

# The Effect of Dispersion Method of Nanotube Carbon on the Compressive Strength of Concrete

Mahsa Zarehparvar Shoja  
MSc. student in Structures, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran

**Rasoul Shadnia\***  
Assistant Professor of Technical and Engineering Faculty, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran  
r.shadnia@hsu.ac.ir

Amin Kazemi Beydokhti  
Associate Professor of Petroleum and Petrochemical Faculty, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran

## Research paper

### ABSTRACT

In recent years, the use of nanoparticles to improve the properties of concrete has created a new perspective in concrete technology. Carbon nanotube is one of the most promising nanomaterials available to improve the performance of concrete and cement due to their excellent mechanical properties and chemical stability. Due to the tendency of nanotubes to shrink and be hydrophobic, proper distribution and dispersion of carbon nanotubes in concrete will be very effective in achieving the desired mechanical properties of concrete. Therefore, in this study, carbon nanotubes became hydrophilic using surface modification and covalent bonding. For the durability and stability of carbon nanotubes in water, C-type surfactants (CTAB), sodium dodecyl sulfate (SDS), polyethylene glycol (PEG) and polycarboxylate (PCE) were used. The results of visible ultraviolet (UV-vis) spectroscopy and compressive strength tests performed on concrete showed that the combination of PEG and PCE surfactants caused the optimal dispersion of carbon nanotubes so that it is compatible with the cement matrix and leads improve the mechanical properties of concrete. Experimental results show that the compressive strength of concrete samples of 7, 14 and 28 days containing 0.015% (cement weight) of carbon nanotubes with PEG and PCE surfactant increased by 3.1, 7.4 and 14.14%, respectively, compared to the reference sample. In concrete samples containing carbon nanotubes and CTAB surfactant, due to the incompatibility of CTAB with cement and the low stability of dispersion of carbon nanotubes with CTAB, the concrete compressive strength of 7, 14 and 28 days (compared to the reference sample) decreased by respectively 5.6%, 17% and 9%.

**Keywords:** Carbon Nanotube, Surfactant, Dispersion, Concrete

---

\*Corresponding Author: Rasoul Shadnia

Shadnia, R., Zarehparvar Shoja, M., Kazemi Beydokhti, A. The Effect of Dispersion Method of Nanotube Carbon on the Compressive Strength of Concrete. *Journal of Concrete Structures and Materials*, 2022; 7(1): 65-92. <http://doi.org/10.30478/jcsm.2022.346473.1272>  
2538-5828/ © 2021 The Authors. Published by Iranian Concrete Society

This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## تأثیر روش پراکندگی نانولوله های کربنی بر مقاومت فشاری بتن

مهسا ذره پرورشجاع

دانشجوی کارشناسی ارشد سازه، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

رسول شادنیا

استادیار دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

(نویسنده مسئول)

امین کاظمی بیدختی

دانشیار دانشکده نفت و پتروشیمی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

نوع مقاله: پژوهشی

چکیده

در سال های اخیر استفاده از نانوذرات برای بهبود خواص بتن چشم انداز جدیدی را در تکنولوژی بتن ایجاد کرده است. نانولوله های کربنی به دلیل خواص مکانیکی و پایداری شیمیایی عالی یکی از امیدوارکننده ترین نانومواد موجود برای بهبود عملکرد بتن و سیمان است. با توجه به تمایل نانولوله ها به جمع شدگی و آب گریز بودن آنها، توزیع و پراکندگی مناسب نانولوله های کربنی در بتن در رسیدن بتن ساخته شده به خواص مکانیکی مطلوب بسیار مؤثر خواهد بود. بنابراین در این پژوهش با استفاده از اصلاح سطحی و از طریق پیوند کووالانسی، نانولوله های کربنی آب دوست شدند. برای دوام و پایداری نانولوله های کربنی در آب، از انواع سورفکتانت های سی تی بی (CTAB)، سدیم دودسیل سولفات (SDS)، پلی اتیلن گلیکول (PEG) و پلی کریوکسیلات (PCE) استفاده شد. نتایج حاصل از آزمایش های طیفسنجی مرئی فرابنفش (UV-vis) و آزمایش های مقاومت فشاری انجام شده بر روی بتن نشان داد که ترکیب سورفکتانت های PEG و PCE، باعث پراکندگی مطلوب نانولوله های کربنی شده به طوریکه با ماتریس سیمان سازگار می باشد و منجر به بهبود خواص مکانیکی بتن می گردد. نتایج آزمایشگاهی حاکی از آن است که مقاومت فشاری ۱۴،۷ و ۲۸ روزه نمونه های بتن حاوی ۰،۱۵٪ (وزن سیمان) نانولوله کربن با سورفکتانت PEG و PCE، به ترتیب برابر با ۳،۱، ۷،۴ و ۱۴،۱۴ درصد نسبت به نمونه مرجع افزایش یافتند؛ در حالی که در نمونه های بتن حاوی نانولوله کربن و سورفکتانت CTAB، به علت ناسازگار بودن CTAB با سیمان و پایداری پایین پراکندگی نانولوله های کربن با CTAB شاهد کاهش مقاومت فشاری ۷، ۱۴ و ۲۸ روزه بتن (نسبت به نمونه مرجع) به ترتیب برابر با ۵،۶٪، ۱۷٪ و ۹٪ بوده ایم.

کلمات کلیدی: نانولوله کربنی، سورفکتانت، پراکندگی، بتن

مقدمه

فناوری نانو یک رشته پیشرفته در صنعت بتن است و برخی از نانوموادها مانند نانوسیلیکا، نانودی اکسید تیتانیوم و نانولوله‌های کربنی به علت مسائل زیست محیطی و ارتقای کیفیت و نیاز صنعت ساخت و ساز به بتن‌های خاص مورد توجه محققان قرار گرفته است. در میان نانوموادها، نانولوله‌های کربنی لوله‌های از جنس کربن با قطر چند نانومتر و طول چند میکرومتر هستند. نانولوله‌های کربنی استوانه نازک و بلند کربن برای اولین بار توسط لیجیما در سال ۱۹۹۱ کشف شد [1]. نانولوله‌های کربنی به علت مقاومت کششی و مدول الاستیسیته بسیار بالایی که دارند به عنوان الیاف مسلح کننده در ساختار سیمانی استفاده می‌شوند [2,3]. سیستم‌های بتن و سیمان پتانسیل خوبی برای افزودن نانولوله کربنی دارند و انتظار می‌رود استفاده از آنها در مقایسه با الیاف میکرو فواید مشخص بیشتری داشته باشند [4]. در سال‌های اخیر تأثیر نانولوله کربن در کامپوزیت‌های سیمانی و بتنی بررسی شده است و تحقیقات نشان می‌دهد استفاده از نانو لوله کربن چند جداره به عنوان پرکننده مقاومت فشاری بتن را از ۱۰٪ به ۲۵٪ بهبود می‌بخشد [1]. مشکل اصلی در استفاده از نانولوله‌ها تمایل آنها به ترکیب و چسبندگی کم به خمیرسیمان است. به دلیل ماهیت آب گریز بودن آنها، پراکنده کردن نانولوله‌های کربنی در ماتریس سیمان دشوار است [5]. پراکندگی مناسب نانولوله‌های کربنی پیش نیاز استفاده از آنها در کامپوزیت‌های پایه سیمان با هدف بهبود خواص مکانیکی می باشد. نانولوله‌های کربنی به علت نیروی قوی وان دروالسی، مستعد جمع شدگی بوده [6]. بنابراین برای استفاده مؤثر از آنها در مواد سیمانی، دو مشکل همگن سازی توزیع نانولوله‌های کربنی در ماتریس سیمان و تنظیم تعامل نانولوله‌های کربنی با ترکیبات حاصل از هیدراتاسیون سیمان وجود خواهد داشت [7,8].

