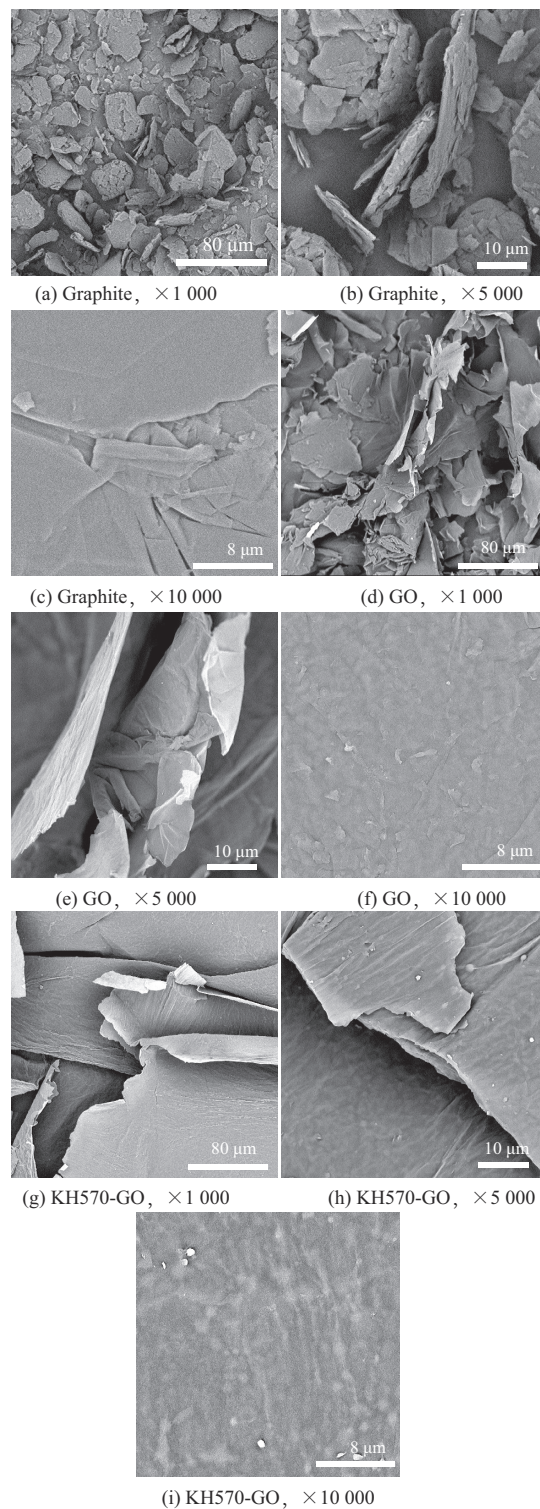


图3 石墨、GO和KH570-GO的SEM图像

Fig. 3 SEM images of graphite, GO and KH570-GO

外力摩擦时可直接在表面与对摩件接触,发挥优异的润滑性能。由图5b的FTIR图谱可知, $1\,731\text{ cm}^{-1}$ 处为C=O伸缩振动峰, $1\,150, 1\,191, 1\,270\text{ cm}^{-1}$ 处为C—O—C伸缩振动峰, $2\,953\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,998\text{ cm}^{-1}$ 处为—CH₃和—CH₂的伸缩振动峰。PMMA与KH570-

