http://pmse.scu.edu.cn

# 氧化石墨烯改性玄武岩纤维/聚酰亚胺复合材料的制备与摩擦学性能

李 轩[1]，周德东[1]，何 瑜[1]，张立京[2]，吕 威[1]，张续译[1]，杨远鹏[1]，刘志章[1]
（1.四川轻化工大学 机械工程学院，四川 自贡 643000；2. 西安长峰机电研究所，陕西 西安 710065）

**摘要：**通过静电自组装法将氧化石墨烯(GO)附着在硅烷偶联剂KH550接枝后的玄武岩纤维表面，并采用热模压工艺制备了GO改性玄武岩纤维/聚酰亚胺复合材料(GBF/PI)。对比研究了聚酰亚胺(PI)、玄武岩纤维/聚酰亚胺(BF/PI)、KH550改性玄武岩纤维/聚酰亚胺(KBF/PI)、GBF/PI复合材料的力学性能和摩擦磨损性能。结果表明，GBF/PI复合材料的维氏硬度、压缩强度和弯曲强度分别为66.5 HV，275.9 MPa和169.8 MPa，较PI试样分别提高约29.2%，45.8%和47.1%，较BF/PI试样分别提高约21.9%，27.0%和28.1%，较KBF/PI试样分别提高约6.9%，20.2%和10.2%。与PI，BF/PI和KBF/PI试样相比，GBF/PI复合材料具有更优的热稳定性，其中GBF/PI的起始分解温度和质量残留率分别为398.4 ℃和57.70%，明显高于PI树脂的387.5 ℃和49.36%。摩擦磨损实验结果表明，与GCr15对磨60 min后，GBF/PI的平均摩擦系数为0.617，磨损率为$5.22\times10^{-6}$ $mm^3/(N\cdot m)$，较PI树脂试样分别低约11.4%和47.2%，较BF/PI试样分别低约7.7%和27.0%，较KBF/PI试样分别低约8.4%和12.0%。GO的引入有利于形成致密均匀的摩擦层，减轻了PI基复合材料摩擦损伤，提高了材料的减磨抗磨性能。

**关键词：**聚酰亚胺；玄武岩纤维；氧化石墨烯；表面改性；摩擦磨损
**中图分类号：**TB332 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）05-0076-11

聚酰亚胺（PI）具有轻质高强、耐高低温、低介电、阻燃及优良的综合力学性能，在航空航天、新能源汽车、电子与微电子等的摩擦部件中有着广阔的应用前景[1]。但纯PI树脂的脆性高、拉伸和抗压强度不足，并且摩擦系数和磨损率较高，因此难以适用于高温、高速、重载等严苛环境[2]。近年来，以PI树脂为基体的复合摩擦材料正受到越来越多的重视。

通过在树脂基体中添加高质量纤维，利用纤维的增强、增韧和载荷支撑作用，能够有效提高树脂材料的摩擦学性能。国内外学者在纤维改性聚酰亚胺复合摩擦材料领域做了大量研究，内容涵盖纤维体系的优选、添加量及添加方式、纤维的表面活化及复合材料的力学、摩擦学性能等各个方面[3]。玄武岩纤维（BF）是一种绿色无污染的高性能矿物纤维，具有强度高、耐热性和高温尺寸稳定性好、耐蚀性强等优势，适用于树脂基复合摩擦材料的增强增韧[4]。但BF的表面光滑且惰性高，因此与树脂基体的结合强度不高，严重限制了其实际工程应用。通过偶联剂改性、电化学改性、等离子体处理、高能辐照处理、气相氧化、聚合物涂层及表面化学接枝等各种方式对BF进行表面改性，是提高BF与树脂基体间界面结合性能的有效途径[5]。Vinay等[6]综述了通过将纳米颗粒接枝到BF表面，增加纤维表面的粗糙度，进而改善其与树脂基体的接触面积和结合强度，提升了复合材料的力学性能。Zhou等[7]研究发现，以聚多巴胺为偶联剂将碳纳米管接枝于BF表面，能够大幅

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0085
收稿日期：2024-02-20
基金项目：四川省科技计划项目(2023YFG0239)；四川轻化工大学科研创新团队计划项目（H92322）；机械结构优化及材料应用泸州市重点实验室开放课题(SCHYZSB-2023-01, SCHYZSA-2023-01)；2023年四川轻化工大学大学生创新创业项目(CX2023072)
通讯联系人：李轩，主要从事材料成型及表面改性技术研究，E-mail: biluaner@163.com

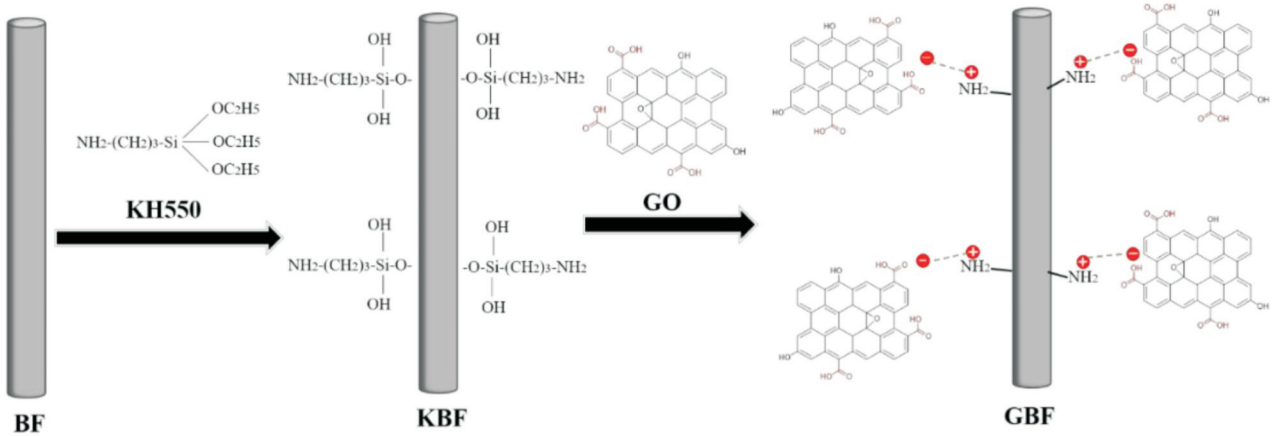



**Fig. 1　Schematic diagram of GO electrostatic self-assembly modified BFs**

提高PA6基复合材料的力学性能、热学性能和摩擦学性能。

近年来研究发现，具有二维纳米层状结构的氧化石墨烯（GO）由于表面存在大量的活性基团而具有良好的亲水性和较大的比面积，能够大幅改善纤维与树脂基体的界面结合状态[8]。Fu等[9]通过静电自组装法在碳纤维表面沉积GO/$SiO_2$，大幅增加了碳纤维的粗糙度和表面能，改善了复合材料界面区域的机械互锁，使复合材料的界面剪切强度提高了86.1%。Wang等[10]采用仿生聚多巴胺（PDA）在BF表面接枝了连续致密的GO涂层，发现GO的引入极大改善了BF与PA6基体的界面结合强度，并且GO在磨损表面形成了耐磨转移层，有效地提高了复合材料的摩擦学性能。为优化BF/PI复合材料的界面结合强度，避免界面脱粘导致复合材料的力学性能和摩擦学性能下降，采用硅烷偶联剂KH550对BF进行表面接枝预处理(KBF)，然后通过静电自组装法将GO吸附于玄武岩纤维表面，制备了GO改性的BF（GBF），并采用热模压法制备了GBF/PI复合材料，对比研究了PI，BF/PI，KBF/PI和GBF/PI的力学和摩擦磨损性能，为开发高性能PI树脂基复合摩擦材料提供支持。