روش‌های مختلف شیمیایی و فیزیکی برای پراکندگی نانولوله‌های کربنی چندجداره (MWCNT) در محلول آبی، مواد پلیمری و مواد سیمانی استفاده شده است [9]. در روش شیمیایی از طریق اصلاح سطحی و با استفاده از پیوند کووالانسی و تشکیل گروه‌های عاملی هیدروکسیل (OH) یا کربوکسیل (COOH)، نانولوله کربنی از یک ماده نامحلول به یک ماده حل شدنی تبدیل گردید [10,11]. در روش فیزیکی از طریق پیوند غیر کووالانسی و با استفاده از انواع مختلف سورفکتانت‌ها، نانولوله‌های کربنی در آب و مواد سیمانی حل می‌شوند [9]. یکی دیگر از روش‌های فیزیکی استفاده از التراسونیک است که باعث تسهیل در پراکندگی نانولوله‌های کربنی در محلول آب می‌گردد. برخی محققان برای حل مشکل پراکندگی ناهمگن نانولوله‌های کربنی تلاش کرده‌اند. کوپرز و همکاران از طریق اصلاح سطحی نانولوله‌های کربنی چند جداره با اسید پلی اکریلیک مقاومت فشاری بتن را تا ۵۰ درصد بهبود بخشیده‌اند [12]. سوبولکینا و همکاران استفاده از دستگاه التراسونیک را برای پراکنده کردن نانولوله‌های کربنی در آب، روغن و پلیمر را یک روش مؤثر می‌دانند زیرا نیروی برشی ایجاد شده توسط التراسونیک از نیروی جاذبه بین ذرات نانولوله کربنی بیشتر بوده و قادر به جدا کردن ذرات می‌باشد [13]. در پیوند غیر کووالانسی معمولاً از سورفکتانت‌های شیمیایی مختلف برای حفظ پراکندگی یکنواخت طولانی مدت در محلول آبی و انواع محلول‌های مایع دیگر استفاده میکنند [14-16] بسیاری از محققان استفاده از سورفکتانت‌ها را برای پراکندگی MWCNT در مواد سیمانی با استفاده از طیف وسیعی از انواع و غلظت‌های مختلف مورد مطالعه قرار داده‌اند. جانگ و همکارانش خواص مکانیکی خمیر سیمان تقویت شده با MWCNT و پراکندگی آن را مورد بررسی قرار دادند. آنها از افزودنی کاهنده آب به نام (ADVA Cast 575) به عنوان سورفکتانت استفاده کردند و مشخص شد که MWCNT در آب مقطر بدون سورفکتانت تمایل به تجمع و ته نشینی فوری دارد. از سوی دیگر وجود سورفکتانت در MWCNT منجر به بهبود پراکندگی شد [17]. این مطالعه بر روی تکنیک‌های مناسب مربوط به پراکندگی نانولوله‌های کربنی در محلول آبی متمرکز بود که تأثیر نامطلوبی بر سیمان عمل‌آوری شده ندارد. چن و همکاران و یزدانبخش و همکارانش گزارش کردند که استفاده از سدیم دودسیل بنزن سولفونات (NaDDBS) به عنوان یک سورفکتانت آبیونی، برای پراکندگی نانولوله‌های کربنی مؤثر هستند اما باعث می‌شوند که هوای محبوس شده در خمیر سیمان

در این حالت پنج برابر بیشتر از هوای محبوس شده در خمیر سیمان متعارف شود [18,19]. پروین و همکارانش از پلورونیک به عنوان سورفکتانت استفاده کردند و به این نتیجه رسیدند که پلورونیک را می‌توان با موفقیت برای پراکندگی MWCNT (تا ۰.۱ درصد وزنی) در یک ماتریس سیمانی با استفاده از یک فرآیند فراصوت کوتاه (۱ ساعت) استفاده کرد [20]. علیرغم سورفکتانت‌های مختلفی که در فرآیند پراکندگی استفاده شده‌است مطالعات بسیار محدودی برای بررسی اثر انتخاب‌های سورفکتانت/پلیمر که عملاً می‌توانند با مواد سیمانی استفاده شوند وجود دارد. ماهیت و شیمی سیمان و فرآیند هیدراتاسیون به سورفکتانت‌های خاصی نیاز دارد که با سیمان سازگار باشد زیرا بسیاری از سورفکتانت‌ها فرآیند هیدراتاسیون خمیر سیمان را به تاخیر می‌اندازند یا متوقف می‌کنند. از این رو، بهینه‌سازی نوع و غلظت مؤثر سورفکتانت که عملاً می‌تواند برای بهبود پراکندگی نانوافزودنی‌ها و در عین حال بهبود خواص مواد سیمانی مورد استفاده قرار گیرد، موضوع تحقیقاتی است که نیاز به پوشش گسترده دارد.

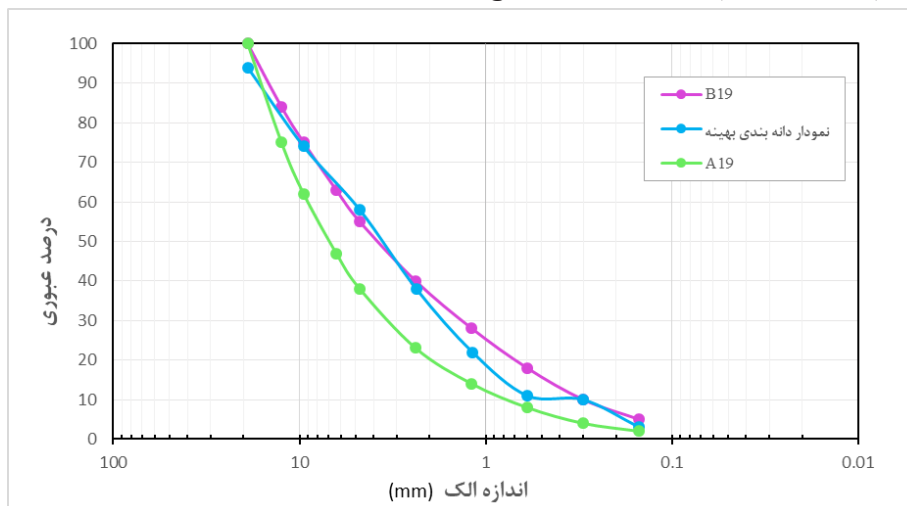
تقویت بتن و ماتریس‌های سیمانی حاوی نانولوله‌های کربنی به عوامل مختلفی از جمله نوع نانولوله کربنی، کیفیت پراکندگی، برهم کنش و استحکام پیوند آنها با ماتریس سیمان بستگی دارد [21]. در تحقیق حاضر، برای رسیدن به پراکندگی مطلوب نانولوله‌های کربنی چندجداره اکسید شده در آب مقطر، با استفاده از روش اصلاحی، تأثیر استفاده از سورفکتانت‌های مختلف در بهبود پراکندگی نانولوله کربنی و در نتیجه بهبود خواص مکانیکی بتن بررسی و در نهایت بهترین سورفکتانت معرفی گردید. بدین منظور از سورفکتانت‌های مختلفی از جمله سی‌تب (CTAB)، سدیم دودسیل سولفات (SDS)، پلی اتیلن گلیکول (PEG) و پلی کربوکسیلات (PCE) برای پراکندگی نانولوله‌های کربنی استفاده شد. بین سورفکتانت‌های مورد آزمایش ترکیب پلی اتیلن گلیکول و پلی کربوکسیلات منجر به پراکندگی مطلوب نانولوله‌های کربنی و همچنین بهبود خواص مکانیکی بتن شد. زیرا این دو سورفکتانت با خمیر سیمان سازگار بوده و همچنین پراکندگی نانولوله‌های کربنی پایدارتر بوده است.

