

## 纤维素纳米晶须水泥基复合材料试验及分子动力学模拟

樊其昌 王展鹏 孟雪 周立宇 樊亮 孟丹

### Experiment and molecular dynamics simulation of cellulose nanocrystals cement-based composites

FAN Qichang, WANG Zhanpeng, MENG Xue, ZHOU Liyu, FAN Liang, MENG Dan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221226.001>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 基于分子动力学模拟的铜锆晶体/非晶双相纳米复合材料力学行为

Mechanical behavior of copper-zirconium crystal/amorphous dual-phase nanocomposite based on molecular dynamics simulation

复合材料学报. 2021, 38(12): 4239–4246 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210223.001>

#### 硅基双层复合自组装分子膜结构特性及其润湿行为的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of structural properties and wetting behavior of silicon based dual composite self-assembled monolayers

复合材料学报. 2018, 35(2): 468–475 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170522.002>

#### 石墨纳米片/聚乙烯复合物分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of graphite-nanoplatelet/polyethylene composites

复合材料学报. 2018, 35(8): 2274–2285 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171108.001>

#### 氧化石墨烯/再生水泥基复合材料的制备

Preparation of graphene oxide/recycled cement-based composite materials

复合材料学报. 2021, 38(5): 1526–1534 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201106.001>

#### 硅烷偶联剂修饰下SiO<sub>2</sub>-甲基乙烯基硅橡胶分子界面的粘结性

Adhesion of SiO<sub>2</sub>-methyl vinyl silicone rubber molecular interface modified by silane coupling agents

复合材料学报. 2020, 37(12): 3079–3090 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200609.002>

#### 石墨烯/铜复合材料剪切性能的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulations of the shear mechanical properties of graphene/copper composites

复合材料学报. 2018, 35(3): 632–639 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170504.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20221226.001

纤维素纳米晶须水泥基复合材料试验及  
分子动力学模拟



分享本文

樊其昌, 王展鹏, 孟雪, 周立宇, 樊亮, 孟丹\*

(青岛农业大学 建筑工程学院, 青岛 266109)

**摘要:** 探究纤维素纳米晶须 (CNC) 及其包覆聚乙烯 (PE) 纤维对砂浆性能的影响。采用 XRD 分析水化产物、核磁共振技术 (NMR) 测量试块孔隙率、SEM 表征纤维水泥基复合材料界面、EDS 测量水化硅酸钙 (C-S-H) 的钙硅比, 使用分子动力学模拟 (MD) 分析两种官能化 CNC 和水泥基体间的吸附能、动力学特性和回转半径。结果表明: CNC 促进了水泥水化且增强了水化产物致密性, 限制了基体的孔隙发育, 提升了砂浆力学性能; 不同官能团与水泥水化物之间的吸附存在差别, 影响 CNC 的增强效果; CNC 涂层可以增强纤维与水泥基体的界面粘结, 提高复合材料协同工作性能。

**关键词:** 水泥基复合材料; 分子动力学模拟; 官能化纤维素纳米晶须; 吸附界面; 纤维

**中图分类号:** TU525; TB333      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1000-3851(2023)09-5315-15

Experiment and molecular dynamics simulation of cellulose nanocrystals  
cement-based composites

FAN Qichang, WANG Zhanpeng, MENG Xue, ZHOU Liyu, FAN Liang, MENG Dan\*

(School of Architectural Engineering, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

**Abstract:** To explore the effects of cellulose nanocrystals (CNC) and coated CNC polyethylene (PE) fibers on the performance of mortar, XRD was employed to analyze the hydration products, and nuclear magnetic resonance (NMR) technique was taken to measure porosity. Calcium-silicon ratio of calcium silicate hydrate (C-S-H) was measured by EDS and PE/C-S-H interface was characterized by SEM. The adsorption energies, kinetic properties and gyration of radius between the two CNCs and C-S-H were analyzed by molecular dynamics simulations (MD). The needle-like CNC promotes hydration and affects the compactness of the hydration products, curbs the development of pores and improves the mechanical properties of the mortar. There are differences in the adsorption between different functional groups and cement matrix, which affects the reinforcement effect of cellulose nanocrystals. CNC coating improves the bonding between the fibers and the cement matrix, improving the synergistic performance of composite materials.

**Keywords:** cement-based composite materials; molecular dynamics simulation; functionalized cellulose nanocrystals; adsorption interface; fiber

水泥基材料具有较低的抗拉强度、较差的断裂韧性和脆性破坏等缺点, 影响工程基础设施的结构和可持续设计。聚乙烯 (PE) 具纤维有高强、高模、耐冲击、耐腐蚀、耐辐射等优点, 用于水泥基复合材料时, 表现出优异的抗裂性和增韧能力, 在相对较低的体积分数下可以有效控制混凝土

收稿日期: 2022-10-10; 修回日期: 2022-12-03; 录用日期: 2022-12-07; 网络首发时间: 2022-12-26 16:13:44  
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221226.001>  
基金项目: 国家自然科学基金 (51808310); 青岛农业大学高层次人才科研基金 (1114324)  
National Natural Science Foundation of China (51808310); High-level Talent Scientific Research Fund Project of Qingdao Agricultural University (1114324)  
通信作者: 孟丹, 博士, 副教授, 研究方向为水泥基复合材料、装配式技术、分子动力学模拟 E-mail: [md1101@163.com](mailto:md1101@163.com)  
引用格式: 樊其昌, 王展鹏, 孟雪, 等. 纤维素纳米晶须水泥基复合材料试验及分子动力学模拟 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(9): 5315-5329.  
FAN Qichang, WANG Zhanpeng, MENG Xue, et al. Experiment and molecular dynamics simulation of cellulose nanocrystals cement-based composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(9): 5315-5329(in Chinese).

土的塑性收缩和开裂<sup>[1-2]</sup>。但 PE 纤维与水泥基体间的粘结较差。而聚乙烯醇 (PVA) 纤维具有亲水表面, 可以和水泥基材料形成良好的相互作用, 优越的性能使其广泛应用在纤维增强水泥基复合材料中。

随着纳米技术的发展, 纳米材料广泛应用于水泥基复合材料。纤维素纳米晶须 (CNC) 是由  $C_6H_{10}O_5$  单体通过  $\beta$  糖苷键结合起来的高分子纳米材料, 具有较大的比表面积和反应活性。它会促进水泥水化<sup>[3]</sup>, 提高水泥基材料的力学和耐久性<sup>[4]</sup>。研究发现, 较控制组相比, 0.8% 体积掺量的 CNC 试块的抗压强度可提升 200%<sup>[5]</sup>, 抗折强度可提升 23.3%<sup>[6]</sup>。Fu 等<sup>[7]</sup>发现, CNC 可以有效填充水泥基体中的孔隙, 提高试块抗氯离子渗透和抗碳化能力。文献<sup>[8]</sup>表明, CNC 在混凝土疏水性方面有较好效果, 随着 CNC 含量的增加, 混凝土抗冻融性能增强, 与普通混凝土相比, CNC 试样的质量损失低约 14 倍。CNC 表面含有大量羟基, 易实现表面基团官能化, 文献<sup>[9]</sup>发现官能化纤维素纳米晶须对水泥基体性能的增强效果更明显。此外, 纳米材料除了可以直接用作水泥基增强材料外, 还能间接用作偶联剂来改善纤维与水泥基体间的粘结。文献<sup>[10]</sup>利用氧化石墨烯 (GO) 作为偶联剂, 改善了纤维/基体界面处的键合, 纤维表面偶联剂的存在使纤维拔出的拉力增加 41.67%。但是, 仅通过宏观试验和微观表征技术很难揭示纤维、纳米材料与水泥基材料的吸附特性, 限制了增强材料的应用。Alkhateb 等<sup>[11]</sup>采用分子动力学模拟了不同官能团氧化石墨烯和水化硅酸钙 (C-S-H) 间的界面吸附, 但没有多尺度分析吸附机制。本文结合宏观性能测试、微观表征技术和分子动力学模拟, 多尺度分析纤维素纳米晶须、纤维水泥基复合材料的增强机制。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

本文使用的官能化纤维素纳米晶须产自桂林奇宏科技有限公司, 直径 4~10 nm, 长度 100~300 nm。纤维素纳米晶须分散在水中形成氢键交

联, 呈纳米胶体分散液。CNC 凝胶如图 1(a) 所示。本实验所用的聚乙烯和聚乙烯醇纤维见图 1(b) 和图 1(c), 纤维性能见表 1。砂浆试样采用普通硅酸盐水泥 (P·O 42.5) 制备, 水泥的化学成分见表 2。使用的砂为细度模数为 2.6 的普通河砂。

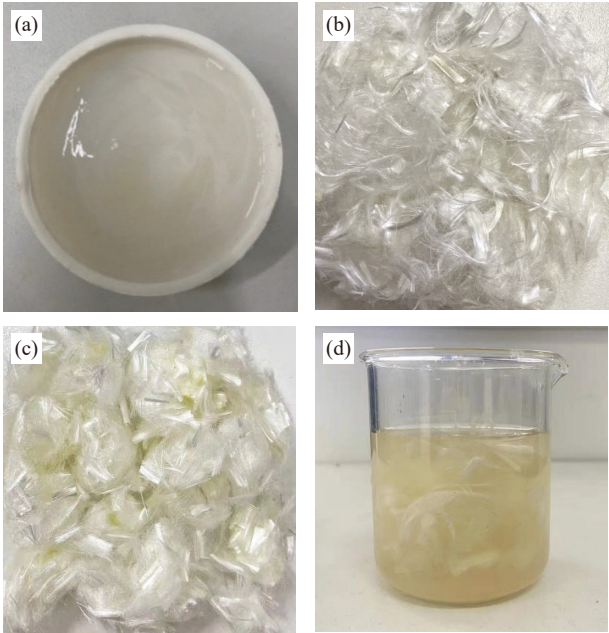


图 1 纤维素纳米晶须 (CNC)、纤维材料及 CNC 包覆纤维的制备: (a) CNC 凝胶; (b) 聚乙烯 (PE); (c) 聚乙烯醇 (PVA); (d) CNC 纤维  
Fig. 1 Cellulose nanocrystal (CNC), fibers and fabrication of the CNC coated fiber: (a) CNC gel; (b) Polyethylene (PE); (c) Polyvinyl alcohol (PVA); (d) CNC fiber

表 1 PE 及 PVA 纤维的物理及力学性能指标  
Table 1 Physical and mechanical properties of PE and PVA fibers

| Fiber | Length/<br>mm | Diameter/<br>μm | Elastic<br>modulus/<br>GPa | Tensile<br>strength/<br>MPa | Density/<br>(kg·m <sup>-3</sup> ) |
|-------|---------------|-----------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| PE    | 9             | 24              | 120                        | 3 000                       | 970                               |
| PVA   | 9             | 20              | 40                         | 1 600                       | 1 300                             |

