

文章编号:1671-8879(2019)02-0019-08

基于界面改性的碳纳米管水泥基 复合材料力学性能

何 锐, 杨 哲, 张佳丽, 陈华鑫

(长安大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710061)

摘 要:针对碳纳米管水泥基复合材料中碳纳米管与水泥基体界面结合弱的技术问题,以聚乙烯醇和聚丙烯酰胺分别作为界面桥连剂,探究桥连剂通过强化碳纳米管与水泥基体间的界面对碳纳米管水泥基复合材料力学性能的增强效果;利用阿拉伯树胶作为碳纳米管的水性分散剂,采用普通和表面带有羧基的 2 种碳纳米管制备 5 组不同碳纳米管掺量的水泥基复合材料,对其进行了不同龄期的抗压、抗折强度测试,并利用扫描电子显微镜(SEM)在断口处对碳纳米管与水泥基体界面区进行了微结构分析。结果表明:采用羧基碳纳米管并掺入桥连剂的水泥基复合材料力学强度得到最大提升,相较于配合比相同但未加入碳纳米管的基准组,加入桥连剂的羧基碳纳米管水泥基复合材料 28 d 抗折、抗压强度分别提升了 47.4%和 22.7%,仅加入羧基碳纳米管的水泥基复合材料则提高了 15.4%和 8.84%;SEM 测试发现加入桥连剂的碳纳米管水泥基复合材料破坏断口处碳纳米管与水泥基体连接处结构密实,未加入桥连剂试件断口处碳纳米管被完全拔出,说明桥连剂改善了碳纳米管与水泥基体间界面结合,使二者近似成为一个整体进行受力,增强了碳纳米管的拔出效应,水泥基体断裂时碳纳米管拔出吸收了更多的破坏能,显著改善了水泥基复合材料的宏观力学性能。

关键词:道路工程;碳纳米管;水泥基复合材料;桥连剂;力学性能

中图分类号:U414

文献标志码:A

DOI:10.19721/j.cnki.1671-8879.2019.02.003

Mechanical performance of carbon nanotubes reinforced cement composites based on interface modification

HE Rui, YANG Zhe, ZHANG Jia-li, CHEN Hua-xin

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, Shaanxi, China)

Abstract: Aiming at the technical problems of weak bonding capacity of interface between carbon nanotubes and cement substrate in carbon nanotubes reinforced cement composites. Polyvinyl alcohol and polyacrylamide were used as interfacial bridging agents to investigate the effect of bridging agents on the mechanical properties of carbon nanotube-based cement composites by strengthening the interface between the carbon nanotubes and the cement matrix, Arabic gum was used as water-based dispersant for carbon nanotubes. Five kinds of cement-based composites with different amounts of carbon nanotubes were prepared by using two kinds of carbon

收稿日期:2018-12-04

基金项目:国家自然科学基金项目(51508030);国家重点研发计划项目(2017YFB0309903);陕西省重点研发计划项目(2018SF-403);
青海省基础研究计划项目(2017-ZJ-715);中央高校基本科研业务费专项资金项目(300102318401,300102318402,300102318501)

作者简介:何 锐(1984-),男,湖北襄阳人,副教授,工学博士,E-mail:heruia@163.com.

nanotubes with common and surface carboxyl groups. Different ages compressive, flexural strength of specimens were tested. The microstructure of the interfacial region of carbon nanotubes and cement was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) at the fracture site. The results show that the mechanical strength of cement-based composites with carbon nanotubes and bridging agents is maximized. The 28-day flexural strength and compressive strength of the carboxy nanotube cement composites added with bridging agent are 47.4% and 22.7% higher than those of the same group without the addition of carbon nanotubes. The 28-day flexural strength and compressive strength of the carboxy nanotube cement composites are 15.4% and 8.84% higher than baseline group. The SEM test found that the carbon nanotubes and the cement matrix are closely connected at the fracture site of the carbon nanotubes cement-matrix composite material added with the bridging agent, while the carbon nanotubes at the fractures of the specimens without the bridging agent are completely pulled out. This shows that the bridging agent improves the bonding between the carbon nanotubes and the cement matrix, so that the two are approximately subjected to a force. The pull-out effect of carbon nanotubes is enhanced, more damage can be absorbed by the carbon nanotubes when the cement matrix is broken, and the macro-mechanical properties of the cement matrix composites are significantly improved. 2 tabs, 10 figs, 23 refs.