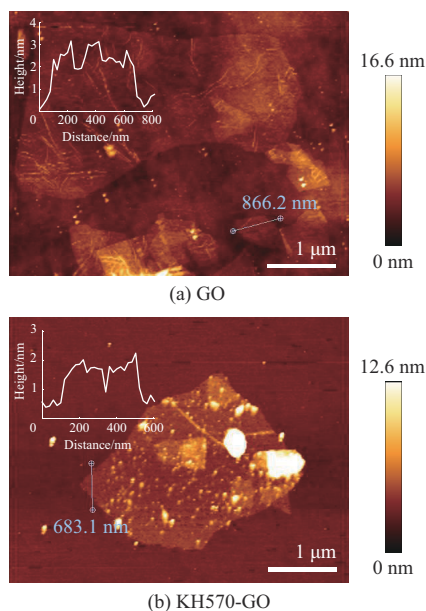


图4 GO和KH570-GO的AFM图像
Fig. 4 AFM images of GO and KH570-GO

GO/PMMA 拥有基本相同的特征峰,进一步证明了PMMA的材料结构未发生明显改变。

由图5c中KH570-GO, PMMA和KH570-GO/PMMA的拉曼光谱可知, KH570-GO分别位于 $1\,358\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,589\text{ cm}^{-1}$ 处的D峰和G峰两个特征峰较为明显, KH570-GO/PMMA中的石墨烯信号则位于 $1\,348\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,599\text{ cm}^{-1}$ 处。PMMA的拉曼光谱在 810 cm^{-1} , $1\,446\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,949\text{ cm}^{-1}$ 处呈现3个C—C的特征峰,相似的3个特征峰(812 cm^{-1} , $1\,444\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,951\text{ cm}^{-1}$)也出现在KH570-GO/PMMA的拉曼光谱中。KH570-GO/PMMA复合材料包含了石墨烯和PMMA的所有特征峰,说明石墨烯与PMMA成功复合,其中,石墨烯 $1\,589\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰红移至 $1\,599\text{ cm}^{-1}$,表明KH570-GO与PMMA之间存在较强的相互作用,证明了原位本体聚合引入石墨烯材料是一个非常有效的复合方法。图5d KH570-GO/PMMA的拉曼成像表明石墨烯均匀地散布于PMMA中,直观地证明了本工作中KH570-GO在PMMA本体中具有很好的分散性。

2.4 KH570-GO/PMMA的力学性能

改性石墨烯KH570-GO在PMMA基体中良好的分散性为KH570-GO/PMMA复合材料力学性能与摩擦性能的改进提供了必要条件。因此,笔者采用万能试验机首先对KH570-GO/PMMA复合薄膜样条进行拉伸测试,结果如图6所示。由图6可见,在KH570-GO添加量达到MMA单体质量的0.06%

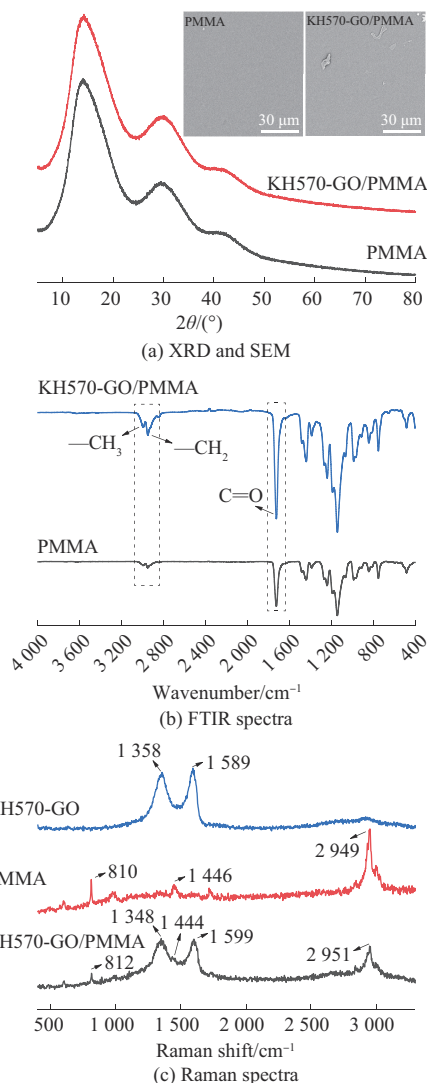


图5 PMMA, KH570-GO与KH570-GO/PMMA的结构表征
Fig. 5 Structural characterization of PMMA, KH570-GO and KH570-GO/PMMA

时,复合薄膜样品表现出最好的拉伸性能,其拉伸强度平均值达到最大值 76.2 MPa ,拉伸强度达到峰值后,随着KH570-GO填料比例继续增加而下降,当添加质量分数达到MMA单体质量的0.20%时,拉伸强度下降至 59.2 MPa 。这是因为少量的GO加入可以在PMMA基体中均匀分散,起到承载、转移

