

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.08.020

TiO₂ 改性 CE 基复合材料固化动力学及动态力学性能^{*}

祝保林^{1,2}, 王君龙^{1,2}

(1. 渭南师范学院复合材料研究所, 陕西渭南 714000; 2. 西部军民融合技术产业发展研究院, 陕西渭南 714000)

摘要: 制备了系列 TiO₂ 粒子 (M 系列粒子) 改性氰酸酯树脂 (CE) 基复合材料, 讨论了复合材料的固化动力学、动态热力学性能, 分析了复合材料微观形貌变化与性能提升之间的联系。结果表明, M 系列粒子的引入, 在降低复合材料活化能, 有利于复合材料固化成型的同时, 未改变复合材料的固化机理。当 M2 粒子含量为 4% 时, 复合材料的储能模量增幅为 60%, 玻璃化转变温度增幅为 12%。

关键词: 二氧化钛; 氰酸酯树脂基复合材料; 固化动力学; 动态热力学性能; 微观形貌

中图分类号: TQ323.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)08-0088-06

Curing Kinetics and Dynamic Mechanical Property of TiO₂ Modified CE Based Composites

Zhu Baolin^{1,2}, Wang Junlong^{1,2}

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Weinan Teacher's College, Weinan 714000, China;

2. Western Research Institute of Civil-military Integration Technology and Industry Development, Weinan 714000, China)

Abstract: Series of titanium dioxide particles (M-series particles) modified cyanate ester resin (CE) based composites were prepared. The curing kinetics and dynamic mechanical properties were discussed and the relationships between properties and microstructure were analyzed. The results show that the introduction of the M-series particles in composites reduce the activation energy and is conducive to composites cure, while the composites curing mechanism is not changed. The composites with M-series particles of 4%, the storage modulus and loss modulus of the composites were improved, the glass transition temperature and storage modulus are increased by 12% and 60%.

Keywords: titanium dioxide; cyanate ester resin based composite; curing kinetics; dynamic mechanical property; micro-structure

氰酸酯树脂 (CE) 是 20 世纪中晚期开发使用的一类热固性树脂, 该类型树脂具有优良的力学、耐热及耐摩擦性能, 同时, 其固化成型工艺又与环氧树脂相近, 决定了该类型树脂可与环氧树脂形成合金, 广泛应用于航天器承力、透波结构件及军用飞机隐身材料、高频电子线路板基材、汽车结构件制造等领域^[1-3]。但由于 CE 本体聚合后固化物形成了三嗪环的大分子网络结构, 分子链交联密度大, 固化物结晶度高, 使固化产物塑性、韧性较差, 从而限制了该类型树脂及其合金的应用^[4-6]。目前, 对 CE 进行增强增韧改性, 拓展其应用范围, 已成为该类型树脂的研究热点, 已经报道的方法有: CE 与无机功能性材料共混, 与热塑性、热固性树脂共聚, 采用具有结构型功能的有机-无机杂化材料填充等方法^[6-9]。这些方法虽具有各自的优势, 但都有一定的缺点, 因此, 开发综合效果较佳的增强增韧改性方法, 对该类型树脂的推广具有现实意义。

笔者前期通过不同方法对锐钛矿型 TiO₂ 粒子进行改性制得 M 系列粒子 (初始 TiO₂ 粒子记为 M 粒子, 偶联剂 SEA-171 改性处理的记为 M1 粒子; M1 粒子经表面乳液接枝 PMMA 的记为 M2 粒子)^[10], 现将 M 系列粒子用于增强改性 CE, 分析了 M 系列粒子对 CE 基复合材料的固化动力学、动态热力学 (DMA) 性能、耐热性能的影响, 并通过对复合材料微观形貌的跟踪测试, 分析了复合体系性能得以改善的原因。

1 实验部分

1.1 主要原材料

双酚 A 型 CE: 分析纯, 上海有机所;

M 系列粒子: 自制^[10];

^{*} 陕西省科技厅工业攻关项目 (2013K09-31), 西部军民融合技术产业发展研究院项目 (15 JMR17, 11 JMR02)