## 1　实验部分

### 1.1　原料与设备

热塑性聚酰亚胺树脂：YS20，800目，东莞市安特塑胶原料有限公司；短切玄武岩纤维：3~6 mm，海宁安捷复合材料有限责任公司；氧化石墨烯：单层，深圳市图灵进化科技有限公司；硅烷偶联剂KH550：分析纯，东莞市康锦新材料有限公司；无水乙醇：分析纯，成都市科隆化学品有限公司；去离子水：实验室自制。

电热鼓风干燥箱：BG2-76型，上海博讯实业有限公司；高温机械加压硫化机：QLLHY-50T型，厦门莱斯德科学仪器有限公司；磁力加热搅拌器：HJ-2B型，常州苏瑞仪器有限公司；行星式球磨机：QM-3SP2型，南京南大仪器有限公司；超声波清洗机：PS-20A型，东莞市洁康超声波设备有限公司。

### 1.2　GBF的制备

GBF的制备流程原理如Fig.1所示。首先将BF置于无水乙醇中超声清洗12 h，去除其表面的上浆剂和杂质，然后采用去离子水洗净纤维表面的杂质，120 ℃烘干备用。在去离子水和无水乙醇混合液（体积比为3:7）中加入适量的KH550，配制KH550含量为1.5%的混合溶液，采用磁力搅拌器40 ℃搅拌水解2 h，然后按照50 g/L的比例将预处理后的BF加入到混合溶液中，继续搅拌2 h，取出纤维在80 ℃烘箱中烘干，制得带正电的KBF。将0.5 g GO在去离子水中超声分散0.5 h，制得1.0 g/L带负电的氧化石墨烯溶液，然后按照20 g/L的比例加入KBF并采用浓盐酸调节pH到3，在80 ℃水浴条件下反应2 h；反应结束后采用去离子水洗净纤维表面的絮状沉淀，最后在烘箱中160 ℃热处理12 h，制得GBF。

### 1.3　复合材料的制备

采用机械干混法将PI粉末与纤维按照17:3的质量比混合。在行星球磨机中机械搅拌10 min混合均

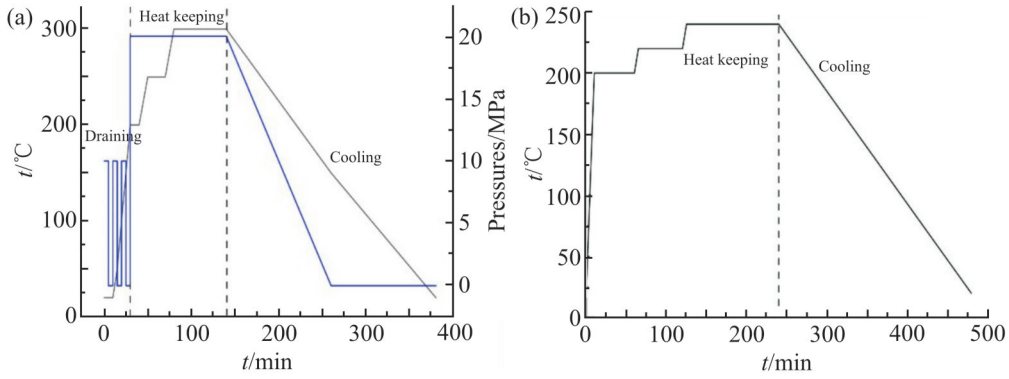



**Fig. 2 Parameters of (a) hot molding process and (b) heat treatment process of the composite**

匀，将混合完成后的原材料装入成型模具中，然后在高温机械加压硫化机上进行热模压成型。为保障复合材料中纤维与基体树脂的充分浸润、提高复合材料的致密性、保证基体树脂充分交联并降低复合材料的内应力，热压模压和热处理过程采用分阶段升温方式，如Fig.2所示。以10 ℃/min的升温速率将模具由室温加热到200 ℃，在20 MPa下保温保压10 min，期间多次泄压排气；然后升温至250 ℃保温保压20 min，最后升温至300 ℃保温保压40 min。保温保压结束后冷却至室温脱模，再将试样置于烘箱中自由升温至200 ℃保温60 min，然后升温至220 ℃保温60 min，最后升温至240 ℃再保温120 min。烘箱冷却至室温取出试样，完成PI复合材料热处理。

### 1.4 测试与表征

**1.4.1** 傅里叶变换红外光谱表征：采用美国PerkinElmer公司Frontier型傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）对BF，KBF及GBF进行结构表征。扫描波数范围为400~4000 $cm^{-1}$，仪器分辨率0.09 $cm^{-1}$，扫描4次，采用KBr压片法制样。

**1.4.2** 力学性能测试：采用深圳市浩鑫达仪器有限公司HVS-1000型维氏显微硬度仪测量试样的硬度，负荷0.4904 N，保压15 s，每个样品测量50次取均值。采用广东越联仪器有限公司YL-1161型高低温拉力机测试试样的弯曲强度和压缩强度，其中，弯曲强度和压缩强度分别参照GB/T 1449-2005和GB/T 1448-2008进行测试，每组试样测5次取均值。

**1.4.3** 热重分析：采用德国耐驰仪器制造有限公司TG209F3型热重分析仪（TG）对试样进行热稳定性分析。$N_2$气氛，升温速率为10 ℃/min，测试范围为30~600 ℃。

**1.4.4** 摩擦磨损性能测试：采用兰州华汇仪器科技有限公司MFTEC-4000型电化学腐蚀摩擦磨损试验仪对试样进行摩擦磨损性能测试。摩擦方式为球-平面接触下的往复摩擦，室温干摩擦，摩擦配副为直径4 mm的调质GCr15不锈钢球，摩擦载荷10 N，循环磨损时间60 min，往复频率2 Hz，振幅5 mm。实验前依次采用400-2000# SiC砂纸将试样表面打磨光滑，用沾有无水乙醇的棉花清洁试样和磨球表面后晾干。采用上海准权仪器设备有限公司MitutoyoSJ-410型粗糙度测试仪测定磨痕的截面轮廓并计算磨损体积，磨损率的计算公式为

$$W = \Delta V/FL \quad (1)$$

式中：$W$——磨损率，$mm^3/(N\cdot m)$；$\Delta V$——磨损体积损失，$mm^3$；$F$——法向载荷，N；$L$——总滑动距离，m。

