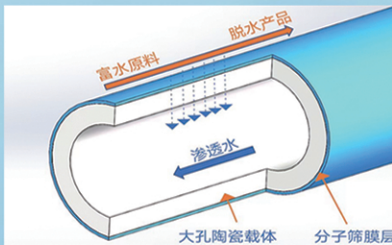
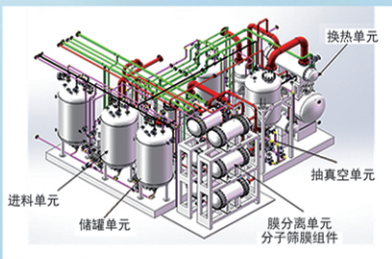




浙江汇甬新材料有限公司

# 微波合成第二代脱水膜



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



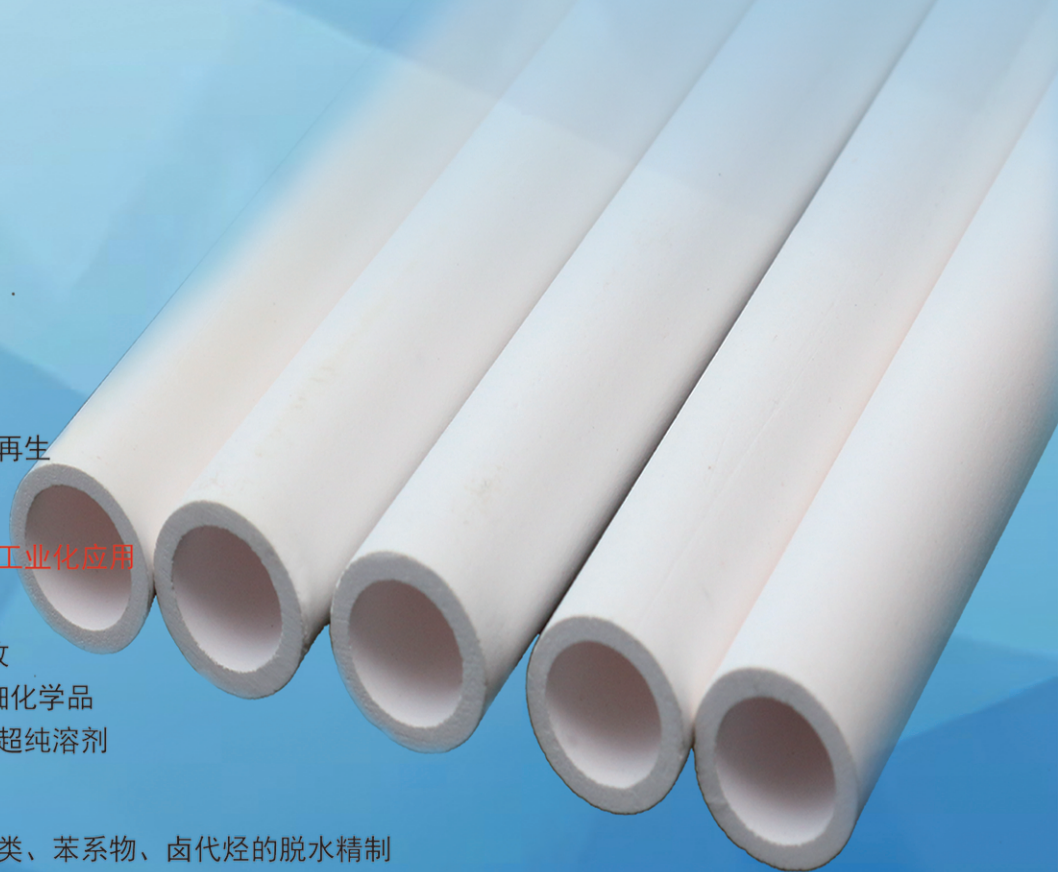
网址: [www.hymater.com](http://www.hymater.com)

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

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

国家自然科学基金二等奖 成果转化  
IChemE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



# 纳米纤维素晶体物性对碳纳米管分散性及复合膜性能的影响

汪力生<sup>1</sup>, 宋涛<sup>1\*</sup>, 岑钰<sup>1</sup>, 祁海松<sup>1</sup>, 韩亭亭<sup>2\*</sup>

(1. 华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 广州大学 广州市传感材料与器件重点实验室, 广东 广州 510006)

**摘要:** 以柠檬酸和蔗渣漂白浆板为原材料制备了纳米纤维素晶体 (CNCs), 通过氯化铁调控 CNCs 长径比和表面羧基含量; 以 CNCs 为分散剂对碳纳米管 (CNTs) 进行水相分散得到了 CNTs-CNCs 分散液, 并制备了复合纳米膜 (CNCs-CNMs)。结合 SEM、EDS、TEM、FTIR、粒径分布和 Zeta 电位表征以及力学性能和电导率测试, 考察了 CNCs 长径比和表面羧基含量对 CNTs-CNCs 分散液的分散性和 CNCs-CNMs 的拉伸强度、韧性和电导率的影响。结果表明, CNCs 的加入及其长径比的减小和羧基含量的增高对 CNTs-CNCs 分散液的分散性以及 CNCs-CNMs 的力学和电学性能具有明显的促进作用。其中, CNCs 长径比对 CNCs-CNTs 分散液的分散性以及 CNCs-CNMs 的力学性能的影响较羧基含量影响更大, CNCs-CNMs 的拉伸强度、韧性和电阻变化率最高分别为 72.8 MPa、2.5 J/m<sup>3</sup> 和 33.3%; CNCs-CNMs 羧基含量对 CNCs-CNMs 的导电性的影响更为直接, 在 CNCs 长径比 < 50, 羧基含量 > 0.65 mmol/g 时, CNMs 电导率均 > 20 S/cm。

**关键词:** 导电聚合物复合材料; 碳纳米管; 纤维素纳米晶; 分散性; 力学性能; 导电性能; 功能材料  
**中图分类号:** TB383.1; TQ127.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 02-0332-13

## Effects of physical properties of nanocellulose crystals on dispersion of carbon nanotubes and properties of their composite membranes

WANG Lisheng<sup>1</sup>, SONG Tao<sup>1\*</sup>, CEN Yu<sup>1</sup>, QI Haisong<sup>1</sup>, HAN Tingting<sup>2\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 2. Guangzhou Key Laboratory of Sensing Materials and Devices, Centre for Advanced Analytical Science, Guangzhou University, Guangzhou 510006, Guangdong, China)

**Abstract:** Cellulose nanocrystals (CNCs) were prepared from citric acid and bagasse bleached pulp board, with their length/diameter ratio and surface carboxyl group content regulated by ferric chloride. CNCs-CNTs dispersion liquid was obtained by aqueous dispersion of carbon nanotubes (CNTs) using CNCs as dispersant, and composite nanomembranes of CNCs-CNMs were further prepared. The effects of length/diameter ratio and surface carboxyl group content of CNCs on the dispersity of CNCs-CNTs and the tensile strength, toughness and electrical conductivity of CNCs-CNMs were analyzed *via* SEM, EDS, TEM, FTIR, particle size distribution and Zeta potential characterization as well as mechanical and electrical conductivity tests. The results showed that the addition of CNCs as well as the reduction in length/diameter ratio and the increase in carboxyl group content significantly improved the CNTs dispersity as well as the mechanical and electrical properties of CNMs. The length/diameter ratio of CNCs exhibited greater effect on the dispersion of CNCs-CNTs and the mechanical properties of CNCs-CNMs, with the highest tensile strength, toughness and resistance change rate of the CNCs-CNMs of 72.8 MPa, 2.5 J/m<sup>3</sup>, and 33.3%, respectively, while the carboxyl group content of CNCs-CNMs displayed a more direct effect on the

收稿日期: 2024-01-09; 定用日期: 2024-03-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240035

基金项目: 中国科学技术基础资源调查项目 (2019FY100900); 国家自然科学基金项目 (22204026)

作者简介: 汪力生 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: 1193958844@qq.com。联系人: 宋涛 (1980—), 男, 副教授, E-mail: songt@scut.edu.cn; 韩亭亭 (1985—), 女, 副教授, E-mail: tinghan@gzhu.edu.cn。

conductivity of CNCs-CNMs. When the length/diameter ratio of CNCs was less than 50 and the carboxyl group content was more than 0.65 mmol/g, the conductivity of CNMs was more than 20 S/cm.

**Key words:** conductive polymer composites; carbon nanotubes; cellulose nanocrystals; dispersity; mechanical properties; conductivity; functional materials

近些年, 导电聚合物复合材料 (CPCs) 以其高导电性、高模量、低密度和易加工等特点, 在复合材料领域受到了极大关注<sup>[1]</sup>, 已广泛应用于电子工程<sup>[2]</sup>、电磁干扰屏蔽<sup>[3]</sup>、抗静电材料<sup>[4]</sup>等工业领域。CPCs 通常以不同聚合物为基底, 通过掺入不同导电介质, 包括炭黑、石墨片、碳纤维、碳纳米管 (CNTs)、导电聚合物等其他材料<sup>[5-6]</sup>制成。其中, CNTs 是一种由单层或多层石墨片卷曲形成的具有纳米中空管状结构的碳材料, 具有大的活性比表面积<sup>[7]</sup>、高导电性<sup>[8]</sup>、高导热性<sup>[9]</sup>和优异的机械强度<sup>[10]</sup>等特性, 其导电性能在上述导电介质中也表现最好<sup>[11]</sup>, 已成为纳米电子器件<sup>[12]</sup>、太阳能电池<sup>[13]</sup>、电磁干扰<sup>[14]</sup>、静电耗散<sup>[15]</sup>等 CPCs 应用中最为理想的一种导电介质。

研究表明, 导电介质在 CPCs 中的分散性是除了其含量之外影响 CPCs 电学性能的另一个主要因素<sup>[2]</sup>。例如: 在添加少量导电介质的情况下, 通过控制其在基体中的分布和网络形成, 也可以有效增强 CPCs 的导电性<sup>[2]</sup>。当 CNTs-CPCs 中 CNTs 含量增加时, 其电导率明显增强<sup>[16]</sup>。然而, CNTs 之间存在很强的范德华力, 容易缠结或团聚<sup>[17]</sup>, 所以 CNTs 在水和非水介质中的分散性都很差, 这不仅导致 CNTs-CPCs 的制备较为困难, 而且极大限制了其导电性的提高。因此, 如何提高 CNTs 的分散性已成为其在 CPCs 领域发展的主要挑战之一。提高 CNTs 分散性的方法通常可分为物理方法和化学方法。物理方法, 如超声处理、高压剪切、球磨等<sup>[18-19]</sup>, 具有操作简单、处理成本低和处理量大等优点<sup>[20]</sup>, 但通常需要特殊且相对昂贵的设备, 而且容易造成 CNTs 破碎; 降低 CNTs 的长径比, 易导致 CNTs 分散体系的稳定性变差<sup>[21]</sup>, 不能解决 CNTs 团聚的根本问题<sup>[22]</sup>。化学方法是将 CNTs 表面进行化学功能化或使用表面活性剂的方式改变 CNTs 的表面能来增强 CNTs 的分散性, 同时改善其黏附特性, 并减少其在溶剂相中的团聚倾向<sup>[23]</sup>。WANG 等<sup>[24]</sup>在高温下通过强酸氧化制备的长径比较大的含有羧基和其他活性基团的 CNTs, 在流化床反应器中表现出较好的分散性。此外, 通过表面化学功能化后获得的活性基团也为 CNTs 后续进行酯化<sup>[25]</sup>、硅烷化<sup>[26]</sup>等进一步功能改性提供了基础。然而, 对 CNTs 进行化学功能化改性容易导致成本的增加和 CNTs 强度的