联系人: 祝保林, 副教授, 主要从事功能性复合材料研究

收稿日期: 2015-05-22

环氧树脂:分析纯,上海邦成化工有限公司;

高纯氮气:优级纯,西安试剂公司;

丙酮:优级纯,上海科密欧试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

DMA 分析仪:DMA242E 型,德国耐驰公司;

透射电子显微镜 (TEM):HITA-CHI-600 型,日本日立公司;

差示扫描量热 (DSC) 分析仪:MDSC1910TA 型,美国 Instruments 公司;

真空干燥箱:DZF-6050A 型,北京中兴伟业仪器有限公司;

高速分散均质机:FJ-200 型,上海标本模型厂。

1.3 试样制备

CE 预处理:在真空干燥箱中于 -0.060 MPa 压力下 70℃ 抽真空 3 h,除去 CE 中的水分以及小分子杂质后密封备用。

M 系列粒子改性 CE 复合材料的制备:在 150 mL 烧杯中,将 35 g CE 于 75℃ 下加热熔融,定量加入环氧树脂 (质量分数 1%) 后,搅拌条件下定量加入 M 系列粒子,缓慢升温至 85℃,恒温条件下,以高速分散均质机搅拌 30 s,通过剪切力在有机树脂基体中分散 M 系列粒子。完成上述操作后,将烧杯中原料定量转入经预热 (90℃) 的自制模具中 (若此过程中原料黏度过大,可加入稀释剂丙酮进行稀释),最后趁热将已装料模具转入真空干燥箱,以机械泵抽真空,达到真空度后,再以蠕动泵维持真空,恒温 90℃ 左右。初期,模具中出现大量密集的小气泡,随真空时间延长,气泡密度下降,并开始逐步变大,直至模具中物料仅有个别大的气泡出现,且气泡上升缓慢时,表明物料预聚度已经达标,此时,停止抽真空,恢复常压,继续在真空恒温干燥箱中完成物料固化,实验最佳固化工艺参数为:90℃ / 1 h+100℃ / 1 h+120℃ / 2 h+150℃ / 2 h+180℃ / 2 h+200℃ / 2 h+220℃ / 4 h,即得 M 系列粒子改性 CE 基复合材料。

1.4 样品表征

DSC 测试条件:以行星式球磨机粉碎得粉末状试样,然后在 105℃ 下烘干 30 min,取样 15.00 ± 0.05 mg,空气氛围,仪器经钢校正,气流速率为 60 ~ 80 mL/min,升温速率分别采取 10,20,30,40℃/min,将样品从 25℃ 升温至 350℃,得样品 DSC 曲线

微观组织结构分析:将固态复合材料采用超薄切片机制片后,表面喷金,采用 TEM 进行分析。

DMA 测试条件:载气为氮气 (纯度 ≥ 99.9%),载气流量 50 mL/min,温度范围 0 ~ 350℃。

2 结果与讨论

2.1 CE/M2 复合体系的固化动力学

固化反应的表现活化能 (E) 是评价固化反应能否进行的重要参数。Kissinger 法^[11]和 Ozawa 法^[12]是计算固化反应的通用方法。两种方法都以固化反应的滞后效应为基础,即 DSC 曲线将随升温速率递增,曲线逐渐会向右侧高温区偏移,相应地,体系特征峰温度也将随之变化。实验以 CE/M2 复合体系为例,测定了该体系在不同升温速率 (β) 下的 DSC 曲线,得到固化反应峰值温度 (T_p),结果见表 1。

表 1 M2 改性 CE 复合体系在不同 β 下固化反应 T_p /℃

M2 粒子含量 / %	β / (℃ · min ⁻¹)			
	10	20	30	40
0	284.6	293.5	312.8	318.5
1	272.7	281.4	296.8	311.2
2	263.4	275.1	283.6	295.2
3	248.5	258.9	271.4	25.6
4	226.6	239.7	250.2	267.8
5	218.3	226.1	235.8	248.5

