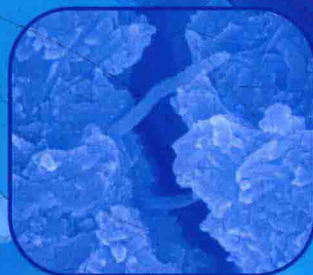
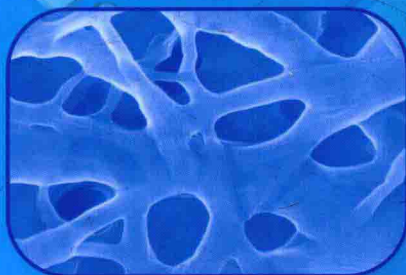
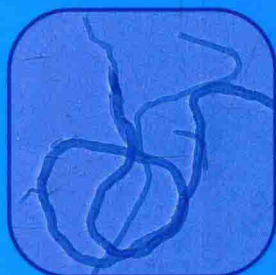




• 王宝民 葛树奎 韩瑜 刘帅 著

碳纳米管增强高性能水泥 基复合材料制备与性能

Preparation and properties of carbon nanotubes
reinforced high performance cement-based composites



 辽宁科学技术出版社
LIAONING SCIENCE AND TECHNOLOGY PUBLISHING HOUSE

碳纳米管增强高性能水泥基 复合材料制备与性能

王宝民 葛树奎 韩瑜 刘帅 著

辽宁科学技术出版社

沈阳

© 2017 王宝民 葛树奎 韩 瑜 刘 帅

图书在版编目 (CIP) 数据

碳纳米管增强高性能水泥基复合材料制备与性能/王宝民等著. —沈阳: 辽宁科学技术出版社, 2017. 8
(辽宁省优秀自然科学著作)
ISBN 978-7-5591-0274-4

I. ①碳… II. ①王… III. ①碳—纳米材料—水泥基复合材料—研究 IV. ①TB333

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 126749 号

出版发行: 辽宁科学技术出版社

(地址: 沈阳市和平区十一纬路 25 号 邮编: 110003)

印刷者: 辽宁彩色图文印刷有限公司

幅面尺寸: 185 mm×260 mm

印 张: 8.25

字 数: 180 千字

印 数: 1~1000

出版时间: 2017 年 8 月第 1 版

印刷时间: 2017 年 8 月第 1 次印刷

责任编辑: 郑 红

策划编辑: 陈广鹏

封面设计: 嵘 嵘

责任校对: 周 文

书 号: ISBN 978-7-5591-0274-4

定 价: 30.00 元

联系电话: 024-23280036

邮购热线: 024-23284502

<http://www.lnkj.com.cn>

前 言

碳纳米管是一种纳米级纤维,根据碳原子层数的不同分为单壁碳纳米管(SWCNTs)和多壁碳纳米管(MWCNTs)两种。1991年日本电镜学家Iijima在制备C₆₀的过程中发现了单壁碳纳米管,两年之后Iijima又成功制备了多壁碳纳米管,其研究和发现在世界范围内掀起了研究热潮。目前,针对碳纳米管改善复合材料各方面性能的研究已成为一个热点,碳纳米管的各项性能优于传统纤维材料,大量研究表明,其超强的力学性能可以很大程度地提高水泥基复合材料的力学性能;优异的电学和光电特性可以提高聚合物材料的电导率以及制备新型光电聚合物复合材料;其独特的结构可以用来制备金属或金属氧化物填充的一维纳米复合材料。

水泥混凝土是目前世界上应用量最大的建筑材料,它具有成本低、原料丰富、造价低廉、施工方便、工艺简单、可按需成型等优点。然而,普通水泥混凝土同样具有自重大,抗拉、抗折强度低,脆性大,抗裂性差等缺点,为了克服这些问题,目前普遍采用的方法是纤维复合水泥基材料,这种方法克服了普通混凝土材料高脆、低韧的缺点。因此具有高强度、高弹性模量、高耐久性的新型纳米级纤维碳纳米管已经成为当前迫切需要的增强增韧材料。

针对碳纳米管的分散性问题,本书归纳如下研究。

(1) 以阿拉伯胶(GA)、曲拉通(Tx100)、十六烷基三甲基溴化铵(TB)、十二烷基磺酸钠(SDS)4种表面活性剂(SAA)为MWCNTs的分散剂,采用SAA超声分散法及酸处理法制备了11种分散液。结合静置离心法研究了不同种类SAA单掺的分散效果,结果表明,单掺GA对MWCNTs分散效果最好,离心170 min后才开始分层。采用紫外分光光谱吸光度法评价了不同种类SAA复掺及SAA掺量变化对MWCNTs分散性能的影响,测试结果表明,复掺Tx100与GA效果最好,当GA掺量为0.45 g/L时效果最好。比较二者分散效果后知,GA掺量为0.45 g/L的悬浮液分散效果最佳。采用傅里叶红外光谱(FTIR)检测混酸氧化后MWCNTs表面的基团,分析可知,经混酸处理后,MWCNTs表面成功引入了羟基和羧基等官能团。

(2) 为了探讨MWCNTs在水性体系中的分散性及分散机理,以阿拉伯胶为分散剂,采用SAA超声处理法对MWCNTs进行表面修饰,制备了分散性能良好的MWCNTs悬浮液。采用紫外分光光谱吸光度法(UV-vis)定量分析及TEM测试表征了