损失, 而且由于功能化直接作用于 CNTs 的石墨晶格结构, 严重破坏了 CNTs 功能化位点的  $sp^2$  结构, 导致 CNTs 的电学性能降低<sup>[27-28]</sup>。十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 等表面活性剂不仅能够避免 CNTs 电学性能的损失, 还能够降低 CNTs 的表面张力<sup>[29]</sup>, 通过静电斥力和位阻克服 CNTs 之间强烈的范德华力, 减少 CNTs 的团聚和缠绕, 最终实现 CNTs 分散性的提高<sup>[30]</sup>。然而, 常用的表面活性剂通常价格较高, 为了实现 CNTs 良好的分散效果, 往往需要复杂的实验条件及严格调整表面活性剂与 CNTs 的比例<sup>[31]</sup>。最重要的是, 强酸或强氧化剂以及大多数表面活性剂通常是有毒的, 对环境并不友好, 无论在操作过程还是后续应用中都存在巨大的安全隐患, 极大限制了 CNTs-CPCs 在食品、化妆品、制药和生物材料等对安全性要求较高领域的实际应用<sup>[32]</sup>。因此, 开发成本低、环境友好、生物相容性好、分散能力强且不影响 CNTs 力学性能和电学性能的分散剂, 已成为发展 CNTs-CPCs 制备及其实际应用的重要研究方向之一。

当前, 随着纳米技术的发展, 纤维素纳米晶 (CNCs) 在材料科学与工程、精细化工等领域受到了极大关注。CNCs 主要来源于天然植物纤维, 是将纤维素去除掉大部分非结晶区之后, 得到的直径 <100 nm、长度一般 <1000 nm 的纳米晶体颗粒。CNCs 具有许多优异的天然特性, 如来源丰富、成本低、具有优异的化学反应活性、可再生和生物降解、优异的生物相容性、高机械模量、低密度、良好的光学性能和大的比表面积<sup>[33-35]</sup>等, 已发现在医疗<sup>[36]</sup>、制药<sup>[37]</sup>、食品加工<sup>[38]</sup>、电子产品<sup>[39]</sup>和导电复合材料<sup>[40-41]</sup>等多个领域具有巨大的应用潜力。此外, CNCs 可作为一种高效的非共价分散剂而用于不同的分散体系中<sup>[42]</sup>, 其在 Pickering 乳液<sup>[43-46]</sup>、银纳米粒子<sup>[47]</sup>、碳纳米材料<sup>[48-49]</sup>、聚(3,4-乙炔二氧噻吩) (PEDOT) 导电聚合物<sup>[50]</sup>和丙烯酸导电水凝胶<sup>[51]</sup>中均表现出较好的分散促进能力, 且通过进一步的研究发现, CNCs 在不同体系中的分散效果也会因其规格特性 (晶型、表面电荷、含量、表面可及性等) 的不同而发生变化<sup>[44,46,52]</sup>。

本文拟首先采用柠檬酸水解纤维素来制备 CNCs, 通过改变制备条件得到具有不同长径比和羧

基含量的 CNCs; 然后, 将其与 CNTs 混合来制备 CNTs-CNCs 复合纳米膜 (CNTs-CNMs)。通过表征和测试, 探究 CNCs 的长径比和羧基含量对 CNTs 在水相中的分散性、CNTs-CNMs 的机械强度和电学行为等性能的影响机制, 以期 CNCs 用于分散 CNTs 提供基础理论参考。

## 1 实验部分

### 1.1 材料、试剂与仪器

蔗渣漂白浆板 (BSBP), 广西博冠环保有限公司。

柠檬酸、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaCl}$ 、浓盐酸 (质量分数 36%~38%)、 $\text{NaOH}$ 、多壁碳纳米管分散液 (MWCNTs, 质量分数 95%, 内径 5~10 nm, 外径 10~30 nm, 长度 10~30  $\mu\text{m}$ , 简称 CNTs 分散液), AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司。

Allegra X-30 型台式离心机, 美国 Beckman Coulter 公司; JY99-2DN 型超声波细胞粉碎机, 宁波新芝生物科技股份有限公司; FDU-1200 型冷冻干燥机, 日本 EYELA 公司; VERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、Multimode 8 型原子力显微镜 (AFM), 德国 Bruker 公司; X'pert Powder 型 X 射线衍射仪 (XRD), 荷兰 PANalytical 公司; SZ-100Z 型激光粒度分析仪, 法国 HORIBA 公司; Gemni SEM 500 型扫描电子显微镜 (SEM), 德国 Carl Zeiss 公司; JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM), 日本电子株式会社; INSTRON 5565 型电子万能材料试验机, 美国 INSTRON 公司; RTS-9 型双电测四探头测试仪, 深圳君达时代仪器有限公司; B01-37 x166 型直线电机, 瑞士 LinMot 公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 CNCs 的制备

参照 CEN 等<sup>[53]</sup>方法并进行适当修改。首先, 在 500 mL 球形烧瓶中配制 200 g 质量分数为 80% 的柠檬酸水溶液, 然后加入不同比例 (0~0.09 mmol/g 柠檬酸, 即每添加 1 g 柠檬酸对应添加 0~0.09 mmol  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 的  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  并置于甘油浴锅中加热至 100  $^{\circ}\text{C}$  后, 添加 10 g 预先粉碎后的绝干 BSBP 粉末 (40~60 目), 保持温度不变, 进行水解反应 4 h。反应结束后, 加入去离子水, 终止反应, 用 G4 砂芯漏斗对反应后的分散液进行抽滤, 并用去离子水多次洗涤, 直至滤液 pH 为 6~7。将洗涤后的滤渣装进截留相对分子质量为 14000 的透析袋中, 在去离子水中透析 2~3 d 后, 收集透析袋中的保留液, 并将其稀释至质量分数 0.5%, 然后通过高压微射流, 在工作压力 110 MPa 下循环处理 3 次。最后, 将微射流处理后的浆液

在 9000 r/min 下离心 15 min, 收集浅蓝色的上清液即为 CNCs 分散液 (质量分数约 1%)。根据加入  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的不同用量 (0~0.09 mmol/g 柠檬酸), 将制备的 CNCs 记为 CNCs-4 h-0~CNCs-4 h-0.09。

此外, 在采用上述相同制备工艺, 不添加  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 水解时间为 2 h, 制备的 CNCs 记为 CNCs-2 h-0。

#### 1.2.2 CNTs-CNCs 混合分散液的制备

将 CNCs (CNCs-4 h-0~CNCs-4 h-0.09 或 CNCs-2 h-0) 分散液稀释至质量分数 0.4%, 取 50.0 g 稀释后的 CNCs 分散液, 按  $m(\text{CNTs}) : m(\text{CNCs}) = 1 : 1$  加入 CNTs 分散液, 在 25  $^{\circ}\text{C}$  下超声分散 10 min, 得到 CNTs-CNCs 混合分散液, 记为 CNTs-CNCs-4 h-0~CNTs-CNCs-4 h-0.09 或 CNTs-CNCs-2 h-0。

#### 1.2.3 复合纳米膜 (CNTs-CNMs) 的制备

取 15.7 g CNTs-CNCs 混合分散液, 加入 100 mL 去离子水将其稀释, 在 25  $^{\circ}\text{C}$  下超声分散 10 min; 然后, 依次通过真空抽滤、自然风干、热压成型得到圆形片状的 CNTs-CNMs, 其定量为 100 g/ $\text{m}^2$ , 直径 40 mm, 厚度 40  $\mu\text{m}$ 。记为 CNTs-CNMs-4 h-0~CNTs-CNMs-4 h-0.09 或 CNTs-CNMs-2 h-0。

### 1.3 表征方法与性能测试

#### 1.3.1 FTIR 测试

通过 FTIR 测试 CNCs 表面官能团变化。取约 5 mg 在 20~25  $^{\circ}\text{C}$  下冷冻干燥 72 h 后的 CNCs 样品与 KBr 混合压片, 然后在 4000~500  $\text{cm}^{-1}$  波数内扫描样品的信号变化。

#### 1.3.2 羧基含量测定

通过电导滴定法测定 CNCs 表面接入的羧基含量。取 50 mL 稀释后的 CNCs 分散液样品 (质量分数约 0.5%), 加入 5 mL  $\text{NaCl}$  溶液 (0.01 mol/L) 和 1 mL 盐酸 (0.15 mol/L), 使用超声波细胞粉碎机在 500 W 的功率下进行分散 10 min。滴定时, 每 25 s 添加 50  $\mu\text{L}$   $\text{NaOH}$  溶液 (0.1 mol/L) 并搅拌均匀, 记录电导率的变化。根据式 (1) 计算羧基含量:

$$B = \frac{c \times (V_2 - V_1)}{m} \quad (1)$$

式中:  $B$  为 CNCs 羧基含量, mmol/g;  $c$  为  $\text{NaOH}$  浓度, 0.1 mol/L;  $V_1$  和  $V_2$  分别为滴定起点和终点消耗  $\text{NaOH}$  溶液的体积, mL;  $m$  为 CNCs 样品的质量, g。

#### 1.3.3 AFM 测试

通过 AFM 观察 CNCs 样品的微观形貌。取少量 CNCs 分散液, 稀释到质量分数 0.01%, 使用超声波细胞粉碎机在 500 W 的功率下超声 10 min 使其均匀分散。然后取少量分散液滴加在干净的云母片层上, 放入 40  $^{\circ}\text{C}$  烘箱中干燥 30 min 后, 取出进行 AFM 测试, 从所获得的图像中正态分布选取 50 根纤维来

确定 CNCs 的直径和长度。

1.3.4 XRD 测试

通过 XRD 测定 CNCs 的结晶度。将冷冻干燥后的粉末状 CNCs 样品按压成圆形薄片 (直径约为 2 cm), 放在石英衬底上进行 XRD 扫描, 扫描速率 12 (°)/min, 扫描范围 5°~60°, 根据式 (2) 计算 CNCs 的结晶度:

$$CrI = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \times 100 \quad (2)$$

