

## 磺化麦草碱木质素的结构特征及其 作为混凝土减水剂的性能



PANG Yu-xia

庞煜霞, 杨东杰, 邱学青\*, 邓国颂

(华南理工大学化工与能源学院; 广东省绿色化学产品技术  
重点实验室, 广东 广州 510640)

**摘 要:** 研究了碱法制浆副产物麦草碱木质素的磺化产品磺化碱木质素(SWSL)作为混凝土减水剂使用的性能, 掺量(相对于水泥的质量分数, 下同)为 0.25% 时, 掺 SWSL 的混凝土减水率达 13.5%, 较掺木质素磺酸钙(CLS)的(10.2%)高, 混凝土 3 天和 7 天龄期抗压强度比仅为 113% 和 105%, 较掺 CLS 的(134% 和 125%)低。SWSL 在水泥浆碱性溶液中具有较好起泡性和泡沫稳定性, 有较高的减水率, 但泡径较粗且分布不均匀, 最大泡径为 2 mm, 导致硬化砂浆密度减小, 孔径小于 0.01 mm 的气孔比例相对较少, 孔径在 0.01~0.05 mm 范围的较多, 抗压强度下降。SWSL 的磺化度为 1.1 mmol/g, 重均相对分子质量( $M_w$ )为 4 424, 较木钙(11 370)低。较低的磺化度使 SWSL 的分散性能比木钙差。

**关键词:** 木质素; 磺化; 混凝土; 减水剂

中图分类号: TQ351.013; TQ172.46

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2008)02-0067-06

## Structural Characteristics of Sulfonated Wheat Straw Lignin from Alkali Pulping and Its Performances as Concrete Water-reducer

PANG Yu-xia, YANG Dong-jie, QIU Xue-qing, DENG Guo-song

(College of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology;  
Guangdong Provincial Laboratory of Green Chemical Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The performances of sulfonated wheat straw lignin (SWSL), which is a sulfonated product of wheat straw lignin extracted from alkali pulping, used as concrete water-reducer were studied. When the dosage is 0.25% (based on concrete), the water-reducing ratio of SWSL reaches 13.5% which is higher than that of calcium lignosulfonate (CLS) obtained from sulphite pulping; but the 3 and 7 d compressive strengths of concrete are only 113% and 105% respectively, which are lower than those of CLS. Further researches indicate that, in the alkali solution of cement paste, SWSL has good foaming property and foam stability, which result in high water-reducing ratio. However the foam of SWSL solution is large and non-homogeneous, with the largest bubble diameter of 2 mm, which leads to decrease of the density of hardened mortar blended with SWSL. The content of pores with a diameter less than 0.01 mm was relatively low; while the content of pores with a diameter between 0.01-0.05 mm was high. Thus the compressive strength of hardened concrete was reduced. The sulfonation degree of SWSL is 1.1 mmol/g and its molecular weight is 4 424 only, which are all lower than those of CLS. The relatively low sulfonation degree is the reason that the dispersibility of SWSL is not comparable with CLS.

**Key words:** lignin; sulfonation; concrete; water-reducer

碱木质素是碱法制浆黑液(包括烧碱法和硫酸盐法)中的主要成分, 由于其价廉、无毒, 为可再生资源, 同时具有黏合、分散等性能而日益受到重视。但碱木质素分子组成复杂、相对分子质量( $M_r$ )分布较宽、缺乏强亲水性官能团, 应用性能较差。减水剂是应用最广泛的混凝土外加剂, 我国年产量超过 100

收稿日期: 2007-05-20

基金项目: 广东省自然科学基金(05103536, 05300211); 广东省科技计划(2006B14401006)