GA 对 MWCNTs 分散性能的影响。结果表明,当 GA 浓度为 0.45 g/L 时,悬浮液中 MWCNTs 浓度达到最大值,为初始浓度的 90.67%;且悬浮液相当稳定,静置 80 h, MWCNTs 浓度仅降低 11.45%。通过测定等温吸附曲线对 GA 的吸附分散机理进行了分析和讨论。结果表明,GA 在 MWCNTs 表面为典型的 SL 型两阶段吸附,当 GA 浓度为 0.45 g/L 时,在 MWCNTs 表面达到吸附饱和状态。GA 能够通过其分子长链的包覆作用改善 MWCNTs 的亲水性和分散性。

(3) 通过多种分散剂以单掺和复掺的方式,结合超声分散法,制备了碳纳米管悬浮液。通过测定悬浮液的紫外可见光吸光度,结合静置观察法与离心分离法,对碳纳米管在水溶液中的分散性进行了研究。结果表明,单掺时,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)对碳纳米管的分散效果最佳;复掺时,PVP 与甲基纤维素对碳纳米管的分散效果最好。通过测定碳纳米管悬浮液的紫外可见光吸光度、等温吸附曲线法、表面张力法和 Zeta 电位法等方法系统研究了 PVP 对碳纳米管分散效果的影响,并分析了 PVP 对碳纳米管的分散机理。结果表明,PVP 与碳纳米管的浓度比为 5:1 时,其对碳纳米管悬浮液的分散效果最佳;等温吸附曲线测试表明 PVP 在碳纳米管表面的吸附为典型的双平台型,当 PVP 浓度为 0.5 g/L 时,其在碳纳米管表面达到饱和吸附;PVP 作为分散剂可以使碳纳米管悬浮液的表面张力由 60.86 mN/m 降至 50.76 mN/m;Zeta 电位由 -15.6 mV 升至 -7.8 mV。

本书在分散性研究的基础上,以 GA 为分散剂,制备了分散性能良好的碳纳米管悬浮液及碳纳米管水泥基复合材料,系统深入研究了碳纳米管水泥基复合材料的力学性能和耐久性能,具体工作及研究成果如下。

(1) 水泥净浆试件的力学强度随碳纳米管掺量的增加呈现先增大后逐渐减小的趋势,随龄期的变化呈现逐渐增大的趋势;随水灰比的变化,净浆试件的力学强度先增大后减小,且掺加碳纳米管的净浆试件的力学强度均高于空白试件;在养护龄期为 28 d 时,水灰比为 0.35, MWCNTs 掺量为 0.08 wt.% 的水泥净浆试件的抗折强度提高 43.6%,并达到最大值 15.8 MPa,当 MWCNTs 掺量为 0.10 wt.% 时,水泥净浆试件的抗压强度达到最大值 84.5 MPa,与空白试件相比提高了 9.2%。

(2) 碳纳米管的掺入提高了水泥砂浆试件的抗压强度和抗折强度。当 MWCNTs 掺量为水泥重量的 0.1 wt.% 时,试件的抗压强度达到最大值 89.4 MPa,与空白试件相比提高 21.6%;当 MWCNTs 掺量为 0.08 wt.% 时,试件的抗折强度提高 38.5%;当 MWCNTs 的掺量达到最大值 0.15 wt.% 时,试件的抗压强度和抗折强度都没有随之增加,反而呈现略微降低的趋势;其力学强度随养护龄期的增加而增大。

(3) 采用三点弯曲试验法,用高精度 MTS318 电液伺服万能试验机对碳纳米管水泥基复合材料的弯曲韧性进行了测试分析。结果表明,掺加碳纳米管后水泥基复合材料的韧性显著提高,其中,水灰比为 0.35,碳纳米管掺量为 0.08 wt.% 的净浆试件的断裂能相比空白试件提高 165.1%,韧度指数提高 52.8%。

(4) 采用快速氯离子迁移系数法测试碳纳米管水泥基复合材料的抗渗透性能;

采用国家标准《GB/T50082—2009》中硫酸盐侵蚀性能测试方法来测定碳纳米管水泥基复合材料的抗硫酸盐侵蚀性能；采用安明喆提出的测试混凝土自收缩装置测试碳纳米管水泥基复合材料的早龄期自收缩性能。结果表明，碳纳米管的掺入可以降低水泥基复合材料的氯离子扩散系数，提高水泥基复合材料的抗硫酸盐侵蚀性能，减小水泥基复合材料的早龄期自收缩值。当碳纳米管的掺量为 0.10 wt.% 时，水泥基材料的氯离子扩散系数达到最小值为 $1.43 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ，与空白试件相比下降了 39.7%；抗压强度耐蚀系数 K_{120} 大于 1.0；当碳纳米管的掺量为 0.15 wt.% 时，水泥基复合材料的自收缩值最小，其 7 d 龄期自收缩值比空白试件低 28%。

本书采用多种材料微观测试技术，结合复合材料理论，对碳纳米管改善水泥基复合材料性能的微观作用机理进行了分析。研究表明，碳纳米管的作用机理为：MWCNTs 在悬浮液及水泥浆基体中具有较好的分散性，碳纳米管能够促进水泥基复合材料的水化，增加水化硅酸钙的生成量；碳纳米管能够填充水泥基材料的微细孔，细化孔径、降低孔隙率，提高水泥石的密实度；当水泥硬化浆体内发生侵蚀破坏时，碳纳米管可以充分发挥其桥联作用，有效防止裂缝的产生和发展。碳纳米管的掺入使水泥基复合材料具有较强的界面黏结强度，并且 MWCNTs 能够改善水泥基复合材料的微观结构。