式中: CrI 为 CNCs 的结晶度, %;  $I_{200}$  为纤维素(200)晶面的最大峰强度, 对应的  $2\theta \approx 22.5^\circ$ ;  $I_{am}$  为纤维素(200)和(110)两个晶面之间的最小峰值, 对应的  $2\theta \approx 18.5^\circ$ 。

1.3.5 TEM 测试

通过 TEM 观察 CNTs 和 CNTs-CNCs 混合分散液的形貌和相分散情况。将 CNTs-CNCs 混合分散液 (质量分数 0.4%) 稀释约 50 倍, 用胶头滴管滴在测试用的铜网上, 确认有物料附着, 常温自然风干后测试。

1.3.6 Zeta 电位测试

通过激光粒度分析仪分别测试 CNTs、CNCs 和 CNTs-CNCs 分散液的 Zeta 电位。将所选分散液稀释至质量分数 0.02%, 然后用超声波清洗仪振荡处理 15 min, 将气泡排空, 最后测试 Zeta 电位, 每个样品测试 3 次, 结果取算数平均值。

1.3.7 SEM 和 EDS 测试

通过 SEM 观察 CNTs-CNM 样品的表面和横截面微观形貌: 将 CNTs-CNM 裁剪为 1 cm<sup>2</sup> 的方形片状, 直接黏贴在 SEM 台的导电胶上观察样品的表面形貌, 或将 CNTs-CNM 样品裁剪成条状, 置于液氮中淬裂, 将断裂的样品黏贴在 SEM 台侧面, 确保样品横截面垂直露出且平行于 SEM 台, 观察样品的横截面形貌特征。最后, 在 SEM 图像上进一步进行 EDS 测试, 得到以 C 元素为主的元素分布情况。

1.3.8 拉伸性能测试

通过电子万能材料试验机测定 CNTs-CNM 的拉伸强度。裁剪 CNTs-CNM 成 40 mm × 10 mm 膜条。电子万能材料试验机夹头初始距离 15 mm, 十字头移动速率 2 mm/min, 对测试得到的拉伸曲线进行积分可以得到样品对应的韧性大小。

1.3.9 导电性能测试

CNTs-CNM 样品表面保持平整干燥, 通过双电测四探头测试仪测定其方块电阻, 根据式 (3) 进行计算:

$$R_{\square} = \frac{U}{I} \times F(D/l) \times F(H/l) \times F_{sp} \quad (3)$$

式中:  $R_{\square}$  为 CNTs-CNM 的方块电阻,  $\Omega/\square$ ;  $I$  为探针

之间流过的电流强度, mA;  $U$  为探针间的电压, mV;  $D$  为 CNTs-CNM 的直径, cm;  $l$  为平均探针间距, cm;  $H$  为 CNTs-CNM 的厚度, mm;  $F(D/l)$  为样品直径修正因子;  $F(H/l)$  为样品厚度修正因子;  $F_{sp}$  为探针间距修正系数。

通过 SEM 图得到 CNTs-CNM 的厚度 ( $H$ ), 根据式 (4) 计算 CNTs-CNM 的电导率:

$$K = 1 / (R_{\square} \times H) \quad (4)$$

式中:  $K$  为电导率, S/cm。

1.3.10 运动状态下的电阻变化测试

通过以直线电机测试系统为主的组装电路来测定 CNTs-CNM 运动状态下的电阻变化, 以评价 CNTs-CNM 的电信号传感能力。将样品裁剪成 18 cm × 10 cm 膜条, 夹在直线电机测试系统中的导轨上进行测试, 循环次数 ≥ 2000 次, 运动往复速率 2 mm/s。

2 结果与讨论

2.1 CNCs 特性分析

图 1 为 CNCs 的 FTIR 谱图。表 1 为 CNCs 的羧基含量和物性参数。

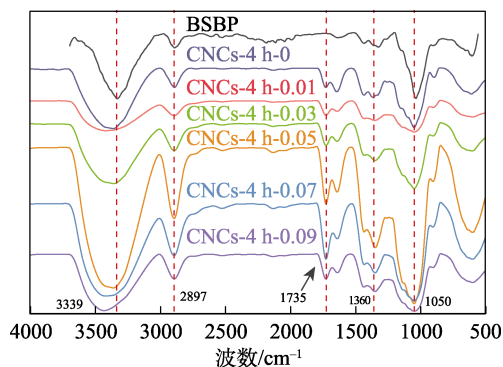


图 1 BSBP 和 CNCs 样品的 FTIR 谱图  
Fig. 1 FTIR spectra of BSBP and CNCs samples

表 1 CNCs 的羧基含量和物性参数  
Table 1 Carboxyl contents and physical property parameters of CNCs

样品	羧基含量/ (mmol/g)	结晶度/%	长度/nm	长径比
BSBP	—	68.8	—	—
CNCs-2 h-0	0.35±0.08	71.8	620.2	88.6
CNCs-4 h-0	0.55±0.06	73.1	506.9	61.4
CNCs-4 h-0.01	0.68±0.02	73.6	456.9	50.5
CNCs-4 h-0.03	0.84±0.13	74.4	375.4	37.8
CNCs-4 h-0.05	0.95±0.15	74.7	212.9	31.3
CNCs-4 h-0.07	1.01±0.06	73.8	165.8	27.2
CNCs-4 h-0.09	0.65±0.65	71.7	118.9	22.6

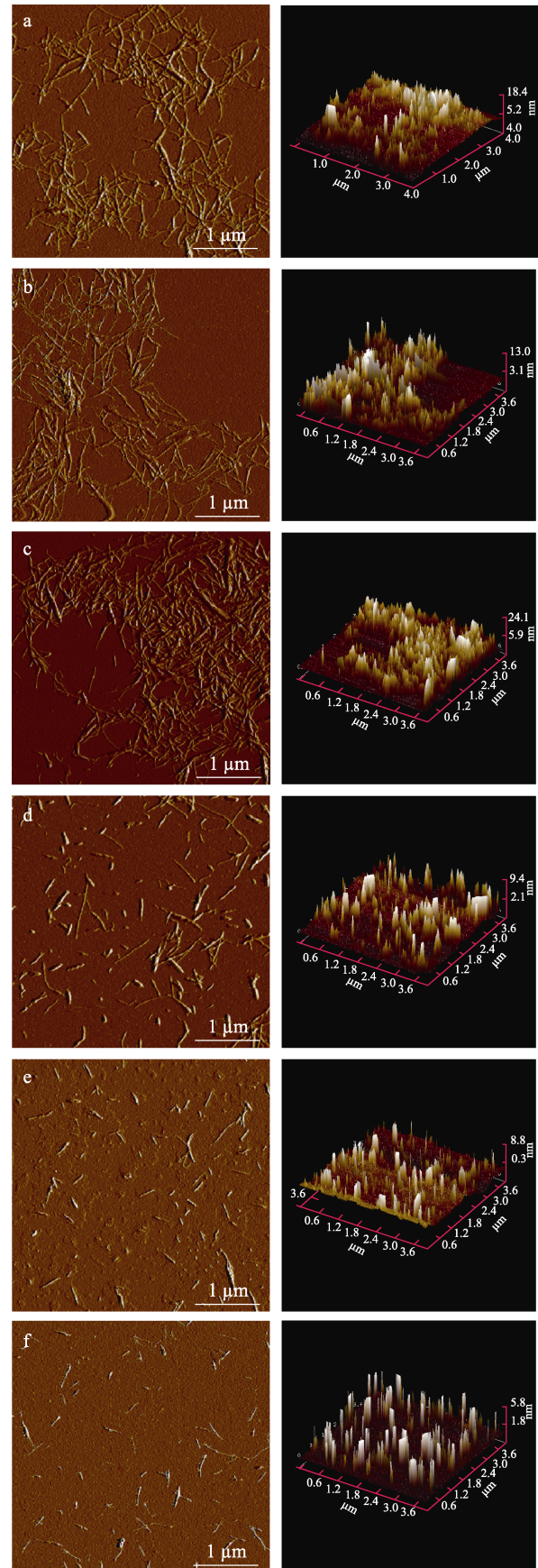
注: “—” 代表无此项数据, 下同。

从图 1 可以看出, CNCs 样品和 BSBP 都保留了原始 I 型纤维素的所有特征峰, 包括分子结构中—OH 的拉伸振动 ( $3339\text{ cm}^{-1}$ )、—CH 的伸缩振动 ( $2897\text{ cm}^{-1}$ )、H—C—H 和 O—C—H 键的平面内弯曲振动 ( $1435\text{ cm}^{-1}$ )、—CH 的弯曲振动 ( $1376\text{ cm}^{-1}$ ) 和 C—O—C 的伸缩振动 ( $1050\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[54]</sup>。然而, 与 BSBP 不同的是, CNCs 样品在  $1735\text{ cm}^{-1}$  附近均产生了一个新的信号峰, 对应的是 C=O 键的伸缩振动, 说明纤维素表面通过—OH 与柠檬酸的羧基发生酯化反应而成功接上了羧基<sup>[53]</sup>。进一步可以观察到, CNCs 样品在  $1735\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰强度随着氯化铁用量的增加呈现先逐渐增加后突然减小的变化趋势。这是因为, 适当用量 ( $0.01\sim 0.07\text{ mmol/g}$  柠檬酸) 的  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  能较好辅助柠檬酸水解纤维素分离出尺寸较小的 CNCs, 从而利于纤维素表面羧基含量的增加, 但过量的  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $0.09\text{ mmol/g}$  柠檬酸) 导致了 CNCs 发生降解, 使纤维素无法有效与柠檬酸发生酯化反应, 导致羧基含量明显下降<sup>[55]</sup>。此现象与计算后所得 CNCs 上羧基含量的结果一致(表 1)。

图 2 和 3 分别为 CNCs 样品的 AFM 图及粒径分布图。

从图 2 可以看出, CNCs 呈现出典型的针状结构, 且其间的聚集情况随着  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的加入及用量的增加而得到了逐步改善。这可能是因为, 氯化铁柠檬酸体系与纤维素之间的相互作用削弱了纤维分子间的作用力, 降低了纤维致密化程度<sup>[55]</sup>。此外, 羧基含量的增加使 CNCs 颗粒之间的静电排斥力得到了增强(表 1), 这也是 CNCs 聚集情况得到改善的另一个重要原因<sup>[56]</sup>。然而,  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  用量增加至  $0.05\text{ mmol/g}$  柠檬酸后, 纤维的分布变得越来越稀疏(图 2d), 这可能是由于过量的氯化铁破坏了纤维素的糖苷键, 致使 CNCs 更容易被酸降解。对 CNCs 的尺寸分析也能看出(表 1),  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的加入及其用量的增加使 CNCs 的长度明显降低。在  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  最高用量为  $0.09\text{ mmol/g}$  柠檬酸时, 制得的 CNCs-4 h-0.09 的长度为  $118.9\text{ nm}$ , 仅为 CNCs-4 h-0 ( $506.9\text{ nm}$ ) 的 23.5%, 充分说明氯化铁有效破坏了纤维素糖苷键的连接, 从而打破了纤维素大分子的长链结构。然而, 相比 CNCs 长度的变化, 所有 CNCs 的直径相差不大, 在  $5.9\sim 9.9\text{ nm}$  之间(图 3)。结果表明, 氯化铁对纤维分子间氢键网络解离的作用小于对分子链中糖苷键的破坏作用, 通过改变氯化铁用量可以调控 CNCs 的长径比。

