

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.11.019

PA10T 和 PA10T/1012 的非等温结晶动力学

苏成晓¹,王道波²,张传辉^{2,3},周竹欣²,曹民^{2,3},姜苏俊^{2,3},黄险波¹

(1. 金发科技股份有限公司, 广州 510663; 2. 珠海万通特种工程塑料有限公司, 广东珠海 519050;

3. 广东省特种工程塑料企业重点实验室, 广州 510663)

摘要:通过“一锅法”进行聚合反应,分别制得半芳香型聚酰胺聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T)及其共聚物聚对苯二甲酰癸二胺/聚十二碳二酰癸二胺(PA10T/1012),并采用差示扫描量热法(DSC)对PA10T和PA10T/1012的非等温结晶行为进行了详细研究和对比。结果表明,PA10T和PA10T/1012均呈现单结晶峰,且峰宽随降温速率的增加而增大;当降温速率相同时,PA10T/1012的结晶温度比PA10T低。对其非等温结晶参数进行分析,结果表明,PA10T/1012的结晶速率明显低于PA10T。通过Mo法对两种树脂的非等温结晶行为进行了分析,结果表明,为使PA10T/1012在单位时间内获得与PA10T相同的相对结晶度,需提高PA10T/1012的降温速率。利用Kissinger法和Takhor法分别计算得到PA10T和PA10T/1012的非等温结晶活化能,两种方法的计算结果相近。

关键词:聚对苯二甲酰癸二胺;半芳香聚酰胺;非等温结晶;差示扫描量热法

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)11-0105-06

Non-isothermal Crystallization Kinetics of PA10T and PA10T/1012

Su Chengxiao¹, Wang Daobo², Zhang Chuanhui^{2,3}, Zhou Zhuxin², Cao Min^{2,3}, Jiang Sujun^{2,3}, Huang Xianbo¹

(1. Kingfa Science and Technology Co., Ltd., Guangzhou 510663, China; 2. Zhuhai Vanteque Specialty Engineering Plastics Co., Ltd.,

Zhuhai 519050, China; 3. Guangdong Key Laboratory for Specialty Engineering Plastics, Guangzhou 510663, China)

Abstract: Semi-aromatic polyamides poly(decamethylene terephthalamide) (PA10T) and the corresponding copolymer poly(decamethylene terephthalamide)/poly(decamethylene dodecanediamide) (PA10T/1012) were respectively prepared by ‘one-pot’ synthesis method. The non-isothermal crystallization kinetics of PA10T and PA10T/1012 were studied and compared by differential scanning calorimetry (DSC) in details. Results show that both PA10T and PA10T/1012 appear single crystallization peak, and the peak width increases with a raise of the cooling rate. The crystallization temperature of PA10T/1012 is lower than that of PA10T at a same cooling rate. Analysis of the non-isothermal crystallization data shows that the crystallization rate of PA10T/1012 is much lower than that of PA10T. The non-isothermal crystallization kinetics of both resins were analyzed by the Mo method, which shows that a higher cooling rate for PA10T/1012 is required to obtain a same relative crystallinity with PA10T in a specific time. The values of non-isothermal crystallization activation energy for PA10T and PA10T/1012 were respectively calculated by the Kissinger method and Takhor method. These two methods are found to have close results.

Keywords: poly(decamethylene terephthalamide); semi-aromatic polyamide; non-isothermal crystallization; differential scanning calorimetry

半芳香型聚酰胺(PA)分子链中既含有柔性脂肪链段,又含有刚性芳香结构,因此兼具了脂肪族和全芳香族PA的特点,在具备优秀的耐热性能和力学性能的同时,还具有低吸水(湿)率、高流动性等特点,能在常规条件下进行熔融挤出及注射成型,在

耐高温树脂领域有着广泛的应用^[1-2]。

在 market 需求的推动下,半芳香型PA的种类逐渐增多。聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T)是其中一类典型的代表。PA10T是金发科技公司拥有自主知识产权的一种耐高温半芳香型PA产品,其具有优异

基金项目: 广东省科技计划项目(2017B090903002)

通讯作者: 周竹欣,博士,主要从事特种工程塑料的研究 E-mail: zhouzhuxin@kingfa.com

收稿日期: 2019-09-19

引用格式: 苏成晓,王道波,张传辉,等. PA10T 和 PA10T/1012 的非等温结晶动力学[J]. 工程塑料应用,2019,47(11): 105-110,116.

Su Chengxiao, Wang Daobo, Zhang Chuanhui, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of PA10T and PA10T/1012[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(11): 105-110, 116.