作者简介: 庞煜霞(1975-), 女, 广东廉江人, 副研究员, 博士, 研究方向为精细化学工程

\* 通讯作者: 邱学青, 教授, 博士生导师, 主要从事精细化学工程的研究。

万吨;酸法制浆废液中的木质素磺酸盐就是一种常用的混凝土减水剂。开发碱木质素类混凝土减水剂是促进其工业应用的有效途径。目前将碱木质素改性为混凝土减水剂的方法大部分是通过磺化<sup>[1-2]</sup>。磺化可以提高木质素的水溶性和分散性,如 Yasuyuki<sup>[3]</sup>等将酸析水解木质素分别进行一步磺化、两步磺化和芳环磺化,产品对水泥的分散性能比木质素磺酸盐提高 30%~70%。但总的来说,碱木质素的磺化产品减水率低,对混凝土的增强效果不明显,使其应用推广受到限制。本课题组通过二步磺化的方法,在常温下把来源于麦草碱法制浆的碱木质素改性为亲水性强、分散能力较好的磺化碱木质素(SWSL)。作者拟系统研究 SWSL 的应用性能、物化性能及结构特征,探索其减水率低、对混凝土的增强效果不明显的内在原因,为 SWSL 的工业应用及进一步化学改性提供基础数据。

## 1 实验

### 1.1 药剂

碱木质素由山东泉林纸业有限公司提供;SWSL 本实验室合成;木质素磺酸钙(简称木钙,CLS)由吉林石岘造纸有限公司生产;水泥为广州水泥厂金羊牌 32.5R 普通硅酸盐水泥。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 起泡性能的测定方法** 配制 50 g/L 的减水剂溶液,取 15 mL 置于 25 mL 比色管中,塞上瓶塞上下摇动 25 次,静置,迅速测量泡沫最顶点至原液面的高度差为初始起泡高度。静置 5 min,15 min 后再测量泡沫高度,同时观察泡沫的大小和均匀性。

**1.2.2 水泥净浆流动度和混凝土性能的测定** 按 GB 50119-2003 和 GB 8076-1997 进行。

**1.2.3 硬化砂浆孔径分布的测定** 将养护到一定龄期的硬化砂浆破碎,用体式显微镜及数码相机扫描和拍摄标尺及内部试块的平整面,保存图片。以上海中晨数字技术设备有限公司的 Superimage 程序分析图片,统计砂浆的孔径分布情况。

**1.2.4 硬化砂浆密度和开口孔隙率的测定** 称量养护到一定龄期的硬化砂浆质量( $m_0$ )后在 110 °C 条件下干燥 16 h,再在 5 Pa 条件下抽真空 2 h 后浸设在无水乙醇中,称量浸泡 24 h 后的砂浆质量( $m_1$ )以及悬吊在乙醇中的质量( $m_2$ ),按式(1)和式(2)计算密度( $\rho_1$ )和开口孔隙率( $\gamma$ )。

$$\rho_1 = m_0 / ((m_1 - m_2) / \rho_{乙醇}) \quad (1)$$

$$\gamma = (m_1 - m_0) / (m_1 - m_2) \quad (2)$$

**1.2.5 红外吸收光谱测定** 在 Auto system XL/i-series/Spectrum 2000 红外光谱仪上采用溴化钾压片法测定。

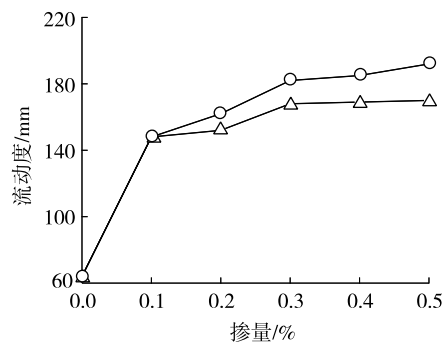
**1.2.6 木质素中官能团含量测定** 磺化度采用离子交换-电导滴定法;酚羟基含量采用 UV 示差光谱法;甲氧基含量采用 Zeisel 法。

**1.2.7 相对分子质量( $M_r$ )分布测定** 凝胶渗透色谱柱由 Waters Ultrahydrogel™ 120 和 250 串联构成,流动相为 0.10 mol/L 硝酸钠水溶液,流速为 0.50 mL/min,标样为聚苯乙烯磺酸钠,采用 Waters 2487 Dual  $\lambda$  紫外检测器检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磺化碱木质素(SWSL)的应用性能研究