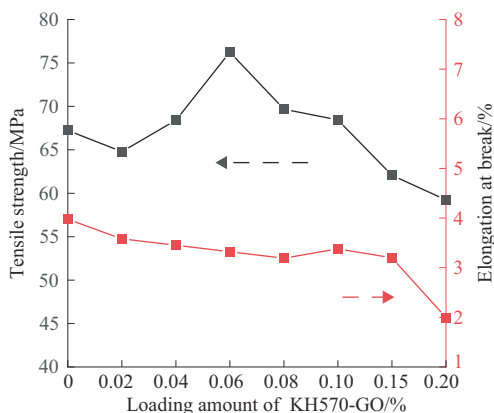


图6 PMMA 和 KH570-GO/PMMA 的拉伸性能

Fig. 6 Tensile properties of PMMA and KH570-GO/PMMA

应力的作用,但随着添加量提高,KH570-GO分散均匀性下降,出现团聚现象,从而在PMMA基体中形成应力缺陷,反而使拉伸强度下降。与之相对应的断裂伸长率则随着KH570-GO的加入比例升高一直呈下降趋势,所以,在PMMA中添加适当比例的KH570-GO可以提高拉伸强度,起到明显地增强高分子材料本体的作用。当KH570-GO最佳添加量为MMA单体质量的0.06%时,PMMA拉伸强度的提升幅度达到13.4%,而断裂伸长率仅下降0.65%。

为了研究KH570-GO添加量对KH570-GO/PMMA复合材料断裂状态的影响,用SEM对复合材料拉伸断面形貌进行了表征,结果如图7所示。从图7a中的SEM照片可以看出,PMMA断面呈现明显的脆性断裂解理台阶特征。由图7a与图7b对比可知,添加KH570-GO的PMMA复合材料断面明

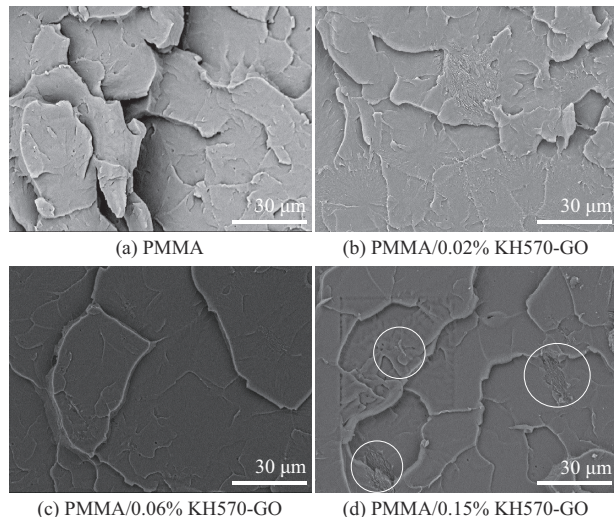


图7 PMMA 和不同KH570-GO/PMMA 复合材料拉伸断面的SEM图

Fig. 7 SEM images of tensile fracture surface of PMMA and different KH570-GO/PMMA composites

显更加平整,体现了PMMA基体中KH570-GO对应力的承载作用。由图7c可知,含最佳添加量KH570-GO的复合材料断面未出现明显的空洞和团聚现象,说明KH570-GO在PMMA基体中具有良好的分散性,呈现优异的应力转移能力。而由图7d可知,当KH570-GO添加量过高时,复合材料断面出现了明显的团聚(图中圆圈所示),导致应力缺陷现象出现;在这种情况下,当复合材料受力时,KH570-GO因与基体的界面结合力较弱而被直接拔出形成空腔,纳米填料扮演应力集中点的角色,难以起到传递载荷的作用,反而使复合材料的力学性能有所下降。

2.5 KH570-GO/PMMA 的摩擦性能

KH570-GO/PMMA复合材料的力学性能表征结果证明了石墨烯对高分子材料拉伸性能的增强和应力转移作用,表明石墨烯具有图1a实验设计中对聚合物基体拉伸强度增强的作用。石墨烯是否能按照实验设计,将外界摩擦力转移至KH570-GO/PMMA基体,并利用摩擦磨损界面处石墨烯的石墨化作用起到润滑摩擦界面继而降低摩擦系数的作用仍需进一步证明。据此,利用针盘式摩擦磨损试验机对PMMA和KH570-GO/PMMA的摩擦行为进行了测试,摩擦系数的变化曲线如图8所示。