**1.4.5** 形貌表征：采用捷克TEScan公司VEGA3SUB型场发射扫描电子显微镜和成都励扬精密机电有限公司LY-WN-YH1000型超景深显微3D工作站观察试样形貌及其磨损面形貌特征，采用EDS分析GBF/PI试样磨损面的成分。SEM表征前对试样进行表面喷金处理，其加速电压为20 kV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 GO改性BF的表面形态特征

Fig.3为BF在改性前后的表面形貌。可见KH550改性BF的表面更为粗糙(Fig.3(b))，归因于KH550水解形成的硅醇与BF表面反应形成了Si—O—Si和氢键，并由此接枝于BF表面[11]。Fig.3(c)中的纤维形貌表明，片层状的GO成功附着于KBF表

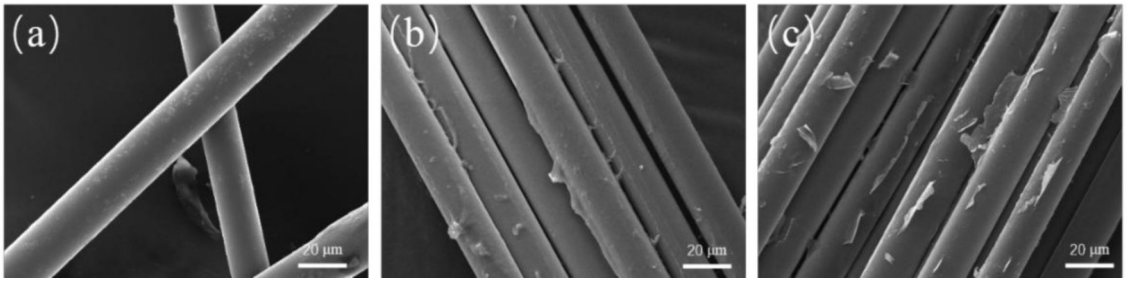



**Fig. 3　Surface SEM morphology of BF before and after modification ((a): BF; (b): KBF; (c): GBF)**

面，并且分散性较好、未见明显的GO堆叠。GO的引入对于改善其分散性及BF与PI基体的界面结合具有积极效果。

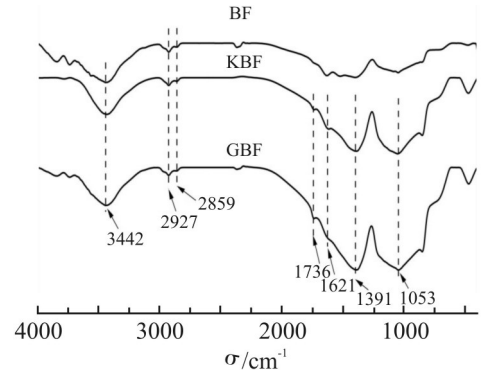



**Fig. 4　FT-IR spectra of BF, KBF and GBF**

Fig.4为BF，KBF和GBF的FT-IR光谱。对于未改性BF，除在3442 $cm^{-1}$处出现吸附水的O—H伸缩振动外，在2927 $cm^{-1}$和2859 $cm^{-1}$处出现的新峰与亚甲基和甲基C—H伸缩振动有关，未观察到明显的其他特征峰。在1053 $cm^{-1}$附近出现的吸收峰与Si—O键伸缩振动相关，因此KBF的Si—O极性键增多，归因于KH550中的烷基被羟基取代后所形成的Si—OH键与BF反应生成Si—O—Si键，说明KH550成功接枝于BF表面。GO附着于BF表面所致的1391 $cm^{-1}$新峰主要归因于—COO—的伸缩振动，并且1736 $cm^{-1}$和1621 $cm^{-1}$区域出现的新峰可能与C=O和N—H伸缩振动有关；此外，GBF的氨基吸收峰也有所减弱，说明经KH550改性后GO成功附着于BF表面，如Fig.3(c)所示。

## 2.2　力学性能分析

Fig.5对比了PI，BF/PI，KBF/PI和GBF/PI试样的维氏硬度、压缩强度和三点弯曲强度，Fig.6为PI，BF/PI，KBF/PI和GBF/PI试样弯曲断面的SEM形貌。可以看出，与PI相比，BF/PI，KBF/PI和GBF/PI试样的维氏硬度、压缩强度和弯曲强度均有明显提高，其中GBF/PI试样各项性能的提高幅度最大，其次为KBF/PI，表明添加BF和改性BF均能有效提高PI的力学性能，且GBF的改善效果最为明显。其中，GBF/PI试样的维氏硬度、压缩强度和弯曲强度分别为66.5 HV，275.9 MPa和169.8 MPa，较PI试样分别提高约29.2%，45.8%和47.1%，较BF/PI试样分别提高约21.9%，27.0%和28.1%，较KBF/PI试样分别提

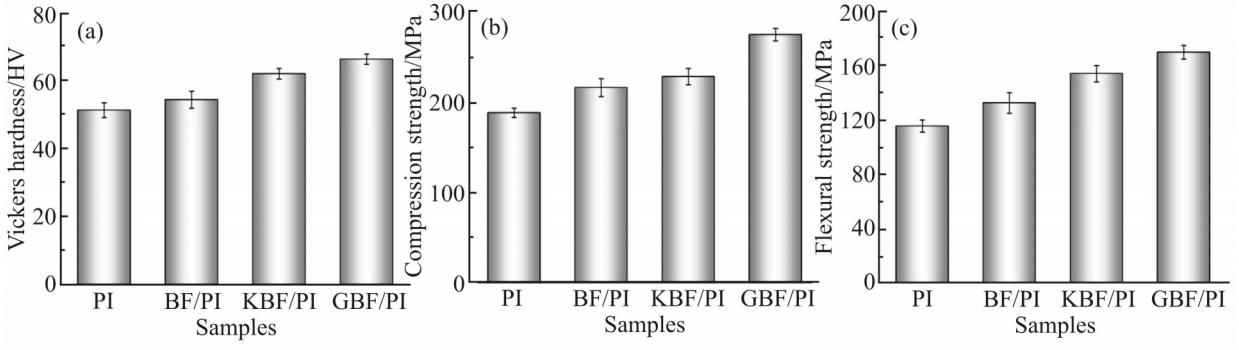



**Fig. 5　Mechanical properties of PI, BF/PI, KBF/PI and GBF/PI composites ((a): Vickers hardness; (b): compression strength; (c): flexural strength)**