的综合性能,特别是具有非常好的耐热性能、注塑加工性能和耐化学药品性能。同时,其吸水率低,尺寸稳定性较好,耐无铅焊锡温度可以达到 280℃^[3]。

而聚十二碳二酰癸二胺 (PA1012) 由于分子碳链较长,酰胺键浓度相对较低,因此和普通 PA 相比,其性能大幅改善,比如尺寸稳定性优异、吸水率非常低、韧性好和耐磨损性能良好等^[4-5]。在 PA10T 中引入长链单元 PA1012,可获得分子链更具柔顺性的共聚物聚对苯二甲酰癸二胺 / 聚十二碳二酰癸二胺 (PA10T / 1012)。通过调节 PA1012 的含量,其熔点可降低至合适范围,能在改善加工性能的同时,保持良好的热稳定性,使半芳香型 PA 材料的应用领域得到进一步扩展。

PA10T 和 PA10T / 1012 均为半结晶聚合物,其晶体结构、晶体形成历程对材料性能都有着非常重要的影响。因此,研究其结晶动力学具有非常高的理论和应用价值^[6]。聚合物结晶过程可以分为等温结晶和非等温结晶两种。等温结晶过程中温度变化范围较窄,与生产实际差别较大,对实际生产的指导意义较为有限。而非等温结晶过程中温度不断进行动态变化,结晶行为更贴近材料的注塑、挤出、吹塑等加工过程,因此研究材料的非等温结晶动力学有助于认识材料的结晶机理,可以帮助改善材料的各项性能,对实际生产具有较大的指导意义。

至今,国际上研究非等温动力学的方法主要有 Jeziorny 法^[7], Ozawa 法^[8], Mandelkern 法^[9] 和 Ziabicki 法^[10] 等,国内有张志英改进的 Ozawa 法^[11], Wang Fosong 等^[12] 和莫志深^[13] 提出的 Mo 法等。

笔者对 PA10T 和 PA10T / 1012 树脂的非等温结晶行为进行了详细研究。采用 Mo 法研究了两种树脂的非等温结晶过程,并采用 Kissinger 法、Takhor 法计算了非等温结晶活化能。

1 实验部分

1.1 主要原料

癸二胺:工业级,纯度>99.5%,山东驰越化工有限公司;

对苯二甲酸:工业级,纯度为99.99%,扬子石化有限责任公司;

十二烷二酸:工业级,纯度>99%,凯塞生物产业有限公司;

次磷酸钠:分析纯,广州化学试剂厂。

1.2 主要仪器和设备

高压聚合反应釜:GSH / 20-6.0 型,威海化机

股份有限公司;

自动黏度仪:NCY-6 型,上海思尔达科学仪器有限公司;

全自动电位滴定仪:888 Titrand 型,瑞士万通中国有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪:Netzsch-DSC 200 F3 型,德国 Netzsch 公司。

1.3 样品制备

(1) PA10T 的制备^[14-15]。

向高压聚合反应釜中投入癸二胺和对苯二甲酸 (物质的量之比为 1 : 1),质量分数 0.1% 的次磷酸钠,以 550 mL 水作为反应传质传热的介质,抽真空并以氮气置换反应釜内空气 5 次,升温至 265 ~ 270℃ 后恒压 3.2 MPa,持续排水 2 h。然后于 60 ~ 80 min 内将釜温升至 320℃,同时将反应釜压力排到常压状态,抽真空至目标黏度后出料。

(2) PA10T / 1012 的制备。

向高压聚合反应釜中依次投入癸二胺、对苯二甲酸和十二烷二酸 (物质的量之比为 1 : 0.7 : 0.3),以与制备 PA10T 树脂类似的方法进行聚合反应。

1.4 性能测试

相对黏度测试:按照 GB / T 12006.1-2009,在温度为 (25 ± 0.01)℃ 时,将样品溶解在浓度为 98% 的浓硫酸中,制成浓度为 0.25 g / dL 的溶液,通过自动黏度仪进行相对黏度的测试。

端基含量测试:取样品 0.5 g,加入苯酚 45 mL 和无水甲醇 3 mL,加热回流。当样品完全溶解后,冷却至室温,用已经标定的盐酸标准溶液在全自动电位滴定仪上滴定端氨基含量;取样品 0.5 g,加入邻甲酚 50 mL,回流溶解,冷却后迅速加入 400 μL 甲醛溶液,用已经标定的 KOH-乙醇溶液滴定端羧基含量。

