

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.09.009

Pickering乳液制备MWCNT/WPU复合材料及性能

杨宏林¹, 项伟¹, 车映红², 陈慧媛¹, 唐欢欢¹, 蒋雨萱¹

(1. 浙江工业职业技术学院纺织工程学院, 浙江绍兴 312000; 2. 上海市纺织科学研究院有限公司, 上海 200082)

摘要: 针对多壁碳纳米管(MWCNT)在水性体系中易团聚以及碳基导电复合材料柔韧性与强度兼容性差的问题, 本文以生物表面活性剂大豆分离蛋白(SPI)为分散剂, 采用Pickering乳液模板法制备了MWCNT/水性聚氨酯(WPU)导电复合材料, 实现了填料在WPU基体中的均匀分散, 系统探究了SPI对MWCNT的分散作用机理及复合材料的微观形貌, 测试了复合材料的导电性能与力学性能, 分析了MWCNT含量对复合材料综合性能的影响规律。结果表明, SPI通过疏水相互作用和 π - π 堆积非共价吸附于MWCNT表面, 显著改善了MWCNT在水性体系中的分散性, 形成了均匀的网络结构。复合材料的导电渗流行为符合经典渗流理论, 渗流阈值低至MWCNT质量分数的0.15%, 已成功构建了三维导电网络。当MWCNT质量分数为2%时, 复合材料表现出较佳的综合性能, 复合材料的电导率为 1.03×10^{-2} S/cm, 断裂伸长率为99.6%, 拉伸强度为7.89 MPa, 30%拉伸应变下灵敏度为51.7, 实现了高导电性与优异柔韧性的协同匹配。SPI复合MWCNT稳定的Pickering乳液模板法操作简便、以水为介质、绿色环保, 在人体运动监测、医疗健康及航空航天等领域展现出潜在的应用价值。

关键词: Pickering乳液; 大豆分离蛋白; 多壁碳纳米管; 水性聚氨酯; 导电; 复合材料

中图分类号: TQ027.3, TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)09-0084-08

Preparation and properties of multi-walled carbon nanotube/waterborne polyurethane composites via Pickering emulsion template method

YANG Honglin¹, XIANG Wei¹, CHE Yinghong², CHEN Huiyuan¹, TANG Huanhuan¹, JIANG Yuxuan¹

(1. School of Textile Engineering, Zhejiang Industry Polytechnic College, Shaoxing 312000, China;

2. Shanghai Textile Science Research Institute Co., Ltd., Shanghai 200082, China)

Abstract: To address the issues of easy aggregation of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) in aqueous systems and poor compatibility between flexibility and strength in carbon-based conductive composites, this study employed soy protein isolate (SPI), a bioactive surfactant, as a stabilizer to prepare MWCNT/waterborne polyurethane (WPU) conductive composites via the Pickering emulsion template method. This approach achieved uniform dispersion of the filler within the WPU matrix, enabled systematic investigation on the dispersion mechanism of SPI on MWCNT and the microstructure of the composite, measured the material's electrical conductivity and mechanical properties, and analyzed the influence of MWCNT content on overall performance. Results demonstrate that SPI adsorbs onto the MWCNT surface through hydrophobic interactions and π - π stacking interactions, significantly enhancing dispersion in aqueous systems and forming a homogeneous network structure. The composite exhibits conductive percolation behavior consistent with classical percolation theory, with a percolation threshold being as low as 0.15% of the MWCNT mass fraction, confirming successful formation of a three-dimensional conductive network. At a MWCNT mass fraction of 2%, the composite achieves optimal performance: electrical conductivity of 1.03×10^{-2} S/cm, elongation at break of 99.6%, tensile strength of 7.89 MPa, and a gauge factor value of 51.7 under 30% tensile stress, demonstrating excellent synergy between high conductivity and superior flexibility. The Pickering emulsion template method stabilized with SPI-MWCNT composite particles is simple to operate,

基金项目: 2026年浙江省大学生创新创业训练计划项目(S202612871011), 浙江省大学生科技创新活动计划(2025R438A001), 宁波市纺织服装智能制造技术重点实验室开放基金项目(2024ZDSYS-C-012)

通信作者: 杨宏林, 副教授, 研究方向为功能材料及应用

收稿日期: 2026-06-16

引用格式: 杨宏林, 项伟, 车映红, 等. Pickering乳液制备MWCNT/WPU复合材料及性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(9): 84-91.

YANG Honglin, XIANG Wei, CHE Yinghong, et al. Preparation and properties of multi-walled carbon nanotube/waterborne polyurethane composites via Pickering emulsion template method[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(9): 84-91.

with water as the medium, and is environmentally friendly, demonstrating significant potential applications in fields such as human motion monitoring, healthcare, and aerospace.