Key words: road engineering; carbon nanotube; cement composite; bridging agent; mechanical property

0 引言

掺入超细颗粒已成为水泥基复合材料高性能化的典型手段之一,可以使其裂缝减少、结构致密及韧性提高^[1-5]。碳纳米管作为多种性能都优异的一维纳米材料逐渐被作为增强相应于水泥基复合材料中^[6-11]。由于其憎水属性^[12],具有很强的自团聚特性,因此在水泥基材料中不易分散。刘巧玲认为与碳纳米管自身优异性能相比,其实际对水泥基复合材料的增韧效果与理论存在差距,分析原因主要是碳纳米管与水泥基体间无化学键结合,界面结合弱,受力时碳纳米管较容易拔出,使碳纳米管自身优异性能无法得到完全体现^[13]。目前,中国对碳纳米管水泥基的力学性能研究主要集中在碳纳米管的掺量、分散手段及其价表面修饰手段上。罗健林等认为多壁碳纳米管在微观尺度上的均匀分散可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)有显著的提高^[14]。刘巧玲针对碳纳米管掺量对水泥基复合材料力学性能的影响进行研究^[13]。唐倩兰等从碳纳米管掺量、分散性及表面基团对水泥基复合材料力学性能的影响进行了分析和总结^[15]。

国外对碳纳米管水泥基复合材料的研究较为深入。芬兰赫尔辛基理工大学 Nasibulina 等将多壁碳

纳米管(MWCNTs)与经改性后表面具有羟基官能团的 MWCNTs 分别掺入水泥基体进行研究,指出原始 MWCNTs 不能提高复合材料的抗压和抗折强度,掺入经羟基功能化的 MWCNTs 后复合材料的抗压强度比基准组提高近 50%^[16]。Han 等总结了前人在碳纳米管增强水泥基复合材料方面的研究成果,并认为碳纳米管(CNTs)对水泥基复合材料的增强能力不仅取决于 CNTs 的分散度、掺量和自身内在结构与性质,还取决于 CNTs 与基体之间的键合条件^[17]。Sun 等首次将桥连剂这一概念应用于碳纳米管水泥基复合材料中,将聚乙烯醇作为连接水泥基体与碳纳米管间的纽带,与未处理的碳纳米管相比,其效果略有增强,加入桥连剂的水泥基复合材料抗折强度提高了 128%^[18]。

综上,碳纳米管在水泥基复合材料中的分散与界面改性已成为影响其改性效应发挥的重要因素,并逐渐引起研究人员的关注。鉴于此,本文选用普通多壁碳纳米管、普通羧基多壁碳纳米管及 1 种分散剂和 2 种桥连剂制备出不同配比的碳纳米管增强水泥基复合材料,对其进行宏观力学性能的测试。对比不同碳纳米管作为增强相、是否加入桥连剂、不同桥连剂及碳纳米管的掺量对碳纳米管水泥基复合材料性能的影响,并结合扫描电子显微镜(SEM)技术从碳纳米管与基体界面结合的微观角度分析碳纳

米管水泥基复合材料性能存在差异的机理。

1 试验材料与方法

1.1 原材料

试验原材料为:普通硅酸盐水泥 P. O42. 5、中砂和饮用自来水。试验所用的碳纳米管包括普通多壁碳纳米管(IMC6)和普通羧基多壁碳纳米管(IMC6—CH),均由北京博宇高科新材料技术有限公司生产。IMC6—CH 为 IMC6 经过液相化学氧化方法处理的改性羧基化衍生物,IMC6 表面惰性大、缺乏活性官能团,IMC6—CH 的表面存在大量—COOH 官能团,使得羧基多壁碳纳米管更易与水泥基体及桥连剂产生化学键连接。多壁碳纳米管的物理参数如表 1 所示。选用阿拉伯树胶作为碳纳米管的水性分散剂。阿拉伯树胶可以通过其分子长链包覆作用改善多壁碳纳米管的亲水性与分散性。前人研究表明,聚乙烯醇与水泥基体有良好的化学交联^[18],且聚乙烯醇中的羟基有可能与羧基连接。聚丙烯酰胺被用来与其他纤维同时对砂浆性能进行改善,与纤维表现出了良好的配伍性^[19],所以本文选择聚乙烯醇和聚丙烯酰胺作为 2 种桥连剂。消泡剂选用磷酸三丁酯。

表 1 多壁碳纳米管物理参数

Tab. 1 Multi-walled carbon nanotubes physical parameters

产品编号	直径/nm	长度/ μm	纯度/%	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
IMC6	20~40	10~30	>95	>80

1.2 配合比设计

水灰比为 0.5、水泥与砂的质量比为 1:3 的条件下制备水泥砂浆试块,作为试验基准组。在以上基准水泥砂浆中,保持基材比例不变,分别掺入 IMC6、IMC6—CH 及不同桥连剂,每组碳纳米管取 0.04%、0.08%、0.12%、0.16%、0.20% 五个掺量(质量分数,下同),制得 4 组碳纳米管增强水泥基复合材料,编号分别为 A、B、C、D。A 组只掺入 IMC6, B 组掺入 IMC6—CH, C 组掺入 IMC6—CH 与作为桥连剂的聚乙烯醇(PVA), D 组掺入 IMC6—CH 及作为桥连剂的聚丙烯酰胺(PAM),桥连剂的掺量与碳纳米管掺量的质量比为 10:1,各组试件配合比如表 2 所示。分散剂掺量与碳纳米管掺量的质量比为 6:1。为避免消泡剂对水泥砂浆性能的影响,各组碳纳米管水泥基复合材料所掺消泡剂量(体积比)均为 0.13%。

