

精细化工®

FINE CHEMICALS

- ✔ 入选中国科技期刊卓越行动计划
- ✔ EI、CSCD、中文核心、北大核心等权威数据库收录
- ✔ 国内精细化工行业创刊最早的权威期刊
- ✔ 中国化工学会精细化工专业委员会会刊

知网首发

稿件一经录用，中国知网可查询，并由编辑部与知网共同出具网络首发证书。

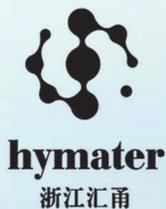
报道范围

涵盖当代中国精细化工科学与工业的众多新兴领域。如：功能材料、能源化工、生物工程、中药现代化技术、环境保护、食品化学品、油田化学品、表面活性剂、医药与日化原料等。



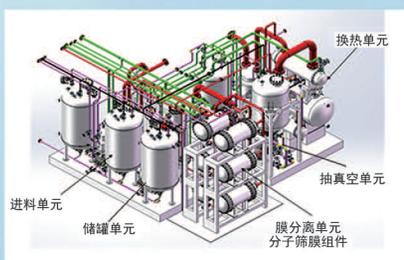
扫描二维码关注我们

《精细化工®》编辑部



浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

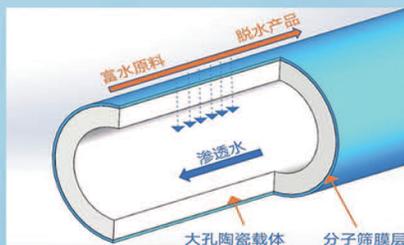


国家自然科学基金二等奖 成果转化

I ChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



固定电话：0574-87648996

电话：13396592011

网址：www.hymater.com

地址：浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

改性石墨烯纳米带/双马来酰亚胺 复合材料的摩擦学性能

沈连根¹, 石磊², 韩相鹏³, 史炳瑞³, 张佳豪³, 刘超^{4,5*}

(1. 浙江禾欣新材料有限公司, 浙江 嘉兴 314000; 2. 浙江禾欣科技有限公司, 浙江 嘉兴 314003;
3. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 4. 陕西科技大学 陕西省轻化工助剂化学与技术
协同创新中心, 陕西 西安 710072; 5. 陕西科技大学 西安市绿色化学品与功能材料重点实验室, 陕西
西安 710072)

摘要: 为了改善石墨烯与双马来酰亚胺 (BMI) 树脂的相容性, 并使其在摩擦过程中快速形成高质量自润滑转移膜, 用超支化聚硅氧烷 (HBPSi) 和 Ni 纳米粒子共同改性石墨烯纳米带 (GNRs), 制备了 HBPSi/Ni/GNRs 复合粒子, 将其引入到 BMI 树脂中制备出 HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料。采用 FTIR、SEM、TEM、摩擦磨损试验机及分子动力学模拟对复合粒子的结构、形貌及添加量和复合材料的摩擦学性能的影响进行了考察, 并探究了其摩擦磨损机理。结果表明, HBPSi 和 Ni 纳米粒子成功负载到 GNRs 表面上。与 GNRs 相比, HBPSi/Ni/GNRs 复合粒子能够显著提升 BMI 复合材料的摩擦学性能。当 HBPSi/Ni/GNRs 复合粒子添加量 (质量分数) 为 0.6% 时, HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料的摩擦系数和体积磨损率均降至最低, 分别为 0.18 和 $1.9 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。HBPSi/Ni/GNRs 复合粒子与 BMI 树脂强的界面作用是导致其复合材料抗剪切能力提升的关键。

关键词: 石墨烯纳米带; Ni 纳米粒子; 超支化聚硅氧烷; 摩擦学; 分子动力学模拟; 功能材料

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 03-0630-10

Tribological properties of modified graphene anoribbon/ bismaleimide composites

SHEN Liangen¹, SHI Lei², HAN Xiangpeng³, SHI Bingrui³, ZHANG Jiahao³, LIU Chao^{4,5*}

(1. Zhejiang Hexin New Material Co., Ltd., Jiaying 314000, Zhejiang, China; 2. Zhejiang Hexin Science and Technology Co., Ltd., Jiaying 314003, Zhejiang, China; 3. College of Chemistry & Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 4. Shaanxi Collaborative Innovation Center of Industrial Auxiliary Chemistry & Technology, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710072, Shaanxi, China; 5. Xi'an Key Laboratory of Green Chemicals and Functional Materials, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710072, Shaanxi, China)

Abstract: In order to improve the compatibility of graphene with bismaleimide (BMI) resin and enable it to rapidly form high-quality self-lubricating transfer films during friction. HBPSi/Ni/GNRs/BMI composites were synthesized by combination of BMI resin with HBPSi/Ni/GNRs composite particles, which were obtained from modification of graphene nanoribbons (GNRs) by hyperbranched polysiloxane (HBPSi) and Ni nanoparticles. The influence of structure, morphology and addition amount of the composite particles on the tribological properties of the composites were analyzed by FTIR, SEM, TEM, tribological wear testing machine and molecular dynamics simulation, with further evaluation on their friction and wear mechanism. The results showed that HBPSi and Ni nanoparticles were successfully loaded onto the surface of GNRs,

收稿日期: 2023-04-12; 定用日期: 2023-07-03; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230299

基金项目: 中国博士后科学基金资助项目 (2021M692861); 陕西省教育厅科研计划项目 (21JY004); 轻化工助剂化学与技术教育部重点实验室项目 (KFKT2022-14); 陕西省轻化工助剂化学与技术协同创新中心开放课题 (KFKT2022-14)

作者简介: 沈连根 (1966—), 男, 工程师, E-mail: shenliangen@hexin-pulleather.com。联系人: 刘超 (1988—), 男, 副教授, E-mail: lc1010158@163.com。

while HBPSi/Ni/GNRs composite particles significantly improved the tribological properties of BMI composites compared with GNRs. When addition amount (mass fraction) was 0.6%, the friction coefficients and volume wear rate of the HBPSi/Ni/GNRs/BMI composites reached the lowest values of 0.18 and $1.9 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, respectively. The strong interfacial interaction between HBPSi/Ni/GNRs composite particles and BMI resin was the key to enhance the shear resistance of its composites.

Key words: graphene nanoribbons; Ni nanoparticles; hyperbranched polysiloxane; tribology; molecular dynamics simulation; functional materials

双马来酰亚胺 (BMI) 树脂具有优异的机械强度和耐高温性能, 已广泛应用于机械制件、汽车制造和航空航天等领域^[1-2]。但由于 BMI 树脂存在脆性大、摩擦系数高、耐磨性差等缺点, 极大地限制了其在摩擦领域的应用需求^[3]。研究者们发现, 向树脂基体中引入一系列新材料 (如碳基材料、纳米粒子、超支化聚合物和纤维等) 作为润滑填料/增强相可有效降低其摩擦系数和提高其耐磨性^[4-7]。

石墨烯纳米带 (GNRs) 是宽度仅有几纳米到几十纳米的石墨烯, 其不但继承了石墨烯诸多优异的性能, 而且具备可调控带隙、自旋极化边界态等石墨烯所不具有的物化特性^[8]。目前, GNRs 的制备方法主要分为“自上而下”和“自下而上”两大类^[9]。“自上而下”法通常是碳纳米管/石墨烯为原料, 通过物理/化学的方式进行切割, 从而制得 GNRs; 而“自下而上”法是将含有碳元素的物质作为前驱体, 制得 GNRs。例如: KOSYNKIN 等^[10]通过加入高锰酸钾和浓硫酸将碳纳米管沿纵向剪开形成石墨烯纳米带, 制备了宽度 < 100 nm 的氧化石墨烯纳米带。而 GNRs 因其优异的增强性能和自润滑性能, 常被用作润滑填料引入到聚合物基体中, 能够显著提升其复合材料的摩擦学性能和机械强度^[11-12]。然而, 石墨烯片层间范德华力较强, 极易发生团聚, 难以有效分散在树脂基体中, 从而不能有效发挥其优异的润滑和增强效果^[13-15]。研究发现, 将纳米粒子负载到石墨烯表面, 不仅能够防止石墨烯片层的团聚, 而且能够发挥协同润滑效应, 提升其复合材料的摩擦学性能^[16-17]。

