

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.11.020

PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜对有机气体的响应行为

沈业鹏, 罗钟琳, 乔艺卉, 王标兵

(常州大学材料科学与工程学院, 江苏常州 213000)

摘要: 采用简单的溶液共混方法, 即通过超声和高速均质搅拌制备了热塑性聚氨酯/单壁碳纳米管 (PUR-T/SWCNTs) 混合液, 并通过溶液浇注法制备了复合导电薄膜。分别采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 仪表征了复合导电薄膜的微观形貌和物相结构, 同时使用热失重分析仪对复合导电薄膜进行了热性能分析, 并探索了复合导电薄膜对有机气体的响应行为。结果表明, PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜具有较好的导电性能, 当 SWCNTs 质量分数为 5% 时, 复合导电薄膜的电导率达到 211.4 S/m; XRD 测试发现, SWCNTs 的加入对 PUR-T 基体中结晶相的晶型无明显影响; FESEM 分析发现, 当 SWCNTs 质量分数为 5% 时, SWCNTs 均匀地分散于 PUR-T 基质中, 没有发生团聚, SWCNTs 之间通过桥联作用形成了明显的三维导电网络结构; 当 SWCNTs 质量分数为 5% 时, 复合导电薄膜对非极性正己烷饱和气体表现出良好的响应行为和可循环性, 对极性丙酮饱和气体的可循环性较差。

关键词: 单壁碳纳米管; 热塑性聚氨酯; 复合导电薄膜; 电导率; 有机气体响应行为

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)11-0111-06

Response Behavior of PUR-T/SWCNTs Composite Conductive Films to Organic Gases

Shen Yepeng, Luo Zhonglin, Qiao Yihui, Wang Biaobing

(School of Materials Science & Engineering, Changzhou University, Changzhou 213000, China)

Abstract: Thermoplastic polyurethane/single-walled carbon nanotube (PUR-T/SWCNTs) composite conductive films were prepared by using a simple solution blending method, in which ultrasonic dispersion and high speed homogenization are involved. The microscopic morphology, phase analysis and thermal performance of the composite conductive film were characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffractometer (XRD) and thermogravimetric analyzer, respectively. The response behaviors of composite conductive films to organic gases were explored. The results show that the PUR-T/SWCNTs composite conductive film has excellent electrical conductivity. When the mass fraction of SWCNTs is 5%, the conductivity is 211.4 S/m. It is found by XRD analysis that the addition of SWCNTs has no significant effect on the crystal form of the crystalline phase in the PUR-T matrix. FESEM analysis shows that when the mass fraction of SWCNTs is 5%, SWCNTs are uniformly dispersed in the PUR-T matrix without agglomeration. A three-dimensional conductive network structure is formed by bridging between SWCNTs. When the mass fraction of SWCNTs is 5%, the composite conductive film exhibits good response behavior and cycleability to non-polar n-hexane saturated gas, but poor cycleability to polar acetone saturated gas.

Keywords: single-walled carbon nanotubes; thermoplastic polyurethane; composite conductive film; conductivity; organic gas response behavior

近年来, 导电高分子复合材料 (CPCs) 成为高分子材料功能化研究的一个热点^[1-3]。CPCs 内部由导电填料相互搭接构建而成的导电网络在外场 (如应力、温度、有机气体等) 刺激作用下会发生重构而

呈现一定规律的电信号, 即 CPCs 的外场应激响应行为, 因此其在开发新型智能传感器方面具有广阔的应用前景^[4-7]。有机挥发性气体广泛存在于化工、冶金、石油、煤矿等场所, 人类长期暴露在有机挥发

基金项目: 江苏省研究生科研与实践创新计划项目 (KYCX18-2616)

通讯作者: 罗钟琳, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为高性能和功能化高分子材料研究 E-mail: zhonglinluo@cczu.edu.cn

收稿日期: 2019-09-16

引用格式: 沈业鹏, 罗钟琳, 乔艺卉, 等. PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜对有机气体的响应行为 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(11): 111-116.

