

• 研究论文 •

水相非强酸体系中聚丙烯酰胺接枝改性纤维素 纳米晶的绿色制备及性能

王家琪¹ 韩锦程¹ 种泽文² 王 辉^{1*}

(青岛科技大学¹ 高分子科学与工程学院² 中德工程学院 青岛 266042)

摘要: 为突破硝酸铈铵(CAN)引发纤维素纳米晶(CNC)表面接枝聚合对强酸性环境的依赖,解决传统工艺的环境问题,开发了一种水相非强酸体系下CNC接枝聚丙烯酰胺(PAM)的绿色制备方法。以商用CNC为原料,经球磨-超声协同预处理实现CNC纳米级分散;采用水相一锅法,以CAN为引发剂在无强酸条件下实现PAM在CNC表面的接枝聚合,制得CNC-PAM复合材料;通过傅里叶变换红外光谱、透射电子显微镜、Zeta电位测试等表征接枝产物结构,利用动态光散射、流变学测试分析其分散性与流变性能。研究结果表明,PAM成功接枝于CNC表面形成核壳结构,当AM/CNC质量比达10/1时,PAM接枝率达(135.7±7.2)%;CNC-PAM产物仍能保持纳米级分散,在水相中分散性良好,平均粒径71 nm;流变性能优异,质量分数为1%的CNC-PAM ($m(\text{AM})/m(\text{CNC})=10/1$)水溶液黏度可达1136.3 mPa·s,同时兼具热稳定性与耐盐性,增稠性能优异。本研究在水相非强酸体系中实现CAN引发的CNC-PAM高效接枝制备,工艺环境友好,操作简便,制备的CNC-PAM复合材料可作为潜在的绿色驱油剂,为聚合物接枝CNC的绿色工业化生产提供了新路径,也为油田化学品的绿色化升级提供了材料与技术支撑。

关键词: 纤维素纳米晶; 表面接枝聚合; 聚丙烯酰胺; 硝酸铈铵; 水相聚合

Green Preparation and Properties of Polyacrylamide-grafted Modified Cellulose Nanocrystals in an Aqueous Non-strong Acid System

WANG Jia-qi¹, HAN Jin-cheng¹, ZHONG Ze-wen², WANG Hui^{1*}

(¹School of Polymer Science and Engineering, ²School of Sino-German Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

Abstract: To overcome the strong dependence of ceric ammonium nitrate (CAN)-initiated surface graft polymerization of cellulose nanocrystals (CNC) on highly acidic environments and address the environmental issues associated with conventional processes, this study developed a green preparation method for CNC-grafted polyacrylamide (PAM) in an aqueous non-strong acid system. Using commercially available CNC as raw material, nanoscale dispersion of CNC was achieved through ball milling-ultrasonic synergistic pretreatment. A one-pot aqueous method was adopted, employing CAN as an initiator to accomplish PAM graft polymerization on the CNC surface under mild acidic conditions, yielding CNC-PAM composite materials. The structure of the grafted product was characterized using Fourier transform infrared spectroscopy, transmission electron microscopy, and zeta potential measurements, while its dispersibility and rheological properties were analyzed using dynamic light scattering and rheological tests. The results indicate that PAM was successfully grafted onto the CNC surface, forming a core-shell structure. When the AM/CNC mass ratio reached 10:1, the PAM grafting ratio was (135.7±7.2)%. The CNC-PAM product maintained a nanoscale dispersion with good dispersibility in aqueous media, exhibiting an average

青岛科技大学高分子研究专辑;2026-02-22 收稿,2026-03-23 录用,2026-07-13 网络出版

* 通信联系人:王辉,E-mail: hwang@qust.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.080

particle size of 71 nm. It demonstrated excellent rheological properties, with a viscosity of 1136.3 mPa·s for a 1% CNC-PAM ($m(\text{AM})/m(\text{CNC})=10/1$) aqueous solution, alongside notable thermal stability, salt tolerance, and superior thickening performance. This study represents the first successful implementation of CAN-initiated efficient grafting of PAM onto CNC in an aqueous system with a weak acid. This process is environmentally friendly and operationally straightforward. The prepared CNC-PAM composite holds potential as a green oil-displacing agent, offering a novel pathway for the green industrial production of polymer-grafted CNCs and providing both material and technical support for the eco-friendly upgrading of oilfield chemicals.

Keywords: Cellulose nanocrystals; Surface graft polymerization; Polyacrylamide; Ceric ammonium nitrate; Aqueous phase polymerization

引用:王家琪, 韩锦程, 种泽文, 王辉. 水相非强酸体系中聚丙烯酰胺接枝改性纤维素纳米晶的绿色制备及性能. 高分子通报, 2026, 39(8), 1390–1402.

Citation: Wang, J. Q.; Han, J. C.; Zhong, Z. W.; Wang, H. Green preparation and properties of polyacrylamide-grafted modified cellulose nanocrystals in an aqueous non-strong acid system. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(8), 1390–1402.

纤维素是地球上储量最丰富的可再生天然高分子, 凭借其多样的来源、出色的生物可降解性、生物相容性、热稳定性及机械强度, 在生物材料领域备受关注^[1–3]。天然纤维素的分级结构使其能够通过“自上而下”的方法, 经机械与化学处理, 制备出至少在一维尺度上小于 100 nm 的纳米纤维素(NC)^[4–8]。其中, 纤维素纳米晶(CNC)是近年来的研究热点, 其主要通过酸水解选择性去除纤维素原料中的无定形区, 得到高度结晶的刚性纳米晶体。典型的CNC呈棒状结构, 直径约 3~50 nm, 长度约 50~500 nm^[9]。这种独特的纳米晶体结构赋予其卓越的力学性能(弹性模量约 150 GPa)和热稳定性(热分解温度超过 300 °C)。CNC 不仅保留了天然纤维素的基本特性, 还兼具纳米粒子特有的纳米效应、大比表面积、高透明度及强表面活性等特征。尤为重要的是, CNC 表面富含羟基, 可进行高效功能化修饰。通过CNC 表面化学设计, 能够定向引导纳米晶体的有序自组装、改善其在异质聚合物基体中的分散稳定性, 并精确调控粒子间(如范德华力、氢键)及粒子–基体间的界面相互作用^[2,3,10]。这些卓越特性使CNC 迅速成为纳米增强、能量存储、环境修复及生物医学等多个前沿领域的核心材料之一^[11–13]。

CNC 表面可功能化的特性, 使其能够通过接枝特定聚合物链来精确调控其界面性质, 从而适配包括提高原油采收率(EOR)在内的多场景应用需求。在常规石油资源日益枯竭的背景下, 聚合物驱油作为 EOR 的关键技术已获得广泛共

识^[4–7,14]。该技术通过向注入水中添加水溶性高分子, 调节流体的黏弹性, 从而有效驱动油藏中未被波及区域的残余原油^[15–17]。近年来, 聚合物功能化纳米颗粒(PCN)因其能精准调控纳米材料的分散性及界面行为, 为 EOR 技术提供了新方案^[14,18]。鉴于当前基于 PCN 的 EOR 研究尚处于起步阶段, 将具有可再生、生物相容性优势的 CNC 引入该领域具有重要战略前景。在众多驱油聚合物中, 聚丙烯酰胺(PAM)凭借其优异的增黏和絮凝能力, 始终占据核心地位。其分子链中丰富的酰胺基团不仅赋予材料良好的水溶性, 也提供了可供接枝共聚化学修饰的位点。因此, 将 PAM 接枝到 CNC 表面以制备新型生物基纳米复合材料, 有望结合 PAM 高效驱油特性与 CNC 的绿色可再生优势, 不仅可提升采油效率, 也符合油田开发绿色化的战略需求^[2,19,20]。