Keywords: Pickering emulsion; soy protein isolate; multi-walled carbon nanotubes; waterborne polyurethane; electric conduction; composite

随着电子器件向柔性化、轻量化方向发展,导电聚合物复合材料因具备聚合物的强力与柔韧性,又兼具填料的导电性,在抗静电、电磁屏蔽、柔性电路等领域展现出广阔的应用前景^[1-2]。将炭黑、石墨烯、碳纳米管等导电填料分散于聚乙烯醇、聚氨酯、聚硅烷等热塑性聚合物绝缘基体中,可在保持基体加工性的同时赋予材料导电功能^[3-4]。其中,多壁碳纳米管(MWCNT)以其超高的长径比和优异的导电性能获得国内外研究学者的青睐,MWCNT可在较低含量下在基体中形成导电网络,是制备导电聚合物的理想填料^[5-6]。

然而,MWCNT表面疏水且分子间存在强烈的范德华力,在水性体系中极易发生团聚,造成导电性能大幅降低^[7-8]。传统的溶液分散法虽可在一定程度上改善分散,但往往需要使用有机溶剂或采用酸改性,不仅工艺繁琐,而且环境兼容性低。高含量的导电填料虽然可提升基体的导电性能,但会以柔韧性与弹性的损失为代价,因此,开发一种绿色、高效且能实现MWCNT均匀分散的制备方法,对推动高性能水性导电复合材料的实际应用具有重要意义^[9-10]。

Pickering乳液是指以固体颗粒替代传统表面活性剂的胶体分散体系,固体颗粒吸附在油水界面形成屏障,阻碍液滴聚集达到稳定乳液的作用,因其环境友好、用量少、易于功能化等优点而受到广泛关注^[11-12]。大豆分离蛋白(SPI)是一种来源广泛、可再生的天然植物蛋白,其分子化学结构中含有丰富的氨基($-\text{NH}_2$)和羧基($-\text{COOH}$)等极性基团,并具有良好的乳化活性。SPI符合可持续发展理念,成本低廉、绿色可降解,在食品、生物医用及柔性电子领域已产生积极的乳化分散作用^[13-14]。

本文以SPI为分散剂,MWCNT为导电填料,水性聚氨酯(WPU)为柔性基体,通过Pickering乳液模板法制备了MWCNT/WPU复合材料。系统探究了SPI质量分数对乳液分散性能的影响以及MWCNT质量分数对复合材料微观形貌、导电性能及力学性能的影响,重点分析了复合材料的渗流行为及导电性与柔韧性的协同调控机制。与传统Pickering乳

液模板法多用于制备多孔材料不同,本研究提出了一种以水为介质、无需有机溶剂的制备方法,实现了MWCNT的均匀分散与导电网络的协同构筑,在人体运动监测、医疗健康及航空航天等领域展现出潜在的应用价值。

1 实验部分

1.1 主要原材料

MWCNT:纯度95%,直径10~20 nm,长度0.5~2 μm ,南京先丰纳米科技有限公司;

SPI:蛋白质质量分数70%,中国医药集团有限公司;

氢氧化钠、异佛尔酮二异氰酸酯:分析纯,中国医药集团有限公司;

二丁基二月桂酸锡、三乙胺:化学纯,中国医药集团有限公司;

聚己二酸1,4丁二醇酯二醇:分子量2 000,上海麦克林生化科技股份有限公司;

2,2-二羟甲基丙酸:分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司。

1.2 主要仪器和设备

恒温水油浴锅:RE-201D,上海耀裕仪器设备有限公司;

万能材料试验机:3365,美国英斯特朗公司;

超声波细胞粉碎机:JY88,宁波新芝生物科技股份有限公司;

透射电子显微镜(TEM):JEM-1011,日本电子公司;

扫描电子显微镜(SEM):Axia Chemi SEM,美国赛默飞公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:NEXUS,美国尼高力公司;

纳米粒度及电位分析仪:ZS90,英国马尔文仪器有限公司;

数字万用表:UT61E+,优利德科技股份有限公司;

双电测电四探针方阻电阻率测试仪:FT-341,温州方圆仪器有限公司。

1.3 试样制备

1.3.1 WPU的制备

在三口烧瓶中加入聚己二酸1,4丁二醇酯二醇和异佛尔酮二异氰酸酯,搅拌加热至60℃反应60 min,加入2~3滴二丁基二月桂酸锡升温至70℃反应60 min,再加入2,2-二羟甲基丙酸溶液,升温至80℃反应60 min,降温至50℃,加入三乙胺,中和反应30 min,在1 500 r/min的条件下乳化60 min。所得WPU固含量为40%。