DSC 测试:取 10 mg PA10T 和 PA10T / 1012 样品,分别压入铝制坩埚中。在 N₂ 气流保护下升温,升温速率为 20℃ / min。PA10T 由室温升到 340℃,PA10T / 1012 由室温升到 300℃,均保持 5 min,再分别以 2,3,5,10,20,30℃ / min 的降温速率进行冷却降温,最后以 10℃ / min 进行二次升温,得到 PA10T 和 PA10T / 1012 树脂的 DSC 曲线。

2 结果与讨论

2.1 基本参数

PA10T 和 PA10T / 1012 的基本参数列于表 1。由表 1 可见,二者的基本参数相近,端基浓度较低,

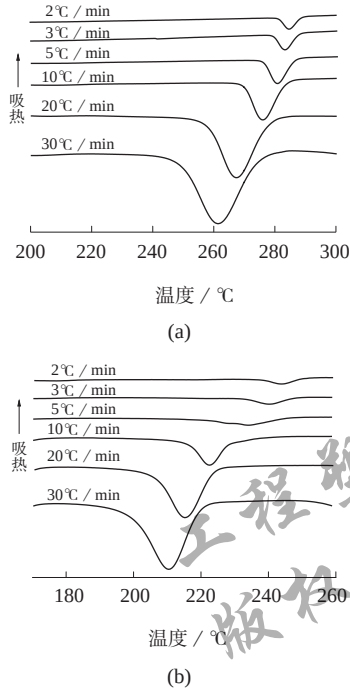
表明所得树脂的分子量较高。

表 1 PA10T 和 PA10T / 1012 树脂基本参数

项目	PA10T	PA10T / 1012
相对黏度	2.108	2.133
氨基 / (mol · t ⁻¹)	28	35
羧基 / (mol · t ⁻¹)	51	68

2.2 非等温结晶与二次熔融

PA10T 和 PA10T / 1012 非等温结晶的 DSC 曲线如图 1 所示。



a—PA10T ; b—PA10T / 1012

图 1 不同降温速率下 PA10T 与 PA10T / 1012 的非等温结晶 DSC 曲线

随着降温速率变化, DSC 曲线出现明显的规律性变化。由图 1 可知, PA10T 和 PA10T / 1012 的结晶放热峰均为单峰, 并且随着降温速率由 2℃ / min 不断增加到 30℃ / min, 结晶峰逐渐向低温方向移动, 峰宽逐渐增大。这是因为, 聚合物分子链在降温速率较慢的条件下, 有充分的时间在高温时进行规则排列, 产生晶核和形成晶体, 表现为 DSC 曲线上结晶峰温度处于较高的温度区间, 结晶在较窄的温度范围内完成, 峰形偏窄。随着降温速率增大, 聚合物分子链还未来得及进行规则排布并形成晶核, 温度已经下降, 导致结晶峰温度向低温区间移动, 峰形变宽。

在同一降温速率下, PA10T / 1012 的结晶温度比 PA10T 对应的结晶温度更低, 这是因为十二烷二酸对应的脂肪链段的内旋转位垒相对苯环小, 更早产生结晶。

温度为 T 时的相对结晶度 $X(t)$ 可按式 (1) 计算:

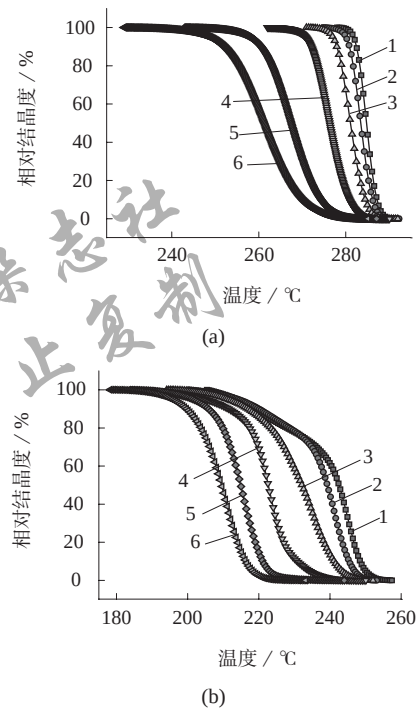
$$X(t) = \frac{\int_{T_0}^T \frac{dH_c(T)}{dT} dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \frac{dH_c(T)}{dT} dT} \quad (1)$$

式中: H_c ——结晶焓;

T_0 ——结晶起始温度;