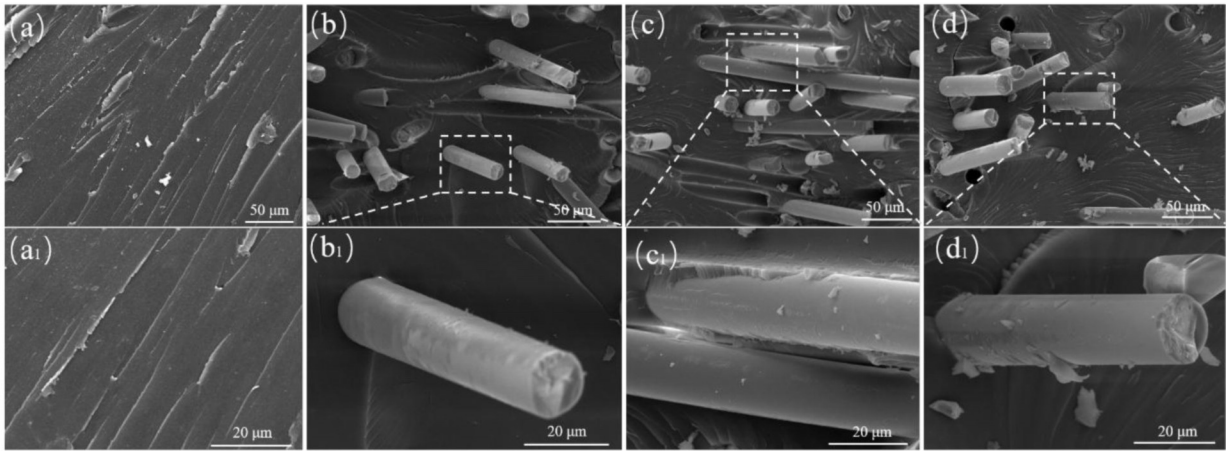



**Fig. 6 SEM morphology of the fracture surfaces of PI, BF/PI, KBF/PI and GBF/PI composites ((a), ($a_1$): pure PI; (b), ($b_1$): BF/PI; (c), ($c_1$): KBF/PI; (d), ($d_1$) : GBF/PI)**

**Tab. 1 Thermal mass loss parameters of PI, BF/PI, KBF/PI and GBF/PI composites**

| Sample | $T_{10\%}$/℃ | Maximum mass loss rate/(%·min$^{-1}$) | Temperature corresponding to the maximum mss loss rate /℃ | Residual mass /% |
|---|---|---|---|---|
| PI | 387.5 | 4.35 | 417.4 | 49.36 |
| BF/PI | 394.5 | 3.77 | 413.5 | 56.75 |
| KBF/PI | 396.5 | 3.18 | 417.3 | 57.29 |
| GBF/PI | 398.4 | 3.81 | 417.9 | 57.70 |

高约6.9%，20.2%和10.2%。

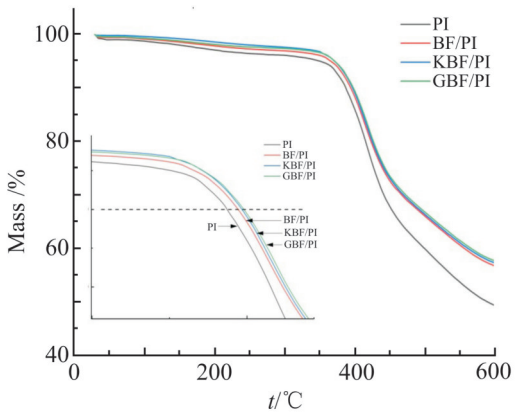



**Fig. 7 Thermogravimetric curves of PI, BF/PI, KBF/PI and GBF/PI composites**

Fig.6中的断面形貌表明，纯PI的断面光滑，呈河流样片层状(Fig.6(a)和Fig.6($a_1$))，为典型的脆性断裂。BF/PI试样的断裂面较为粗糙，残留的凹槽孔洞和断裂的纤维表明BF的添加增加了断裂能量消耗，但BF/PI试样的断裂面上脱粘的BF表面较为光滑(Fig.6(b)和Fig.6($b_1$))，可见BF与PI基体间的界面结合较差。KBF/PI和GBF/PI试样的断裂面上拔出的纤维较少，且纤维表面存在较多黏附的PI树脂(Fig.6(c), Fig.6(d)和Fig.6($c_1$), Fig.6($d_1$))，说明KBF，GBF与PI基体树脂间的界面结合强度得到明显改善。研究表明，GO表面含有的强极性官能团能够促使纤维表面与PI基体发生交联反应而形成化学结合面，大幅提高BF与PI树脂的结合强度[12]；此外，GO较大的表面积能够使复合材料在受到应力作用时发生变形并吸收更多能量，对BF起到补强作用，从而显著提高复合材料的硬度和强度[13]。

## 2.3 热重分析

除力学性能外，良好的热稳定性能够有效减轻摩擦热造成的积累破坏，也是树脂基复合材料具有良好摩擦磨损性能的关键要素之一。Fig.7为PI，BF/PI，KBF/PI和GBF/PI试样的热重分析曲线，Tab.1为各试样TG测试的特征参数。可以看出，与PI树脂相比，BF/PI，KBF/PI和GBF/PI的起始分解温度($T_{10\%}$)和残余质量均明显提高，且GBF/PI提高幅度最大：GBF/PI试样起始分解温度和质量残留率分别为

398.4 ℃和57.70%,明显高于纯PI树脂的387.5 ℃和49.36%;此外,BF/PI与PI树脂相比起始热分解温度和残余质量的提高幅度较大,但BF/PI,KBF/PI和GBF/PI三者相比变化不十分明显。引起上述变化的主要原因在于,BF具有良好的热导率,其添加有助于分散材料内部的热量,避免因局部过热而导致的聚酰亚胺快速分解,并且BF具有优良的热稳定性,在测试温度范围内(30~600 ℃)基本不会发生分解,因此添加BF能够大幅提高复合材料的起始分解温度和残余质量[13]。KBF和GBF由于与PI基体间具有更好的界面结合强度,有利于进一步增加复合材料的热导率,提高其起始热分解温度。此外,Fig.7和Tab.1的结果还表明,BF的添加对于降低复合材料的最大失重速率也有明显效果,同样归因于BF优良的热稳定性和导热性;但GO的活性基团在高温下会发生一定程度的分解,导致GBF/PI试样的最大热失重速率与BF/PI和KBF/PI相比有所增加,而GO分解产生的炭化物残留又使得质量损失较小,因此,GBF/PI的残余质量与BF/PI和KBF/PI相比变化并不明显[14]。