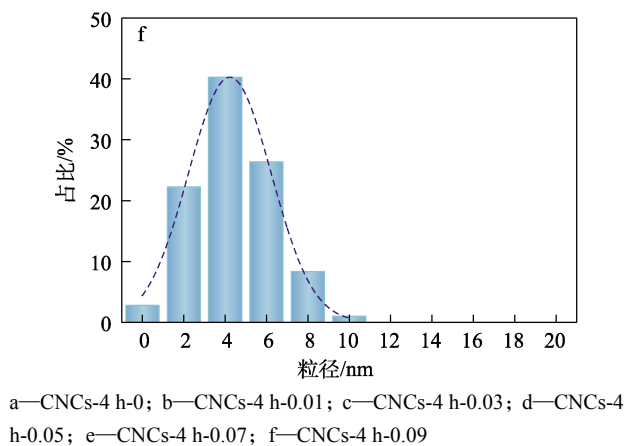
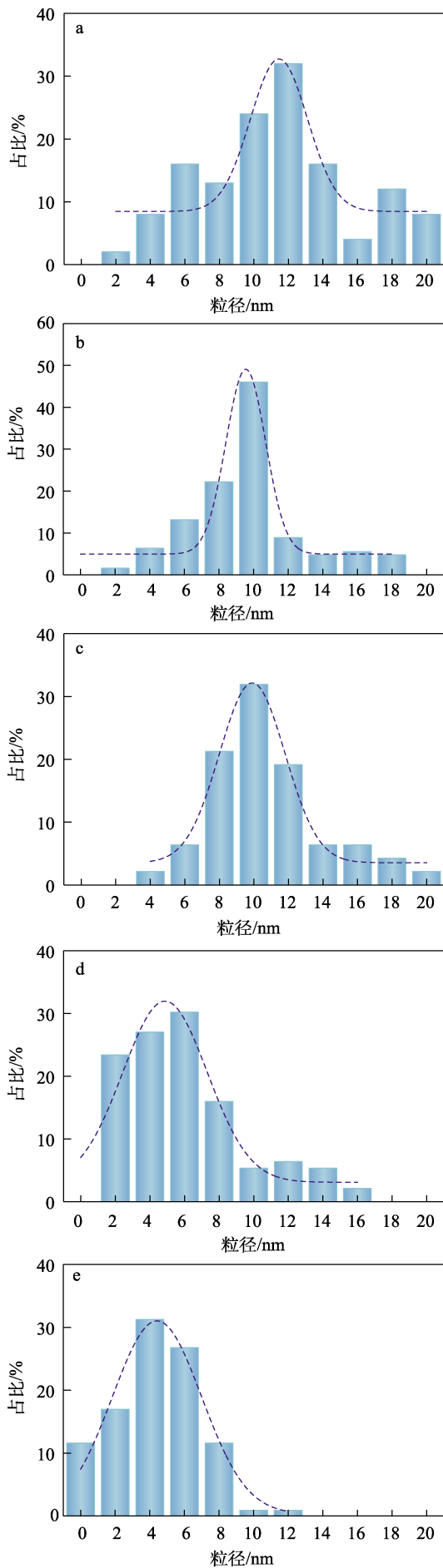
图 4 为 CNCs 样品的 XRD 谱图。



a—CNCs-4 h-0; b—CNCs-4 h-0.01; c—CNCs-4 h-0.03; d—CNCs-4 h-0.05; e—CNCs-4 h-0.07; f—CNCs-4 h-0.09

图 2 CNCs 样品的 AFM 图

Fig. 2 AFM images of CNCs samples



a—CNCs-4 h-0; b—CNCs-4 h-0.01; c—CNCs-4 h-0.03; d—CNCs-4 h-0.05; e—CNCs-4 h-0.07; f—CNCs-4 h-0.09

图 3 CNCs 样品的粒径分布图

Fig. 3 Particle size distribution diagrams of CNCs samples

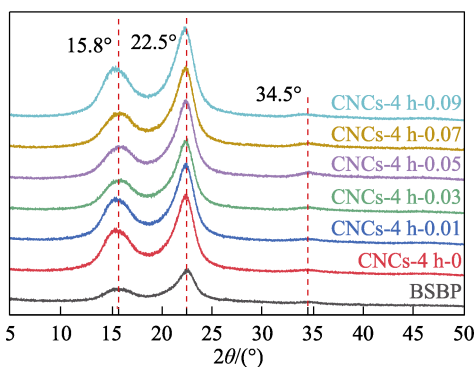


图 4 CNCs 样品的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of CNCs samples

从图 4 可以看出, CNCs 样品均具有与天然 I 型纤维素相似的衍射峰, 其结晶峰位于  $2\theta=15.8^\circ$ 、 $22.5^\circ$ 、 $34.5^\circ$ 附近, 分别对应(110)、(200)和(004)晶面<sup>[44]</sup>, 且与经过计算得到的结晶度(表 1)相差甚微。

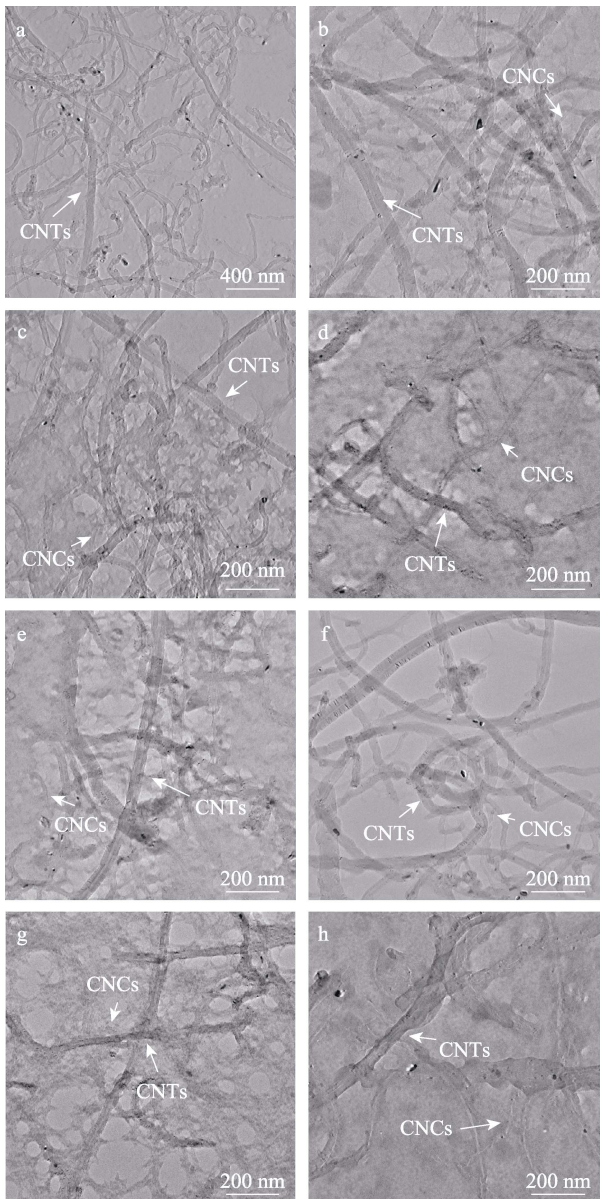
综上所述, CNCs 制备工艺没有改变原始纤维素的晶型结构, 制备的 CNCs 样品具有相似的结晶度, 但具有不同的羧基含量和长径比, 这为后续 CNCs 分散 CNTs 的研究提供了可行的基础。

### 2.2 CNTs-CNCs 混合分散液的 TEM 和 Zeta 电位分析

图 5 为 CNTs 分散液和 CNTs-CNCs 混合分散液的 TEM 图。

从图 5 可以看出, CNTs 分散液表现出高度的缠绕和团聚(图 5a)。随着 CNCs 的加入, CNTs 在混合分散液中均不再过度扭曲和缠绕, 表现出一定的分散均匀性(图 5b~h), 并且其分散性随着 CNCs 长径比和羧基含量的不同而表现出相应的变化。其中, 添加长径比较大且羧基含量相对较低的 CNCs 后, 其混合分散液中的 CNTs 分散相对仍比较密集, CNTs 间的堆叠和卷曲现象相对比较明显(图 5b、c)。随着所添加 CNCs 羧基含量的增加和长径比的减小, 由于 CNCs 良好的纳米尺寸效应及电荷排斥作用, 虽然 CNTs 在分散液中相互间还存在些许缠绕(图 5d~h), 但能够明显看出, CNTs 相互间隙中

存在模糊的层状填充物 (CNCs), 这一定程度上限制了 CNTs 的团聚, 使 CNTs 在水相中的分散更均匀。



a—CNTs 分散液; b—CNTs-CNCs-2 h-0; c—CNTs-CNCs-4 h-0; d—CNTs-CNCs-4 h-0.01; e—CNTs-CNCs-4 h-0.03; f—CNTs-CNCs-4 h-0.05; g—CNTs-CNCs-4 h-0.07; h—CNTs-CNCs-4 h-0.09

图 5 CNTs 分散液和 CNTs-CNCs 混合分散液的 TEM 图  
Fig. 5 TEM images of CNTs dispersion and CNTs-CNCs mixed dispersions

图 6 为 CNTs 分散液、CNCs 分散液和 CNTs-CNCs 混合分散液的 Zeta 电位。

从图 6 可以看出, CNCs 的加入有效提高了混合分散液的 Zeta 电位绝对值, 比 CNTs 分散液的电位平均提高了 44.9%~61.5%, 并随着羧基含量的增高和 CNCs 长径比的减小, 整体呈现略微增高的趋势。研究表明<sup>[57]</sup>, 分散体系的 Zeta 电位绝对值 <15 mV 时, 容易出现聚沉现象, 在 >35 mV 时, 倾向于形成稳定的分散液体系。CNCs 的添加使所有

CNTs-CNCs 混合分散液的 Zeta 电位绝对值在 45.2~50.4 mV 之间, 充分表明, CNCs-CNTs 混合液具有良好的分散稳定性。此外, 与 CNCs 分散液相比, CNTs-CNCs 混合分散液的 Zeta 电位绝对值明显偏低。这是因为, CNCs 分散液的 Zeta 电位主要受其表面羧基含量的影响, 受长径比影响较小。当 CNTs 与 CNCs 混合之后, CNTs 的存在一定程度上阻碍了 CNCs 表面羧基对体系分散稳定性的作用, 进而较大程度降低了整体的 Zeta 电位绝对值。这可从 CNTs-CNCs 的 TEM 图中可以得到证实(图 5), CNCs 以填充物的形式团聚在 CNTs 间。然而, CNCs 的羧基含量区别较大(表 1), 但所有 CNTs-CNCs 混合分散液的 Zeta 电位差异不大, 说明 CNCs 作为 CNTs 间的介质, 其自身表面羧基含量(电荷量)并不是影响 CNTs-CNCs 体系分散稳定性的直接因素。CNCs 本身的纳米特性对 CNTs 颗粒在水相中的分散性影响更突出, 并且其长径比起到了关键的作用, 致使 CNTs-CNCs 混合液的 Zeta 电位绝对值随着长径比的减小而逐渐提高。