1.2 CNC 增强水泥基复合材料

使用两种表面改性的纤维素纳米晶须, 其中一种表面含有羧基 (CNC-C), 另一种表面含有羟基 (CNC-H)。CNC 以与水泥质量比为 0.01%、0.05%、0.1%、0.15% 和 0.2% 的掺量和水泥浆体混合来制备砂浆, 具体配比见表 3。CNC 增强水泥

表 2 普通硅酸盐水泥化学成分 (P·O 42.5)  
Table 2 Composition of ordinary portland cement (P·O 42.5)

| Composition  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | Loss |
|--------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|------|
| Proportion/% | 21.44            | 5.95                           | 3.05                           | 61.42 | 3.97 | 4.35 |

砂浆的制作过程如下: 首先, 按比例将 CNC 凝胶与水混合, 并使用超声波装置均匀分散 10 min 备用; 其次, 将水泥和砂加入搅拌机低速运转 3 min; 最后, 将超声分散的 CNC 加入搅拌机继续搅拌 3 min, 然后装模制样。

1.3 CNC 增强聚乙烯纤维/水泥基材料界面

该方法使用浓度为 2.0 mg/mL 的 CNC 溶液作为偶联剂来增强纤维与水泥基材料之间的粘结。

为了使 CNC 凝胶均匀分散并紧密地包覆在 PE 纤维上, 遵循以下操作制样<sup>[12]</sup>:

(1) 将 PE 纤维加入 CNC 水溶液中, 在水浴容器中机械搅拌 (150 r/min, 80 W) 0.5 h, 超声波 80℃ 恒温处理 4 h, 再静置 48 h;

(2) 去离子水清洗附着在 PE 纤维表面多余的 CNC, 80℃ 真空条件干燥 6 h。

已有的研究成果表明亲水表面的 PVA 纤维和水泥基体间的粘结较好, 是纤维水泥基复合材料中较理想的纤维种类, 为了验证表面包覆官能化 CNC 涂层后 PE 纤维的粘结性能的提升效果, 本

文同时制备普通 PE 和 PVA 纤维 (无表面 CNC 涂层) 砂浆试样。

CNC 涂层纤维掺加到砂浆中的体积分数是对应的普通 PE 纤维砂浆最佳力学性能时纤维的掺量。

1.4 水泥砂浆样品制备

水泥砂浆的配合比如表 3 所示, 水泥和砂的质量比为 3, 水灰比为 0.55。砂浆搅拌均匀后倒入尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm 模具内, 室温硬化 24 h 后脱模, 最后放入相对湿度为 (95±5)%、温度为 (23±2)℃ 的养护室内养护。为了方便地区分试样组, 除控制组 (控制组用 “A” 来简称) 之外的所有样品组均以 α-β 模式命名。“α” 表示增强材料的类别, “α” 分为 6 种类别, 其中 “C” 是指羧基化纤维素纳米晶须; “H” 是指羟基化纤维素纳米晶须; “PE” 是指聚乙烯纤维; “PVA” 是指聚乙烯醇纤维; “PEC” 是指表面包覆羧基化纤维素纳米晶须薄膜的聚乙烯纤维; “PEH” 是指表面包覆羟基化纤维素纳米晶须薄膜的聚乙烯纤维。符号 “β” 表示增强材料的百分比 (添加

表 3 不同实验组砂浆质量成分  
Table 3 Mass composition of different experimental groups

| Notation | Sand  | Cement | Water | Plain fiber | CNC-C | CNC-H | CNC-C coated polyethylene | CNC-H coated polyethylene |
|----------|-------|--------|-------|-------------|-------|-------|---------------------------|---------------------------|
| A        | 1 350 | 450    | 247.5 | 0           | 0     | 0     | 0                         | 0                         |
| C-0.01   | 1 350 | 450    | 247.5 | 0           | 0.045 | 0     | 0                         | 0                         |
| C-0.05   | 1 350 | 450    | 247.5 | 0           | 0.225 | 0     | 0                         | 0                         |
| C-0.10   | 1 350 | 450    | 247.5 | 0           | 0.450 | 0     | 0                         | 0                         |
| C-0.15   | 1 350 | 450    | 247.5 | 0           | 0.675 | 0     | 0                         | 0                         |
| C-0.20   | 1 350 | 450    | 247.5 | 0           | 0.900 | 0     | 0                         | 0                         |
| H-0.01   | 1 350 | 450    | 247.5 | 0           | 0     | 0.045 | 0                         | 0                         |
| H-0.05   | 1 350 | 450    | 247.5 | 0           | 0     | 0.225 | 0                         | 0                         |
| H-0.10   | 1 350 | 450    | 247.5 | 0           | 0     | 0.450 | 0                         | 0                         |
| H-0.15   | 1 350 | 450    | 247.5 | 0           | 0     | 0.675 | 0                         | 0                         |
| H-0.20   | 1 350 | 450    | 247.5 | 0           | 0     | 0.900 | 0                         | 0                         |
| PE-0.10  | 1 350 | 450    | 247.5 | 0.745       | 0     | 0     | 0                         | 0                         |
| PE-0.20  | 1 350 | 450    | 247.5 | 1.490       | 0     | 0     | 0                         | 0                         |
| PE-0.30  | 1 350 | 450    | 247.5 | 2.235       | 0     | 0     | 0                         | 0                         |
| PE-0.40  | 1 350 | 450    | 247.5 | 2.980       | 0     | 0     | 0                         | 0                         |
| PE-0.50  | 1 350 | 450    | 247.5 | 3.725       | 0     | 0     | 0                         | 0                         |
| PVA-0.10 | 1 350 | 450    | 247.5 | 0.998       | 0     | 0     | 0                         | 0                         |
| PVA-0.20 | 1 350 | 450    | 247.5 | 1.997       | 0     | 0     | 0                         | 0                         |
| PVA-0.30 | 1 350 | 450    | 247.5 | 2.995       | 0     | 0     | 0                         | 0                         |
| PVA-0.40 | 1 350 | 450    | 247.5 | 3.994       | 0     | 0     | 0                         | 0                         |
| PVA-0.50 | 1 350 | 450    | 247.5 | 4.992       | 0     | 0     | 0                         | 0                         |
| PEC-0.30 | 1 350 | 450    | 247.5 | 0           | 0     | 0     | 2.235                     | 0                         |
| PEH-0.30 | 1 350 | 450    | 247.5 | 0           | 0     | 0     | 0                         | 2.235                     |

Notes: CNC-C—Carboxylated CNC; CNC-H—Hydroxylated CNC; A—Control mortar sample; C—CNC-C mortar sample; H—CNC-H mortar sample; PEC—CNC-C coating fiber mortar sample; PEH—CNC-H coating fiber sample. Additionally, the number means the dosage of enhancement material. Such as C-0.01—Ratio of CNC-C is 0.01%; PE-0.1—Addition of PE fiber is 0.1%.



纤维素纳米晶须试样的百分比为 CNC 与水泥的质量比;添加纤维试样的百分比为纤维与砂浆的体积比。

## 1.5 试验方法及步骤

### 1.5.1 砂浆流动性测试

按照《水泥胶砂流动度测定方法》GB/T 2419—2005 标准<sup>[13]</sup>测定了砂浆流动性。

### 1.5.2 砂浆力学性能测试

按照《水泥胶砂强度检验方法 (ISO 法)》GB/T 17671—2021 标准<sup>[14]</sup>进行水泥砂浆抗压和抗折强度试验。

### 1.5.3 水化热测试

使用 TAM Air 八通道微热仪进行水泥水化热测试,样品池温度为 20°,每个样品组的质量为 8 g,测试时采用原位搅拌测试方法,测试时间为 3 天。

### 1.5.4 孔隙率测试

采用核磁共振 (NMR) 技术来分析砂浆孔隙分布。使用的型号为纽迈 MacroMR12-150 H-I 高温高压核磁设备 (磁体为永磁体,磁场强度为  $(23.88 \pm 3.98) \times 10^4$  A/m,主频为 12 MHz,最大采样宽度为 2 000 kHz,回波时间为 0.20 ms)。试验样品为直径 50 mm、高度 100 mm 龄期 28 天的圆柱体砂浆试样,经过 0 次和 60 次干湿循环 (将样品在 20°C 的水中浸泡 6 h,然后在 80°C 的空气中干燥 6 h 为一个循环) 后进行核磁共振测试。

### 1.5.5 微观形貌测试

使用 Zeiss Sigma 300 场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 拍摄砂浆样品 28 天的微观结构。根据材料的电导率,仪器电压设置为 3 kV,所有样品在进行 FE-SEM 观察前进行冷冻干燥和喷金处理

## 2 结果与讨论

### 2.1 砂浆流动性

图 2 为 CNC 和纤维的流动性结果。可知,增强材料的用量与流动性成负相关。图 2(a) 显示,当 CNC-C 的掺加量为 0.01% 和 0.05% 时,砂浆的流动性略低于控制组。当添加量为 0.1%、0.15% 和 0.2% 时,砂浆流动性下降明显。这是由于随着 CNC-C 含量的增加,CNC 和基体间的反应增多,CNC 提供了水化成核点,加速了水化过程,消耗了基体中的自由水,降低了流动性。此部分会在下文中通过 XRD 和水化热测试进一步分析。CNC-H 砂浆的流动度变化趋势 CNC-C 一致,掺量较少时砂浆流动性无明显变化,当增加到 0.15% 和 0.2% 时,砂浆流动度下降明显。

如图 2(b) 所示,纤维掺量的增加,亦会导致砂浆流动性逐渐下降。特别是当纤维增加到 0.4% 和 0.5% 时,纤维不能均匀分散在水泥基体中,纤维间的缠结和团聚减少了纤维与水的接触面积,使砂浆流动性大大降低。

