

## 附件 5

# 湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划 项目 申 报 表

项目名称: 基于石墨烯的聚丙烯复合成核剂的制备及应用研究				
学校名称	长沙理工大学			
学生姓名	学 号	专 业	性 别	入 学 年 份
陈 帅	201567090131	应用化学	男	2015
秦 涛	201567090426	应用化学	男	2015
宋知键	201567090204	应用化学	男	2015
王 瑾	201567090101	应用化学	女	2015
文 婷	201733090607	化工与制药类	女	2017
指导教师	张跃飞	职称	教授	
项目所属一级学科	化学工程与技术	项目科类(理科/文科)	理科	
<p>学生曾经参与科研的情况</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 项目组成员陈帅、秦涛自 2016 年起就参与张跃飞教授主持的国家自然科学基金面上项目“聚丙烯用均苯三甲酸类成核剂结构与性能的关系研究”的研究(项目编号: 21376031, 起止时间: 2014.1-2017.12)</li> <li>2. 项目组成员秦涛、陈帅负责的学校科技立项项目“一种新型聚丙烯复合成核剂的合成与应用研究”获得 <b>2017 年第十二届“挑战杯”湖南省大学生课外学术科技作品竞赛三等奖</b>, 其中秦涛为成果第 1 完成人, 陈帅为第 2 完成人。</li> </ol>				
<p>指导教师承担科研课题情况</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 国家自然科学基金面上项目. 聚丙烯用均苯三甲酸类成核剂结构与性能的关系研究, 项目编号: 21376031, 起止时间: 2014.1-2017.12, 经费: 80 万元, 项目负责人</li> <li>2. 湖南省科技计划项目. 聚丙烯新型成核剂的合成及成核机理研究, 项目编号: 2012FJ3002, 起止时间: 2012.9-2014.8, 经费: 2.0 万元, 项目负责人</li> <li>3. 湖南省教育厅重点项目. 均苯三甲酸衍生物类成核剂的制备及成核机理研究, 项目编号: 16A004 起止时间: 2016.9-2019.8, 经费: 4 万元, 项目负责人</li> </ol>				

项目研究和实验的目的、内容和要解决的主要问题

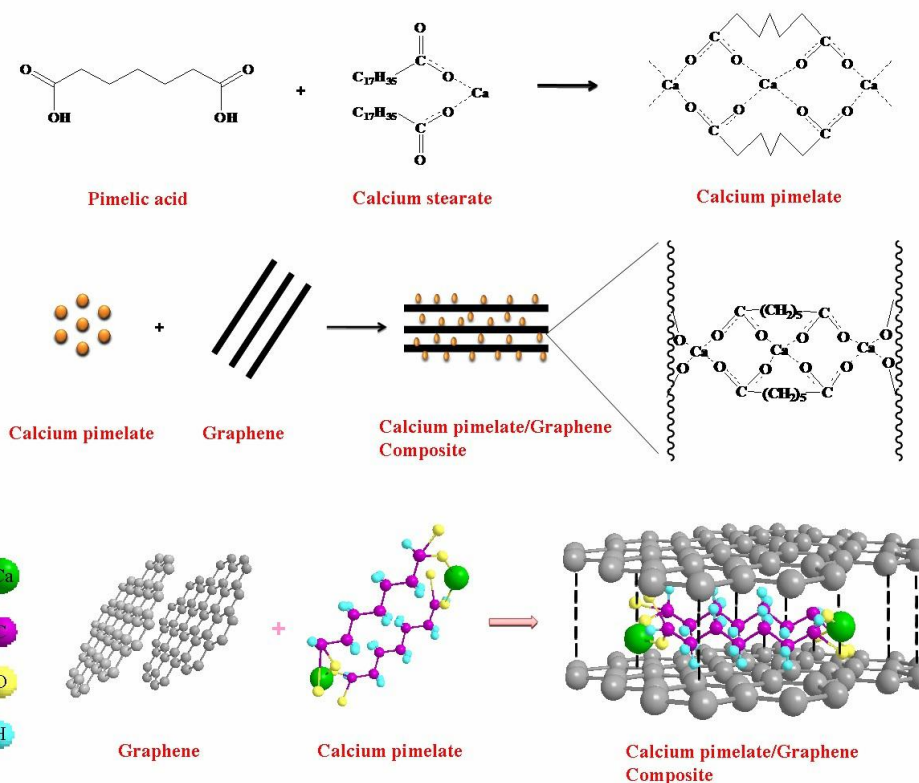
### 1. 研究目的:

- 1) 制备能协调平衡聚丙烯刚性和韧性的庚二酸钙/石墨烯复合成核剂;
- 2) 初步研究不同配比庚二酸钙/石墨烯复合成核剂与它们在聚丙烯中成核效应之间的关系。

### 2. 主要研究内容:

#### 1) 庚二酸钙/石墨烯复合成核剂的合成及表征

利用庚二酸钙体系与石墨烯表面基团进行反应来合成复合成核剂，反应示意图如下:



并采用 MS、IR、NMR、EA 等分析技术对所合成的成核剂进行化学结构表征。

#### 2) 不同摩尔配比庚二酸钙/石墨烯复合成核剂对聚丙烯宏观性能和结晶形态的影响

所合成的不同摩尔配比复合成核剂添加到聚丙烯中，挤出、注塑，制作标准性能样条，测定其对聚丙烯力学性能（拉伸强度、拉伸模量、弯曲强度、弯曲模量、冲击强度等）的影响，并通过偏光显微镜和透射电镜等观察成核剂改性后聚丙烯的结晶形态和球晶尺寸，研究具有不同摩尔配比复合成核剂对聚丙烯结晶的球晶细化效果，以期揭示该成核剂的组成含量与聚丙烯中成核性能之间的关系。

#### 3) 庚二酸钙/石墨烯复合成核剂体系组成与成核性能之间的关系研究

所合成的复合成核剂必然会有不同的结构方式，通过复合成核剂对聚丙烯力学性能和结晶形态的作用规律以及配合 IR、NMR、XRD 等分析技术，研究不同配比复合成核剂结构方式，以揭示不同构成方式复合成核剂与聚丙烯成核性能之间的关系。

### 3. 要解决的主要问题：

1) 解明庚二酸钙/石墨烯复合成核剂的化学结构。对所合成的成核剂进行化学结构表征，他探讨该复合成核剂体系的复合方式。

2) 解明不同配比复合成核剂与成核性能之间的关系。通过采用差示扫描量热仪、偏光显微镜等手段研究不同配比复合成核剂与聚丙烯力学性能以及结晶行为之间的作用规律。

### 国内外研究现状和发展动态

聚丙烯作为通用热塑性树脂具有相对密度低、无毒、耐热性、耐腐蚀性、电绝缘性优良、热变形温度高、易加工和价廉等优点，已经广泛应用于诸多领域，并且还在不断拓展新的应用。但是它某些性能的缺点也限制了其应用，比如其透明性不好、强度不理想、导电性能差等，为了扩展其应用领域，必须对聚丙烯进行改性。在聚丙烯中添加成核剂是改善聚丙烯力学性能、提高聚丙烯结晶速度一个很好的方法。聚丙烯具有五种晶体形态，分别是 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 和拟六方态，不同结晶形态的聚丙烯具有不同的性能。目前而言， $\alpha$ 晶型聚丙烯最为常见以及应用最广， $\alpha$ 晶型聚丙烯具有增刚、提高热变形温度、抗蠕变、降低浊度、提高制品表面光泽度等作用，但冲击强度则呈减小趋势； $\beta$ 晶型聚丙烯弹性模量、屈服强度要低于 $\alpha$ 晶型聚丙烯，但在拉伸断裂强度、断裂伸长率和冲击韧性等方面要明显优于 $\alpha$ 晶型聚丙烯，因此对于添加成核剂使聚丙烯刚性增强的同时又具有良好韧性是聚丙烯成核领域的一个挑战。

$\beta$ 晶型聚丙烯作为热力学亚稳态、动力学上不利于生成的晶型，形成条件比较苛刻，目前主要形成 $\beta$ 晶型聚丙烯的方法有：①在剪切应力下结晶；②在温度梯度场中定向结晶；③熔融状态聚丙烯淬火结晶；④振动诱导结晶；⑤添加 $\beta$ 成核剂，而目前工业上活的高含量 $\beta$ 晶型聚丙烯的最便捷手段是添加 $\beta$ 成核剂。一般认为具有六方晶型或准六方晶型结构的化合物才有助于聚丙烯形成 $\beta$ 晶型，并且该晶型化合物晶胞参数必须与 $\beta$ 晶型聚丙烯晶胞参数至少在两个维度上大小接近。 $\beta$ 晶型聚丙烯的结构特性有以下特点：①形态为片晶，成核时聚丙烯沿着生长方向捆束生长，故而聚丙烯在力学性能上有比较好的韧性；②晶体密度比 $\alpha$ 晶型聚丙烯小，导致熔融温度比 $\alpha$ 晶型聚丙烯低，而且在特定温度下会发生 $\beta$ - $\alpha$ 晶型转变；③其超分子结构受晶体热环境、熔融历史、晶系所受的压力等影响。目前聚丙烯用 $\beta$ 成核剂主要包括无机物类、稠环芳烃类、芳香族二酰胺类、第IIA族双组分复合物类、