本书是根据国家自然科学基金项目（51278086）“多壁碳纳米管水泥基复合材料的耐久性能及机理研究”成果编著而成。

目 录

1	绪论	001
1.1	课题研究背景及意义	001
1.2	碳纳米管水泥基复合材料研究概况	003
1.3	碳纳米管水泥基复合材料应用研究存在的主要问题	010
1.4	本书主要研究内容和技术路线	012
2	碳纳米管的基本性能与表征	016
2.1	物理参数	016
2.2	XRD 物相分析	016
2.3	FTIR 分析	017
2.4	微观形貌分析	017
2.5	热稳定性分析	018
2.6	EDS 分析	018
2.7	小结	020
3	碳纳米管在水性体系中的分散性及分散机理研究	021
3.1	多壁碳纳米管的分散方法	021
3.2	原材料及实验仪器	023
3.3	MWCNTs 的非共价化学表面修饰	024
3.4	GA 掺量对 MWCNTs 分散性能影响及分散机理研究	032
3.5	聚乙烯吡咯烷酮对碳纳米管分散性能影响及分散机理研究	038
3.6	MWCNTs 的共价表面改性	044
3.7	小结	046
4	碳纳米管水泥基复合材料力学性能研究	049
4.1	原材料与试件制备	049
4.2	MWCNTs 水泥基复合材料基本力学强度研究	050
4.3	MWCNTs 水泥基复合材料弯曲韧性研究	055
4.4	小结	066

5	碳纳米管水泥基复合材料的耐久性能研究	067
5.1	原材料与试件制备	067
5.2	碳纳米管水泥基复合材料抗渗透性能研究	068
5.3	碳纳米管水泥基复合材料抗硫酸盐侵蚀性能研究	072
5.4	碳纳米管水泥基复合材料早龄期自收缩性能研究	078
5.5	小结	082
6	碳纳米管改善水泥基复合材料综合性能的微观作用机理研究	084
6.1	碳纳米管改善水泥基复合材料物理力学性能的微观作用机理	085
6.2	碳纳米管改善水泥基复合材料耐久性能的微观作用机理	103
6.3	小结	110
7	结论	112
	参考文献	116

1 绪论

1.1 课题研究背景及意义

碳纳米管 (CNTs) 是一种具有石墨结晶的管状纳米碳材料, 相比传统的碳纤维拥有近乎完美的力学性能, 是目前发现的综合性能最好的纤维材料。根据碳纳米管中碳原子层数的不同可分为单壁碳纳米管 (SWCNTs) 和多壁碳纳米管 (MWCNTs)。单壁碳纳米管价格昂贵, 一般用于场发射平板显示器和传感器等领域, 而多壁碳纳米管造价相对较低, 目前规模化生产与应用程度较好, 一般用于增强复合材料的研究, 研究较多的基体材料有聚合物基、金属基及陶瓷基, 有关水泥基复合材料的研究相对较少, 尚处于起步和摸索阶段。已有的研究表明, 与现有的其他材料相比, 多壁碳纳米管具有小尺度 (直径纳米级, 长度微米级, 长径比达 100~1 000)、重量轻 (密度约为 1.33 g/cm^3 , 仅为钢的 1/6)、高硬度、高强度 (拉伸强度 50~200 GPa, 超过钢的 100 倍; 弯曲强度可达 14 GPa)、高弹模 (杨氏模量达 1~8 TPa, 与金刚石相当)、优异的弹性 (弯曲后能自动弹回, 相应轴向延伸率可达 20%; 弹性应变可达 6%, 约为钢的 60 倍)、良好的韧性 (在一定温度下, 碳纳米管的断裂应变在 30%~55%) 和卓越的电学性质 (根据结构可具有金属特性或者半导体特性, 电导率可达 $1\ 000\sim 2\ 000 \text{ S/cm}$, 能通过的电流密度可达 10^6 A/cm^2)。超高的长径比、超强的耐酸碱能力等使得 MWCNTs 在各基体中能更好地发挥桥联、增韧等作用, 是一种极好的纤维, 其性能优于当前任何纤维材料。其优异的性质引起了各个学科的广泛关注, 特别是在材料科学、电子学和生物医学等重要领域有着良好的应用前景。近些年来, MWCNTs 诸多低生产成本工艺的成功研发使得 MWCNTs 价格显著降低, 尤其是多壁碳纳米管。因此, 从技术和经济上分析 MWCNTs 可以用作水泥基体的增强功能组分, 制备出新型的 MWCNTs 增强水泥基复合材料。而且已有研究亦表明, 由于 MWCNTs 的优异特性, 多壁碳纳米管水泥基复合材料 (MWCNTs/CC) 确实具有优异的力学性能和功能特性。将多壁碳纳米管作为水泥基材料增强体, 在力学性能增强的同时, 预期可赋予复合材料良好的耐久性、功能性等综合性能, 这可能带来水泥基复合材料性能的一次飞跃。

进入 21 世纪, 随着现代大型工程、航空航天、机械等高科技领域的飞速发展, 人们对材料提出了更高的要求。迄今为止, 在土木工程领域, 以水泥混凝土为代表的水泥基材料仍是应用最为广泛、使用最成功的结构工程材料。然而, 随着现代工