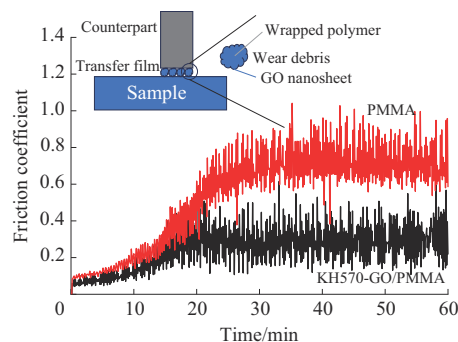


图8 PMMA 和 KH570-GO/PMMA 的摩擦系数与摩擦示意图(插图)

Fig. 8 Friction coefficient (inset: schematic diagram of friction model) of PMMA and KH570-GO/PMMA

由图8可见,摩擦系数曲线呈现两个阶段,即磨合阶段和稳定阶段,PMMA和KH570-GO/PMMA的磨合阶段呈现相似的变化轨迹,即先缓慢上升后趋于平稳的趋势,在摩擦系数变化曲线的平台区域基本稳定在一个固定摩擦系数值。这个过程是聚合物复合材料对金属材料的典型滑动行为,在摩擦开始时,样品摩擦表面较为平整光滑,摩擦阻力较小,摩擦系数较稳定,波动幅度小。随着摩擦的进行,样品表面出现碎屑(如图8插图所示)和划痕(如

图9b和图9d所示),摩擦阻力随之增加,摩擦系数波动幅度变大。另一方面,随着磨损时间增加,聚合物磨损碎片的尺寸变小,当碎屑聚集在一起时,最终在表面形成传递膜(如图9所示),摩擦系数增加到一个稳定值^[26]。在此过程中,伴随着摩擦热的作用,摩擦碎屑中的石墨烯以及材料表面的石墨烯将实现石墨化的变化过程,对材料界面摩擦系数降低起到至关重要的作用。具体而言,PMMA的摩擦系数最终在0.7上下波动,而KH570-GO/PMMA复合材料的摩擦系数则被降低至一个显著低于PMMA摩擦系数的稳定值0.25。该结果充分证明了利用石墨烯增强高分子材料本体强度实现降低聚合物材料摩擦系数是一个非常有效的调节高分子材料摩擦性能的手段。

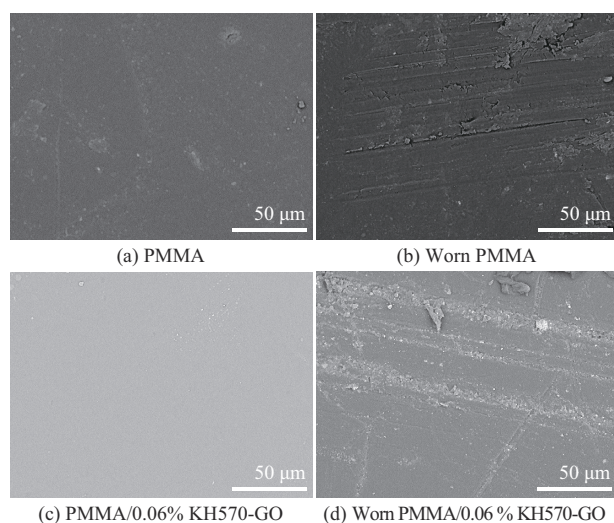


图9 PMMA和KH570-GO/PMMA摩擦表面SEM图

Fig. 9 SEM images of friction surface of PMMA and KH570-GO/PMMA

为了证实上述摩擦机理,利用SEM表征了样品摩擦前后的表面形貌。图9a和图9b分别为PMMA摩擦前后的SEM图像,由图9b可知,由于PMMA的硬度和剪切强度比对磨件45#钢低,所以在摩擦过程中磨损主要发生在PMMA表面,PMMA的磨损表面平行排列着连续的犁沟,说明黏着磨损和磨粒磨损同时存在。图9c和图9d分别为KH570-GO/PMMA样品摩擦前后的SEM图像,由图9d可知,相较于PMMA,KH570-GO/PMMA复合材料表面犁沟不明显,且没有明显的黏着磨损现象,推测是因为石墨烯的加入提高了样品力学性能和热性能,未形成微观黏流态,减少了材料对磨件的黏着力。除此之外,图9d中材料表面分布着石墨烯碎屑,证明了