Shen Yepeng, Luo Zhonglin, Qiao Yihui, et al. Response behavior of PUR-T/SWCNTs composite conductive films to organic gases[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(11): 111-116.

性气体中会引起多种疾病,如呼吸道疾病、眼角膜疾病、神经性疾病、癌症等,甚至造成死亡^[8-9]。此外,有机挥发性气体如乙醇、甲醇、汽油等蒸气与空气混合会形成可爆炸的混合气体,遇到热源或明火有燃烧爆炸的危险。当前对有机挥发性气体的检测方法有很多,如红外吸收法、气相色谱法、电化学法以及高分子传感器法等。高分子传感器由于其易加工,低制造成本,适用范围广,可根据检测对象的不同通过改性、修饰或者掺杂来提高传感器的灵敏度并缩短传感器的响应时间,所以越来越多的研究人员投入到了这一类传感器的研究工作当中^[10-13]。

I. Marriam 等^[14]使用静电纺丝技术制备了可拉伸苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物/石墨烯(SBS-G)复合纤维,与仅对极性或非极性/低极性有机蒸气响应的传统CPCs不同的是,所制备的SBS-G复合纤维在低温情况下对极性和非极性气体均具有快速响应的性能,并具有高灵敏度,优异的可逆性和再现性。Liu Hu 等^[15]采用简单的溶液共混法制备了热塑性聚氨酯(PUR-T)/石墨烯纳米复合材料,发现提高石墨烯在PUR-T基体中的分散性有益于有效导电路径的形成和稳定电信号的产生。

笔者采用简单的溶液共混方法,通过超声和高速搅拌制备了PUR-T/单壁碳纳米管(SWCNTs)复合薄膜,采用场发射扫描电子显微镜(FESEM)表征复合薄膜微观形貌,使用X射线衍射(XRD)仪对复合薄膜进行物相分析,采用热失重(TG)分析仪对复合薄膜进行热性能分析,并探讨了该复合薄膜在有机气体响应上的运用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PUR-T: 1180A, 巴斯夫(中国)有限公司;

SWCNTs: CAS 号为 308068-56-6, 俄罗斯 OCSiAl 公司;

N, N-二甲基甲酰胺(DMF)、正己烷及丙酮: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

电子分析天平: FA2004B 型, 上海越平科学仪器有限公司;

超声波清洗器: KQ-800KDE 型, 昆山市超声仪器有限公司;

高速均质机: FA-25 型, 上海弗鲁克实业有限公司;

FESEM: SUPRA 55 型, 德国 Zeiss 公司;

XRD 仪: D/max 2500 PC 型, 日本理学株式会社;

TG 分析仪: TG 209 F3 型, 美国 Perkin Elmer 公司;

四探针测试仪: RTS-8 型, 广州四探针科技有限公司;

直流电阻测试仪: TH2515 型, 常州同惠电子股份有限公司。

1.3 PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜的制备

用电子分析天平称取 1 g PUR-T, 加入 10 mL DMF 溶解, 制得溶液 A; 称取一定量(质量分数分别为 0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%)的 SWCNTs 加入 20 mL DMF 中, 在超声波清洗器中预超声 3 h, 制得分散液 B; 然后将溶液 A 和分散液 B 混合, 将混合液先用高速均质机搅拌 20 min, 再超声分散 3 h, 反复 3 次。将分散均匀的混合液在室温下真空脱泡 5 min 后, 用吸管将其在玻璃片上流延铺满后, 置于真空烘箱中于 90℃干燥成膜, 制得 PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜。

1.4 性能测试与表征

(1) XRD 测试。

采用 XRD 仪对样品的物相进行分析。测试条件: Cu K_α 射线源, 电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描角度为 2°~80°, 扫描速率为 10°/min, 扫描步长为 0.02°。