T_∞ ——结晶终止温度。

由式 (1) 计算得出 PA10T 和 PA10T / 1012 相对结晶度随温度的变化曲线, 如图 2 所示。



降温速率: 1—2℃ / min ; 2—3℃ / min ; 3—5℃ / min ;
4—10℃ / min ; 5—20℃ / min ; 6—30℃ / min
a—PA10T ; b—PA10T / 1012

图 2 不同降温速率下 PA10T 与 PA10T / 1012 的相对结晶度随结晶温度的变化曲线

从图 2 可以得知, 对于同一聚合物, 随着降温速率的增加, 对应的结晶起始温度和结晶终止温度均出现下降。在降温速率增大的情况下, 聚合物分子链进行规则排列进入晶格的速度相对于聚合物下降的速度变得缓慢, 导致结晶过程受阻。因此, 聚合物只能在更低的温度下进行结晶, 表现为结晶起始温度和结晶终止温度均向低温方向移动。

对于非等温结晶过程, 结晶时间和结晶温度的关系如式 (2) 所示:

$$t = \frac{|T_0 - T|}{\varphi} \quad (2)$$

式中: t ——结晶时间;

T ——对应的结晶温度;

ϕ ——降温速率。

根据式(2)计算得到的相对结晶度和结晶时间之间的关系曲线如图3所示。

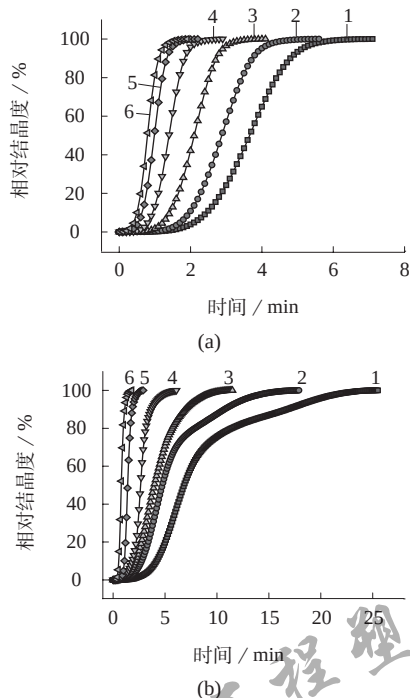


图3 不同降温速率下 PA10T 与 PA10T/1012 的相对结晶度与结晶时间的关系曲线

由图3可见,降温速率越大,结晶时间越短,结晶速率越大。这是因为随着降温速率的增加,聚合物更快地进入过冷区间,增大了结晶驱动力,使平衡熔点与结晶温度之差变大,从而导致结晶速率增大。因此,结晶可以在较短的时间内与较低的温度下完成。而在相同的降温速率下,PA10T完成结晶的时间明显短于PA10T/1012,表明前者的结晶速率更大,长碳链段的引入降低了PA10T/1012的结晶速率。

对于半结晶聚合物,其在非等温结晶过程中,降温速率和结晶温度等会影响到二次升温的熔融行为,因此研究聚合物非等温结晶后的二次升温熔融行为,对优化加工工艺有非常大的帮助。

