

文章编号:1671-6833(2009)01-0087-05

巴基管分散性对其复合水泥基材料 I-V 特性的影响

罗健林, 段忠东

(哈尔滨工业大学 土木工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要:研究了聚丙烯酸(PAA)或/与壬基酚聚氧乙烯醚(10)(Tx100)对不同多壁巴基管(MWNT)掺量的分散效果,然后制备了5组MWNT增强水泥基复合材料(MWNT/CMs)。用四电极法测试了MWNT/CMs的I-V特性,并对3组MWNT/CMs中的MWNT分散形貌进行了SEM观察。结果表明:PAA作用难获得MWNT良好分散,尤其MWNT掺量较大时,SEM显示其在基体中多为团聚缠绕状,分布均匀性差;相应MWNT/CM的电阻率(ρ)值均较高,I-V特性的非线性也较明显。PAA与Tx100($\Phi(\text{PAA}):\Phi(\text{Tx100})=2$)共同作用能良好分散较高掺量的MWNT,SEM显示多数MWNT在基体中有较好的相容分布性;NP4组MWNT/CM的 ρ 均只有 $12.7\ \Omega\cdot\text{m}$ 左右(ρ_{max} 也只有 $14.8\ \Omega\cdot\text{m}$),而相同MWNT掺量的NP4组MWNT/CM的 ρ 却为 $429.8\ \Omega\cdot\text{m}$, ρ_{max} 达 $1\ 170.1\ \Omega\cdot\text{m}$ 。

关键词:巴基管;分散性;水泥基复合材料;伏安特性;显微结构

中图分类号: TQ 528;TB 34

文献标识码: A

0 引言

硬化后的水泥基材料是一种包括固、液、气态组分的复杂多孔体,其水化产物中微细的毛细孔及凝胶孔内部常含有诸多孔隙水,使得材料的传导性能与化学电解质相似,在水泥基试件两端加上直流电压会产生一定的极化效应。因此为改善其极化效应,常在基体中引入一些导电纤维或微细粉末,如碳纤维、钢纤维、炭黑、镍粉等,这样不仅可以从导电机理上削弱相应的复合材料的极化效应,且能使其具有一定的压敏功能效应^[1-3],进而应用于大型建筑结构健康监测系统中。

巴基管(CNTs)是一种具有独特管状结构的一维量子材料,由石墨碳原子层卷曲而成,管直径一般为几纳米到几十纳米,管壁厚度仅为几纳米,其长度是直径的几百至几千倍,可达数微米^[4]。CNTs在力学、热学、电磁学等方面拥有诸多优良性能,其导电性质能随直径和螺旋角的不同有明显变化^[5]。因此,无论在物理、化学还是在材料科学领域都将有重大发展前景。

在土木工程领域,就有学者将终极纤维材料CNTs引入水泥基体中,以尝试改善水泥基体的诸

如强度、韧性、导电等性能,而且两种材料性能之间的交叉耦合能使相应的复合材料具有许多新型功能,如压敏效应、抗静电、微波吸收或电磁屏蔽等^[6-9]。CNTs极易发生缠绕聚束、团聚,许多学者在引入各基体材料前都尝试先对CNTs进行各种表面化学活性剂(SAA)修饰,以改善自团聚CNTs的分散性以及CNTs与基体相容性^[7-10]。

作者采用聚丙烯酸(PAA)或/与壬基酚聚氧乙烯醚(10)(曲拉通x100,简称Tx100)对不同多壁CNTs(MWNT)掺量的分散效果进行观察;然后按照相同比例搅拌成型5组巴基管增强水泥基复合材料(MWNT/CMs),采用四电极法测试MWNT/CMs的I-V特性;并采用SEM对MWNT在基体中的分散效果进行了SEM观察。这些成果将有利于进一步探讨MWNT/CM压阻性能的测试与研究,进而发展MWNT/CM作为一种新型应力自感知传感元件。

1 实验部分

1.1 原材料及仪器

水泥:天鹅牌P.O. 42.5R水泥,哈尔滨水泥厂生产;水泥减水剂:聚羧酸接枝嵌段共聚醚

收稿日期:2008-09-15;修订日期:2008-10-30

基金项目:教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-04-0323)

作者简介:罗健林(1979-),男,江西九江人,哈尔滨工业大学博士生,主要研究方向:复合水泥基材料,E-mail:

lawjanelin@hit.edu.cn

(MPEG-550), 固体质量分数为 35%, 无色液体, 同时兼有消泡作用, 黑龙江省水利科学研究院提供. 实验用水: 去离子水(DIW); 均无粗、细集料. MWNT: 深圳纳米港有限公司(NTP)生产, 其基本物理指标见表 1. MWNT 的分散剂: 阴离子型 SAA

聚丙烯酸(PAA), 浅黄色黏稠液体, 化学纯, 天津古龙化学试剂厂生产; 非离子型 SAA 曲拉通 x-100(Tx100), 黏稠液体, 分析纯, 国药集团上海试剂厂生产.