1.3.2 MWCNT/WPU及其复合材料的制备

取50 mL去离子水,将SPI样品溶解于盛有去离子水的烧杯中,加入2 mol/L氢氧化钠调节溶液pH值为10,随后在溶液中加入一定质量的碳纳米管粉末,磁力搅拌使其分散均匀,再使用超声波细胞粉碎机在0~4℃冰水浴中超声处理5 min,得到SPI分散的MWCNT分散液。在上述分散液中加入质量分数为50%(相对溶液总质量)的WPU,使用超声波细胞粉碎机超声处理5 min制得MWCNT/WPU Pickering乳液,分别考察SPI质量分数1%~4%(相对溶液总质量)对乳液稳定性的影响。

将制备得到的乳液置于85℃水浴中磁力搅拌30 min,取出立即倒入聚四氟乙烯模具中,室温静置3~5 d后除去模具,最终获得MWCNT/WPU复合材料。

1.4 测试与表征

FTIR表征:用于分析样品化学结构,测试采用溴化钾压片法,波长范围为500~4 000 cm^{-1} ,分辨率为2.0 cm^{-1} ,扫描次数16次。

TEM表征:使用TEM观察样品的微观形貌。将待测样品用去离子水稀释至质量分数约为0.1%,吸取510 μL 稀释后的溶液,滴加在铜网上,置于红外灯下烘干成膜,测试加速电压为100 kV。

SEM表征:使用SEM分析样品表面微观形貌,样品真空干燥12 h后喷金120 s,测试电压10 kV。

Zeta电位及粒径测试:样品粒径基于动态光散射原理测定,以强度加权表示平均粒径。取0.5 mL待测样品用去离子水稀释1 000倍,测试温度25℃,入射光波长532.0 nm,入射角90°。

导电性能测试:采用双电测电四探针方阻电阻率测试仪测试,测试温度(20±1)℃,相对湿度60%±2%。样品尺寸100 mm×20 mm×2 mm,每组样品测试5个不同位置取平均值。

电阻测试:采用二线法测量,使用数字万用表进行电阻测量。测量时表笔与试样两端电极紧密接触,每个试样测量3次计算其平均值^[15]。

力学性能测试:参照GB/T 528-2009的测试方法,将复合材料裁切成A2型哑铃状试样,样品厚度2 mm。常温下采用万能材料试验仪测试,拉伸速率100 mm/min,每个样品测试3次。弹性模量由应力应变曲线的初始斜率确定。

2 结果与讨论

2.1 SPI对MWCNT的分散机理

图1为SPI、WPU以及MWCNT/WPU Pickering乳液的FTIR谱图。如图1所示,纯SPI在1 687 cm^{-1} 和1 249 cm^{-1} 处出现典型的酰I带和酰胺III带伸缩振动峰。在MWCNT/WPU乳液中,这两个峰分别位移至1 739 cm^{-1} 和1 273 cm^{-1} ,表明SPI与MWCNT之间形成了氢键作用,MWCNT/WPU乳液在1 558 cm^{-1} 附近的C=C骨架振动峰发生宽化,进一步证实了非共价吸附。对于WPU,在波数为3 408 cm^{-1} 处出现了N—H伸缩振动峰,在波数为1 730 cm^{-1} 处出现了氨基甲酸酯或聚酯结构中的C=O伸缩振动峰,在波数为1 544 cm^{-1} 处出现了氨基甲酸酯的酰胺II带伸缩振动峰。当加入MWCNT后,WPU的C=O峰从1 730 cm^{-1} 位移至1 739 cm^{-1} ,说明MWCNT与WPU之间也存在氢键作用。

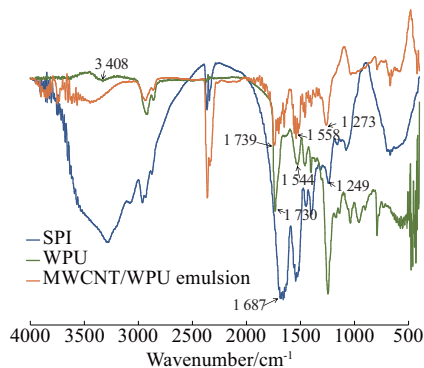


图1 SPI、WPU及MWCNT/WPU Pickering乳液的FTIR谱图

Fig. 1 FTIR spectra of SPI, WPU, and MWCNT/WPU Pickering emulsions

为研究SPI对MWCNT/WPU Pickering乳液稳定性的影响,固定MWCNT质量分数为0.8%,测试了SPI不同质量分数时乳液Zeta电位和粒径分布,结果如图2所示。由图2a可知,当SPI质量分数从0增至2.5%时,Zeta电位绝对值从20.2 mV显著增至34.1 mV,表明乳液液滴表面电荷密度增加,静电斥力增强,稳定性提高。而SPI质量分数超过2.5%

