第 48 卷第 10 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 10
2020 年 10 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　October，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200261

碳纳米管/聚乙烯醇对混凝土力学和干缩性能的影响

王中坤[1]，范　杰[2]，李庚英[1]

(1. 华南农业大学水利与土木工程学院，广州 510642；2. 贵州理工学院土木工程学院，贵阳 550003)

摘　要：利用胶体稳定性和界面化学作用力制得了均匀分散的碳纳米管(CNTs)/聚乙烯醇(PVA)纳米胶体乳液。研究了CNTs/PVA 纳米胶体乳液对混凝土的力学性能、干缩性能及微观结构的影响，探讨了 CNTs/PVA 的改善机理。结果表明：相对普通混凝土，掺杂 0.3% (质量分数，下同)CNT 和 1.0% PVA 的混凝土的 28 d 抗压、抗折强度分别提高了 15%和 10%；掺杂 0.5%CNT 和 1.0% PVA 的混凝土的 7、28、180 d 和 360 d 干缩率分别降低了 76%、34%、22%和 21%。CNTs/PVA 可在混凝土中形成互穿网络，具有长纤维效应和微细环箍效应，少量的 CNTs/PVA 能提高混凝土的极限抗拉和抗折强度，降低干缩性能。

关键词：混凝土；碳纳米管；聚乙烯醇；力学性能；干缩性能
中图分类号：TU 528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)10–1653–06
网络出版时间：2020–07–27



Influences of Carbon Nanotubes and Polyvinyl Alcohol Nano-Composites on Mechanical Properties and Dry Shrinkage of Concrete

WANG Zhongkun[1], *FAN Jie*[2], *LI Gengying*[1]
(1. College of Water Conservancy and Civil Engineering, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;
2. College of Civil Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China)

Abstract: Well-dispersive carbon nanotubes (CNTs)/polyvinyl alcohol (PVA) nano-colloidal emulsions were prepared based on the colloidal stability and interfacial chemistry. The effect of CNTs/PVA nano-colloidal emulsion on the mechanical properties, dry shrinkage and morphology of concrete was investigated. The results show that the 28 d compressive strength and flexural strength of concrete incorporating 0.3% (in mass fraction, the same below) CNTs and 1.0% PVA are increased by 10% and 15%, respectively, and the dry shrinkage rate of concrete containing 0.5% CNTs and 1.0% PVA after 7, 28, 180 d and 360 d curing is reduced by 76%, 34%, 22% and 21%, respectively, compared to the reference concrete. The effect of CNT-OH/PVA latex on the mechanical properties and dry shrinkage rate of concrete is attributed to the formation of CNTs/PVA interpenetrating networks in concrete, which prevents the concrete crack and refines the microstructure.

Keywords: concrete; carbon nanotubes; polyvinyl alcohol; mechanical properties; dry shrinkage

水泥混凝土是一种典型的亲水性材料，存在大量的微细孔洞和裂缝，内部的水分会随着环境湿度的变化而变化，引起混凝土干缩变形甚至开裂。裂缝的存在将提高混凝土碳化、冻融破坏和钢筋腐蚀的风险，降低结构和建筑物的安全性、可靠性和使用寿命。混凝土的干缩性主要与水泥石 C–S–H 物理吸附水以及毛细孔吸附水的迁移量和迁移速率有关。通常混凝土中孔洞和裂缝越多，则吸附水的迁移量和迁移速率就越大。由于纤维能抑制裂缝的形成，因此可以降低混凝土的干缩性[1]，并且弹性

收稿日期：2020–04–13。　修订日期：2020–05–19。
基金项目：国家自然科学基金资助项目(51878299，51378303)；广东省普通高校重点专项(2019KZDZX2001)。
第一作者：王中坤(1989—)，男，博士研究生。
通信作者：李庚英(1970—)，女，博士，教授。

Received date: 2020–04–13.　**Revised date:** 2020–05–19.
First author: WANG Zhongkun (1989–), male, Doctoral candidate.
E-mail: 1102743627@qq.com
Correspondent author: LI Gengying (1970–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: ligengying@scau.edu.cn