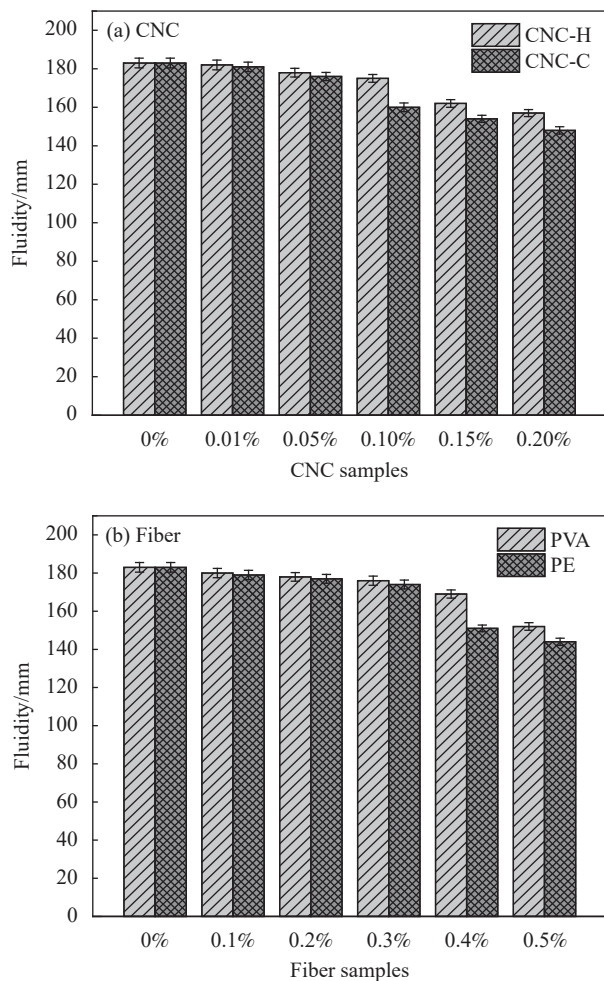


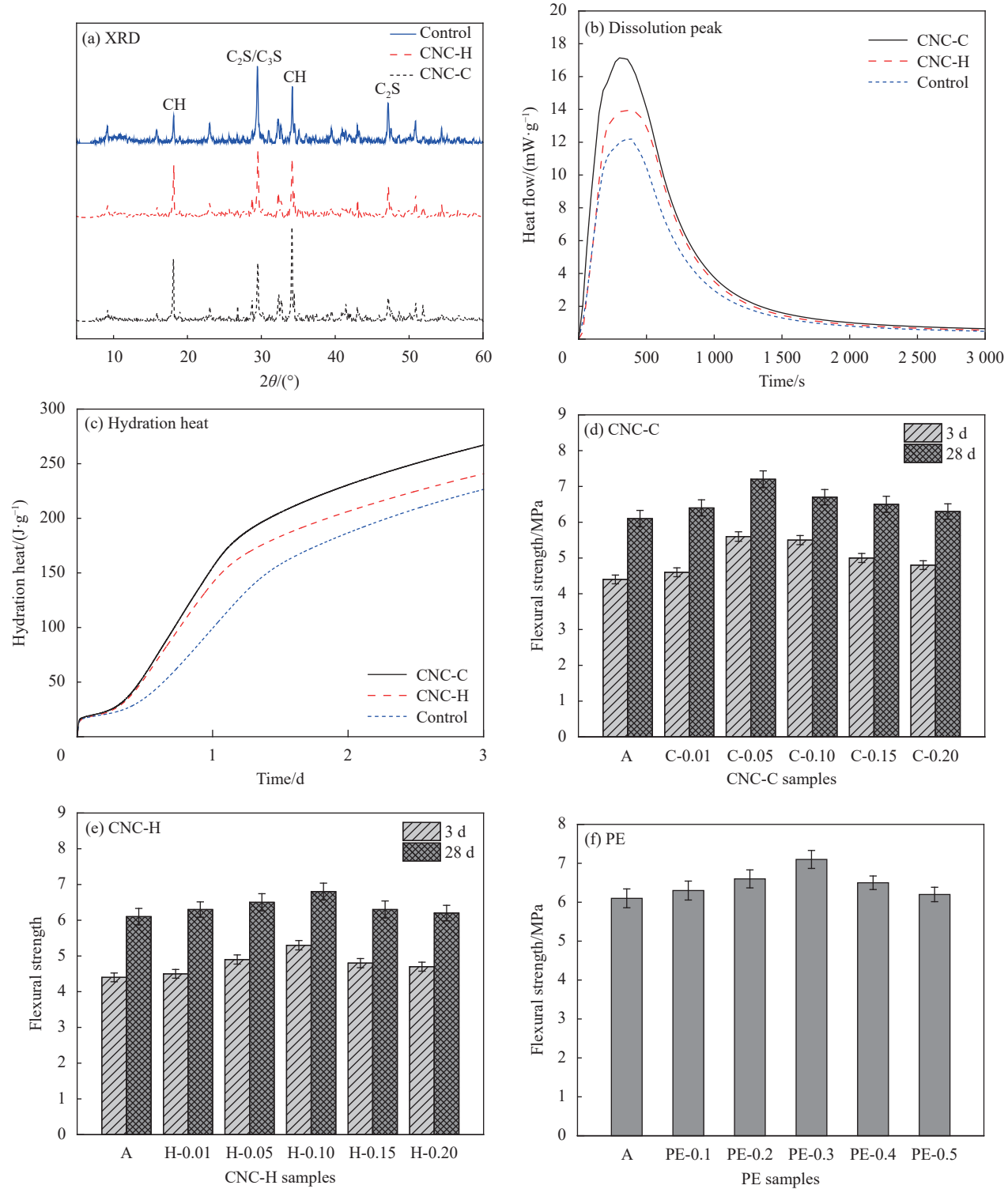
图 2 流动性结果: (a) CNC; (b) 纤维

Fig. 2 Fluidity results: (a) CNC; (b) Fiber

纳米材料的成核效应会影响水泥水化进程。本文通过布鲁克 D8 ADVANCE X 射线多晶衍射仪测试分析掺加 CNC 砂浆早期水化产物 (3 天) 及其衍射峰强度,结果如图 3(a) 所示。早期主要水化产物为: 氢氧化钙 (CH)、硅酸三钙 ( $C_3S$ ) 和硅酸二钙 ( $C_2S$ )。CNC 的加入并未改变水化产物的种类,但增加了 CH 的衍射峰强度,降低了未水化的  $C_3S$  和  $C_2S$  的衍射峰强度。CNC 可以提供额外的水泥水化成核点,促进水合物晶核的形成,加速  $C_3S$  和  $C_2S$  水化生成 CH,促进水泥水化<sup>[15]</sup>,进而影响砂浆样品流动性。由图 3(b) 可知,CNC-C、CNC-H 和控制组达到水泥溶解峰所需要的时间分

别为 300 s、330 s、和 390 s。CNC 加快了水泥在水中的溶解速率，增大了热流值。此外，图 3(c) 的水化热结果也表明，CNC 加快了水化放热速率，促进了水泥水化。CNC 具有“空间稳定”效应，CNC 表面的亲水官能团可以帮助水泥颗粒和水分子更好的接触，使水泥分散均匀。CNC 还具有“

短路扩散”效应，CNC 表面的活性官团会吸引水分子，而 CNC 分子在水泥基体中的存在形式主要为黏附在水泥颗粒表面，CNC 会形成一个路径，将水分子通过孔隙传输到未水化的水泥区域，促进水泥水化<sup>[16]</sup>。吸附在水泥颗粒的 CNC 分子会影响其“短路扩散”的作用效果<sup>[17]</sup>。CNC-C 表面的



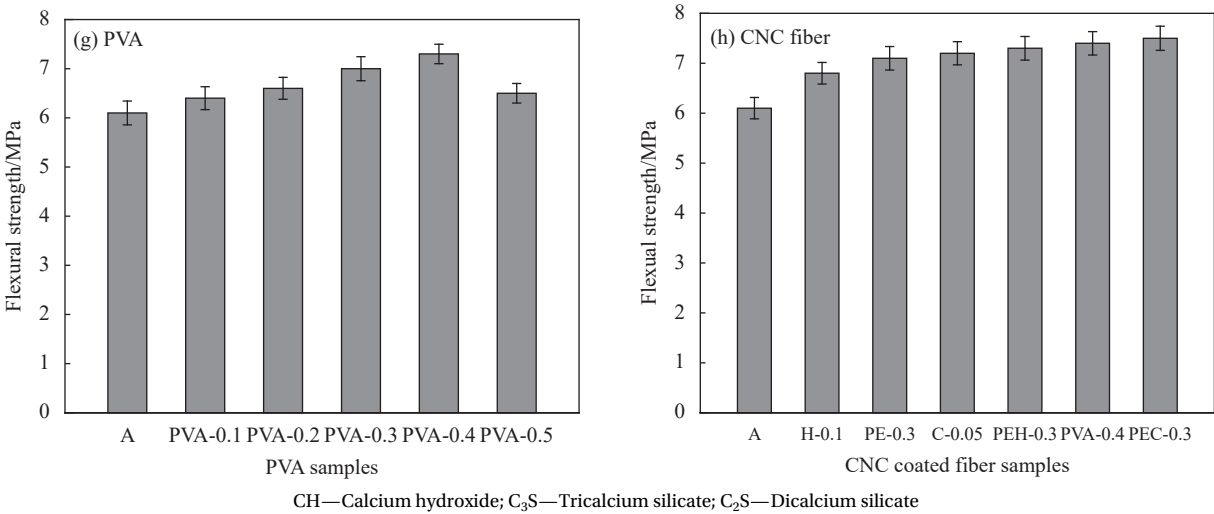


图3 泥浆的XRD图谱(a)、溶解峰(b)和水化热(c)结果; CNC-C(d)、CNC-H(e)、PE(f)、PVA(g)和CNC纤维(h)的砂浆抗折强度

Fig. 3 XRD patterns (a), dissolution peak (b) and hydration heat (c) of mortar; Flexural strength of CNC-C (d), CNC-H (e), PE (f), PVA (g) and CNC fiber (h)

羧基化学极性强于 CNC-H 表面的羟基，CNC-C 可以和水泥基材料间发生更强的相互作用，故 CNC-C 对砂浆水化和流动度的影响效果强于 CNC-H，两种 CNC/C-S-H 界面性质将通过分子动力学模拟进行研究。

2.2 砂浆力学性能

砂浆抗折强度试验结果如图 3(d)~3(h) 所示。图 3(d) 表明 CNC-C 会提升砂浆抗折强度，在掺量为 0.05% 时具有最佳性能。砂浆在 3 天和 28 天龄期的强度较控制组提升了 27.7% 和 17.74%。但是 CNC-C 的增强效果不会随着掺量的增加而无限提升。这是由于纳米材料内部分子间的范德华力较大，随着 CNC-C 含量的增加，CNC-C 分子之间的距离减小，CNC 分子间的相互作用更加强烈，CNC 粒子发生平行于流动方向的排列行为，形成块状或网络结构，减少了颗粒间的流动性，分子的流动指数下降，流体剪切变薄，黏度增强，发生团聚行为<sup>[18]</sup>。团聚体难以在水泥基体中均匀分散，砂浆受力时容易形成应力集中。此外，CNC 团聚体会吸附水分子，未反应的水会形成毛细孔，团聚体还会带来空气夹层，这些毛细孔和空气夹层会增加水泥基体内部的孔隙率，破坏砂浆结构的致密性。同时，过量的 CNC 粒子包裹在水泥颗粒表面，会阻碍水泥和水的接触，降低水泥胶结力，使 CNC 增强效果减弱。

图 3(e) 表明 CNC-H 的掺加也会提升砂浆抗折强度，但增强效果弱于 CNC-C。当 CNC-H 的含量为 0.1% 时，砂浆抗折强度在龄期为 3 天和 28 天