(2) FESEM 测试。

将样品放置于液氮中至表面无气泡生成, 然后快速脆断, 对脆断面进行喷金处理, 然后采用 FESEM 对样品的断面形貌进行观察并拍照。

(3) 电导率测试。

采用四探针测试仪测试样品的电导率。测试条件: 电流为 10 mA, 探针直径为 25 mm, 探针平均间距为 1 mm, 探针间距修正因子为 1.00 mm。

(3) TG 测试。

在流速为 40 mL/min 的氮气保护下, 以 10℃/min 的升温速率从室温升至 700℃。测试样品质量约为 10 mg。

(4) 复合导电薄膜对有机气体的响应行为测试。

采用如图 1 所示的自制有机气体响应装置测试复合导电薄膜对有机气体的响应行为, 该装置主要由饱和气体产生系统(广口烧瓶及有机溶剂)和数据采集系统(直流电阻测试仪及计算机)构成。测试样品尺寸为 0.02 mm×10 mm×30 mm, 为确保

薄膜与测试电极之间良好接触,用导电胶将样品与铜片粘连。

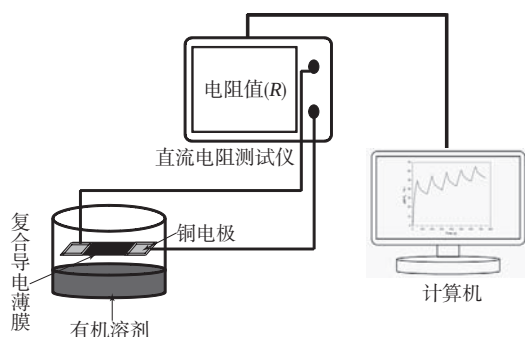


图1 自制有机气体响应测试装置

PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜对有机气体的响应度 ($\Delta R/R_0$) 用式 (1) 表示:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R - R_0}{R_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔR ——瞬时电阻值与初始电阻值之差;

R_0 ——初始电阻值;

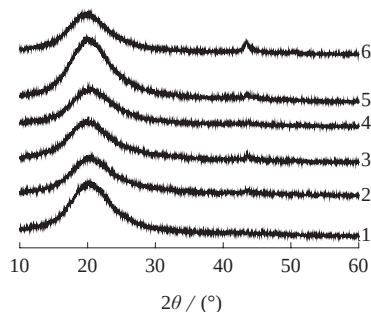
R ——瞬时电阻值。

首先将样品放置于空气中 (35°C), 待信号稳定后, 使用直流电阻测试仪测试复合导电薄膜的电阻值 R_0 ; 将样品放置于正己烷或丙酮的饱和气体 (35°C) 中 50 s, 再将样品放置于空气中 (35°C) 进行脱附, 使用直流电阻测试仪测试复合导电薄膜吸附、脱附全程的瞬时电阻值 R , 计算响应度, 绘制响应度变化曲线; 经过 5 次系统的循环 (每个循环吸附 50 s, 再脱附 100 s), 绘制循环响应性曲线。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

纯 PUR-T 及其复合导电薄膜的 XRD 曲线如图 2 所示。



SWCNTs 质量分数: 1—0%; 2—1%; 3—2%; 4—3%; 5—4%; 6—5%

图2 PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜的 XRD 曲线

由图 2 可以看出, 所有样品在 $2\theta=20^\circ$ 处均有一个较强的宽衍射峰 ($15^\circ\sim 25^\circ$), 其归属于 PUR-T 基体中的有序取向结构。PUR-T 衍射峰的峰宽和峰

强均变化不明显, 表明 SWCNTs 的加入对 PUR-T 基体中结晶相的晶型无明显影响。与纯 PUR-T 的 XRD 曲线相比, PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜在 43.3° 出现一个新的衍射峰, 且峰强随着 SWCNTs 含量的增加而增大, 该峰属于 SWCNTs (100) 晶面的面内衍射峰^[16], 表明复合导电薄膜中 SWCNTs 的存在。

2.2 导电性能及微观形貌分析

PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜的电导率随 SWCNTs 含量的变化曲线如图 3 所示。