1.3 试验方法

碳纳米管分散悬浮液制备:将称取好的材料按

表 2 配合比设计

Tab. 2 Mix design

试件编号	碳纳米管种类	碳纳米管掺量	PVA 掺量	PAM 掺量
A 组	IMC6	0.04	0	0
		0.08	0	0
		0.12	0	0
		0.16	0	0
		0.20	0	0
B 组	IMC6—CH	0.04	0	0
		0.08	0	0
		0.12	0	0
		0.16	0	0
		0.20	0	0
C 组	IMC6—CH	0.04	0.4	0
		0.08	0.8	0
		0.12	1.2	0
		0.16	1.6	0
		0.20	2.0	0
D 组	IMC6—CH	0.04	0	0.4
		0.08	0	0.8
		0.12	0	1.2
		0.16	0	1.6
		0.20	0	2.0

分散剂(阿拉伯胶)、桥连剂(聚丙烯酰胺或聚乙烯醇)和碳纳米管的顺序依次加入水中,之后加入消泡剂(磷酸三丁酯)以消除碳纳米管分散悬浮液在之后搅拌操作中可能产生的气泡,最后手动搅拌 3 min,制得碳纳米管悬浮液,如图 1 所示。另取少量 IMC6 与 IMC6—CH 粉末置于样品台,利用 SEM 进行相应的微观分析。

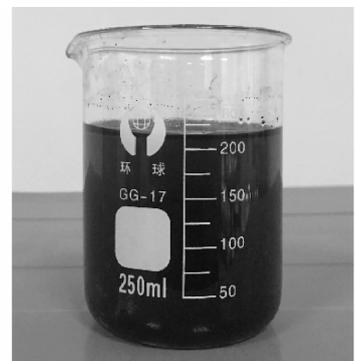


图 1 配制的碳纳米管悬浮液

Fig. 1 Prepared carbon nanotubes suspension

力学试件制备:先将水泥和砂倒入砂浆搅拌机中干拌 30 s,然后边搅拌边倒入碳纳米管悬浮液,防止碳纳米管结团,搅拌 210 s 后得到所需水泥砂浆。浇筑成型长、宽、高分别为 160、40、40 mm 试件,24 h 后脱模并在标准条件下养护至规定龄期。对试

件进行抗压强度及抗折强度测试,然后在试样断口处取样采用 SEM 观测其微结构。试件如图 2 所示。

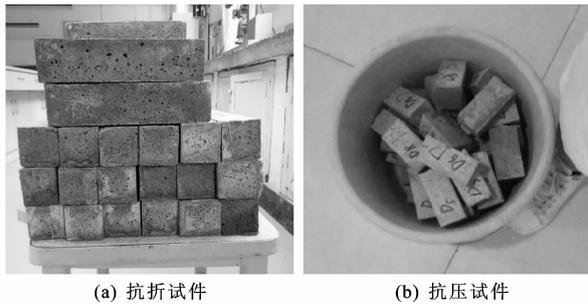


图 2 碳纳米管水泥基复合材料抗折、抗压试件

Fig. 2 Flexural and compressive specimens of carbon nanotubes cement matrix composites

2 试验结果与分析

2.1 抗折强度分析

增强相不同、桥连剂的应用以及碳纳米管的掺量对碳纳米管水泥基复合材料的抗折强度都有不同程度的影响,7、28 d 抗折强度变化规律如图 3 和图 4 所示。

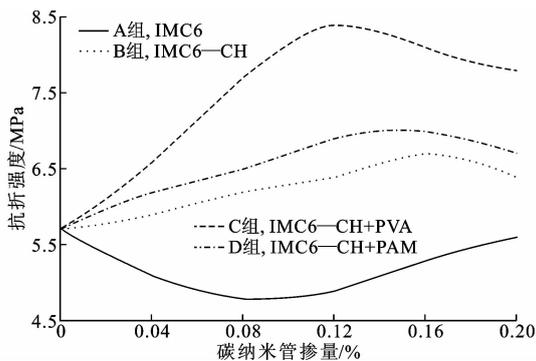


图 3 各组碳纳米管水泥基复合材料 7 d 抗折强度曲线

Fig. 3 The 7-days flexural strength curves of carbon nanotubes cement-based composites