Ni 纳米粒子不仅具有纳米材料的特性, 还具有高表面活性和独特的磁性等特征, 当用作润滑填料时, 其极易吸附在金属摩擦表面, 从而促进其自润滑转移膜的形成^[18-19]。因而, Ni 纳米粒子常被引入到润滑油或复合材料中以提升其复合润滑油/材料的抗磨性和抗极压性。但 Ni 纳米粒子本身的磁性使其在基体中会发生聚集, 从而难以充分发挥其优异的摩擦学性能。将 Ni 纳米粒子负载到石墨烯表面能够有效防止二者的叠加/聚集, 从而有效发挥二者的协同效应^[20-21]。然而, 不管是石墨烯还是 Ni

纳米粒子, 其与聚合物基体相容性均较差, 即使将二者复合依然很难有效分散在聚合物基体中, 因而难以充分发挥二者的优异摩擦学性能。超支化聚合物不仅具有良好的生物相容性, 还具有丰富的支链结构及高活性反应端基, 使其易对纳米材料进行修饰改性, 从而改善纳米材料与基体的相容性^[22-24]。GUO 等^[25]通过酯交换反应合成了一种含有伯胺、叔胺和羟基的超支化聚硅氧烷 (HBPSi), 将其接枝到氧化石墨烯表面成功制备了功能化氧化石墨烯 (HBPSi-GO)。与未改性 GO 相比, HBPSi-GO 在环氧树脂基体中具有更好的分散性。此外, 由于材料摩擦磨损影响因素多、原子尺度和宏观尺度上的摩擦差别大, 其摩擦磨损规律难以归纳总结^[26]。因此, 研制高性能聚合物基摩擦材料, 并完善、发展其摩擦机理, 已成为目前先进复合材料领域亟需解决的问题。与传统实验方法相比, 采用分子动力学模拟 (MD) 进行复合材料的界面研究具有极大的时间和经济优势。近年来, 已有研究者将 MD 应用到摩擦学的研究中^[27-30]。LIU 等^[31]采用 MD 建立了石墨烯/聚合物基体模型, 计算了复合材料的力学性能和摩擦学性能。结果表明, 石墨烯的加入使聚合物复合材料的硬度提高了 35%, 平均摩擦系数和磨损率分别降低了 35% 和 48%。

基于以上背景, 本文拟以 HBPSi 和 Ni 纳米粒子对 GNRs 进行改性, 来制备 HBPSi/Ni/GNRs 三元复合润滑填料; 接着, 将其引入到 BMI 树脂中, 考察其复合材料摩擦学性能。同时, 采用 MD 来建立填料与 BMI 组成的模拟体系, 计算润滑填料对 BMI 的增强机理及其摩擦机制, 建立模拟结果与摩擦实验结果的相关性, 完善其复合材料的摩擦磨损机理。旨在探究复合纳米粒子对树脂基复合材料摩擦学性能的影响, 并为聚合物基纳米复合摩擦材料的开发奠定理论基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

多壁碳纳米管 (MW-CNTs), 工业级, 北京德科岛金有限公司; 磷酸 (H_3PO_4), 分析纯, 广州市江顺

化工科技有限公司; 过氧化氢 (H₂O₂, 质量分数为 30%), 分析纯, 廊坊鹏彩精细化工有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 甲醇 (CH₃OH)、乙二醇 (EG)、NaOH, 分析纯, 无锡市晶科化工有限公司; 水合肼 (N₂H₄•H₂O), 分析纯, 广州市芯苑化工有限公司; γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH570), 分析纯, 西安齐岳生物科技有限公司; 二苯甲烷型双马来酰亚胺 (BDM)、二烯丙基双酚 A (DBA), 工业级, 武汉志晟科技有限公司。

KH 型高压反应釜, 西安泰康生物科技有限公司; Vertex 70 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 德国布鲁克公司; JFC-1600 离子溅射仪, 日本电子株式会社; Tecnai G2F20 型透射电子显微镜 (TEM), 美国 FEI 公司; S-4800 场发射扫描电子显微镜 (SEM), 日本日立公司; JSM-6360LV 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本电子株式会社; PT-1036PC 型万能材料试验机, 山东万辰试验机有限公司; HIT 系列复合式摆锤冲击试验机, 广州市科唯仪器有限公司; H16 型红外热成像仪, 杭州海康威视数字技术股份有限公司; MMUD-1B 型材料超高温摩擦磨损试验机, 济南恒旭试验机技术有限公司。

1.2 制备方法

1.2.1 GNRs 和 Ni/GNRs 复合粒子的制备

氧化石墨烯纳米带 (GONRs) 的制备参照文

献[32], 利用改进的 Hummers 法对多壁碳纳米管进行氧化处理得到。

将 0.1 g GONRs 和 0.3 g NiCl₂•6H₂O 加入到 50 mL 乙二醇中, 进行超声分散。之后, 加入 4 mL 水合肼与 1 g NaOH 混合均匀, 转移至 80 mL 高压反应釜中在 200 °C 下反应 12 h, 取出等待冷却。最后, 经过 8000 r/min 离心洗涤和 70 °C 真空干燥 12 h 后得到 Ni/GNRs 复合粒子。其中, GNRs 的制备方法同上, 无需添加 NiCl₂•6H₂O, 仅将乙二醇用同体积去离子水替换; Ni 纳米粒子的制备方法同上, 仅无需添加 GONRs。

1.2.2 HBPSi/Ni/GNRs 复合粒子以及复合材料的制备

首先, 取 1 g Ni/GNRs 复合粒子分散在 10 mL 去离子水和 50 mL 甲醇混合液中, 将所得混合液加入到三口烧瓶中, 随后向三口烧瓶中加入 0.2 g KH570; 接着, 在 300 r/min 搅拌速率下用 0.5 mol/L 的盐酸调节体系 pH 至 1~2; 然后, 体系在 60 °C 下回流反应 8 h; 最后, 将产物进行抽滤并用无水乙醇洗涤 3 次后, 真空 60 °C 下干燥 4 h, 得到 HBPSi/Ni/GNRs 复合粒子, 合成路线示意图如图 1 所示。HBPSi 的制备方法同上, 仅无需添加 Ni/GNRs。

