

DOI:10.3963/j.issn.1671-4431.2012.05.002

碳纳米管在水泥基复合材料中的分散性研究

张姣龙¹,朱洪波²,柳 献¹,袁 勇¹

(1. 同济大学隧道及地下建筑工程系,上海 200092;2. 同济大学材料科学与工程学院,上海 201804)

摘要: 通过试验研究了碳纳米管在不同掺量、超声波分散以及表面活性剂作用下的分散性及其对水泥基复合材料力学性能的影响;采用 SEM 观测了碳纳米管改性水泥基复合材料的微观结构,讨论了影响碳纳米管在水泥基复合材料中分散性的因素;综合分析了分散性与力学性能的关系。结果表明:合理的碳纳米管掺量在超声波分散和 PVP 表面活性剂共同作用下能够显著提高碳纳米管在水泥浆体中的分散性,使水泥/碳纳米管复合材料的抗压强度提高 14%。

关键词: 碳纳米管; 分散性; 水泥基复合材料; SEM

中图分类号: TU 525

文献标识码: A

文章编号: 1671-4431(2012)05-0006-04

Research on Dispersion of Carbon Nano Tubes in Cement Based Composite

ZHANG Jiao-long¹, ZHU Hong-bo², LIU Xian¹, YUAN Yong¹

(1. Department of Tunnel and Underground Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: In this paper, the effects of different CNTs (Carbon Nano Tubes) proportion, ultrasonic and surfactant on both the dispersion of CNTs and mechanical performance of composite were studied through experiments. The images of SEM presented the microstructures of cement based composite modified with CNTs. As for the dispersion of CNTs in cement based composite, influential factors were discussed. Finally, this article analyzed the relationship between dispersion of CNTs and mechanical performance of composite. The results indicate that the dispersion of CNTs in cement paste is improved a lot with reasonable CNTs proportion, ultrasonic vibration and surfactant, making the compressive strength of cement/CNTs composite increase by 14%.

Key words: CNTs; dispersion; cement based composite; SEM

碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)可以看作是纳米尺度的增强、增韧纤维,能够在纳米尺度范围内控制混凝土初始裂缝的产生^[1-2],其具有高达几个 TPa 的弹性模量和几十个 GPa 的抗拉强度^[3-4]。CNTs 超强的力学性能和特殊的电磁性能使碳纳米管改性水泥基复合材料成为相关研究热点^[5-10]。然而,由于 CNTs 的疏水性和彼此之间的范德华引力作用,使其在水泥浆体中极易团聚,从而引起对其分散性研究的重视^[11],其分散程度成为影响增强效果和发挥电学功能的关键因素之一^[12-13]。

李庚英^[14]利用浓酸羧化剂、十二烷基苯磺酸钠(SDS)表面活性剂、KH570 SCA 偶联剂等分散剂对多壁碳纳米管(MWCNTs)进行分散处理,结果表明:不同分散剂对碳纳米管水泥基复合材料的力学性能、电学性能以及压敏性能具有完全不同的作用。Konsta-Gdoutos^[15]利用表面活性剂改性 MWCNTs,并结合超声波进行分散,使得复合材料抗弯性能增幅与其他文献^[16-17]保持一致的情况下,MWCNTs 的掺量下降了一个数量级。最近有学者采用原位生成 CNTs 的方式来解决其分散问题^[18-22],该方法以水泥或者矿物掺合料为载体,使 CNTs 直接在载体上生长,其分散效果较好,硬化浆体强度提高 2 倍,导电性提高一个数量级。但这

种分散方法工序复杂,CNTs的掺量不易控制。

通过试验分别研究 CNTs 掺量、超声波分散以及表面活性剂对于 CNTs 改性水泥基复合材料力学性能的影响,通过扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观测 CNTs 在水泥硬化基体中的分散性效果。

1 试验材料与方法

1.1 原材料

水泥(C):上海“海豹”PO 42.5 水泥。水(W):自来水。减水剂(Ad):江苏“博特”聚羧酸减水剂。CNTs:多壁碳纳米管(MWNTs),管径 8~15 nm,纯度 $\geq 90\%$,中国科学院成都有机化学有限公司生产。表面活性剂(PVP):聚乙烯吡咯烷酮,上海国药化学试剂有限公司提供。