### 2.4　摩擦磨损性能分析

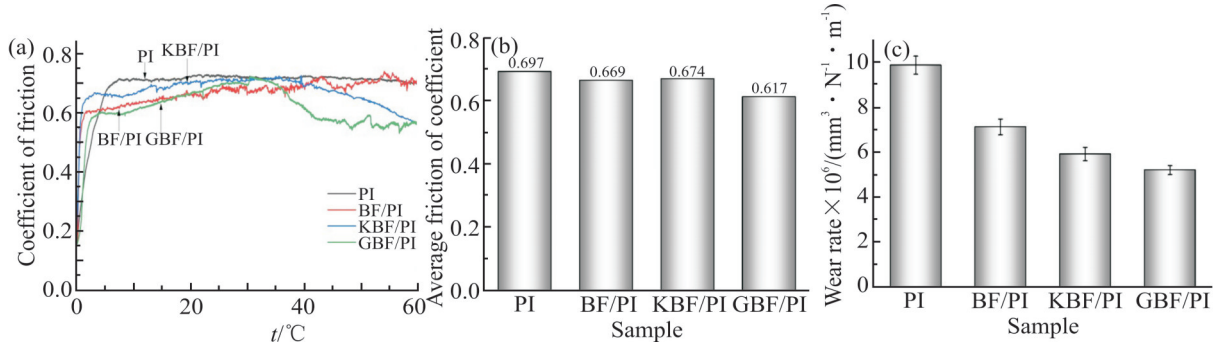



**Fig. 8　Friction coefficient and wear rates of the PI, BF/PI, KBF/PI and GBF/PI composites ((a): wear coefficient curves; (b): average values of the wear coefficients; (c): wear rates)**

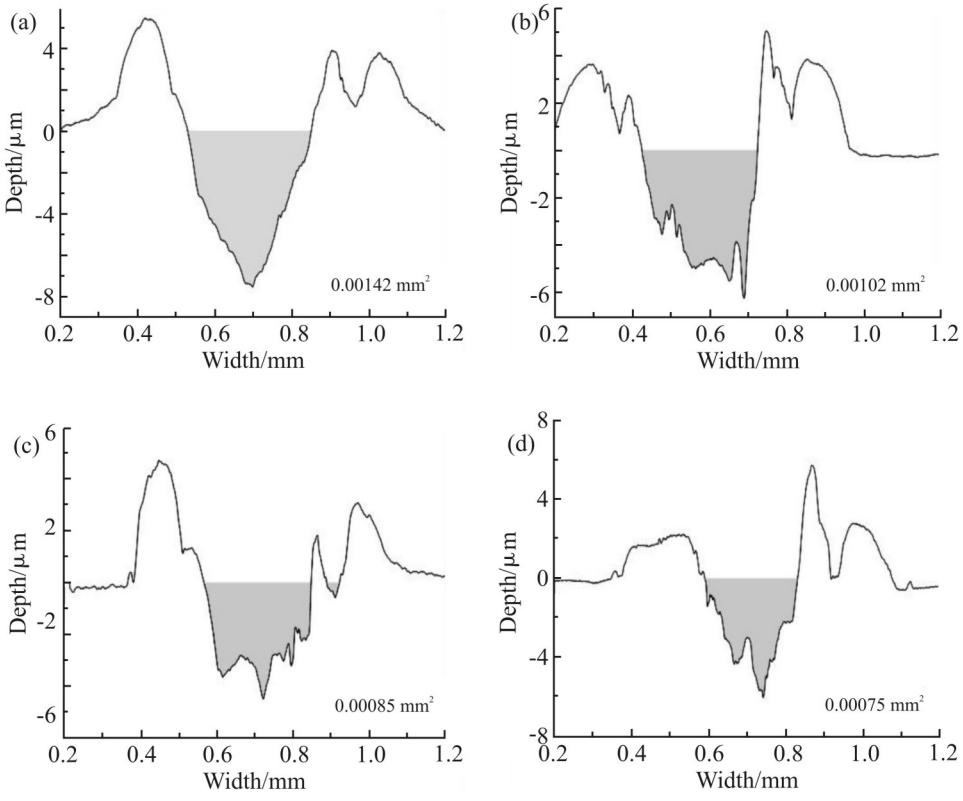



**Fig. 9　Cross-section profiles of the wear tracks formed on the PI, BF/PI, KBF/PI and GBF/PI composites ((a): pure PI; (b): BF/PI; (c): KBF/PI; (d): GBF/PI)**

**2.4.1** 摩擦系数和磨损率：Fig.8为纯PI，BF/PI，KBF/PI和GBF/PI试样分别与GCr15磨球对磨时的摩擦系数曲线和磨损60 min后的平均摩擦系数与磨损率，Fig.9为各试样的磨痕截面曲线，Tab.2为试样磨损表面的粗糙度。与纯PI相比，BF/PI试样的摩擦系数和磨损率都有所下降，KBF/PI试样的摩擦系数与BF/PI相差不大，但磨损率更低；GBF/PI试样的摩擦系数和磨损率均最低，其中平均摩擦系数为0.617，磨损率为$5.22\times10^{-6}$ $mm^3/(N\cdot m)$，较PI树脂试样分别低约11.4%和47.2%，较BF/PI试样分别低约7.7%和27.0%，较KBF/PI试样分别低约8.4%和12.0%。由Fig.8(a)中的摩擦系数曲线还可以看出，PI和BF/PI试样的摩擦系数在磨损开始后迅速升高，此后保持稳定；KBF/PI和GBF/PI试样在磨损前期摩擦系数的变化规律与PI和BF/PI较为相似，但磨损时间约35~40 min后摩擦系数逐渐降低。

Fig.9和Tab.2中的分析结果表明，PI试样的磨痕深度、磨损横截面积和粗糙度都较高，KBF/PI和GBF/PI试样的磨损横截面积和表面粗糙度均低于BF/PI试样，且GBF/PI试样的磨损横截面积最小。