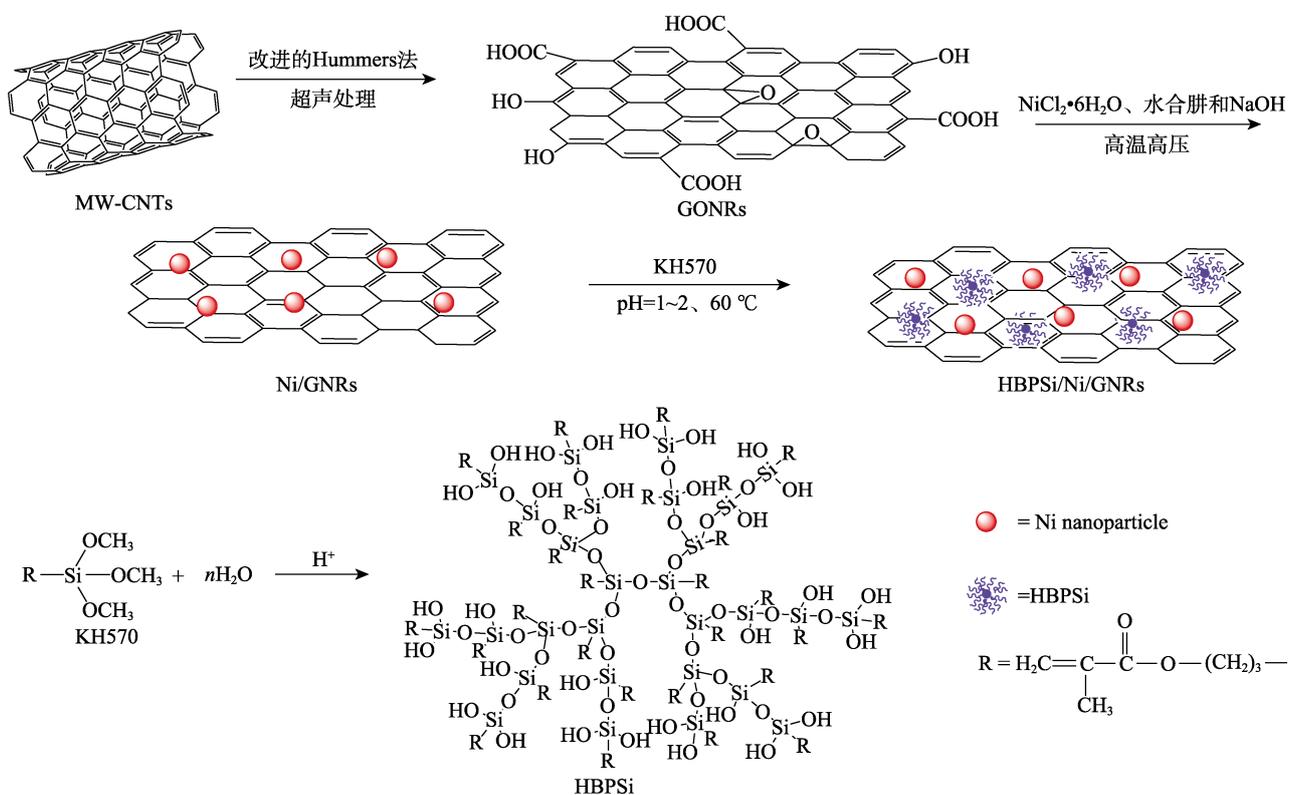


图 1 HBPSi/Ni/GNRs 复合粒子的合成路线示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthesis of HBPSi/Ni/GNRs composite particles

HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料的制备参照文献[33-34]。以填料添加量(质量分数,下同)为0.6%的 HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料的制备为例。首先,称取 0.6 g HBPSi/Ni/GNRs 置于 10 mL 丙酮中,超声约 15 min,得到 HBPSi/Ni/GNRs 的丙酮悬浮液;其次,称取 56.8 g BDM 和 42.6 g DBA 置于 500 mL 烧杯中混合,并在 130 °C 油浴锅中加热搅拌至黄色透明状熔融体;接着,将上述 HBPSi/Ni/GNRs 的丙酮悬浮液加入到黄色透明状熔融体中并搅拌均匀,得到预聚体复合物;最后,将预聚体复合物加入到预热的模具后,放置于 150 °C 真空干燥箱中,抽真空除气泡至无气泡溢出后。按照 150 °C/2 h+180 °C/2 h+220 °C/4 h 的工艺进行升温固化,最后自然冷却,即得 HBPSi/Ni/GNR 添加量为 0.6% 的 HBPSi/Ni/GNRs/双马来酰亚胺(记为 0.6% HBPSi/Ni/GNRs/BMI)复合材料。其中,BMI 树脂的制备方法同上,仅不添加填料和丙酮。不同 GNRs 和 HBPSi/Ni/GNRs 添加量制备的复合材料方法同上,具体配方见表 1。

表 1 不同 GNRs 和 HBPSi/Ni/GNRs 添加量下其 BMI 复合材料的配方

Table 1 Formulations of BMI composites with different GNRs and HBPSi/Ni/GNRs additions

原料用量	GNRs (或 HBPSi/Ni/GNRs) 添加量/%				
	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
GNRs (或 HBPSi/Ni/GNRs) 质量/g	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
BDM/g	57.0	56.9	56.8	56.7	56.6
DBA/g	42.8	42.7	42.6	42.5	42.4

1.3 结构表征与性能测试

采用傅里叶变换红外光谱仪测定样品的 FTIR 谱图,溴化钾压片法制样,波数范围 4000~400 cm^{-1} ,扫描次数设定为 64 次,分辨率 4 cm^{-1} 。采用场发射扫描电子显微镜观察试样表面形貌,测试前用离子溅射仪对试样表面进行喷金处理。采用透射电子显微镜在 200 kV 下观察样品的微观形貌。按照 GB/T 2567—2008,采用万能材料试验机,通过三点弯曲,测定样品的弯曲强度。依照 GB/T 2567—2008,将裁好的复合材料试样两端水平放置在复合式摆锤冲击试验机支撑物上进行冲击,测定样品的冲击强度。使用材料超高温摩擦磨损试验机,在干摩擦、载荷 196 N 及转速 200 r/min 的条件下对样品的摩擦学性能进行测试。采用红外热成像仪对复合材料进行测试,采用 Materials Studio 8.0 软件建立模型(图 2)并对复合材料进行分子动力学模拟^[31]。

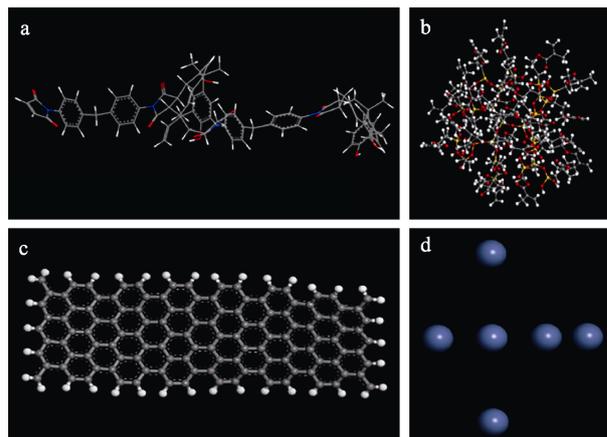


图 2 BMI (a)、HBPSi (b)、GNRs (c) 和 Ni 纳米粒子 (d) 的结构模型

Fig. 2 Structural models of BMI (a), HBPSi (b), GNRs (c) and Ni nanoparticles (d)