**2.1.1 对水泥净浆流动性的影响** 为了评价 SWSL 的分散性能,实验在水灰比( $m(\text{水}) : m(\text{水泥})$ )值为 0.38 时测定了不同掺量(相对于水泥的质量分数,下同)下 SWSL 对水泥净浆流动度的影响,并与木质素磺酸钙(CLS)作比较,结果如图 1 所示。



—○—木质素磺酸钙 CLS; —△—磺化碱木质素 SWSL

图 1 减水剂对水泥净浆流动度的影响  
Fig. 1 Effects of water-reducers on the flowability of cement slurry

从图1可以看出,SWSL和CLS的掺入均有助于提高水泥净浆的流动性。在低掺量下( $\leq 0.2\%$ ),SWSL对水泥的分散性与CLS接近;但随掺量提高,SWSL的分散性能变得不如CLS。在 $0.5\%$ 掺量下,掺SWSL的水泥净浆流动度为 $170\text{ mm}$ ,而掺CLS的达到 $192\text{ mm}$ 。

**2.1.2 对混凝土性能的影响** 实验在掺量为 $0.25\%$ 时分别测定了SWSL、CLS对混凝土3和7d抗压强度的影响,结果如表1所示。从表1可见,掺SWSL的混凝土减水率可达 $13.5\%$ ,较掺CLS的 $10.2\%$ 要高,且达到了高效减水剂的国家标准(减水率 $\geq 12\%$ ),但抗压强度比掺CLS的低。3和7d龄期时,掺CLS的混凝土抗压强度比分别达到 $134\%$ 和 $125\%$ ,而掺SWSL的仅为 $113\%$ 和 $105\%$ 。

表1 减水剂对混凝土性能的影响

Table 1 Effects of water-reducers on the performance of concrete

样品 samples	掺量/% dosage	减水率/% water-reducing ratio	抗压强度 compressive strength/MPa		抗压强度比 compressive strength ratio/%	
			3 d	7 d	3 d	7 d
空白 blank			13.2	17.6	100	100
CLS	0.25	10.2	17.7	21.9	134	125
SWSL	0.25	13.5	14.9	18.4	113	105

## 2.2 磺化碱木质素(SWSL)的引气性能研究

**2.2.1 SWSL溶液的起泡性能研究** 减水剂的引气性能主要从起泡能力、泡沫稳定性、泡沫大小及泡径均匀性等几个角度来衡量。实验测定了质量浓度为 $50\text{ g/L}$ 的SWSL和CLS在水泥浆碱性溶液中的起泡性能,结果如表2所示;进一步对泡沫形态进行显微镜分析观察,结果如图2所示。

从表2可知,SWSL和CLS在碱性溶液中具有较好的起泡性,且泡沫相当稳定,消泡速率很慢。但从图2的泡沫显微镜相图可以看出,两种减水剂溶液的泡沫泡径粗大,且泡径分布极不均匀。CLS溶液中的最大泡径达到 $2.5\text{ mm}$ ,SWSL溶液的泡沫稍细腻,但最大泡径也达 $2\text{ mm}$ 。

在混凝土、砂浆的各种粒径不同的颗粒所构成的体系中,减水剂引入的气泡可起到滚珠作用,从而减少颗粒间的相互摩擦而改善流动性,提高减水率。对比净浆流动度和起泡性数据可知,SWSL的减水率比CLS高的原因是由于其在水泥浆体中起泡性能优于CLS。

表2 水泥浆溶液中SWSL和CLS的起泡性能

Table 2 Foaming performances of SWSL and CLS in cement slurry solution

样品 samples	泡沫高度 foam height/mm			泡径形貌 foam pattern
	起始 initial	5 min	15 min	
CLS	68	55	50	较粗,不均匀 rough, non-homogeneous
SWSL	77	65	63	较粗,不均匀 rough, non-homogeneous