**2.4.2** 磨损形貌和磨损机理：Fig.10为PI，BF/PI，KBF/PI和GBF/PI试样与GCr15球对磨60 min后的

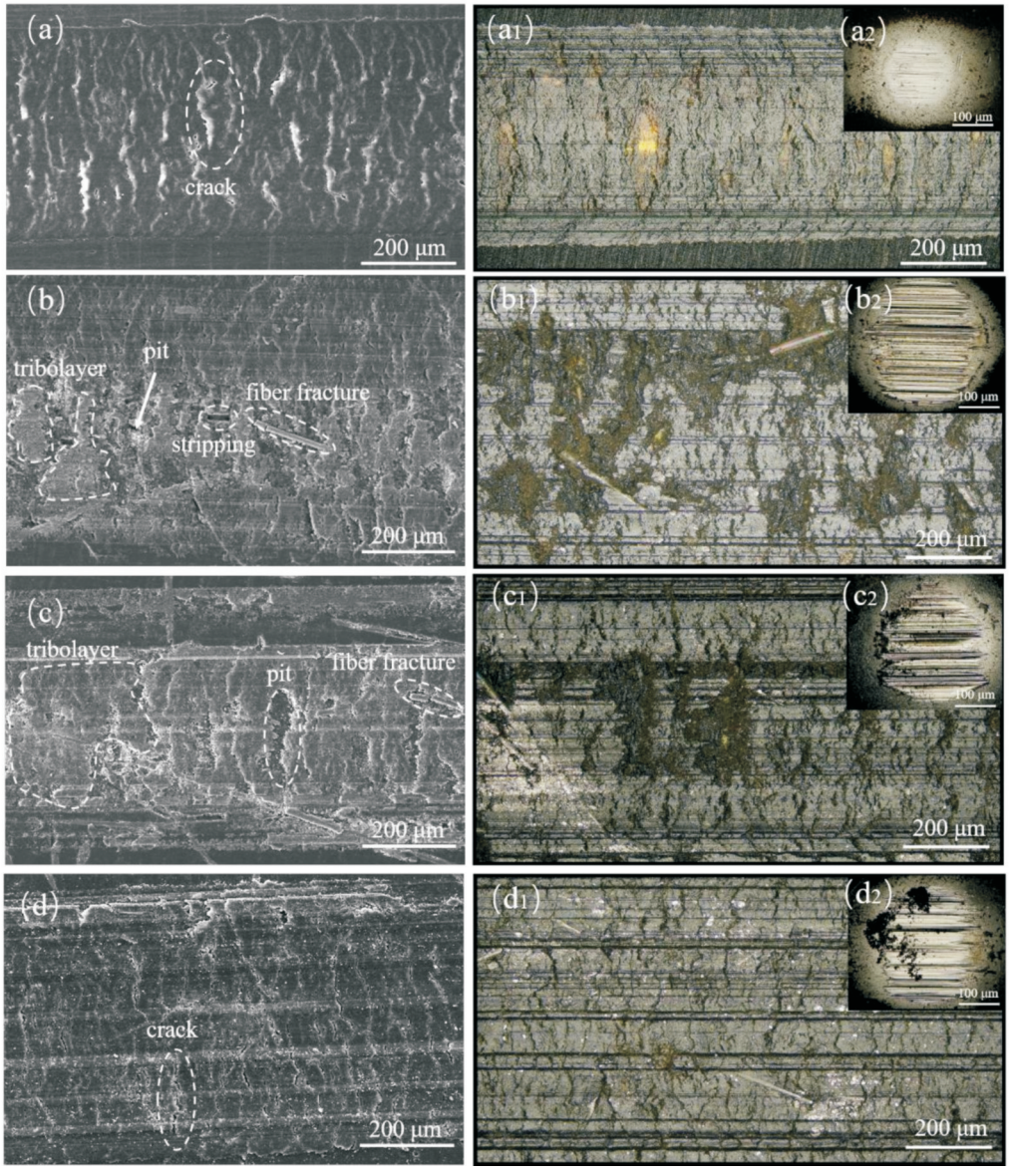



**Fig. 10 Wear surface morphology of PI, BF/PI, KBF/PI and GBF/PI composites and their GCr15 counterparts ((a), ($a_2$): pure PI; (b), ($b_1$): BF/PI; (c), ($c_1$): KBF/PI; (d), ($d_1$): GBF/PI)**

**Tab. 2　Surface roughness of the wear tracks of the PI, BF/PI, KBF/PI and GBF/PI composites**

| Sample | Roughness/μm | | |
|---|---|---|---|
| | $R_a$ | $R_q$ | $R_z$ |
| PI | 1.363 | 2.387 | 12.992 |
| BF/PI | 1.029 | 1.963 | 13.688 |
| KBF/PI | 0.786 | 1.596 | 12.220 |
| GBF/PI | 0.836 | 1.547 | 11.725 |

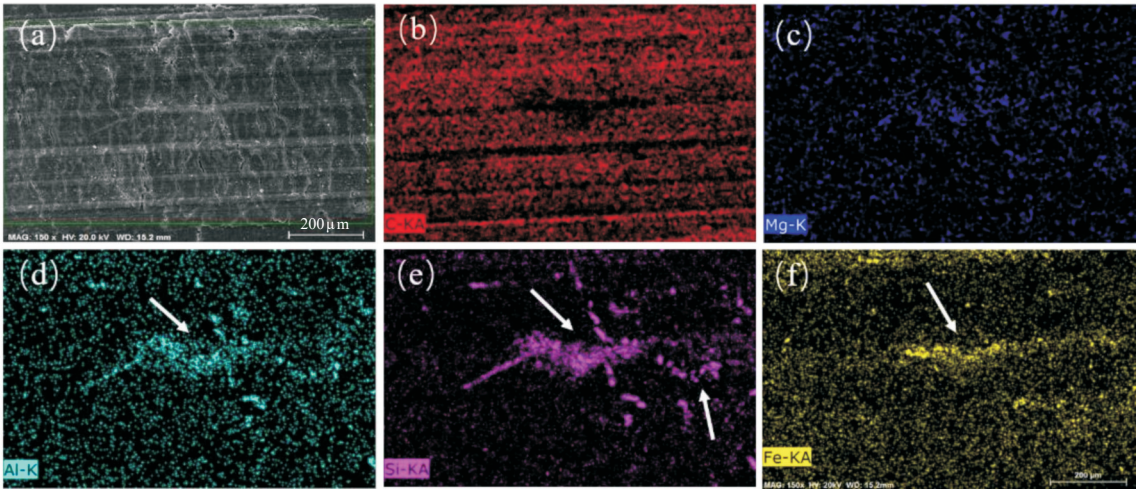



**Fig. 11　EDS analysis mappings of the wear surfaces of the GBF/PI composite ((a): SEM image of the detected area; (b), (c), (d), (e), (f): distribution of C, Mg, Al, Si and Fe elements, respectively)**

磨损面形貌。PI试样的磨痕较深且有大量的鱼鳞状横向裂纹，磨损面两侧分布有大量细小划痕，中间区域的划痕则明显更少且更为细小；与PI对磨的GCr15球缺呈椭圆形，磨损面上形成了较多的细小划痕，并且球缺周围分布有大量磨屑。

与PI试样相比，BF/PI，KBF/PI和GBF/PI的磨痕更宽但深度更浅，磨损面上形成有较为粗大的犁痕；与其对磨的GCr15球缺更大且呈近似圆形，表面可见粗大的锯齿状犁痕。由Fig.10(b)和Fig.10($b_1$)可见，BF/PI试样的磨损面上存在大量脱落区和明显犁沟，脱落区和犁沟中填充有颗粒状磨屑，且可见较多的横向裂纹，另有部分纤维呈现半裸露或是磨断状态，甚至出现纤维脱出留下的凹坑，导致磨损表面形貌较粗糙，说明BF/PI试样在摩擦磨损过程中发生了较为严重的磨粒磨损，并且对其GCr15配副也造成了相当严重的磨损。Fig.10(c)和Fig.10($c_1$)中的磨损形貌表明，KBF/PI试样的磨损面上脱落区和磨屑较BF/PI试样有明显的减少，未出现纤维的脱出情况，半脱落状态的纤维减少，与KBF/PI对磨的GCr15球球缺也略小于与KBF/PI对磨的GCr15球球缺，但划痕更粗大。GBF/PI试样的磨损面较光滑致密，纤维与PI基体有着良好的结合状态，脱落区和磨屑进一步减少，纤维牢牢嵌入基体中，磨损面基本没有明显的纤维脱落，如Fig.10(d)和Fig.10($d_1$)所示。