表 1 MWNT 物理性能指标
Tab.1 The physical properties index of MWNT

制备方法	外直径 /nm	长度 /μm	质量纯度 /%	无定型碳及灰 /%	电导率 /($\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$)	比表面积 /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	密度 /($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
CVD	20~40	5~15	≥ 90	≤ 3	$10^2 \sim 10^{-4}$	40~300	1.60

实验过程中所用的仪器包括: KQ2200B 型超声处理器(江苏昆山超声仪器有限公司生产), HJ-5 型多功能磁力搅拌器(江苏金坛荣华仪器制造有限公司生产). 精度 0.01 g 的电子秤(沈阳龙腾电子有限公司生产). 水泥净浆搅拌机及胶砂振实台(无锡建仪仪器机械有限公司生产). Fluke 8842A 型数显万用表; WYJ 型可调直流稳压电源(上海稳凯电源设备有限公司生产). JOEL1200-Ex 型透射电子显微镜(TEM, 日本 JOEL 电子公司生产); S-4700 型扫描电子显微

镜(SEM, 日本 Hatchi 公司生产).

1.2 MWNT 分散液及 MWNT/CM 试件的制备

MWNT 分散悬浮液制备过程如下: 室温下, 分别将 0.05 g、0.1 g、0.2 g 及 0.5 g MWNT 加入溶有 2.0 mL PAA 的 40 mL DIW 中(编号分别为 N1、N2、N3 及 N4); 作为对比, 再将 0.5 g MWNT 加入溶有 2.0 mL PAA 及 1.0 mL Tx100 的 40 mL DIW 项目中(编号为 NT4), 进行磁力搅拌 10 min、超声处理 10 min; 之后静置观察 MWNT 在 5 种不同 SAA 液中的分散稳定情况, 结果见表 2 所示.

表 2 五种 SAA 溶液中 MWNT 的分散效果
Tab.2 The dispersion effect of MWNT in five SAA solutions

项目编号	MWNT 分散液的黑度及稳定情况
N1	经磁力超声处理后悬浮液黑度均匀, 5 d 后悬浮液黑度仍均匀、稳定.
N2	悬浮液在 4 d 后变得不太均匀, 有少量 MWNT 沉降至杯底.
N3	悬浮液表面有少量泡沫, 黑度在 2 d 后变得不均匀, 有少量 MWNT 团聚、沉降.
N4	表面有许多泡沫, 悬浮液 24 h 后开始分层, 黑度变得不均匀, 有许多 MWNT 团聚、沉降.
NT4	表面有些许泡沫, 悬浮液黑度均匀, 5 d 后悬浮液黑度继续保持均匀、稳定.

相应的 MWNT/CM 试件制备过程如下: 对静置 5 d 后的 5 种 MWNT 分散液分别进行 10 min 的超声处理, 再加入 MPEG-550 0.8 mL, 水泥(掺量为 DIW 质量的 2.5 倍, 相应水灰比 W/C 为 0.40, MWNT 相对与水泥掺量分别为: 0.05%、0.1%、0.2%、0.5% 及 0.5%), 机械搅匀; 将混合均匀的浆料注入预埋两对平行铜网电极的 5 cm \times 4 cm \times 3 cm 试模中振实成型^[2], 一组 3 个, 标准养护 28 d 龄期后得到相应组号分别为 NP1、NP2、NP3、NP4 及 NPT4 的 MWNT/CM 试件. 实验前, 将 MWNT/CMs 试件移至设置温度为 $(46 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘 24 h.

1.3 测试方法

通过内对电极并联一电压表, 外对电极串联一电流表的四电极法测定 MWNT/CM 试件的直流电压(U)、电流(I), 根据公式(1)获得 MWNT/

CM 的体积电阻率(ρ)值, 相应 5 组 MWNT/CM 试件的 $\rho-U$ 关系见图 1 所示.