1.2 试验方法

将减水剂、CNTs 以及分散剂放入水中,用玻璃棒轻微搅拌 20 s 后,对试样 C0.00、C0.10 及 C0.01,立即将混合液与水泥拌合;而试样 C0.01EP 和 C0.01E 的混合液则置于超声波分散水池内,在常温环境及 60 Hz 的条件下振动 20 min,之后再与水泥拌合。最后将形成的水泥浆体浇筑在 20 mm \times 20 mm \times 20 mm 的模具内,带模在标准养护环境下养护 24 h,然后拆模,再在标准养护环境养护至试验龄期,取 35 d 力学性能试验后的试样制成扫描电镜试样,在 HITACHI 生产的 S-2360N 扫描电镜下观测试样的微观结构。试验配合比见表 1。

表 1 试验配合比及分散方法

编号	W/g	C/g	Ad/g	CNTs/g	PVP/g	超声波分散		
						时间/min	温度/ $^{\circ}$ C	频率/kHz
C0.00	60	300	2.7			0	—	—
C0.10	60	300	2.7	0.3		0	—	—
C0.01	60	300	2.7	0.03		0	—	—
C0.01E	60	300	2.7	0.03		20	常温	60
C0.01EP	60	300	2.7	0.03	0.6	20	常温	60

2 试验结果与分析

2.1 强度分析

2.1.1 碳纳米管掺量

在未采取任何分散措施的情况下,CNTs 掺量分别为水泥质量 0%、0.01%以及 0.1%时对强度的影响结果如图 1 所示。从图 1 看出,低掺量 CNTs 的试样 C0.01 强度相对控制样 C0.00 有所增加,当 CNTs 掺量达到 0.1%时,复合材料的抗压强度反而有所下降,由此可见,复合材料的强度与 CNTs 的掺量之间并不存在正相关性,过多的碳纳米管可能由于团聚而不利于结构的均质性,从而对强度产生不利影响。

2.1.2 超声波分散

经超声波分散处理前后的强度测试结果如图 2 所示。

从图 2 可知,经超声波分散作用后,CNTs 改性水泥基复合材料的强度基本没有变化,这是因为碳纳米管在超声波的作用下,虽然表面能被削弱,减小了碳纳米管之间的范德华力,但是,碳纳米管作为一维线性纳米材料,有别于纳米粉体材料,经过超声波分散后,在清水介质与水泥拌合时,CNTs 的悬浮体系难以维持稳定,仍会互相缠绕,导致对抗压强度不利。

对于纳米粉体,超声波是一种很强的物理分散手段,超声波在介质传播中,由于空化作用可以产生局部的高温高压,并产生巨大的冲击力和微射流,纳米粉体在其作用下,表面能被削弱,可以有效地防止团聚达到

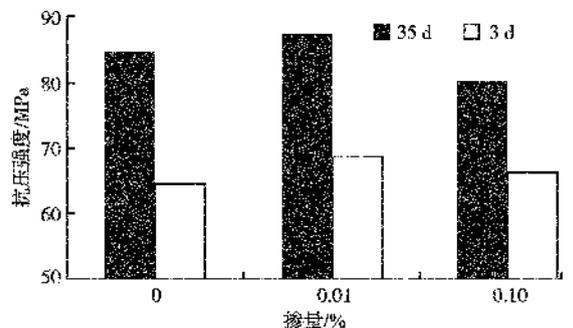


图1 CNTs掺量对强度的影响

分散的效果^[23]。可见,超声波分散可以被认为是纳米材料彼此分离的一种驱动力,现有文献中也证实了超声波对 CNTs 在水和有机介质中的分散作用^[24-25]。

2.1.3 PVP 表面活性剂

采用 PVP 表面活性剂及其超声波分散共同作用下的试样强度测试结果如图 2。

从图 2 看出,采用 PVP 表面活性剂及其超声波分散共同作用下的试样 C0.01EP 强度相对 C0.01 和 C0.01E 提高大约 15%。

很多材料能够改善粉体在液体中的分散性,其中表面活性剂是由亲油基和亲水基两部分组成的双亲分子,是重要的纳米材料表面改性材料之一。选取 PVP 为表面活性剂,首先借助超声波分散的驱动力使 CNTs 在短时间内彼此分离,然后利用表面活性剂使这样的 CNTs 悬浮体系维持稳定,然后与水泥拌合成浆体,CNTs 在水泥浆体中形成了均匀稳定的网络结构,发挥了其增强作用。