后,Zeta电位绝对值略有下降,乳液稳定性变差,这归因于SPI在油水界面达到饱和和吸附后,过量SPI在连续相中形成少量多聚体或引起轻微絮凝。

由图2b可知,所有乳液的粒径(强度加权平均粒径)均分布在169.2~257.5 nm范围内,呈现典型的纳米级Pickering乳液特征。当SPI质量分数为2.5%时,乳液的平均粒径最小,为169.2 nm,说明此浓度下SPI对油水界面的覆盖最为致密,乳化效率最高。而当SPI质量分数增加至4%时,平均粒径增大至202.7 nm,与Zeta电位结果一致。

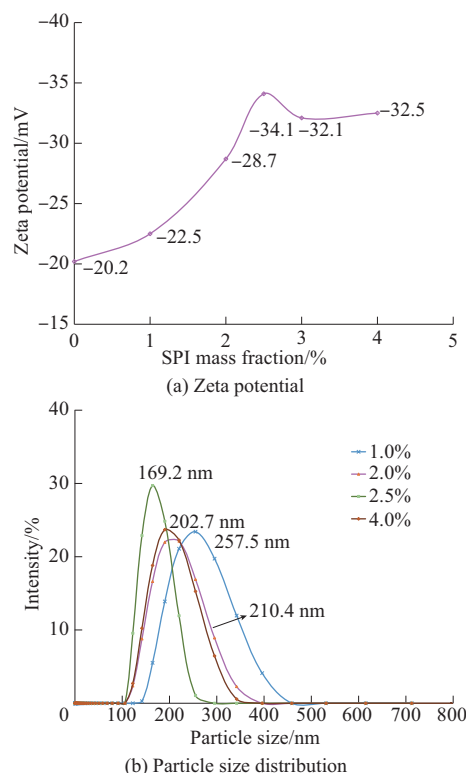


图2 SPI质量分数对MWCNT/WPU Pickering乳液稳定性的影响

Fig. 2 Effect of SPI mass fraction on the stability of MWCNT/WPU Pickering emulsion

图3展示了质量分数1%MWCNT水溶液与MWCNT/WPU Pickering乳液的TEM照片。由图3a可见,MWCNT在水溶液中极易发生团聚,相互缠绕在一起形成较大颗粒。由图3b可见,在Pickering乳液中MWCNT呈均匀分散状或连续线条状,可见典型的管状形态,为在WPU基体中构建三维导电网络奠定了结构基础。

图4为SPI与MWCNT的作用机理示意图。由图4可见,SPI分子在pH10条件下原有的螺旋缠绕结构转变为多肽结构,一方面,化学结构中的氨基酸残基与MWCNT发生疏水作用;另一方面,苯丙

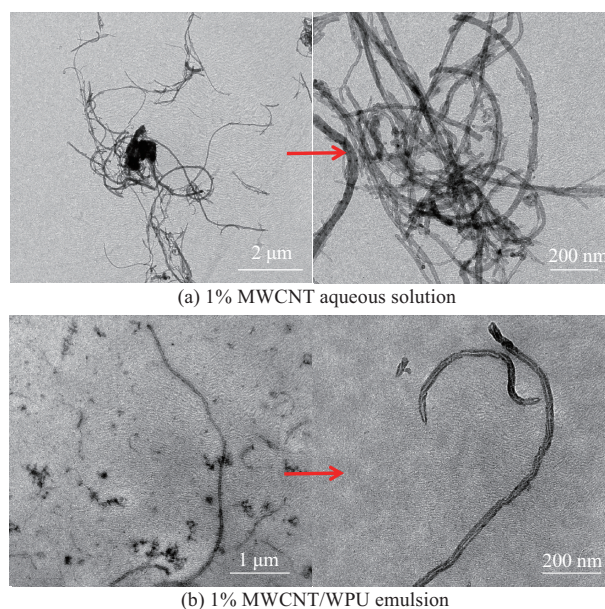


图3 MWCNT水溶液与MWCNT/WPU乳液的TEM照片

Fig. 3 TEM images of 1% MWCNT aqueous solutions and MWCNT/WPU emulsions

氨酸、酪氨酸结构中苯环与MWCNT的碳骨架形成 π - π 堆积。这两类非共价作用力促使SPI牢固吸附于MWCNT表面,形成稳定的固态颗粒。此外,SPI分子中的氨基($-\text{NH}_2$)和羟基($-\text{OH}$)等极性基团还可与WPU分子链中的氨基甲酸酯基团($-\text{NH}-\text{COO}-$)形成分子间氢键,SPI与WPU基体的界面相容性增强,有利于MWCNT在WPU中均匀分散。吸附于MWCNT表面的SPI可提供静电斥力与空间位阻效应,作为固体颗粒乳化剂构筑稳定的Pickering乳液,为后续复合材料的制备提供了良好的界面基础^[16]。