模量越高、纤维与水泥石界面黏结越好，则抑制效果越显著[2–3]。

碳纳米管无论是弹性模量、强度还是韧性，都远远优于任何纤维。碳纳米管还具有优良的填孔作用，能显著减少混凝土的孔隙率，改善孔结构，降低混凝土的吸水性[4]。更重要的是，碳纳米管还具有非常高的纵横比，极少量碳纳米管有望显著提高混凝土的各项性能[5]。但是，碳纳米管的比表面积大、表面能高，相互交缠、分散困难[6–9]，并且碳纳米管/水泥基材料协同能力弱，增强效果不明显[6,8–10]。研究表明：对质量轻、尺度小的碳纳米管而言，只有分布在质量较轻、性能均匀的材料中才能充分发挥其优势[11]。

聚乙烯醇(PVA)具有质量轻、均匀性好、造价低、与碳纳米管(CNTs)相容性好等优点。已有研究表明：CNTs 能均匀分布在 PVA 胶体中，显著提高 PVA 薄膜的物理力学性能[12]。Coleman 等[13]采用溶剂蒸发法合成了 CNTs/PVA 纳米薄膜，当 CNTs 的掺量为 0.06% (体积分数)时，PVA 薄膜的抗拉强度、弹性模量和断裂韧性分别提高了 330%，270%和 70%。同样的，Ryan 等[14]采用滴注法制备了 CNTs/PVA 薄膜，发现 CNTs 的掺量为 0.06% (体积分数)时，PVA 薄膜的抗拉强度和弹性模量分别提高了 61.5%和 480.0%。另外，通过凝胶化加工处理，PVA 能形成三维的半交联结构薄膜[12]，该三维薄膜能提高水泥材料的力学性能和耐久性能。目前，PVA 已经作为改性剂、骨料表面预处理剂和增强纤维广泛用于混凝土中[15]。范杰[16]的研究表明：适量的 PVA 和 CNTs 使得水泥砂浆的 28 d 抗压强度、抗拉强度和断裂韧性分别提高了 53%，101%和 101%。同时，CNTs/PVA 还能提高混凝土的护筋性，防止钢筋的电化学腐蚀[17]。基于上述研究成果，本工作将进一步研究 CNTs/PVA 对混凝土干缩性能的影响特征，并探讨其作用机理。

1 实验

1.1 原料

所用水泥为广东塔牌集团生产的 P·O·42.5 R 普通硅酸盐水泥，具体参数见表 1。所用砂为细度模数 2.5 的天然河砂。粗骨料为碎石，最大粒径为 10 mm。砂、石的质量及检验方法均按 JGJ52-2006 标准。聚乙烯醇(PVA)来自西陇化工有限公司，性能参数见表 2。所用碳纳米管(CNTs)为中国科学院成都有机化学有限公司生产的工业级多壁羟基碳纳米管，外观形貌和物理参数如表 3 所示。

1.2 样品制备

设计了 5 组实验，配合比如表 4 所示，包括普通混凝土(PCC)、PVA 改性混凝土(PVA)以及 CNTs/PVA 复合改性混凝土(CNTs 的掺量分别为 0.3%、0.5%和 1.0%，PVA 的掺量固定为 1.0%)，其中，CNTs、PVA 及减水剂掺量均为水泥质量百分比。

混凝土试件制作步骤如下：

1) 将 PVA 溶解在 95 ℃的水中，并用磁力搅拌机搅拌(约 30 min)为均匀的胶体；

2) 将 CNTs 加入到 PVA 溶胶内，并在 60 ℃用超声仪对碳纳米管超声振捣分散 1.5 h，使其形成分散均匀的 CNTs/PVA 溶液；

3) 将水泥、砂、石投入搅拌机内进行干拌 1 min；

表 1 普通硅酸盐水泥(PCC)的物理和化学性能

Table 1 Physical and chemical properties of P·O· 42.5R cement (PCC)

Mass fraction/%								Setting time /min		F_t/MPa		F_c/MPa	
SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	SO_3	Initial setting	Final setting	3 d	28 d	3 d	28 d
18.3	4.5	62.4	2.1	0.3	1.5	2.3	3.5	72	180	5.5	8.6	28.0	50.6

F_t is tensile strength; F_c is compressive strength.