2.2 微观分析

掺有 CNTs 试样的 SEM 结果如图 3。

在做 SEM 测试时发现在孔隙中比较容易看清 CNTs 的分布情况,这与一般观察水泥晶型水化产物微观形貌的情况一致。从图 3(b) 看出,掺有 0.1% CNTs 但没有采取辅助分散措施的试样中能够看到大量的 CNTs 团聚和缠绕,而从图 3(a) 可以看出,将 CNTs 掺量降低到水泥用量的 0.01% 后,类似图 3(b) 中发生明显团聚的现象已难以看到,且在空隙中也不易观察到大量 CNTs 的形貌,在水泥的水化产物 CSH 凝胶中能够观察到较少的几根 CNTs 被水泥浆体所包裹,说明适当的 CNTs 掺量可以避免较多 CNTs 的团聚现象。

在同样 0.01% CNTs 掺量下,对比图 3(a) 与图 3(c),可以看出经过超声波分散处理的试样 C0.01E 的分散效果并不明显,仍有一定的团聚现象;同时采用超声波分散和表面活性剂 PVP 处理后,代表试样 C0.01EP 的图 3(d) 则显示出较好的分散性,CNTs 以单根的形式出现,且分散较为均匀。

2.3 综合分析

在不采取任何分散措施的情况下,由于 CNTs 本身存在着团聚性,CNTs 的掺量越高,CNTs 的团聚现象越严重。如图 3 所示,CNTs 掺量较小时(图 3(a)),CNTs 互相缠绕成束,一定程度上成束的 CNTs 依然可以发挥 CNTs 单管的增强作用,但是掺量较高时(图 3(b)),CNTs 团聚成团,使水泥硬化基体产生孔隙和缺陷。因此,CNTs 在水泥基材料中的分散性越好,其对水泥基材料的增强效果也就越明显。

在表面活性剂和超声波分散的共同作用下,从微观结构图 3(d) 和图 3(a) 的对比可知,CNTs 在水泥材料中分散均匀,而且试验结果显示 CNTs 改性水泥复合材料的强度显著提高。

综上分析,可以认为,CNTs 改性水泥基复合材料的力学性能与 CNTs 的掺量没有直接的关系,但与 CNTs 在水泥基里的分散性存在很强的相关性。Maker J^[5] 的研究最早表明 CNTs 能够起到加速水泥水化的作用,而且 CNTs 与水泥基体之间的粘结较强。也就是说,只有 CNTs 得到充分分散,使得 CNTs 在水泥浆体中形成均匀的网络结构,才能发挥其增强作用。