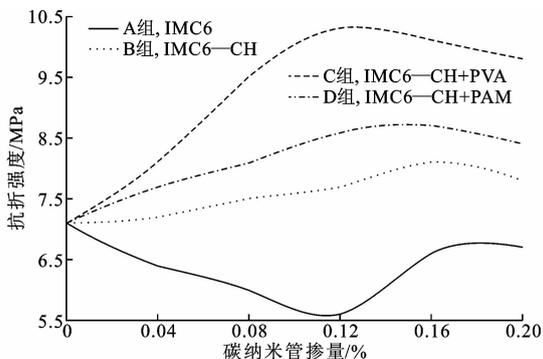


图 4 各组碳纳米管水泥基复合材料 28 d 抗折强度曲线

Fig. 4 The 28-days flexural strength curves of carbon nanotubes cement-based composites

由图 3、图 4 可见:除 A 组外,其余组碳纳米管水泥基复合材料 7、28 d 龄期抗折强度均大于基准组,且随碳纳米管掺量的增加抗折强度均表现为先上升后下降趋势,碳纳米管掺量为 0.16% 时,B 组 7、28 d 抗折强度均达到最大值,比基准组分别提高了 17.5%、15.4%;碳纳米管掺量为 0.12% 时,C、D 组抗折强度达最大值,C 组 7、28 d 抗折强度较基准组分别提高了 47.4%、45.0%,D 组分别提高了 22.8%、22.5%。4 组试件的抗折强度由大到小依次为 C 组、D 组、B 组、A 组;A 组抗折强度随碳纳米管掺量的增加呈先下降后上升趋势,在掺量为 0.08%~0.12% 间达到最小值。

A 组为掺加 IMC6 的水泥基复合材料,碳纳米管具有极高的长径比,其管间的范德华力很大,阿拉伯树胶不能使原始碳纳米管完全分散,碳纳米管之间相互缠绕结团,如同在水泥基体内引入了杂质,影响水化进程^[20],且普通多壁碳纳米管由于其化学性质不活泼,与水泥基体缺少化学结合,受到破坏时极易从水泥基体中拔出,因此 A 组抗折强度低于基准组;但是少量分散开的碳纳米管对水泥基体还存在着前期阻裂、减少微裂纹产生^[2]、空隙填充^[21]以及拔出效应^[3],当碳纳米管掺量较小时,分散的碳纳米管很少,其对水泥砂浆性能的影响不显著,随着掺量增加,分散的碳纳米管数量相对增加,逐渐可以抵消因为结团而造成的不利效应,因此 A 组抗折强度呈先下降后上升趋势。B 组为掺加 IMC6-CH 的水泥基复合材料,IMC6-CH 表面带有活性官能团,其分散性能良好^[22],经过分散剂处理后完全分散在水泥基体中,分散的碳纳米管可促进水泥颗粒的水化^[2],且存在前期阻裂、减少微裂纹产生、空隙填充以及拔出效应,但是当碳纳米管掺量过多时会产生堆聚效应,分散性变差,其强度会降低;碳纳米管与水泥基体间存在相对薄弱的界面区,碳纳米管掺量过多,会使薄弱界面区出现重叠,影响水泥基复合材料抗折性能。C、D 组分别为掺加 IMC6-CH 及桥连剂的水泥基复合材料,桥连剂可以增强碳纳米管与水泥基体的界面结合,与表面具有活性基团的碳纳米管和水泥基体都可以形成化学连接,水泥基复合材料破坏时碳纳米管不会被拔出,二者成为一个整体来受力^[17],其抗折性能显著提高。由于聚丙烯酰胺存在絮凝作用^[20],使得碳纳米管的分散性略变差,导致抗折性能受损,聚乙烯醇作为桥连剂对抗折强度的改善效果优于聚丙烯酰胺。

2.2 抗压强度分析

各组碳纳米管水泥基复合材料 7、28 d 抗压强度变化的规律如图 5、图 6 所示。

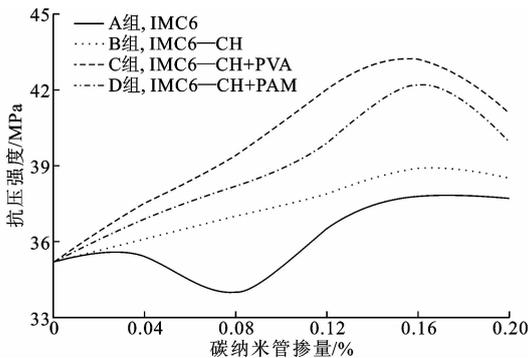


图 5 各组碳纳米管水泥基复合材料 7 d 抗压强度曲线

Fig. 5 The 7-day compressive strength curves of carbon nanotubes cement-based composites