程结构的高层化、大型化、多功能化,水泥混凝土作为最大宗的结构材料,也逐渐由传统的仅具有承载能力的结构材料向绿色与可持续、超复合化、超耐久性、高强高性能化、高功能、智能化等方向发展。一方面,普通水泥基材料由于抗拉强度低、韧性差,在工程中经常产生大量的裂缝,严重影响了结构的安全性和长期耐久性,高耐久问题、增韧问题已成为水泥基材料的研究重点;另一方面,在水泥基体中加入碳纤维、聚丙烯纤维等宏观纤维制备高韧性机敏水泥基复合材料对在役结构安全进行监测,已成为另一研究热点,但由于这些纤维本身就是脆性材料或者导电性能差等缺点,效果并不理想。纳米技术的出现标志着人类改造自然的能力已延伸到原子、分子水平,已渗入到材料学、药物学、机械学等诸多领域,在大型工程、国防、化工、航天航空等领域中开拓了广阔的应用前景,被认为是21世纪最有前途的材料。随着纳米材料和技术的飞速发展,纳米级纤维材料向水泥基材料领域渗透,打破了传统水泥基材料的局限,极大地扩展了水泥基材料的应用领域,给水泥基材料研究带来了崭新的生命力。在水泥基复合材料中引入纳米级纤维,一方面能将水泥基复合材料基体内的裂纹控制在较低水平,大幅度提高复合材料的力学性能和耐久性;另一方面利用其优良的导电特性,赋予水泥基材料自诊断、自调节、自修复等特性,使水泥基复合材料向高性能、智能化方向发展。国外、国内已相继开展碳纳米管水泥基复合材料的基础研究,已成为国际上材料研究领域的新热点。

由于多壁碳纳米管在理论上非常适合应用于增强和改善复合材料的性能,而且已经实现规模化生产与应用,学术界目前对多壁碳纳米管水泥基复合材料的研究也刚处在起步阶段,并在力学性能、导电性能等方面取得了一些重要成果。因此基于此背景,本书提出通过综合研究碳纳米管的分散性能,为其在水泥基复合材料中的应用提供理论支撑;通过研究碳纳米管水泥基复合材料的制备及其物理力学性能,为进一步深入研究其他性能(如耐久性、电磁屏蔽等功能性)奠定理论基础;综合分析和讨论碳纳米管在水性体系中的分散机理及其改善水泥基复合材料性能的微观作用机理,为宏观性能的提高提供理论解释,也为优化碳纳米管水泥基复合材料的关键制备技术提供指导。

目前,我国正在进行大规模的基础设施建设,大量高层和超高层建筑层出不穷;许多规模宏大的跨越江河、峡谷的大跨度或超大跨度桥梁已经兴建;近海及大型深海工程正在拓展。由此,客观上需求强度更高、耐久性更优的建筑材料,使用超高强、高耐久水泥基材料将是必然趋势。高性能碳纳米管水泥基复合材料预期可用于高层建筑和大跨度桥梁(减小构件截面和自重);用作有高耐久要求的各种侵蚀环境的化工厂、港口和海洋平台;用作高等级桥面、路面、停车场;作为电磁屏蔽材料用于有电磁防护要求的国家军事、军用工程和领域以及有电磁屏蔽要求的经济信息安全设备和设施;用作抗渗透性和抗腐蚀性要求极高的放射性废弃物储存容器;作为一种新型传感器应用到混凝土结构健康检测等领域。因此,对于材料研究者来说,加快探索和研究碳纳米管在水泥基材料中的应用已经成为当务之急,一

且其生产制备和应用取得重要突破,必将带动整个纳米技术的发展,同时也将带动一系列相关高科技产业的兴起,引发一场新科技革命,给整个社会带来巨大的利益。

因此,本书通过研究碳纳米管的高分散方法、碳纳米管水泥基复合材料的力学性能及微观作用机制,对于推动水泥基复合材料及纳米材料的发展,拓展碳纳米管水泥基复合材料的工程应用范围具有重要意义。

1.2 碳纳米管水泥基复合材料研究概况

1.2.1 国外研究现状

C_{60} 和碳纳米管同属富勒烯家族,分别是碳在微观尺度下零维和准一维的存在形式。碳纳米管是继 C_{60} 后的又一重大发现,被科学家誉为21世纪最有前途的纳米材料。1991年,日本学者Iijima在高分辨率透射电子显微镜下检查石墨电极直流放电的产物时发现了碳纳米管,其直径在几纳米到几十纳米之间,长度有数微米,由许多圆柱管嵌套而成。由于碳纳米管是目前可制备出的具有最高比强度的材料,将其作为增强相应于其他材料基体的研究方兴未艾,而迄今为止,碳纳米管主要被用于增强聚合物基、金属基、陶瓷基复合材料领域。相比之下,碳纳米管在水泥基复合材料中的应用研究报道却很少,直到最近几年,国内外学者才开始尝试制备碳纳米管增强水泥基复合材料,研究工作主要集中于碳纳米管的分散、水泥基复合材料力学性能和电学性能等方面,其中碳纳米管水泥基材料的耐久性能研究尚属于空白领域,机理研究尚不完善。

碳纳米管表面自由能较高,管与管之间存在很强的范德华力,易聚集成束或缠绕,使其在基体材料中难以分散。对于碳纳米管在水泥基体中的分散,国外学者进行了大量的研究工作,大部分是采用超声波和表面活性剂相结合的方法使得碳纳米管达到有效均匀分散。

碳纳米管对水泥基复合材料性能的影响,早期的研究主要集中在碳纳米管对水泥基材料的增强增韧方面。2003年,西班牙学者I. Campillo等最早报道了关于碳纳米管增强水泥基复合材料的研究,发现SWCNTs、MWCNTs可分别使水泥浆体的14d抗压强度提高6%和30%,有效控制MWCNTs在水泥基体中的结构分布可使其强度得到更大的提高。随后两年间,J. M. Makar等率先进行MWCNTs对水泥基材料的增强增韧机理的研究,首先用超声波降解法将MWCNTs均匀分散于异丙醇中,之后经蒸发、研磨制备出了碳纳米管包裹的水泥颗粒,发现MWCNTs加速了水泥早期水化进程,并证实SWCNTs管束以纤维拔出形式发挥了增强作用。2006年,Y. Sáez de Ibarra等借助原子力显微镜和纳米压痕仪研究了SWCNTs、MWCNTs对水泥硬化浆体杨氏模量和硬度的提高作用。X. Jiang和T. Kowald等学者研究指出,实现碳纳米管