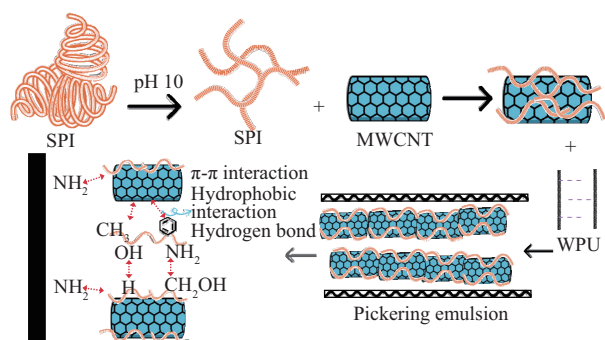


图4 SPI与MWCNT的作用机理示意图

Fig. 4 Schematic diagram illustrating the interaction mechanism between SPI and MWCNT

2.2 MWCNT/WPU复合材料的微观形貌

图5为MWCNT质量分数分别为1%和2%时MWCNT/WPU复合材料的拉伸断面SEM图像。由

图5可见,当MWCNT为1%时,拉伸断面整体较平整,呈现典型的脆性断裂特征。高倍放大下可见部分碳纳米管呈“凸起”状态,管状末端清晰暴露于断面之外,聚合物基体表面留下与MWCNT直径相当的孔洞,表明MWCNT与WPU聚合物之间的界面结合较弱,以非共价键和物理作用力为主。当MWCNT质量分数增加至2%时,拉伸断面变得较粗糙,断面中仍可观察到大量凸起的碳纳米管及黑色孔洞,表明断面中MWCNT分布更加密集,MWCNT相互接触增多,材料呈现韧性断裂。断面中MWCNT仍以“凸起”状态为主,说明MWCNT与聚合物之间仍以非共价键和物理作用力结合为主^[17]。

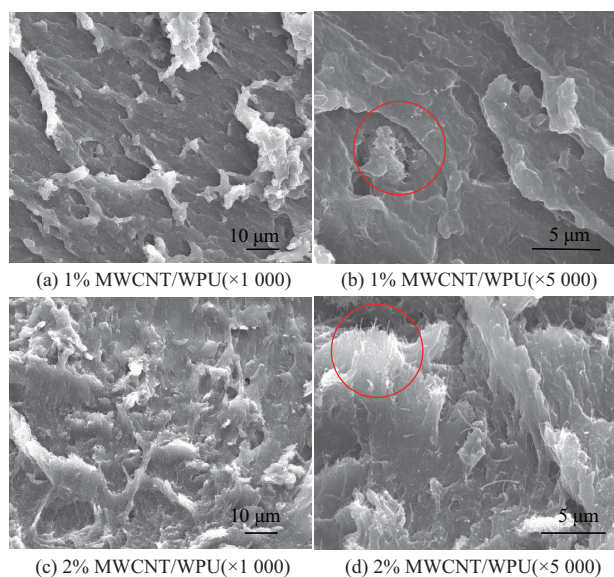


图5 MWCNT/WPU复合材料拉伸断面SEM照片

Fig. 5 SEM images of the tensile cross-section of MWCNT/WPU composites

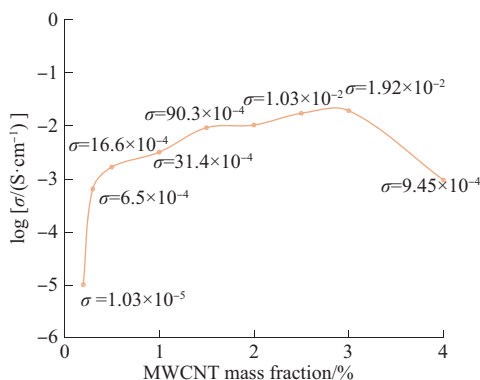
2.3 MWCNT/WPU复合材料的导电与力敏性能

材料的片材电阻取决于基体中填料的含量,WPU基体电导率较低,在材料基体中加入MWCNT可显著改善材料的导电性能。测试了MWCNT不同质量分数下复合材料电导率(σ)及 $\log(\sigma)$ 的变化情况,结果如图6a所示。其中电导率通过公式(1)计算得出。

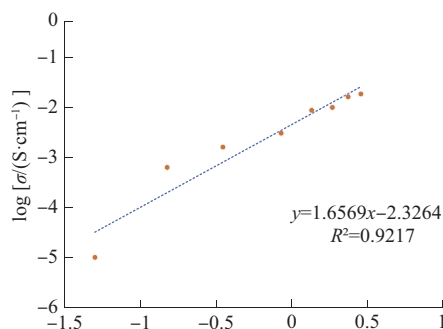
$$\sigma = \frac{L}{R \cdot S} \quad (1)$$