图8插图中GO增强PMMA复合材料摩擦机理的猜想。结合图8中的摩擦系数和图9d中的摩擦表面形貌可知,由于KH570-GO的润滑和应力转移作用使得KH570-GO/PMMA复合材料的摩擦性能相比于PMMA薄膜材料显著提升。

如图1a中的实验设计所述,石墨烯在摩擦界面的石墨化是诱导摩擦系数下降的一个重要原因,因此,推测在KH570-GO/PMMA材料表面将发生明显的石墨化现象。采用区域拉曼成像观察PMMA和KH570-GO/PMMA材料表面摩擦和未摩擦区域的物理化学变化,如图10所示,该方法表征GO化非常有效的手段。由图10可见,PMMA和KH570-GO/PMMA的摩擦表面都显出一些平行分布的沟槽状摩擦痕迹。图10a表明PMMA摩擦与未摩擦区域具有相同的拉曼图像;相反,图10b所示的KH570-GO/PMMA摩擦和未摩擦区域的拉曼图像存在明显的差异,已摩擦的区域拉曼光谱(曲线1)1345 cm^{-1} 和1596 cm^{-1} 处的D峰和G峰拉曼信号比未摩擦的区域拉曼信号(曲线2)明显增强,说明磨损区域GO相的石墨化含量增加。这一显著变化表明,KH570-GO/PMMA摩擦系数的降低是由于PMMA中引入了GO纳米片所致,尤其是摩擦过程中材料表面GO的石墨化含量显著增加,更进一步证明了摩擦界面石墨烯石墨化在降低高分子材料

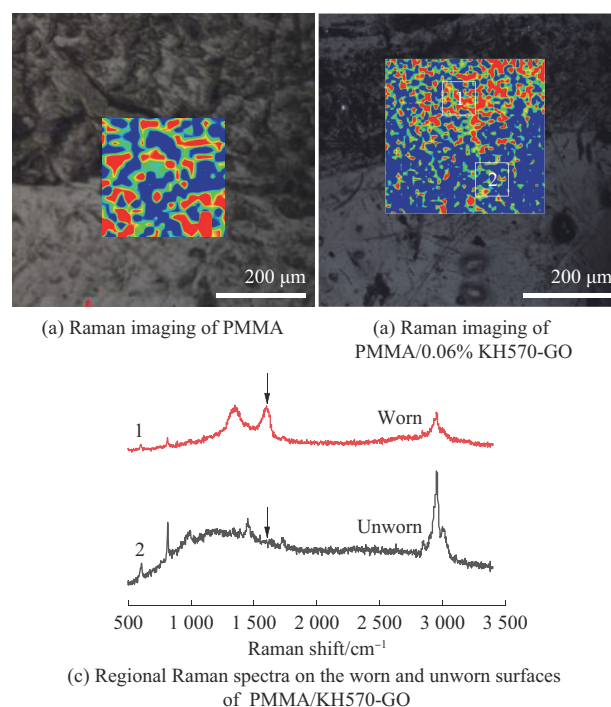


图10 PMMA和KH570-GO/PMMA的拉曼表征

Fig. 10 Raman characterization of PMMA and KH570-GO/PMMA

摩擦系数中的重要作用。

XPS是表征材料表面元素化学状态非常有效的方法,因此,对摩擦前后KH570-GO/PMMA样品表面进行了XPS表征,结果显示摩擦后样品的C元素和O元素谱图发生了明显的变化,如图11所示。