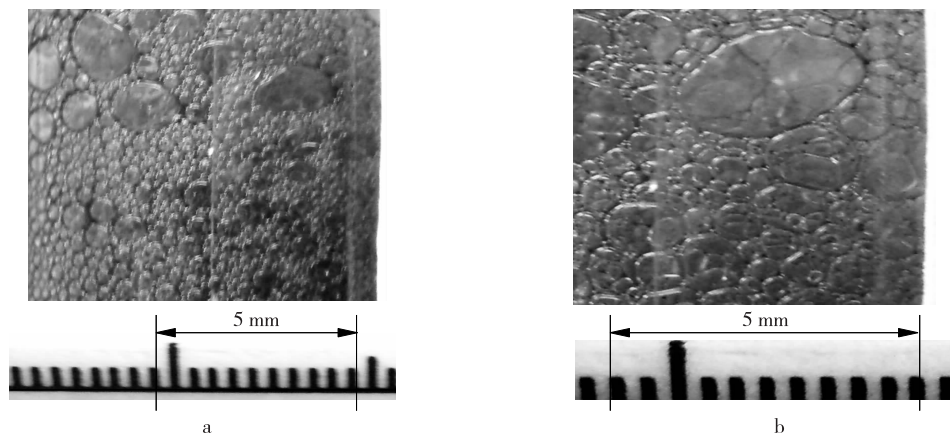


图2 SWSL(a)和CLS(b)水溶液的泡沫形态

Fig. 2 Foam patterns of SWSL(a) and CLS(b) solutions

**2.2.2 SWSL对水泥砂浆孔隙结构的影响** 水泥基材料是多相、不均匀的分散体系,内部含有尺寸在

几十纳米到几毫米之间变化的孔隙。不同的孔径对混凝土或砂浆性能(强度、抗渗性、抗冻性等)的影响程度不一样。在0.2%和0.4%掺量下,本研究测定了SWSL和CLS对3和28d龄期硬化砂浆孔隙结构的影响,利用Superimage软件进行孔径分布分析,从微观上揭示减水剂对硬化砂浆强度的影响作用,结果如表3所示。

与3d龄期时比较,28d龄期的砂浆模块中小孔径(孔径小于0.01mm)的比例较大,而大孔径(孔径大于0.01mm)的比例较小。这是因为随着水化龄期的延长,水化产物不断增加而填充孔隙。

从表3可见,掺量为0.2%时,掺SWSL的3和28d龄期硬化砂浆中孔径小于0.01mm的气孔比例相对掺CLS的要少,孔径在0.01~0.05mm范围的较多;而掺CLS的小孔径比例较大,孔径在0.01~0.05mm的孔比例较小。而从表3可知,掺量为0.4%时两种减水剂对砂浆孔径分布的影响正好与0.2%掺量时的相反。这说明在掺量较高时掺SWSL在砂浆中主要引进小气泡,因而有可能对混凝土强度的削弱作用相对小一些。

表3 不同掺量时减水剂对硬化砂浆孔径分布的影响

Table 3 Effects of dosages of water-reducers on pore size distribution of hardened mortar

龄期/d age	减水剂 water-reducers	减水剂掺量/% dosage of water-reducer	孔径分布 pore distribution/%				
			<0.01 mm	0.01~0.02 mm	0.02~0.05 mm	0.05~0.10 mm	>0.10 mm
3	空白 control	0.2	44.0	24.0	18.0	4.0	2.0
	空白 control	0.4	48.0	32.5	15.0	4.5	2.0
	CLS	0.2	52.0	22.0	17.0	4.5	3.5
	GLS	0.4	45.0	32.0	15.0	4.4	2.5
	SWSL	0.2	48.0	23.0	20.0	2.9	3.0
	SWSL	0.4	50.5	31.0	11.5	3.0	2.3
28	空白 control	0.2	51.5	23.0	18.0	4.0	3.0
	空白 control	0.4	51.5	32.0	10.5	3.0	1.8
	CLS	0.2	66.0	19.5	15.0	4.5	3.2
	CLS	0.4	48.0	33.0	12.0	2.9	2.3
	SWSL	0.2	52.0	23.0	17.0	5.5	3.0
	SWSL	0.4	52.5	31.8	9.0	2.7	2.3