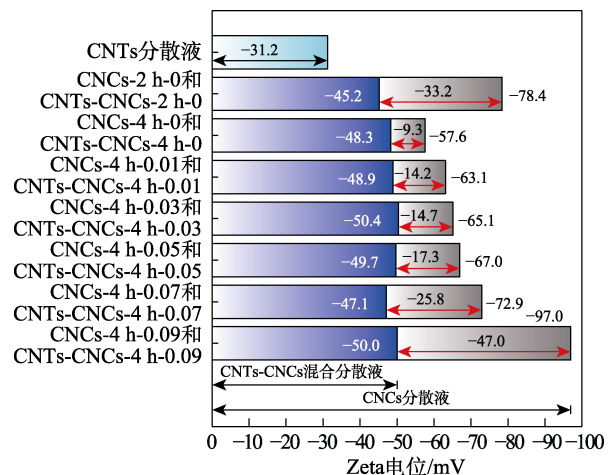


图 6 CNTs 分散液、CNCs 分散液和 CNTs-CNCs 混合分散液的 Zeta 电位

Fig. 6 Zeta potential of CNTs dispersion, CNCs dispersions and CNTs-CNCs dispersions

### 2.3 CNTs-CNMs 的 SEM 和 EDS 分析

图 7 为 CNTs 分散液和 CNTs-CNCs-4 h-0.05 混合分散液制备的膜的实物图。

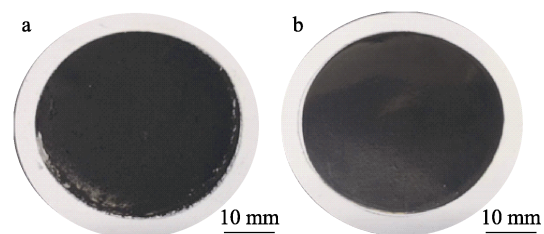
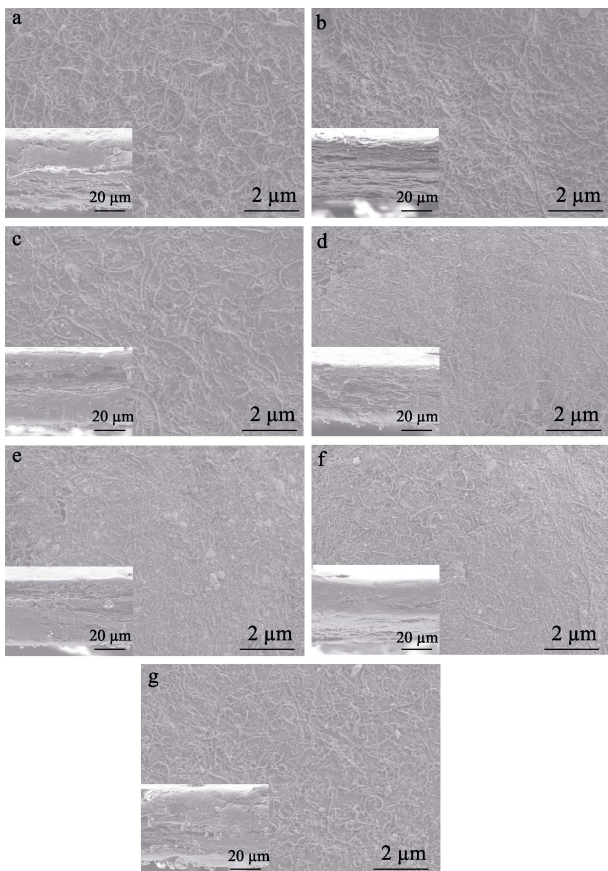


图 7 CNTs 膜 (a) 和 CNTs-CNMs-4 h-0.05 复合膜 (b) 照片

Fig. 7 Photos of CNTs membrane (a) and CNTs-CNMs-4 h-0.05 composite membrane (b)

从图 7a 可以看出, CNTs 分散液加工去除水后, 整体仍为粉末状态, 成膜性较差, 难以形成完整平面, 这主要归因于纯 CNTs 间作用力太小<sup>[58]</sup>。从图 7b 可以看出, CNTs-CNMs-4 h-0.05 复合膜表面平整, 呈现高度的平滑性, 这是因为, CNTs-CNCs 混合分散液中 CNCs 和 CNTs 彼此间存在氢键和静电等作用力, 可有效构建网络结构<sup>[59]</sup>, 最终制备出以 CNCs 为基底、CNTs 为导电介质的 CNTs-CNMs 复合膜。

图 8 为 CNTs-CNMs 表面及横截面的 SEM 图。



a—CNTs-CNMs-2 h-0; b—CNTs-CNMs-4 h-0; c—CNTs-CNMs-4 h-0.01; d—CNTs-CNMs-4 h-0.03; e—CNTs-CNMs-4 h-0.05; f—CNTs-CNMs-4 h-0.07; g—CNTs-CNMs-4 h-0.09

图 8 CNTs-CNMs 样品表面及横截面(内插图)的 SEM 图  
Fig. 8 Surface and cross section (inner illustration) SEM images of CNTs-CNMs samples

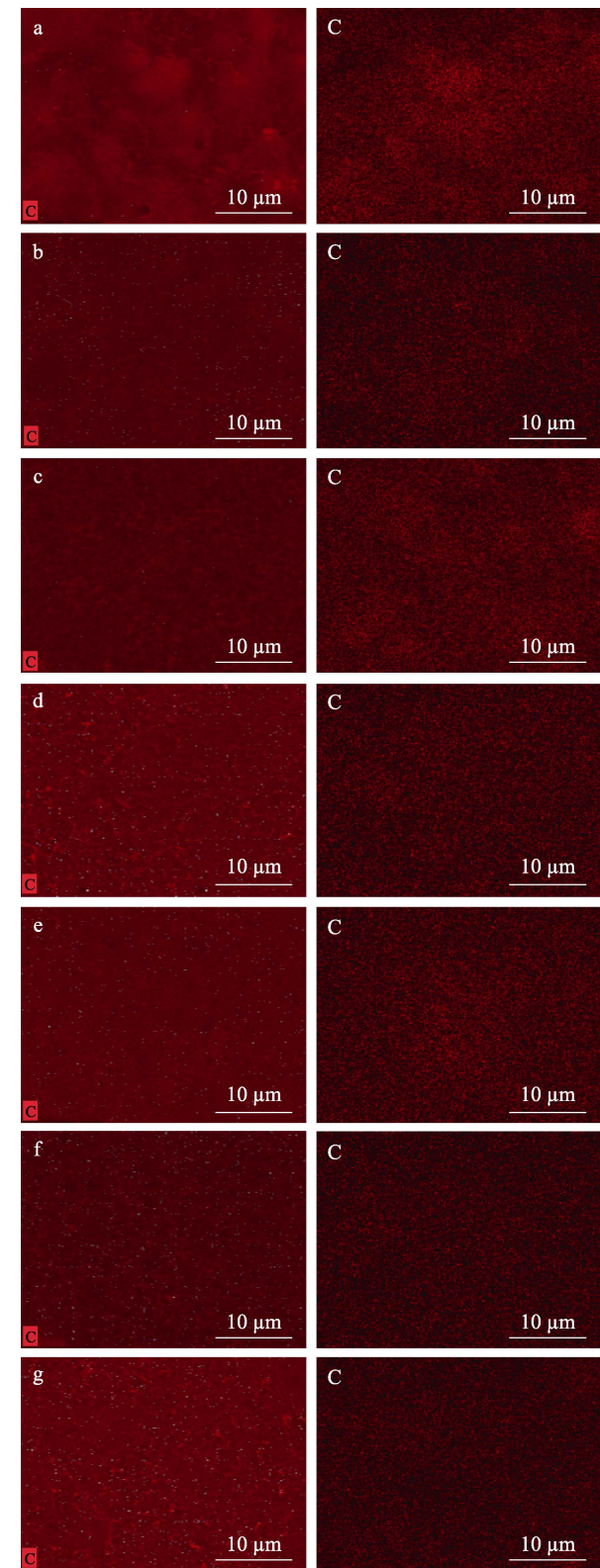
从图 8 可以看出, CNTs-CNMs 表面均呈现出 CNTs 相互缠绕交织, 同时 CNCs 填充在间隙中的网络形态, 且随着 CNCs 羧基含量和长径比的变化而有所不同。其中, 含有长径比最大 (88.6), 羧基含量最低  $[(0.35 \pm 0.08) \text{ mmol/g}]$  的 CNCs 所制备的复合膜 (图 8a, CNTs-CNMs-2 h-0) 表面明显粗糙不平整, 很多杂乱的 CNTs 扭曲且相互缠绕重叠, 彼此的间隙在所有样品中也最大。CNTs-CNMs-4 h-0 (图 8b) 表面也有大面积裸露的 CNTs, 弯曲

和缠绕现象仍存在, 但有所缓解, 彼此之间的间隙逐渐被填充, 不再像 CNTs-CNMs-2 h-0 表面只能看到管状纤维, 但表面整体仍粗糙。CNTs-CNMs-4 h-0.01 (图 8c) 的表面间隙被填充得更多, 虽然仍有高长径比的 CNTs 突出在表面上, 但弯曲情况得到好转, 填充物形成的表面逐渐成型且平整。随着长径比的进一步减小和羧基含量的进一步增加, CNTs-CNMs-4 h-0.03 (图 8d)、CNTs-CNMs-4 h-0.05 (图 8e) 和 CNTs-CNMs-4 h-0.07 (图 8f) 表面明显致密均匀且平整, 粗长的 CNTs 镶嵌在致密平整的 CNCs 网络结构之间, 不论是 CNTs 自身的弯曲还是其之间的缠绕都明显好转, 同时 CNTs 在网络结构中的分布也更均匀稳定, 这一定程度上表明, CNTs 在复合膜中趋于均匀分散, 材料更匀整且稳定。然而, 当 CNCs 的长径比 (22.6) 过度小时, CNTs-CNMs-4 h-0.09 (图 8g) 表面又呈现出粗糙样貌, CNTs 又卷曲缠绕在一起。这可能是由于, 太小颗粒的 CNCs 在经过热压去除水之后, 无法有效构成具有较好网络结构的基材, 致使 CNTs 颗粒无法很好地镶嵌在 CNCs 基材的网络中, 而是大面积裸露, 但均匀分散在基材表面。此外, CNTs-CNMs-4 h-0.09 中加入的 CNCs 在其制备过程中被氯化铁过度催化降解<sup>[55]</sup>, 且其羧基含量  $[(0.65 \pm 0.65) \text{ mmol/g}]$  也较低, 这可能是导致复合膜粗糙不平整的另一个原因。从图 8a~g 也可以看出, 随着 CNCs 长径比的降低, 复合膜横截面呈现出先逐渐规整有序堆叠 (图 8a、b), 然后趋于平滑致密 (图 8c~f), 最后又杂乱疏松的结构变化趋势 (图 8g)。