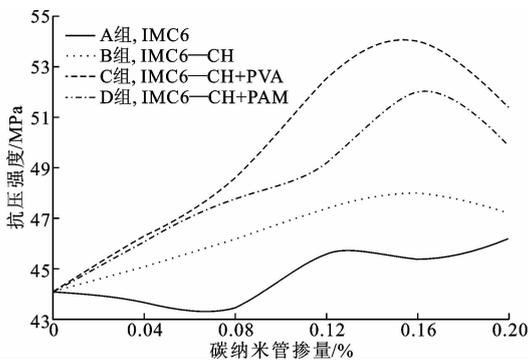


图 6 各组碳纳米管水泥基复合材料 28 d 抗压强度曲线

Fig. 6 The 28-day compressive strength curves of carbon nanotubes cement-based composites

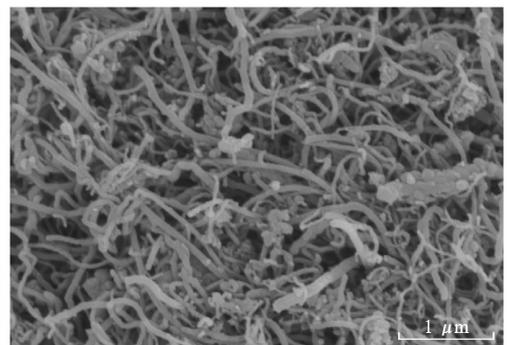
由图 5、图 6 可见:除 A 组外,其他组碳纳米管水泥基复合材料 7、28 d 龄期抗压强度均大于基准组;随碳纳米管掺量的增加,抗压强度均表现为先上升后下降趋势,且均在碳纳米管掺量为 0.16% 处到达最大值,与基准组 7、28 d 抗压强度相比,B 组分别提高了 10.5% 和 8.84%,C 组分别提高了 22.7% 和 22.4%,D 组分别提高了 19.9% 和 17.9%。A 组 7、28 d 抗压强度随着碳纳米管掺量增加总体表现为上升趋势,A 组最大 7、28 d 抗压强度比基准组分别提高了 7.3% 和 4.7%。4 组试件中抗压强度由大到小依次为 C 组、D 组、B 组、A 组。

各组试件抗压强度与抗折强度的变化趋势基本相同。A 组的变化趋势不同于其他组,其抗压强度随碳纳米管掺量的增加呈先下降后上升的趋势,原因与其抗折强度影响的机理相似。羧基碳纳米管的掺入对水泥基材料的抗压强度起积极作用,但其掺量过多时会产生堆聚效应,且碳纳米管与水泥基体

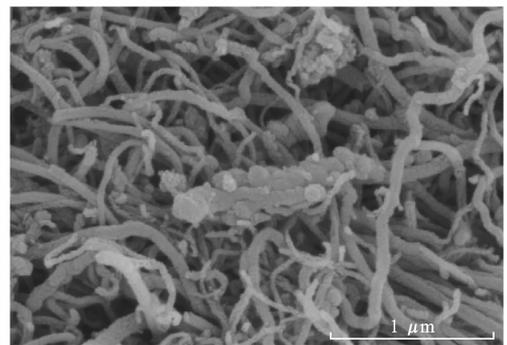
间存在相对薄弱的界面区,过多的碳纳米管掺入会使薄弱界面区出现重叠,影响水泥基复合材料的力学性能。碳纳米管对水泥基复合材料的抗压强度提升幅度低于抗折强度,其原因是由于碳纳米管的增韧效果强于微观填充效果,而且加入桥连剂改善了碳纳米管与水泥基体间的界面结合,相当于强化了碳纳米管在水泥基体的拔出效应,使得水泥基体断裂时碳纳米管拔出吸收更多的破坏能,因此碳纳米管水泥基复合材料的抗折性能改善效果优于抗压性能。聚乙烯醇不仅可以起到桥连碳纳米管与水泥基体的作用,而且其对混凝土抗压强度也有积极作用^[23]。聚丙烯酰胺能使水泥砂浆增稠,增加浆体的黏度与密实度^[19],但同时会使碳纳米管的分散性变差,分散性不佳的碳纳米管易形成应力集中,微结构劣化^[5]。因此聚乙烯醇作为桥连剂对抗压强度的改善效果优于聚丙烯酰胺。