表 2 聚乙烯醇(PVA)的性能参数

Table. 2 Physicochemical characteristics of polyvinyl alcohol (PVA)

Molecular mass	Degree of hydrolysis/%	pH	*w*(volatile)/%	*w*(ash)/%
105 000	97	5–7	5.0	0.7

w—Mass fraction.

表 3 工业级羟基-碳纳米管性能参数

Table 3 Properties of hydroxyl carbon nanotubes (CNTs)

Diameter/nm	Length/μm	*w*(purity)/%	Special surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	True density/($g \cdot cm^{-3}$)	*w*(–OH)/%
10–30	30–50	>90	>230	2.1	5.58

表 4　改性混凝土材料配合比
Table 4　Mix proportions of modified concrete

Material	Mix proportions/(kg·m^{-3})				*w* (PVA)/%	*w* (CNTs)/%	*w* (superplasticizer)/%
	Cement	Water	Sand	Gravel			
PCC	380	171	593	1 186	0	0	0.2
PVA	380	171	593	1 186	1	0	0.4
CNTs0.3/PVA	380	171	593	1 186	1	0.3	0.6
CNTs0.5/PVA	380	171	593	1 186	1	0.5	0.8
CNTs1.0/PVA	380	171	593	1 186	1	1.0	1.0

4) 将 CNTs/PVA 溶液、剩余的水、减水剂、消泡剂加入到搅拌机内，搅拌 5 min；

5) 搅拌完成，将混凝土装入涂抹好油的模具中，在振动台上振捣密实；

6) 将模具上表面混凝土进行抹平，盖上湿布在模具中养护 24 h 后拆模，放入水中养护。

1.3　性能测试

混凝土力学性能测试根据《普通混凝土力学性能试验方法标准》(GB/T 50081-2002)[18]。抗折实验采用美特斯工业系统(中国)有限公司生产的 CBT1305 型微机控制万能试验机，加载速率为 0.05 mm/min，每组配比 3 个试件，抗折强度为其均值。抗压实验采用美特斯工业系统(中国)有限公司生产的 YAW4306 型微机控制压力试验机进行测试，加载速率为 0.5 MPa/s，每组配比 6 个试件，抗压强度为其均值。

混凝土的干缩性能测试根据《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》(GB/T50082-2009)[19]，每组配比 3 个试件，尺寸为 100 mm×100 mm×515 mm，测试仪器为河北大宏实验仪器有限公司生产的 HSP-540 砼收缩膨胀仪。

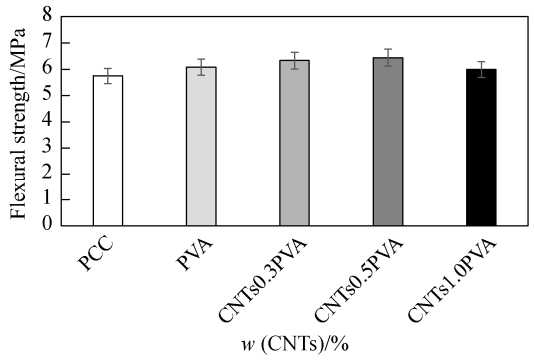
抗压强度测试后，随机选取表面较平整的混凝土样品进行微观性能测试。测试前，对样品进行抽真空处理并表面镀金，测试设备为日本日立 SU8010 型场发射扫描电子显微镜。