2 结果与讨论

2.1 HBPSi/Ni/GNRs 复合粒子的形貌及结构分析

利用 FTIR 测试了 GNRs、HBPSi、Ni 纳米粒子、Ni/GNRs 和 HBPSi/Ni/GNRs 复合粒子的化学结构,结果如图 3 所示。

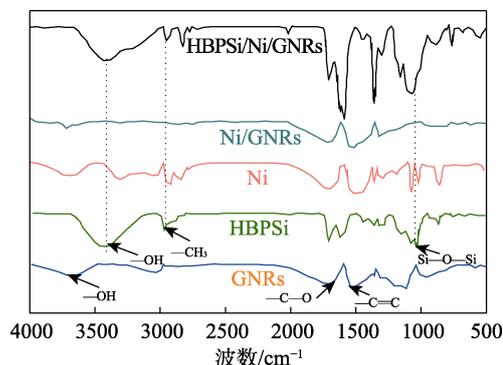
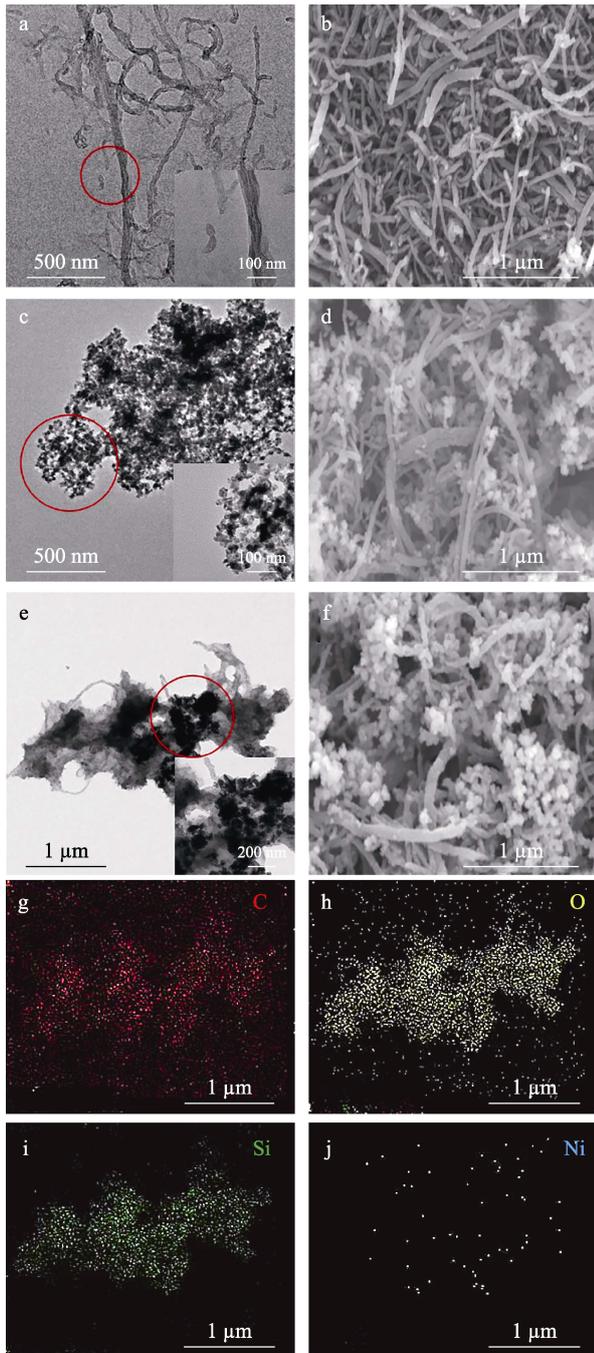


图 3 GNRs、HBPSi、Ni 纳米粒子、Ni/GNRs 和 HBPSi/Ni/GNRs 复合粒子的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of GNRs, HBPSi, Ni nanoparticles, Ni/GNRs and HBPSi/Ni/GNRs composite particles

由图 3 可知,GNRs 在 3710、1700 和 1535 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应—OH、C—O、C=C 的伸缩振动。Ni/GNRs 与 GNRs 的 FTIR 谱图相似。HBPSi 在 2900 和 1100 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应—CH₃、Si—O—Si 的伸缩振动^[35]。HBPSi/Ni/GNRs 既存在—CH₃、Si—O—Si 的伸缩振动特征峰,又存在—OH、C—O、C=C 的伸缩振动特征峰,说明 HBPSi 已成功包覆到 Ni/GNRs 表面。

采用 TEM、SEM 对 GNRs、Ni 纳米粒子、HBPSi/Ni/GNRs 的形貌进行表征,结果如图 4 所示。



a, b—GNRs; c, d—Ni/GNRs; e, f—HBPSi/Ni/GNRs

图 4 GNRs、Ni 纳米粒子、HBPSi/Ni/GNRs 的 TEM (a、c、e) 及 SEM (b、d、f) 图; HBPSi/Ni/GNRs 的 Mapping 图 (g~j)

Fig. 4 TEM (a, c, e) and SEM (b, d, f) images of GNRs, Ni/GNRs and HBPSi/Ni/GNRs; Mapping images of HBPSi/Ni/GNRs (g~j)

由图 4a 可以看出,碳纳米管成功被剥离切割成石墨烯纳米带^[32]。由图 4c 可以看出, Ni 纳米粒子的粒径大小约为 30 nm, 由于 Ni 纳米粒子本身带有磁性, 会相互吸引存在团聚现象。由图 4e 可以看出, GNRs 表面成功负载上了 Ni 纳米粒子, 并且 GNRs/Ni 表面包覆了 HBPSi。由图 4e 放大插图可以看出, Ni 纳米粒子很好地黏附在 GNRs 表面, 石墨烯表面

也发生了明显的褶皱。此外, 从 HBPSi/Ni/GNRs 的元素分布 (图 4g~j) 可以看出, C、O、Si 和 Ni 元素均匀分布, 进一步证实了 Ni 纳米粒子和 HBPSi 负载在 GNRs 表面。由图 4b 可以看出, 石墨烯纳米带以纵横交错的形式堆叠在一起, 表面光滑, 而 Ni/GNRs 表面粗糙 (图 4d), 说明 Ni 成功负载在 GNRs。此外 HBPSi/Ni/GNRs 的表面比 Ni/GNRs 更粗糙, 这也能说明 HBPSi 成功包覆在 Ni/GNRs 表面 (图 4f)。

2.2 复合材料的力学性能分析

复合材料的抗变形和抗弯曲损伤能力在应用过程中非常重要, 并且材料的力学性能也与材料的摩擦学性能密切相关。基于此, 考察了 GNRs 和 HBPSi/Ni/GNRs 复合粒子添加量对 BMI 复合材料弯曲强度和冲击强度的影响, 结果如图 5 所示。

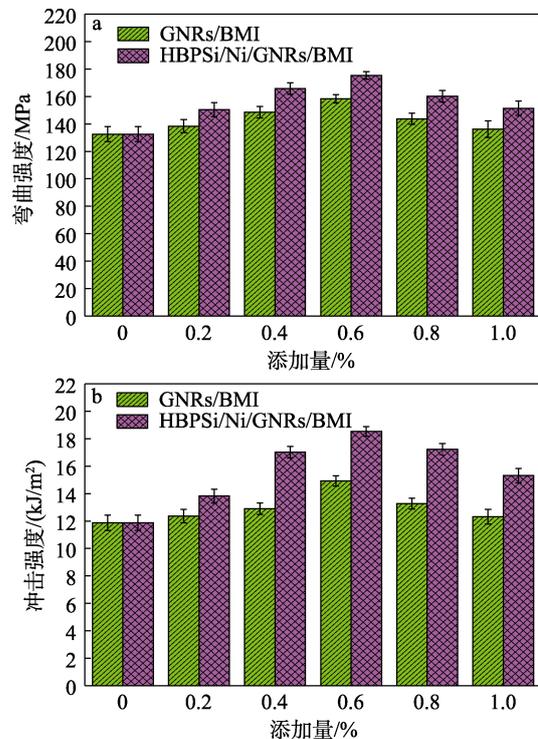


图 5 GNRs 和 HBPSi/Ni/GNRs 添加量对其 BMI 复合材料弯曲强度 (a) 和冲击强度 (b) 的影响

Fig. 5 Effects of addition amount of GNRs and HBPSi/Ni/GNRs on flexural strength (a) and impact strength (b) of BMI composites

由图 5a 和图 5b 可以看出, 在几乎所有添加量下, HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料的弯曲强度和冲击强度都高于 GNRs/BMI 复合材料。随着添加量的增大, GNRs/BMI 和 HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料的弯曲强度均呈现先升高再降低的趋势。当 GNRs 和 HBPSi/Ni/GNRs 添加量为 0.6% 时, GNRs/BMI 复合材料的弯曲强度和冲击强度均达到最大, 分别为 158.23 MPa 和 14.92 kJ/m²。HBPSi/Ni/GNRs/BMI

复合材料在 HBPSi/Ni/GNRs 添加量为 0.6% 时的弯曲强度和冲击强度也达到最大, 分别为 178.35 MPa 和 18.53 kJ/m², 比 BMI 树脂 (弯曲强度和冲击强度分别为 132.55 MPa 和 11.87 kJ/m²) 分别提高了 34.6% 和 56.1%。这主要归因于以下三方面: 一是 GNRs 本身具有很高的冲击强度和韧性, 不会轻易折断, 可看作是复合材料的“骨架”; 二是 Ni 纳米材料的负载可以分散应力; 三是 HBPSi 与 BMI 形成物理缠绕, 并通过 HBPSi 结构上的 C=C 可以与 BMI 的 C=C 发生反应, 提高与 BMI 基体的界面结合性, 且其包覆到 Ni 纳米颗粒表面, 减弱 Ni 纳米颗粒带来的磁性, 防止其在 BMI 基体中的聚沉, 提高复合粒子的在基体中的有机相容性和分散性。在外力冲击下, HBPSi/Ni/GNRs 可吸收冲击所产生的能量, 有效地承载应力。然而, 当填料添加量 > 0.6% 后, GNRs/BMI 和 HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料的弯曲强度均出现下降趋势。这主要是由于过多的 GNRs 和 HBPSi/Ni/GNRs 会在 BMI 基体中形成聚集体, 造成两相界面处出现大量缺陷, 破坏基体的连续性, 导致其力学性能下降, 但仍高于纯 BMI 的弯曲强度。