稀土化合物类以及环状二元羧酸类。其中第IIA族双组分复合物是一类高效成核剂，可提高聚丙烯冲击强度和应力发白度，而且因为其结构特性在复合成核剂领域有着广泛的研究。1981年史观一等首次发现某些二元酸与周期表中IIA族中的某些金属氧化物、氢氧化物或盐组成的双组分复合物在正常加工条件下可诱导聚丙烯生成非常高含量的 $\beta$ 晶型，含量可达85%以上。研究发现，辛二酸、辛二酸钙、硬脂酸钙、庚二酸等长链烷烃酸及其盐均可用作聚丙烯 $\beta$ 晶型成核剂，其中效果最好的为庚二酸和硬脂酸钙的复合物。但是该类成核剂由于二元羧酸容易部分分解，在成型过程中容易形成析出物而影响使用效率及制品质量，为了增强该类成核剂成核效果以及克服其缺陷，其与无机填料的复合越来越成为研究热点。

目前为止，研究较多的庚二酸类 $\beta$ 复合成核剂包括庚二酸/硬脂酸钙固体或混合溶液、庚二酸/碳酸钙固体混合物、庚二酸/熟石灰混合物。在这类成核剂当中，单一组分的成核剂效果明显不如多组分的成核剂，具体来说，单独的庚二酸对聚丙烯 $\beta$ 晶型成核作用大，但是当庚二酸与其他物质反应（如碳酸钙、硬脂酸钙）后得到的庚二酸盐却是一种高效 $\beta$ 晶型成核剂。麦堪成课题组对庚二酸钙的成分进行了分析，当庚二酸与纳米碳酸钙混合时，由于庚二酸和碳酸钙颗粒之间的极性相互作用，庚二酸附着在碳酸钙颗粒表面，然后两者之间发生原位化学反应，改变了成核剂的晶体尺寸，使其具有更高的 $\beta$ 晶型成核性能。一般来说对于复合型成核剂的制备有以下几个方法：①对现有成核剂进行改性，但是难度较大；②将不同类型的成核剂进行物理混合，此种方法对于聚丙烯性能的改善具有不确定性；③利用其他助剂与成核剂之间基团进行反应或复配，这种方法一般两种成核剂会发生协同作用。

能够与 $\beta$ 聚丙烯复合的无机填料按照维度可以分成三类，近年来对二元羧酸盐类成核剂与无机填料的复合都有研究：①三维填料，包括球形纳米材料，比如纳米碳酸钙、二氧化硅纳米粒和纤维素纳米晶体。中山大学麦堪成教授课题组通过庚二酸钙与纳米碳酸钙复合制备了一种碳酸钙支撑 $\beta$ 成核剂式复合成核剂，该种成核剂能使聚丙烯 $\beta$ 晶型含量达到90%以上，而且不受纳米碳酸钙含量的影响，是一种高效高选择性成核剂，该成核剂虽然对聚丙烯结晶温度、 $\beta$ 晶型含量有明显的提高。②二维填料，典型的有碳纳米管、二氧化硅纳米棒、铜纳米纤维等。四川大学杨鸣波教授课题组将庚二酸钙与碳纳米管共混诱导聚丙烯结晶，对聚丙烯的力学性能和形态有着明显的改善，制备出的聚丙烯冲击韧性是纯聚丙烯冲击韧性的7倍，聚丙烯 $\beta$ 晶型含量在80%左右。③一维填料，一般比表面积比较大，比如纳米黏土中的蒙脱石、石墨烯等。麦堪成教授课题组研究了蒙脱石与 $\beta$ 成核剂协同作用，通过庚二酸和钙离子在蒙脱石表面反应，形成的 $\beta$ 成核剂庚二酸钙附着在蒙脱石表面，蒙脱石本身是 $\alpha$ 成核剂，但是表面附着的成分使得改性后的蒙脱石有着比

庚二酸钙更强的 $\beta$ 晶型成核能力。由此可知,这一类成核剂与无机填料复合之后对聚丙烯成核都有显著的效果,但是对于注重 $\beta$ 晶型含量使聚丙烯具有优良韧性的同时聚丙烯的刚性却没有得到提高,而且无机填料在聚丙烯中的分散性也是有待解决的问题。