Kissinger 方程为^[11]:

$$-\frac{d \ln(\beta/T_p^2)}{d(1/T_p)} = \frac{\Delta E_1}{R} \quad (1)$$

Ozawa 方程为^[12]:

$$-\frac{d \ln \beta}{d(1/T_p)} = 1.052 \frac{\Delta E_2}{R} \quad (2)$$

式中: R ——理想气体常数。

Kissinger 法以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图,采用线性回归拟合得直线方程,由斜率求算 ΔE_1 。Ozawa 法以 $\ln \beta$ 对 $1/T_p$ 作图,用线性回归拟合得直线方程,由斜率求算 ΔE_2 。固化反应的反应级数 n ,是利用式 (3) 的 Crane 方程求出^[12]。

$$-\frac{d \ln \beta}{d(1/T_p)} = \frac{\Delta E}{nR} + 2T_p \quad (3)$$

不同 M2 粒子含量的复合体系的动力学参数 ΔE_1 , ΔE_2 , $\Delta \bar{E}$ 和 n 列于表 2,其中反应级数 n 是以两种活化能均值 $\Delta \bar{E}$ 求算^[13]。

表 2 不同 M2 粒子含量复合体系动力学参数

M2 粒子含量 / %	ΔE_1 / (kJ · mol ⁻¹)	ΔE_2 / (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta \bar{E}$ / (kJ · mol ⁻¹)	n
0	54.64	59.13	56.89	0.912
1	54.47	57.85	56.16	0.920
2	53.82	56.61	55.22	0.918
3	52.68	54.26	53.47	0.922
4	51.74	53.49	52.62	0.921
5	50.31	51.67	50.99	0.916

由于两种方法求算原理不同, ΔE_2 比 ΔE_1 小一些,但活化能变化规律表现一致,纯 CE 基体活化能数值最高,改性复合体系活化能数值下降明显。该变化规律表明, M 系列粒子的引入利于 CE 固化反应进行,降低了复合体系对固化温度的要求,有利于复合体系的固化。由表 2 还可知,反应级数 n 基本不变,都仅有一个放热峰,说明 M 系列粒子的引入并未改变 CE 的固化机理。

2.2 DMA 分析

(1) TiO_2 表面处理工艺对复合材料储能模量的影响。

图 1 为纯 CE 和三种力学性能最佳的 M 系列粒子改性 CE (CE/M 体系 M 粒子含量 3%, CE/M1 体系 M1 粒子含量 3%, CE/M2 体系 M2 粒子含量 4%) 复合体系的储能模量曲线。