时较控制组分别提升了 20.45% 和 11.48%。同理，当 CNC-H 的含量超过 0.1% 时，抗折强度开始降低。

CNC 对砂浆早期强度的提升效果更明显，由 XRD 分析可知，在早期水化过程中 CNC 会促进水泥熟料 C<sub>3</sub>S 和 C<sub>2</sub>S 向强度更高的 CH 和 C-S-H 转化，加速水化进程，从而提高砂浆早期强度。针状的 CNC 穿插在水泥基体中，增强了基体间的相互作用。在砂浆受到外力荷载时，可以起到桥接作用，传递荷载，提升样品的抗折强度。而 CNC-H 与水泥基体的吸附能力弱于 CNC-C，传递荷载的能力较弱，故对抗折强度的增强效果弱于 CNC-C。图 3(f) 和图 3(g) 显示了 PE 和 PVA 纤维砂浆的抗折强度。当 PE 纤维的体积比为 0.1%、0.2% 和 0.3% 时，抗折强度较控制组分别提升了 3.28%、8.20% 和 16.39%。

PVA 纤维在体积掺量为 0.4% 时样品具有最高的抗折强度，较控制组提升了 19.67%。纤维具有一定的韧性，在砂浆受到外力作用时可以承受部分荷载。在一定范围内，随着纤维数量的增加，砂浆可以抵抗更大的拉伸强度而不断裂。但一旦超过极限值，纤维无法均匀分布在砂浆中，纤维间的缠绕给砂浆带来孔洞，减低了基体内部严密程度，砂浆抗折强度开始降低。

同时，由表 1 的数据可知，PE 纤维的物理力学性能强于 PVA 纤维，但是对比图 3(c) 和图 3(d) 可以看出，PE 纤维对砂浆的增强效果却不如 PVA 纤维。这是由于疏水表面的 PE 纤维难以与水泥基体间形成稳定的吸附，基体和纤维间形成的三



维网络不如 PVA 纤维牢固,弱化了其增强效果。

图 3(e) 给出了 CNC 涂层纤维砂浆抗折性能的测试结果,结果表明 CNC-C 涂层纤维对砂浆抗折强度的增强效果强于 PVA 纤维,CNC-H 涂层纤维砂浆的抗压强度与 PVA 砂浆基本持平。对比 CNC 涂层纤维和 PVA 纤维砂浆的强度可知,通过 CNC 涂层改性手段确实可以有效提升 PE 纤维表面和水泥基体间的粘结,增强砂浆韧性,提高砂浆抗折强度。CNC-C 和 CNC-H 涂层纤维砂浆的抗折强度较控制组最高可提升 22.95% 和 19.67%。纤维本身具有良好的韧性,在其表面包覆 CNC 涂层后,纤维表面粗糙度和极性都大大增加,CNC 薄膜上的活性官能团与 C-S-H 连接紧密,形成了稳定的水泥基体-CNC 薄膜-PE 纤维结构,能够改善纤维/基体的界面粘结,使纤维和基体间的粘结更加紧密,纤维传递荷载的能力更强,进而提升砂浆的力学性能。

砂浆抗压强度试验结果如图 4(a)~4(e) 所示。图 4(a) 表明,当 CNC-C 的掺量为 0.01% 和 0.05% 时,砂浆的抗压强度显著提升。但当 CNC-C 的掺量持续增加时,强度开始下降。当 CNC-C 的掺量为 0.05% 时,样品具有最佳抗压强度,试块龄期为 3 天和 28 天的强度较控制组提升了 22.06% 和 14.29%。图 4(b) 表明,CNC-H 亦能增强砂浆的抗压强度,当其掺量为 0.1% 时,具有最佳增强效果,此时样品在 3 天和 28 天时的抗压强度分别提升了 19.22% 和 12.32%。常用的水泥颗粒的粒径为 50  $\mu\text{m}$ ,而纳米尺度的 CNC 远远小于这个值,可以有效填充基体中的孔隙,将基体内部紧密桥接。同时,CNC 表面活跃的官能团会吸引水分子,提供水化成核点,加速水泥水化,细化水化晶体的生长,提升水泥基复合材料的致密性,增强砂浆力学性能。同时,通过对比可以发现,CNC-C 对砂浆抗压强度的提升效果强于 CNC-H。这是由于 CNC-C 与 C-S-H 间的相互作用更强,吸附界面可以承受更大的荷载,试块整体的承压能力更强,CNC/C-S-H 的界面吸附情况将通过分子动力学模拟进行分析。由图 4(c) 可知 PE 纤维会降低样品的抗压强度,这是由于聚乙烯纤维表面光滑且疏水,与水泥基体间黏合性差,纤维的存在成为结构中的薄弱环节<sup>[19]</sup>。与 PE 纤维不同的是,PVA 纤维可以提升砂浆抗压强度。由图 4(d) 可知 PVA 纤维体积掺量为 0.4% 时砂浆具有最大的抗压强度,较控制

组提升了 5.67%。这是由于 PVA 纤维具有亲水表面,可以和水泥基材料间形成良好的吸附,与基体间形成的三维“加强筋”系统,有效减少基体中微裂缝的形成。而图 4(e) 表明 CNC 涂层纤维提升了砂浆的抗压强度。CNC-C 和 CNC-H 包覆纤维砂浆的抗压强度较控制组分别增加了 2.96% 和 7.39%,解决了 PE 纤维与水泥基体粘结性能差、降低抗压强度的问题。这是由于 CNC 涂层在纤维表面形成 2D 涂层后,会给 PE 纤维表面带来官能团,促进纤维和基体间的化学反应,通过稳定的化学键来增加纤维和基体间的键合。同时,CNC 也会在纤维表面形成 3D 涂层,增强纤维表面粗糙度,改善纤维与基体间的连接。由于纤维尺寸和表面弱极性的限制,CNC 涂层纤维对抗压强度的提升效果低于 CNC。这是由于纳米尺度的 CNC 不仅可以有效填充微型孔隙,还影响水泥基体的水化,可以从根本上改良水泥基材料的内部结构,提升砂浆内部结构致密性。CNC 涂层纤维对 CNC 的用量约为将 CNC 直接用作增强材料时的 1/15,缩减工程成本,且在一定程度上提升了砂浆抗压强度,扩大了纳米材料的应用范围。

2.3 砂浆孔隙率

根据力学结果可知,CNC 的掺入会以填充孔隙、加速水化的方式提高砂浆的密实度和力学性能。但 CNC 的掺量会影响增强效果,当 CNC 过多时,无法均匀分散在基体中,发生团聚,从而降低其增强效果。核磁试验分析了两种 CNC 在 0.1% 和 0.2% 掺量时对砂浆孔隙发育的影响。

低场核磁共振是一种通过测量样品孔隙中含氢(H)流体的弛豫特性来获得孔隙分布的技术。砂浆内部的孔隙中 H 流体的体积决定了孔隙能量释放率。流体通过发出不同的信号峰,得到横向弛豫时间 T2 分布(图 4(f))和核磁成像(图 5)。T2 图谱的横坐标对应孔径大小,T2 曲线和坐标轴围成的面积大小对应孔洞的多少。核磁成像是通过试块内部流体的分布情况,直接反映出孔隙的分布情况,右侧颜色条代表成像的信号幅值,成像同色条中上部分深浅一致区域面积越大,颜色越深,砂浆内部孔隙发育的越剧烈。

由图 4(f) 的 T2 图谱的结果可知,CNC 的掺量为 0.1% 时,在 0.01~10 000 ms 的弛豫时间内 CNC-C 和 CNC-O 的 T2 曲线与控制组相比呈下降趋势。这说明两种 CNC 可以有效遏制孔隙发育,填充水

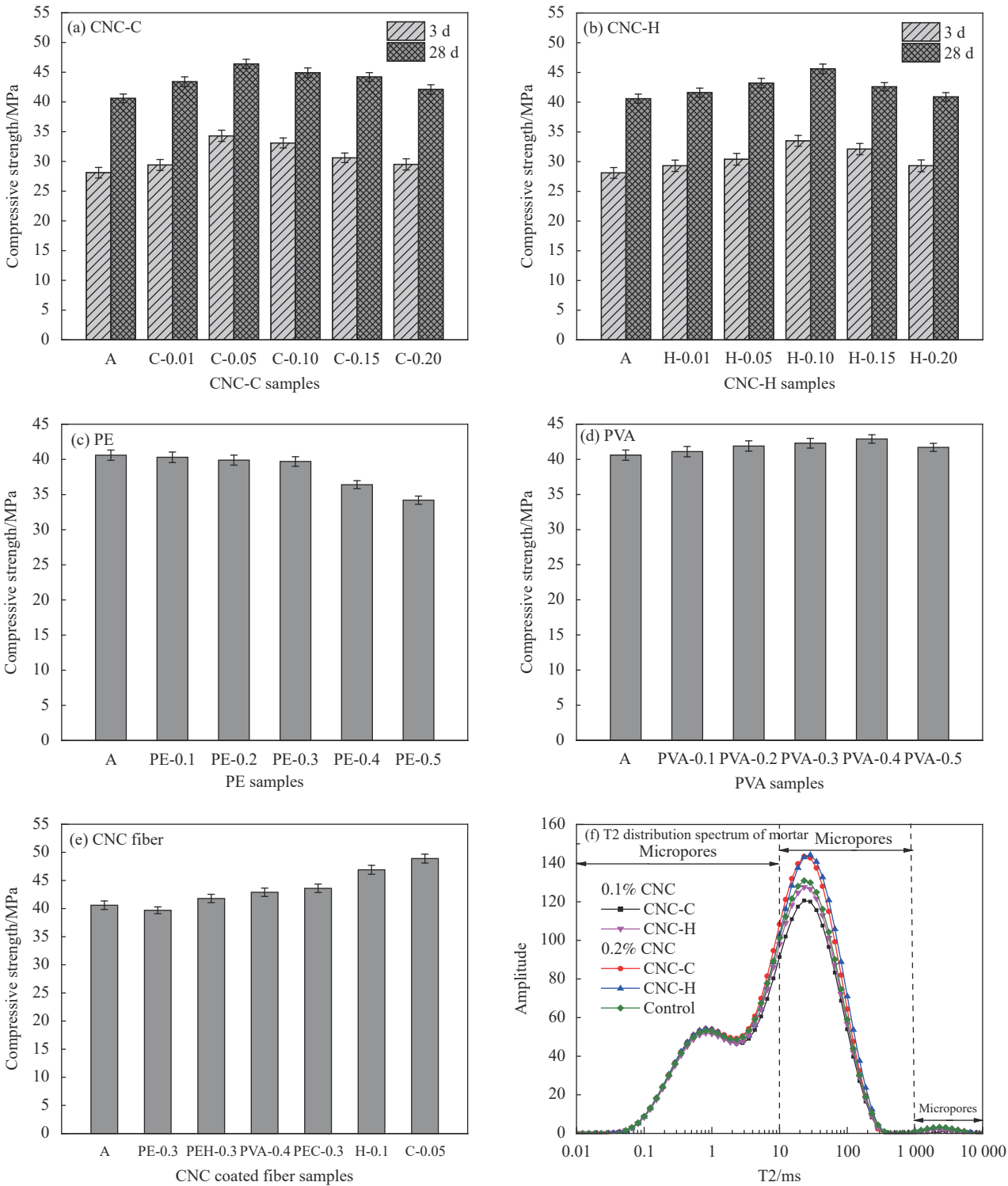


图4 CNC-C (a)、CNC-H (b) 砂浆的3天抗压强度；CNC-C (a)、CNC-H (b)、PE (c)、PVA (d) 和CNC 纤维 (e) 的28天抗压强度及不同掺量的CNC-C 和CNC-H 砂浆T2 图谱 (f)