2.3 SEM 分析

为了进一步分析不同组碳纳米管水泥基复合材料性能存在差异的机理,测得不同增强相水泥基复合材料的微观结构,如图 7~图 10 所示。



(a) 30 000倍SEM照片

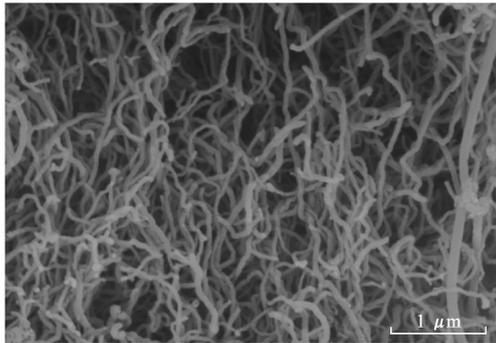


(b) 50 000倍SEM照片

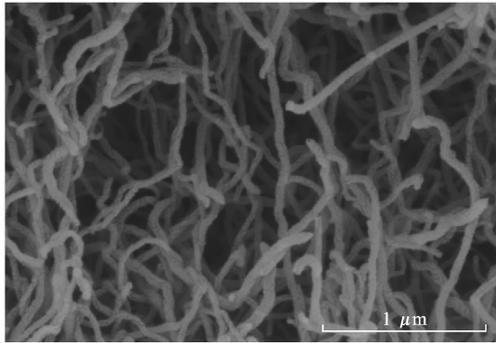
图 7 普通多壁碳纳米管微观形貌

Fig. 7 Microstructure of common multi-walled carbon nanotubes

图 7、图 8 分别为普通多壁碳纳米管与普通羧基多壁碳纳米管的扫描电镜照片。可以看出:普通多壁碳纳米管的管间结团缠绕现象十分严重,分散



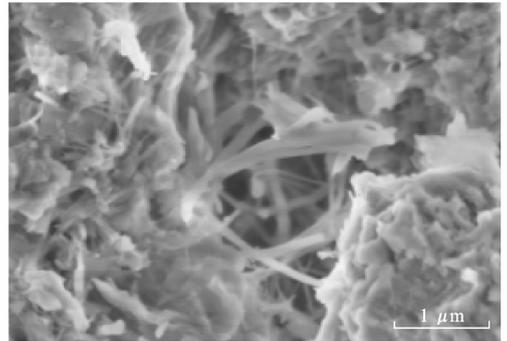
(a) 30 000倍SEM照片



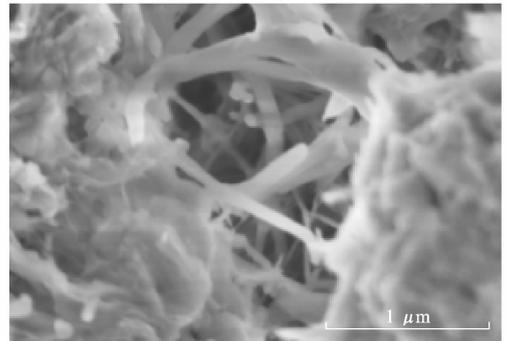
(b) 50 000倍SEM照片

图8 普通羧基多壁碳纳米管微观形貌

Fig. 8 Microstructure of common carboxylated multi-walled carbon nanotubes



(a) 30 000倍SEM照片



(b) 50 000倍SEM照片

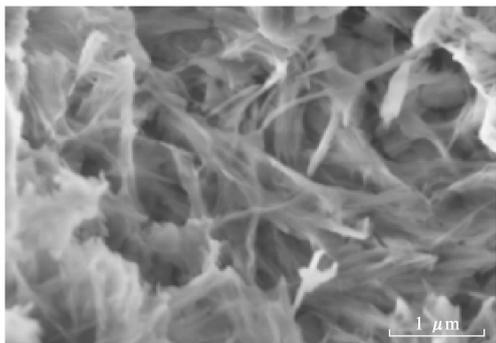
图10 掺入普通羧基多壁碳纳米管与聚乙烯醇的水泥基复合材料微观形貌

Fig. 10 Microstructure of cementitious composites doped with carboxylated multi-walled carbon nanotubes and polyvinyl alcohol

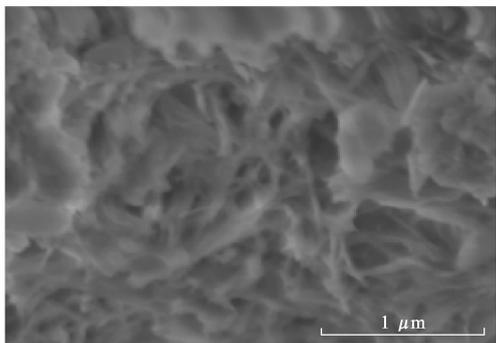
普通多壁碳纳米管由于其化学性质不活泼,长径比大,管间范德华力大,所以缠绕结团现象较为严重,经过分散剂作用也难以在水中分散;普通羧基多壁碳纳米管表面带有羧基等活性基团,这些活性基团的存在改善了碳纳米管的亲水性及分散性能,使得普通羧基多壁碳纳米管在水中更易分散。