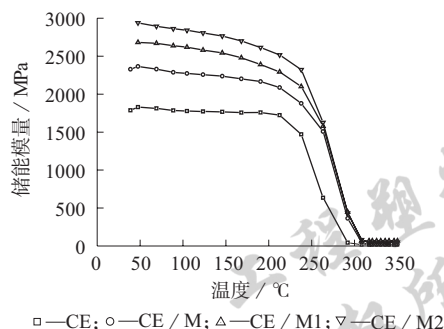


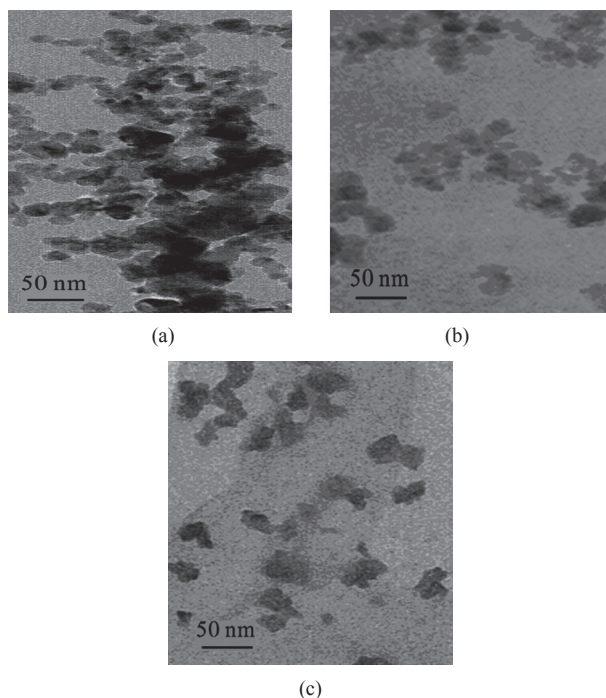
图 1 CE 及其复合材料的储能模量

由图 1 可知, TiO_2 粒子的引入,使复合材料的储能模量明显高于纯 CE,表面有机化处理的粒子比未经表面处理粒子改性体系的储能模量高。低温区(室温 ~ 250°C 的温度范围内),储能模量增幅最大,CE/M2 复合材料的储能模量比纯 CE 最大约提升 60%。复合材料储能模量得以提升的原因主要有两个方面:一方面刚性粒子自身模量较高,能大幅度提升储能模量;另外,固化过程中基体与粒子之间存在相互作用力,填料表面残存的 $\text{Ti}-\text{OH}$ 与基体间发生价键力,促使树脂与填料紧密结合,固化后复合材料体积有一定的收缩,填料将产生一种压缩力,致使界面层结构紧密,使得复合材料的储能模量上升。

由图 1 还可知,对于 M 系列粒子改性 CE 体系,低温区,CE 有机基体处于玻璃态温度区间,基体内大分子链段的相对运动由于低温而被冻结,宏观上表现出材料的储能模量较高。随着温度的递增,复合体系的储能模量由初始的最大值开始逐步减小。

原因在于,随着温度的升高,CE 基体内微观分子链段由于能量增加,分子链段间作用力相对减弱,分子链段开始做自身内旋转运动,从而由玻璃态进入进入高弹区。此时,体系宏观体现为储能模量急剧下降,短时间内,微观分子链段内旋运动达到相对稳定,体系又会重新达到一个新的相对平衡,重新稳定下来,导致储能模量在急剧降低后,又稳定在一个新的平台^[14]。但总体来看,复合体系的储能模量均高于纯 CE 基体,这是由于,虽然 CE 基体内微观上分子链段受热开始做内旋转运动,导致基体刚性下降,但 M 系列粒子刚性基本恒定,变化很小,这种大刚性粒子的引入,会使复合体系的刚性整体增大,保证了复合体系储能模量的增加,最终测定结果与推论一致。

图 2 为 M 系列粒子改性 CE 复合材料的 TEM 照片。由图 2 可看出,经过 SEA-171 和 PMMA 多步接枝工艺进行表面有机化后的 M2 粒子在 CE 基体中分散更均匀,且粒径更小。原因在于,经多步接枝工艺处理后,硅烷偶联剂 SEA-171 分子首先与无机纳米 TiO_2 粒子表面的活性点位通过化学键键合的方式,被锚固于无机相表面的活性点,实现无机相表面的部分有机化。其次,在 TiO_2 的多步接枝改性中,引发剂偶氮二异丁腈 (AIBN) 及单体



a—M/CE ; b—CE/M1 ; c—CE/M2

图 2 M 系列粒子改性 CE 复合材料的 TEM 照片

MMA 被引入后^[10], AIBN 通过自由基链式反应,将 PMMA 的线性长链分子再通过乳液接枝的形式,键合于 SEA-171 的活性点位,这样就导致无机相表面的有机分子链被进一步延长。同时,PMMA 的线性长链分子通过缠绕、盘旋作用,在无机相表面形成有机球壳结构,从而实现了无机纳米粒子表面的完全有机化。复合体系中无机/有机两相的界面结构得以改善,增加了两相相容性,减小了相分离^[15]。所以,可得出结论,M 系列粒子表面有机化程度越完全,M 系列粒子的分散性就愈好。M2 粒子经过多步接枝,表面有机层覆盖相对更均匀、更完全,相容性的改善超过了 M 和 M1 粒子,在保证无机粒子分散性能改善的基础上,使复合材料可以引入更大量的无机相,才出现了性能的最佳点(M2 粒子含量为 4% 时才出现耐热性能最佳点,其它复合体系在 3% 时就出现了最佳点)。该结论与实验测试结果完全一致。