在 CNC 表面接枝聚合物的多种方法中, 硝酸铈铵(CAN)引发的氧化还原反应因其操作便捷、接枝效率高且均聚物副产物少而备受关注^[21,22]。然而, 该体系一个致命的缺点在于其必须在强酸性(pH<1)条件下进行, 以抑制 Ce^{4+} 离子的水解并维持其引发活性^[23]。Marsac 等^[24]的研究表明, Ce^{4+} 仅在 pH<0.7 的狭窄范围内以游离态稳定存在; 当 pH 升至 4 以上时, 会水解生成难溶性的 $\text{Ce}(\text{OH})_4/\text{CeO}_2$ 沉淀。Yu 等^[25]也指出, pH 升高会显著削弱 Ce^{4+} 的氧化性。大量强酸的使用无疑会引发严重的环境腐蚀、废物处理等问题, 并限制单体的适用范围。因此, 开发非强酸性条件下基于 CAN 引

发剂的CNC接枝改性技术,制备兼具高增黏能力、宽温耐盐及剪切稳定性优异的CNC基复合驱油材料,成为一个具有重要学术价值与工程挑战的研究方向^[26-28]。

基于此,本研究以油田驱油/增稠场景的需求为导向,旨在开发一种绿色的水相非强酸体系CNC-PAM接枝制备策略,解决传统CAN引发体系依赖强酸、纯CNC高盐高剪切下黏度低、线性PAM高温黏度衰减快的核心技术瓶颈。通过在水相体系中进行自由基接枝聚合,构建聚合物包覆的CNC基复合纳米粒子,既实现合成过程的环境友好性与工艺简便性,又确保所得纳米复合材料具备适配油田服役环境的流变特性与界面活性,为油田绿色驱油化学品的开发提供新型材料与技术支撑。

1 实验部分

1.1 主要材料与试剂

磺化磺酸基纤维素纳米晶(CNC),购于山西诺泰生物科技有限公司;硝酸铈铵(CAN),购于北京伊诺凯科技有限公司上海分公司;丙烯酰胺(AM),购于山东思睿健生物科技有限公司;水解聚丙烯酰胺(HPAM,水解度20%~30%),购于上海笛柏生物科技有限公司;去离子水,实验室自制;高纯氮气,购于青岛鲁东气体有限公司。

1.2 CNC的预处理与分散

为克服干燥CNC粉末因氢键作用导致的再聚集现象,确保其在后续水相聚合中获得纳米级分散,对CNC进行了如下球磨-超声协同分散预处理:精确称取0.5 g干燥CNC粉末,与20 mL去离子水共同置于直径100 mm的玛瑙球磨罐中。按体积比($V_{2\text{mm}}/V_{3\text{mm}}/V_{5\text{mm}}/V_{8\text{mm}} = 4/3/2/1$)装入不同直径的玛瑙研磨球,填充量占罐体容积的50%。分散过程分为2个阶段:初级分散,在350 r/min转速下,球磨20 min,以破碎CNC的宏观聚集体。此过程中通过间歇冷却控制罐体温度低于35 °C,防止热降解。纳米级分散,将转速提升至600 r/min,继续球磨30 min,以进一步解聚纳米尺度的聚集体。

将球磨后的悬浮液用去离子水稀释至CNC质量分数为1.0%,并对稀释液进行脉冲式超声处理30 min,最终获得均一、半透明的CNC水分散液,用于后续反应。

1.3 接枝聚合反应

CNC-PAM的接枝聚合基于Ce(IV)与纤维素羟基的氧化还原引发经典路径实现,该路径为CAN引发CNC接枝聚合的核心反应机制。首先硝酸铈铵解离的 Ce^{4+} 与CNC葡萄糖单元C2、C3位仲羟基发生配位络合,形成稳定的Ce(IV)-O-Cellulose五元螯合中间体,该过程使CNC的O—H键极化、键能降低;其次螯合中间体发生单电子转移, Ce^{4+} 被还原为 Ce^{3+} ,CNC的O—H键断裂并在碳位点生成纤维素活性自由基,完成引发过程;最后AM单体的C=C双键进攻纤维素活性自由基,依次发生链引发、链增长反应,最终在CNC表面以共价键形式接枝形成PAM聚合物链,构建核壳型CNC-PAM复合材料。具体反应流程如图1所示。

本反应体系中的主要副反应为AM单体的均聚反应,即体系中游离的 Ce^{4+} 或反应生成的初级自由基未与CNC表面羟基结合,直接引发AM单体自聚生成均聚PAM,该副反应会降低接枝效率、增加产物纯化难度,因此需通过工艺参数调控抑制均聚反应的发生、提升接枝效率。

具体操作步骤如下:将预分散好的CNC水分散液置于氮气保护的三颈烧瓶中。在磁力搅拌(200 r/min)下,将准确称量的丙烯酰胺单体溶解于分散液中。持续通入氮气(0.5 L/min)以排除溶解氧,并将体系在冰浴中预冷至2 °C。随后,使用蠕动泵以5 s的间隔缓慢滴加含有CAN引发剂的均相水溶液,控制流速避免局部引发剂浓度过高形成均聚核心。滴加完毕后,将反应体系转移至25 °C恒温水浴中,在600 r/min搅拌和氮气正压(0.05 MPa)保护下反应16 h。反应结束后曝露于空气中,利用氧气淬灭残留自由基,终止聚合反应。

产物纯化采用乙醇沉淀-洗涤方案:向反应液中加入2倍体积无水乙醇,搅拌30 min使聚合物充分沉淀,静置12 h后抽滤;将滤饼用乙醇各洗涤2次,每次洗涤均搅拌30 min并抽滤,以彻底去除未反应单体及均聚PAM。

1.4 表征方法

傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试是采用溴化钠(NaBr)窗片法制样。将CNC和CNC-PAM样品分散后滴加于窗片上,用红外烤灯烘干形成薄膜。使用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS50, Thermo Fisher Scientific Inc.)在4000~400 cm^{-1} 波数范围内进行扫描,分辨率设置为4 cm^{-1} 。每个样品平行

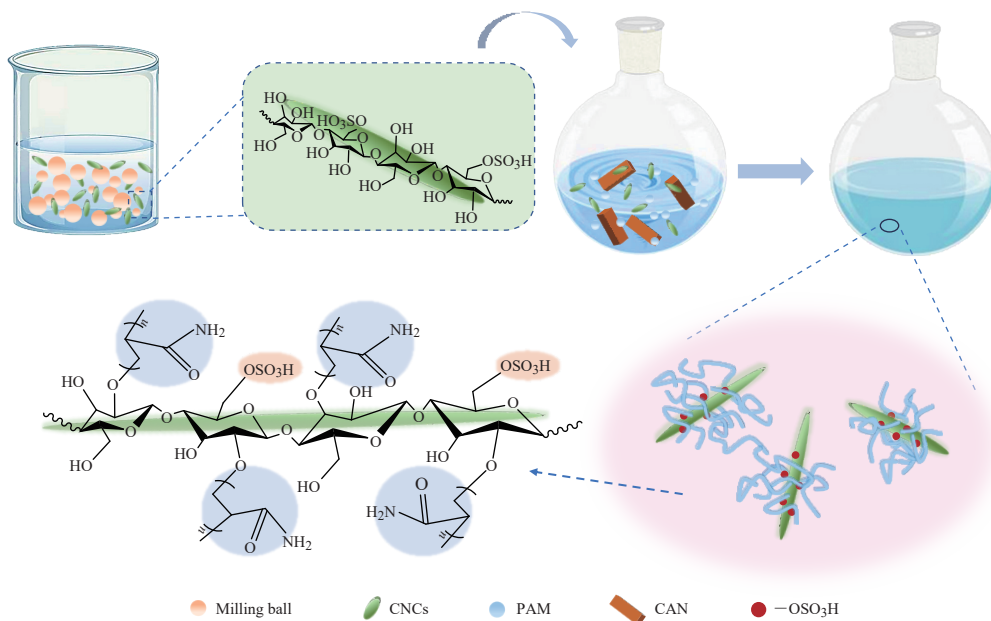


图1 CNC-PAM 接枝共聚物制备流程

Figure 1 Preparation process of CNC-PAM graft copolymer

测试3次, 累计扫描30次以获取信噪比较高的光谱, 用于分析官能团结构变化。

采用重量法测定PAM在CNC表面的接枝率(grafting ratio, GR)与接枝效率(grafting efficiency, GE)。GR表征单位质量原始CNC表面成功接枝的PAM聚合物质量占比, 反映CNC表面的接枝密度与改性程度; GE表征参与反应的AM单体中, 成功接枝到CNC表面的单体质量占比, 反映反应的选择性与原料利用率。准确称量接枝聚合并纯化干燥后的产物质量($m_{\text{CNC-PAM}}$)以及参与反应的原始CNC质量(m_{CNC})、AM质量(m_{AM})。接枝率(GR)与接枝效率(GE)按以下公式计算:

$$\text{GR} = \frac{m_{\text{CNC-PAM}} - m_{\text{CNC}}}{m_{\text{CNC}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{GE} = \frac{m_{\text{CNC-PAM}} - m_{\text{CNC}}}{m_{\text{AM}}} \times 100\% \quad (2)$$