升温速率为10 °C/min时,PA10T和PA10T/1012的二次升温熔融曲线如图4所示,PA10T和PA10T/1012的非等温结晶参数列于表2。

从图4和表2可见,相同降温速率处理的条件下,引入长碳脂肪链段的PA10T/1012的熔点比

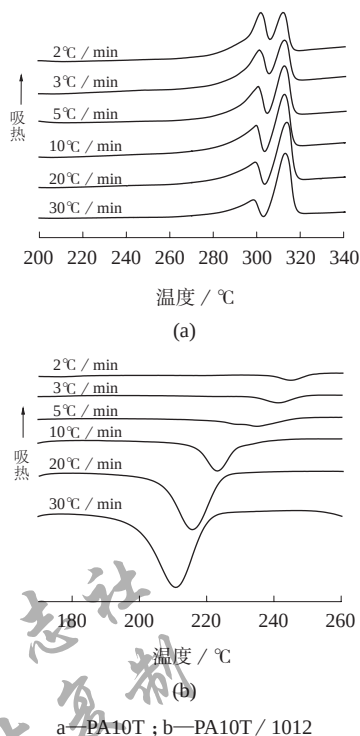


图4 升温速率为10 °C/min时 PA10T 与 PA10T/1012 的非等温结晶二次熔融曲线

表2 PA10T 与 PA10T/1012 的非等温结晶参数

样品	降温速率/ (°C · min ⁻¹)	T_p / °C	ΔH_c / (J · g ⁻¹)	$X(t)$ / %	t_{max} / min	T_m / °C
PA10T	2	284.8	-32.2	52.0	3.7	301.4
	3	283.2	-32.5	51.4	2.9	300.8
	5	280.8	-36.5	49.8	2.1	300.3
	10	276.1	-38.9	50.3	1.4	299.4
	20	267.4	-45.8	52.3	1.0	298.8
	30	261.3	-46.0	51.3	0.8	298.0
PA10T/ 1012	2	245.0	-32.9	35.2	6.1	269.9
	3	241.3	-27.6	36.1	3.9	268.9
	5	235.0	-27.3	35.7	3.4	267.3
	10	223.0	-31.0	47.6	2.7	267.4
	20	215.5	-30.8	45.3	1.4	267.3
	30	210.7	-30.1	41.6	0.8	266.9

注: T_p 表示结晶峰温度, ΔH_c 表示结晶焓变, $X(t)$ 表示 T_p 对应的相对结晶度, t_{max} 表示 $X(t)$ 对应的结晶时间, T_m 表示二次熔融峰温度。PA10T 低, 结晶焓变比 PA10T 小, 表明结晶能力变差。PA10T 存在熔融双峰现象, 可能是在非等温结晶过程中, 产生了熔融结晶行为。而对于 PA10T/1012 则没有明显的熔融双峰现象, 可能由于引入十二烷二酸对应的脂肪长链段后分子链更容易发生链缠结, 导致黏度增大, 结晶速率降低, 不容易发生二次结晶行为。

2.3 非等温结晶动力学

L. Mandelkern^[9] 认为, 在初级结晶阶段, 假设结晶温度恒定, 则非等温结晶的初期过程可以通过 Avrami 方程^[16] 进行描述, 其公式为:

$$\lg\{-\ln[1-X(t)]\} = n \lg t + \lg Z_t \quad (3)$$

式中: n ——表观 Avrami 指数;

Z_t ——速率常数。

Avrami 方程为相对结晶度 $X(t)$ 和结晶时间 t 的关系方程,实践证明,其具有一定的局限性。而莫志深^[13]在综合 Ozawa 方程与 Avrami 方程优点的基础上,提出一种新的研究非等温结晶的方法 (Mo 法),其方程为:

$$\lg \varphi = \lg F(T) - \alpha \lg t \quad (4)$$

$$F(T) = \left(\frac{K_T}{Z_t}\right)^{1/m}$$

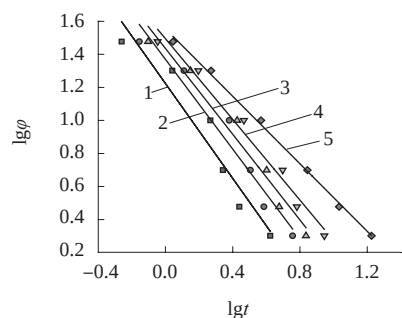
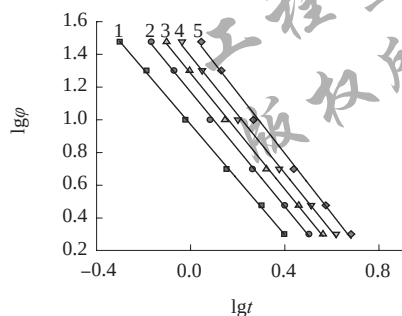
$$\alpha = \frac{n}{m}$$

式中: K_T ——与温度相关的降温函数;

$F(T)$ ——降温速率函数;

n, m ——分别是 Avrami 指数和 Ozawa 指数。

降温速率 $F(T)$ 的物理意义为: 在单位时间内, 聚合物达到某一相对结晶度所对应的降温速率, 表征结晶难易程度, $F(T)$ 越大, 则表示结晶速率越慢。将降温速率的对数值 $\lg \varphi$ 对 $\lg t$ 作图, 得到图 5。



相对结晶度: 1—10%; 2—30%; 3—50%; 4—70%; 5—90%

a—PA10T; b—PA10T / 1012

图5 PA10T 与 PA10T / 1012 的 $\lg \varphi$ 与 $\lg t$ 的关系曲线

从图 5 可见, $\lg \varphi$ 与 $\lg t$ 的线性关系佳, 说明 Mo 法适合研究 PA10T 和 PA10T / 1012 的非等温结晶过程。从图 5 中的斜率和截距可以分别计算得到 α

与 $F(T)$, 结果列于表 3。

表3 用 Mo 法得到 PA10T 和 PA10T / 1012 的非等温结晶动力学参数

样品	参数	$X(t) / \%$				
		10	30	50	70	90
PA10T	α	1.69	1.75	1.77	1.79	1.85
	$F(T)$	2.64	3.22	3.61	4.01	4.63
PA10T / 1012	α	1.44	1.36	1.30	1.22	1.02
	$F(T)$	16.7	23.5	27.3	31.3	35.9