图 9 为 CNTs-CNMs 样品的 EDS 图像和 C 元素分布。

从图 9 可以看出, CNTs-CNMs-2 h-0 的 C 元素分布明显呈现小范围聚集的情况 (图 9a), 这与图 8a 中 CNTs 纤维的聚集缠绕现象呼应, 说明在 CNTs-CNMs-2 h-0 中, 大长径比和低羧基含量 CNCs 的加入还不能使 CNTs 有效地均匀分散。随着加入 CNCs 长径比的减小和羧基含量的增加, C 元素的分布趋于均匀, 但从图 9b~e 还可以发现, C 元素部分区域性的聚集现象。而在图 9f、g 中, C 元素均表现出更稳定和均匀分散的情况, 没有发现明显的 C 元素聚集现象, 说明小长径比和高羧基含量对 CNTs 在复合膜中的均匀分布起到有效的改善作用。值得一提的是, 虽然 CNTs-CNMs-4 h-0.09 (图 8g) 表面粗糙松散, 且 CNTs 直接暴露在其表面, 但其 C 元素分布比其他复合膜更均匀稳定 (图 9g), 结合 CNTs-CNMs-4 h-0.09 所用 CNCs 的羧基含量  $[(0.65 \pm 0.65) \text{ mmol/g}]$  较低, 说明在 CNTs 的分散方面, 长径比相对其羧基含量可能发挥着更关键的

作用,这与前述 CNTs-CNCs 混合分散液 Zeta 电位的分析结果一致。



a—CNTs-CNM-2 h-0; b—CNTs-CNM-4 h-0; c—CNTs-CNM-4 h-0.01; d—CNTs-CNM-4 h-0.03; e—CNTs-CNM-4 h-0.05; f—CNTs-CNM-4 h-0.07; g—CNTs-CNM-4 h-0.09

图 9 CNTs-CNM 样品的 EDS 图像和 C 元素谱图

Fig. 9 EDS spectra and C element spectra of different CNTs-CNM samples

综合上述分析,在一定范围内,CNCs 的长径比越小,表面羧基含量越高,越不容易在热压脱水后自身互相缠绕形成 CNMs,使 CNTs 暴露在复合膜表面而互相缠绕层叠,而是均匀分散和填充在 CNTs 间,从而利于 CNTs 在 CNTs-CNMs 中的分散,同时形成规则层叠和平滑紧实的复合膜结构。但使用具有长径比或颗粒过小的 CNCs,虽然能更好分散 CNTs,但由于其在热压脱水后难以有效构成紧实平整的基材结构,制得的复合膜更接近于 CNTs 纳米膜,导致其表面粗糙和内部结构松散,这与 CNTs-CNCs 混合分散液 TEM 图结果一致。

### 2.4 CNTs-CNMs 的拉伸和导电性能分析

图 10 为 CNTs-CNMs 拉伸性能的测试结果。

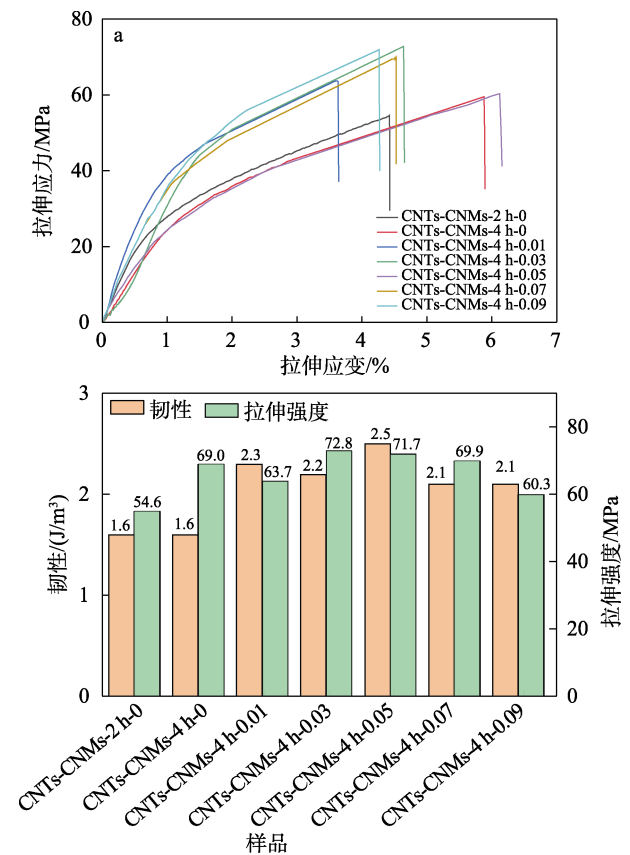


图 10 CNTs-CNMs 的应力-应变曲线 (a) 和拉伸强度与韧性 (b)

Fig. 10 Stress-strain curves (a) and tensile strength and toughness (b) of CNTs-CNMs

从图 10 可以看出,复合膜的拉伸应力和韧性随着加入 CNCs 长径比的减小整体呈先升高后降低的趋势。其中,由长径比 (88.6) 最大且羧基含量最低 [ (0.35±0.08) mmol/g ] 的 CNCs 制备的 CNTs-CNMs-2 h-0 表现出最低的拉伸强度和韧性。这主要是由于,CNTs 在此复合膜中的分散相对较差及复合膜结构粗糙和不平整。当 CNCs 长径比从 88.6 (CNCs-2 h-0) 减至 37.8 (CNCs-4 h-0.03) 时,制备的 CNTs-CNMs 的拉伸性能有所提升,最大拉伸强度从

54.6 MPa 升至 72.8 MPa, 韧性也从 1.6 J/m<sup>3</sup> 升至 2.2 J/m<sup>3</sup>, 与前述复合膜的形貌和 EDS 测试结果一致, 进一步说明, CNCs 长径比和羧基含量对 CNTs 在复合膜中的分散性及复合膜内部结构方面的重要影响, 进而影响了复合膜的拉伸性能。同样地, 当 CNCs 长径比进一步减小至 22.6 (CNCs-4 h-0.09) 时, 制备的 CNTs-CNMs-4 h-0.09 的拉伸强度降至 60.3 MPa, 这主要因为, CNCs 过小的长径比或颗粒尺寸不利于构建紧实平整的内部网络结构, 从而导致复合膜拉伸性能明显下降。其中, NTs-CNMs-4 h-0.05 的韧性最大, 为 2.5 J/m<sup>3</sup>。

图 11 为 CNCs 羧基含量和长径比对 CNTs-CNMs 电导率的影响。

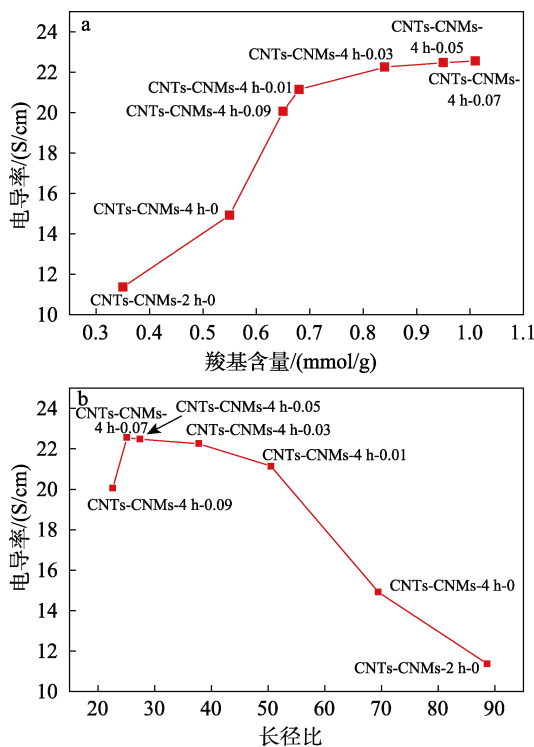


图 11 CNCs 羧基含量 (a) 和长径比 (b) 对 CNTs-CNMs 电导率的影响

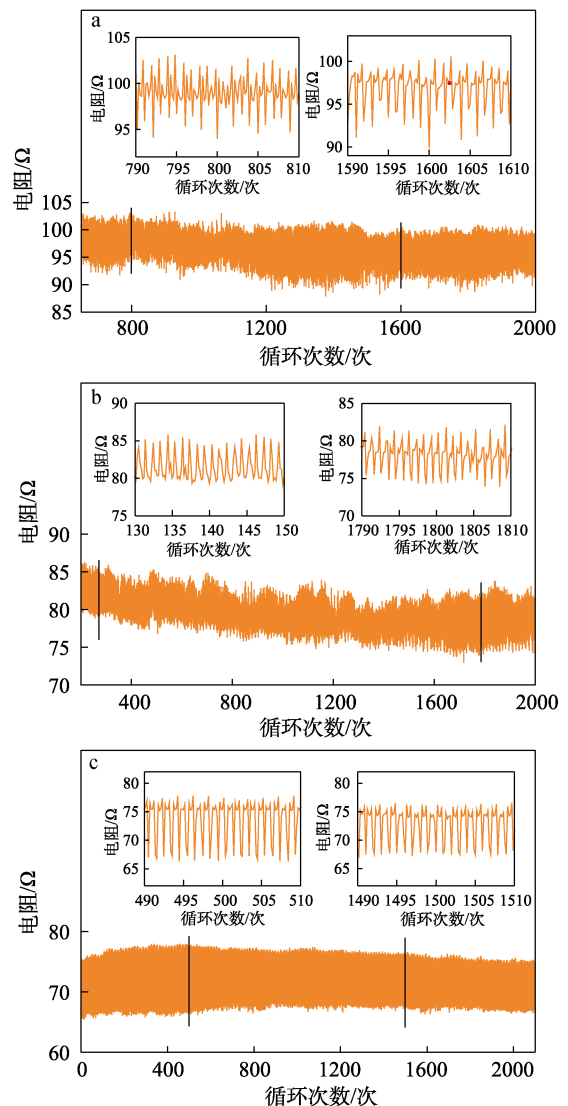
Fig. 11 Effects of carboxyl group contents (a) and length/diameter ratio (b) of CNCs on electrical conductivities of CNTs-CNMs