Fig. 4 Compressive strength of CNC-C (a), CNC-H (b) mortar of 3 days; Compressive strength of CNC-C (a), CNC-H (b), PE (c), PVA (d) and CNC fiber (e) mortar of 28 days and T2 distribution spectra of different dosages CNC-C and CNC-H mortar (f)

泥基体间的孔隙，针状的CNC穿插在基体中还能起到桥接裂缝的作用，增强基体内部结构的一致性、降低孔隙率。这与0.1%CNC可以显著增强砂

浆力学性能的结果相一致。  
T2曲线在0.01~10 ms的弛豫时间内对应的孔径为 $R \leq 1 \mu\text{m}$ ，掺量0.02%的CNC样品组与控制

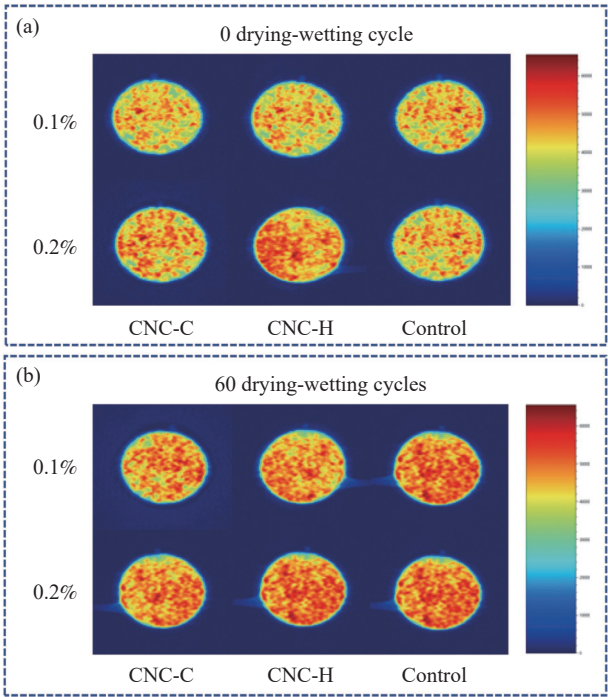


图5 不同掺量 CNC-C 和 CNC-H 砂浆的核磁成像

Fig. 5 NMR imaging of different dosages CNC-C and CNC-H mortar

组相比呈上升趋势，这表明 CNC-C 和 CNC-H 试块中的毛细孔隙较控制组有所增加，这是由于 0.2% 含量的 CNC 可以填充部分中、大型孔隙，使其转化为微型毛细孔。10~1 000 ms 弛豫时间内对应的孔径为  $1\text{ }\mu\text{m}\leq R\leq 100\text{ }\mu\text{m}$ ，CNC 样品组较控制组呈上升趋势，在这一孔径范围内 CNC 砂浆的孔隙率高于控制组，这是由于过量的 CNC 无法均匀分散在基体中，发生了团聚，影响了基体间的键合，促进了这一孔径范围内的孔隙的发育。1 000~10 000 ms 弛豫时间内对应的孔径范围为  $100\text{ }\mu\text{m}\leq R\leq 1\text{ }000\text{ }\mu\text{m}$ ，CNC 样品组较控制组呈下降趋势，这说明 0.2% 掺量的 CNC 可以控制大型孔隙的发育，提升砂浆结构的稳定性。两种掺量中 CNC-C 的曲线均低于 CNC-H，这是由于 CNC-C 对砂浆孔隙的填充效果，促进水化效果，界面吸附强度更加明显。此外，0.1% 样品组的 T2 曲线围成的面积明显小于 0.2% 样品组，0.2% 样品组的孔隙率高于 0.1% 样品组，这进一步说明了 CNC 团聚体对砂浆性能会产生负面影响。

如图 5 所示，0.2% 样品组的核磁成像较 0.1% 样品组的红色覆盖区面积更大且更集中，这说明 0.2% 样品组的孔隙分布的更集中，孔隙面积更大。由上文的分析可知，这是 CNC 团聚造成的。3 种砂浆的孔隙率变化规律为  $\text{CNC-C}<\text{CNC-H}<$

Control。两种 CNC 表面的活性官能团均可与水泥基体发生良好反应，高效填充孔隙，并阻止裂缝的产生。与没有经过干湿循环的砂浆相比，60 次干湿循环后砂浆核磁成像的红色区域更明显，干湿循环促进了孔隙的发展，增加了水泥基体的孔隙率。在实际工程应用中，砂浆面临着各种外部环境的影响，通过对比干湿循环后砂浆的核磁成像，可以更准确地比较各种外界环境干扰下砂浆孔隙的发展规律。

3 微观形貌

3.1 CNC 增强水泥基复合材料

图 6(a) 和图 6(c) 为 CNC 砂浆的控制组 SEM 图像。可知，存在许多明显的孔隙。图 6(b) 和图 6(d) 是 CNC-C 试样形貌。图 6(d) 可看到细长的 CNC 分散在水泥基材料的裂缝中，形成纳米桥梁，有效阻止纳米裂缝的形成和扩展。根据 2.1 节可知，CNC 的加入影响了水泥的水化过程。钙硅比 (C/S) 是表征水化产物的重要参数。它可以反应水化产物的致密性。一般来说，低 C/S 比意味着致密的水化产物和高的力学强度<sup>[20]</sup>。EDS 是计算原子百分比的有效手段<sup>[21-26]</sup>。本文分析了控制组、CNC-H 和 CNC-C 组的 EDS。测试时对每组试样的 30 个区域进行测量后取平均值。图 6(e)~6(g) 显示控制组、CNC-H 和 CNC-C 组的 C/S 比分别为 2.35、2.11 和 1.78，控制组的 C/S 最大，CNC-C 的最小。说明 CNC 影响了水化产物的生长，改变水化晶体的形状和大小，从而影响了水化产物结构的密实度。EDS 结果与力学实验及孔隙率结果一致，两种 CNC 均能有效降低砂浆孔隙提升样品力学性能，且 CNC-C 的效果更好。

3.2 CNC 强化聚乙烯纤维/水泥基材料界面

图 7 是普通 PE 纤维和 CNC-C 涂层纤维及其增强水泥基材料的形貌。由图 7(a) 可知 PE 纤维表面光滑。图 7(b) 表明纤维素纳米晶须包裹在纤维表面改变了纤维表面的形貌，不但在纤维表面形成了 2D 的薄膜，还在纤维表面形成了 3D 的凸起。相比普通 PE 纤维表面，涂层纤维的表面粗糙度明显提升，与水泥基体之间的接触面积增大，与水泥基体间的粘结更严密。由图 7(c) 可以看出普通纤维与水泥基体间粘结较差，PE/C-S-H 界面存在明显裂缝。这是由于普通纤维表面没有活性官能团，几乎不与 C-S-H 发生化学粘结。在砂浆受力过程中纤维表面的基体容易脱落。包覆在纤



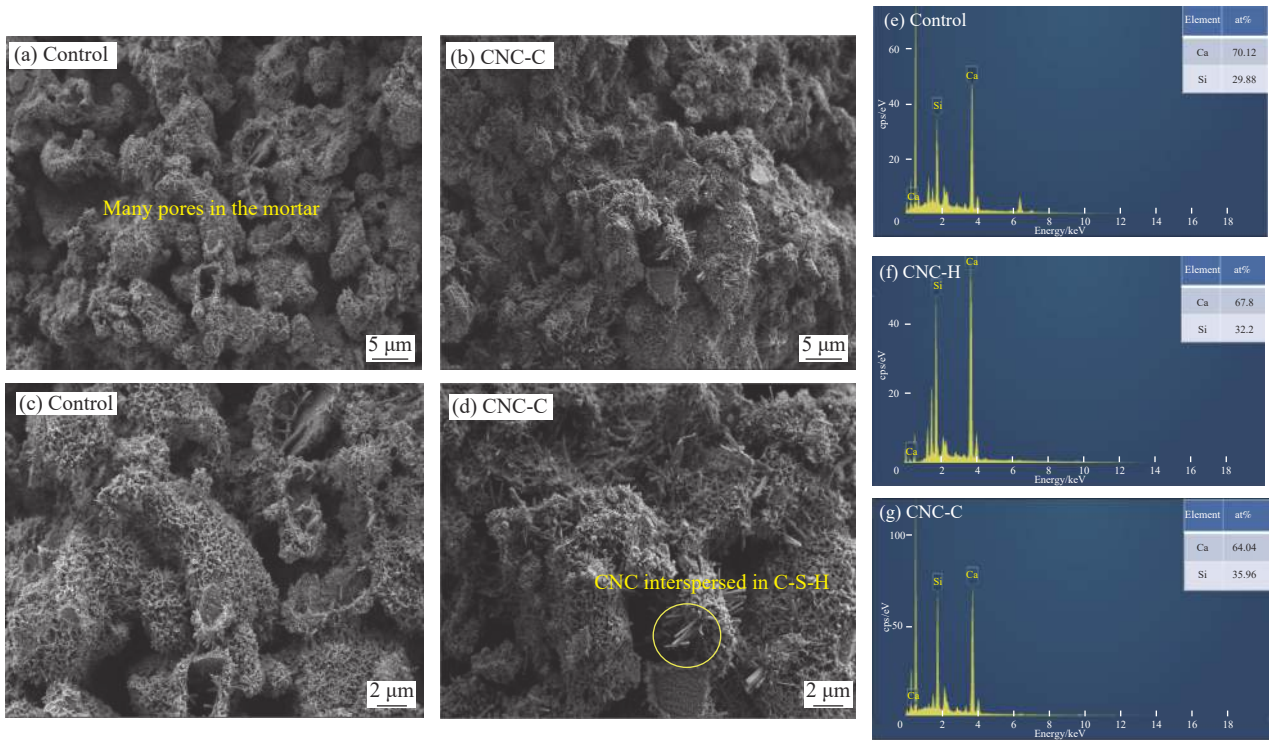


图6 CNC砂浆的控制组((a), (c))和CNC-C((b), (d))的SEM图像;控制组(e)、CNC-H(f)、CNC-C(g)的EDS分析

Fig. 6 SEM images of control ((a), (c)), CNC-C ((b), (d)); EDS analysis of control (e), CNC-H (f), CNC-C (g)