### مطالعات آزمایشگاهی

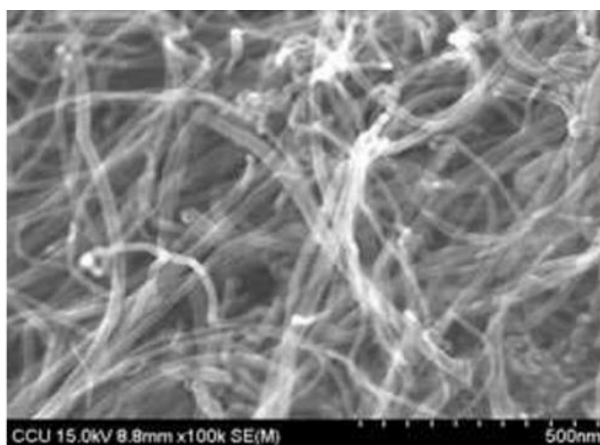
در ساخت نمونه‌های بتنی از مصالح سنگی ریزدانه و درشت دانه مطابق با منحنی دانه بندی استاندارد براساس طرح اختلاط ملی بتن [22] استفاده گردید. شکل ۱ دانه بندی بهینه مصالح مطابق با طرح اختلاط ملی بتن را نشان می‌دهد. نسبت ریزدانه مصرفی به مجموع ریزدانه و درشت دانه مصرفی ۵۶ درصد محاسبه شد. نسبت آب به سیمان برای تمام نمونه‌ها ثابت و برابر با ۰.۴۸ انتخاب گردید. مقاومت فشاری مشخصه بتن ۲۵ مگاپاسکال در نظر گرفته شده است. در این تحقیق از سیمان پرتلند تیپ ۲ جوین با رده مقاومتی ۳۱۵ کیلوگرم بر سانتی مربع استفاده گردید. نانولوله کربنی مورد استفاده از نوع چندجداره MWCNT می‌باشد. شکل ۲ تصویری از SEM برای نانولوله‌های کربنی مورد استفاده را نشان می‌دهد. طول نانولوله‌های کربنی چندجداره بین ۳۰-۱۰ میکرومتر است. مشخصات کامل نانولوله کربن چندجداره مصرفی در جدول ۱ آورده شده است. از فوق روان کننده برپایه پلی کربوکسیلات (PCE) خریداری شده از شرکت رزین بتن برتر برای پراکندگی بهتر نانولوله‌های کربنی در خمیر سیمان و رسیدن به اسلامپ و روانی مورد نظر استفاده شده است. همچنین برای پراکندگی بهتر نانولوله‌های کربنی، در کنار پلی کربوکسیلات، از پلی اتیلن گلیکول (PEG) هم استفاده گردید. شایان ذکر است که PEG ترکیباتی پلیمری از اتیلن گلیکول (EG) هستند که بسته به تعداد واحدهای EG که در ساختار مولکولی خود دارند دارای خواص متفاوت فیزیکی و شیمیایی هستند. این پلیمرها مهم‌ترین نوع تجاری پلی اترها هستند و خاصیت آب دوستی را افزایش می‌دهند.

قبل از ساخت نمونه‌های بتن، محلول حاوی نانولوله‌های کربنی آماده گردیده است زیرا رسیدن به خواص مکانیکی مطلوب بتن نیازمند محلول همگن و یکنواخت حاوی نانولوله‌های کربنی است. برای آماده کردن محلول حاوی نانولوله‌های کربنی ابتدا نانولوله‌های کربنی به مقدار ۰.۱۵٪ نسبت به وزن سیمان وزن شده سپس پلی اتیلن

گلایکول و پلی کربوکسیلات را با نسبت ۱ به ۵ نسبت به نانولوله‌های کربنی وزن شده و با نانولوله‌های کربنی در مقدار معینی آب مقطر (۳۰ درصد کل آب اختلاط) ترکیب شده و به مدت ۱۵ دقیقه با استفاده از دستگاه التراسونیک پراکنده می‌شود. محلول دیگری با همان شرایط با استفاده از سورفکتانت CTAB آماده گردید و با نسبت ۱:۱ نسبت به نانولوله‌های کربنی استفاده گردید. برای ساخت بتن از محلول حاوی نانولوله‌های کربنی با سورفکتانت CTAB و ترکیب PEG و PCE استفاده شده است زیرا در محلول حاوی نانولوله‌های کربنی با سورفکتانت SDS و PEG به پراکندگی قابل قبول برای استفاده در بتن نرسیدیم. ایده‌ای که برای ساخت تمامی نمونه‌های بتنی در نظر گرفته شده است بدین صورت است که ابتدا مقدار معینی از سنگدانه‌ها با ۶۰ درصد کل آب اختلاط به مدت سه دقیقه مخلوط شدند. سپس سیمان، اضافه گردید و به دنبال آن محلول از قبل تهیه شده (حاوی ۳۰ درصد کل آب اختلاط با یا بدون نانولوله‌های کربنی) به مخلوط اضافه شد. پس از ۸ دقیقه اختلاط، مقدار مشخص (۰.۵ درصد وزن سیمان) فوق روان کننده بر پایه پلی کربوکسیلات در ۱۰ درصد آب کل مخلوط شده و به ملات اضافه گردید. کل زمان صرف شده برای تهیه و اختلاط بتن در داخل میکسر ۱۵ دقیقه در نظر گرفته شد. در ادامه بتن تازه در سه لایه درون قالب‌های فولادی ریخته شده و هر لایه با ۲۵ ضربه متراکم گردید. قالب‌های پر شده به مدت ۱ دقیقه ویبره شد و سپس سطح آنها صاف گردید. نمونه‌ها پس از گذشت ۲۴ ساعت از قالب خارج شده و سپس درون حوضچه آب قرار گرفتند. طرح اختلاط بتن در جدول ۲ آورده شده است.



شکل ۱: نمودار دانه بندی بهینه مصالح سنگدانه استفاده شده در بتن براساس طرح اختلاط ملی بتن.



شکل ۲: تصویر SEM از نانولوله‌های کربنی چندجداره (MWCNT).

جدول ۱: مشخصات نانولوله کربنی مورد استفاده.

نوع نانولوله کربن	خلوص (%)	قطر خارجی (نانومتر)	قطر داخلی (نانومتر)	طول (میکرومتر)	سطح مخصوص ( $\frac{m^2}{gr}$ )	چگالی واقعی ( $\frac{gr}{cm^3}$ )
چند جداره	>95	۱۰ - ۲۰	۵ - ۱۰	۱۰ - ۳۰	>۲۰۰	۲.۱~

جدول ۲: طرح اختلاط نمونه های بتنی با سورفکتانت های CTAB و PEG/PCE.

مقدار سورفکتانت (گرم)	نوع سورفکتانت در محلول نانولوله کربن	فوق روان کننده (گرم)	نانولوله کربن (گرم)	سیمان (کیلوگرم)	ماسه (کیلوگرم)	شن ریز (کیلوگرم)	شن درشت (کیلوگرم)	عنوان نمونه
-	-	۵.۲۲	۰	۴.۵	۹	۴	۳	ref concrete
۰.۶۷۵	CTAB	۵.۲۲	۰.۶۷۵	۴.۵	۹	۴	۳	۰.۰۱۵/CNT
۳.۳۷۵	PEG/PCE	۵.۲۲	۰.۶۷۵	۴.۵	۹	۴	۳	۰.۰۱۵/CNT

### اصلاح سطحی نانولوله های کربنی:

به منظور آب دوست شدن نانولوله های کربنی، آنها با استفاده از نیتریک اسید ( $HNO_3$ ) و سولفوریک اسید ( $H_2SO_4$ ) اصلاح سطحی می گردند. برای انجام اصلاح سطحی نانولوله های کربنی چندجداره و اکسیداسیون آن، ابتدا باید سطح کربن را با نیتریک اسید ( $HNO_3$ )، که سطح را اکسید می کند) و سولفوریک اسید ( $H_2SO_4$ )، که سطح را زبر می کند) پوشش داد [23]. زبر کردن سطح رشته های نانو فرآیندی است که در آن پیوندهای کربن-کربن شکسته می شوند و محل های نقص را ایجاد می کنند. این به اسید نیتریک اجازه می دهد تا یک گروه عملکردی روی نانو رشته ها ایجاد کند. ابتدا مطابق شکل ۳، حمام پارافین محلول MWCNT به همراه نیتریک اسید و سولفوریک اسید را در زیر هود آزمایشگاهی نصب گردید. سپس درون بشر، یک بالن حاوی نیتریک اسید به میزان ۳۰ میلی لیتر، سولفوریک اسید به میزان ۹۰ میلی لیتر و نانولوله های کربنی به مقدار ۵ گرم به همراه مگنت مغناطیسی قرار داده شد. در این تحقیق نسبت اسید سولفوریک به اسید نیتریک ۳ به ۱ و مدت زمان اصلاح سطحی ۳ ساعت در نظر گرفته شد. دما یکی از فاکتور های مهم برای اکسید کردن نانولوله های کربن است زیرا اگر دما از حدی بیشتر شود نانولوله ها کوتاه می شود و اگر از حدی کمتر باشد نانولوله ها اکسید نمی شوند. محلول حاوی اسید نیتریک و سولفوریک اسید و نانولوله کربن با کاغذ واتمن به قطر ۹ سانتی متر که متصل به پمپ خلاء می باشد سه مرتبه شستشو داده شد. PH محلول حدودا بین ۶.۵ و ۷ می باشد بنابراین کربن های اکسید شده اسیدی نیستند و باعث تشکیل بیش از حد اترینگیت به دلیل وجود یون های سولفات اضافی در خمیر سیمان نمی شوند. سپس نانولوله کربن های قرار گرفته روی کاغذ واتمن را در گرمخانه که بر روی دمای ۴۸ درجه تنظیم شده، به مدت یک روز قرار داده شد تا تا خشک شود. به این ترتیب گروه عاملی کربوکسیل بر روی سطح نانولوله های کربنی تشکیل می شود.