2　结果与讨论

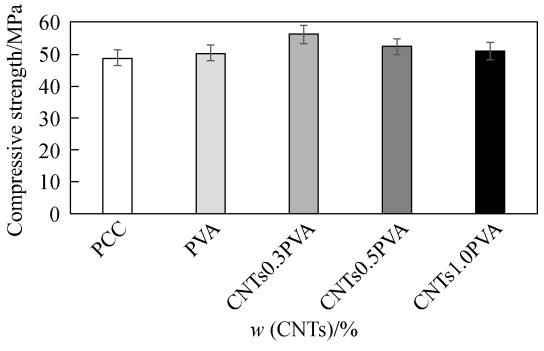
2.1　CNTs/PVA 对混凝土力学性能的影响

图 1 为不同配比的混凝土经过 28 d 养护后的抗折强度和抗压强度。从图 1 可见，单掺 PVA 能改善混凝土力学性能，但是作用效果较弱。相对普通混凝土(PCC)，掺 1.0%的 PVA 时，混凝土的 28 d 抗压和抗折强度仅提高了 3%和 6%。

与单掺 PVA 相比，复掺 CNTs/PVA 的作用效果更加显著。如图 1a 所示，对于抗折强度，CNTs0.5/PVA 混凝土具有较好的力学性能，其 28 d 抗折强度为 6.5 MPa，比普通混凝土提高 12%。当 CNTs 掺量为 0.3%和 1.0%时，28 d 抗折强度分别提高了 10 %和 4%。由图 1b 可见，对抗压强度而言，CNTs0.3/PVA 混凝土具有较好的力学性能，其 28 d 抗压强度从 PCC 混凝土的 48.8 MPa 提高到 56.2 MPa，提高了 15%。相比于 PCC 混凝土，CNTs0.5/PVA 混凝土和 CNTs1.0/PVA 混凝土的抗压强度分别提高了 7%和 5%。



(a) Flexural strength



(b) Compressive strength

图 1　CNTs/PVA 对混凝土 28 d 抗折和抗压强度性能的影响
Fig. 1　Flexural strength and compressive strength of concrete containing CNTs/PVA at 28 d

从图 1 还可以看出，当 CNTs 掺量为 1.0%时，混凝土的抗压和抗折强度均不理想。造成这一现象的原因是 CNTs 掺量过大时，PVA 的相对掺量较小，在该体系中无法利用胶体稳定性和界面作用力克

服 CNTs 之间的 van der Waals 力，CNTs 处于聚集状态，严重影响其改性效果。另外，对比文献[16]可知，CNTs/PVA 对混凝土力学性能的增强效果远低于水泥砂浆，这一结果表明：粗骨料显著影响 CNTs/PVA 的增强能力。

2.2 CNTs/PVA 对混凝土干缩性能的影响

图 2 为混凝土养护 1~360 d 的干缩测试结果。对比普通混凝土(PCC)和 PVA 混凝土的干缩率变化曲线可见，随着龄期的增大，PCC、PVA 混凝土的干缩率均随着龄期增加而增大，前期(28 d 之前)干缩率变化较快，后期(180 d 之后)变化缓慢、基本保持稳定。图 2 也表明在各个龄期单掺 PVA 能降低混凝土的干缩值，并且龄期越短，作用效果越显著。PCC 混凝土养护 28 d 后的干缩率比养护 1 d 提高了 323%，而养护 360 d 后的干缩率比 180 d 仅提高了 2%。PVA 混凝土的干缩率在各测试龄期内普遍比 PCC 混凝土低，但是 PVA 混凝土的干缩率随龄期的增长速率远高于 PCC 混凝土，相对 1 d 龄期而言，养护 7、60、180、270 d 和 360 d 后，PVA 混凝土的干缩率分别提高了 25%，132%，364%，454%和 507%。

此外，图 2 还表明复掺 CNTs 和 PVA 能进一步降低混凝土的干缩性，且干缩率变化趋势非常接近，均随着龄期的增加而增大，并且早期干缩率变化较快，后期变化缓慢，到 180 d 后基本保持稳定。而且 CNTs 的掺量也影响混凝土的干缩性，各个龄期中 CNTs0.5/PVA 混凝土具有最小的干缩率。另外，对比 CNTs0.5/PVA 混凝土和 PCC 混凝土干缩率测试结果可见，养护 7、28、150、180、270 d 和 360 d 后，CNTs0.5/PVA 混凝土的干缩率比 PCC 混凝土分别降低了 76%，34%，29%，22%，22%和 21%，这表明：复掺 CNTs/PVA 可以有效降低混凝土的干缩性能，而且养护 180 d 后，混凝土的干缩性能基本稳定。