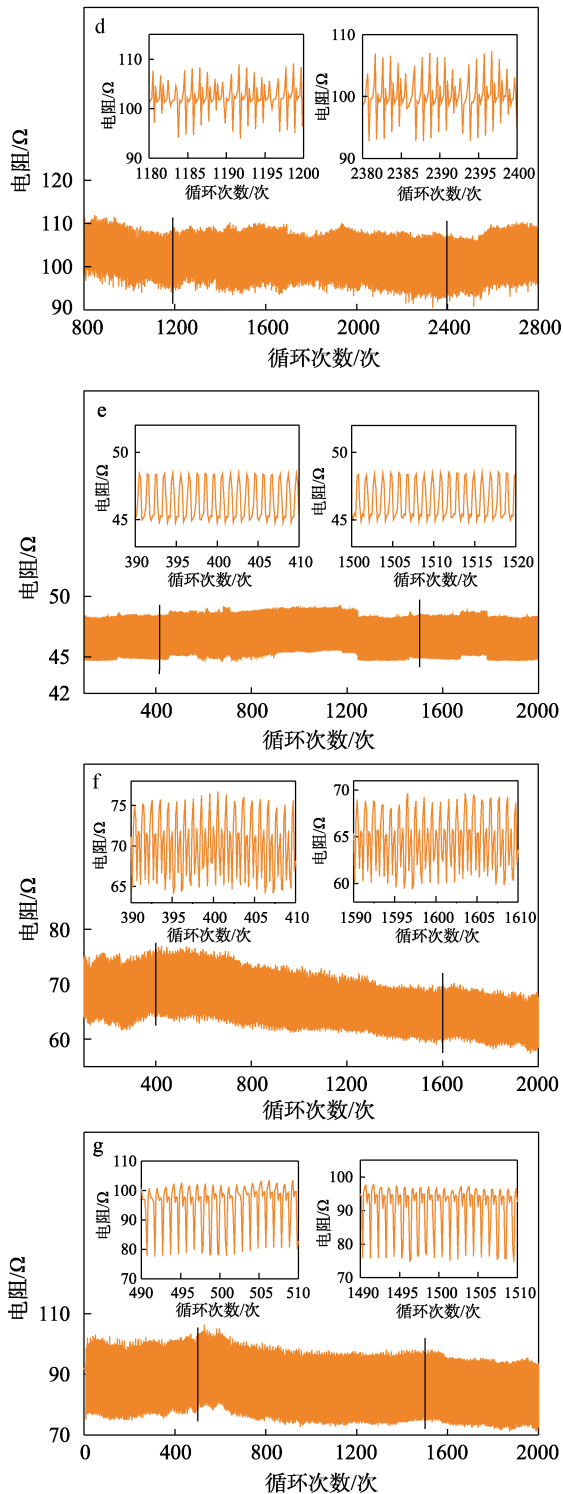
从图 11 可以看出, 随着复合膜中 CNCs 长径比的减小与羧基含量的增加, CNTs-CNMs 的导电性显著提升, 最高电导率 (22.56 S/cm) 约是最低电导率 (11.37 S/cm) 的两倍, 尤其在 CNCs 长径比 < 50、羧基含量 > 0.65 mmol/g 时, 复合膜的电导率均 > 20 S/cm, 明显高于常规 CNTs 复合膜的电导率 (< 10 S/cm) [59]。结合上述对复合膜中 CNTs 的分散性及其结构的分析结果可知, 具有较低长径比和较高羧基含量的 CNCs 能更好地降低 CNTs 在复合膜中的团聚, 改善 CNTs 的分散性, 进而有效提升 CNTs-CNMs 的导电性。此外, 分别对比 CNCs 长径比和羧基含量对复合膜导电性的影响可知, 随着

CNCs 羧基含量的增加, 复合膜的电导率持续提高 (图 11a), 另一方面, 虽然复合膜的电导率随着 CNCs 长径比的减小也持续提高 (图 11b), 但当长径比减至 22.6 时, 相对应复合膜的电导率发生了明显降低, 这可能是因为, 过量氯化铁催化降解了 CNCs, 导致该长径比下的 CNCs 羧基含量较低, 从而一定程度上影响了复合膜 (CNTs-CNMs-4 h-0.09) 的导电性能, 可以说明, 虽然具有较小长径比 CNCs 的加入均能有效改善 CNTs 在复合膜中的分散性, 从而有效提高复合膜的导电性能, 但 CNCs 的羧基含量对提高复合膜的导电性可能具有更直接的影响。

## 2.5 CNTs-CNMs 传感响应分析

运动状态下的电阻变化可以反映复合膜用于柔性传感器件方面的能力。在相同的运动程度、运动范围和循环次数下, 电阻值是否保持均匀稳定变化及其相对变化率的高低是能直接反映材料传感性能强弱的两个重要参数 [60]。图 12 为通过传感响应测试的电路 (图 13) 测试的 CNTs-CNMs 运动状态下的电阻变化。表 2 为运动状态下 CNTs-CNMs 电阻变化区间和电阻变化率。





a—CNTs-CNMs-2 h-0; b—CNTs-CNMs-4 h-0; c—CNTs-CNMs-4 h-0.01; d—CNTs-CNMs-4 h-0.03; e—CNTs-CNMs-4 h-0.05; f—CNTs-CNMs-4 h-0.07; g—CNTs-CNMs-4 h-0.09

图 12 运动状态下 CNTs-CNMs 的电阻变化曲线

Fig. 12 Electric resistance change curves of CNTs-CNMs in motion

从图 12 可以看出，CNTs-CNMs-2 h-0 和 CNTs-CNMs-4 h-0 的电阻变化曲线不稳定、变化不均匀，表明其传感性能不稳定，难以起到良好的电信号传导效果（图 12a、b）。但随着加入的 CNCs

长径比的减小，其他 CNTs-CNMs 的电阻变化曲线基本保持稳定（图 12c~g）。



图 13 传感响应测试电路照片

Fig. 13 Photo of sensing response test circuit

表 2 运动状态下 CNTs-CNMs 的电阻变化区间及变化率  
Table 2 Electric resistance range and change rate of CNTs-CNMs in motion

样品	电导率/ (S/cm)	电阻变化 区间/Ω	电阻 变化率/%
CNTs-CNMs-2 h-0	11.37	92~100	10.9
CNTs-CNMs-4 h-0	14.92	75~85	13.3
CNTs-CNMs-4 h-0.01	21.14	65~75	15.4
CNTs-CNMs-4 h-0.03	22.25	90~105	16.6
CNTs-CNMs-4 h-0.05	22.48	45~50	11.1
CNTs-CNMs-4 h-0.07	22.56	60~75	25.0
CNTs-CNMs-4 h-0.09	20.06	75~100	33.3

从表 2 可以看出，随着 CNCs 长径比的降低，CNTs-CNMs 的电阻变化率大体保持稳定提升，在 CNCs 长径比较低时，制备的 CNTs-CNMs-4 h-0.07 和 CNTs-CNMs-4 h-0.09 的电阻变化率分别达到了 25.0% 和 33.3%，是 CNTs-CNMs-2 h-0 电阻变化率的 2.3~3.1 倍，表现出对电信号的高度敏感性，是良好的柔性电子器件传感材料<sup>[61]</sup>，也充分表明，降低 CNCs 的长径比对提高 CNTs-CNMs 传感性能的重要性。并且，复合膜的电阻变化率并未随着 CNCs 羧基含量的转变而对应变化（CNTs-CNMs-4 h-0.09 的羧基含量相对 CNTs-CNMs-4 h-0.07 减小，但其电阻变化率进一步提高），而是随着 CNCs 长径比的持续减小一直增大，说明在 CNTs-CNMs 复合膜的传感性能方面，CNCs 长径比的影响可能相对更大。

### 3 结论

制备了具有不同长径比和羧基含量的 CNCs，将其与 CNTs 混合，探究 CNCs 的加入及其不同长径比和羧基含量对 CNTs 在水相中的分散性及复合膜 CNTs-CNMs 性能的影响。结论如下：

(1) CNCs 的加入对 CNTs 在水相中的分散及 CNTs-CNMs 的力学和电学性能具有明显的改善作用，且其效果会随着 CNCs 长径比的减小和羧基含

量的增加而进一步增强。

(2) CNTs 在水相和纳米膜中的分散性及 CNTs-CNMs 的拉伸和传感性能受 CNCs 的长径比影响相对更大, 这些性能均随着 CNCs 长径比的减小而相应提高。

(3) CNTs-CNMs-4 h-0.03 的拉伸强度最高, 为 72.8 MPa, 其韧性达到了  $2.2 \text{ J/m}^3$ ; 而 CNTs-CNMs-4 h-0.09 的电阻变化率达到 33.3%。

(4) CNCs 长径比和羧基含量都对 CNTs-CNMs 的导电性产生明显的影响, 但羧基含量的变化对电导率的影响相对更直接, 制得的复合导电材料在电子器件、柔性传感材料等领域也将有良好的应用前景, 电导率随着 CNCs 长径比的减小和羧基含量的增加而持续提高。

(5) CNCs 长径比 $<50$ 、羧基含量 $>0.65 \text{ mmol/g}$ 时, 复合膜电导率均 $>20 \text{ S/cm}$ , 远高于 CNTs 复合膜的电导率 ( $<10 \text{ S/cm}$ )。但 CNCs 过小的长径比或颗粒尺寸会直接导致制备的复合膜内部结构的松散, 从而直接导致对应的复合膜在拉伸性能和电导率方面的降低。