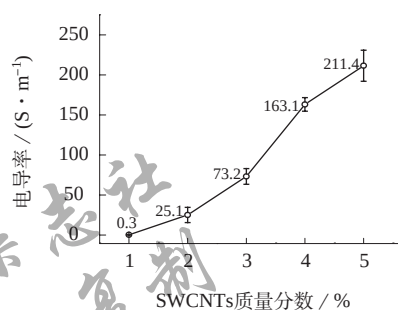


图3 不同 SWCNTs 含量的 PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜的电导率曲线

由图 3 可知, 随着 SWCNTs 含量的增加, PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜的电导率明显增大, 在 SWCNTs 添加量为 5% 时, 其电导率达到 211.4 S/m , 远高于 Zhao Biao 等^[17] 报道的聚偏二氟乙烯 / 多壁碳纳米管复合膜的导电率和 Jiang Fengdan 等^[18] 报道的 PUR-T / 多壁碳纳米管纳米复合材料的电导率。PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜表现出来的优异导电性能是由于 SWCNTs 在聚合物基体中形成了良好的导电通路, 如图 4 所示。从图 4 可以看出, 在超声剥离及高速搅拌的双重作用下, SWCNTs 均匀地分散于 PUR-T 基质中, 没有发生团聚, SWCNTs 之间通过桥联作用形成了明显的三维导电网络结构。

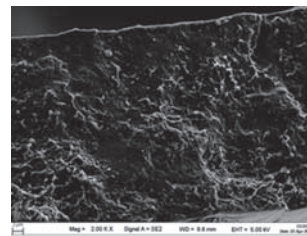
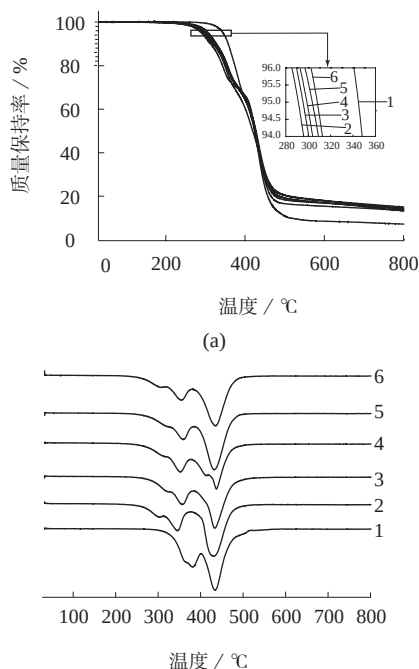


图4 SWCNTs 质量分数为 5% 时 PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜断面的 FESEM 照片

2.3 热性能分析

PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜的 TG 和一阶微商 (DTG) 曲线如图 5 所示, 相关数据列于表 1。



SWCNTs 质量分数: 1—0%; 2—1%; 3—2%; 4—3%; 5—4%; 6—5%

a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图5 PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜的 TG 和 DTG 曲线

表1 PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜的 TG 数据

SWCNTs 质量分数 / %	初始分解 温度 / °C	终止分解 温度 / °C	800 °C 时的 残炭率 / %
0	344.8	460.4	7.1
1	291.1	457.2	13.1
2	295.3	458.8	14.9
3	298.7	457.5	13.9
4	303.4	457.4	13.4
5	307.8	459.7	14.3

注: 失重 5% 时的温度为初始分解温度。

由图 5 和表 1 可以看出, PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜的初始分解温度随着 SWCNTs 含量的增加而升高, 但纯 PUR-T 的初始分解温度相对较高。这是由于 SWCNTs 本身具有良好的导热性能, 起到了热源的作用, 加速了 PUR-T 的分解^[19]。此外由于 SWCNTs 的加入, 一定程度上破坏了 PUR-T 的微相分离结构, 从而降低了复合薄膜的热稳定性, 同时使得复合薄膜的残炭率均有提升。

从图 5b 可以看出, PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜发生了三段分解: 第一阶段的分解峰较弱, 为 SWCNTs 上羧基分解造成的, 发生在 300 °C 左右; 第二阶段的分解发生在 340 °C 左右, 为 PUR-T 分子链中氨基甲酸酯的分解。该分解峰的强度随着 SWCNTs 含量的增加呈减弱趋势; 第三阶段的分解发生在 430 °C 左右, 主要是 PUR-T 的软段分子链的分解, 这时出现了复合薄膜的最大分解速率^[20]。