实验进一步测定了0.2%和0.4%掺量下减水剂对不同龄期硬化砂浆的开口孔隙率(即显孔孔隙率)和密度的影响,结果如表4所示。从表4可见,掺SWSL或CLS后的砂浆模块密度较小,且随掺量增加,引气增大,密度降低;但它们的开口孔隙率比空白的小,且随掺量增加开口孔隙率减小。这是由于CLS或SWSL引入的大量气泡对浆体起浮托作用,能提高保水性,减少由于泌水形成的开口孔隙。

从表4还可见,在0.2%掺量时,掺CLS试样的孔隙率较掺SWSL的小,密度较掺SWSL的大;但在0.4%掺量时情况正好相反。这跟前面研究孔径分布时所得到的结果一致。

总的来说,与CLS比较,在低掺量下掺加SWSL的硬化砂浆密度小、孔隙率高,孔径小于0.01mm的气孔比例小,在0.01~0.05mm范围的比例较大,这些均导致掺SWSL的混凝土强度较掺CLS的低。

表4 减水剂在不同掺量下对砂浆开口孔隙率和密度的影响

Table 4 Effects of dosages of water-reducers on open pore ratio and density of mortar

样品 samples	掺量/% dosage	开口孔隙率 open pore ratio/%		密度 density/(g·cm <sup>-3</sup> )	
		3 d	28 d	3 d	28 d
空白 control		14.68	13.49	2.319	2.216
CLS	0.2	13.29	11.74	2.166	2.154
CLS	0.4	12.88	11.43	2.023	2.022
SWSL	0.2	13.94	12.01	2.214	2.144
SWSL	0.4	12.37	11.21	2.038	2.028

## 2.3 磺化碱木质素(SWSL)的结构分析

2.3.1 红外光谱分析 测定了SWSL的红外吸收光谱,并与碱木质素、CLS比较,结果如图3所示。

从图3中可看出,碱木质素经磺化后在 $1219\text{ cm}^{-1}$ 处的酚羟基吸收峰和 $1269\text{ cm}^{-1}$ 处芳香环的甲氧基吸收峰减弱,说明酚羟基和甲氧基的含量降低。 $1326\text{ cm}^{-1}$ 处紫丁香基的特征吸收峰在磺化后吸收峰明显变弱,表明磺化后由于木质素分子结构中的甲氧基脱落,导致紫丁香结构单元减少。SWSL在 $1044\text{ cm}^{-1}$ 处出现很强的磺酸根吸收峰,证明磺化反应成功将磺酸基引入木质素分子结构中。