Fig.11为GBF/PI试样磨损表面主要元素的EDS成分分布。Fig.11(d)和Fig.11(e)可以看出，Al和Si的富集主要为破碎的玄武岩纤维嵌入磨损面所致(玄武岩纤维的主要成分为$SiO_2$，$Al_2O_3$，CaO，MgO，$Fe_2O_3$，$TiO_2$等)，GBF/PI试样在磨损后纤维被研磨成了碎段或是细小的颗粒，部分碎段移位其他区域，颗粒则集中在原纤维附近。Fe主要来源于GCr15配副，虽然BF中含有一定含量的Fe，但并未出现与Al和Si相似的影像，颜色较深的区域与纤维粉末区重合，表明纤维的存在加剧了GCr15配副的磨损。

分析认为，由于GCr15球的硬度和强度远高于树脂基体，在摩擦载荷法向应力作用下会较深的吃

入PI树脂的磨损表面并导致塑性变形，在相对滑动过程中对PI基体产生犁削作用，导致犁削磨损。磨损面在往复交变应力作用下最终会演化为疲劳开裂和剥落，产生疲劳磨损；Fig.10($a_1$)中磨损面上大量的鱼鳞状横向裂纹即为疲劳磨损所致。部分剥落的磨损产物(包括PI基体和GCr15球的磨损产物)会参与到磨损过程，并逐渐被研磨为细小的磨屑，这些磨屑在磨损过程中会对磨损面造成一定程度的磨粒磨损，PI磨损面两侧和GCr15球磨损面上的划痕主要就是由磨粒磨损所致。此外，在不断往复磨损过程中，摩擦热作用会导致磨损面温度升高，导致PI磨损面软化并造成一定程度的黏着磨损。因此，PI树脂与GCr15球对磨时的摩擦磨损机制可以归结为犁削磨损、疲劳磨损、粘着磨损和轻微的磨粒磨损。

对于BF/PI，KBF/PI和GBF/PI复合材料试样，添加BF或改性BF后复合材料内部形成的互锁结构对PI基体具有钉扎和微凸承载结构强化作用，能够在与GCr15球的接触中承载部分载荷，减少磨损面的吃入深度，从而减轻对基体材料的犁削作用，降低磨损率[15]；这是BF/PI，KBF/PI和GBF/PI复合材料试样磨损率明显低于PI的主要原因之一。但复合材料会在交变摩擦应力作用下产生疲劳开裂甚至剥落，由此产生疲劳磨损。磨损剥落的组织会被反复研磨形成磨屑，部分磨屑被排出磨损面或黏附于磨痕四周，部分磨屑则参与到磨损过程，成为摩擦界面的第三体粒子，并与环境反应形成摩擦转移层。Kumar等[16]认为摩擦层能够通过自身的磨损或黏附来减轻材料的进一步磨损，同时还会承受金属配对物的负载或磨损效应，因此摩擦层的形成能在一定程度上保护聚合物表面，提高材料耐磨性能。其中，BF在摩擦过程中断裂破碎所产生的硬质$Al_2O_3$，$SiO_2$和$Fe_2O_3$颗粒在配对金属滑动的影响下倾向于嵌入磨损面，产生塑性变形并与磨屑重叠，导致加工硬化并在连续的滑动循环期间引发开裂，对磨损面(包括GCr15配副的磨损面)造成较严重的磨粒磨损；Fig.10(b~d)和Fig.10($b_1$~$d_1$)中试样的磨损面上形成的大面积凹坑、横向裂纹和犁痕就与疲劳磨损和磨粒磨损密切相关。对于BF/PI复合材料，由于纤维与基体之间的界面结合力较差，更容易导致摩擦层的破坏，造成磨损面较大损伤。研究表明，在BF形成稳定的摩擦层期间，纤维与PI之间较差的界面结合可能导致纤维去除，粘着磨损则进一步加剧了纤维的剥落[17,18]。因此BF/PI试样与GCr15对磨时的磨损机制主要为疲劳磨损、磨粒磨损和粘着磨损。对于KBF/PI和GBF/PI试样，由于BF与PI基体的界面结合强度显著提高，对减轻材料的粘着磨损和磨粒起到了非常积极的效果；特别是GO的片层组织结构特征还能起到有效的减摩润滑作用，促进高质量摩擦层的生成，减轻了BF的脱出和基体的损伤，进一步降低材料的摩擦系数和磨损率[10,19]。Fig.8(a)中KBF/PI和GBF/PI试样的摩擦系数在摩擦开始35~40 min后逐渐降低并趋于稳定，应该与致密摩擦层的形成密切相关。因此，GBF/PI和KBF/PI试样与GCr15对磨时的磨损机制主要为疲劳磨损、磨粒磨损和粘着磨损，但KBF/PI试样的疲劳磨损和磨粒磨损更为轻微，GBF/PI复合材料则主要为磨粒磨损和疲劳磨损。

## 3 结论

通过静电自组装法制备了氧化石墨烯(GO)改性的玄武岩纤维(GBF)，并采用热模压烧结方法制备了GBF/PI复合材料，研究了复合材料的力学性能、热稳定性和摩擦磨损性能。结果表明，GO改性能够明显改善BF在PI树脂中的分散性，增加BF与PI的界面结合强度，进而提高复合材料的硬度、压缩强度、弯曲强度和热稳定性。摩擦磨损过程中，GO的引入能够促进复合材料的磨损表面形成均匀致密的摩擦层，改变复合材料的摩擦磨损机制并减轻摩擦损伤，提高其摩擦磨损性能。本文引入GO改善BF在聚酰亚胺基体中的界面结合状态，有助于优化复合材料性能，能够为开发高性能聚酰亚胺树脂基复合摩擦材料提供参考。

**参考文献：**

[1] 王姗, 姜帅, 韩旭辉, 等. 高性能聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究进展[J]. 功能高分子学报, 2021, 34(6): 570-585.

Wang S, Jiang S, Han X H, *et al.* Research progress on high-performance polyimide resins and their composites [J]. Journal of Functional Polymers, 2021, 34(6): 570-585.

[2] Zheng L, Zhang K, Liu L, *et al.* Biomimetic architectured Kevlar/polyimide composites with ultra-light, superior anti-compressive and flame- retardant properties[J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 230: 109485.