采用元素分析仪(EA, Vario EL III, Elementar Analysensysteme GmbH)测定CNC和CNC-PAM样品中C、H、N元素的质量分数, 每个样品平行测试3次, 结果取平均值。通过对比CNC与CNC-PAM的N元素含量差异, 定量验证PAM链的接枝率(物理吸附的PAM经乙醇梯度洗涤后可完全去除, 残留的N元素仅来自共价接枝的PAM)。

采用透射电子显微镜(TEM, JEM-2100F, JEOL Ltd.)进行形貌观察。将CNC和CNC-PAM

样品用去离子水稀释, 并经水浴超声处理10 min以确保分散均匀。取10 μL 稀释液滴于400目铜网上, 室温静置待其自然铺展后, 用滤纸吸去边缘多余液体, 最后在红外灯下干燥。将制备好的载网置于TEM样品室中进行形貌与尺寸观测。为减少干燥伪影的影响, 本研究通过保证样品质量分数低至0.01%, 控制干燥实践30 min, 同时保证样品室温自然铺展, 优化样品制备流程, 以降低干燥伪影干扰。

使用纳米粒度及电位分析仪(Zeta & DLS, Zetasizer Nano ZS90, Malvern Panalytical Ltd.)进行粒径与Zeta电位测试。测试介质为实验室自制去离子水(电导率 $\leq 1.0 \mu\text{S}/\text{cm}$, $\text{pH}=6.8\sim 7.0$, 离子强度 $I \approx 10^{-6} \text{ mol}/\text{L}$), 保证测试体系为低离子强度中性环境。粒径测试条件为: 散射角 173° , 温度 25°C , 纤维素基材料的折射率设定为1.470。Zeta电位测试前, 因样品溶液黏度较高, 需进行预处理: 先配制质量分数为1.0%的溶液静置12 h, 然后用去离子水稀释10倍并充分搅拌, 再静置12 h后进行测定。

使用流变仪(Rheo, Kinexus Pro, Malvern Instruments Ltd.)研究CNC和CNC-PAM的流变行为。测试主要监测不同剪切速率、温度及时间间隔下的黏度变化。所有流变数据均为3次独立平行实验的平均值。

针对耐盐性测试, 设置剪切速率 7 s^{-1} , 样品

质量分数 1.0%，模拟高矿化度单离子油藏盐水设置单一 NaCl 盐体系，质量分数梯度 0.5%、1.0%、3.0%、5.0%、8.0%。将 CNC-PAM 样品与不同质量分数盐体系溶液充分混合，磁力搅拌 2 h 后室温静置 12 h，确保体系达到热力学平衡，再在设定温度下恒温 30 min 后进行黏度测试。所有测试均完成 3 次独立平行实验取平均值。

2 结果与讨论

纤维素是由环形葡萄糖分子通过 β -1,4 糖苷键 (β -1,4 glycosidic bond) 线性连接形成的长链高分子聚合物，图 2(a)。链内羟基与相邻环分子氧原子间的氢键作用 (intrachain hydrogen bonding) 稳定了糖苷键连接，并赋予纤维素链独特的平带状线性构象 (flat ribbon-like conformation)。本研究中基于 CNC 的聚合物包覆纳米粒子 (简称为 CNC-PAM) 的制备涉及在 CNC 上的引发以及随后在水介质中单体的聚合链增长。如图 2(b) 所示，Ce(IV) 与纤维素环形成可逆的螯合中间体，向纤维素转移一个电子，生成自由基和醛，同时 Ce(IV) 被还原为 Ce(III)。这些自由基具有引发乙烯基单

体接枝聚合的能力。在纤维素上进行的接枝反应主要发生在葡萄糖单元环 C2~C3 上，氢键网络的重构与自由基引发的链增长协同作用，实现了 CNC 表面的定向功能化。

2.1 结构表征

通过 FTIR 观察 CNC 和 CNC-PAM 的化学键变化，结果如图 3 所示。CNC 的光谱在 1055、3340 和 2894 cm^{-1} 处显示出 3 个主要特征峰，分别对应于 C—O—C、O—H 和 C—H 键的伸缩振动。3340 cm^{-1} 处的宽峰还包括纤维素中的分子间和分子内氢键振动^[24]。1640 cm^{-1} 处的峰归因于吸附在 CNC 表面的水分子的 O—H 弯曲振动。1425 cm^{-1} 处的峰归因于纤维素材料中的 CH_2 。897 cm^{-1} 处的峰据报与纤维素的 β -糖苷键有关^[25]。对于 CNC-PAM，在 1660 和 3200 cm^{-1} 处检测到了额外的峰。1660 cm^{-1} 处的峰归因于酰胺基团 N—H 的伸缩振动，而 3200 cm^{-1} 处的峰则与酰胺基团羰基的伸缩振动有关。这 2 个峰的存在明确表明 CNC-PAM 样品表面存在酰胺基团。此外，CNC-PAM 样品的傅里叶变换红外光谱结果与图中所提出的 CNC-PAM 化学结构相符，进一步

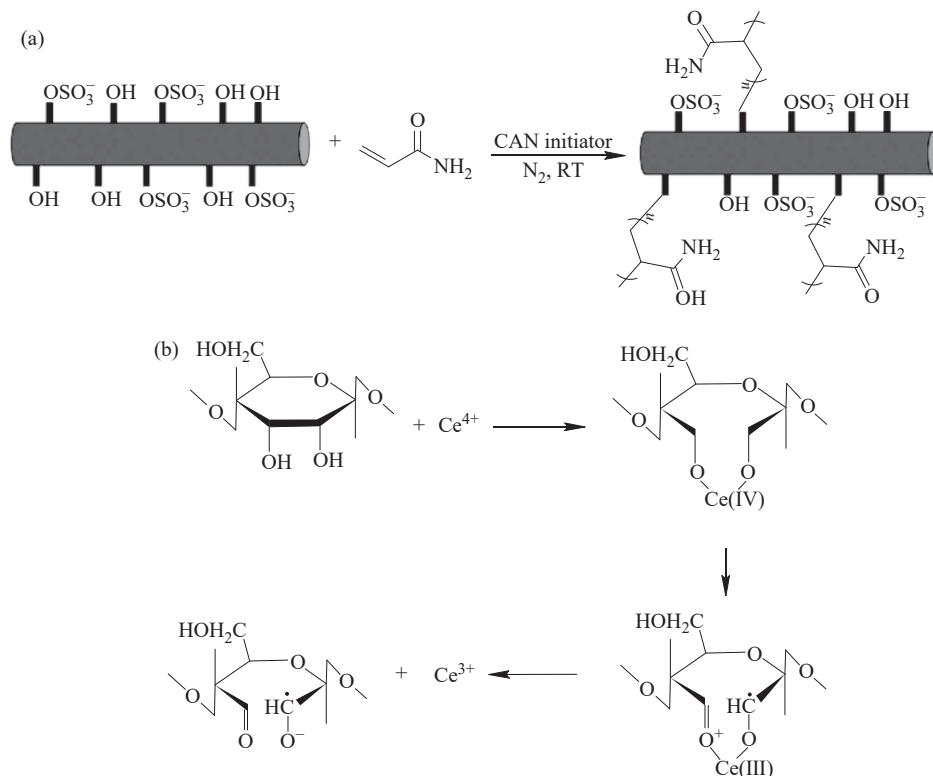


图 2 (a) CAN 引发 CNC 表面接枝 PAM 聚合反应式; (b) CNC 表面自由基位点的生成机制

Figure 2 (a) CAN-initiated surface graft polymerization of PAM onto CNCs; (b) Mechanism for the generation of radical sites on the CNC surface