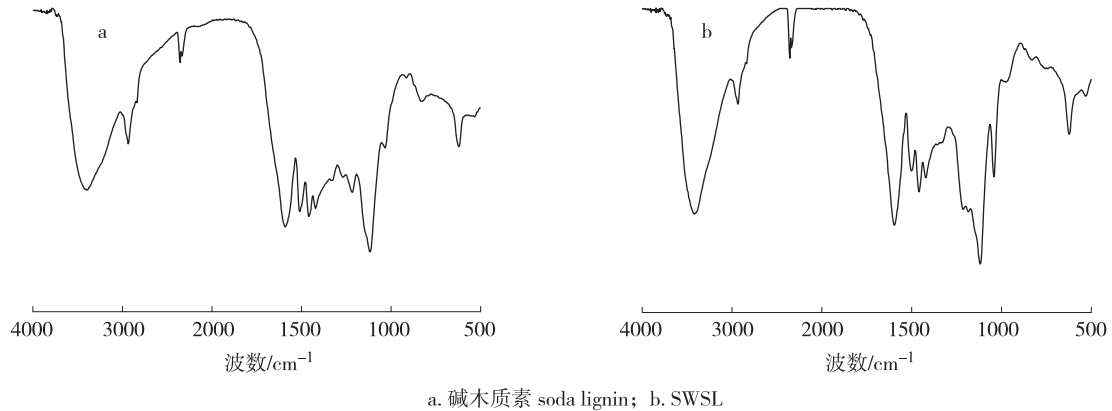


图3 碱木质素磺化前后的红外光谱图

Fig. 3 IR spectra of soda lignin before and after sulfonation

实验同时采用化学方法测定了碱木质素磺化前后磺酸根、甲氧基、酚羟基的含量,结果如表5所示。从表5可知,磺化后甲氧基、酚羟基含量减少,磺化度增加,与红外谱图得到的信息基本一致。由于磺酸根等亲水溶性基团使木质素的亲水性能得到极大改善,使得SWSL在水泥颗粒表面的电位增强,颗粒间产生静电斥力,从而使其减水分散能力增强。SWSL的磺化度为 $1.1\text{ mmol/g}$ ,但实验同时测得CLS的磺化度为 $1.5\text{ mmol/g}$ ,因此SWSL的减水分散能力较CLS弱。

表5 碱木质素磺化前后的官能团含量分析

Table 5 Content of functional groups of alkali lignin before and after sulfonation

样品 samples	磺化度/ $(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$ sulfonated degree	甲氧基含量/% content of methoxyl groups	酚羟基含量/% content of phenolic hydroxyl groups
碱木质素 soda lignin	0.0	10.39	2.98
SWSL	1.1	5.40	1.82

**2.3.2 凝胶色谱分析** 凝胶色谱是研究物质相对分子质量( $M_r$ )的常用方法。实验利用凝胶色谱分别研究了碱木质素、SWSL及CLS的数均相对分子质量( $M_n$ )、重均相对分子质量( $M_w$ )及 $M_r$ 的分布情况,结果如图4和表6所示。

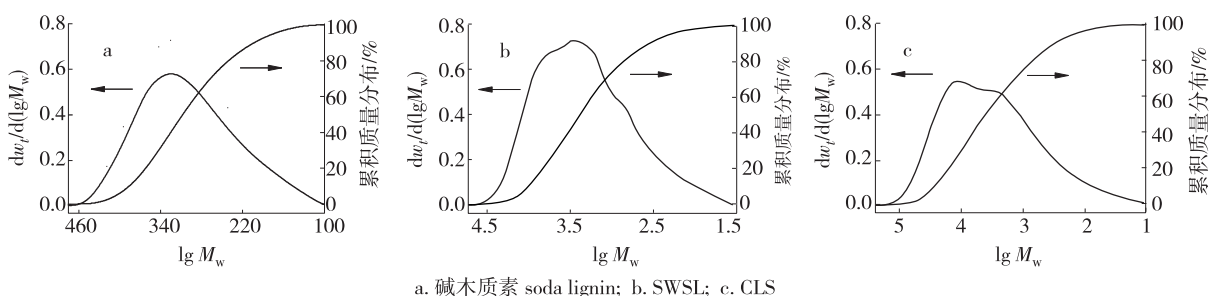


图4 减水剂的 $M_r$ 分布曲线

Fig. 4  $M_r$  distribution curves of water reducers

经过制浆蒸煮,碱木质素在结构特性方面有许多不同于原木质素之处,如平均 $M_r$ 较低、明显具有 $M_r$ 多分散性等。从表5可见,碱木质素的 $M_w$ 最小,仅为2725, $M_r$ 分散性为10.2;而SWSL的 $M_w$ 比碱木质素增加62%,为4424,且 $M_r$ 多分散性降低到4.6。说明在磺化反应中通过甲醛的羟甲基化和交

联作用,使碱木质素发生了缩合,使得  $M_r$  提高、分布变得更均一。比较表 6 中不同  $M_r$  范围级分所占的比例,可知磺化后  $M_r$  小于 1 000 的级分减少而  $M_r$  在 1 000 ~ 20 000 范围的级分增加。但与木钙的  $M_w$  11 370 相比,SWSL 的  $M_r$  仍是偏低, $M_r$  大于 10 000 的级分仅占 CLS 的三分之一。