为了进一步分析碳纳米管增强水泥基复合材料性能存在差异的机理,测得改性前后碳纳米管的水泥复合材料微结构,如图9、图10所示。

图9为掺入0.12%普通多壁碳纳米管28d龄期的水泥基复合材料的扫描电镜照片,拍摄位置为试件断裂区域。可以看出,图9(a)水泥基体中有多根碳纳米管缠绕在一起,图9(b)水泥基体中却无碳纳米管的存在。这点可以佐证上文的理论,普通碳纳米管即使在分散剂的分散作用下也无法在水泥基体中较好分散,较多碳纳米管团聚、少数分散在基体中;在断口处碳纳米管是处于完全从水泥基体中拔出的状态[图9(a)],说明碳纳米管与水泥基体界面结合弱,其作为增强相在水泥基体受力时吸收较小的破坏能,对水泥基复合材料的增韧效果差,这与文献[13]结论类似。所以,普通碳纳米管水泥基复合材料的7、28d抗折强度都较基准组低。



(a) 存在碳纳米管处SEM照片



(b) 不存在碳纳米管处SEM照片

图9 掺入普通多壁碳纳米管的水泥基复合材料微观形貌

Fig. 9 Microstructure of cement-based composites doped with common multi-walled carbon nanotubes

度差;普通羧基多壁碳纳米管几乎都以单丝状态存在,无结团现象,分散性较普通多壁碳纳米管好。

图 10 为掺入 0.12% 普通羧基多壁碳纳米管与聚乙烯醇的水泥基复合材料 28 d 龄期微结构,拍摄位置为试件某一裂缝区域。可以看到,1 根碳纳米管存在于 2 个断面之间,且其存在被拉断的断口,说明碳纳米管与水泥基体间的界面结合良好,无明显结构松散区域。可以证明,桥连剂可强化碳纳米管与水泥基体间的界面结合,即碳纳米管连接了扩展裂纹的两表面,由于桥连剂的作用形成裂纹闭合力,导致水泥砂浆基体增韧。因为改性多壁碳纳米管直径比较大,同时水泥砂浆基体是刚性的,碳纳米管的韧性强,两者间界面结合良好,近似成为一个整体进行受力,提高了其在拔出时承受的应力极限,碳纳米管的性能得到充分利用,极大的提升了碳纳米管水泥基复合材料的力学性能。

3 结 语

(1) 普通多壁碳纳米管会在水泥基复合材料中团聚缠绕,不能均匀分散于水泥砂浆中,甚至以杂质形式影响水泥基体密实性,对水泥基复合材料的力学性能积极作用较少。

(2) 表面带有羧基官能团的碳纳米管在水泥砂浆中的分散性好,可以密实水泥砂浆中的孔结构,改性碳纳米管与水泥基体间无化学连接,界面结合弱,可以在断裂时也有较小的拔出增韧效果,总体对水泥基复合材料的力学性能仍存在积极作用。

(3) 桥连剂的加入使碳纳米管水泥基复合材料的性能得到较大提升,其碳纳米管与水泥基体间存在化学结合,可改善两者间的界面结合状态,提高羧基碳纳米管在拔出时承受的应力极限,大幅提高水泥基复合材料的力学性能,且聚乙烯醇的增韧效果优于聚丙烯酰胺。

(4) 本文对桥连剂改善水泥基体与碳纳米管间界面连接的过程及机理研究稍有欠缺,下一步可用其他测试方法对不同桥连剂对界面连接的增强性能做定量分析,对水泥基复合材料桥连剂机理做更深入的研究。

参考文献:

References:

[1] 王德刚. 碳纳米管增强水泥基复合材料力学性能模拟[D]. 大连:大连理工大学,2011.
WANG De-gang. Mechanical simulation of carbon nanotube reinforced cement composites[D]. Dalian: Dalian University of Technology,2011.

[2] 韩 瑜. 碳纳米管的分散性及其水泥基复合材料力学性能[D]. 大连:大连理工大学,2013.
HAN Yu. Dispersion of carbon nanotubes and the mechanical properties of carbon nanotubes reinforced cement-based composites[D]. Dalian: Dalian University of Technology,2013.

[3] 张喜娥. 碳纳米管水泥基复合材料的力学性能和抗冻性能研究[J]. 硅酸盐通报,2015,34(9):2686-2690.
ZHANG Xi-e. Mechanical and frost resistance performance of multi-walled carbon nanotubes reinforced cement composites[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2015,34(9):2686-2690.

[4] 王宝民,张 源,韩 愈,等. 纳米碳纤维增强水泥基复合材料的探讨[J]. 材料导报,2013,27(1):144-146.
WANG Bao-min, ZHANG Yuan, HAN Yu, et al. Probe of carbon nanofibers reinforced cement-based composite [J]. Materials Review, 2013, 27(1): 144-146.

[5] 吕生华,孙 婷,刘晶晶,等. 氧化石墨烯纳米片层对水泥基复合材料的增韧效果及作用机制[J]. 复合材料学报,2014,31(3):644-652.
LU Sheng-hua, SUN Ting, LIU Jing-jing, et al. Toughening effect and mechanism of graphene oxide nanosheets on cement matrix composites [J]. Acta Materia Compositae Sinica,2014,31(3):644-652.