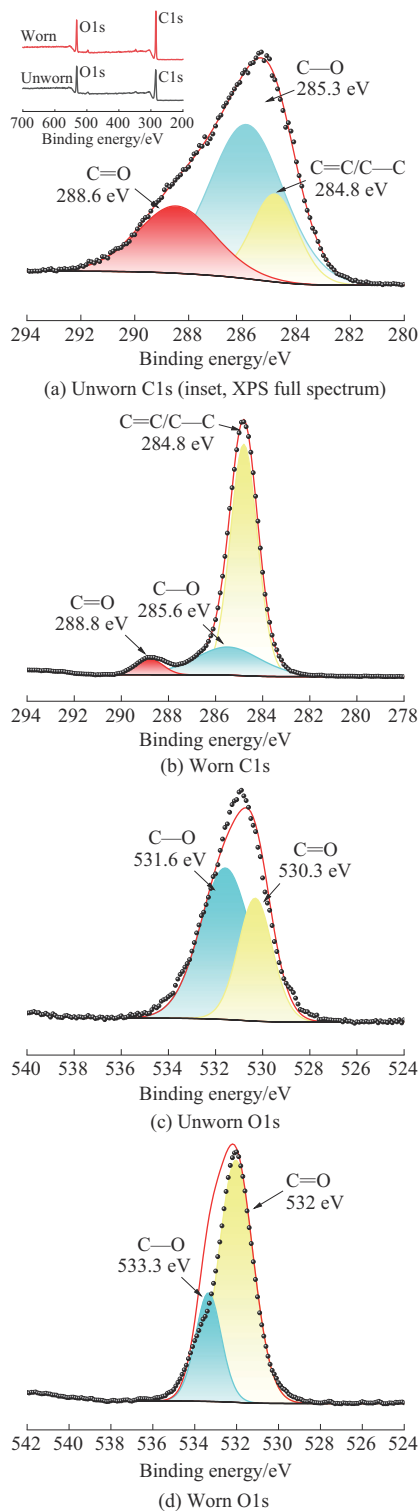


图11 KH570-GO/PMMA摩擦前后的XPS谱图

Fig. 11 XPS spectra of KH570-GO/PMMA before and after worn

图11a插图中的XPS全谱表明,摩擦后样品的XPS能谱与未摩擦样品相比,C1s峰强显著提高,证明了样品表面C元素含量的提高。原子含量数据测量表明,摩擦引起的石墨烯石墨化导致C元素含量从73.23%提高至81.39%;与之相对应,O元素原子含量从21.27%降至8.56%;这一结果充分证明了KH570-GO/PMMA材料表面摩擦过程中摩擦界面处石墨烯的还原和石墨化。对比图11a和图11b中C元素的化学态变化可知,摩擦后KH570-GO/PMMA样品的C1s光谱中284.8,285.6 eV和288.8 eV处的信号分别归属于石墨烯(C=C/C-C),C—O基团和C=O基团,与图11a未摩擦样品相比,摩擦后的样品表面隶属于C=C/C—C峰的强度显著增加,表明了摩擦界面处石墨烯还原或者石墨化过程中C元素化学状态明显的变化。由图11c与图11d对比可知,摩擦后O1s谱图中C—O基团和C=O基团的信号峰都分别略微向高结合能移动,且高结合能处C—O基团信号峰的相对强度显著下降,O1s峰的形态出现从多重峰向更为单一、锐利的峰形转变,表明材料表面氧化程度降低。拉曼和XPS表征结果一致表明,在摩擦作用下材料表面发生了石墨烯的石墨化现象,石墨化的石墨烯纳米片在摩擦界面有充分发挥润滑作用的潜能,进而导致摩擦系数的显著降低。这些结果为图1a中的实验设计提供了有力的数据支撑,充分证明了通过石墨烯增强高分子材料本体强度进而降低材料摩擦系数是一个非常有效的调节聚合物材料摩擦性能的方法。

3 结论

通过改性石墨烯增强PMMA材料本体强度,成功降低了其表面摩擦系数,并系统探究了摩擦机理。

(1) KH570接枝改性使石墨烯片层更薄,形态平整且舒展,解决了其在MMA单体中团聚的问题,从而表现出良好的分散性。

(2) KH570-GO的加入可有效提高PMMA的拉伸强度,当KH570-GO添加量为MMA单体质量的0.06%时,复合材料拉伸强度可达76.2 MPa。但随着KH570-GO含量的继续增加,复合材料的拉伸强度出现明显下降。