[3] 刘福华, 明白, 李轩, 等. 聚酰亚胺及其复合材料的摩擦学改性研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2023, 41(6): 1033-1040.
Liu F H, Ming B, Li X, *et al.* Research progress on tribological modification of polyimide and its composites [J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2023, 41(6): 1033-1040.

[4] Jamshaid H, Mishra R. A green material from rock: basalt fiber-a review[J]. The Journal of the Textile Institute, 2016, 107: 923-937.

[5] Balaji K V, Shirvanimoghaddam K, Rajan G S, *et al.* Surface treatment of Basalt fiber for use in automotive composites[J]. Materials Today Chemistry, 2020, 17: 100334.

[6] Vinay S S, Sanjay M R, Siengchin S, *et al*. Basalt fiber reinforced polymer composites filled with nano fillers: a short review[J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 52: 2460-2466.

[7] Zhou S, Gao J, Wang J, *et al.* Polydopamine-coupling of carbon nanotubes onto microscaled basalt fiber to enhancing mechanical, thermal and tribological properties of composite materials[J]. Materials Research Express, 2019, 6: 0850g6.

[8] 邢瑞光, 庄晓旭, 王博, 等. 功能化氧化石墨烯/聚酰亚胺复合材料的制备与性能[J]. 新型炭材料, 2020, 35(6): 769-775.
Xing R G, Zhuang X X, Wang B, *et al*. Preparation and dielectric and mechanical properties of fluorine- functionalized graphene oxide /polyimide nanocomposites[J]. New Carbon Materials, 2020, 35(6): 769-775.

[9] Fu J, Zhang M, Jin L, *et al*. Enhancing interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy composites via layer-by-layer self assembly GO/$SiO_2$ multilayers films on carbon fibers surface[J]. Applied Surface Science, 2019, 470: 543-554.

[10] Wang J, Zhou S, Huang J, *et al*. Interfacial modification of basalt fiber filling composites with graphene oxide and polydopamine for enhanced mechanical and tribological properties[J]. RSC Advances, 2018, 8: 12222-12231.

[11] 许星, 张金才, 王宝凤, 等. 玄武岩纤维表面改性的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(2): 575-586.
Xu X, Zhang J C, Wang B F, *et al.* Research progress on surface modification of basalt fiber [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2023, 42(2): 575-586.

[12] 胡超, 徐静, 余家欣, 等. 氧化石墨烯/聚酰亚胺复合材料摩擦学行为及机理研究[J]. 摩擦学学报, 2020, 40(1): 12-20.
Hu C, Xu J, Yu J X, *et al*. Tribological performance and mechanism of graphene oxide/polyimide [J]. Tribology, 2020, 40 (1): 12-20.

[13] Rong Y, Zhao P, Shen T, *et al.* Mechanical and tribological properties of basalt fiber fabric reinforced polyamide 6 composite laminates with interfacial enhancement by electrostatic self- assembly of graphene oxide[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 27: 7795-7806.

[14] 毕一凡, 程宝发, 朱祥东. 聚酰胺6/氧化石墨烯改性碳纤维复合材料机械性能与导热性能研究[J]. 复合材料科学与工程, 2023 (3): 34-38.
Bi Y F, Cheng B F, Zhu X D. Mechanical properties and thermal conductivity of polyamide 6/graphene oxide modified carbon fiber composites[J]. Composites Science and Engineering, 2023 (3): 34-38.

[15] Huang Y, Cai M, He C, *et al*. Basalt fiber as a skeleton to enhance the multi- conditional tribological properties of epoxy coating[J]. Tribology International, 2023, 183: 108390.

[16] Kumar R, Malaval B, Antonov M, *et al.* Performance of polyimide and PTFE based composites under sliding, erosive

and high stress abrasive conditions[J]. Tribology International, 2020, 147: 106282.

[17] Zhao G, Hussainova I, Antonov M, *et al.* Effect of temperature on sliding and erosive wear of fiber reinforced polyimide hybrids [J]. Tribology International, 2015, 82: 525-533.

[18] Neis P D, Ferreira N F, Fekete G, *et al*. Towards a better understanding of the structures existing on the surface of brake pads[J]. Tribology International, 2017, 105: 135-147.

[19] Mittal G, Lee S W, Rhee K Y. Reduced graphene oxide coating on basalt fabric using electrophoretic deposition and its role in the mechanical and tribological performance of epoxy/basalt fiber composites[J]. Nanotechnology Reviews, 2021, 10: 1383-1394.

# Preparation and Tribological Performance of Graphene Oxide Modified Basalt Fiber/Polyimide Composites

Xuan Li[1], Dedong Zhou[1], Yu He[1], Lijing Zhang[2], Wei Lü[1], Xuyi Zhang[1], YuanpengYang[1], Zhizhang Liu[1]

(*1. College of Mechanical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China; 2. China United Northwest Institute for Engineering Design and Research Corporation, Xi'an 710065, China*)

**ABSTRACT:** By electrostatic self-assembly method, graphene oxide (GO) was adhered to the surface of basalt fibers grafted with silane coupling agent KH550, followed by the fabrication of GO-modified basalt fiber/polyimide composite material (GBF/PI) by hot compression molding process. The mechanical and frictional-wear properties of polyimide (PI), basalt fiber/polyimide (BF/PI), KH550-modified basalt fiber/polyimide (KBF/PI), and GBF/PI composite materials were comparative investigated. The results indicate that the Vickers hardness, compressive strength, and flexural strength of the GBF/PI composite are 66.5 HV, 275.9 MPa, and 169.8 MPa, respectively. These values reveal enhancements of approximately 29.2%, 45.8%, and 47.1% compared to the PI specimens, 21.9%, 27.0% and 28.1% compared to the BF/PI specimens, and 6.9%, 20.2% and 10.2% compared to the KBF/PI specimens, respectively. In comparison with the PI, BF/PI and KBF/PI specimens, the GBF/PI composites have superior thermal stability, in which the onset decomposition temperature and mass residual rate of GBF/PI are 398.4 ℃ and 57.70%, respectively, which are significantly higher than those of the PI resins at 387.5 ℃ and 49.36%. Frictional-wear test results indicate that after 60 min of sliding against GCr15, the average friction coefficient of GBF/PI is 0.617, and the wear rate is $5.22\times10^{-6}$ mm$^3$/(N·m). These values are approximately 11.4% and 47.2% lower than those of the PI specimens, 7.7% and 27.0% lower than the BF/PI specimens, and 8.4% and 12.0% lower than the KBF/PI specimens. The introduction of GO facilitated the formation of dense and uniform friction layer, mitigating frictional damage to the PI-based composites and enhancing their anti-wear performance.

**Keywords:** polyimide; basalt fiber; graphene oxide; surface modification; frictional wear