式中: σ 为电导率; L 为复合材料的测试长度; R 为复合材料的电阻; S 为复合材料的截面积。

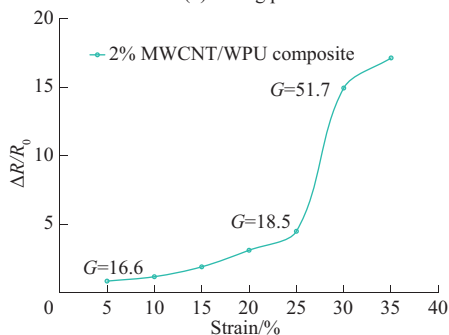
由图6a可知,随着MWCNT质量分数的增加,复合材料的电导率显著提高,当MWCNT质量分数



(a) Electrical conductivity of composite materials



(b) Fitting plot



(c) Changes in relative resistance

图6 MWCNT不同质量分数时MWCNT/WPU复合材料电导率变化及拟合图、相对电阻变化情况

Fig. 6 Electrical conductivity and fitting plots of MWCNT/WPU composites at different MWCNT concentrations, as well as variations in relative resistance

从0.2%增加至0.3%时,材料电导率由 1.03×10^{-5} S/cm急剧跃升至 6.50×10^{-4} S/cm,提升了约63倍,呈现出典型的渗流转变行为,这是由于WPU基体中MWCNT相互接触或接近到足以发生量子隧穿效应,形成了连续的渗透网络。MWCNT从0.5%增加至3.0%时,电导率由 16.6×10^{-4} S/cm逐渐提高至 1.92×10^{-2} S/cm,达到最大值。但是,MWCNT增加至4.0%时,电导率反而降低至 9.45×10^{-4} S/cm,说明材料的导电性能变差,这归因于过量MWCNT发生团聚,破坏了导电网络的连续性。为确定复合材料的导电渗流阈值,采用式(2)经典渗流理论对电导率

数据进行拟合。

$$\sigma = \sigma_0 (\varphi - \varphi_c)^t \quad (2)$$

式中: σ 为电导率; σ_0 为导电填料电导率; φ 为导电填料的质量分数; φ_c 为渗流阈值; t 为临界指数。

该渗流理论公式适用于填料含量 $\varphi > \varphi_c$ 的渗流区及导电区。将 $\log(\sigma)$ 与 $\log(\varphi - 0.15)$ 线性拟合, 结果如图 6b 所示。由图 6b 可知, $\log(\sigma)$ 与 $\log(\varphi - 0.15)$ 呈现良好的线性关系, 决定系数 (R^2) 为 0.921 7, 验证了渗流理论模型的有效性。拟合得到的临界指数 t 为 1.656 9, 处于经典三维导电网络模型的理论范围 ($t=1.6\sim1.9$) 内, 表明 MWCNT 在 WPU 基体中成功构建了三维导电网络。相较于传统熔融共混法制备的 MWCNT 基复合材料的导电渗流阈值通常为 0.7%~5.0%, 该复合材料具有较低的导电渗流阈值, 仅为 0.15%^[18]。这主要归因于 SPI 对 MWCNT 的有效分散以及 Pickering 乳液模板法对导电网络结构的优化。结合图 4a 乳液 TEM 照片分析, SPI 作为分散剂可有效抑制 MWCNT 团聚, 采用 Pickering 乳液模板法促进了 MWCNT 的有序排列, 有利于在较低的 MWCNT 含量下搭接形成导电网络^[19-20]。

为研究 MWCNT/WPU 复合材料的力敏性能, 试验了在 0%~35% 拉伸应变范围内复合材料相对电阻变化情况及灵敏度, 结果如图 6c 所示。复合材料的灵敏度 (G) 根据公式 (3) 计算得到^[6]。

$$G = \frac{\Delta R/R_0}{\varepsilon} \quad (3)$$

式中: ΔR 为外加应变下的电阻变化量; R_0 为应变为 0 时的电阻; ε 为外加的拉伸应变。

由图 6(c) 可知, 在 5%~25% 的拉伸应变范围内, 复合材料的相对电阻变化较小, G 值由 16.6 缓慢增加至 18.5, 灵敏度较低, 这归因于此应变范围内复合材料仍保持着完整稳定的导电网络。当拉伸应变提高至 30% 时, 复合材料的相对电阻变化显著, G 值迅速增至 51.7, 灵敏度较高, 这是由于在较大拉伸应变作用下, MWCNT 在 WPU 基体中构筑的导电网络逐步发生断裂, 造成材料电阻显著升高。

2.4 MWCNT/WPU 复合材料的力学性能

图 7 和表 1 分别给出了 MWCNT 不同质量分数下复合材料的拉伸应力应变曲线以及拉伸强度、断裂伸长率与拉伸弹性模量。由图 7 和表 1 可知, 纯 WPU 材料拉伸强度 3.77 MPa, 断裂伸长率高达 391.3%, 拉伸弹性模量 2.7 MPa, 表现出典型的弹性体特征。MWCNT 质量分数为 3% 时, 复合材料拉