与水泥基体间的最优化结合可以提高复合材料的力学性能,因此需要进一步研究碳纳米管与水泥基体间的黏结方式以及碳纳米管对水泥水化动力学过程的影响。在使用纳米压痕技术研究碳纳米管水泥基复合材料微观力学性能的同时,结合 X 射线粉末衍射分析、等温量热试验研究了碳纳米管增强水泥基复合材料的水化过程及微观结构,发现碳纳米管通过影响 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的结晶化、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的结晶数量,加速和促进微量和小尺寸 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的结晶化显著影响水泥水化过程, MWCNTs 的掺入提高了微孔和凝胶孔的数量。

1994 年, Tsang 等首先以超声处理的方式将多壁碳纳米管在强酸中进行化学切割得到开口的碳纳米管,这些碳纳米管顶端被引入一定数量的活性官能团,因而在水中具有良好的分散性。Connell 等在单壁碳纳米管表面包覆上聚乙烯吡咯烷酮,使得碳纳米管的亲水特性改善,很好地降低了其聚集效应,最终得到稳定分散的碳纳米管悬浮液,其中碳纳米管含量可达 1.4 g/L 。Bandyopadhyaya 等以阿拉伯胶(GA)作为分散剂对水溶液中的碳纳米管进行超声处理,得到了分散效果稳定的悬浮液。该悬浮液可以保持数月的稳定性,研究者推断这是因为 GA 聚合物链的空间位阻作用克服了碳纳米管之间的范德华力。

2008 年,德国 Siegen 大学的 Reinhard Trettin 等利用纯 C_3S 作为简化模型系统研究了未经处理的 MWCNTs 和经氧化的 MWCNTs 对水泥水化产物的影响,采用纳米压痕技术研究了 MWCNTs 对水泥水化产物微观力学性能的影响。发现未经处理的 MWCNTs 使复合材料低密度 C-S-H 数量增加,而经氧化的 MWCNTs 使复合材料高密度 C-S-H 数量增加,同时指出 MWCNTs 可以作为水泥水化产物的调节相来进一步增强 UHPC 的性能。

2008 年之后,国际上对于碳纳米管水泥基复合材料的研究开始兴起。希腊塞萨罗尼基大学 M. S. Konsta-Gdoutos 和美国西北大学 Z. S. Metaxa 等对碳纳米管水泥基复合材料的基础性能做了深入的研究,采用超声处理和表面活性剂修饰法对不同长度碳纳米管进行有效分散后,研究了 MWCNTs 浓度、长径比对水泥基体的力学性能和微观结构的影响,发现掺入 MWCNTs 后,水泥基体的抗裂能力大幅提高,通过纳米压痕测试证实 MWCNTs 的掺入增加了高硬度 C-S-H 的含量,降低了基体孔隙率,自收缩测试结果表明, MWCNTs 有助于减少水泥浆体的纳米孔隙,改善水泥基体的早期应变能力。

2009 年,波兰赫尔辛基理工大学 A. Cwirzen 等通过研究指出, MWCNTs (质量分数为 $0.006\% \sim 0.042\%$) 和表面活性剂的混合物直接加到水泥基体中,并不能提高基体的抗压和抗折强度,且碳纳米管与基体的界面黏结很脆弱, MWCNTs 较容易拔出。同时指出,为了在水泥基体间提供充分的荷载转移,需要对 MWCNTs 的表面进行功能化。采用原状 MWCNTs 和经羧基功能化的 MWCNTs,对几种不同分散方法进行了比较,发现采用聚丙烯酸聚合物对 MWCNTs-COOHs 进行处理,取得最好的分散效果,掺入水泥质量 $0.045\% \sim 0.15\%$ 的 MWCNTs 后,水泥浆体的工作性良好,

其中掺入 0.045% MWCNTs 后, 抗压强度提高近 50%。S. Musso 和 J. M. Tulliani 使用了原生、煅烧、羧基功能化三种 MWCNTs, 以 0.5% 的质量比掺入水泥浆体中, 发现经羧酸处理的 MWCNTs 对水泥基复合材料的抗弯和抗压强度有不利影响, 而原生和经煅烧的 MWCNTs 对力学性能有明显的增强作用。

2010 年, A. Chaipanich 等研究了碳纳米管对粉煤灰水泥抗压强度的提高作用, 发现在掺加 20% 粉煤灰水泥中加入 1% 的碳纳米管可使其抗压强度达到 51.8 MPa。2011 年, 泰国清迈大学的 T. Nochaiya 和 A. Chaipanich 通过压汞和 SEM 等手段研究了 MWCNTs 对水泥基材料微观结构的影响, 发现随着 MWCNTs 掺量从 0.1wt.% 增长, 水泥基材料的总孔隙率随之降低, MWCNTs 的掺入使得水泥基材料中的介孔数量减少。A. M. Hunashyal 等研究了碳纳米管对水泥基材料抗弯性能的影响, 发现掺入 0.25%, 0.5% 和 0.75% 的 MWCNTs, 抗弯强度分别提高了 30.76%, 37.93% 和 43.75%, 当 MWCNTs 掺量达到 1% 时, 抗弯强度有所降低。