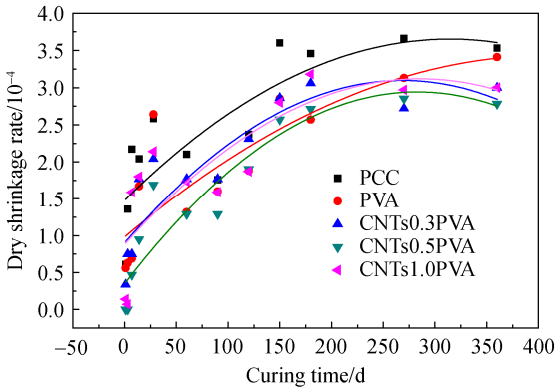
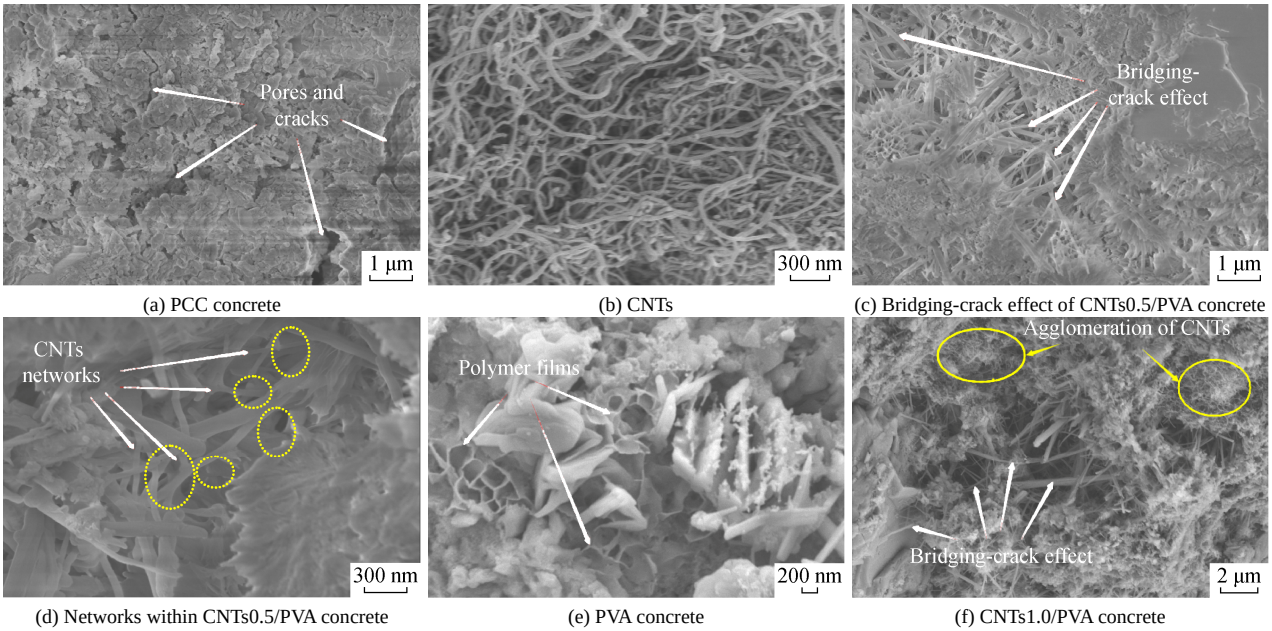