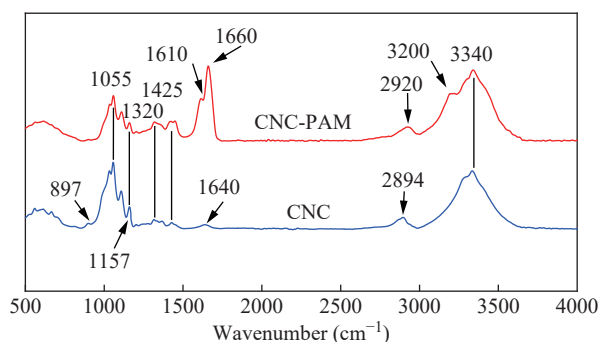


图3 CNC-PAM的FTIR光谱图

Figure 3 FTIR spectra of CNC-PAM

证实了在CNC表面进行的自由基接枝聚合反应的成功。另外,在CNC和CNC-PAM的光谱中均在 1157 cm^{-1} 处发现了一个小峰。该峰归因于酸水解处理过程中附着在纤维素表面的硫酸盐基团的 $\text{S}=\text{O}$ 振动^[27]。通过重量法测定的接枝率(GR)和接枝效率(GE)进一步提供了定量依据。如表1所示,随着投料AM/CNC质量比的增加,产物的接枝率从18.5%显著提升至135.7%。这一趋势与后续流变学测试中黏度随AM/CNC投料质量比增加而升高的现象完全吻合,定量地证实了接枝反应的发生。

采用索氏提取法对纯化后CNC-PAM样品中的均聚PAM残留量进行定量测定,计算均聚反应比例,结果如表1所示。由表1可知,本研究工艺

表1 不同AM/CNC质量投料比下CNC-PAM的接枝率

Table 1 Grafting ratio of CNC-PAM with different AM/CNC feed ratios

AM/CNC 质量比	接枝率 (GR) (%)	接枝效率 (GE) (%)	均聚反应 比例 (%)
1.0/1.0	18.5±2.1	87.2±3.2	5.8±0.6
2.5/1.0	45.3±3.5	82.5±2.8	6.2±0.5
5.0/1.0	68.2±4.8	75.8±3.5	7.1±0.7
7.5/1.0	98.7±5.6	69.2±4.2	7.8±0.6
10.0/1.0	135.7±7.2	62.1±3.8	8.3±0.8

表2 CNC与CNC-PAM的元素组成分析

Table 2 Elemental composition analysis of CNC and CNC-PAM

AM/CNC 质量比	C 元素质量分数 (%)	N 元素质量分数 (%)	接枝率 (%)
—	42.85±0.32	—	—
1.0/1.0	43.56±0.28	0.82±0.05	17.8±1.2
2.5/1.0	44.82±0.35	1.95±0.08	41.8±2.1
5.0/1.0	46.25±0.41	3.12±0.10	66.5±3.2

注: 基于N含量计算接枝率的公式为 $\text{GR}_\text{N} = \frac{\omega_{\text{N,CNC-PAM}} \times M_{\text{PAM}}}{\omega_{\text{N,PAM}} \times m_{\text{CNC}}} \times 100\%$, 其中 $\omega_{\text{N,CNC-PAM}}$ 为CNC-PAM中N元素质量分数, M_{PAM} 为PAM重复单元分子量(71 g/mol), $\omega_{\text{N,PAM}}$ 为PAM中N元素质量分数(15.7%)

下不同AM/CNC质量投料比的样品,均聚反应比例5.8%~8.3%,远低于传统强酸体系CAN引发接枝工艺的15.6%~22.4%^[29,30],表明本研究通过低浓度引发剂、缓慢滴加方式、25℃温和温度、氮气保护除氧的组合工艺,实现了对AM均聚副反应的高效抑制。

元素分析结果直接量化了PAM的接枝率,排除了物理吸附的干扰(物理吸附的PAM无共价键束缚,经乙醇多次洗涤后会完全脱除)。表2为CNC与CNC-PAM的元素组成数据,原始CNC中未检测到N元素,而CNC-PAM样品中N元素含量随AM/CNC质量投料比增加质量分数从0.82%逐步增至3.12%,基于N含量计算的接枝率从17.8%升至66.5%,与重量法计算的接枝率的变化趋势基本一致。

纳米粒子的粒径分布及水合尺寸直接反映其分散状态,本研究中粒径测试均以低离子强度中性去离子水为介质,严格控制测试体系的电导率 $\leq 1.0\text{ }\mu\text{S/cm}$ 、 $\text{pH}=6.8\sim 7.0$ 、离子强度 $I\approx 10^{-6}\text{ mol/L}$,可有效避免盐离子压缩双电层、外源pH改变粒子表面解离状态等干扰,测试结果能真实反映粒子本身的结构特征。

图4为CNC与CNC-PAM在去离子水中的粒径分布曲线,二者均呈现出典型的单峰窄分布特征,无杂峰与宽峰出现,表明2种粒子的尺寸均一性优异,在水相中未发生明显的团聚与聚集现象。原始CNC的平均水合粒径为35 nm,这一数值与TEM观测到的棒状晶体短轴尺寸(5~10 nm)存在明显差异,该差异的核心成因在于低离子强度下,CNC表面硫酸酯基团解离,在粒子表面形成了厚水化双电层,双电层的空间位阻效应显著增大了粒子的水合范围,使水合粒径大于晶体实际尺寸;接枝PAM后,CNC-PAM的平均水合粒径增至71 nm,该数值与TEM观测到的(93±5) nm核壳结

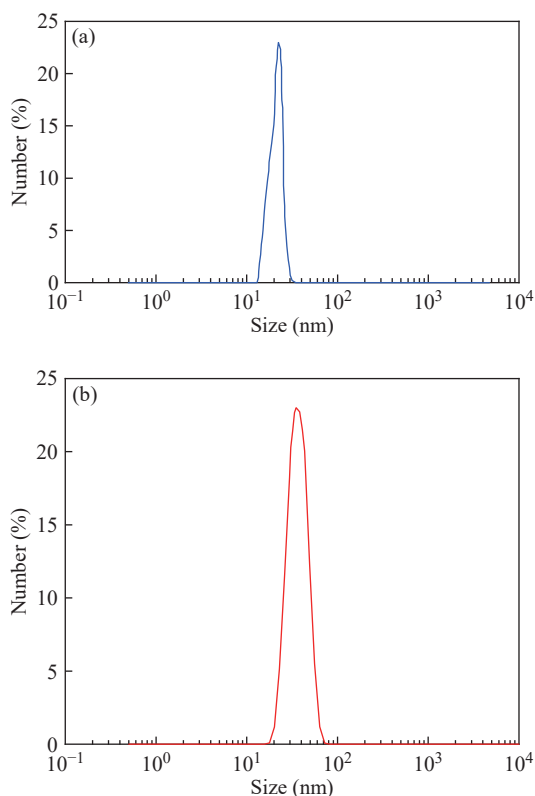


图4 纳米粒子的粒径分布规律: (a) CNC, (b) CNC-PAM
Figure 4 Particle size distribution of nanoparticles: (a) CNC, (b) CNC-PAM

构尺寸趋势一致, 粒径的显著增大直接证实PAM链成功接枝于CNC表面并形成聚合物包覆层, 且水溶性的PAM链在水中充分溶胀、自由伸展, 进一步增大了粒子的水合半径, 这也是CNC接枝改性后水合尺寸演化的核心物理原因。