对于碳纳米管水泥基复合材料的电学性能, S. Wansom 等采用交流阻抗谱和时域反射测试技术研究了 MWCNTs 增强水泥基复合材料的阻抗性能, 结果显示, 掺加 MWCNTs 后, 复合材料的直流阻抗与普通水泥基体相比, 呈现先减小后增大的趋势。美国明尼苏达大学德卢斯分校 Xun Yu 和 E. Kwon 研究了碳纳米管水泥基复合材料的压阻特性, 比较了不同制备方法和 MWCNTs 掺量对复合材料压阻反应的影响, 结果显示, 电阻随压应力水平的改变而变化, 酸处理法得到的水泥基复合材料显示出较高的压阻响应和信噪比, 表面活性剂阻止了碳管的相互连接, 因此对复合材料的压阻响应不利, 较高的 MWCNTs 掺量可提高水泥基复合材料对应力响应的灵敏度, 这些研究为 MWCNTs 水泥基复合材料作为应力传感器在土木工程中的应用提供了重要理论依据。

美国阿拉巴马农工大学 Mohamed Saafi 将碳纳米管嵌入水泥基体中, 设计出了一种水泥-MWCNTs 复合传感器, 实现了对混凝土内的裂纹进行检测, 通过监测有效电阻的变化, 实现了对混凝土内的裂纹开裂情况的实时探测。

对于碳纳米管水泥基复合材料的数值模拟研究, 美国伊利诺伊大学香槟分校 L. Y. Chan 和 Bassem Andrawes 做了开创性工作, 对碳纳米管在水泥基复合材料中的增强作用进行了数值模拟研究。采用聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 和超声处理将 MWCNTs 均匀分散在水泥基体中, 利用 ANSYS 有限元分析软件对 MWCNTs/CC 分别进行纳米尺度和宏观尺度模拟, 再用试验结果对模拟结果进行校正, 证实数值模拟方法能够很好地预测碳纳米管水泥基复合材料的的行为及其在建筑应用中的潜在能力。提出了 MWCNTs 作为水泥增强相的不确定性, 采用有限元法研究了界面剪切 (结合) 强度、MWCNTs 杨氏模量、残余黏结应力、长径比等参数的单独和相互作用, 模拟研究发现各参数间相互影响较大, 且参数取值范围对于复合材料的力学性能有较大影响, 其中 MWCNTs 的杨氏模量是主导参数, 对于复合材料的强度和韧性标准有直接影响。

1.2.2 国内研究现状

国内对碳纳米管水泥基复合材料的研究主要集中于碳纳米管的分散、碳纳米管增强水泥复合材料的力学性能和电学性能方面。

在碳纳米管分散方面,2008年哈尔滨工业大学罗健林、段忠东以聚丙烯酸(PAA)、十六烷基三甲基溴化铵(C16TAB)、壬基酚聚氧乙烯醚(Tx100,亦称曲拉通)3种表面活性剂(SAA)单独或复配作为MWCNTs的分散剂,采用SAA超声分散法研究了分散剂对MWCNTs在水性体系中分散效果的影响,制备了14种MWCNTs分散液,用浇注成型法使MWCNTs与水泥复合。采用TEM、SEM观察与电阻测试相结合对MWCNTs在分散相液、水化产物中的分散性进行评价。结果表明,当 $V(Tx100) : V(PAA) = 1 : 3$ 时,对MWCNTs分散效果最好,MWCNTs/CC的电阻值最低,离散性最小;基体中MWCNTs分散均匀,界面结合紧密。

2009年,罗健林等以十二烷基硫酸钠(SDS)、曲拉通(Tx100)、十六烷基三甲基溴化铵(C16TAB)、阿拉伯胶(GA)4种表面活性剂(SAA)分别作为MWCNTs分散剂,结合静置及离心分离观察的方法评价了MWCNTs在水中的分散性,结果显示,静置3h后,4种MWCNTs悬浮液黑度均匀,但在5000 r/min离心分层后显示GA对MWCNTs分散效果最好,离心90 min才开始分层;SDS效果最差,离心10 min就开始分层;用GA分散的MWCNTs/CC的抗折、抗压强度提高幅度最大,分别达31.5%,23.6%,MWCNTs在基体中能较好地发挥纤维拔出和桥联作用;TEM及SEM也显示MWCNTs分布均匀,界面结合良好。

浙江大学徐世焯、高良丽对定向多壁碳纳米管(A-MWCNTs)的羧基化分散体和水分散体两种分散体增强M140砂浆进行了对比研究,发现在碳纳米管增强水泥基复合材料的研究中,A-MWCNTs水分散体的分散方法优于浓酸氧化法的碳纳米管分散方法。

力学性能方面,同济大学李庚英、王培铭对碳纳米管水泥基复合材料的研究较为系统,研究了掺碳纳米管水泥砂浆的力学性能和微观结构,并与掺碳纤维水泥砂浆的性能进行了对比。发现低含量的碳纳米管水泥基复合材料具有良好的抗压强度和抗折强度,用SEM对碳纳米管水泥基复合材料以及碳纤维水泥基复合材料的微观结构进行了分析。发现复合材料中碳纳米管表面被水泥水化产物包裹,同时碳纳米管水泥砂浆的结构密实。碳纤维表面光滑,在碳纤维与水泥石之间存在明显裂缝,压汞测试表明碳纳米管的掺入改善了材料的孔结构。