图 2 CNTs/PVA 对混凝土干缩性能的影响

Fig. 2 Influences of CNTs/PVA on dry shrinkage of concrete

2.3 CNTs/PVA 混凝土的微观结构

图 3a 为 PCC 混凝土的微观形貌，混凝土中存在脆性裂缝和大量的孔洞。裂缝和孔洞的存在不但降低混凝土的承载能力，还将提高各种离子和水分子的运移速率，影响安全性和耐久性。图 3b 为 CNTs 的微观形貌，显然工业级的 CNTs 性能并不均匀，长径比巨大的纳米纤维相互交织缠绕。



(a) PCC concrete (b) CNTs (c) Bridging-crack effect of CNTs0.5/PVA concrete

(d) Networks within CNTs0.5/PVA concrete (e) PVA concrete (f) CNTs1.0/PVA concrete

图 3 CNTs/PVA 对混凝土微观性能的影响

Fig. 3 Influences of CNTs/PVA on microstructures of concrete

图 3c 和图 3d 为 CNTs0.5/PVA 混凝土的微观形貌。由图 3c 可见，CNTs0.5/PVA 混凝土的微观结构密实，并且还可以观察到柔性纤维与针状晶体相互穿插形成桥接作用，可有效传递应力并控制裂缝的生长和贯通。图 3d 中存在大量柔性网络结构横跨在水泥浆体的裂缝中间，不但封闭和细化了孔洞，还能桥接水化产物，具有微细环箍效应。另外，对比图 3d 和图 3b 可见，图 3d 中的柔性纤维分散均匀，未发现聚集体，这表明：当碳纳米管掺量较少时，结合胶体稳定性和界面化学作用力可以有效分散 CNTs[17]。其次，对比图 3d 和图 3b 还可以发现，图 3d 中的纤维直径远超过 CNTs 原本的直径，这是由于 CNTs 表面包裹了一层 PVA 薄膜。以上结果表明了 PVA 与 CNTs 相容性好，CNTs/PVA 具有极好的协同作用效果。

图 3e 和图 3f 分别为 PVA 混凝土和 CNTs1.0/PVA 混凝土的微观结构形貌。在图 3e 中可以观察到块状薄膜，而在 CNTs1.0/PVA 中可以观察到纤维的桥接作用，同时还发现 CNTs 的聚集体。

2.4　讨论

由上述实验结果可知，单掺 PVA 能提高混凝土的力学性能，这是由于 PVA 可在混凝土中形成聚合物薄膜[16]，能封闭孔洞并约束混凝土脆性裂缝的形成、发展和贯通，并且 PVA 中的–OH 基团还可以与水泥水化产物发生反应，形成化学键，进而提高混凝土的力学性能。由于 PVA 掺量极少，PVA 混凝土的 28 d 抗压和抗折强度提高并不明显。

当混凝土中复合掺入适量 CNTs/PVA 后，由于 CNTs/PVA 均匀分布在混凝土中，并形成三维网络结构(图 3d)，可以有效桥接裂缝(图 3c)、细化孔洞，再加上 CNTs 的表面效应、形态效应[20–23]，因此，如图 1 所示，CNTs0.3/PVA 混凝土和 CNTs0.5/PVA 混凝土均能提高混凝土的抗压和抗折强度。但是，当 CNTs 掺量过多时，由于 PVA 的相对掺量较小，在该体系中无法利用胶体稳定性和界面作用力克服 CNTs 之间的 van der Waals 力，大量的 CNTs 处于聚集状态(图 3f)，其增强效果并不理想。对比文献[16]可知，CNTs/PVA 对混凝土力学性能的增强效果远低于水泥砂浆。造成这一现象的原因可能是由于研究中所用的 CNTs/PVA 用量较少，在混凝土中尚未形成有效的应力传递网络，具体原因有待进一步研究。

混凝土的干缩变形主要与水泥石中的 C–S–H 凝胶物理吸附水以及毛细孔吸附水的迁移量和迁移速率有关。通常，吸附水的迁移速率越快、迁移量越多，则混凝土的干缩变形速率越快、干缩值越大[24]。由于 PVA 可在混凝土中形成片状薄膜(图 3e)，能封闭孔洞和裂缝，有效延缓混凝土内部拌和水分的迁移，因此单掺 PVA 可以降低混凝土的早期(28 d 前)干缩率。但是，随着养护龄期的增加，PVA 混凝土内部的拌和水因为水泥水化和环境湿度的变化而逐渐减少，再加上 PVA 薄膜本身具有显著的干缩湿胀特征，PVA 混凝土的干缩变化速率超过普通混凝土(PCC)，如图 2 所示，360 d 龄期时 PVA 混凝土的干缩率接近普通混凝土。