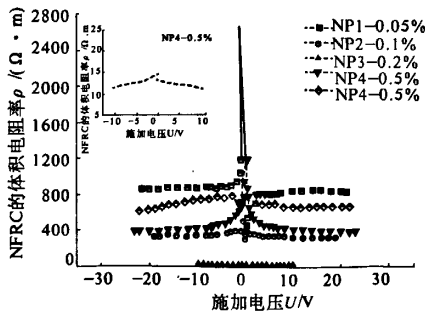


图 1 5 组 MWNT/CM 试件的 $\rho-U$ 图
Fig.1 The $\rho-U$ relationships of five groups MWNT/CM

$$\rho = \frac{U \cdot S}{I \cdot L} \quad (1)$$

式中: ρ 为体积电阻率, $\Omega \cdot \text{m}$; U 为端口电压值; V 、 I 为端口电流值, mA ; S 为电极面积, cm^2 , 这里为 $2 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$; L 为测端口电压电极间距, cm , 这里为 2 cm 。

对测试完 I-V 特性的 NP1、NP4 及 NPT4 组试件分别进行取样, 切割成 1 cm^3 见方小块, 用无水乙醇中止水化。对试样观察表面进行喷金处理, 相应显微结构观察结果分别见图 3、图 4、图 5 所示。

2 实验结果与讨论

2.1 MWNT 的分散效果

图 2 是 TEM 观察到 MWNT 的显微形貌。图 2 显示大多数 MWNT 都呈严重缠绕状, 很难分散。

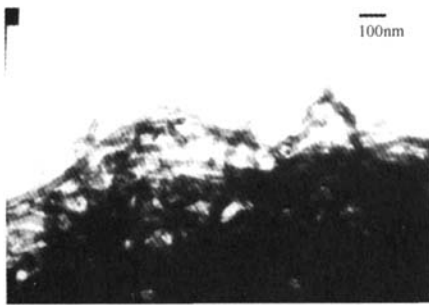


图 2 巴基管的显微形貌 (中空弯曲, 缠绕状)

Fig. 2 TEM image of MWNT with hollow, curved and local tangled state

从表 2 可以看出, 4 种 MWNT 掺量在相同浓度 PAA 分散液中的分散效果存在较大差异: 在 MWNT 掺量较低时, 分散效果较好, 在 5 d 后悬浮液还能保持黑度均匀、稳定, 而当 MWNT 掺量超过 0.1 g 时, PAA 分散液对 MWNT 分散效果就变差。但掺量为 0.5 g 的 MWNT 在阴离子 PAA 及非离子 Tx100 以体积比 2:1 混合液中分散效果仍很好, 在 5 d 后悬浮液还能保持黑度均匀、稳定。显然, 单独 PAA 很难使具有强亲油性表面及超高的表面自由能的 MWNT 在水性体系中良好分散; 而阴、非离子 SAA 组合的混合分散液 ($\Phi(\text{PAA}) : \Phi(\text{Tx100}) = 2$) 中 MWNT 呈良好分散, 这是由于 PAA 的羧酸根离子在水性溶液中能发生电离, 形成一定的静电排斥效应, Tx100 的聚氧乙烯醚键能与水中的羟基以氢键形式结合, 形成一定的空间位阻效应^[11], 同时 PAA 与 Tx100 相容性好, 较长链的亲油基可共同吸附在 MWNT 表面, 形成较厚

的扩散层, 进一步将 MWNT 相互排斥分散开来。

2.2 MWNT/CM 的 I-V 特性

图 1 是 NP1 - NP4 及 NPT4 五组 MWNT/CM 试件电阻率 - 电压 ($\rho - U$) 关系图。

单独使用 PAA 时, MWNT 掺量从 0.05% 变到 0.1% 时, MWNT/CM 试件的 ρ 均降低很多, 其值可迅速从 $850 \Omega \cdot \text{m}$ 降至 $330 \Omega \cdot \text{m}$ 左右, 这可能是由于低掺量的导电 MWNT 能通过 PAA 较好地分散于水泥基体中, 并随着掺量增加相互搭接的机会增多, 势垒宽度减小, MWNT 的场发射效应得到加强, 从而 MWNT/CM 传导性能得到提高^[3]; 但随着 MWNT 掺量的继续升高, ρ 却又有升高趋势, 且在 0 V 附近的非线性效应也显著增加, NP3 组 MWNT/CM 的 ρ_{max} 达 $2523.1 \Omega \cdot \text{m}$, 比相应正常值 (约 $667.4 \Omega \cdot \text{m}$) 高出 3.78 倍, 主要是此时 MWNT 分散性降低, 在基体中的分布性差, MWNT/CM 的介电极化性增强^[12]; 而随着 MWNT 掺量的进一步升高, ρ 又开始有下降的趋势, 在 0 V 附近的非线性效应也缓和下来, 显然此时 MWNT 分散性仍然不好, 但相互团聚的 MWNT 可能在更大尺寸层面上达到一定的分布、搭接, 使得导电通路又开始一定的增加, 从而使得 NP4 组 MWNT/CM 的 ρ 下降。