罗健林、段忠东通过表面活性剂(SAA)、超声(槽式或探针式)分散、化学共价修饰、电场诱导等几种工艺将MWCNTs分散于水中,然后尝试机械搅拌或高速匀质混合法来实现MWCNTs在水泥基体中的均匀分布。结果表明,经过合适的SAA修饰和充分的超声处理,以及高速匀质搅拌,能使MWCNTs在基体中高度分散,甚至能以单独个体存在。MWCNTs在微观尺度上的均匀分散促使多壁碳纳米管水泥基

复合材料试件的宏观力学性能（抗折、抗压强度）及电导率较参比净浆试件（Plain/C）均有显著的提高。采用 ASTM 标准，三点弯曲法获得 MWCNTs/CC 试件梁的荷载—裂缝嘴张开宽度曲线。结果显示，少量的 MWCNTs 就可在纳米尺度阻止裂纹的扩展，提高水泥基体的断裂性能。MWCNTs/CC 梁的断裂韧度、临界张开宽度分别比基准试件提高 175.21%，54.77%。

高良丽以 MWCNTs 为增强相，以变速搅拌工艺在常温水浴养护下制得 M140DSP 砂浆，对其力学性能展开了系统研究，提出了碳纳米管的增强增韧机制。

在电学性能方面，李庚英、王培铭采用一种由两种浓强酸组成的混合酸溶液对碳纳米管进行表面改性，之后制备水泥净浆材料，采用四电极法研究了复合材料的电学及机敏性能，并与未改性碳纳米管增强水泥净浆及普通水泥净浆进行了对比，同时采用 SEM 观察了复合材料的微观结构。其研究表明，掺入碳纳米管的水泥净浆材料后具有优异的导电性能和机敏性能，碳纳米管的表面改性提高了复合材料的体积电阻，从而使其机敏性能更加稳定；碳纳米管在水泥基复合材料中分布均匀，管与管之间互相搭接，形成良好的导电网络；改性后的碳纳米管表面被水泥水化产物包裹，而未改性碳纳米管表面光滑未发现其被水泥水化产物覆盖。

罗健林、段忠东采用表面活性剂/超声分散法制备了 4 种 MWCNTs 悬浮分散液，研究了聚丙烯酸（PAA）对 MWCNTs 分散性的影响。然后制备了 MWCNTs 水泥基复合材料，采用四电极法测试了复合材料的 I-V 特性，测试了复合材料的抗压强度。其研究表明，PAA 双亲结构特征产生的位阻及静电排斥作用对 MWCNTs 有一定的分散作用，但其效果有限；MWCNTs 能在一定程度上提高复合材料的力学强度，改善复合材料的 I-V 特性。

在阻尼性能和减震性能方面，国内相关研究较少。罗健林、段忠东采用表面活性剂超声分散法，浇注成型了多壁碳纳米管/水泥阻尼自增强复合材料（FRCs），采用三点弯曲法测试了 FRCs 的抗弯强度，并对其阻尼及力学增强的微观机理进行了探讨。结果表明，掺有碳纳米管的 FRCs 试件的阻尼比及抗弯强度相比于参比试件均得到一定程度的提高，增幅分别达 24.5%，35.98%；FRCs 表现出较好的耗能及增韧能力，主要归因于硅灰的微填充与界面效应和多壁碳纳米管的微纳米填充桥联、相互界面层间内摩擦及弹塑性波动效应。

罗健林、段忠东以水泥为基体、MWCNTs 为增强组分，采用表面活性剂超声分散方法，混合成型制备了 MWCNTs 纤维增强水泥基材料，探讨了各组试件体积电阻率随 MWCNTs 质量分数、含水率、荷载的变化规律。结果表明，电阻率随质量分数的增加而逐渐降低，当质量分数达 2% 时，电阻率达到最低；除质量分数为 2% 的试件外，其他组含水率对其电阻率影响显著，尤其是水分扩散梯度较大时；除空白试件外，五组试件均有一定的压敏效应，但只有质量分数为 0.5% 的试件的相对电阻率变化随着荷载持续增加呈现明显而均匀的变化，且能很好地表征试件内部微裂缝萌生、发展、融合等特征过程。

罗健林将纳米级超细硅灰 (USF) 与 MWCNTs 引入水泥基体制备了纳米复合材料, 先后采用自由衰减、半功率带宽法及三点弯曲法测试相应试件的阻尼系数及抗折强度, 以评价 USF 与 MWCNTs 对水泥基体减震及力学强度的影响。其研究结果显示, 与参比试件相比, USF 的微填充及火山灰效应可明显提高复合材料的力学强度, 但其阻尼系数并未提升; 中空管状 MWCNTs 的位错、黏滞效应可使复合材料具有良好的减震性能, 但在其分散效果不好时, MWCNTs 易在基体内形成孔洞缺陷, 不利于力学强度的提升; 纳米级超细硅灰与碳纳米管的有效结合能使二者很好地发挥各自优点, SEM 测试结果显示这两者相互能与基体形成良好的交联增强体系, 相应的阻尼系数及抗折强度的提高幅度分别达 30.21%, 24.13%。

压阻特性方面, 哈尔滨工业大学韩宝国、欧进萍等对多壁碳纳米管水泥基复合材料的压阻特性做了深入的研究。有文献报道了 MWCNTs 浓度和水灰比对 MWCNTs/水泥基复合材料压阻特性的影响, 研究发现随着复合材料中 MWCNTs 浓度从 0.05 wt.% 到 1 wt.%, 复合材料的压阻敏感性呈现出先增大后减小的趋势, 水灰比对复合材料的电阻有一定影响, 水灰比为 0.6 时, 复合材料对压应力的敏感性高于水灰比为 0.45 时。