[6] LIU Z, TABAKMAN S, WELSHER K, et al. Carbon nanotubes in biology and medicine: In vitro and in vivo detection, imaging and drug delivery [J]. Nano Research,2009,2(2):85-120.

[7] KUZNETZOV A A, LEE S B, ZHANG M, et al. Electron field emission from transparent multiwalled carbon nanotube sheets for inverted field emission displays[J]. Carbon,2010,48(1):41-46.

[8] LAHIRI I, SEELABOYINA R, HWANG J Y, et al. Enhanced field emission from multi-walled carbon nanotubes grown on pure copper substrate[J]. Carbon,2010,48(5):1531-1538.

[9] YAN J, LIU J, FAN Z, et al. High-performance supercapacitor electrodes based on highly corrugated grapheme sheets[J]. Carbon,2012,50(6):2179-2188.

[10] JIN H, HELLER D A, KALBAKOVA M, et al. Detection of single-molecule H₂O₂ signalling from epidermal growth factor receptor using fluorescent single-walled carbon nanotubes[J]. Nature Nanotechnology,2010,5(4):302-309.

[11] KAUFFMAN D R, SORESCU D C, SCHOFIELD D P, et al. Understanding the sensor response of metal-

- decorated carbon nanotubes[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(3):958-963.
- [12] 王梦博. 碳纳米管水泥基复合材料的力学与抗渗透性研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2013.
WANG Meng-bo. Research on mechanism and impervious behaviour of cement based composites with carbon nanotube[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [13] 刘巧玲. 碳纳米管增强水泥基复合材料多尺度性能及机理研究[D]. 南京:东南大学, 2015.
LIU Qiao-ling. Multi-scale properties and mechanism of carbon nanotubes/cement nanocomposites [D]. Nanjing: Southeast University, 2015.
- [14] 罗健林, 段忠东. 碳纳米管的分散性及其增强水泥材料力学性能[J]. *建筑结构学报*, 2008, 29(增): 246-250.
LUO Jian-lin, DUAN Zhong-dong. Dispersivity of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and mechanical properties of MWCNT reinforced cement-based composite[J]. *Journal of Building Structures*, 2008, 29(S): 246-250.
- [15] 唐倩兰, 黄俊, 田国鑫. 碳纳米管分散性及其水泥基复合材料力学性能的研究进展[J]. *功能材料*, 2017, 48(6):6042-6049.
TANG Qian-lan, HUANG Jun, TIAN Guo-xin. Dispersion of carbon nanotubes and research progress on mechanical properties of carbon nanotubes cement-based composites[J]. *Journal of Functional Materials*, 2017, 48(6):6042-6049.
- [16] NASIBULINA L I, ANOSHKIN I V, NASIBULIN A G, et al. Effect of carbon nanotube aqueous dispersion quality on mechanical properties of cement composite [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2012(2012): 1-6.
- [17] HAN B G, YU X, OU J P. Multifunctional and smart carbon nanotube reinforced cement-based materials [M]//GOPALAKRISHNAN K, BIRGISSON B, TAYLOR P, et al. *Nanotechnology in Civil Infrastructure*. Berlin: Springer, 2011: 1-47.
- [18] SUN G, LIANG R, LU Z, et al. Mechanism of cement/carbon nanotube composites with enhanced mechanical properties achieved by interfacial strengthening[J]. *Construction & Building Materials*, 2016, 115: 87-92.
- [19] EKINCI OGLU O, OZKUL M H, STRUBLE L J, et al. Optimization of material characteristics of macro-defect free cement[J]. *Cement & Concrete Composites*, 2012, 34(4): 556-565.
- [20] 李永鹏, 何锐, 陈拴发, 等. 聚丙烯酰胺与羟乙基纤维素对砂浆性能的影响[J]. *武汉理工大学学报*, 2012, 34(7): 28-31.
LI Yong-peng, HE Rui, CHEN Shuan-fa, et al. Effect of polyacrylamide and hydroxyethyl cellulose ether on the performance of the cement mortar[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2012, 34(7): 28-31.
- [21] 李庚英, 王培铭. 碳纳米管-水泥基复合材料的力学性能和微观结构[J]. *硅酸盐学报*, 2005, 33(1): 105-108.
LI Geng-ying, WANG Pei-ming. Microstructure and mechanical properties of carbon nanotubes-cement matrix composites[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2005, 33(1): 105-108.
- [22] 刘帅. 碳纳米管的分散性及其水泥基复合材料耐久性性能[D]. 大连:大连理工大学, 2015.
LIU Shuai. Dispersion of carbon nanotubes and the durability of carbon nanotubes reinforced cement-based composites [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015.
- [23] 李素华. PVA纤维增强水泥基复合材料力学性能试验研究[D]. 武汉:湖北工业大学, 2011.
LI Su-hua. Experimental research on the mechanical properties of PVA fiber reinforced cementitious composite[D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2011.