同时使用 PAA 及 Tx100 时, NPT4 组 MWNT/CM 的 ρ 均只有 $12.7 \Omega \cdot \text{m}$ 左右 (最大值也只有 $14.8 \Omega \cdot \text{m}$), 相比于相同 MWNT 掺量的 NP4 组的约 $429.8 \Omega \cdot \text{m}$ (最大值 $1170.1 \Omega \cdot \text{m}$), 电阻率低 1 个数量级 (相应的 ρ_{max} 更是低 2 个数量级), 显然, 此时 MWNT 在基体中具有较好的分布网络, 众多的导电网络及相互搭接机会使 NPT4 组 MWNT/CM 拥有很好的传导性及稳定性。这将有开展后续的压敏性能及制作功能器件研究。

2.3 MWNT/CM 显微结构分析

图 3、4 及 5 分别是 MWNT 掺量为 0.05% 、 0.5% 时 NP1、NP4、NPT4 组 MWNT/CM 试样的 SEM 图。

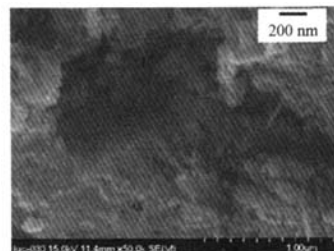


图 3 NP1 组试样的 SEM 图 (1 - "MWNT")

Fig. 3 SEM image of NP1 group sample

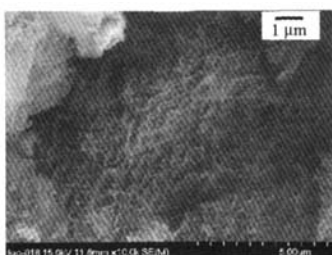


图4 NP4组试样的SEM图(1-“MWNT”)

Fig.4 SEM image of NP4 group sample

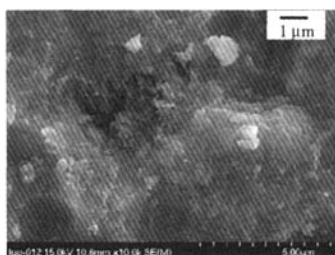


图5 NPT4组试样的SEM图

Fig.5 SEM image of NPT4 group sample(1-“MWNT”)

从图3不难看出,经过PAA分散作用,少量的MWNT在基体中具有较好的分布性,但相互搭接机会较少,未形成导电网络,且与基体结合效果不佳,相应NP1组的MWNT/CM的 ρ 值一直较高。而图4中的MWNT发生了严重局部团聚,其分散性不好,而水泥水化产物多为疏松状,对基体强度有一定的损害作用;即使考虑相互团聚的MWNT可能在更大尺寸层面上达到一定的分布甚至相互搭接的可能性,但NP4组的MWNT/CM的 ρ 值仍然较高,且0V附近的非线性也较明显。

图5为PAA及Tx100双重分散作用后形成的NPT4组MWNT/CM试样的显微结构图:虽然MWNT也发生了一定程度的局部团聚,但大部分还是相互独立分散,在基体中的分布性较好,且MWNT外表面常裹有一层水泥水化产物,与基体结合紧密,整体相容性好^[13],从而NPT4组MWNT/CM的 ρ 值均很低,0V附近的非线性也显著减弱,拥有较好而持稳的宏观导电性能。

3 结束语

(1)在水性体系中,单独PAA难获得MWNT良好分散,尤其是MWNT掺量较大时;PAA及非离子Tx100以 $\Phi(\text{PAA}) : \Phi(\text{Tx100}) = 2$ 比例组合能使高掺量的MWNT悬浮液黑度持续保持均匀稳定,这归功于它们良好的相容性及共同产生静电排斥及空间位阻作用。

(2)仅PAA作用,掺量较高时,MWNT的分散性差,在MWNT/CM中亦多为局部团聚状,分布均匀性差,MWNT/CM的 ρ 值均较高,I-V特性的非线性也较明显。而有PAA与Tx100共同作用,掺量较高时,MWNT的分散性仍较好,NPT4组MWNT/CM的 ρ 只有 $12.7 \Omega \cdot \text{m}$ ($\rho_{\max} = 14.8 \Omega \cdot \text{m}$),说明拥有很好的传导性及线性I-V特性。