Zeta 电位是表征胶体分散体系稳定性的核心量化指标, 其数值绝对值大小与测试介质的pH、离子强度及粒子表面化学组成与官能团类型密切相关, 遵循经典胶体化学规律, 低离子强度下反离子浓度低, 粒子表面双电层厚度大, 表面电荷的静电排斥作用范围广, 更利于胶体体系的静电稳定; 而pH值则通过调控粒子表面酸碱官能团的解离程度, 改变粒子表面电荷密度, 进而直接影响Zeta电位绝对值的大小。本研究中CNC与CNC-PAM的Zeta电位测试均在相同的低离子强度中性去离子水介质中完成, 全程保持测试条件的一致性与可控性, 消除了pH与离子强度差异带来的外源干扰, 最大限度保证了Zeta电位测试结果对比Zeta电位测试结果对比的科学性与准确性。

图5为CNC与CNC-PAM的Zeta电位测试结果, 原始CNC的Zeta电位为 -48.5 mV , 呈现强负

电性, 主要原因为CNC制备过程中引入的表面磺酸基团($-\text{OSO}_3^-$)在中性介质中完全解离, 使CNC表面带有高密度负电荷; 在低离子强度下, 硫酸酯基团的反离(Na^+/H^+)在粒子表面形成厚双电层, 粒子间的强静电排斥作用有效抑制了团聚, 使原始CNC在去离子水中表现为典型的静电稳定体系, 这一结论与FTIR谱图中 1157 cm^{-1} 处硫酸酯基团 $\text{S}=\text{O}$ 振动峰的存在相互印证。

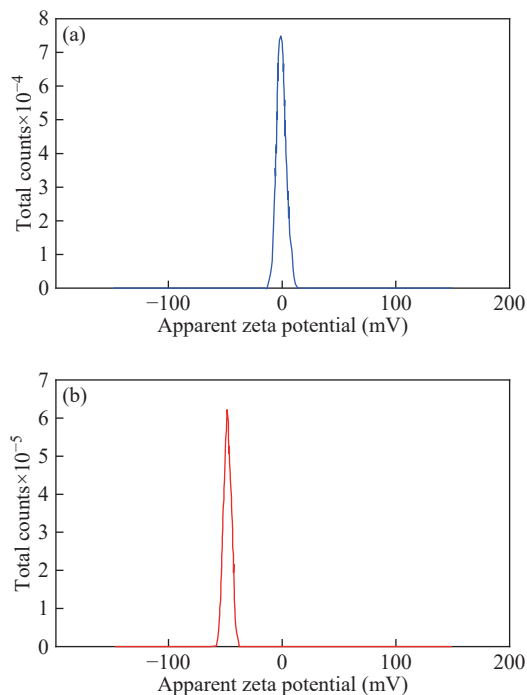


图5 Zeta电位测试谱图: (a) CNC, (b) CNC-PAM
Figure 5 Zeta potential spectra: (a) CNC, (b) CNC-PAM

接枝PAM后, CNC-PAM的Zeta电位显著升高至 -5.2 mV , 负电位绝对值大幅降低($<20\text{ mV}$), 核心原因在于电中性的PAM链以共价键形式接枝于CNC表面, 形成致密的聚合物包覆层, 屏蔽了CNC表面90%以上的硫酸酯基团负电荷; 同时PAM链的酰胺基团($-\text{CONH}_2$)为非解离型官能团, 在中性水介质中无电荷产生, 无法补偿硫酸酯基团的电荷屏蔽效应, 最终导致粒子表面有效电荷密度急剧下降。从经典静电稳定理论分析, Zeta电位绝对值 $<20\text{ mV}$ 时, 胶体体系的静电排斥作用极弱, 难以维持分散稳定, 但本研究中TEM、粒径分布测试均表明, CNC-PAM在去离子水中仍保持良好的分散性, 无明显团聚现象, 这说明CNC-PAM的分散稳定性并非由静电稳定主导, 而是由位阻稳定(steric stabilization)主导。

相较于静电稳定,位阻稳定受介质pH、离子强度的影响更小,这一稳定机制的转变CNC-PAM在油田高盐地层水环境中的应用提供了关键结构支撑。即使在高离子强度盐水中,双电层被压缩、静电排斥作用消失,PAM接枝链形成的位阻层仍能维持粒子的分散稳定性,这也为后续性能表征中CNC-PAM表现出优异的耐盐性提供了机理解释。

电子显微镜图像清晰呈现了CNC的微观形貌特征,如图6(a)所示。如预期结果,CNC在水介质中展现出优异的分散状态,这主要归因于硫酸盐水解过程中硫酸酯基团产生的静电排斥作用,有效抑制了纳米粒子的聚集与沉降行为。显微图像分析表明,CNC呈现典型棒状结构,其长度分布范围为60~70 nm,截面直径为5~10 nm。需特别指出的是,纳米粒子的形貌特征对其流变学性能及溶解性具有决定性影响,因此开展形貌学研究兼具重要应用价值与科学意义。图6(b)展示了经聚合反应制备的CNC-PAM的形貌。实验结果证实,PAM成功包覆于CNC表面形成核壳结构。显微图像显示,经接枝改性后的CNC-PAM复合材料仍可在水介质中实现良好再分散。统计数据显示复合纳米粒子的平均粒径为 (93 ± 5) nm,表明接枝聚合过程不仅实现了CNC表面的PAM层可控构筑,同时有效维持了纳米粒子的结构稳

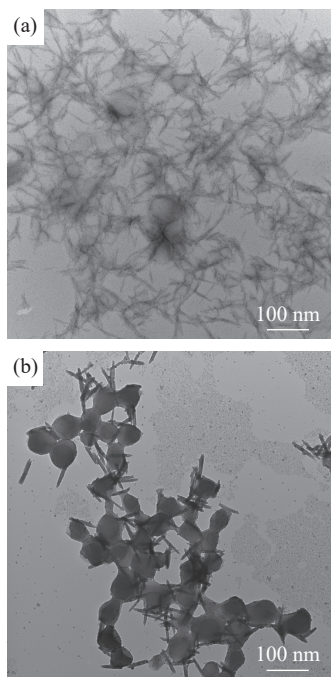


图6 (a) CNC和(b) CNC-PAM的透射电子显微镜图

Figure 6 TEM images of (a) CNC and (b) CNC-PAM

定性与分散性。上述形貌与尺寸表征结果与预期相符,表明通过该水相一锅法成功制备了结构明确的CNC-PAM核壳复合材料,为其性能研究与应用探索提供了基础。

2.2 性能表征

CNC-PAM溶液的流变行为对其应用至关重要。如图7所示,研究了不同质量分数CNC-PAM溶液在25和65 °C下的黏度变化规律。结果表明,CNC-PAM溶液黏度随质量分数增加而上升,当质量分数低于0.4%时,黏度上升缓慢,超过0.4%时出现急剧增长,这个质量分数可看作CNC-PAM的临界缔合浓度。从结构层面分析,CNC-PAM的核壳结构赋予其独特的链构象特征,接枝于刚性CNC表面的PAM链受“锚定效应”制约,链段运动受限,构象熵减小。在剪切场中,这种受限的分子链更倾向于沿流动方向伸展取向,从而增强了体系的网络结构强度。在临界缔合浓度以上,分子链间及链与CNC核间的相互作用显著增强,形成了更为连续和牢固的网络结构,展现出较高的黏度值。

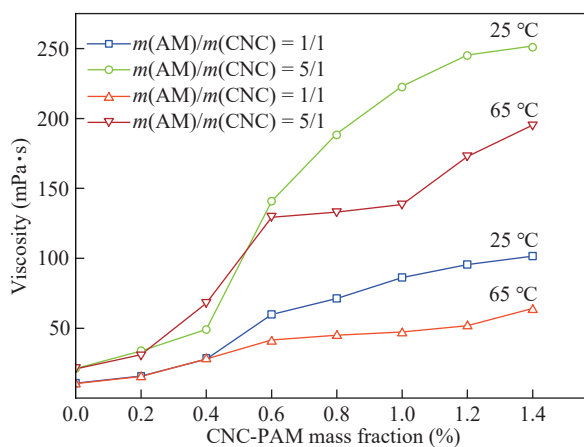


图7 CNC-PAM质量分数对聚合物溶液黏度影响

Figure 7 Effect of CNC-PAM mass concentration on the viscosity of the polymer solution