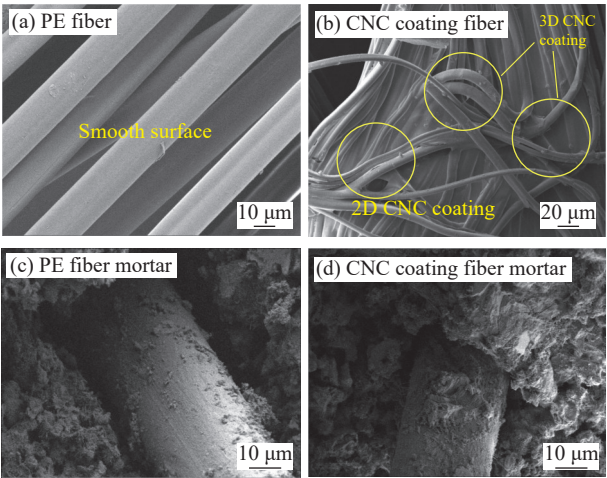


图7 纤维及砂浆的SEM图像: (a) PE; (b) CNC纤维; (c) PE砂浆; (d) CNC纤维砂浆

Fig. 7 SEM images of fibers and mortar: (a) PE; (b) CNC fiber; (c) PE mortar; (d) CNC fiber mortar

维表面CNC涂层可以和C-S-H形成化学键,故CNC涂层纤维表面会粘结更多水泥基体,促进了纤维和水泥基体更好的粘结。同时,纤维表面针状CNC可以延伸到基体内部,起到桥接的作用。这两种相互作用使CNC包覆纤维与基体之间的吸附更加牢固(图7(d)),纤维的存在可以与水泥基体更好地协同作用,从而提高砂浆的力学性能。

4 分子动力学模拟

CNC/C-S-H界面处局部的分子结构和键合情况决定了二者的吸附行为,界面吸附不仅决定了CNC的荷载传递能力,还会影响CNC对水化的“短路扩散”效应。仅通过宏观实验和微观表征技术难以探索这些原子尺度的影响。本文使用分子动力学模拟(MD)在原子尺度上模拟CNC和C-S-H的吸附行为。本文使用LAMMPS软件进行分子动力学模拟<sup>[27]</sup>,视觉陈列(Visual merchandising)显示模型。相容化合价力(Consistent valence force field, CVFF)力场已经广泛应用在了纳米材料/C-S-H体系,能准确的分析原子间的相互作用<sup>[28-30]</sup>。本文在CVFF力场下研究CNC和C-S-H界面处的相互作用。计算了CNC/C-S-H界面的吸附能、径向分布函数、时间相关函数、CNC的浓度剖面、均方位移、回转半径等参数。模拟在正则系集(Canonical ensemble, NVT)系综中进行,体系温度为298 K,时间步长为 $1\times 10^{-15}$  s,总模拟时间为 $3\times 10^{-9}$  s。

4.1 构建计算模型

C-S-H是一种无定形物质,模型的构建十分困难。0.9 nm托贝莫来石(Tobermorite)的结构与C-S-H非常相似,可以用作C-S-H的计算模型<sup>[31-32]</sup>。

本文中使用的托贝莫来石初始的晶格参数为  $a=1.1156\text{ nm}$ ,  $b=0.7303\text{ nm}$ ,  $c=0.9566\text{ nm}$ ,  $\alpha=101.08^\circ$ ,  $\beta=92.93^\circ$ ,  $\gamma=89.98^\circ$ 。对原始模型进行  $4\times 8\times 2$  的超晶胞操作, 并将超晶胞在 (001) 方向进行切面, 得到计算所需要的 C-S-H 模型。

纤维素表面不同的化学基团, 会影响水泥基材料的性能。为了探究纤维素纳米晶须表面羧基和羟基两种官能团与 C-S-H 间的吸附差别, 本文参考文献 [33] 构建的两种官能化纤维素纳米晶须的模型如图 8 所示。

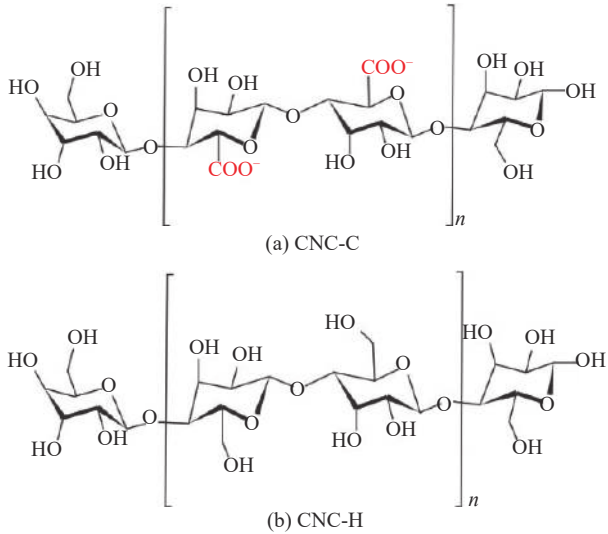


图 8 CNC 分子结构图: (a) CNC-C; (b) CNC-H  
Fig. 8 Molecular structure of CNC: (a) CNC-C; (b) CNC-H

最终构建的计算单元模型如图 9 所示。几何优化后的 CNC 分子放置在 C-S-H 上方。由于模型在  $z$  轴方向具有周期性, 需要在 CNC 链上方添加了一个  $2\text{ nm}$  的真空层, 以确保上一个单元的底部和当前单元的顶部之间的相互作用可以忽略不计,

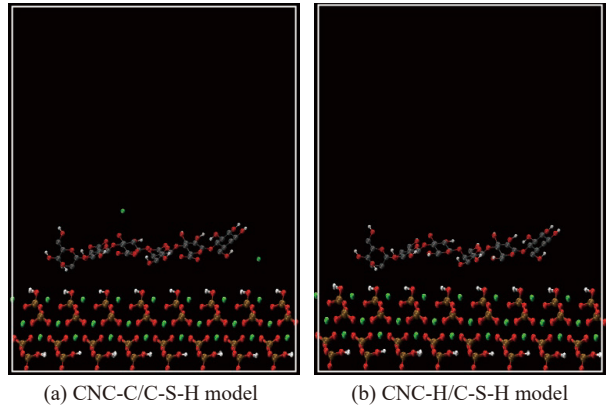


图 9 CNC/C-S-H 计算单元: (a) CNC-C; (b) CNC-H  
Fig. 9 Calculation unit of CNC/C-S-H: (a) CNC-C; (b) CNC-H

由于模型中每个羧基  $\text{COO}^-$  带有一个电荷, 故在 CNC-C 模型中加入两个  $\text{Ca}^{2+}$  来维持系统电荷平衡。

4.2 吸附能

水泥基体和 CNC 之间的吸附情况决定了从基体传递到 CNC 的荷载, 最终影响砂浆的最大承载能力。而 C-S-H 与增强材料之间的相互作用与两者之间的界面化学结构有关。这些化学结构通过静电引力、氢键和范德华力的作用共同提供界面的吸附能。吸附能  $E_{\text{Ads}}$  可以由下式 [34] 计算得到:

$$E_{\text{Ads}} = E_{\text{Total}} - (E_{\text{CSH+iron}} + E_{\text{CNC+iron}}) + E_{\text{iron}} \tag{1}$$

其中:  $E_{\text{Total}}$  表示计算模型总能量;  $E_{\text{CSH+iron}}$  表示  $\text{Ca}^{2+}$  和 C-S-H 的总能量;  $E_{\text{CNC+iron}}$  表示  $\text{Ca}^{2+}$  和 CNC 的总能量;  $E_{\text{iron}}$  表示  $\text{Ca}^{2+}$  的能量。C-S-H 和 CNC 之间的结合能与吸附能间的关系为  $E_{\text{Bind}} = -E_{\text{Ads}}$ 。计算得到 CNC-C/C-S-H 界面吸附能为  $9\,681.776\text{ kJ/mol}$ , 而 CNC-H/C-S-H 界面的吸附能为  $5\,531.248\text{ kJ/mol}$ 。CNC-C/C-S-H 间的吸附能是 CNC-H/C-S-H 的 1.75 倍, CNC-C 和 C-S-H 吸附更紧密, 传递荷载的能力更强, CNC-C 砂浆的力学性能也更优越。

4.3 径向分布函数

CNC/C-S-H 界面处的吸附能主要来源于界面处形成的化学键, 通过径向分布函数可以得到原子间的空间相关性, 进而分析成键情况。原子间生成氢键的截断距离为  $0.25\text{ nm}$ , 如图 10(a) 所示, 羧基中的双键氧和单键氧原子和 C-S-H 界面处的氢原子分别形成一个原子间距离为  $0.19\text{ nm}$  和  $0.21\text{ nm}$  的峰值。这表明 C-S-H 界面处大部分的氢原子和羧基中的氧原子距离小于  $0.25\text{ nm}$ , 且双键氧与界面氢原子空间相关性更强, 羧基可以作为氢受体和 C-S-H 界面形成氢键。而图 10(b) 所示的羟基中的氢原子和界面处的氧原子形成了距离为  $0.21\text{ nm}$  的峰值, 而羟基中的氧原子和界面处的氢原子间形成了一个  $0.23\text{ nm}$  的峰值。这表明羟基既可以作为氢的受体又能作为氢的供体, 与 C-S-H 界面形成氢键, 然而根据峰值出现的位置及尖锐程度可得, CNC-C 和 C-S-H 间的配位数更多, CNC-C 中的羟基中的氧和界面处的氢形成氢键的可能性更大。

4.4 时间相关函数

在模拟过程中, 原子处于不断运动的状态。因此原子间的化学键也在不断形成和断裂。时间相关函数 (TCF) 可以用来分析化学键的稳定性, 其值在  $0\sim 1$  之间变化, 越接近 1, 表明化学键越稳定 [35]。