(3)SEM结也显示仅有PAA时,MWNT分布性能较差,掺量高时还发生局部团聚,相应的基体质地疏松;有PAA与Tx100时,多数MWNT在基体中有较好相容分布性。

(4)微观观察、肉眼观察及宏观伏安性能的结果具有较好的一致性。

参考文献:

- [1] CHUNG D D L. Cement reinforced with short carbon fiber: a multifunctional materials[J]. Composites Part B, 2000, 31: 511-526.
- [2] HAN B G, OU J P. Embedded piezoresistive cement-based stress/strain sensor[J]. Sens Actuators A, 2007, 138: 294-298.
- [3] LI H, XIAO H G, OU J P. Electrical property of cement-based composites filled with carbon black under long-term wet and loading condition[J]. Compos Sci Technol, 2008, 68: 2114-2119.
- [4] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56-58.
- [5] THOSTENSON E T, REN Z, CHOU T W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review[J]. Compos Sci Technol, 2001, 61: 1899-1912.
- [6] LI G Y, WANG P M, ZHAO X H. Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites[J]. Cem Concr Compos, 2007, 29: 377-382.
- [7] IBARRA S Y, CAITERO J J, ERKIZIA E, et al. Atomic force microscopy and nanoindentation of cement pastes with nanotube dispersions[J]. Phys Stat Sol A, 2006, 203: 1076-1081.
- [8] 罗健林, 段忠东. 表面活性剂对碳纳米管在水性体系中分散效果的影响[J]. 精细化工, 2008, 25(8): 61-66.
- [9] DUAN Z D, LUO J L. Effect of multi-walled carbon nanotubes on the vibration-reduction behavior of cement[A]. Du SY. International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering[C]. Harbin: Proc. of SPIE (Vol. 64230R), 2007. 1-6.

- [10] ASIF R, MARK D D, LIA I, et al. Improving dispersion of single-walled carbon nanotubes in a polymer matrix using specific interactions[J]. Chem Mater, 2006, 18: 3513-3522.
- [11] NING J W, ZHANG J J, PAN Y B, et al. Surfactants assisted processing of carbon nanotube-reinforced SiO₂ matrix composites[J]. Ceram Int, 2004, 30: 63-67.
- [12] 郑立霞, 宋显辉, 李卓球. 碳纤维增强水泥压敏效应 AC 测试方法探讨[J]. 华中科技大学学报(城市科学版), 2005, 22: 27-29.
- [13] RAMACHANDRAN V S, BEAUDOIN J J. Handbook of analytical techniques in concrete science and technology[M]. Vol. 7, Park Ridge NJ: Noyes & William Andrew, 2000. 236-242.

Dispersiveness Effect of Multi-walled Carbon Nanotube (MWNT) on the I-V Characteristic of MWNT Reinforced Cement Material

LUO Jian-lin, DUAN Zhong-dong

(School of Civil Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The dispersion impacts of Polyacrylic acid (PAA) or/and Triton x100 (Tx100) on different concentrations of multi-walled carbon nanotube (MWNT) were investigated by naked observation, hereafter five groups MWNT reinforced cement materials (MWNT/CMs) were mix cast. The I-V characteristics of MWNT/CMs were investigated by four-electrode technique, and then the dispersiveness effects of MWNT amongst three groups MWNT/CMs were observed by SEM. Results show that it is hard to achieve good dispersion of MWNT with single PAA dispersion, esp. when MWNT with high concentration. MWNT with tangled and aggregated has bad distribution within the correspondent MWNT/CM, and there exist high resistivities (ρ) and the marked nonlinearity of the I-V characteristic. But, the blackness homogeneity of MWNT dispersed solution with high concentration could still retain above 5 d with PAA & Tx100 ($\Phi(\text{PAA}) : \Phi(\text{Tx100}) = 2$) surfactants, microstructure reveals that most of MWNT has good distribution and compatible within matrix, and the ρ of NPT4 group MWNT/CM is only around $12.7 \Omega \cdot \text{m}$ (the maximum is only $14.8 \Omega \cdot \text{m}$), as comparison, the ρ of NPT4 group MWNT/CM with the same MWNT loading is $429.8 \Omega \cdot \text{m}$, and the maximum arrives to $1170.1 \Omega \cdot \text{m}$, respectively.

Key words: carbon nanotube; dispersiveness; cement-based material; ampere-volt characteristic; SEM