而当 CNTs/PVA 复合使用时，可以有效降低混凝土的干缩率：原因有 3 点：1) 由于 CNTs/PVA 中含有–OH 基团，可以与水泥水化产物产生化学吸附，能减少 C–S–H 物理吸附水的含量，控制和约束 C–S–H 凝胶在湿度梯度作用下产生应变，进而降低混凝土的干缩率；2) CNTs/PVA 具有填孔作用，能细化和减少混凝土内部的孔隙率，降低了混凝土内部孔隙水的含量，避免因为毛细孔水分迁移而引起的干缩变形；3) 线状 CNTs/PVA 在混凝土中形成网络结构(图 3c 和图 3d)，具有长纤维效应和微细环箍效应，可以防止裂缝(水分逸出通道)的形成、发展和贯通，进而降低混凝土的干缩率，提高混凝土结构的安全性和耐久性。

3　结论

1) 当 CNTs 和 PVA 的掺量分别为 0.5%和 1.0%时，CNTs/PVA 复合改性剂在混凝土中分散均匀，形成三维线状互穿网络，可以细化孔洞、桥接裂缝，改善混凝土的微细观性能。

2) CNTs/PVA 能提高混凝土的抗折和抗压强度，CNTs 掺量为 0.5%时，混凝土的抗折强度提高了 12%；CNTs 掺量为 0.3%时，抗压强度提高了 15%。

3) CNTs/PVA 复合改性混凝土的干缩率随龄期的增加而增加，但是当养护龄期超过 180 d 后，混凝土的干缩率基本保持不变。

4) CNTs/PVA 复合掺杂，可降低混凝土的干缩率，当 CNTs 的掺量为 0.5%时，混凝土的 7、28、180 d 和 360 d 干缩率分别降低了 76%、34%、22%和 21%。

5) 单掺 PVA 可降低混凝土的早期干缩性能，但是干缩率增长速率快，360 d 时，PVA 混凝土的干缩率与普通混凝土基本相同。

6) 单掺 PVA 和 CNTs 掺量过多时，混凝土 28 d 强度增加效果并不理想，当单掺 PVA 和 PVA 复合掺入 1.0%的 CNTs 时，混凝土的 28 d 抗折抗压强度仅提高了 3%~6%。

参考文献:

[1] AFROUGHSABET V, TENG S. Experiments on drying shrinkage and creep of high performance hybrid-fiber-reinforced concrete[J]. Cem Concr Compos, 2020, 106: 1–14.

[2] 郝娟, 余红发. 混杂纤维对大掺量矿物掺合料混凝土干燥收缩的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26(4): 574–578.
HAO Juan, YU Hongfa. J Mater Sci Eng (in Chinese), 2008, 26(4): 574–578.

[3] 刘建飞, 周庆军, 丛培良, 等. 纤维和粉煤灰对改性橡胶粉水泥基复合材料性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(8): 2032–2037.
LIU Jianfei, ZHOU Qingjun, CONG Peiliang, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2014, 33(8): 2032–2037.

[4] LI G Y, WANG P M, ZHAO X H. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating carbon nanotubes[J]. Carbon, 2005, 43: 1239–1245.

[5] SHAO H, CHEN B, LI B, et al. Influence of dispersants on the properties of CNTs reinforced cement-based materials[J]. Constr Build Mater, 2017, 131: 186–194.

[6] 李庚英. 碳纳米管水泥基材料的力学性能及机敏性能[D]. 上海: 同济大学, 2007.
LI Gengying. Mechanical properties and sensing effect of carbon nanotube cement-based materials (in Chinese, dissertation). Shanghai: Tongji University, 2007.