AM与CNC的聚合比例是调控产物黏度的关键。在剪切速率 7 s^{-1} 、质量分数1.0%的固定测试条件下,系统地考察了不同AM/CNC投料质量比对CNC-PAM水溶液黏度的影响规律(图8)。如表1及图8所示,当AM/CNC的质量投料比从1/1逐步增加至10:1时,溶液黏度从86.3 mPa·s呈阶梯式大幅提升至1136.3 mPa·s,这一变化趋势与PAM接枝率从18.5%增至135.7%的趋势基本一致,体现了接枝结构对体系流变性能的调控作用。

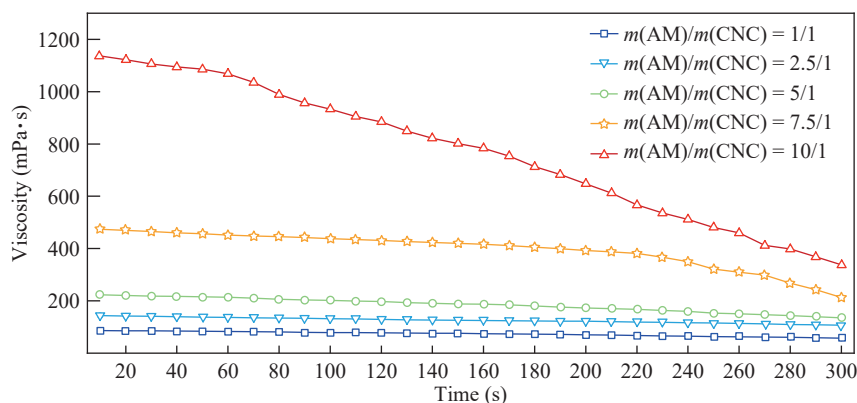


图8 CNC/AM质量比对CNC-PAM黏度影响

Figure 8 Effect of CNC/AM mass ratio on the viscosity of CNC-PAM

黏度的急剧增加,特别是当比例超过5:1后,除了源于更高接枝密度和更长PAM链带来的链缠结与氢键作用外,CNC作为纳米级刚性交联点的角色也至关重要。随着接枝链的增长和密度的提高,每个CNC核上辐射出的PAM链在溶液中能够与更多邻近的CNC-PAM颗粒上的PAM链发生分子间相互作用,进而形成以刚性CNC为核心的三维物理交联网络。这种网络结构极大地增大了流体的有效体积和流动阻力,从而导致黏度增长。

温度是影响聚合物溶液应用的关键因素。温度对CNC-PAM水溶液黏度的影响如图9所示。所有样品的黏度均随温度升高而下降,这是聚合物溶液典型的温度敏感性特点。对于CNC-PAM体系,黏度的下降主要源于三方面:(1)PAM链段热运动加剧导致分子内与分子间的氢键作用减弱,物理缠结点发生解离;(2)温度升高可能削弱PAM链与CNC表面羟基之间的氢键结合力,降低了CNC作为交联点的“锚固”强度;(3)在高温长时间作用下,可能存在酰胺基团水解等副反应,

导致聚合物链断裂或电荷性质改变。然而,值得注意的是,即使温度升至75℃,CNC-PAM仍能保持相对较高的有效黏度。这可能是因为刚性CNC核的存在为体系提供了热稳定的骨架支撑,即使聚合物链段运动加剧,整体的网络结构骨架仍未完全崩塌。此外,在较高温度下(如超过65℃),疏水缔合等物理交联机制可能被激活,部分补偿了因氢键减弱而损失的黏度,从而抑制了黏度的进一步快速下降。

在EOR应用中,聚合物需在油藏条件下长期保持性能稳定。为此,在60℃、质量分数1%的NaCl盐体系中,对CNC-PAM溶液进行了长期热稳定性测试(图10)。CNC-PAM ($m(\text{AM})/m(\text{CNC}) = 5/1$)的初始黏度为223.1 mPa·s,6天后仍保持在195.4 mPa·s,黏度保留率超过87%。CNC-PAM表现出的优异热稳定性,一方面归因于PAM链与CNC核之间稳定的共价连接,避免了聚合物链在高温下的完全解吸附;另一方面,CNC核本身优异的热稳定性(热分解温度>300℃)为整个复合粒子提供了

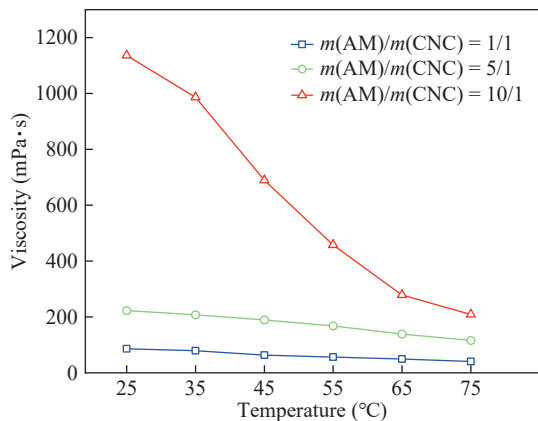


图9 温度对CNC-PAM黏度影响

Figure 9 Effect of temperature on the viscosity of CNC-PAM

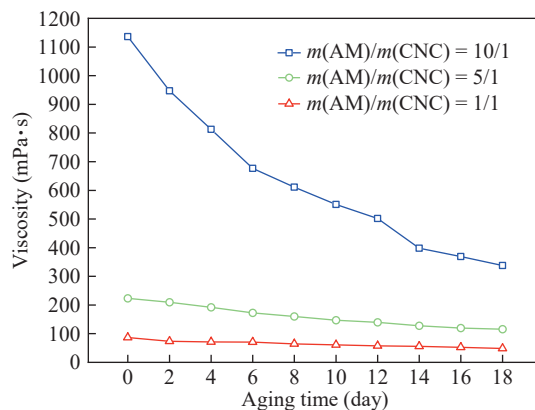


图10 CNC-PAM的长期稳定性

Figure 10 Long-term stability of CNC-PAM

坚实的支撑,减缓了高温导致的整体结构退化。尽管高接枝率样品($m(\text{AM})/m(\text{CNC})=10/1$)的绝对黏度下降幅度较大,但由于其初始黏度高,最终仍能维持有利的黏度水平,证明了该材料在苛刻环境下的应用潜力。

油田地层水通常具有较高矿化度,因此研究了盐浓度对CNC-PAM溶液黏度的影响(图11)。随着NaCl质量分数增加(0.5%~8.0%),溶液黏度逐渐下降。主要由于 Na^+ 和 Cl^- 离子压缩了PAM链上带电基团(如微量水解产生的羧基)周围的双电层,产生盐离子“屏蔽效应”,并破坏了链间氢键,导致聚合物链由伸展构象转变为更为卷曲的构象,使得流体力学体积减小。然而,与文献报道的线性PAM相比^[28],CNC-PAM在同等盐浓度下表现出更优的黏度保留率。PAM链以化学键固定于CNC表面,其构象变化受到一定限制,不易像自由链那样发生剧烈卷曲;CNC核本身几乎不受盐离子影响,它在溶液中作为一个稳定的“锚点”和“支架”,在一定程度上维持了整体粒子的尺寸和形态,从而部分抵消了聚合物链卷曲带来的黏度损失。因此,在盐质量分数达到2.0%时,溶液黏度仍能维持在约100 mPa·s,表明CNC-PAM具有一定的结构增强型耐盐性能,这为其在高矿化度油藏中的应用提供了可能。