从以上聚丙烯用 $\beta$ 成核剂存在的问题以及复合型成核剂的启发,本申请项目拟合成一种使聚丙烯拥有良好韧性的同时刚性也增强的复合型成核剂。以庚二酸钙和石墨烯作为原材料,利用庚二酸钙的特殊结构以及石墨烯的易表面修饰使两者通过化学键相结合,改善了石墨烯在聚丙烯中的分散性,并且通过两者的协同作用制备出一种可以平衡聚丙烯刚性和韧性的复合型成核剂。该成核剂可以诱导聚丙烯形成 $\beta$ 晶型晶体,同时石墨烯的存在会提高聚丙烯的刚性如弹性模量和屈服强度。研究复合成核剂对聚丙烯结晶温度、力学性能、微观形态的影响,并且系统研究复合成核剂中庚二酸钙与石墨烯的不同摩尔配比与聚丙烯中 $\beta$ 晶型含量以及聚丙烯力学性能的关系,从而解明该类成核剂在聚丙烯中的作用机理,为石墨烯在成核剂中应用以及复合型成核剂的开发奠定一定的理论基础。

参考文献:

- [1]辛忠. 基于成核剂的聚丙烯结晶过程调控技术与理论[J]. 国外塑料, 2007, 25(10): 65-71
- [2]辛忠, 石尧麒.  $\alpha/\beta$  复合成核剂调控聚丙烯结晶过程的研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(1): 126-132
- [3]Dragaun H, Hubeny H, Muschik H. Shear-induced  $\beta$ -form crystallization in isotactic polypropylene[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1977, 15(10): 1779-1789
- [4]Lovinger A J, Chua J O, Gryte C C. Studies on the  $\alpha$  and  $\beta$  forms of isotactic polypropylene by crystallization in a temperature gradient[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1977, 15(4): 641-656
- [5]Luo F, Geng C, Wang K, et al. New understanding in tuning toughness of  $\beta$ -polypropylene: the role of  $\beta$ -nucleated crystalline morphology[J]. Macromolecules, 2009, 42(23): 9325-9331
- [6]董穆, 张丽英, 张师军. 聚丙烯  $\beta$  成核剂的研究进展[J]. 石油化工, 2012, 41(6): 728-735
- [7]池圣贤, 乐道进, 龙林林. 聚丙烯  $\beta$  晶成核剂的研究进展[J]. 现代塑料加工应用, 2009 (2): 60-63
- [8]史建公, 蒋绍洋, 张敏宏, 等. 稀土 $\beta$  聚丙烯成核剂研究及应用进展[J]. 化工进展, 2010 (5): 854-860
- [9]史观一, 张景云.  $\beta$  晶型聚丙烯的研究[J]. 科学通报, 1981, 12: 731-733

[10] 窦强. 庚二酸类成核剂对等规聚丙烯  $\beta$  晶结晶行为的影响[J]. 中国塑料, 2006, 20(10): 68-73

[11] 张晓东, 史观一. 成核剂含量对  $\beta$  晶相聚丙烯结晶与熔融行为的影响[J]. 高分子学报, 1992, 1(3): 293-298

[12] 何义勇, 罗筱烈. 不同分子量聚丙烯  $\beta$  晶相的形成[J]. 应用化学, 2001, 18(2): 112-115

[13] Wang S W, Yang W, Bao R Y, et al. The enhanced nucleating ability of carbon nanotube-supported  $\beta$ -nucleating agent in isotactic polypropylene[J]. Colloid and Polymer Science, 2010, 288(6): 681-688

[14] Dai X, Zhang Z, Wang C, et al. A novel montmorillonite with  $\beta$ -nucleating surface for enhancing  $\beta$ -crystallization of isotactic polypropylene[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2013, 49: 1-8

本项目学生有关的研究积累和已取得的成绩

在前期项目组部分成员陈帅、秦涛已经参加了张跃飞老师课题组的一些科研项目（如国家自然科学基金面上项目），做了一些探索性实验，申请了学校的科技立项和湖南省第十二届挑战杯，并取得了一定的成果。目前成员正在进行深入性的研究工作。另外项目组成员获得的其他奖励如下：

陈帅：湖南省第十二届挑战杯省赛三等奖、第八届湖南省大学生化学化工创新作品竞赛三等奖。

秦涛：曾参与金凯杯化学化工设计大赛获省赛三等奖；参与科研课题“一种新型聚丙烯复合成核剂的合成与应用”，并获湖南省第十二届挑战杯省赛三等奖；参与科研课题“动态水热法合成硬硅钙石型硅酸钙纤维”，并获湖南省第九届大学生课外化学化工创新作品竞赛省赛二等奖。