(2) TiO₂ 表面处理工艺对复合体系损耗模量的影响。

图 3 是 CE 及三种复合体系的损耗模量随温度的变化情况。

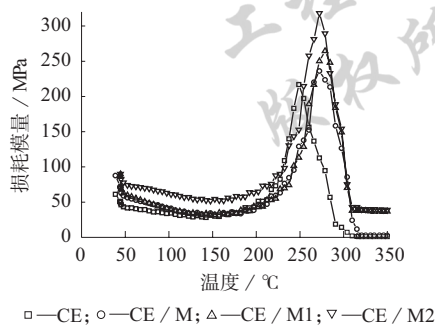


图 3 CE 及其复合材料的损耗模量

由图 3 可知,在 25 ~ 225 °C 时,CE/M2 复合材料的损耗模量略有增加,但变化相对平稳,说明这种复合材料在该温度范围区域对热能的耗散较大,阻尼损耗因数小,接近理想弹性体,复合材料的韧性得以改善,降低了复合材料的刚性,同步证明了表面改性后的无机纳米粒子与基体之间相容性好,具有较强的界面作用。CE/M1 复合体系的损耗模量也略有增加,但增加的幅度相对小于 CE/M2 复合体系;当温度升至 275 °C 以上后,四种体系的储能模量随温度增加而快速下降,但 M 系列粒子改性 CE 复合体系的储能模量总体依然高于纯 CE 基体。说明在高温区域,复合材料依然对热能有较大的耗散,保持

了中、低温区的阻尼稳定性,两相间界面作用依然较强,韧性、弹性优于纯 CE 基体树脂,达到了改善了基体树脂耐热性的目标,提高了基体树脂的温度使用范围。

在 225 ~ 275 °C 时,四种材料的损耗模量明显增大。原因在于,到达高温区域后,环境提供能量,使原本在低温被相对“冻结”的刚性玻璃态大分子链段开始向高温黏流态转变,分子链段间的相对内旋转运动被加剧,导致体系损耗模量增幅加大;另外,在 220 ~ 350 °C 范围内,CE/M 和 CE/M1 复合体系的损耗模量均低于 CE/M2 复合体系,说明在此温度区间内,CE/M2 复合体系的界面相容性依然得以维持,分子链内旋对能量耗散较大,阻尼损耗依然较小,证明了经过复合后,CE 的温度适用范围得到了提高,复合材料的耐热性能得以改善^[16]。

(3) TiO₂ 表面处理工艺对复合体系 T_g 及 $\lg \delta$ 的影响。

图 4 是 CE 和三种复合体系损耗因子 ($\lg \delta$) 曲线。由图 4 还可得出 M 系列粒子对复合体系 T_g 的影响。

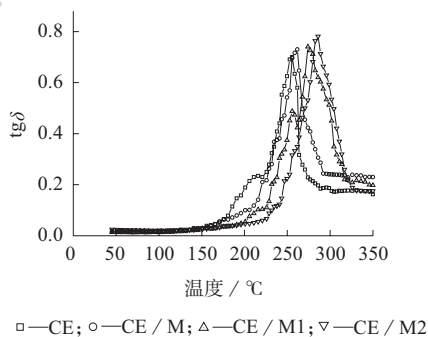


图 4 CE 及其复合材料的 $\lg \delta$

对于高分子材料而言, T_g 是该类型材料使用的温度上限。复合体系 T_g 得以改善的原因,可由微观界面作用、体系交联密度及由此造成的高分子链段相对运动角度进行解释。就 T_g 来说,它是体系内高分子链段被激活产生相对位移运动的最低温度,复合体系内有机链段的运动主要是有机基体主链的内旋转运动。所以, T_g 的高低则由有机基体中高分子链段的柔顺性及分子间力决定。体系中与高分子链段柔顺性、分子间作用力相关的结构因素,均会对体系 T_g 造成影响。表面有机化的无机纳米粒子的引入,导致其表面有机壳层残键在引发剂作用下,发生自由基聚合链式反应,与有机基体网络分子之间存在化学键合作用,增加了有机基体的交联密度,导致