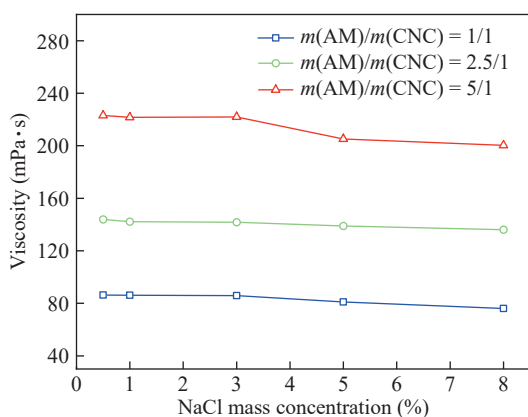


图11 NaCl质量分数对CNC-PAM黏度影响

Figure 11 Effect of NaCl mass concentration on CNC-PAM viscosity

本研究开展的60℃、质量分数1.0%的NaCl盐水中6天静态热老化测试,已初步验证了CNC-PAM在短期高温高盐环境下的性能稳定性,但结合油田现场驱油剂的实际服役要求,现有测试仍存在多维度局限性,目前尚未完全模拟油藏的严

苛工况,后续需进一步完善实验。

为进一步区分CNC-PAM与商用HPAM的增稠机制,验证其是否形成的三维网络结构以支撑驱油潜力,本研究开展了振荡流变测试,考察储能模量(G')与损耗模量(G'')随频率的变化规律,结果如图12所示。在测试范围内,CNC-PAM水溶液的 G' (与弹性有关)和 G'' (与黏性有关)随着频率的升高而增大,其中 G' 的增加明显。低频时 $G''>G'$,溶液表现为黏性主导;高频时 $G'>G''$,溶液表现为弹性主导。商用HPAM的 G' 与 G'' 数值接近,黏性占比更高,其增稠主要依赖分子链缠结的黏性效应;而CNC-PAM的 G' 显著高于 G'' ,弹性占比更高,其增稠源于刚性CNC核作为物理交联点,接枝PAM链通过氢键与链缠结构建的三维弹性网络,这种网络结构在驱油过程中能更有效“锁住”水分、克服毛细管力,驱动残余油流动,展现出更优的驱油增稠潜力。

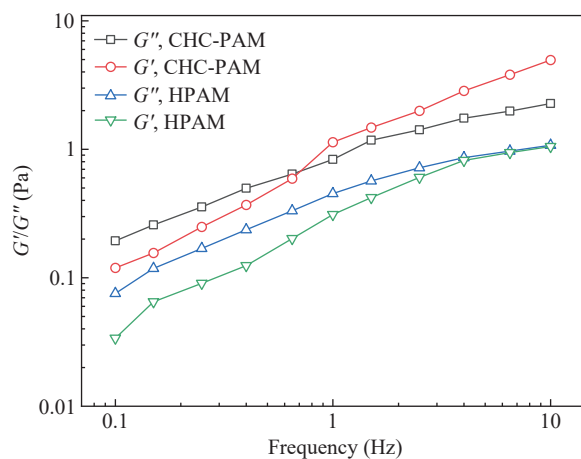


图12 CNC-PAM与商用HPAM黏弹性测试

Figure 12 CNC-PAM and commercial HPAM viscoelasticity test

2.3 工艺绿色性量化对比与分析

为系统量化本研究工艺的绿色化学优势,选取CAN引发接枝改性CNC的经典强酸体系与有机溶剂辅助接枝体系为对照,从酸/溶剂用量、能耗、环境因子及废液处理等核心维度进行对比,结果如表3所示。本研究工艺通过非强酸引发设计、低能耗分散工艺及水相单一介质体系构建,在酸耗、溶剂使用、能耗控制及废液处理等方面实现了全方位绿色化改进,各项指标均显著优于传统接枝工艺,绿色性与工业化可行性得到量化验证。

由表3可知,本研究工艺彻底摒弃了传统

表3 CAN引发接枝改性CNC的经典强酸体系与有机溶剂辅助接枝体系对照

Table 3 Comparison of the classic strong acid system and the organic solvent-assisted grafting system for CAN-induced graft modification of CNC

评价指标	本研究工艺	CAN引发-硫酸体系接枝工艺	有机溶剂辅助接枝工艺
酸体系及酸耗量	无强酸添加(酸耗量=0)	硫酸调节pH<1	无强酸添加,但需有机酸催化
溶剂体系及用量	去离子水为唯一反应介质;乙醇仅作沉淀剂,回收率≥90%	去离子水为介质	甲苯/四氢呋喃为反应介质
废液类型及特性	单一中性水相,含少量可生物降解单体	强酸性水相,含硫酸根离子	水-有机混合相,含难降解有机溶剂

CAN引发体系必需的强酸性调节环境,全程无强酸添加,酸耗量降至0,从源头消除了强酸导致的设备腐蚀与酸性废液污染问题;以去离子水为唯一反应介质,无任何有毒有害有机溶剂使用,仅用乙醇作为产物沉淀剂且回收率≥90%,有效避免了有机溶剂辅助工艺的VOC排放与水-有机混合废液难题。此外,本研究工艺产生的废液为单一中性水相,成分简单且含少量可生物降解单体,仅需简单中和后即可生化处理,处理成本≤5元/kg废液,远低于传统强酸体系(≥15元/kg)与有机溶剂辅助体系(≥40元/kg),废液处理难度与成本大幅降低。

其中CAN引发-硫酸体系接枝工艺为经典强酸体系^[31],有机溶剂辅助接枝工艺为有机溶剂辅助聚乳酸/蓖麻油接枝CNC的典型工艺^[32,33],确保对比的科学性与可比性。

3 结论

开发了水相非强酸体系下硝酸铈铵(CAN)引发纤维素纳米晶(CNC)接枝聚丙烯酰胺(PAM)的绿色制备工艺,通过球磨-超声协同预处理实现CNC纳米级分散,经水相一锅法成功制得核壳结构的CNC-PAM纳米复合材料,从结构设计、性能调控到应用潜力实现了系统性突破。FTIR、元素分析、Zeta电位及TEM等表征结果证实,PAM以共价键形式成功接枝于CNC表面并形成致密的聚合物包覆层,构建了以刚性CNC为核、水溶性PAM为壳的核壳结构。该结构使CNC-PAM的分散稳定机制由原始CNC的静电稳定转变为位阻稳定,且PAM接枝率可通过AM/CNC投料质量比调控,为其性能发挥奠定了结构基础。从性能表现情况分析显示,CNC-PAM复合材料兼具优异的流变性能、热稳定性与耐盐性,且性能与接枝结构呈现明确的构效关系。在高接枝率下,CNC作为刚性交联点与PAM链形成三维物理交联网络,质

量分数1% CNC-PAM($m(\text{AM})/m(\text{CNC})=10/1$)水溶液黏度达1136.3 mPa·s;CNC-PAM具有优异的长期热稳定性,高温下仍保持较高有效黏度,60℃、质量分数1% NaCl体系中6天,热老化黏度保留率超87%,高盐条件下黏度保留率显著优于线性PAM;其弹性贡献占比高于商用HPAM,增稠机制为三维弹性网络作用,更适配驱油需求。

CNC-PAM结合了CNC的绿色可再生与PAM的高效增黏特性,是潜在的高性能绿色驱油剂,可适配油田中高温、高矿化度服役环境。本工艺突破了传统CAN引发体系对强酸的依赖,为聚合物接枝CNC的绿色工业化生产提供了新路径,也为油田化学品的绿色化、功能化升级提供了材料与技术支撑。后续将围绕油藏实际工况,开展CNC-PAM在高温、高盐、长期剪切耦合条件下的性能研究,优化结构并提升其长期服役可靠性,推动实验室研究向现场应用转化。

参考文献

1 Wever, D. A. Z.; Picchioni, F.; Broekhuis, A. A. Polymers for enhanced oil recovery: a paradigm for structure-property relationship in aqueous solution. *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, 36(11), 1558-1628.

2 Rao, J. P.; Geckeler, K. E. Polymer nanoparticles: preparation techniques and size-control parameters. *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, 36(7), 887-913.

3 Lin, K.; Zhu, Y. Z.; Ma, H. W.; Wu, J. C.; Kong, C. N.; Xiao, Y.; Liu, H. C.; Zhao, L. L.; Qin, X. L.; Yang, L. F. Preparation, characterization, and application of Gallic acid-mediated photodynamic chitosan-nanocellulose-based films. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, 277, 134008.