宋知键：曾参与第三届建行杯互联网+创业大赛项目：“基于互联网+的生猪养殖技术平台”，负责养殖技术推广和线上平台运维。

项目的创新点和特色

1) **研究目的有创新**：本申请旨在利用庚二酸钙成核剂改善聚丙烯韧性，同时利用石墨烯增加聚丙烯刚性，合成一类新型的聚丙烯用成核剂，为获得具有较好综合性能的聚丙烯材料奠定一定的基础；

2) **研究方法有创新**：本申请合成的庚二酸钙/石墨烯复合成核剂体系中，庚二酸钙与石墨烯两者通过化学反应相结合，不仅仅局限于机械混合，从而可以改善石墨烯在聚丙烯中的分散性。

## 项目的技术路线及预期成果

### 技术路线:

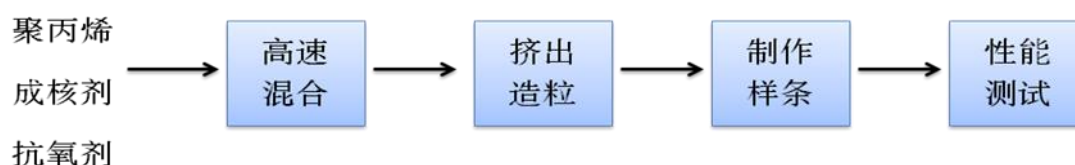
1) 庚二酸钙/石墨烯复合成核剂的配比设计及合成: 设计所要制备的成核剂不同配比, 采用合适方法和条件, 合成所设计配比的成核剂。

复合成核剂不同摩尔配比(庚二酸钙: 石墨烯) 1: 10, 1: 5, 1: 2, 1: 1, 2: 1, 5: 1, 10: 1。

复合成核剂的合成步骤: 将等摩尔 1%庚二酸乙醇溶液与 2%硬脂酸钙乙醇悬浮液加入三颈瓶, 水浴加热到 80℃, 不断搅拌反应 2h, 然后加入使用混酸(硫酸和硝酸)表面改性过石墨烯(或者直接加入氧化石墨烯), 继续搅拌反应, 反应结束后冷却至室温, 过滤干燥后得到目标化合物。

2) 研究庚二酸钙/石墨烯复合成核剂体系组成: 采用 IR、NMR、XRD 等方法进行化学结构的表征, 研究庚二酸钙与石墨烯之间的复合方式以及不同复合方式对聚丙烯力学性能以及结晶行为的影响, 解明最有效的复合结构。

3) 研究不同配比复合成核剂对聚丙烯力学性能的影响: 将所制备的复合成核剂与聚丙烯以及其它添加剂(如抗氧剂等)在双螺杆挤出机中共混挤出, 然后用注塑机注塑成标准样条, 用万能材料试验机进行性能测试, 得到不同成核剂对聚丙烯力学性能影响。所有样条的加工及性能测试均按照相应的 ASTM 标准进行。



4) 庚二酸钙/石墨烯复合成核剂改性聚丙烯的球晶微观形态研究方法: 在带有数码相机偏光显微镜上研究聚丙烯及成核聚丙烯的微观形态。将样品升温熔融后在两块盖玻片之间压成薄膜, 放在热台上, 升温至 200℃恒温 5 min 以消除热历史, 然后快速降温至设定的温度恒温直至结晶完成, 在结晶过程中用数码相机采集数字图像得到聚丙烯在不同结晶条件和结晶时间下的球晶形态。

### 预期成果:

1) 合成庚二酸钙/石墨烯复合成核剂, 解明该类成核剂的结构与聚丙烯性能之间的关系, 为高性能聚丙烯材料的开发奠定一定的基础;

2) 对庚二酸钙/石墨烯复合成核剂的合成及表征、复合成核剂对聚丙烯性能及结晶行为的影响、成核聚丙烯的结晶动力学等内容在国内外核心刊物上发表论文 1-2 篇。

年度目标和工作内容（分年度写）

2018.6-2018.12

1. 资料文献调研，准备实验所需原材料
2. 完成庚二酸钙/石墨烯复合成核剂的结构设计及合成工艺探索
3. 完成庚二酸钙/石墨烯复合成核剂对聚丙烯结晶性能研究。

2019.1-2019.12

1. 完成不同配比庚二酸钙/石墨烯复合成核剂与成核聚丙烯材料性能关系的研究
2. 完成庚二酸钙/石墨烯复合成核剂改性聚丙烯的等温和非等温结晶动力学的研究
3. 撰写项目报告，准备项目结题验收。

指导教师意见

签字：

日期：