(3) KH570-GO添加量为MMA单体质量的0.06%时,复合材料的摩擦系数从0.7显著降低至0.25。KH570-GO的引入改善了PMMA的摩擦性能。

(4)摩擦界面处石墨烯的石墨化是摩擦系数降低的关键因素。石墨烯的高模量和自润滑特性使其在摩擦过程中能够有效承载外界作用力,并通过应力转移机制提高PMMA的摩擦性能。

参考文献

- [1] 郑梦瑶,吴国庆,姜旭胤,等.潜水器观察窗用有机玻璃的损伤与破坏行为[J].工程塑料应用,2023,51(2):126–132,144.
ZHENG Mengyao, WU Guoqing, JIANG Xuyin, et al. Damage and failure behaviors of PMMA used in deep-sea submersible observation windows[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(2):126–132, 144.
- [2] 陈春玉,王少楠,胡迎.聚甲基丙烯酸甲酯的合成及应用进展[J].广州化工,2021,49(9):1–2.
CHEN Chunyu, WANG Shaonan, HU Ying. Research progress on synthesis and application of polymethylmethacrylate[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2021, 49(9):1–2.
- [3] CAI Z B, ZHU M H, YANG S, et al. In situ observations of the real-time wear of PMMA flat against steel ball under torsional fretting[J]. Wear, 2011, 271(9/10):2 242–2 251.
- [4] 刘加龙,赵永武,周黎.聚甲基丙烯酸甲酯摩擦磨损性能研究[J].润滑与密封,2013,38(5):79–82.
LIU Jialong, ZHAO Yongwu, ZHOU Li. Research on friction and wear behavior of polymethyl methacrylate[J]. Lubrication Engineering, 2013, 38(5):79–82.
- [5] 郭准,赵阳,赵玉真.聚甲基丙烯酸甲酯/石墨烯复合材料研究[J].热固性树脂,2021,36(5):39–42.
GUO Zhun, ZHAO Yang, ZHAO Yuzhen. Research on polymethyl methacrylate/graphene composite materials[J]. Thermosetting Resin, 2021, 36(5):39–42.
- [6] MORIMUNE S, NISHINO T, GOTO T. Ecological approach to graphene oxide reinforced poly (methyl methacrylate) nanocomposites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(7): 3 596–3 601.
- [7] NG Z C, LAU W J, ISMAIL A F. GO/PVA-integrated TFN RO membrane: Exploring the effect of orientation switching between PA and GO/PVA and evaluating the GO loading impact[J]. Desalination, 2020, 496. DOI:10.1016/j.desal.2020.114538.
- [8] WU Z H, XU C, MA C Q, et al. Synergistic effect of aligned graphene nanosheets in graphene foam for high-performance thermally conductive composites[J]. Advanced Materials, 2019, 31(19). DOI:10.1002/adma.201900199.
- [9] 宋静雅,李贺,曹景超,等.热处理对还原氧化石墨烯结构和电性能的影响[J].炭素技术,2023,6(42):21–45.
SONG Jingya, LI He, CAO Jingchao, et al. Influence of thermal exfoliation on structure and electrical properties of reduced graphene oxide[J]. Carbon Techniques, 2023, 6(42):21–45.
- [10] 单双.超级电容器应用中石墨烯气凝胶制备、改性与掺杂的研究[D].成都:电子科技大学,2020.
SHAN Shuang. Study on preparation, modification and doping of graphene aerogels in supercapacitor applications[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2020.
- [11] SHAO Z W, ZHAO Q, GAO X, et al. Microwave absorption properties of double-layer absorbing material based on carbonyl iron and graphene composites[C]//Bio-Inspired Computing: Theories and Applications. Singapore: Springer Nature Singapore, 2023: 666–673.
- [12] 刘帅,秦续浩,刘蕾.石墨烯/酚醛复合纤维的制备及性能[J].工程塑料应用,2024,52(1):8–14.
LIU Shuai, QIN Xuhao, LIU Lei. Preparation and performance of graphene/phenolic composite fibers[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(1):8–14.
- [13] 沈典宇,虞锦洪,江南,等.石墨烯/环氧树脂基复合材料的性能研究进展[J].热加工工艺,2017,46(8):27–31.
SHEN Dianyu, YU Jinhong, JIANG Nan, et al. Research progress of properties of graphene/epoxy resin composite[J]. Hot Working Technology, 2017, 46(8):27–31.
- [14] 刘惠娣,谢阿贵,蔡祥,等.功能化石墨烯/聚乙烯醇复合材料的制备及性能研究[J].化工新型材料,2016,44(12):34–36.
LIU Huidi, XIE Agui, CAI Xiang, et al. Preparation and performance study of functionalized graphene/poly(vinyl alcohol) composite[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(12):34–36.
- [15] 文溢,付志兵,邓才波,等.氧化石墨烯/聚酰亚胺复合薄膜的制备及阻水性能[J].复合材料学报,2019,36(1):20–27.
WEN Yi, FU Zhibing, DENG Caibo, et al. Preparation and water-blocking property of graphene oxide/polyimide composite film[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(1):20–27.
- [16] KAUSAR A. Poly(methyl methacrylate) nanocomposite reinforced with graphene, graphene oxide, and graphite: A review[J]. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2019, 58(8):821–842.
- [17] PANDEY A, SINGH J, SINGH M, et al. Graphene oxide/poly(lactic acid) composites with enhanced electrical and mechanical properties for 3D-printing materials[J]. Journal of Molecular Structure, 2025, 1329. DOI:10.1016/j.molstruc.2025.141420.
- [18] JIANG F, CUI X L, SONG N, et al. Synergistic effect of functionalized graphene/boron nitride on the thermal conductivity of polystyrene composites[J]. Composites Communications, 2020, 20. DOI:10.1016/j.coco.2020.04.016.
- [19] WU C Z, LIANG Y H, YIN Y C, et al. Characterization of hydrolysis process of a silane coupling agent KH-570[J]. Key Engineering Materials, 2018, 768:279–285.
- [20] CHANG L, CHEN H L, FAN Y, et al. Functionalized graphene modified styrene-divinylbenzene copolymer as a superhydropho-