4 Hwang, C. C.; Wang, L.; Lu, W.; Ruan, G. D.; Kini, G. C.; Xiang, C. S.; Samuel, E. L. G.; Shi, W.; Kan, A. T.; Wong, M. S.; Tomson, M. B.; Tour, J. M. Highly stable carbon nanoparticles designed for downhole hydrocarbon detection. *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5(8), 8304-8309.

5 Matteo, C.; Candido, P.; Vera, R. R.; Francesca, V.

- Current and future nanotech applications in the oil industry. *Am. J. Appl. Sci.*, **2012**, 9(6), 784–793.
- 6 ShamsiJazeyi, H.; Miller, C. A.; Wong, M. S.; Tour, J. M.; Verduzco, R. Polymer-coated nanoparticles for enhanced oil recovery. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2014**, 131(15), app.40576.
- 7 Moon, R. J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simonsen, J.; Youngblood, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40(7), 3941–3994.
- 8 Klemm, D.; Cranston, E. D.; Fischer, D.; Gama, M.; Kedzior, S. A.; Kralisch, D.; Kramer, F.; Kondo, T.; Lindström, T.; Nietzsche, S.; Petzold-Welcke, K.; Rauchfuß, F. Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today's state. *Mater. Today*, **2018**, 21(7), 720–748.
- 9 Trache, D.; Tarchoun, A. F.; Derradji, M.; Hamidon, T. S.; Masruchin, N.; Brosse, N.; Hussin, M. H. Nanocellulose: from fundamentals to advanced applications. *Front. Chem.*, **2020**, 8, 392.
- 10 Thomas, B.; Raj, M. C.; Athira, K. B.; Rubiyah, M. H.; Joy, J.; Moores, A.; Drisko, G. L.; Sanchez, C. Nanocellulose, a versatile green platform: from biosources to materials and their applications. *Chem. Rev.*, **2018**, 118(24), 11575–11625.
- 11 Habibi, Y. Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43(5), 1519–1542.
- 12 Lin, N.; Dufresne, A. Surface chemistry, morphological analysis and properties of cellulose nanocrystals with gradiented sulfation degrees. *Nanoscale*, **2014**, 6(10), 5384–5393.
- 13 Molnes, S. N.; Mamonov, A.; Paso, K. G.; Strand, S.; Syverud, K. Investigation of a new application for cellulose nanocrystals: a study of the enhanced oil recovery potential by use of a green additive. *Cellulose*, **2018**, 25(4), 2289–2301.
- 14 Zhou, W.; Xin, C. P.; Chen, Y. G.; Mouhouadi, R. D.; Chen, S. N. Nanoparticles for enhancing heavy oil recovery: recent progress, challenges, and future perspectives. *Energy Fuels*, **2023**, 37(12), 8057–8078.
- 15 Chen, X.; Patel, V.; Liu, J. B.; Liu, S.; Trivedi, J. Surfactant synergy on rheological properties, injectivity, and enhanced oil recovery of viscoelastic polymers. *Phys. Fluids*, **2025**, 37(2), 023107.
- 16 Zarei Ghobadlou, M.; Asadzadeh, N.; Ahmadydarab, M. Impact of cationic surfactant-coated hydrophilic nanoparticles on polymeric solution performance in chemical enhanced oil recovery (CEOR) from a two-dimensional porous medium. *Chem. Eng. Res. Des.*, **2024**, 204, 427–437.
- 17 Wever, D. A. Z.; Polgar, L. M.; Stuart, M. C. A.; Picchioni, F.; Broekhuis, A. A. Polymer molecular architecture as a tool for controlling the rheological properties of aqueous polyacrylamide solutions for enhanced oil recovery. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, 52(47), 16993–17005.
- 18 Li, M. C.; Tang, Z. J.; Liu, C. Z.; Huang, R. Z.; Koo, M. S.; Zhou, G. Q.; Wu, Q. L. Water-redispersible cellulose nanofiber and polyanionic cellulose hybrids for high-performance water-based drilling fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, 59(32), 14352–14363.
- 19 Yan, H. T.; Niu, Y. Y.; Zhu, Y. F.; Fu, X.; Meng, F. J.; Ma, Q. L.; Che, Y. J. Improving temperature and salt resistance of hydrolyzed polyacrylamide by synergism with amphiphilic tunicate cellulose nanocrystals for enhanced oil recovery. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2025**, 330, 148131.
- 20 Shen, Z. H.; Qin, M. L.; Xiong, F.; Zou, R. Q.; Zhang, J. Nanocellulose-based composite phase change materials for thermal energy storage: status and challenges. *Energy Environ. Sci.*, **2023**, 16(3), 830–861.
- 21 Nechyporchuk, O.; Belgacem, M. N.; Bras, J. Production of cellulose nanofibrils: a review of recent advances. *Ind. Crops Prod.*, **2016**, 93, 2–25.
- 22 Habibi, Y.; Lucia, L. A.; Rojas, O. J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chem. Rev.*, **2010**, 110(6), 3479–3500.
- 23 Klemm, D.; Kramer, F.; Moritz, S.; Lindström, T.; Ankerfors, M.; Gray, D.; Dorris, A. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50(24), 5438–5466.
- 24 Marsac, R.; Réal, F.; Banik, N. L.; Pédrot, M.; Pourret, O.; Vallet, V. Aqueous chemistry of Ce(IV): estimations using actinide analogues. *Dalton Trans.*, **2017**, 46(39), 13553–13561.
- 25 Yu, P.; O'Keefe, T. J. The phase stability of cerium species in aqueous systems. II. the Ce(III/IV)-H₂O-H₂O₂/O₂ systems. equilibrium considerations and Pourbaix diagram calculations. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, 153, C80.
- 26 Routray, C.; Tosh, B.; Nayak, N. C. Grafting of polymethyl methacrylate onto cellulose acetate in homogeneous medium using ceric (IV) ion as initiator. *Indian J. Chem. Techn.*, **2013**, 20, 202–209.
- 27 Missoum, K.; Belgacem, M. N.; Bras, J. Nanofibrillated cellulose surface grafting modification: a review. *Materials*, **2013**, 6(5), 1745–1766.
- 28 Kamal, M. S.; Sultan, A. S.; Al-Mubaiyedh, U. A.; Hussein, I. A. Review on polymer flooding: Rheology, adsorption, stability, and field applications of various polymer systems. *Polym. Rev.*, **2015**, 55(3), 491–530.
- 29 Fu, Y. F.; Neal, C. J.; Kolanthai, E.; Munir, S.; Ta, K. M.; Molinari, M.; Seal, S. Effect of acetate ions and pH on the morphology of cerium oxide nanoparticles. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2023**, 679, 132616.
- 30 Liu, Y. X.; Lu, Y. J.; Zhang, H.; Liu, X. R.; Kong, Z. Q.; Zhou, L. J.; Liu, H.; Zhang, J. M. Polymer grafting

- on cellulose nanocrystals initiated by ceric ammonium nitrate: is it feasible under acid-free conditions. *Green Chem.*, **2021**, 23(21), 8581–8590.
- 31 Kedzior, S. A.; Graham, L.; Moorlag, C.; Dooley, B. M.; Cranston, E. D. Poly(methyl methacrylate)-grafted cellulose nanocrystals: one-step synthesis, nanocomposite preparation, and characterization. *Can. J. Chem. Eng.*, **2016**, 94(5), 811–822.
- 32 Rader, C.; Fritz, P. W.; Ashirov, T.; Coskun, A.; Weder, C. One-component nanocomposites made from diblock copolymer grafted cellulose nanocrystals. *Biomacromolecules*, **2024**, 25(3), 1637–1648.
- 33 Maia, A. M. S.; Borsali, R.; Balaban, R. C. Comparison between a polyacrylamide and a hydrophobically modified polyacrylamide flood in a sandstone core. *Mater. Sci. Eng. C*, **2009**, 29(2), 505–509.