3 结论

a. 在 CNTs 掺量为水泥质量 0.00%~0.10% 的范围内,其掺量与复合材料强度并不成正比关系,其原

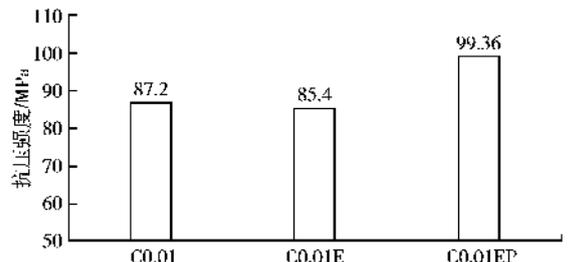


图2 超声波分散及表面活性剂对强度的影响

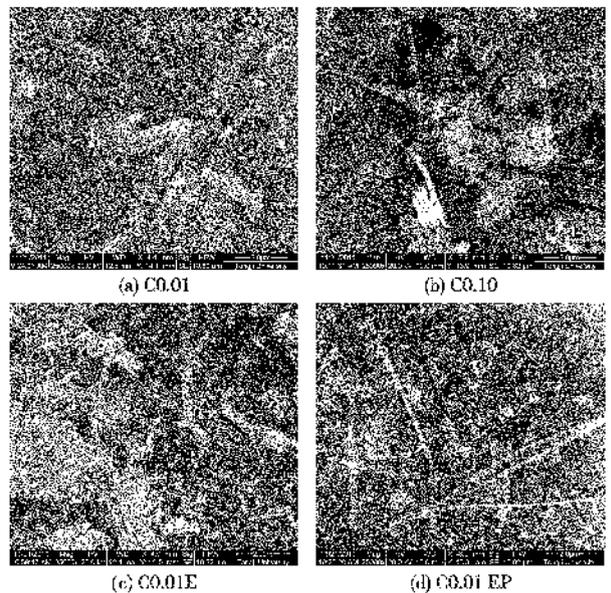


图3 CNTs改性水泥基材料的SEM图

因是过多的 CNTs 更容易引起团聚,不利于其在水泥中的分散,使水泥硬化体的微结构受到损失。

b. 在未采用化学分散剂条件下,单独采用超声波分散对改善 CNTs 在水泥浆中的分散作用不明显。

c. 采用表面活性剂 PVP 并在超声波分散条件下处理含 CNTs 的水溶液,有利于改善 CNTs 在水泥浆中的分散性,对水泥基复合材料具有明显的增强作用。

参考文献

- [1] Konsta-Gdoutos M S, Metaxa Z S, Shah S P. Multi-scale Mechanical and Fracture Characteristics and Early-age Strain Capacity of High Performance Carbon Nanotube/Cement Nanocomposites[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2010, 32(2):110-115.
- [2] Shah S P, Konsta-Gdoutos M S, Mondal P. Nanoscale Modification of Cementitious Materials [C]//*Nanotechnology in Construction 3:Proceedings of the NICOM3(3rd International Symposium on Nanotechnology in Construction)*. Prague; Springer, 2009:125-130.
- [3] Salvetat J P, Bonard J M, Thomson N M, et al. Mechanical Properties of Carbon Nanotubes[J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 1999, 69:255-260.
- [4] Srivastava D, Wei C Y, Cho K. Nanomechanics of Carbon Nanotubes and Composites[J]. *Applied Mechanics Reviews*, 2003, 56:215-230.
- [5] Makar J, Margeson J, Luh J. Carbon Nanotube/Cement Composites-early Results and Potential Applications[C]//*Proceedings of 3rd International Conference on Constructionmaterials;Performance, Innovations and Structural Implications*. Vancouver:[s. n.], 2005:1-10.
- [6] 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.
- [7] Gong H Y, Zhang Y J, Quan J, et al. Preparation and Properties of Cement Based Piezoelectric Composites Modified by CNTs[J]. *Current Applied Physics*, 2011, 11:653-656.
- [8] Yu X, Kwon E. A Carbon Nanotube/Cement Composite with Piezoresistive Properties[J]. *Smart Material and Structures*, 2009, 18:055010.
- [9] Han B G, Yu X, Qu J P. Effect of Water Content on the Piezoresistivity of MWNT/Cement Composites[J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45:3714-3719.
- [10] Han B G, Yu X, Kwon E. A Self-sensing Carbon Nanotube/Cement Composite for Traffic Monitoring[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20:445501.
- [11] Sanchez F, Sobolev K. Nanotechnology in Concrete—A Review[J]. *Construction and Building Materials*, 2010, 24: 2060-2071.
- [12] Groert N. Carbon Nanotubes Becoming Clean[J]. *Materials Today*, 2007, 10(1-2):28-35.
- [13] Xie X L, Mai Y W, Zhou X P. Dispersion and Alignment of Carbon Nanotubes in Polymer Matrix;A Review[J]. *Materials Science and Engineering;R*, 2005, 49(4):89-112.
- [14] 李庚英. 碳纳米管水泥基材料力学性能及机敏性能[D]. 上海:同济大学,2006.
- [15] Konsta-Gdoutos M S, Metaxa Z S, Shah S P. Highly Dispersed Carbon Nanotube Reinforced Cement Based Materials [J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40:1052-1059.
- [16] Li G Y, Wang P M, Zhao X H. Mechanical Behavior and Microstructure of Cement Composites Incorporating Surface-treated Multi-walled Carbon Nautubes[J]. *Carbon*, 2005, 43(6):1239-1245.
- [17] Cwirzen A, Habermehl-cwirzen K, Penttala V. Surface Decoration of Carbon Nanotubes and Mechanical Properties of Cement/Carbon Nanotube Composites[J]. *Advances in Cement Research*, 2008, 20(2):65-73.
- [18] Cwirzen A, Habermehl-cwirzen K, Nasibulina L I, et al. CHH Cement Composite[C]//*Nanotechnology in Construction 3:Proceedings of the NICOM3(3rd International Symposium on Nanotechnology in Construction)*. Prague; Springer, 2009:181-185.
- [19] Ludvig P, Calixto J M, Ladeira L O, et al. Using Converter Dust to Produce Low Cost Cementitious Composites by in Situ Carbon Nanotube and Nanofiber Synthesis[J]. *Materials*, 2011(4):575-584.
- [20] Mudimela P R, Nasibulina L I, Nasibulin A G, et al. Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers on Silica and Cement Matrix Materials[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2009, 2009:1-4.
- [21] Nasibulin A G, Shandakov S D, Nasibulina L I, et al. A Novel Cement-based Hybrid Material[J]. *New Journal of Physics*, 2009, 11:1-11.