در بین گروه های عاملی کربوکسیل، هیدروکسیل و کربونیل، گروه عاملی کربوکسیل به علت شرایط ویژه ای که دارد باعث ارتباط و پیوند مناسب بین نانولوله ها و ساختار بتن می شود. از طرفی در ساختار محصولات واکنش های هیدراتاسیون، یعنی کلسیم سیلیکات هیدرات (C-S-H) و کلسیم هیدروکسید ( $Ca(OH)_2$ )، که عمدتاً به عنوان محصولات سیمانی هیدراته تولید می شوند، گروه عاملی هیدروکسیل وجود دارد؛ شایان ذکر است که از طریق گروه کربوکسیل، نانولوله ها و محصولات واکنش هیدراتاسیون به یکدیگر متصل می شوند. پس از آنکه ژل کلسیم

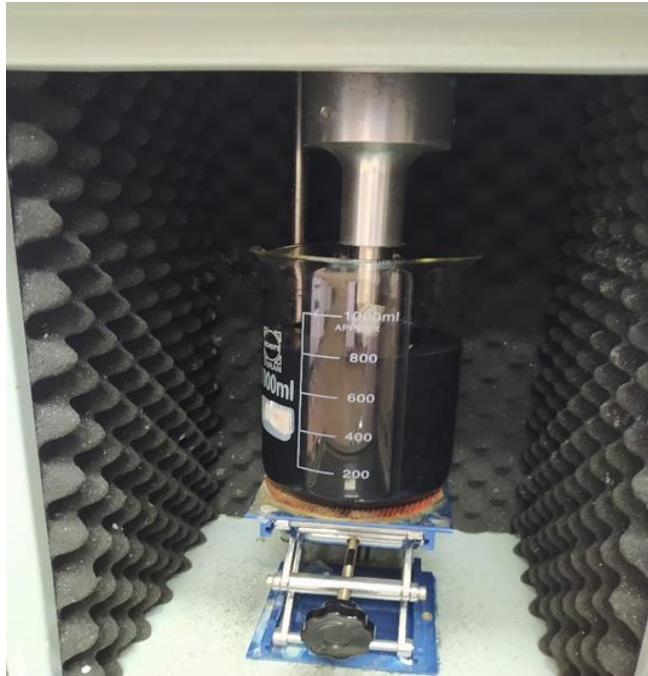
سیلیکات هیدرات و کلسیم هیدروکسید، عامل هیدروکسیل خود را از دست دادند و به وسیله عامل کربوکسیل روی بدنه نانولوله های کربنی به آن متصل شدند، نانولوله ها به وسیله ترکیبات هیدراتاسیون محاصره شده و پیوند برقرار می شود.



شکل ۳. حمام پارافین محلول MWCNT به همراه نیتریک اسید و سولفوریک اسید نصب شده در زیر هود آزمایشگاهی

### پراکنده کردن نانولوله های کربنی :

پراکنده کردن نانولوله های کربنی برای بهبود خواص مکانیکی بتن بسیار حائز اهمیت است. برای استفاده از نانولوله های کربنی در بتن، آنها ابتدا باید در آب به خوبی پراکنده شوند و محلول همگن و یکنواختی تهیه شود و تازمانی که نانولوله های کربنی به خوبی پراکنده نشده اند تأثیر مطلوبی بر بتن نمی گذارند [24]. پس از اینکه نانولوله های کربنی با استفاده از اسید سولفوریک و اسید نیتریک اصلاح سطحی شدند و خاصیت آبدوستی پیدا کردند، نانولوله های کربنی اصلاح شده در مقدار معینی آب (۳۰ درصد کل آب مورد نیاز برای ساخت نمونه ها) پراکنده شدند. ابتدا به مقدار ۰.۰۱ گرم کربن نانوتیوپ اکسید شده در داخل آب ریخته و با استفاده از التراسونیک پروب دار (مدل SJIA-950 با انرژی ۶۵٪ ولت، ولت کل دستگاه ۹۵٪ است) همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود به مدت ۱۰ دقیقه پراکنده گردید. همانطور که در شکل ۵ مشاهده می شود پراکنده کردن نانوتیوپ کربن در این حالت در داخل آب، مناسب نیست و نانولوله های کربن به صورت گلوله هایی جمع شده و به هم چسبیده است. بنابراین برای پراکنده کردن بهتر نانولوله های اکسید شده از سورفکتانت استفاده گردید. در گام اول از SDS به عنوان سورفکتانت استفاده شد به طوریکه نسبت SDS به نانولوله کربن برابر با ۴:۱ در نظر گرفته شد. همانطور که در شکل ۶ مشاهده می شود باز هم هیچ توزیع و پراکنده سازی مناسبی مشاهده نگردید.



شکل ۴. پراکندگی نانولوله‌های کربنی با استفاده از التراسونیک



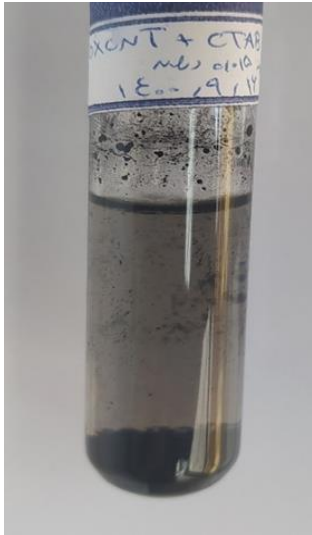
شکل ۶: پراکندگی MWCNT اکسید شده حاوی SDS



شکل ۵: پراکندگی MWCNT اکسید شده

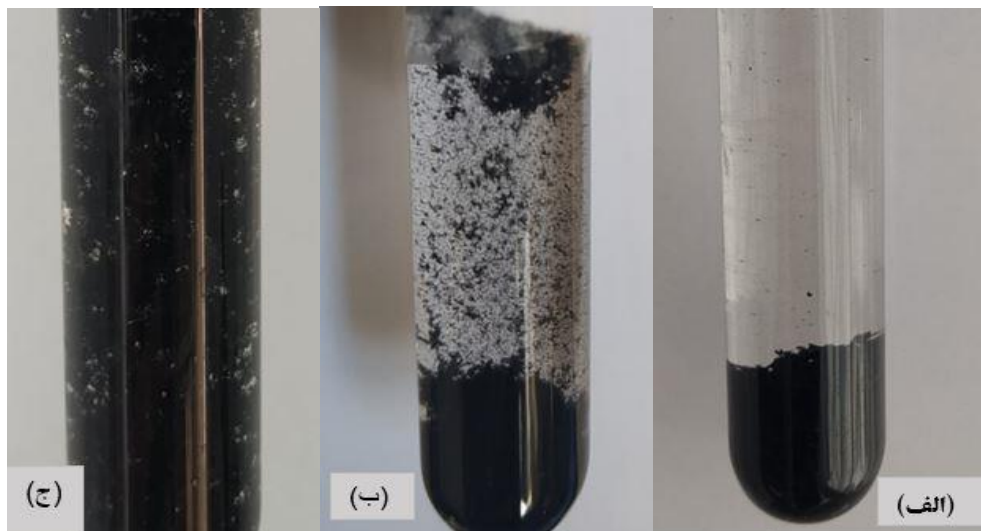
در گام دوم از CTAB (با نسبت ۱:۱ نسبت به نانولوله کربن) به عنوان سورفکتانت استفاده شد. پس از اینکه ۰.۰۱ گرم کربن نانولوله کربن و ۰.۰۱ گرم CTAB در مقدار معینی آب ریخته شد و پس از ۱۰ دقیقه زمان التراسونیک، مشاهده گردید (بلافاصله بعد از التراسونیک) که نانولوله‌های کربنی به راحتی از هم جدا و پراکنده شدند و همانطور که در شکل ۷ دیده می‌شود تا ۹۰ دقیقه هیچ گونه ته نشینی مشاهده نشد ولی همانطور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود بعد از یک ماه محلول حاوی CTAB ته نشین گردید. و پراکندگی محلول حاوی سورفکتانت CTAB پایدار نبوده است.