由表 3 可知, 对于同一高分子聚合物, 聚合物的相对结晶度 $X(t)$ 与降温速率 $F(T)$ 的变化趋势相同, 说明单位时间内提高降温速率, 可得到更高的相对结晶度。而对于同一相对结晶度, PA10T / 1012 对应的降温速率高于 PA10T 对应降温速率, 说明 PA10T 的结晶速率高于 PA10T / 1012, 这与前述结论相一致。同时, 表 3 中的 α 值变化不大, 表明 Avrami 指数 n 与 Ozawa 指数 m 之间存在稳定的比例关系, 也即表明 Mo 法适合研究 PA10T 和 PA10T / 1012 的结晶动力学。

2.4 非等温结晶活化能

聚合物的结晶能力是聚合物结晶行为中的一个重要指标, 可以通过结晶活化能来表征。结晶活化能可以采用 Kissinger 法^[17] 或 Takhor 法^[18] 进行计算, 式 (5) 和式 (6) 分别为 Kissinger 法和 Takhor 法的计算公式:

$$\lg\left(\frac{\varphi}{T_p^2}\right) = \frac{-\Delta E}{R} \times \frac{1}{T_p} \quad (5)$$

$$\lg \varphi = \frac{-\Delta E}{R} \times \frac{1}{T_p} \quad (6)$$

式中: ΔE ——非等温结晶活化能;

R ——气体常数, 取值为 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$;

T_p ——结晶峰温度。

采用 Kissinger 法和 Takhor 法, 可得到 $\lg(\varphi / T_p^2)$ 和 $\lg \varphi$ 分别与 $(1 / T_p)$ 的关系曲线, 如图 6 和图 7 所示。

从图 6 和图 7 的斜率分别计算得到非等温结晶活化能 ΔE_K (Kissinger 法) 和 ΔE_T (Takhor 法), 结果列于表 4。

由表 4 可以得出, $\Delta E_K / \Delta E_T = 1.03 \sim 1.05$, 说明这两种计算非等温结晶活化能的方法得出的结果相近, 均适合用来计算 PA10T 和 PA10T / 1012 的非等温结晶活化能。

3 结论

使用 DSC 法对半芳香型 PA10T 和 PA10T / 1012 的非等温结晶动力学进行了研究, 得到如下实

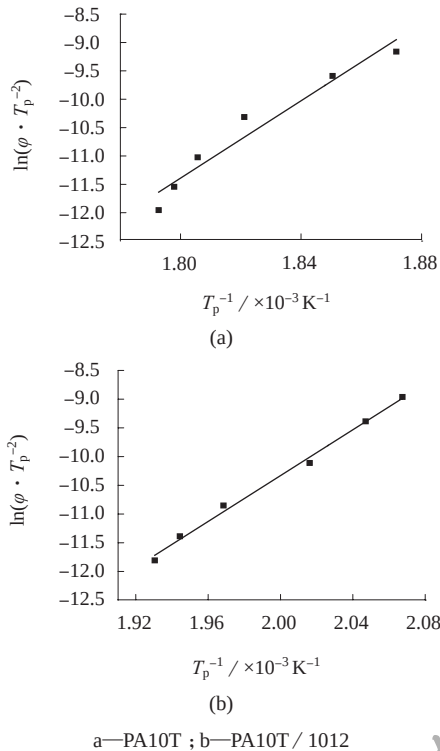


图6 Kissinger法得到的PA10T与PA10T/1012的 $\ln(\phi \cdot T_p^{-2})$ 与 T_p^{-1} 的关系曲线

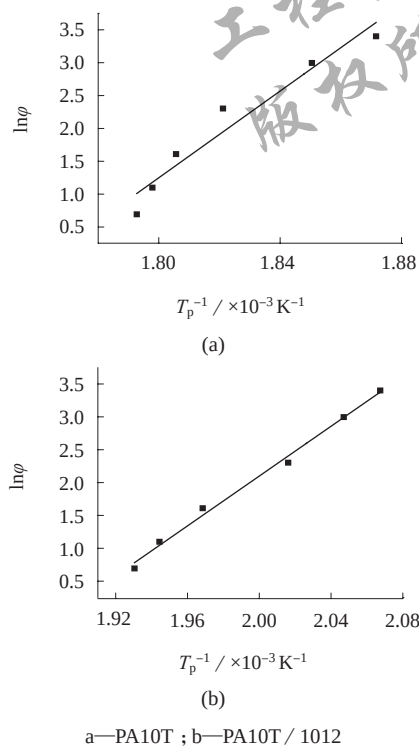


图7 Takhor法得到的PA10T与PA10T/1012的 $\ln\phi$ 与 T_p^{-1} 的关系曲线

表4 Kissinger法和Takhor法得到的非等温结晶活化能

结晶活化能	PA10T	PA10T/1012
$\Delta E_K / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-283.4	-165.91
$\Delta E_T / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-274.3	-157.59