伸强度和拉伸弹性模量分别升高至 21.66 MPa 和 121.0 MPa, 达到最大值, 而断裂伸长率从 391.3% 降低至 12.6%, 这说明加入 MWCNT 可显著改善材料的力学承载能力, 但是韧性损失显著。当 MWCNT 质量分数达到 4% 时, 拉伸强度下降至 15.78 MPa, 断裂伸长率 28.2%, 弹性模量 38.9 MPa, 说明复合材料的拉伸强度和弹性模量均随 MWCNT 含量增加呈现先升高后降低趋势, 这归结于过量 MWCNT 产生团聚导致复合材料力学性能劣化。

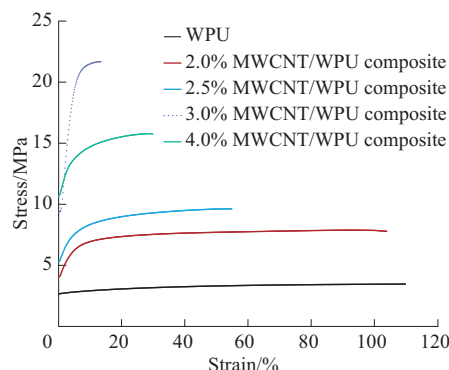


图 7 MWCNT 不同质量分数时复合材料的应力应变曲线

Fig. 7 Stress-strain curves of the composite material with different MWCNT mass contents

表 1 MWCNT 不同质量分数时复合材料的力学性能

Tab. 1 Mechanical properties of the composite material with different MWCNT mass contents

MWCNT mass fraction/%	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Tensile modulus /MPa
0	3.77	391.3	2.7
2.0	7.86	99.6	56.4
2.5	9.62	54.8	55.3
3.0	21.66	12.6	121.0
4.0	15.78	28.2	38.9

为实现导电性能与力学性能的平衡, 研究了 MWCNT 不同质量分数下复合材料的电导率和断裂伸长率, 结果如图 8 所示。理想柔性传感器应同时具备良好的力学性能、柔韧性和电导率, 即材料的电导率和断裂伸长率需同时出现于红色虚线的上方。由图 8 可知, 纯 WPU (0%) 材料和 MWCNT 质量分数 1% 复合材料的断裂伸长率符合要求, 但电导率处于较低水平。MWCNT 在 2.5%~4% 时复合材料电导率虽满足要求, 但断裂伸长率均低于 60%。当 MWCNT 为 2% 时, 复合材料可同时实现断裂伸长率 99.6% 和电导率 1.03×10^{-2} S/cm, 是最接近理想点的配比。因此, MWCNT 质量分数 2% 的复合材料兼顾导电性与柔韧性。

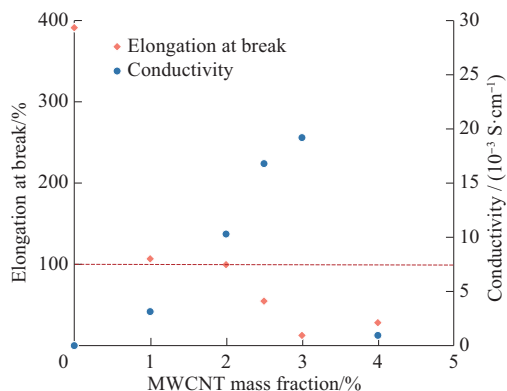


图8 MWCNT质量分数对复合材料电导率和断裂伸长率的影响

Fig. 8 Effect of MWCNT mass fraction on the conductivity and fracture elongation of composites

3 结论

(1)成功制备了MWCNT/WPU Pickering乳液。当SPI质量分数为2.5%时,乳液的平均粒径为169.2 nm,Zeta电位为-34.1 mV。SPI通过疏水相互作用和 π - π 堆积非共价吸附于MWCNT表面,通过静电排斥和空间位阻双重机制抑制MWCNT聚集,作为固体颗粒乳化剂构筑稳定的Pickering乳液。相较于传统Pickering乳液模板法主要用于制备多孔材料,提出了一种以水为介质、无需有机溶剂,MWCNT均匀分散与导电网络构筑的制备方法。

(2)MWCNT的引入显著增强了MWCNT/WPU复合材料的导电性能。该复合材料具有较低的导电渗流阈值,仅为0.15%。MWCNT质量分数为2%时,复合材料的电导率达 1.03×10^{-2} S/cm,在30%拉伸应变下材料具有良好的灵敏度, G 值为51.7。

(3)MWCNT赋予了MWCNT/WPU复合材料卓越的力学性能。MWCNT质量分数为3%时,复合材料的拉伸强度和弹性模量分别为21.66和121.0 MPa。当MWCNT质量分数为2%时,复合材料的断裂伸长率为99.6%,电导率为 1.03×10^{-2} S/cm,实现了导电性与柔韧性的协同。