شکل ۷: پراکندگی MWCNT اکسیدشده حاوی CTAB بعد از ۹۰ دقیقه شکل ۸: پراکندگی MWCNT اکسیدشده حاوی CTAB بعد از یکماه

در گام سوم از پلی اتیلن گلیکول (پگ) که پلیمری آب دوست است و باعث افزایش آب دوستی بیشتر نانولوله های کربن اکسید شده می شود (نسبت های نانولوله کربنی اکسید شده به پگ برابر با ۱:۱ ، ۱:۳ و ۱:۵ می باشند) استفاده گردید. مدت زمان التراسونیک برابر با ۱۰ دقیقه در نظر گرفته شد. همان طور که در اشکال ۹ (الف) ، ۸ (ب) و ۸ (ج) مشاهده می شود با افزایش نسبت نانولوله کربن به پگ، نانولوله کربن راحت تر در آب پراکنده می گردد اما بعد از ۲۰ دقیقه، ته نشینی و آگلومره شدن نانولوله کربن مشاهده شد. در گام چهارم محلولی حاوی نانولوله کربن اکسیدشده، پگ و پلی کربوکسیلات با نسبت برابر با ۱:۵:۵ تهیه گردید. مدت زمان التراسونیک برابر با ۱۰ دقیقه در نظر گرفته شد و مشاهده گردید که محلول کاملاً یکنواختی حاصل شده است. برای اینکه به وضوح یکنواختی محلول مشاهده گردد محلول با نسبت ۱ به ۱۰۰ رقیق شد و باز هم هیچ ته نشینی مشاهده نشد و همانطور که در شکل ۱۰ مشاهده می شود محلول بعد از یک ماه همچنان یکنواخت است و ته نشینی اتفاق نیفتاده است. بنابراین ترکیب پلی اتیلن گلیکول و پلی کربوکسیلات به عنوان سورفکتانت جدید برای پراکندگی نانولوله های کربنی در آب معرفی شد.



شکل ۹: پراکندگی MWCNT اکسیدشده حاوی PEG: (الف) نسبت MWCNT به PEG برابر ۱:۱، (ب) نسبت MWCNT به PEG برابر ۱:۳، (ج) نسبت MWCNT به PEG برابر ۱:۵

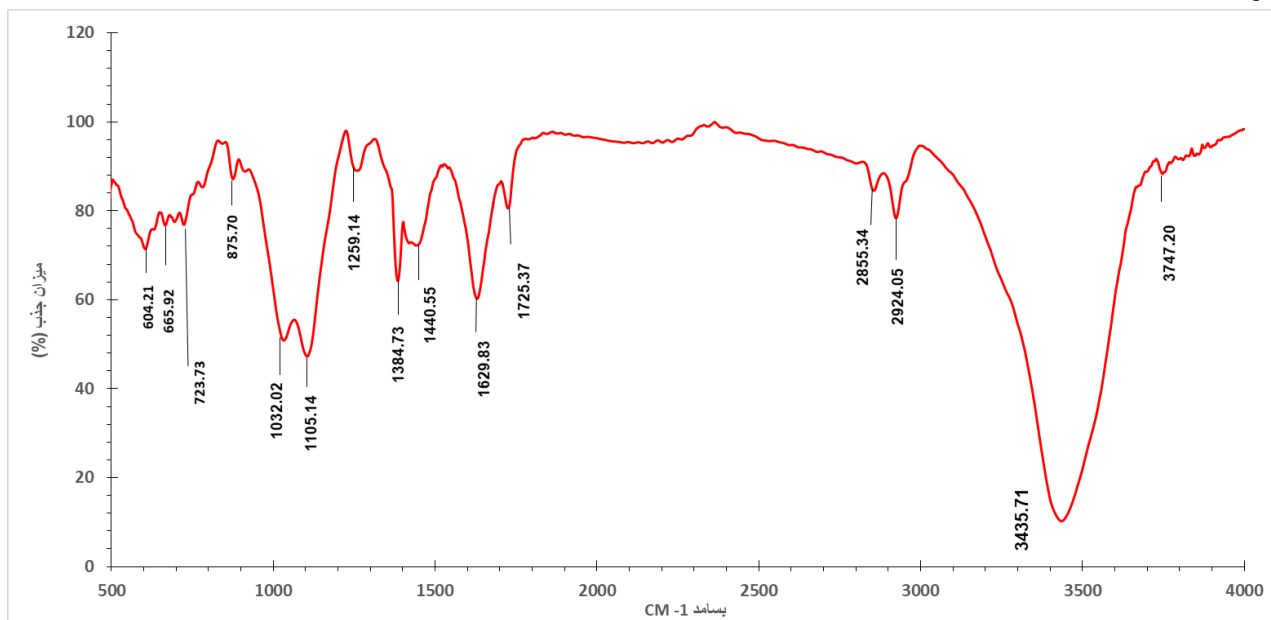


شکل ۱۰: پراکندگی MWCNT اکسیدشده حاوی PEG/PCE رقیق شده بعد از یکماه

## نتایج و بحث :

### آزمایش FTIR :

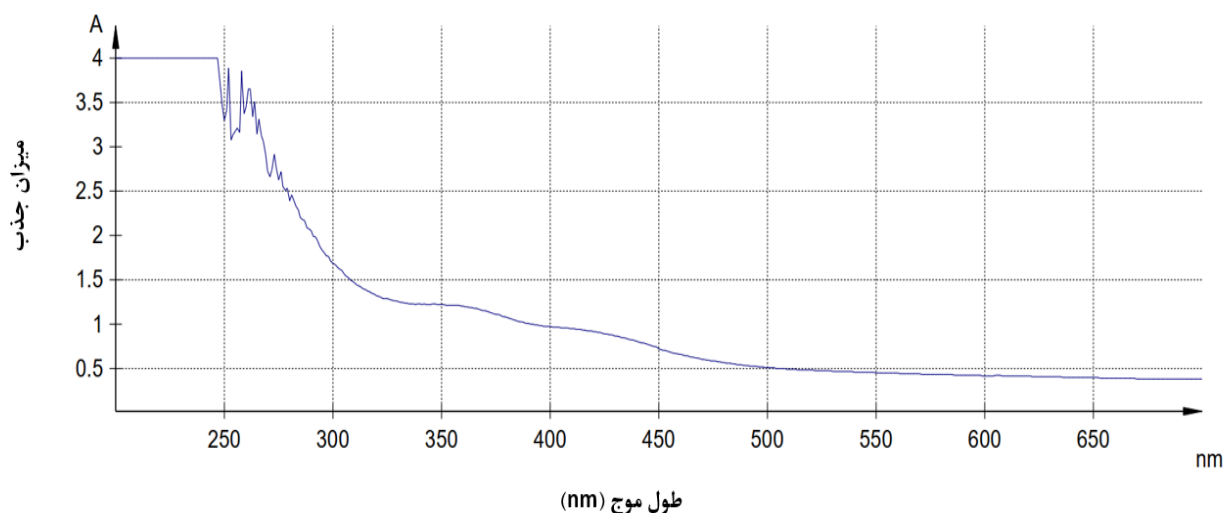
برای شناسایی کیفی گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل متصل به سطح MWCNT، آزمایش طیف سنجی FTIR بر روی نانولوله های کربنی اکسید شده انجام شد که نتایج آن در شکل ۱۱ نشان داده شده است. در نمودار مذکور هر پیک مربوط به یک گروه عاملی است و شدت هر پیک بیانگر مقدار وجود آن گروه عاملی در نانولوله کربن است. در میان طیف های جذبی قابل تشخیص در نانولوله های کربنی اصلاح شده، طیف به مرکزیت عدد موج ۳۴۰۰ مشاهده میگردد که نشان از حضور گروه‌های اکسیژن دارد [25]. همچنین پیک های مربوط به نوسانات کششی C=O و گروه های عاملی C-O به ترتیب در محدوده‌ی ۱۶۲۹.۸۳ و ۱۱۰۵.۱۴ و ۱۳۸۴.۷۳ مشاهده می شود که میتوان آنها را به حضور گروه های کربوکسیل -COOH نسبت داد. نتایج طیف سنجی FTIR به روشنی نشان میدهند که گروه های آبدوست مانند هیدروکسیل و کربوکسیل به خوبی در سطح CNT های عامل دار شده قرار گرفته اند.