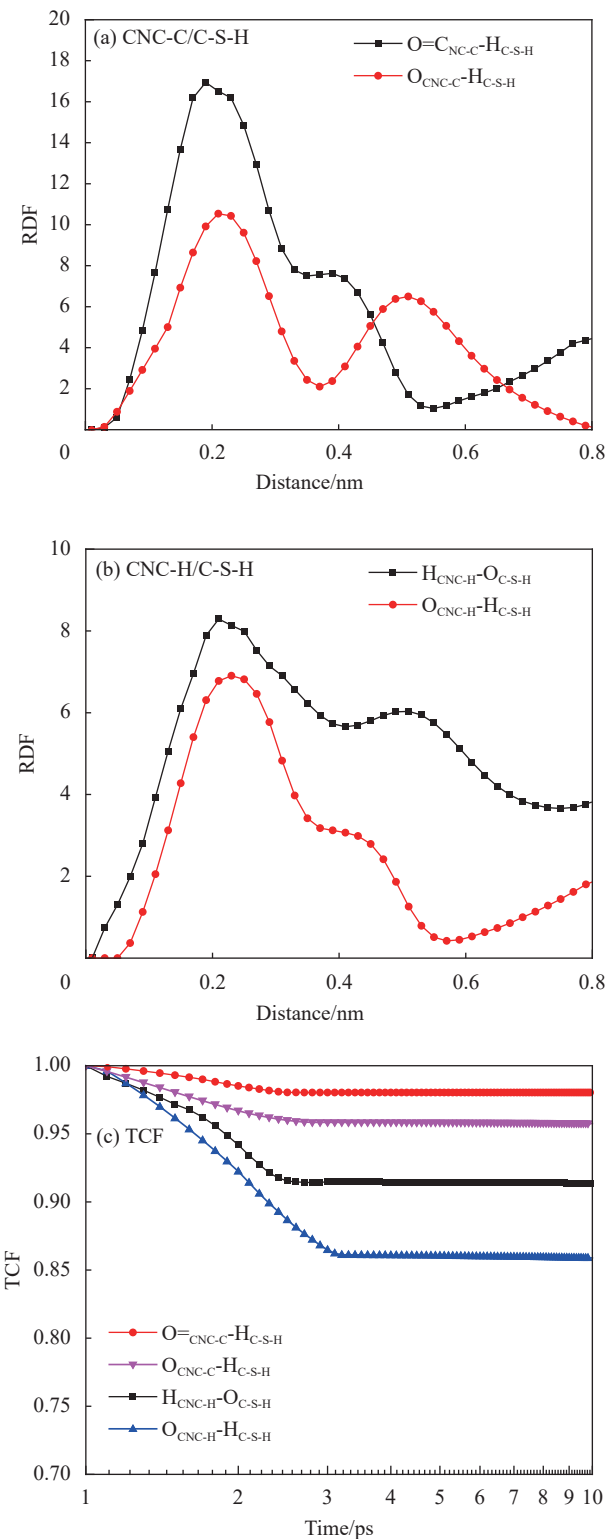


图 10 CNC-C/C-S-H (a) 和 CNC-H/C-S-H (b) 界面原子的径向分布函数 (RDF); (c) CNC-C 和 CNC-H 的时间相关函数 (TCF) 曲线

Fig. 10 Radial of function(RDF) of the interface atoms of CNC-C (a) and CNC-H (b); (c) Time correlation function (TCF) of CNC-C and CNC-H results of CNC/C-S-H interface

4.3 节分析的界面原子间的 RDF 对应的 TCF 曲线如图 10(c) 所示。可知羧基中的双键氧和单键

氧与 C-S-H 界面氧原子形成的化学键的 TCF 最终分别稳定在 0.98 和 0.95 左右。而羟基中的氢和氧形成的化学键的 TCF 最终稳定在 0.92 和 0.88 附近。总的来说羧基和界面原子间形成的氢键更加稳定，这是由于羧基比羟基更加活跃，得失电子的能力更强，形成的化学键更加稳定。此外，由 RDF 分析可知羧基中的原子与界面原子间的距离更近，原子间的范德华力和静电吸附力也更强，使原子间的化学键也更稳定。

4.5 均方位移

对于水泥基复合材料而言，增强材料和水泥石基体界面处的原子稳定性很大程度上影响了基体结构的稳定性。界面处原子的稳定程度可以通过均方位移 ( $M_{SD}$ ) 计算， $M_{SD}$  可根据下式得到：

$$M_{SD} = |r_i(t) - r_i(0)|^2 \tag{2}$$

其中： $r_i(0)$ 代表原子最初的位置； $r_i(t)$ 代表原子在  $t$  时刻的位置。 $M_{SD}$  越大意味着原子离起始位置越远，运动越剧烈<sup>[36]</sup>。

图 11(a) 界面原子的 MSD 计算结果。可知，CNC-C/C-S-H 界面处 C-S-H 表面的氧、硅、钙原子的运动情况没有 CNC-H/C-S-H 界面处的剧烈，这表明 CNC-C/C-S-H 界面处的原子更加稳定，界面间的吸附更强，可以承受更大的外部荷载作用，砂浆性能更强。

4.6 吸附构象

对于吸附模型来说，吸附构象可以直观反映出吸附模型间的吸附情况，本文计算了两种 CNC 的回转半径和浓度分布等吸附参数，进一步揭示两种 CNC/C-S-H 间吸附特性的差异。

回转半径 ( $R_g$ ) 可以用来描述聚合物的平均尺寸，表征分子形状，揭示分子间相互作用情况<sup>[37]</sup>。 $R_g$  由分子在水平方向的吸附层表面积和垂直方向的吸附层厚度所决定，可以分解为平行分量  $R_{gxy}$  和垂直分量  $R_{gz}$ 。 $R_g$  计算结果如图 12(a) 所示。CNC-C 的  $R_{gxy}$  明显大于 CNC-H，这说明 CNC-C 分子在水平方向上更加舒展。而 CNC-H 的  $R_{gz}$  大于 CNC-C，可知 CNC-H 在垂直方向的吸附层厚度比 CNC-C 厚。在力场的作用下 CNC 链会扭曲变形，CNC/C-S-H 界面发生化学反应生成的化学键会阻止 CNC 链变形，越强的相互作用，对应的 CNC 链扭转的就越轻微。由图 11(b) 的  $M_{SD}$  结果也可知 CNC-C 分子受到吸附界面的限制更大，CNC-C 的偏移量明显低于 CNC-H，这与  $R_g$  结果

相一致。

为了进一步分析 CNC 的吸附构象，本文计算了 CNC 链中的原子沿模型  $z$  轴的浓度分布。如图 12(b) 所示。当  $z$  约为 1.7 nm 时，原子浓度峰达到最大值，两种 CNC 均吸附在 C-S-H 表面，均和 C-S-H 间发生了良好的吸附行为，两种官能团 CNC 对应的峰在  $z$  轴上的位置表现为 CNC-C<CNC-H。浓度峰对应的  $z$  值越大，吸附模型在  $z$  轴上的吸附层厚度就越大。浓度剖面的结果与  $R_{gz}$  的结果相一致。

综上所述，分子动力学模拟结果显示 CNC-C 与水泥基体的吸附性能强于 CNC-H。这与两种不同官能团纤维素纳米晶须对水泥基体的性能影响结果是一致的，即 CNC-C 对砂浆的力学性能和孔隙发育的影响比 CNC-H 更显著，CNC-C 涂层比 CNC-H 对水泥基体力学性能的增强效果更明显。

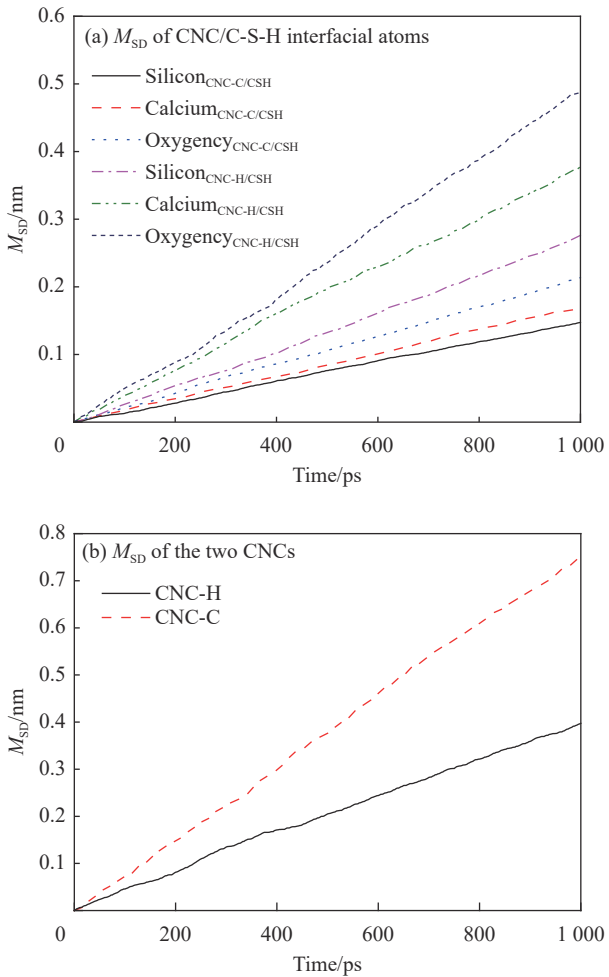


图 11 均方位移  $M_{SD}$  计算结果：(a) 界面原子；(b) 分子  
Fig. 11 Mean square displacement  $M_{SD}$  results: (a) Interface atoms;  
(b) Molecules

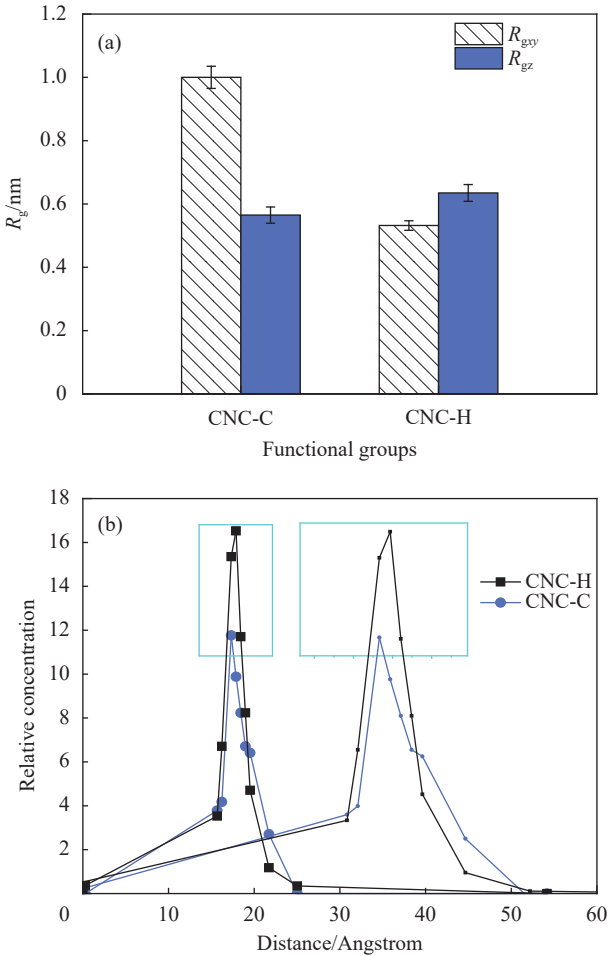


图 12 CNC 分子回转半径  $R_g$  (a) 和浓度剖面 (b)  
Fig. 12 Turning radius  $R_g$  (a) and concentration profile (b) results of  
CNC