2.4 对有机气体的响应行为

(1) 非极性有机气体。

在吸附和脱附过程中, SWCNTs 质量分数为 5% 的 PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜对非极性正己烷饱和气体 (35 °C) 的响应度变化曲线如图 6 所示。

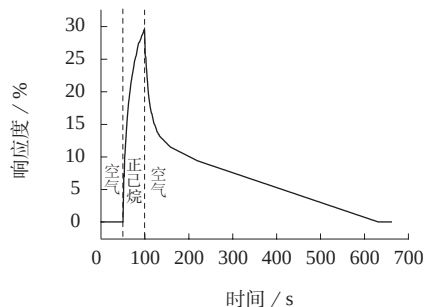


图6 SWCNTs 质量分数为 5% 时 PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜在吸附和脱附过程中对正己烷饱和气体 (35 °C) 的响应度变化曲线

由图 6 可以看出, 随着吸附的进行, PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜的响应度急剧增大, 这是因为非极性的正己烷气体主要与 PUR-T 分子链中非极性的软段发生相互作用使其溶胀, 单位体积中 SWCNTs 的含量降低, 从而破坏了部分导电通道, 使电阻增大^[21]。当把复合薄膜再放置于空气中时, 正己烷气体从 PUR-T 分子链中脱附, 由于软段中的分子链段处于橡胶态, 具体良好的运动能力, 有机气体脱附后 PUR-T 的溶胀逐渐消退, 导电网络最终恢复至其初始位置, 无残余电阻产生。其导电网络变化示意图如图 7 所示, 其中灰色圆圈部分代表 PUR-T 分子链中的非极性软段, 白色部分代表 PUR-T 分子链中的极性硬段, 由图 7 可以看出, 在正己烷饱和气体中吸附后导电网络的间距增大 (白圆圈内), 在空气中脱附后恢复原状。

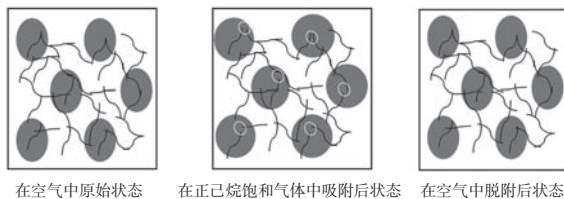


图7 SWCNTs 质量分数为 5% 时 PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜对正己烷饱和气体 (35 °C) 吸附和脱附后的导电网络变化示意图

SWCNTs 质量分数为 5% 时 PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜对正己烷饱和气体 (35 °C) 的循环响应性曲线如图 8 所示。

由图 8 可以看出, 经过 5 次系统的循环后 (每个循环吸附 50 s, 再脱附 100 s), 复合导电薄膜基

本恢复到初始电阻值,其残余电阻值较小(残余电阻响应度仅为 3%),说明复合导电薄膜对非极性正己烷饱和气体具有较好的可循环性。

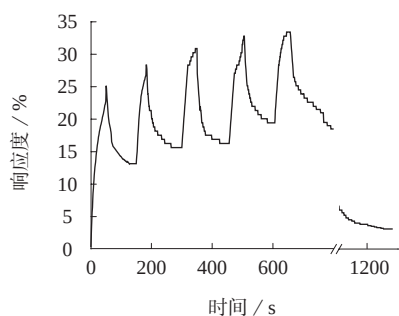


图 8 SWCNTs 质量分数为 5% 时 PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜对正己烷饱和气体 (35℃) 的循环响应性曲线

(2) 极性有机气体。

PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜在吸附和脱附过程中对极性丙酮饱和气体 (35℃) 的响应度变化曲线如图 9 所示。

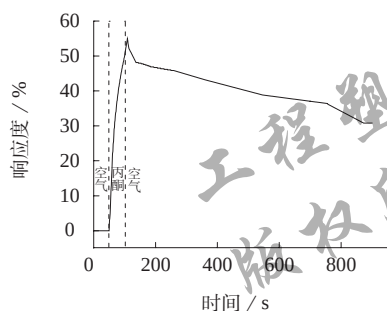


图 9 SWCNTs 质量分数为 5% 时 PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜在吸附和脱附过程中对丙酮饱和气体 (35℃) 的响应度变化曲线