表 6 SWSL 的  $M_r$  分布对比分析表Table 6  $M_r$  distribution analysis of SWSL

样品 samples	$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$	$M_r$ 分布 distribution of $M_r/\%$				
				>20000	10000 ~ 20000	5000 ~ 10000	1000 ~ 5000	<1000
SWSL	4424	971	4.6	1	10	20	45	24
碱木质素 soda lignin	2725	266	10.2	1	5	12	34	48
CLS	11370	886	12.8	18	16	15	31	20

综合前面的研究可知,SWSL 与 CLS 在分子结构上的主要差别在于磺化度和  $M_r$ 。由于磺化度主要影响水泥净浆的凝结时间,对混凝土的引气性无明显影响<sup>[4]</sup>,因此可知 SWSL 引气性强的原因主要在于  $M_r$  过低。李庆春等<sup>[5]</sup>的研究也发现,木质素磺酸盐  $M_r$  太大则缓凝作用增强,而  $M_r$  太小,则引气作用增强,从而使得引入的泡沫增多。Jiang 认为  $M_r$  较低的木质素磺酸盐电荷密度较高,由于静电斥力的作用,被迫采取较为伸展的构象,有相当多的疏水基朝外(水相),使得分子变得不太稳定而倾向于离开溶液,转移到水-气界面,导致表面张力降低<sup>[6]</sup>。因此  $M_r$  较低的 SWSL 具有较强的起泡性能。

### 3 结论

**3.1** 磺化碱木质素(SWSL)对水泥净浆的分散性能不如木钙;掺量为 0.25 % 时,掺 SWSL 的混凝土减水率为 13.5 %,较木钙(CLS)高,但混凝土 3 和 7 天抗压强度比仅为 113 % 和 105 %,较掺 CLS 的低。

**3.2** 在水泥浆碱性溶液中,SWSL 和 CLS 具有较好的起泡性和泡沫稳定性,但泡径较粗且分布不均匀,最大泡径分别为 2 和 2.5 mm。

**3.3** 掺加 SWSL 或 CLS 的硬化砂浆密度和开口孔隙率减小。掺量为 0.2 % 时,与 CLS 比较,掺加 SWSL 的硬化砂浆密度小而孔隙率高,3 和 28 d 龄期硬化砂浆中孔径小于 0.01 mm 的气孔比例相对较小,孔径在 0.01 ~ 0.05 mm 范围的较多。

**3.4** 紫外、红外和凝胶渗透色谱测试表明,CLS 的重均相对分子质量( $M_w$ )为 11 370,磺化反应后碱木质素  $M_w$  由 2 725 增加到 4 424,多分散性由 10.2 降低到 4.6。SWSL 的磺化度和相对分子质量( $M_r$ )较 CLS 低。较低的磺化度使 SWSL 的分散性较 CLS 差,而  $M_r$  较低则可能是 SWSL 起泡性较强、导致混凝土抗压强度差的原因。

#### 参考文献:

- [1] AMEL K, AHMED J, MONCEF C. Evaluation of the performance of sulfonated esparto grass lignin as a plasticizer-water reducer for cement [J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(7): 995-1003.
- [2] 樊耀波,穆环珍,徐良才,等. 麦草木质素水泥混凝土减水剂研究[J]. 环境科学, 1995, 16(4): 46-49.
- [3] YASUYUKI M, SEIICHI Y. Preparation and evaluation of lignosulfonates as a dispersant for gypsum paste from acid hydrolysis lignin[J]. Bioresource Technology, 2005, 96(4): 465-470.
- [4] 杨伯科. 混凝土实用新技术手册[M]. 长春:吉林科学技术出版社, 1998.
- [5] 郑雪琴,黄建辉,刘明华,等. 碱木质素磺化改性制备减水剂及其性能的研究[J]. 造纸科学与技术, 2004, 23(5): 29-32.
- [6] 谌凡更,李忠正. 木素表面活性剂的开发与应用[J]. 纤维素科学与技术, 1995, 3(4): 1-9.