验结论:

(1) PA10T/1012的熔点和结晶速率均明显低于PA10T,结晶性能比PA10T差;

(2) Mo法适合研究PA10T和PA10T/1012的非等温结晶过程,当降温速率增大时,单位时间内可以得到更高的相对结晶度;

(3) Kissinger法和Takhor法两种方法计算的非等温结晶活化能结果相近,都可用于计算PA10T和PA10T/1012的非等温结晶活化能。

参考文献

- [1] Rwei S P, Palraj R, Chiang W Y, et al. Synthesis of low melting temperature aliphatic-aromatic copolyamides derived from novel bio-based semi aromatic monomer[J]. Polymers, 2018, 10(7):doi:10.3390/polym10070793.
- [2] Gohil J M, Ray P. A review on semi-aromatic polyamide TFC membranes prepared by interfacial polymerization: Potential for water treatment and desalination[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 181:159-182.
- [3] Xiao Wei, Hu Guosheng, Zhang Jingting, et al. Research progress of high temperature resistant nylon 10T[J]. Journal of Measurement Science and Instrumentation, 2018, 9(1):92-97.
- [4] 李闻达,张传辉,肖中鹏,等.聚十二碳二酰癸二胺(PA1012)的合成与性能表征[J].塑料工业,2014,42(11):5-13.
- [5] 许冬峰,冯新星,张卫东,等.长碳链聚酰胺1012弹性体的合成与表征[J].中国塑料,2019,33(3):17-21.
- [6] Xu Dongfeng, Feng Xinxing, Zhang Weidong, et al. Synthesis and characterization of long-carbon-chain polyamide-1012-based elastomer[J]. China Plastics, 2019, 33(3):17-21.
- [7] Sun Xueke, Mai Kancheng, Zhang Chuanhui, et al. Nonisothermal crystallization kinetics of bio-based semi-aromatic polyamides [J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2017, 130(1):1-10.
- [8] Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC[J]. Polymer, 1978, 19(10):1 142-1 144.
- [9] Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization[J]. Polymer, 1971, 12(3):150-158.
- [10] Mandelkern L. Crystallization of polymers[M]. New York:Mc Graw-Hill Press, 1964.
- [11] Ziabicki A. Theoretical analysis of oriented and non-isothermal crystallization.II:Extension of the kolmogoroff-avrami-evans theory onto processes with variable rates and mechanisms[J]. Colloid & Polymer Science, 1974, 252(6):433-447.

[11] 张志英. 聚合物结晶动力学理论和方法研究 [D]. 天津: 天津工

(下转第116页)