有机分子分子链之间的间距缩短,分子间的相互作用加强。宏观上,体现为两相界面粘接作用进一步加强,分子链间的相对运动能力及有机基体主链的内旋转运动减弱,最终使体系 T_g 提升。所以三种复合材料的耐热性会有很大的差异。纯CE和CE/M, CE/M1, CE/M2复合体系的 T_g 分别为255.62, 263.88, 274.12, 285.97℃。可见三种添加M系列粒子的复合体系的 T_g 逐步升高, CE/M2复合体系的 T_g 相对CE增幅最大,达到12%。总体来看,复合体系的耐热性能都得到了不同程度的提升。

由图4还可知,3种复合体系的 $\tan \delta$ 较CE基体都有所增加,其中以CE/M2复合体系增加最大。这表明,M系列粒子经过表面处理尤其是多步接枝处理后,改善了无机相纳米 TiO_2 与CE基体间的界面作用,无机相表面有机壳层的形成减小了两相界面的差异,增强了两相间的界面作用。两相间的界面作用既包括了分子链之间键合和缠绕又包括了基体分子链段之间的内旋转运动,这些作用力限制了有机基体分子链段的相对位移,使分子链段间的相对运动内摩擦增大,能量耗散增加,因此复合体系的损耗因子得到改善^[17]。所以可得出结论,正是由于对无机纳米 TiO_2 粒子表面进行了多步接枝处理工艺,使复合体系中,无机、有机两相的相界面结构发生了改变,从而改善了M2粒子在有机基体中的分散,导致了复合体系的综合性能得以提升。

3 结论

M系列粒子的加入,在保证不改变复合材料固化机理的前提下,既降低了固化反应的活化能,有利于固化反应的进行,又改善了CE树脂的耐热性及动态力学性能。测试表明,加入4%的M2粒子,复合材料的储能模量增幅为60%, T_g 比纯CE提高了12%。