- bic catalyst carrier for hydrogen-water liquid phase catalytic exchange[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48 (9):3 520–3 533.
- [21] 刘归回,邓汉林,邓仕英. 聚甲基丙烯酸甲酯合成工艺研究[J]. *化学工程与装备*, 2018(5):1–2, 12.
LIU Guihui, DENG Hanlin, DENG Shiyong. Study on synthesis technology of polymethyl methacrylate[J]. *Chemical Engineering & Equipment*, 2018(5):1–2, 12.
- [22] LIYANAGE C D, KUMAR H, PERERA I, et al. Synthesis of graphene oxide: Effect of sonication during oxidation[J]. *Carbon*, 2024, 223. DOI:10.1016/j.carbon.2024.119047.
- [23] MA Y C, YANG D Y, JIANG Q, et al. TiN-based organic-inorganic composite films with dual functions of solar control and low-emission for energy-saving coatings[J]. *Materials Research Express*, 2020, 7(6). DOI:10.1088/2053-1591/ab96fd.
- [24] YANG W D, LI Y R, LEE Y C. Synthesis of r-GO/TiO₂ composites via the UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 380:249–256.
- [25] WAN Z F, NGUYEN N T, GAO Y S, et al. Laser induced graphene for biosensors[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2020, 25. DOI:10.1016/j.susmat.2020.e00205.
- [26] MYSHKIN N K, PETROKOVETS M I, KOVALEV A V. Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer[J]. *Tribology International*, 2006, 38(11/12):910–921.
-

上接第 51 页

- [29] 袁梦杰. 高阻隔高韧性 PLA/PBF 食品包装复合材料的制备与性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2021.
YUAN Mengjie. Preparation and performance of PLA/PBF food packaging composites with high barrier and high toughness[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2021.
- [30] ZHANG W L, SANI M A, ZHANG Z K, et al. High performance biopolymeric packaging films containing zinc oxide nanoparticles for fresh food preservation: A review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 230. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123188.
- [31] LIU Z S, XING S, LI Y C, et al. Surface modification of zinc oxide and its application in polypropylene with excellent fire performance and ultra-violet resistance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 661:307–316.
- [32] 刘华清. 纳米氧化锌功能化及其紫外屏蔽复合材料的制备与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2022.
LIU Huaqing. Preparation and Properties of functionalized nano zinc oxide and its UV-shieldng composites[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2022.