CNCs 的加入及其长径比的减小和羧基含量的增高, 对 CNTs 在水相和纳米膜中的分散及其复合纳米膜的力学、导电和传感性能具有十分明显的增强作用, 可作为一种绿色和经济的天然分散剂, 在基于 CNTs 的导电聚合物复合材料领域会有巨大的应用潜力, CNTs-CNMs 在电子器件、柔性传感材料等领域也将有良好的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] PANG H, XU L, YAN D X, *et al.* Conductive polymer composites with segregated structures[J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39(11): 1908-1933.
- [2] DENG H, LIN L, JI M, *et al.* Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials[J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39(4): 627-655.
- [3] VILLMOW T, PEGEL S, JOHN A, *et al.* Liquid sensing: Smart polymer/CNT composites[J]. *Materials Today*, 2011, 14(7): 340-345.
- [4] CHEN J W, ZHU Y T, HUANG J R, *et al.* Advances in responsively conductive polymer composites and sensing applications[J]. *Polymer Reviews*, 2021, 61(1): 157-193.
- [5] ZHANG Z X, XIANG D, WU Y P, *et al.* Effect of carbon black on the strain sensing property of 3D printed conductive polymer composites[J]. *Applied Composite Materials*, 2022, 29(3): 1235-1248.
- [6] WU X, F SHI S S, TANG B, *et al.* Achieving highly thermal conductivity of polymer composites by adding hybrid silver-carbon fiber fillers[J]. *Composites Communications*, 2022, 31: 101129.
- [7] CINKE M, LI J, CHEN B, *et al.* Pore structure of raw and purified hipco single-walled carbon nanotubes[J]. *Chemical Physics Letters*, 2002, 365(1): 69-74.
- [8] POSTMA H W C H, TEEPEN T, YAO Z, *et al.* Carbon nanotube single-electron transistors at room temperature[J]. *Science*, 2001, 293(5527): 76-79.
- [9] POP E, MANN D, WANG Q, *et al.* Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature[J]. *Nano Letters*, 2006, 6(1): 96-100.
- [10] ZHAO W J, LI T, LI Y P, *et al.* Mechanical properties of nanocomposites reinforced by carbon nanotube sponges[J]. *Journal of Materials*, 2018, 4(2): 157-164.
- [11] LEBEDEV S M, GEFLE O S, AMITOV E T, *et al.* Conductive carbon nanotube-reinforced polymer composites and their characterization[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2016, 23(3): 1723-1731.
- [12] BAIBARAC M, GÓMEZ-ROMERO P. Nanocomposites based on conducting polymers and carbon nanotubes: From fancy materials to functional applications[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2006, 6(2): 289-302.
- [13] KYMAKIS E, AMARATUNGA G A J. Single-wall carbon nanotube/conjugated polymer photovoltaic devices[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(1): 112-114.
- [14] ZHOU E Z, XI J B, GUO Y, *et al.* Synergistic effect of graphene and carbon nanotube for high-performance electromagnetic interference shielding films[J]. *Carbon*, 2018, 133: 316-322.
- [15] PANDE S, CHAUDHARY A, PATEL D, *et al.* Mechanical and electrical properties of multiwall carbon nanotube/polycarbonate composites for electrostatic discharge and electromagnetic interference shielding applications[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(27): 13839-13849.
- [16] STRANO M S. Polymer-wrapped nanotubes[J]. *Nature Materials*, 2006, 5(6): 433-434.
- [17] BAIG Z, MAMAT O, MUSTAPHA M. Recent progress on the dispersion and the strengthening effect of carbon nanotubes and graphene-reinforced metal nanocomposites: A review[J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2018, 43(1): 1-46.
- [18] GAO X, ISAYEV A I, YI C. Ultrasonic treatment of polycarbonate/carbon nanotubes composites[J]. *Polymer*, 2016, 84: 209-222.
- [19] BAYAZIT Ş S, İNCİ İ. Adsorption of Cu(II) ions from water by carbon nanotubes oxidized with UV-light and ultrasonication[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2014, 199: 559-564.
- [20] LAVAGNA L, NISTICÒ R, MUSSO S, *et al.* Functionalization as a way to enhance dispersion of carbon nanotubes in matrices: A review[J]. *Materials Today Chemistry*, 2021, 20: 100477.
- [21] KRAUSE B, MENDE M, PÖTSCHKE P, *et al.* Dispersability and particle size distribution of CNTs in an aqueous surfactant dispersion as a function of ultrasonic treatment time[J]. *Carbon*, 2010, 48(10): 2746-2754.
- [22] CHOI H J, SHIN J H, BAE D H. The effect of milling conditions on microstructures and mechanical properties of Al/MWCNT composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2012, 43(7): 1061-1072.
- [23] CHEN J J, YAN L F, SONG W Y, *et al.* Interfacial characteristics of carbon nanotube-polymer composites: A review[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 114: 149-169.
- [24] WANG Y, WU J, WEI F. A treatment method to give separated multi-walled carbon nanotubes with high purity, high crystallization and a large aspect ratio[J]. *Carbon*, 2003, 41(15): 2939-2948.
- [25] SHUIT S H, TAN S H. Feasibility study of various sulphonation methods for transforming carbon nanotubes into catalysts for the esterification of palm fatty acid distillate[J]. *Energy Conversion and Management*, 2014, 88: 1283-1289.
- [26] MA P C, KIM J K, TANG B Z. Functionalization of carbon nanotubes using a silane coupling agent[J]. *Carbon*, 2006, 44(15): 3232-3238.
- [27] ARRIGO R, TERESI R, GAMBAROTTI C, *et al.* Sonication-induced modification of carbon nanotubes: Effect on the rheological and thermo-oxidative behaviour of polymer-based nanocomposites[J]. *Materials*, 2018, 11(3): 383.
- [28] BAI L, BAI Y L, ZHENG J P. Improving the filler dispersion and performance of silicone rubber/multi-walled carbon nanotube composites by noncovalent functionalization of polymethylphenylsiloxane[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(12): 7516-7529.

- [29] VAISMAN L, MAROM G, WAGNER H D. Dispersions of surface-modified carbon nanotubes in water-soluble and water-insoluble polymers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(3): 357-363.
- [30] CRESCENZO A D, ETTORRE V, FONTANA A. Non-covalent and reversible functionalization of carbon nanotubes[J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2014, 5(1): 1675-1690.
- [31] GAO C Q, GUO M Y, LIU Y K, *et al.* Surface modification methods and mechanisms in carbon nanotubes dispersion[J]. *Carbon*, 2023, 212: 118133.
- [32] KHARISOV B I, KHARISSOVA O V, VÁZQUEZ D A. The dispersion, solubilization and stabilization in "solution" of single-walled carbon nanotubes[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(73): 68760-68787.
- [33] KARGARZADEH H, MARIANO M, GOPAKUMAR D, *et al.* Advances in cellulose nanomaterials[J]. *Cellulose*, 2018, 25(4): 2151-2189.
- [34] ABITBOL T, RIVKIN A, CAO Y F, *et al.* Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2016, 39: 76-88.
- [35] XU J (许婧), XIANG Z Y (项舟洋), WANG Q (王强), *et al.* Construction of PVDF/PDMS superhydrophobic surface by CNCs enhanced phase separation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(12): 2666-2675, 2688.
- [36] ALAVI M. Modifications of microcrystalline cellulose (MCC), nanofibrillated cellulose (NFC), and nanocrystalline cellulose (NCC) for antimicrobial and wound healing applications[J]. *E-Polymers*, 2019, 19(1): 103-119.
- [37] SUNASEE R, HEMRAZ U D, CKLESS K. Cellulose nanocrystals: A versatile nanoplatform for emerging biomedical applications[J]. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 2016, 13(9): 1243-1256.
- [38] MA T, HU X N, LU S Y, *et al.* Nanocellulose: A promising green treasure from food wastes to available food materials[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2022, 62(4): 989-1002.
- [39] NYAMAYARO K, KEYVANI P, D'ACIERNO F, *et al.* Toward biodegradable electronics: Ionic diodes based on a cellulose nanocrystal-agarose hydrogel[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(46): 52182-52191.
- [40] NEPOMUCENO N C, SEIXAS A A A, MEDEIROS E S, *et al.* Evaluation of conductivity of nanostructured polyaniline/cellulose nanocrystals (PANI/CNC) obtained *via in situ* polymerization[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2021, 302: 122372.
- [41] LEE Y B, ZHANG H Y, YU H Y, *et al.* Electroconductive cellulose nanocrystals-Synthesis, properties and applications: A review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 289: 119419.
- [42] CHU Y L, SUN Y, WU W B, *et al.* Dispersion properties of nanocellulose: A review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 250: 116892.
- [43] LI X, LI J, GONG J, *et al.* Cellulose nanocrystals (CNCs) with different crystalline allomorph for oil in water pickering emulsions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 183: 303-310.
- [44] ABITBOL T, KAM D, LEVI-KALISMAN Y, *et al.* Surface charge influence on the phase separation and viscosity of cellulose nanocrystals[J]. *Langmuir*, 2018, 34(13): 3925-3933.
- [45] BAI L, LYU S S, XIANG W C, *et al.* Oil-in-water pickering emulsions *via* microfluidization with cellulose nanocrystals: 2. *in vitro* lipid digestion[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 96: 709-716.
- [46] GUO S S, ZHU Y, XU W Y, *et al.* Heteroaggregation effects on pickering stabilization using oppositely charged cellulose nanocrystal and nanochitin[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 299: 120154.
- [47] FAN L, ZHANG H, GAO M X, *et al.* Cellulose nanocrystals/silver nanoparticles: *In-situ* preparation and application in PVA films[J]. *Holzforschung*, 2020, 74(5): 523-528.
- [48] BRAKAT A, ZHU H W. Nanocellulose-graphene hybrids: Advanced functional materials as multifunctional sensing platform[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(1): 94.
- [49] FENG X, WANG X J, ZHANG C Z, *et al.* Highly conductive and multifunctional nanocomposites based on sulfated nanocellulose-assisted high dispersion limit of single-walled carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2021, 183: 187-195.
- [50] FENG X, WANG X J, WANG M, *et al.* Novel pedot dispersion by *in-situ* polymerization based on sulfated nanocellulose[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 418: 129533.
- [51] LUO J T, SONG T, HAN T T, *et al.* Multifunctioning of carboxylic-cellulose nanocrystals on the reinforcement of compressive strength and conductivity for acrylic-based hydrogel[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 327: 121685.
- [52] CHERHAL F, COUSIN F, CAPRON I. Structural description of the interface of pickering emulsions stabilized by cellulose nanocrystals[J]. *Biomacromolecules*, 2016, 17(2): 496-502.
- [53] CEN Y, XIANG Z Y, HAN T T, *et al.* Effect of microfluidizing cycles after citric acid hydrolysis on the production yield and aspect ratio of cellulose nanocrystals[J]. *Cellulose*, 2022, 29(13): 7193-7209.
- [54] LIU C, LI B, DU H S, *et al.* Properties of nanocellulose isolated from corncob residue using sulfuric acid, formic acid, oxidative and mechanical methods[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 151: 716-724.
- [55] LIU W, DU H S, LIU H Y, *et al.* Highly efficient and sustainable preparation of carboxylic and thermostable cellulose nanocrystals *via* FeCl<sub>3</sub>-catalyzed innocuous citric acid hydrolysis[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(44): 16691-16700.
- [56] QU R J, WANG Y, LI D, *et al.* The study of rheological properties and microstructure of carboxylated nanocellulose as influenced by level of carboxylation[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 121: 106985.
- [57] NAGARAJAN K J, BALAJI A N, KASI R S T, *et al.* Preparation of bio-eco based cellulose nanomaterials from used disposal paper cups through citric acid hydrolysis[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 235: 115997.
- [58] LIU P. Modifications of carbon nanotubes with polymers[J]. *European Polymer Journal*, 2005, 41(11): 2693-2703.
- [59] JIANG M Z, SENEY R, BAYLISS P C, *et al.* Carbon nanotube and cellulose nanocrystal hybrid films[J]. *Molecules*, 2019, 24(14): 2662.
- [60] YAN C Y, WANG J X, KANG W B, *et al.* Highly stretchable piezoresistive graphene-nanocellulose nanopaper for strain sensors[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(13): 2022-2027.
- [61] ZHANG H, SUN X H, HUBBE M A, *et al.* Highly conductive carbon nanotubes and flexible cellulose nanofibers composite membranes with semi-interpenetrating networks structure[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 222: 115013.