参考文献

- [1] 吴雄芳,杨光. 环氧树脂改性氰酸酯树脂的研究进展[J]. 热固性树脂, 2007, 39(11):38-43.
Wu Xiongfang, Yang Guang. Research progress on cyanate ester modified with epoxy resin[J]. Thermosetting Resin, 2007, 39(11):38-43.
- [2] 刘意,霍文静,付彤,等. 氰酸酯树脂增韧改性的研究进展及发展方向[J]. 玻璃钢/复合材料, 2010(6):75-80.
Liu Yi, Huo Wenjing, Fu Tong, et al. Study on modification of cyanate resin[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2010(6):75-80.
- [3] Jiang Y G, Zhang C R, Cao F, et al. Ablation and radar-wave transmission performances of the nitride ceramic matrix composites[J]. Science in China, Series E: Technological Sciences 2008, 51(1):40-45.
- [4] 赵渠森. 先进复合材料手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003.
Zhao Quseng. The handbook of advanced composite[M]. China Machine Press, 2003.
- [5] Jung T P, Joo H K. Surface-initiated atom transfer radical polymerization from TiO_2 nano particles[J]. Applied Surface science, 2009, 255:3 739-3 744.
- [6] 王君龙,梁国正,祝保林. 溶胶-凝胶法制备纳米 SiO_2 /CE 复合材料的研究[J]. 航空材料学报, 2007, 21(1):61-64.
Wang Junlong, Liang Guozheng, Zhu Baolin. Nano- SiO_2 /BADCy composites prepared by sol-gel method[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2007, 21(1):61-64.
- [7] 祝保林. 热塑性树脂改性氰酸酯树脂的相结构表征[J]. 热固性树脂, 2008, 23(3):19-25.
Zhu Baolin. Phase structure token of cyanate resin modified by thermoplastic resin[J]. Thermosetting Resin, 2008, 23(3):19-25.
- [8] 康美荣. TiO_2 / 石墨烯磁性复合材料的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
Kang Meirong. Study on preparation and properties of graphene TiO_2 / magnetic composites[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011.
- [9] 官大军,魏伯荣,柳丛辉. 国内氰酸酯树脂增韧改性的研究进展[J]. 绝缘材料, 2009, 42(5):52-57.
Guan Dajun, Wei Borong, Liu Chonghui. The present situation and technological progress of toughening modification of CE[J]. Insulating Materials, 2009, 42(5):52-57.
- [10] 王君龙,祝保林. 多步接枝改性锐钛矿型 TiO_2 的制备及其在CE中分散性[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(3):112-118.
Wang Junlong, Zhu Baolin. Preparation of multistep graft modified anatase TiO_2 and its dispersion in cyanate ester resin[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(3):112-118.
- [11] 祝保林. 偶联剂表面处理对纳米 SiO_2 / 氰酸酯树脂复合材料力学性能的影响[J]. 机械工程材料, 2009, 33(2):78-82.
Zhu Baolin. Effect of coupling agent treatment on mechanical properties of SiO_2 / CE resin composites[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2009, 33(2):78-82.
- [12] 戚栋明,包永忠,黄志明,等. 纳米 TiO_2 粒子锚固偶氮引发剂及接枝聚甲基丙烯酸甲酯[J]. 高分子学报, 2004(3):415-418.
Qi Dongming, Bao Yongzhong, Huang Zhiming, et al. Anchoring of azo initiator and grafting of poly(methyl methacrylate) onto nano meter silica[J]. Acta Polymerica Science, 2004(3):415-418.
- [13] 吴广磊,寇开昌,晁敏,等. Nano- TiO_2 /BMI/CE 共聚物固化动力学及介电性能的研究[J]. 航空材料学报, 2011, 31(2):79-84.
Wu Guanglei, Kou Kaichang, Chao Min, et al. Investigation on curing kinetics and dielectric properties of nano- TiO_2 / BMI / CE composites[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2011.31(2):79-

- 84.
- [14] 宋世谟,庄公惠,王正烈. 物理化学[M].3版.北京:高等教育出版社,2001.
- Song Shimo, Zhuang Gonghui, Wang Zhenglie. Physical chemistry[M]. Third edition. Beijing:Higher Education Press, 2001.
- [15] 吴传芬,范萍,李文林,等. SIS型热熔压敏胶的粘接性能及动态流变行为研究[J]. 中国胶粘剂,2012,21(1):21-23.
- Wu Chuanfen, Fan Ping, Li Wenlin, et al. Study on bonding properties and dynamic rheological behavior of SIS-hot melt pressure sensitive adhesive[J]. China Adhesives,2012,21(1):21-23.
- [16] 廖华勇,陶国良. 聚丙烯/尼龙6共混物熔体的松弛时间[J]. 高分子材料科学与工程,2013,29(6):109-112.
- Liao Huayong, Tao Guoliang. Relaxation time of polypropylene / polyamide 6 blend melts[J]. Polymer Materials Science & Engineering,2013,29(6):109-112.
- [17] 赵朋,颜浩,马诗雯,等. PA66/GF/PPO共混材料的动态流变性能[J]. 工程塑料应用,2014,42(10):64-68.
- Zhao Peng, Yan Hao, Ma Shiwen, et al. Dynamical rheological behavior of PA66 / GF / PPO blends[J]. Engineering Plastics Application,2014,42(10):64-68.