为了进一步研究复合材料的断裂机理, 对 BMI 树脂及其复合材料的断口特征进行了 SEM 测试, 结果见图 6。

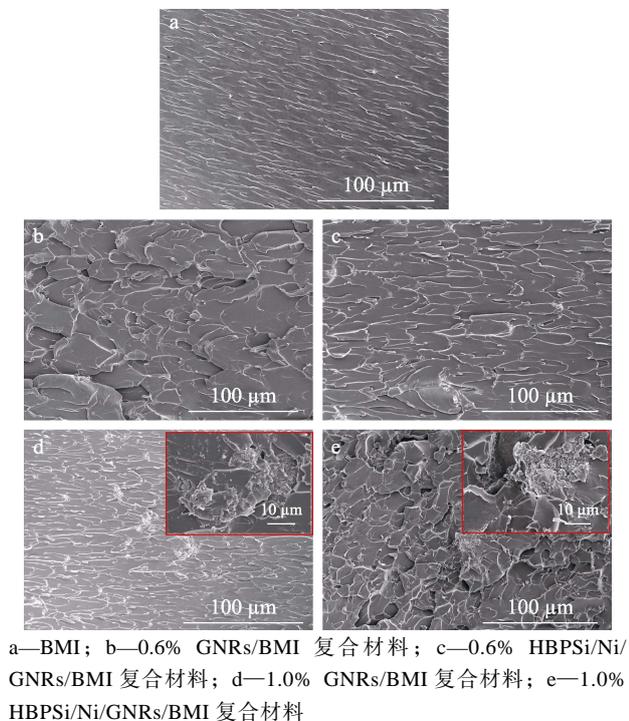


图 6 复合材料的断面 SEM 图

Fig. 6 Cross-section SEM images of composites

由图 6a 可以看出, BMI 树脂的断面裂纹扩展区域较为光滑, 裂纹呈河流状分布, 断裂机理主要以脆性断裂为主, 说明 BMI 树脂抵御外力变形的能力

较差。由图 6b 可以看出, GNRs 的加入使其对应 BMI 复合材料断面变得较为粗糙, 裂纹走势不再呈河流状分布。值得注意的是, 相同添加量 HBPSi/Ni/GNRs 的加入使其对应的复合材料出现更多的韧窝且其具有更小的尺寸, 这是韧性断裂的典型特征。出现这一现象的原因主要是复合材料受到外力冲击, 断裂时产生裂纹, 裂纹扩展时受到 HBPSi/Ni/GNRs 复合粒子阻碍, 方向发生偏移, 应力传递到 HBPSi/Ni/GNRs 复合粒子时大量的能量被吸收, 形成大量韧窝, 并且韧窝分布更密集 (图 6c)。这说明复合材料的韧性得到进一步提高。

由图 6d 可以看出, 1.0% GNRs/BMI 复合材料的断面出现了少量的粒子团聚体, 这可能是由于 GNRs 表面不含活性官能团, 极易发生团聚, 添加量过大导致其在 BMI 基体中难以均匀分散, 容易在材料中产生孔洞缺陷, 导致力学性能下降。由图 6e 可以看出, 1.0% HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料断面比 1.0% GNRs/BMI 复合材料断面的粒子团聚体显著减少, 说明 HBPSi 和 Ni 纳米粒子共同改性能够有效提高 GNRs 在 BMI 基体中的分散性。

2.3 复合材料的摩擦学性能分析

图 7a 为 GNRs 和 HBPSi/Ni/GNRs 添加量对其复合材料摩擦系数的影响。

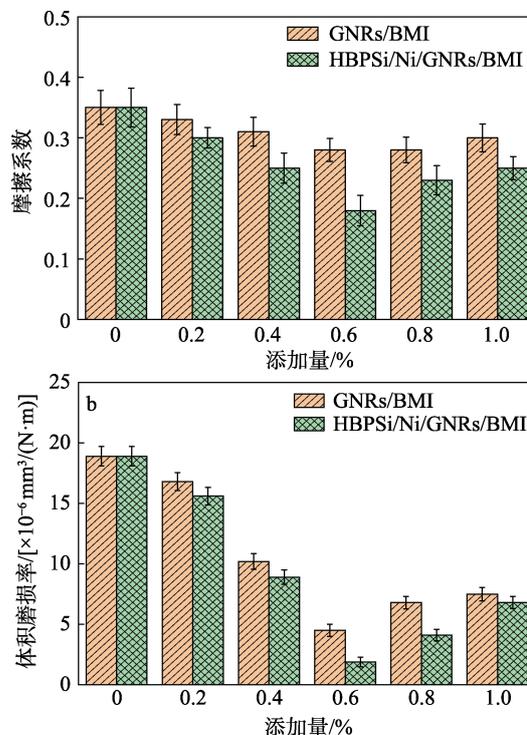


图 7 GNRs 和 HBPSi/Ni/GNRs 添加量对其 BMI 复合材料摩擦系数 (a) 和体积磨损率 (b) 的影响

Fig. 7 Effects of GNRs and HBPSi/Ni/GNRs addition amount on friction coefficient (a) and volume wear rate (b) of BMI composites

由图 7a 可以发现,随着填料添加量的增加,GNRs/BMI 和 HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料的摩擦系数均呈先降低后升高的趋势。当填料添加量为 0.6% 时,GNRs/BMI 和 HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料的摩擦系数均达到最低,分别为 0.28 和 0.18。与 BMI 树脂的摩擦系数(0.35)相比,分别降低了 20.0% 和 48.6%,主要原因是 HBPSi 的包覆有利于降低 GNRs 和 Ni 纳米粒子的团聚,在摩擦过程能够在摩擦副表面形成更均匀的自润滑转移膜。然而,当填料添加量>0.6% 后,GNRs/BMI 和 HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料摩擦系数均呈增大趋势。这主要归因于过大的添加量会使填料在树脂基体中的分散变差,进而形成局部聚集,造成表面不均匀,在摩擦过程中难以在摩擦副表面形成高质量的自润滑转移膜,因而进一步导致其摩擦系数增大^[36-37]。由图 7b 可知,随着填料添加量(<0.6%)的增加,GNRs/BMI、HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料的体积磨损率逐渐降低。当填料添加量为 0.6% 时,GNRs/BMI 和 HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料的体积磨损率均达到最低,分别为 4.5×10^{-6} 和 1.9×10^{-6} $\text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,与 BMI 树脂 [18.9×10^{-6} $\text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$] 相比,分别降低了 76.2% 和 89.9%。HBPSi/Ni/GNRs 对 BMI 体积磨损率的降低效果明显,优于文献[12,34]。这一结果说明,HBPSi/Ni/GNRs 的添加显著提高了其复合材料的耐磨性能,这主要归因于 HBPSi 包覆 Ni/GNRs 后,减弱了 Ni 纳米颗粒磁性并提高其复合粒子的有机相容性和分散性,在摩擦过程中可以快速吸附到在金属摩擦副表面沟壑,形成了均匀、牢固的自润滑转移膜。当添加量>0.6% 后,其复合材料的体积磨损率会随着填料添加量的增加而有小幅度上升^[38-39]。这是由于复合粒子添加量过大容易在 BMI 基体中发生聚集,不能充分发挥复合粒子的减摩抗磨性能。此外,在任何添加量下,HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料的体积磨损率均低于 GNRs/BMI 复合材料。