[7] 朱洪波, 王培铭, 李晨, 等. 多壁碳纳米管在水泥浆中的分散性[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(10): 1431–1436.
ZHU Hongbo, WANG Peiming, LI Chen, et al. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(10): 1431–1436.

[8] YAZDANBKHAH A, GRASLEY Z. The theoretical maximum achievable dispersion of nano-inclusions in cement paste[J]. Cem Concr Res, 2012, 42(6): 798–804.

[9] SOBOLKINA A, MECHTCHERINE V, KHAVRUS V, et al. Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement matrix[J]. Cem Concr Compos, 2012, 34(10): 1104–1113.

[10] SOLIMAN E M, KANDIL U F, TAHA M M R. The significance of carbon nanotubes on styrene butadiene rubber (SBR) and SBR modified mortar[J]. Mater Struct, 2012, 45(6): 803–816.

[11] SPITALSKY Z, TASIS D, PANAGELIS K, et al. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties[J]. Prog Polym Sci, 2010, 35(3): 357–401.

[12] ZHOU X W, ZHU Y F, LIANG J, et al. New fabrication and mechanical properties of styrene-butadiene rubber/carbon nanotubes nanocomposite[J]. J Mater Sci Technol, 2010, 26(12): 1127–1132.

[13] COLEMAN J N, CADEK M, BLAKE R, et al. High performance nanotube-reinforced plastics: Understanding the mechanism of strength increase[J]. Adv Funct Mater, 2004, 14(8): 791–798.

[14] RYAN K P, CADEK M, NICOLOSI V, et al. Carbon nanotubes for reinforcement of plastics? A case study with polyvinyl alcohol[J]. Compos Sci Technol, 2007, 67(7–8): 1640–1649.

[15] LOGAKIS E, PISSIS P, POSPIECH D, et al. Low electrical percolation threshold in poly (ethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites[J]. Eur Polym J, 2010, 46(5): 928–936.

[16] 范杰. 碳纳米管/聚乙烯醇复合改性水泥砂浆的力学性能及机敏性能[D]. 汕头: 汕头大学, 2016.
FAN Jie. Mechanical properties and sensibility of CNT/PVA hybrid modified cement mortar (in Chinese, dissertation). Shantou: Shantou University, 2016.

[17] WANG Z K, YU J, LI G Y, et al. Corrosion behavior of steel rebar embedded in hybrid CNTs-OH/polyvinyl alcohol modified concrete under accelerated chloride attack[J]. Cem Concr Compos, 2019, 100: 120–129

[18] 中华人民共和国建设部. 普通混凝土力学性能试验方法标准: GB/T 50081-2002[S]. 北京:中国建筑工业出版社, 2003.

[19] 中华人民共和国住房与城乡建设部.普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准:GB/T 50082-2009[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2010.

[20] 范锦鹏, 赵大庆, 徐则宁, 等. 多壁碳纳米管–氧化铝复合材料的制备及其力学、电学性能研究[J]. 中国科学E辑, 2005, 9: 40–51.
FAN Jinpeng, ZHAO Daqing, XU Zening, et al. Sci China Ser E (in Chinese), 2005, 9: 40–51.

[21] CARRICO A, BOGSA J A, HAWREEN A, et al. Durability of multi-walled carbon nanotube reinforced concrete[J]. Constr Build Mater, 2018, 164: 121–133.

[22] 高良丽. 多壁碳纳米管增强M140DSP砂浆的力学性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
GAO Liangli. Study on mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes reinforcing M140DSP mortar (in Chinese, dissertation). Dalian: Dalian University of Technology, 2010.

[23] HAWREEN A, BOGSA J A, DIAS A P S. On the mechanical and shrinkage behavior of cement mortars reinforced with carbon nanotubes[J]. Constr Build Mater, 2018, 168: 459–470.

[24] MEHTA P K, MONTEIRO P J M. Concrete: Microstructure, Properties, and Materials[M]. 3rd ed. New York: MeGraw Hill, 2006.