石墨烯入选新材料规划几成定局

石墨烯的温度又开始上升。在工信部的网站上,检索出的关于石墨烯的信息有3页,这和其他动辄10多页的信息相比,似乎有些少,但石墨烯的相关信息很多都是最近一年才有的。这一切都预示着石墨烯正在受到工信部的关注,入选“十三五”新材料规划几成定局。

“特斯拉”效应

随着特斯拉石墨烯电池研发取得较大进展,成本与充电时间将可能大幅下降,国内越来越多公司想挤进石墨烯行业。不久前,华丽家族发布公告称,公司关联企业重庆墨希科技有限公司近日收到工信部2015年工业转型升级强基工程国家级公开招标项目的中标通知书,中标内容为第二代单层石墨烯薄膜实施方案,中标金额1000万元。

2014年,正泰电器全资子公司就宣布出资收购石墨烯公司上海新池能源80%的股权。同年8月,烯碳新材与常州西太湖科技产业园区管委会签订《石墨烯现金碳产业基金合作框架协议》,基金总规模20亿,投向石墨烯与碳材料方向。同年7月,中国大型预涂膜生产商康得新参股20亿新材料并购基金,设立张家港石墨烯应用科技公司。同年5月,博云新材收购伟徽新材100%股权,拓展一元碳化物业务。同年3月,中国宝安集团投资鸡西石墨产业园,旗下的新能源新材料平台贝特瑞在2014年12月9日公告已拥有石墨烯领域技术。

作为已知强度最高、韧性最好、质量最轻的材料,石墨烯在能源、生物技术、航天航空等领域都展现出广泛的应用前景。随着石墨烯产业化的不断推进,国家针对该产业的政策有望再度加码。工信部在山东青岛调研时称,原材料工业拟开展以下工作:制定产业发展行动计划,指导筹建产业发展联盟,推进创新平台建设,强化行业信息服务,积极构建产业链并推动链上各环节协同联动和良性互动,激活潜在消费市场,发掘石墨烯材料性能和应用价值,促进产业健康、快速、规范发展,着力规避低水平重复和盲目建设。

在政府层面,今年年初,根据科技部下发的《关于认定2014年国家高新技术产业化基地和现代服务业产业化基地的通知》,常州国家石墨烯新材料高新技术产业化基地正式

获批并落户常州西太湖科技产业园。

重庆是另一个对石墨烯“着迷”的地方政府,今年5月,重庆市设立800亿元战略性新兴产业股权投资基金,将以股权或“股权+债权”等方式投向电子核心部件、机器人及智能装备、石墨烯新材料等产业。重庆市政府还做出规划,聚集资源、引导企业,加快石墨烯薄膜材料在触控显示屏、传感器、电子器件等领域的广泛应用,积极推进石墨烯电池、散热膜、复合材料以及石墨烯涂料在汽车、建筑、新能源等领域应用,力争到2020年,石墨烯及纳米材料实现销售收入300亿元,建成国家级产业基地。

产业化破局

此前,中国石墨烯产业技术创新战略联盟秘书长李义春向记者表示,石墨烯要先解决应用难题。而2015年将成为中国石墨烯产业爆发的元年。

专利数量的积累令中国企业底气十足。据英国专利咨询公司Cambridge IP的研究,截至2014年5月,全球在石墨烯领域申请的专利数量为11372项,亚洲占3060项,欧洲和英国分别仅有361项和41项,明显处于落后境地。

闫立群是北京碳世纪科技有限公司创始人,他的公司研发的一款石墨烯发动机油节能改进剂在悄然间把石墨烯的应用难题解决了。碳世纪早在2011年就开始在研究单层碳原子材料的宏量制备技术,2014年年初,该公司建立了小型单层碳原子材料(石墨烯)实验生产示范线,这打破了石墨烯行业长期“只求材料、不求应用”的现象,把企业目标对准下游市场的开拓。“石墨烯作为一种新材料,从实验室走到消费市场需要一个漫长的过程。”闫立群说。

作为“工业味精”,石墨烯被添加到橡胶、塑料等各种材料中,将显著提升传统产品的性能。石墨烯有望拉动万亿产业链,乐观估计,5~8年内,中国将通过石墨烯拉动形成万亿产业链。

李义春认为,近几年,石墨烯有望在高端添加剂、导热材料、透明导电薄膜等领域实现应用上的突破。

而前瞻产业研究院的一份报告更为谨慎,该报告预测,2015年中国石墨烯产业规模有望突破100亿元,并在5~10年内实现产业规模突破1000亿元的飞跃式发展。(石化网)