从图 9 可知,在吸附过程中 PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜的响应度变化曲线类似于在非极性正己烷饱和气体中的响应,不同的是脱附后产生了残余电阻。这可归结于极性的丙酮气体主要与 PUR-T 分子链中的极性硬段发生相互作用,而硬段的运动能力较差,有机气体脱附后导电网络很难恢复至其初始状态。其导电变化示意图如图 10 所示,其中灰色圆圈部分代表 PUR-T 分子链中的非极性软段,白色部分代表 PUR-T 分子链中的极性硬段,由图 10 可以看出,在丙酮饱和气体中吸附后导电网络间距增大(黑圆圈内),在空气中脱附后很难恢复至其初始状态(黑圆圈内)。

SWCNTs 质量分数为 5% 时 PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜对丙酮饱和气体 (35℃) 的循环响应性曲线如图 11 所示。

由图 11 可知,经过 5 次系统的循环后(每个循环吸附 50 s,再脱附 100 s),复合导电薄膜的残余

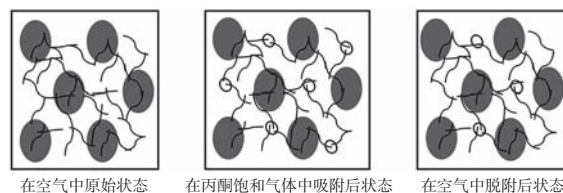


图 10 SWCNTs 质量分数为 5% 时 PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜对丙酮饱和气体 (35℃) 吸附和脱附后的导电网络变化示意图

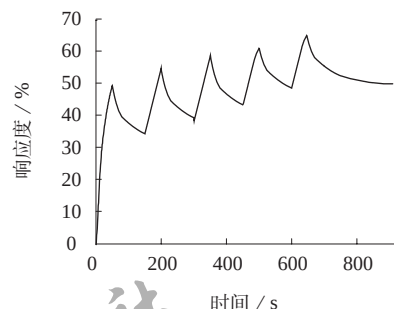


图 11 SWCNTs 质量分数为 5% 时 PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜对丙酮饱和气体 (35℃) 的循环响应性曲线

电阻较大(残余电阻响应度约为 52%),循环性较差。

3 结论

采用简单的溶液共混方法,即通过超声和高速搅拌实现了 SWCNTs 在 PUR-T 基体中的均匀分散,并制备了 PUR-T/SWCNTs 复合导电薄膜。SWCNTs 的加入对 PUR-T 的物相结构不会产生明显的影响,但一定程度上破坏了 PUR-T 的微相分离结构,从而降低了其热稳定性;当 SWCNTs 质量分数为 5% 时,复合导电薄膜的电导率达到 211.4 S/m。当 SWCNTs 质量分数为 5% 时,复合导电薄膜对非极性正己烷饱和气体表现出良好的响应行为和可循环性,但在极性丙酮饱和气体中可循环性较差并产生了残余电阻。

参考文献

- [1] Romasanta L, Hernández M, López-Manchado M, et al. Functionalised graphene sheets as effective high dielectric constant fillers[J]. Nanoscale Research Letters, 2011, 6(1):508-512.
- [2] Tang Zhenhua, Jia Shuhai, Wang Fei, et al. Highly-stretchable core-sheath fibers via wet-spinning for wearable strain sensors[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(7):6 624-6 635.
- [3] Zhou Xin, Zhu Li, Fan Li, et al. The fabrication of highly stretchable, washable, wearable, water repellent strain sensors with multi-stimuli sensing ability[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(37):31 655-31 663.
- [4] Yang Chengfeng, Li Lele, Zhao Jingxin, et al. Highly Sensitive wearable pressure sensors based on three-scale nested wrinkling microstructures of polypyrrole films[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(30):25 811-25 818.
- [5] Cho J H, Ha S H, Kim J M. Transparent and stretchable strain sen-

- 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 Liqun, 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.