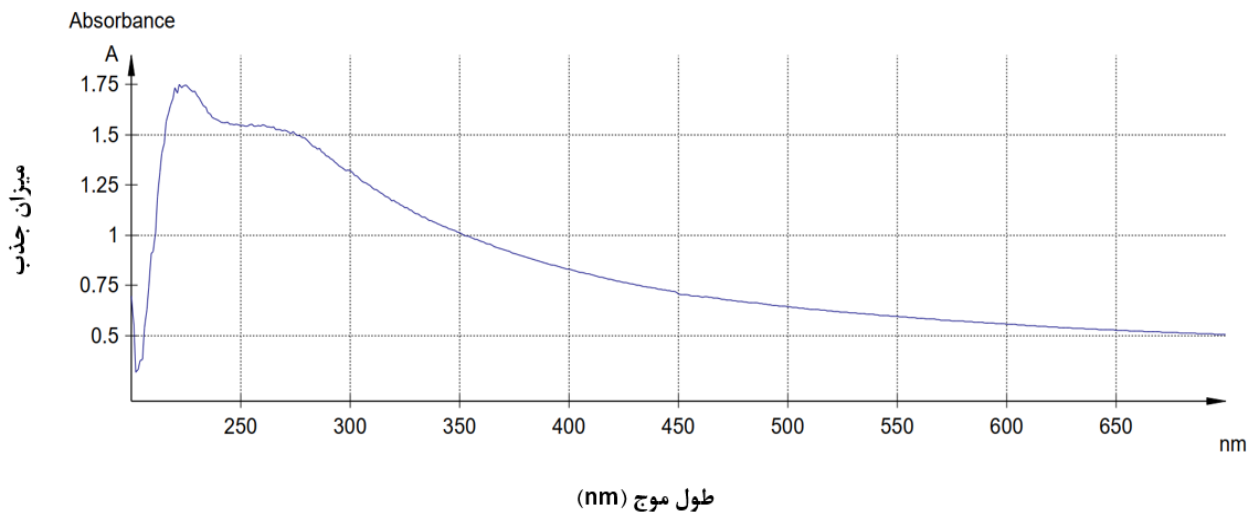
شکل ۱۱: نمودار FTIR از نانولوله های کربنی چندجداره اکسیدشده

## آزمایش UV-VIS :

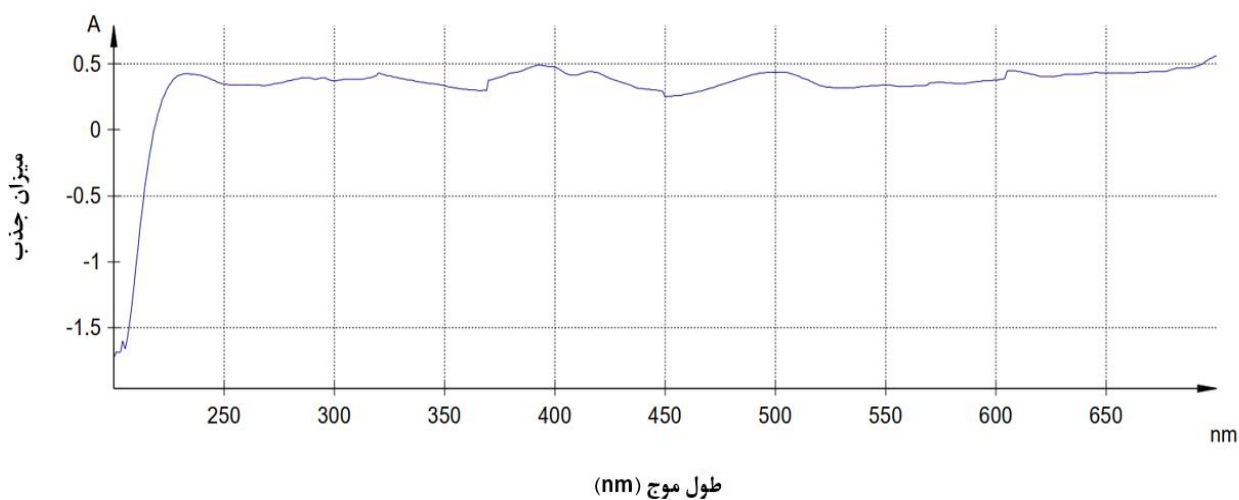
برای تعیین رابطه بین کیفیت پراکندگی CNT، زمان فراصوت و غلظت سورفکتانت از طیفسنجی UV-VIS استفاده شد. طیفسنجی مرئی فرابنفش (UV-vis) یک تکنیک طیفسنجی است که در آن میزان جذب تابش الکترومغناطیسی در ناحیه مرئی فرابنفش ثبت می‌شود. طیف UV-vis اینگونه استفاده می‌شود که مقدار جذب ثبت شده برای سوسپانسیون های مختلف میتواند برای مقایسه بین روش های پراکندگی استفاده شود. هر چه سطوح پراکندگی MWCNT ها در آب بیشتر باشد، مقادیر جذب بالاتری ثبت می‌گردد. در این تحقیق آزمایش UV-Vis بر روی محلول های حاوی سورفکتانت CTAB، PEG با نسبت ۱:۵ و PEG/PCE انجام شد. اوج شدت جذب برای تک تک MWCNT ها توسط محققین گذشته بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر گزارش شده است [26]. جذب به طور خطی با غلظت CNT مرتبط است بنابراین درجه پراکندگی، توسط قانون Lambert-Beer بیان می‌شود [27]. نانولوله کربن های چند جداره دارای باندهای جذبی در ناحیه طول موج UV-Vis می‌باشند. هنگامی که MWCNT آگلومره می‌شود، شدت نوار جذب کاهش می‌یابد. بنابراین این رفتار می‌تواند با درجه پراکندگی ارتباط داشته باشد و امکان تعیین شرایط پراکندگی بهینه را فراهم کند. محلول ها قبل از اسکن با اسپکتروفتومتر UV-Vis به مدت ۱۰ دقیقه اولتراسونیک شدند. با توجه به اینکه قانون Lambert Beer تنها در غلظت های پایین تر با دقت خوبی برقرار است، محلول با آب دیونیزه به نسبت ۱:۱۰۰ رقیق گردید [28]. طیف جذب برای هر سه محلول در اشکال ۱۲ تا ۱۴ نشان داده شده است. شدت پیک جذب در سورفکتانت های مختلف متفاوت است، به طوریکه بیشترین جذب در محلول شامل سورفکتانت پلی کربوکسیلات و پلی اتیلن گلایکول مشاهده شد که بیانگر بهترین پراکندگی می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود اوج جذب در فاصله ۳۰۰ - ۲۰۰ نانومتر برای محلول نانولوله کربن چندجداره و پلی اتیلن گلایکول و پلی کربوکسیلات از همه بیشتر است.



شکل ۱۲: نتایج آزمایش UV-vis برای PEG/PCE



شکل ۱۳: نتایج آزمایش UV-vis برای CTAB



شکل ۱۴: نتایج آزمایش UV-vis برای PEG

#### آزمایش مقاومت فشاری:

این آزمایش متداول ترین آزمایشی است که در مورد کیفیت بتن صورت می گیرد. این آزمایش طبق استاندارد شماره ۳۲۰۶ ایران توسط جک هیدرولیکی و با سرعت بارگذاری ۱mm/min انجام گردید و بار به صورت یکنواخت به نمونه وارد شد و این عمل همانطور که در شکل ۱۵ نشان داده شده است، توسط دو فک سنگین صورت گرفت. سه نمونه از ترکیبات مختلف برای افزودن نانولوله های چندجداره با نسبت نانولوله کربن به وزن سیمان برابر با ۰.۰۱۵٪ بررسی شد.