如无其他特殊说明,后面用于研究的 BMI 复合材料中填料的添加量均为 0.6%。

2.4 添加方式对复合材料的力学性能和摩擦学性能影响

图 8 为 HBPSi/Ni/GNRs 添加方式对其 BMI 复合材料力学性能和摩擦系数的影响,其中,HBPSi/Ni/GNRs 的添加量均为 0.6%。

由图 8a 和图 8b 可以看出,HBPSi/Ni/GNRs 分散到丙酮后添加到 BMI 基体制备的复合材料的力学性能和摩擦学性能优于 HBPSi/Ni/GNRs 直接添加到 BMI 基体制备的复合材料的力学性能和摩擦学性能。这可能归因于 HBPSi/Ni/GNRs 在丙酮中具有良好的分散性,使 HBPSi/Ni/GNRs 复合粒子在 BMI

基体中能均匀分散,从而提高其复合材料的力学性能和摩擦学性能。

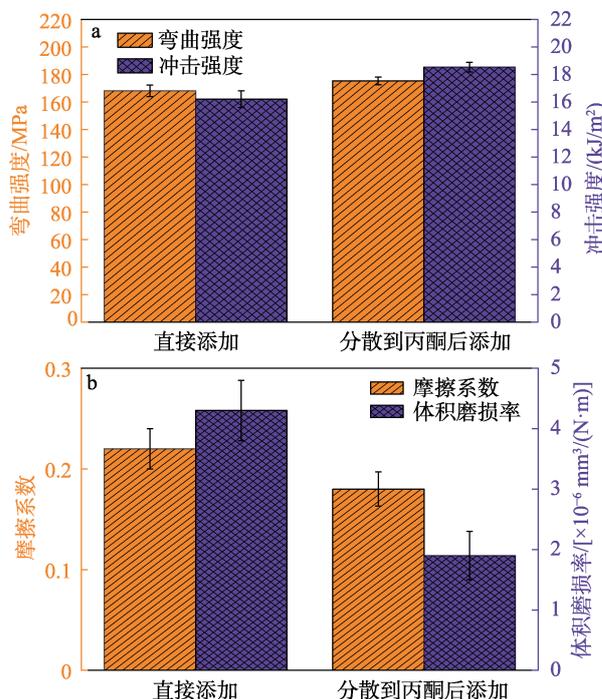


图 8 0.6% HBPSi/Ni/GNRs 添加方式对 BMI 复合材料力学性能 (a) 和摩擦性能 (b) 的影响

Fig. 8 Effects of 0.6% HBPSi/Ni/GNRs addition mode on mechanical (a) and frictional (b) properties of BMI composites

2.5 复合材料的磨损机理研究

图 9 为 BMI 树脂、0.6% GNRs/BMI 和 0.6% HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料磨损面的 SEM 图。

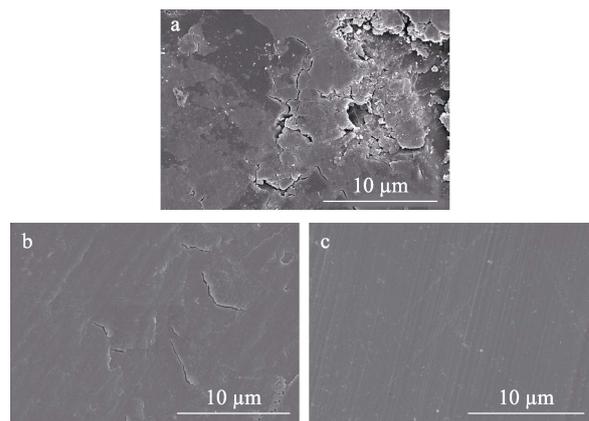


图 9 BMI 树脂 (a)、0.6% GNRs/BMI (b) 和 0.6% HBPSi/Ni/GNRs/BMI (c) 复合材料磨损表面的 SEM 图

Fig. 9 SEM images of worn surfaces of BMI resin (a), 0.6% GNRs/BMI (b), 0.6% HBPSi/Ni/GNRs/BMI (c)

由图 9a 可以看出,BMI 树脂的磨损表面非常粗糙且有很多裂纹、碎屑以及明显的撕裂,说明其减摩抗磨性能较差。同时,由其磨损面的形貌可以判断 BMI 树脂的磨损机制主要为疲劳磨损^[40]。由图

9b 可以看出, 相比于 BMI 树脂, 0.6% GNRs/BMI 复合材料的磨损面更加光滑, 且存在许多由于摩擦而形成的小平面, 说明在摩擦过程中 GNRs 对 BMI 基体起到了一定的润滑作用, 提高了其减摩性。然而, 其磨损面上有轻微的裂纹。这是因为, GNRs 在 BMI 中的分散性较差, 形成的转移膜不均匀, 含有聚集体。如图 9c 所示, 0.6% HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料的磨损面更加平滑、紧凑, 说明其耐磨性显著提高, 其磨损机理主要为磨粒磨损。这主要是由于 HBPSi/Ni/GNRs 在 BMI 基体中具有较好的分散性, 在摩擦过程中能形成更加均匀的自润滑转移膜, 有效阻止了复合材料与对磨环的直接接触, 从而有效降低复合材料的摩擦系数及磨损率^[40]。

2.6 复合材料的热成像分析

摩擦产生热量的积累会使复合材料软化, 产生更大的磨损, 从而影响材料的摩擦学性能。采用红外热成像技术观察 BMI 树脂、0.6% GNRs/BMI 和 0.6% HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料的传热过程, 对测试复合材料的一侧加热, 通过红外热成像仪每隔 30 s 记录一次材料的热成像, 结果见图 10。

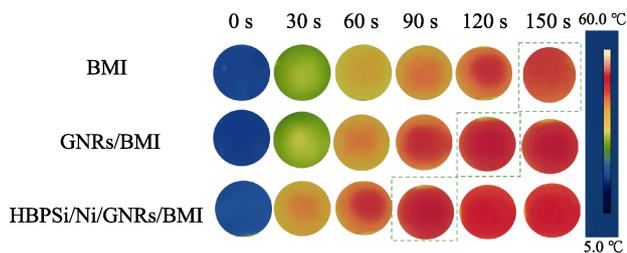


图 10 BMI 树脂、0.6% GNRs/BMI 和 0.6% HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料的热成像图

Fig. 10 Thermal images of BMI resin, 0.6% GNRs/BMI and 0.6% HBPSi/Ni/GNRs/BMI composites

由图 10 可以发现, BMI 树脂的温度从 12.5 °C 上升到 50.5 °C 需要 150 s, 0.6% GNRs/BMI 复合材料需要 120 s, 而 0.6% HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料仅需要 90 s。此外, 相同时间下, 材料中心颜色以及扩散范围颜色越亮越大, 说明其复合材料的导热性能越好。在相同时间下对比 3 种材料的颜色, 0.6% HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料的颜色比 0.6% GNRs/BMI 复合材料和 BMI 树脂的颜色成像更亮, 说明 HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料的导热性能更好, 扩散的热量更多。这主要归因于 HBPSi/Ni/GNRs 本身的超支化结构及良好的导热性能, 将其作为填料与 BMI 混合后, 在相互缠结无规的聚合物链之间形成更多的连接通路, 可以加快声子传播, 从而使其导热性能得到提升。因此, 在摩擦过程中, 摩擦产生的热量会被 HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料导

出, 减少对复合材料和自润滑转移膜的破坏, 从而实现材料的耐磨和长效润滑。

2.7 GNRs/BMI 和 HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料的分子动力学模拟分析

建模过程是按照 1 个 GNRs (或 HBPSi/Ni/GNRs) 粒子和 6 个 BMI 分子进行交联, 图 11 为 BMI 树脂、GNRs/BMI 和 HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料进行分子动力学模拟后的结构模型。由图 11 可以发现, 在 GNRs/BMI 复合材料的结构模型中, GNRs 倾向于与 BMI 分布在不同的两个方向。在 HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料的结构中, HBPSi/Ni/GNRs 复合粒子被包裹在 BMI 中间。