参考文献

- [1] HUANG X R, LI R F, ZENG L J, et al. A multifunctional carbon nanotube reinforced nanocomposite modified via soy protein isolate: A study on dispersion, electrical and mechanical properties[J]. Carbon, 2020, 161:350–358.
- [2] ZHAO L, REN Z J, LIU X, et al. A multifunctional, self-healing, self-adhesive, and conductive sodium alginate/poly(vinyl alcohol) composite hydrogel as a flexible strain sensor[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(9):11 344–11 355.
- [3] LI C C, LIN J L, HUANG S J, et al. A new and acid-exclusive method for dispersing carbon multi-walled nanotubes in aqueous suspensions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 297(1/2/3):275–281.
- [4] MA P C, SIDDIQUI N A, MAROM G, et al. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(10):1 345–1 367.
- [5] MADNI I, HWANG C Y, PARK S D, et al. Mixed surfactant system for stable suspension of multiwalled carbon nanotubes[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 358(1/2/3):101–107.
- [6] 王学梅, 杜学芹, 李学术, 等. Pickering乳液模板法制备高分散CB/PDMS复合材料及其在柔性传感器中的应用[J]. 复合材料学报, 2026, 43(2):888–898.
- [7] 郭怡, 严磊, 陈宇哲, 等. 碳纳米管改性热塑性聚氨酯纳米复合材料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(6):139–142.
- [8] 花蕾. 碳纳米管和炭黑改性聚氨酯性能的对比研究[J]. 塑料工业, 2024, 52(12):145–153.
- [9] 胡锦健, 李龙, 董子靖. 碳纳米材料在PU纱线基柔性应变传感器中的应用[J]. 化工进展, 2023, 42(2):872–883.
- [10] 卫冰妍, 李伟. 碳纳米材料在SBS基柔性应变传感器中的应用进展[J]. 化工新型材料, 2024, 52(12):8–11, 17.
- [11] 范奥运, 沈军炎, 杨雷, 等. 表面活性剂与纳米颗粒协同稳定Pickering有机硅乳液的制备及其应用性能[J]. 纺织学报, 2024, 45(1):136–145.
- [12] AZMI N, TELLI CECCATO B, KIRCH A, et al. Pickering emulsions revisited: Interfacial stability, particle geometry, and emerging predictive strategies[J]. The European Physical Journal Special Topics, 2026, 235:3 259–3 288.
- [13] WANG C, WANG X, LIU C Y, et al. Application of LF-NMR to

- the characterization of camellia oil-loaded Pickering emulsion fabricated by soy protein isolate[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 112. DOI:10.1016/j.foodhyd.2020.106329.
- [14] 王寒,郭军,郭霞,等.大豆分离蛋白对单壁碳纳米管的功能化修饰及其性能研究[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(5):139–143.
- WANG Han, GUO Jun, GUO Xia, et al. Functionalization and characterization of SWCNTs with soy protein isolate[J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47(5):139–143.
- [15] LEI Z X, MA J W, LUO G, et al. Mechanical performance and electrical resistance properties of plain woven carbon fiber-reinforced epoxy composites under quasi-static and cyclic loading[J]. *Polymer Composites*, 2026, 47(5):4 778–4 792.
- [16] LI C Y, THOSTENSON E T, CHOU T W. Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91 (22). DOI:10.1063/1.2819690.
- [17] 胡松青,吕强,王志坤,等.碳纳米管/聚合物复合材料界面结合性能的研究进展[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(1):12–22.
- HU Songqing, LYU Qiang, WANG Zhikun, et al. Advances in the interfacial bonding characteristics of carbon nanotube/polymer composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(1):12–22.
- [18] TANG J H, YANG B X, DUANMU T Y, et al. Low percolation threshold polyvinylidene fluoride/multi-walled carbon nanotube composites: A perspective of electrical conductivity, crystalline, rheological and mechanical properties[J]. *Polymer Composites*, 2024, 45(9):8 065–8 075.
- [19] 雷婧逸,薛宇,谷少华,等.皮克林乳液法制备聚柠檬酸酯/多壁碳纳米管导电弹性体[J]. *合成树脂及塑料*, 2021, 38(2):6–10.
- LEI Jingyi, XUE Yu, GU Shaohua, et al. Preparation of polycitrate/MWCNT conductive elastomer via Pickering emulsion method[J]. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2021, 38(2):6–10.
- [20] 张鹏飞,寇开昌.碳系填充环氧树脂复合材料导电性能研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(9):134–139.
- ZHANG Pengfei, KOU Kaichang. Progress on research of electrical conductivity of epoxy resin composites filled with carbon materials[J]. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(9):134–139.