有文献报道了单轴压缩条件下不同用水量对碳纳米管水泥基复合材料压阻行为的影响, 发现 MWCNTs/CC 的压阻敏感性与复合材料中的水含量密切相关, 压电电阻率与水含量呈非线性关系, 通过改变接触电阻研究了其机理。有文献研究了压力载荷和脉冲载荷下 MWCNTs 水泥基复合材料的压阻效应, 发现其对车辆荷载有优异的自感应响应, 认为自感应 MWCNTs 水泥基材料可应用于道路领域, 用于车辆移动称重、交通流量和车速监测。

有文献在不同压应力振幅和加载速率下研究了 MWCNTs 水泥基复合材料的传感性能, 结果表明 MWCNTs 水泥基传感器在弹性范围内有稳定且不可逆的压阻响应。

山东大学龚红宇和张玉军等通过在硅酸盐水泥中掺入 0~1.3 vol.% 的改性 MWCNTs 制备了压电水泥基复合材料, 发现 MWCNTs 的掺入提高了水泥复合材料的极化效率, 使得极化过程可以在室温条件下进行, 极大提高了复合材料的压电性能, 当 MWCNTs 掺量为 0.3 vol.% 时, 复合材料的压电应变因子和压电电压因子分别达到最高值 62 pC/N 和 60×10^{-3} Vm/N。

与碳纳米管水泥基复合材料的其他性能的研究相比, 其耐久性研究的报道还很少。赵晋津等将碳纳米管掺量为 0.1% 的水泥净浆试件浸泡于浓度为 5% 的 Na_2SO_4 溶液和 HCl 溶液中, 结果其抗压强度相较于空白试件分别提高了 46.3% 和 56.8%, 其抗拉强度分别提高了 60.3% 和 11.5%, 这表明碳纳米管的掺入可以改善水泥净浆的抗硫酸盐和盐酸侵蚀性能。王梦博分别采用吸水性实验和逐级加压法抗渗透实验对比了碳纳米管水泥基复合材料和普通水泥基材料的吸水特性和抗渗水性能, 结果表明, 在 24 h 内碳纳米管水泥基复合材料比普通水泥基材料的累计吸水量降低了 21.80%, 渗水深度比普通水泥基材料降低 17.68%, 这表明碳纳米管可以有效增强

水泥基材料抵抗水分侵入的能力。

在碳纳米管水泥基复合材料性能模拟方面,浙江大学徐世焯、王德刚构建了碳纳米管增强水泥基材料的有限元模型,并预测了碳纳米管增强水泥基的有效拉伸应力—应变关系。用 ANSYS 有限元分析软件中的耦合技术模拟了碳纳米管与水泥基界面之间的分离关系,认为碳纳米管的破坏是随机发生的,通过施加荷载模拟了界面的分离、碳纳米管的随机断裂,最后得到碳纳米管增强水泥基复合材料的拉伸应力—应变关系。

清华大学施冬莉也对碳纳米管复合材料进行了理论研究,分别建立了相应的微观力学模型(螺旋状弯曲碳纳米管模型、等效夹杂团聚模型和等效界面相模型),发现碳纳米管的弯曲和团聚对复合材料的有效弹性模量具有十分显著的影响,而界面相性质对弹性模量的影响相对较小。提出了一种将原子势方法和准连续介质力学相结合的方法,来研究碳纳米管的缺陷形核与断裂问题。还利用有限元方法分析了内压对碳纳米管轴向屈曲载荷的影响,并与分子动力学结果进行了比较。

总之,近几年国内外对于 MWCNTs/CC 的研究已有相当的研究成果,但是对其耐久性 & 耐久性评价方法、耐久机理及劣化机理的研究还需大量细致的工作和更具创新性的研究。在碳纳米管水泥基复合材料的分散、基本力学性能等方面的研究已取得良好进展的前提下,在国内外对超高性能水泥基复合材料日渐重视的背景下,开展碳纳米管水泥基复合材料的耐久性能及其机理的相关研究是迫切而必要的。

1.2.3 碳纳米管水泥基复合材料研究发展及动态分析

综合分析国内外研究现状,目前碳纳米管水泥基复合材料的研究集中于材料的分散、制备、力学性能、电学性能等方面并初步取得了有意义的成果。今后需要重点研究的方向包括以下几个方面。

(1) 碳纳米管水泥基复合材料制备技术研究。目前国内外广泛采用的方法比较单一,一般采用超声波处理和表面活性剂相结合的方法使得碳纳米管在水性体系中分散均匀后再与水泥基体复合的方法来制备。今后需要对提高悬浮液分散性的物理、化学方法及提高其在复合材料中分布均匀性的制备方法进行深入的研究。

(2) 碳纳米管改善水泥基复合材料性能的微观机理研究。碳纳米管改善水泥基复合材料性能的机理及其在使用过程中劣化过程的机理尚不够明确和完善。虽然国内外相继有学者初步提出碳纳米管改善水泥基复合材料机理,认为在基体的缺陷部位发挥拔出与脱黏、桥联和网状填充等作用,但并没有直接的碳纳米管水泥基体微观力学试验来支持碳纳米管水泥基的界面问题,缺乏深入系统的试验研究论证,如碳纳米管在外力作用下缺陷形核、传播直至断裂的过程都没有详尽的试验研究。机理方面还需要进行大量深入细致的研究工作。

(3) 碳纳米管水泥基复合材料的耐久性能及其评价指标体系的研究。目前对碳纳米管水泥基复合材料耐久性能的研究几乎为空白,尚未建立适合于碳纳米管水泥