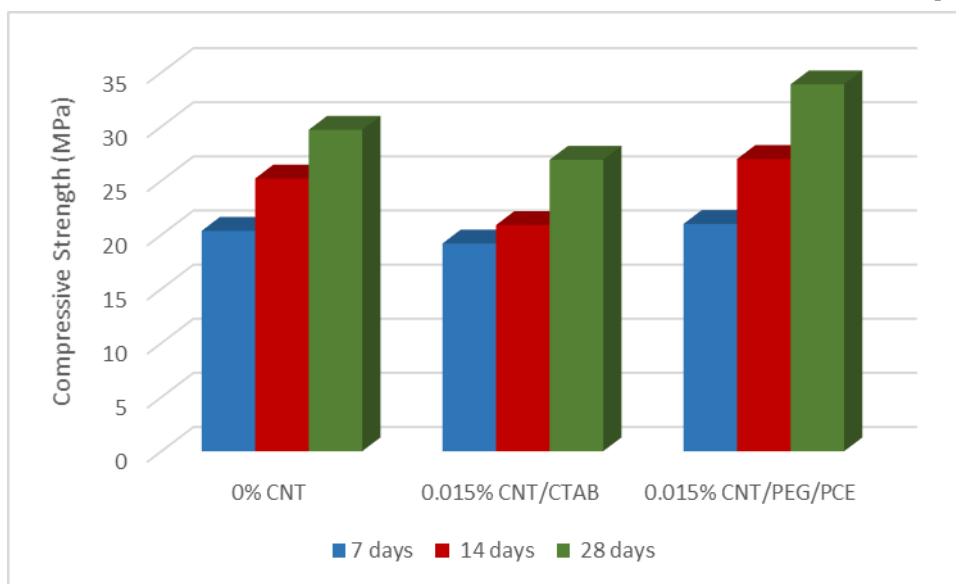


شکل ۱۵. آزمایش مقاومت فشاری نمونه مکعبی بتن

شکل ۱۶ نتایج مقاومت فشاری نمونه های بتنی ۷، ۱۴ و ۲۸ روزه ساخته شده با محلول نانولوله های کربنی حاوی سورفکتانت های CTAB و PEG/PCE را نشان می‌دهد. نتایج حاکی از آن است که افزودن نانولوله کربنی با سورفکتانت CTAB باعث کاهش مقاومت فشاری شده است. کاهش مقاومت فشاری نمونه های بتنی حاوی سورفکتانت CTAB در سنین ۷، ۱۴ و ۲۸ روزه به ترتیب ۵.۶٪، ۱۷٪ و ۹٪ بوده است. این را می‌توان به اثر ناسازگار عامل CTAB با هیدراتاسیون سیمان نسبت داد که منجر به تاخیر در فرآیند هیدراتاسیون سیمان می‌شود. عامل بعدی در کاهش مقاومت فشاری نمونه‌های بتنی می‌تواند پایداری پایین پراکندگی نانولوله‌های کربنی با سورفکتانت CTAB باشد به طوری که منجر به عدم توزیع مناسب نانولوله های کربنی در ملات سیمان و در نتیجه عدم بهبود خواص مکانیکی بتن گردیده است. این نتایج تایید کننده نتایج تحقیقات گذشته مانند پژوهش صورت گرفته توسط کولینز و همکاران [14] می باشد. کولینز و همکاران پراکندگی، کارایی و استحکام خمیر سیمان حاوی نانولوله کربن را با و بدون پراکنده کننده/سورفکتانت‌های متفاوت به عنوان افزودنی مورد بحث قرار دادند. نتایج تحقیقات آنها حاکی از پراکندگی مناسب نانولوله کربن در محلول‌های آبی پس از التراسونیک با افزودنی‌های پلی کربوکسیلات و لیگنوسولفونات بود اما با این حال، وجود کمی رسوب قابل رویت حتی ۹ روز پس از مخلوط شدن و وجود توده‌های نانولوله کربن، به عنوان دلایل کاهش مقاومت و قوام مخلوط‌های خمیر سیمان بعد از افزودن نانولوله کربن بیان گردید.

نتایج ارائه داده شده در شکل ۱۶ بهبود مقاومت فشاری بتن را با حضور درصد بسیار کمی نانولوله کربن را نشان می‌دهد. مقاومت فشاری نمونه‌های بتن ساخته شده با محلول نانولوله کربنی حاوی سورفکتانت پلی اتیلن گلیکول و پلی کربوکسیلات، (نسبت به مقاومت فشاری نمونه مرجع) در سنین ۷ و ۱۴ روزه در نمونه های بتن حاوی

نانولوله کربن و سورفکتانت PEG/ PCE به ترتیب ۳.۱ و ۷.۴ درصد افزایش یافته است و بیشترین مقاومت فشاری مربوط به سن ۲۸ روزه است؛ به طوریکه این افزایش نسبت به مقاومت فشاری نمونه مرجع برابر با ۱۴.۱۴٪ می باشد. علت بهبود مقاومت فشاری نمونه‌های شامل ترکیب سورفکتانت‌های PEG و PCE را می‌توان نقش مؤثر فیزیکی نانولوله‌های کربنی در پراکندگی خوب نانولوله‌های کربنی دانست به طوریکه باعث پر کردن بهتر منافذ و در نتیجه کاهش تخلخل ماتریس شده و نهایتاً به تشکیل کامپوزیت‌های سیمانی متراکم‌تر کمک می‌کند. این نتایج نیز مؤید تحقیقات گذشته است. به عنوان مثال هاورین و همکاران استدلال می‌کنند که افزایش در مقاومت فشاری بتن حاوی نانولوله کربن نسبت به بتن معمولی به علت خاصیت پرکنندگی نانولوله کربن و اتصال و پل زدن ریز ترک‌ها است [29].



شکل ۱۶: مقاومت فشاری نمونه‌های بتن

#### نتیجه گیری:

نتایج مشاهدات نشان می‌دهد که نانولوله‌های کربنی زمانی که به صورت مطلوب پراکنده شوند و توزیع یابند باعث افزایش مقاومت فشاری بتن می‌شوند. در این تحقیق ابتدا با استفاده از روش اصلاح سطحی، نانولوله‌های کربنی اکسید شده و خاصیت آبدوستی پیدا کردند؛ برای شناسایی کیفی گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل متصل به سطح MWCNT، آزمایش طیف سنجی FTIR بر روی نانولوله‌های کربنی اکسید شده انجام شد. به دلیل وجود گروه‌های عملکردی کربوکسیل، نانولوله‌های کربنی می‌توانند با ماتریس سیمان پیوند شیمیایی برقرار کنند و پیوند بین نانولوله‌ها و ماتریس سیمان بیشتر شود؛ اما با این وجود همچنان برای پراکندگی مطلوب و پایداری پراکندگی نانولوله‌های کربنی در آب کافی نبودند. بنابراین از سورفکتانت‌های مختلفی استفاده شد. هنگام استفاده از سورفکتانت SDS هیچ‌گونه پراکندگی مشاهده نشد و پراکندگی با سورفکتانت پلی اتیلن گلیکول با نسبت‌های مختلف هم قابل قبول نبود. در نهایت سورفکتانت‌های CTAB و ترکیب PEG/PCE باعث پراکندگی بهتر و توزیع همگن نانولوله‌های کربنی شدند. محلول حاوی سورفکتانت PEG/PCE برای یک ماه پراکنده بود و از محلول حاوی CTAB پایدارتر بود زیرا محلول حاوی CTAB بعد از یک ماه ته نشین شد. همچنین پراکندگی نانولوله کربن‌ها با استفاده از آزمایش UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت و بیشترین پراکندگی برای سورفکتانت PEG و PCE مشاهده شد. بنابراین برای ساخت نمونه‌های بتنی از سورفکتانت‌های CTAB و PEG/PCE به علت توزیع یکنواخت و پراکندگی مطلوب شان استفاده کردیم ولی در نمونه‌های بتنی حاوی سورفکتانت CTAB بهبود چندانی در مقاومت فشاری ایجاد نشد که علت آن ناسازگار بودن CTAB با ماتریس سیمان بوده که منجر به تاخیر فرآیند هیدراتاسیون