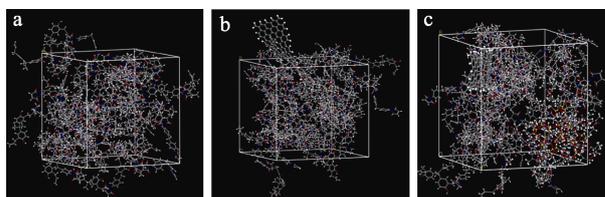


图 11 BMI 树脂 (a)、GNRs/BMI (b) 和 HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料 (c) 的结构模型

Fig. 11 Structural models of BMI resin (a), GNRs/BMI (b) and HBPSi/Ni/GNRs/BMI (c) composites

表 2 为 GNRs/BMI 和 HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料经分子动力学模拟计算得到的复合材料的结合能。由表 2 可以看出, 在 GNRs 表面负载 HBPSi 和 Ni 后, 能显著提升其与 BMI 树脂基体的界面结合能。

表 2 GNRs/BMI 和 HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料的界面结合能

Table 2 Interfacial interaction energy of GNRs/BMI and HBPSi/Ni/GNRs/BMI composites

复合材料	结合能/(kJ/mol)
GNRs/BMI	391.890
HBPSi/Ni/GNRs/BMI	6119.606

为了研究引入 GNRs 和 HBPSi/Ni/GNRs 复合粒子作为增强材料改善 BMI 摩擦学性能的微观机制, 构建了用于摩擦学研究的两个“三明治”模型, 结果见图 12。由于实验中, 铁是摩擦副材料的主要原料, 因此在该模型构建过程中, 选取铁原子作为模型的上下两层构成摩擦副。

经过剪切动力学模拟后的摩擦模型如图 13 所示。由图 13a 可知, 由于在摩擦过程中, 摩擦表面原子间相互吸引而引起了黏着效应, 树脂的分子链经过剪切后出现了明显的断裂, 链段不再连续规整, 且出现分子链段向铁层集聚的现象。由图 13b 可知, HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料进行剪切后, 其分子

链段沿剪切方向分布完整连续, 接触界面附近的分子链没有出现明显的断裂现象, 表明 HBPSi/Ni/GNRs 复合粒子的加入增强了分子链的刚性, 在与铁原子层的摩擦过程中, BMI 分子链抵抗剪切变形的能力得到加强。这与实验过程中观察到的磨损后表面现象一致。

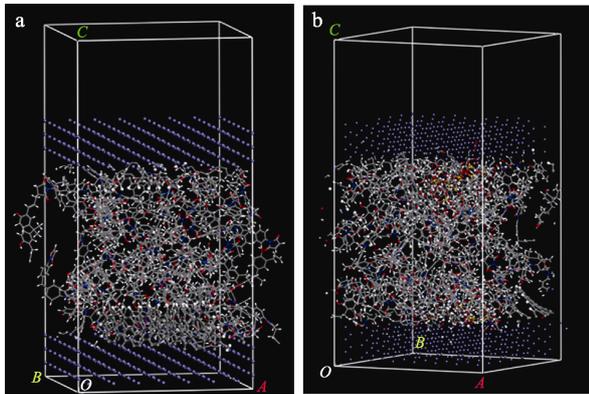


图 12 GNRs/BMI (a) 和 HBPSi/Ni/GNRs/BMI (b) 复合材料的摩擦模型的初始构象

Fig. 12 Initial conformations of friction models of GNRs/BMI (a) and HBPSi/Ni/GNRs/BMI (b) composites

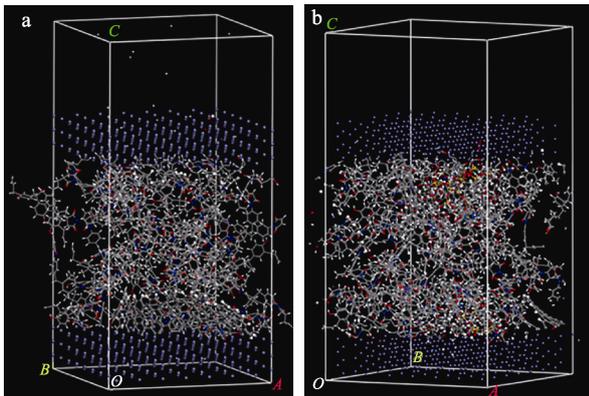


图 13 GNRs/BMI (a) 和 HBPSi/Ni/GNRs/BMI (b) 复合材料摩擦模型剪切构象

Fig. 13 Shear conformations of friction models of GNRs/BMI (a) and HBPSi/Ni/GNRs/BMI (b) composites

3 结论

本文首先以 Ni 纳米粒子和 HBPSi 对石墨烯纳米带进行协同改性, 制备了 HBPSi/Ni/GNRs 复合粒子, 然后将其引入到 BMI 树脂基体中, 采用 MD 建立了填料与 BMI 组成的模拟体系, 探究复合粒子对树脂摩擦学性能的影响。得出以下结论:

(1) FTIR、TEM、SEM 对 HBPSi/Ni/GNRs 复合粒子的结构及形貌表征结果证实, HBPSi/Ni/GNRs 复合粒子的成功制备。

(2) 研究了 GNRs 和 HBPSi/Ni/GNRs 添加量对

其 BMI 复合材料的力学性能和摩擦学性能的影响。结果表明, 相比于 BMI 树脂, GNRs 和 HBPSi/Ni/GNRs 的引入均降低了其复合材料的摩擦系数及体积磨损率。其中, 当 HBPSi/Ni/GNRs 添加量为 0.6% 时, 其复合材料的力学性能和摩擦学性能最优。相比于 BMI 树脂, 其复合材料的弯曲强度和冲击强度分别提高了 34.6% 和 56.1%。这主要归因于 GNRs 本身具有很高的冲击强度和韧性, 以及 GNRs 表面负载上的 Ni 纳米粒子和 HBPSi 能够显著提升其与 BMI 树脂基体的界面结合力。在外力冲击下, HBPSi/Ni/GNRs 可吸收冲击所产生的能量, 有效地承载应力。相比于 BMI 树脂, 其复合材料摩擦系数和体积磨损率分别降低了 48.6% 和 89.9%。主要的原因是 HBPSi/Ni/GNRs 能够更均匀地分散在树脂基体中, 同时与 BMI 树脂基体产生较强的界面结合性; 此外, 在摩擦过程中形成牢固且稳定的自润滑转移膜, 从而提高其复合材料的摩擦学性能。HBPSi/Ni/GNRs/BMI 复合材料在摩擦领域具有应用潜力, 可用于各种汽车和航空航天零部件。

(3) 分子动力学模拟结果表明, 相比于 GNRs 与 BMI 树脂分子链间的作用力, HBPSi/Ni/GNRs 与 BMI 树脂分子链间的作用力更强, 能使 BMI 材料的摩擦学性能得到有效改善, 与实验结果相符合。

参考文献:

- [1] LI P B, P LI T H, YAN H X. Mechanical, tribological and heat resistant properties of fluorinated multiwalled carbon nanotube/bismaleimide/cyanate resin nanocomposites[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2017, 33(10): 1182-1186.
- [2] XU M Z, LEI Y X, REN D X, *et al.* Thermal stability of allylfunctional phthalonitrilescontaining benzoxazine/bismaleimide copolymers and their improved mechanical properties[J]. Polymers, 2018, 10(6): 596-611.
- [3] WANG Z H, HOU G H, YANG Z R, *et al.* Influence of slag weight fraction on mechanical, thermal and tribological properties of polymer based friction materials[J]. Materials and Design, 2016, 90: 76-83.
- [4] BABKIN A V, ERDNI-GORYAEV E M, SOLOPCHENKO A V, *et al.* Mechanical and thermal properties of modified bismaleimide matrices toughened by polyetherimides and polyimide[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2016, 27(6): 774-780.
- [5] CHEN Z Y, LI L, YAO H H, *et al.* Improved mechanical and tribological performance of bismaleimide composites with green synthesis of graphene/kapok-like ZnO[J]. Polymer Testing, 2018, 68: 77-86.
- [6] LIU C, DONG Y F, LIN Y, *et al.* Enhanced mechanical and tribological properties of graphene/bismaleimide composites by using reduced graphene oxide with non-covalent functionalization[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 165: 491-499.
- [7] HU Y W, WANG Y X, ZENG Z X, *et al.* PEGlated graphene as nanoadditive for enhancing the tribological properties of water-based lubricant[J]. Carbon, 2018, 137: 41-48.
- [8] YOON K Y, DONG G. Liquid-phase bottomup synthesis of graphene nanoribbons[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2020, 4(1): 29-45.
- [9] ZHANG T T, WU S, YANG R, *et al.* Graphene: Nanostructure

- engineering and applications[J]. *Frontiers of Physics*, 2017, 12: 1-22.
- [10] KOSYNNIKIN D V, HIGGINBOTHAM A L, SINITSKII A, *et al.* Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons[J]. *Nature*, 2009, 458(7240): 872-876.
- [11] WU N J, YU J H, LANG W C, *et al.* Flame reardancy and toughness of poly(lactic acid)/GNR/SiAHP composites[J]. *Polymers*, 2019, 11(7): 1129.
- [12] CHEN Z Y, GUO L L, YAN H X, *et al.* Amino functionalization of graphene/graphene-like MoSe₂ hybrids as lubricant additives for bismaleimide composites: Preparation, mechanical and tribological properties[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 161: 263-271.
- [13] JOTHI L, JAYAKUMAR N, JAGANATHAN S K, *et al.* Ultrasensitive and selective non-enzymatic electrochemical glucose sensor based on hybrid material of graphene nanosheets/graphene nanoribbons/nickel nanoparticle[J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 98: 300-307.
- [14] WOZNIAK J, CYGAN T, PETRUS M, *et al.* Tribological performance of alumina matrix composites reinforced with nickelcoated graphene[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(8): 9728-9732.
- [15] LEI Y, JIANG J L, BI T T, *et al.* Tribological behavior of *in situ* fabricated graphenenickel matrix composites[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(39): 22113-22121.
- [16] LIU Z, ZHAO Z H, GU Y X, *et al.* The fabrication and anticorrosive performances of sulfonatebarium@sulfonated graphene composite filler[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 158: 106370.
- [17] GAN C L, LIANG T L, CHEN D L, *et al.* Phosphonium-organophosphate modified graphene gel towards lubrication applications[J]. *Tribology International*, 2020, 145: 106180.
- [18] HU J S, WANG C F, ZHANG P Y, *et al.* Diisooctyl sebacate-containing nickel nanoparticles for lubrication of steel sliding parts under magnetic fields[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(7): 7007-7016.
- [19] VAKHSHOURI M, KHOSRAVI H. Synthesis of nickel nanoparticles on graphene oxide as a promising reinforcement for epoxy composites[J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(7): 2643-2651.
- [20] MAI Y J, CHEN F X, LIAN W Q, *et al.* Preparation and tribological behavior of copper matrix composites reinforced with nickel nanoparticles anchored graphene nanosheets[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 756: 1-7.
- [21] MENG Y, SU F H, CHEN Y Z. A novel nano-material of graphene oxide dotted with Ni nanoparticles produced by supercritical CO₂ assisted deposition for reducing friction and wear[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(21): 11604-11612.
- [22] GUO L L, YAN H X, CHEN Z Y, *et al.* Graphene oxide grafted by hyperbranched polysiloxane to enhance mechanical and frictional properties of epoxy resin[J]. *SN Applied Sciences*, 2020, 2(3): 473-482.
- [23] YAN H X, LI S, JIA Y, *et al.* Hyperbranched polysiloxane grafted graphene for improved tribological performance of bismaleimide composites[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(17): 12578-12582.
- [24] LIAN R H, LEI X F, CHEN Y H, *et al.* Hyper-branched-polysiloxane-based hyperbranched polyimide films with low dielectric permittivity and high mechanical and thermal properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(31): 1-8.
- [25] GUO L L, YAN H X, CHEN Z Y, *et al.* Graphene oxide grafted by hyperbranched polysiloxane to enhance mechanical and frictional properties of epoxy resin[J]. *SN Applied Sciences*, 2020, 2(4): 453-463.
- [26] XUE Y (薛勇), YANG B P (杨保平), ZHANG B (张斌), *et al.* Tribological application of nano-carbon materials: Recent progress and future prospect[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2017, 31(5): 1-8.
- [27] LI J (李健), YANG Y Q (杨延清), LUO X (罗贤), *et al.* Developments of molecular dynamics simulation for composites' interface[J]. *Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)*, 2013, 42(3): 644-648.
- [28] HOLLINGSWORTH S A, DROR R O. Molecular dynamics simulation for all[J]. *Neuron*, 2018, 99(6): 1129-1143.
- [29] HILDEBRAND P W, ROSE A S, TIEMANN J K S. Bringing molecular dynamics simulation data into view[J]. *Trends in Biochemical Sciences*, 2019, 44(11): 902-913.
- [30] TANG L M (唐黎明), REN S B (任师兵), HAO M (郝敏), *et al.* Molecular dynamics simulation of tribological behavior of nitrile rubber containing nano-ZnO[J]. *Lubrication and Sealing (润滑与密封)*, 2019, 44(12): 42-45.
- [31] LIU Z, HAO A Y, ZHANG S L, *et al.* Lightweight carbon nanotube surface thermal shielding for carbon fiber/bismaleimide composites[J]. *Carbon*, 2019, 153: 320-329.
- [32] LI P P, ZHENG Y P, SHI T, *et al.* A solvent-free graphene oxide nanoribbon colloid as filler phase for epoxy-matrix composites with enhanced mechanical, thermal and tribological performance[J]. *Carbon*, 2016, 96: 40-48.
- [33] LIU C, XUE X, YUAN Q M, *et al.* Preparation and tribological properties of bismaleimide matrix composites reinforced with covalent organic framework coated graphene nanosheets[J]. *Polymers*, 2022, 14(16): 3289.
- [34] LIU C, LI X, LIN Y, *et al.* Tribological properties of bismaleimide-based self-lubricating composite enhanced by MoS₂ quantum dots/graphene hybrid[J]. *Composites Communications*, 2021, 28: 100922.
- [35] DANG J, WANG R M, LOU R X, *et al.* Mechanical, thermal and dielectric properties of BDM/DBA/HBPSi composites[J]. *Polymer Bulletin*, 2014, 71(4): 787-794.
- [36] MENG X Y, WANG M L, YANG L D, *et al.* Effects of amino-functionalized graphene oxide on the mechanical and thermal properties of polyoxymethylene[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2017, 37(4): 15038-15048.
- [37] RYU S H, SIN J H, SHANMUGHARAJ A M. Study on the effect of hexamethylene diamine functionalized graphene oxide on the curing kinetics of epoxy nanocomposites[J]. *European Polymer Journal*, 2014, 52: 88-97.
- [38] WU L P, ZHONG Y, YUAN H Y, *et al.* Ultra-dispersive sulfonated graphene as water-based lubricant additives for enhancing tribological performance[J]. *Tribology International*, 2022, 174: 107759.
- [39] ZHI X L, YAN H X, LI S, *et al.* High toughening and low friction of novel bismaleimide composites with organic functionalized serpentine@Fe₃O₄[J]. *Journal of Polymer Research*, 2017, 24(2): 31-38.
- [40] LIU C, YIN Q, ZHANG W B, *et al.* Tribological properties of graphene-modified with ionic liquids and carbon quantum dots/bismaleimide composites[J]. *Carbon*, 2021, 183: 504-514.