5 结论

结合宏观实验、微观表征技术和分子动力学模拟，研究了增强材料与水泥基材料之间的吸附机制，得出以下结论：

- (1) XRD 和水化热结果表明纤维素纳米晶须 (CNC) 会促进水泥水化，EDS 结果表明 CNC 影响了水化产物的致密性，使砂浆内部结构更加紧密；
- (2) 聚乙烯 (PE) 和聚乙烯醇 (PVA) 纤维会增加砂浆韧性，提升纤维的抗折强度，但通过 SEM 可知，PE 纤维和基体界面处的粘结较弱，PE 纤维的存在给砂浆带来薄弱环节，降低了砂浆抗压强度；
- (3) CNC 可以提升砂浆力学性能，对早龄期的作用效果更明显，且表面含有羟基的 CNC(CNC-C) 的增强效果优于表面含有羧基的 CNC(CNC-H)。CNC-C 和 CNC-H 砂浆的抗折强度分别可提升 27.27% 和 20.45%。CNC 可以有效填充基体中的孔隙，提升砂浆抗压强度，CNC-C 和 CNC-H 砂浆

的抗压强度分别可提升 22.06% 和 19.22%;

(4) 核磁共振研究结果表明 CNC 可以有效填充水泥基体间的孔隙, 增强砂浆内部结构的一致性, 遏制孔隙的发育。过量的 CNC 无法均匀分散在水泥基体中, 发生团聚, 增加砂浆孔隙;

(5) 通过 SEM 发现 CNC 涂层提高纤维表面的粗糙度, 改善了纤维和基体间的粘结。28 天龄期的涂层纤维砂浆对抗折强度的增强效果强于单独使用 CNC 和 PE 的样品组, CNC 涂层还能提升砂浆抗压强度。CNC-C 和 CNC-H 涂层纤维砂浆的抗压强度分别可增加 7.39% 和 2.97%;

(6) CNC/C-S-H 界面处的吸附行为由局部分子结构和键合决定。分子动力学计算了两种 CNC 和 C-S-H 之间的各种参数。计算得 CNC-C/C-S-H 间的吸附能是 CNC-H/C-S-H 的 1.75 倍。官能团的种类会影响 CNC 和 C-S-H 间的吸附, 进而影响增强材料的作用效果。水泥基增强材料的表面改性是提高增强材料性能的关键。

## 参考文献:

- [1] MIGUEL M, GONZALO M, OSMAN G, et al. Recycling polypropylene and polyethylene wastes in production of polyester based polymer mortars[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 274: 121487.
- [2] 叶卓然, 罗靛, 潘海燕, 等. 超高分子量聚乙烯纤维及其复合材料的研究现状与分析[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(9): 4286-4309.  
YE Z R, LUO L, PAN H Y, et al. Research status and analysis of ultra-high molecular weight polyethylene fiber and its composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(9): 4286-4309(in Chinese).
- [3] VANIN D, ANDRADE V, FIORENTIN T, et al. Claudimir antonio carminatti, hazim Ali Al-Qureshi, cement pastes modified by cellulose nanocrystals: A dynamic moduli evolution assessment by the impulse excitation technique[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 239: 122038.
- [4] LEE H, KIM W. Long-term durability evaluation of fiber-reinforced ECC using wood-based cellulose nanocrystals[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 238: 117754.
- [5] LEE H, KIM S. A study on the drying shrinkage and mechanical properties of fiber reinforced cement composites using cellulose nanocrystals[J]. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 2019, 13(1): 1-11.
- [6] MONTES F, FU T, YOUNGBLOOD J P, et al. Rheological impact of using cellulose nanocrystals (CNC) in cement pastes[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 235: 117497-117506.
- [7] FU T, MONTES F, SURANENI P. The influence of cellulose nanocrystals on the hydration and flexural strength of portland cement pastes[J]. *Polymers*, 2017, 9: 1-16.
- [8] DANUTA B H, MONIKA S C, MONIKA J H, et al. Effect of cellulose nanofibrils and nanocrystals on physical properties of concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 223: 1-11.
- [9] ANJU T, DHAMODHARAN R. Surface modified microcrystalline cellulose from cotton as a potential mineral admixture in cement mortar composite[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2016, 74: 147-153.
- [10] LU Z, YU J, YAO J, et al. Experimental and molecular modeling of polyethylene fiber/cement interface strengthened by graphene oxide[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2020, 112: 103676.
- [11] ALKHATEB H, AL-OSTAZ A, LI X. Materials genome for graphene-cement nanocomposites[J]. *Journal of Nanomechanics and Micromechanics*, 2013, 3(3): 67-77.
- [12] HOU D, LU Z, LI X, et al. Reactive molecular dynamics and experimental study of graphene-cement composites: Structure, dynamics and reinforcement mechanisms[J]. *Carbon*, 2017, 115: 188-208.
- [13] 中国国家标准化管理委员会. 水泥胶砂流动度测定方法: GB/T 2419—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.  
Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method for fluidity of cement mortar: GB/T 2419—2005[S]. Beijing: China Standards Press, 2021(in Chinese).
- [14] 中国国家标准化管理委员会. 水泥胶砂强度检验方法(ISO法): GB/T 17671—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.  
Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method of cement mortar strength (ISO method): GB/T 17671—2021[S]. Beijing: China Standards Press, 2021(in Chinese).
- [15] ZHANG Q, SUN H, LIU W, et al. Effect of rGO on the mechanical strength, hydration and micromorphology of cement incorporated silica fume[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 300: 124325.
- [16] CAO Y, ZAVATERRI P, YOUNGBLOOD J, et al. The influence of cellulose nanocrystal additions on the performance of cement paste[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2015, 56: 73-83.
- [17] CAO Y, TIAN N, BAHR D, et al. The influence of cellulose nanocrystals on the microstructure of cement paste[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2016, 74: 164-173.
- [18] CAO Y, ZAVATTIERI P, YOUNGBLOOD J, et al. The rela-

- tionship between cellulose nanocrystal dispersion and strength[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 119: 71-79.
- [19] 郑逢时. UHMWPE纤维表面处理及其水泥砂浆性能研究[D]. 西安: 长安大学, 2014.
- ZHENG F S. Surface treatment of UHMWPE fiber and its performance in cement mortar[D]. Xi'an: Chang'an University, 2014(in Chinese).
- [20] HE Y. Effect of C/S ratio on morphology and structure of hydrothermally synthesized calcium silicate hydrate[J]. *Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition)*, 2011, 26(4): 770-773.
- [21] 何威, 许吉航, 焦志男. 少层石墨烯对水泥净浆流动性能及力学性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2021, 39(11): 5637-5649.
- HE W, XU J, JIAO Z. Effect of few-layer graphene on the fluidity and mechanical properties of cement paste[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 39(11): 5637-5649(in Chinese).
- [22] 覃丽芳, 曲波, 史才军, 等. 钙硅比对铝硅酸盐凝胶形成与特性的影响[J]. *材料导报*, 2020, 34(12): 12057-12063.
- QIN L F, QU B, SHI C J, et al. Effect of Ca/Si ratio on the formation and characteristics of synthetic aluminosilicate hydrate gels[J]. *Materials Report*, 2020, 34(12): 12057-12063(in Chinese).
- [23] 管申. 纳米材料对水泥基材料水化和性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- GUAN S. The effect of nanomaterials on the hydration and properties of cement-based materials[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017(in Chinese).
- [24] FAN Q, MENG X, LI Z, et al. Experiment and molecular dynamics simulation of functionalized cellulose nanocrystals as reinforcement in cement composites[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 341: 27879.
- [25] FAN Q, WANG Z, MENG X, et al. Multi-scale analysis of the strengthening mechanism of functionalized graphene as reinforcement in cement composites[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 651: 129729.
- [26] ZHAO L, ZHU S, WU H, et al. The improved resistance against the degradation of sisal fibers under the environment of cement hydration by surface coating of graphene oxide (GO) based membranes[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 305: 124694.
- [27] 吴畏, 王统伟, 汪德成, 等. 基于Gaussian和LAMMPS模拟的氧化钙脱除氯化氢机制[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2020, 50(1): 1-10.
- WU W, WANG T W, WANG D C, et al. Mechanism of HCl removed by CaO based on Gaussian and LAMMPS simulation[J]. *Journal of Southeast University (Natural Science Edition)*, 2020, 50(1): 1-10(in Chinese).
- [28] ZHANG Y, YANG T, JIA Y. Molecular dynamics study on the weakening effect of moisture content on graphene oxide reinforced cement composite[J]. *Chemical Physics Letters*, 2018, 708: 177-182.
- [29] SANCHEZ F, ZHANG L. Interaction energies, structure, and dynamics at functionalized graphitic structure-liquid phase interfaces in an aqueous calcium sulfate solution by molecular dynamics simulation[J]. *Carbon*, 2010, 48: 1210-1223.
- [30] HOU D, YANG Q, WANG P. Unraveling disadhesion mechanism of epoxy/CSH interface under aggressive conditions[J]. *Cement and Concrete Research*, 2021, 146: 106489.
- [31] 杨进波, 赵征洋, 尹航. 基于分子动力学的C-S-H凝胶性能研究[J]. *材料导报*, 2021, 35(5): 5095-5101.
- YANG J B, ZHAO Z Y, YIN H. Research development on molecular dynamics of C-S-H gels[J]. *Material Report*, 2021, 35(5): 5095-5101(in Chinese).
- [32] SANCHEZ F, ZHANG L. Molecular dynamics modeling of the interface between surface-functionalized graphitic structures and calcium-silicate-hydrate: Interaction energies, structure, and dynamics[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 323(2): 349-358.
- [33] RAMASAMY J, AMANULLAH M. Nanocellulose for oil and gas field drilling and cementing applications[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, 184: 106292.
- [34] 曾靖. 水化硅酸钙/氧化石墨烯复合材料力学性能的分子动力学模拟[D]. 重庆: 重庆大学, 2015.
- ZENG J. Molecular dynamics simulation of mechanical properties of calcium-silicate-hydrate/graphene oxide composites [D]. Chongqing: Chongqing University, 2015(in Chinese).
- [35] HOU D, YU J, WANG P. Molecular dynamics modeling of the structure, dynamics, energetics and mechanical properties of cement-polymer nanocomposite[J]. *Composite Part B: Engineering*, 2019, 162: 433-444.
- [36] 杨铁军, 魏金龙, 马冰洋, 等. 水分在托贝莫来石中运动特性的分子动力学模拟研究[J]. *硅酸盐通报*, 2020, 39(4): 1085-1091.
- YANG T J, WEI J L, MA B Y, et al. Molecular dynamics study of the motion characteristics of water in tobermorite[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2020, 39(4): 1085-1091(in Chinese).
- [37] ZHAO H, WANG Y, YANG Y, et al. Effect of hydrophobic groups on the adsorption conformation of modified polycarboxylate superplasticizer investigated by molecular dynamics simulation[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 407: 8-15.