می‌شود و از طرفی پراکندگی محلول حاوی نانولوله کربن با سورفکتانت CTAB پایدار نبوده و منجر به عدم توزیع یکنواخت نانولوله‌های کربنی در ملات سیمان می‌شود. در نهایت ترکیب سورفکتانت های PEG/PCE به عنوان سورفکتانت مناسب برای پراکندگی نانولوله های کربن انتخاب گردید به طوری که باعث افزایش مقاومت فشاری ۷، ۱۴ و ۲۸ روزه بتن به ترتیب ۳.۱٪، ۷.۴٪ و ۱۴.۱۴٪ نسبت به مقاومت فشاری نمونه مرجع شد که علت آن را می‌توان پراکندگی خوب نانولوله های کربنی دانست. به بیان دیگر می‌توان گفت تغییر (کاهش یا افزایش) مقاومت فشاری نمونه های بتنی حاوی نانولوله کربن، تحت تأثیر روش پراکندگی می‌باشد. به عبارت دیگر می‌توان افزایش مقاومت فشاری در بتن‌های حاوی نانولوله کربن و سورفکتانت PEG/PCE را به توزیع فیزیکی نانولوله کربن‌ها از طریق پرکردن منافذ بین C-S-H و کاهش تخلخل ماتریس‌های سیمانی نسبت داد. بنابراین اضافه کردن نانولوله کربن به صورت پراکنده در بتن باعث کاهش خلل و فرج کامپوزیت های بتنی شده و در نتیجه کامپوزیت بتنی فشرده تر و پیوسته تر را منجر می‌شود.

### تقدیر و تشکر

از آزمایشگاه مرکز تحقیقات بتن دانشگاه حکیم سبزواری و مسئولین محترم این دانشگاه بابت فراهم نمودن تجهیزات و امکان استفاده از آن کمال تشکر و قدردانی می‌گردد.

### منابع

- [1] Foldyna J, Foldyna V, Zeleňák M. Dispersion of carbon nanotubes for application in cement composites. *Procedia Eng.*, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.643>.
- [2] Song X, Cai qi, Li Y, Li C. Bond behavior between steel bars and carbon nanotube modified concrete. *Constr Build Mater* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119339>.
- [3] Mendoza Reales OA, Dias Toledo Filho R. A review on the chemical, mechanical and microstructural characterization of carbon nanotubes-cement based composites. *Constr Build Mater* 2017. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.232>.
- [4] Carriço A, Bogas JA, Hawreen A, Guedes M. Durability of multi-walled carbon nanotube reinforced concrete. *Constr Build Mater* 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.21>.
- [5] Lelusz M. Carbon nanotubes influence on the compressive strength of cement composites. *Carbon Nanotub Influ Compressive Strength Cem Compos* 2014.
- [6] Lourie O, Cox DM, Wagner HD. Buckling and collapse of embedded carbon nanotubes. *Phys Rev Lett* 1998. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.1638>.
- [7] Wang X, Rhee I, Wang Y, Xi Y. Compressive strength, chloride permeability, and freeze-thaw resistance of mwnt concretes under different chemical treatments. *Sci World J* 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/572102>.
- [8] Silvestro L, Jean Paul Gleize P. Effect of carbon nanotubes on compressive, flexural and tensile strengths of Portland cement-based materials: A systematic literature review. *Constr Build Mater* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120237>.
- [9] Parveen S, Rana S, Fanguero R. A review on nanomaterial dispersion, microstructure, and mechanical properties of carbon nanotube and nanofiber reinforced cementitious composites. *J Nanomater* 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/710175>.
- [10] Zhang G, Sun S, Yang D, Dodelet JP, Sacher E. The surface analytical characterization of carbon fibers functionalized by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> treatment. *Carbon N Y* 2008. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.11.002>.
- [11] Lakshminarayanan P V., Toghiani H, Pittman CU. Nitric acid oxidation of vapor grown carbon nanofibers. *Carbon N Y* 2004. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.04.040>.
- [12] Cwirzen A, Habermehl-Cwirzen K, Penttala V. Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites. *Adv Cem Res* 2008. <https://doi.org/10.1680/adcr.2008.20.2.65>.

- [13] Sobolkina A, Mechtcherine V, Khavrus V, Maier D, Mende M, Ritschel M, et al. Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement matrix. *Cem Concr Compos* 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.07.008>.
- [14] Collins F, Lambert J, Duan WH. The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube-OPC paste mixtures. *Cem Concr Compos* 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.09.013>.
- [15] Lin D, Xing B. Adsorption of phenolic compounds by carbon nanotubes: Role of aromaticity and substitution of hydroxyl groups. *Environ Sci Technol* 2008. <https://doi.org/10.1021/es801297u>.
- [16] Monthieux M, Smith BW, Burteaux B, Claye A, Fischer JE, Luzzi DE. Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: An electron microscopy investigation. *Carbon N Y* 2001. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00249-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00249-9).
- [17] Zhang J, Lu Y, Lu Z, Liu C, Sun G, Li Z. A new smart traffic monitoring method using embedded cement-based piezoelectric sensors. *Smart Mater Struct* 2015. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/24/2/025023>.
- [18] Yazdanbakhsh A, Grasley Z, Tyson B, Abu Al-Rub R. Challenges and benefits of utilizing carbon nanofilaments in cementitious materials. *J Nanomater* 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/371927>.
- [19] Chen SJ, Collins FG, Macleod AJN, Pan Z, Duan WH, Wang CM. Carbon nanotube-cement composites: A retrospect. *IES J Part A Civ Struct Eng* 2011. <https://doi.org/10.1080/19373260.2011.615474>.
- [20] Parveen S, Rana S, Fanguero R, Paiva MC. Microstructure and mechanical properties of carbon nanotube reinforced cementitious composites developed using a novel dispersion technique. *Cem Concr Res* 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.006>.
- [21] Yazdanbakhsh A, Grasley ZC, Tyson B, Abu Al-Rub RK. Carbon nano filaments in cementitious materials: Some issues on dispersion and interfacial bond. *Am. Concr. Institute, ACI Spec. Publ.*, 2009. <https://doi.org/10.14359/51663280>.
- [22] روش طرح ملی مخلوط بتن نشریه شماره ۴۷۹. مشخصات نشر: تهران. مرکز سازمان تحقیقات و مسکن.
- [23] Kim T, Shin J, Lee K, Jung Y, Lee SB, Yang SJ. A universal surface modification method of carbon nanotube fibers with enhanced tensile strength. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2021. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106182>.
- [24] Batiston E, Gleize PJP, Mezzomo P, Pelisser F, Matos PR de. Effect of Carbon Nanotubes (CNTs) aspect ratio on the rheology, thermal conductivity and mechanical performance of Portland cement paste. *Rev IBRACON Estruturas e Mater* 2021. <https://doi.org/10.1590/s1983-41952021000500010>.
- [25] Yudianti R, Onggo H, Sudirman, Saito Y, Iwata T, Azuma JI. Analysis of functional group sited on multi-wall carbon Nanotube surface. *Open Mater Sci J* 2011. <https://doi.org/10.2174/1874088X01105010242>.
- [26] Safdari M, Al-Haik MS. Synergistic electrical and thermal transport properties of hybrid polymeric nanocomposites based on carbon nanotubes and graphite nanoplatelets. *Carbon N Y* 2013. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.042>.
- [27] Ikeda A, Hamano T, Hayashi K, Kikuchi JI. Water-solubilization of nucleotides-coated single-walled carbon nanotubes using a high-speed vibration milling technique. *Org Lett* 2006. <https://doi.org/10.1021/ol053089s>.
- [28] Rance GA, Marsh DH, Nicholas RJ, Khlobystov AN. UV-vis absorption spectroscopy of carbon nanotubes: Relationship between the  $\pi$ -electron plasmon and nanotube diameter. *Chem Phys Lett* 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.05.012>.
- [29] Hawreen A, Bogas JA. Influence of carbon nanotubes on steel-concrete bond strength. *Mater Struct Constr* 2018. <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1279-8>.