- sors based on metal nanowire microgrids for human motion monitoring [J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(15):doi:10.1088/1361-6528/aaabfe.
- [6] 孔庆宁, 罗钟琳, 王标兵. MWCNTs/rGO 纳米杂化材料改性氨纶的流变性能 [J]. *工程塑料应用*, 2018, 46(4):98-102.
- Kong Qingning, Luo Zhonglin, Wang Biaobing. Rheological properties of spandex modified by MWCNTs / rGO nano-hybrid materials[J]. *Engineering Plastics Application*, 2018, 46(4):98-102.
- [7] Cao Zherui, Wang Ranran, He Tengyu, et al. Interface-controlled conductive fibers for wearable strain sensors and stretchable conducting wires[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(16):doi:10.1021/acsami.7b19699.
- [8] Virji S, Huang J, Kaner R B, et al. Polyaniline nanofiber gas sensors:examination of response mechanisms[J]. *Nano Letters*, 2016, 4(3):491-496.
- [9] Gao Jiefeng, Wang Hao, Huang Xuewu, et al. Super-hydrophobic and electrically conductive nanofibrous membrane for a chemical vapor sensor[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(21):10036-10047.
- [10] Tompkins J, Williams P I, Trembath J, et al. Multiport particle chamber validation for particle number concentration using condensation particle counters[J]. *Measurement*, 2018, 124:doi:10.1016/j.measurement.2018.04.035.
- [11] 白静静, 尹建宇, 高雄. 异氰酸酯功能化氧化石墨烯/热塑性聚氨酯弹性体复合材料的制备与性能 [J]. *复合材料学报*, 2018, 35(7):1683-1690.
- Bai Jingjing, Yin Jianyu, Gao Xiong. Preparation and characterization of isocyanate functionalized graphene oxide / thermoplastic polyurethane elastomer composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(7):1683-1690.
- [12] 郭辉辉. 新型 MEMS 和 NEMS 有机气体传感器的研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2013.
- Guo Huihui. Research on novel MEMS and NEMS volatile organic vapor sensors[D]. Chengdu:Southwest Jiaotong University, 2013.
- [13] Yeshchenko O A, Malynych S Z, Polomarev S O, et al. Towards sensor applications of a polymer / Ag nanoparticle nanocomposite film[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(15):8498-8506.
- [14] Marriam I, Wang X, Tebyetekerwa M, et al. Bottom-up approach to design wearable and stretchable smart fibers with organic vapor sensing behaviors and energy storage properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(28):13633-13643.
- [15] Liu Hu, Huang Wenju, Yang Xinru, et al. Organic vapor sensing behaviors of conductive thermoplastic polyurethane-graphene nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(20):4459-4469.
- [16] Hu Haiqing, Zhao Li, Liu Jiaqiang, et al. Enhanced dispersion of carbon nanotube in silicone rubber assisted by graphene[J]. *Polymer*, 2012, 53(15):3378-3385.
- [17] Zhao Biao, Zhao Chongxiang, Li Ruosong, et al. Flexible, ultrathin, and high-efficiency electromagnetic shielding properties of poly(vinylidene fluoride) / carbon composite films[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, (94):20873-20884.
- [18] Jiang Fengdan, Zhang Lijun, Jiang Yi, et al. Effect of annealing treatment on the structure and properties of polyurethane / multiwalled carbon nanotube nanocomposites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 126(3):845-852.
- [19] Wang Xin, Hu Yuan, Song Lei, et al. In situ polymerization of graphene nanosheets and polyurethane with enhanced mechanical and thermal properties[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(21):4222-4227.
- [20] Cao Yewen, Feng Jiachun, Wu Peiyi. Preparation of organically dispersible graphene nanosheet powders through a lyophilization method and their poly(lactic acid)composites[J]. *Carbon*, 2010, 48(13):3834-3839.
- [21] Chen Jinhua, Tsubokawa N. Electric properties of conducting composite from poly(ethylene oxide)and poly(ethylene oxide)-grafted carbon black in solvent vapor[J]. *Polymer Journal*, 2000, 32(9):729-736.

(上接第 110 页)

- 业大学, 2006.
- Zhang Zhiying. Study on theory and method of crystallization kinetics of polymers[D]. Tianjin:Tianjin Polytechnic University, 2006.
- [12] Wang Fosong, Tang Jinsong, Wang Lixiang, et al. Study on the crystallinity of polyaniline[J]. *Molecular Crystals & Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics*, 1988, 160:175-184.
- [13] 莫志深. 一种研究聚合物非等温结晶动力学的方法 [J]. *高分子学报*, 2008(7):656-661.
- Mo Zhishen. A method for studying the kinetics of non-isothermal crystallization of polymers[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2008(7):656-661.
- [14] 曲振, 胡国胜, 王建霞, 等. 耐高温尼龙 PA10T 的合成与表征 [J]. *化工新型材料*, 2014(1):137-139.
- Qu Zhen, Hu Guosheng, Wang Jianxia, et al. Synthesis and characterization of PA10T with heat resistance[J]. *New Chemical Materials*, 2014(1):137-139.
- [15] 王忠强, 胡国胜, 张静婷, 等. 熔融聚合耐高温聚酰胺的非等温动力学研究 [J]. *材料导报*, 2017(3):161-170.
- Wang Zhongqiang, Hu Guosheng, Zhang Jingting, et al. Study on non-isothermal crystallization kinetics of high-temperature resistant polyamides prepared by melt polymerization[J]. *Materials Reports*, 2017(3):161-170.
- [16] Sharples A. Introduction to polymer crystallization[M]. London: Edward Arnold, 1996:122.
- [17] Kissinger H E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis[J]. *J Res National Bureau Standards*, 1956, 57(4):217-221.
- [18] Takhor R. Advances in nucleation and crystallization of glasses[M]. Columbus:American Ceramics Society, 1971:166.