

· 研究论文 ·

一种丙磺酸木质素醚的合成及混凝土减水性能研究

李合邦¹ 郭元龙¹ 邓磊² 陈文红² 吕昌伟² 谢海波^{1*}

(¹贵州大学材料与冶金学院 贵阳 550025)

(²科之杰新材料集团(贵州)有限公司 黔南布依族苗族自治州 551200)

摘要 通过木质素磺酸钙(LC)与1,3-丙磺酸内酯(PS)在NaOH的催化下制备丙磺酸木质素醚(PSLC)高效减水剂,并系统地研究了投料比、反应温度、反应时间对产物净浆流动度的影响.结果表明,当 $m(\text{PS}):m(\text{LC})=1.27:1$ 、反应温度为80 °C、反应时间为24 h时,在水灰比为0.29的条件下,PSLC5的水泥净浆流动度为(250±1) mm.采用核磁共振波谱(NMR)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、凝胶渗透色谱(GPC)、X射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)及热重分析(TGA)系统研究了PSLC的结构与热性能.还探索了其水泥净浆流动度、坍落度、抗压强度、减水率,均优于商用萘系N06减水剂.PSLC优异的减水效果主要是由于其吸附在水泥颗粒表面上有较高的静电斥力.

关键词 木质素磺酸钙, 1,3-丙磺酸内酯, 高效减水剂, 静电斥力

引用: 李合邦, 郭元龙, 邓磊, 陈文红, 吕昌伟, 谢海波. 一种丙磺酸木质素醚的合成及混凝土减水性能研究. 高分子学报, 2024, 55(3), 349–358

Citation: Li, H. B.; Guo, Y. L.; Deng, L.; Chen, W. H.; Lv, C. W.; Xie, H. B. The study of a novel propanesulfonate lignin ether with good water-reducing performance in concrete. *Acta Polymerica Sinica*, 2024, 55(3), 349–358

混凝土(砼)减水剂是指既能保持砼拌合物和易性不变,又能使其拌合物用水量显著减少的外加剂.外加剂是现代砼中除水泥、水、石、砂外不可或缺的第五部分^[1],掺量一般不超过水泥质量的5%.外加剂不仅可以改善新拌砼的流变性能、硬化砼的物理力学性能和耐久性能,而且推动了砼生产与施工技术的进步.其中砼减水剂是国内外效果最好、使用最多的外加剂.

混凝土减水剂主要包括合成减水剂和生物基减水剂.其中合成类减水剂包括磺化三聚氰胺甲醛缩合物、磺化萘甲醛缩合物、聚羧酸及其盐类等^[2].磺化三聚氰胺甲醛缩合物类减水剂,是较

早出现的高效减水剂,不过该类减水剂存在坍落度损失较大,稳定性不佳,三聚氰胺的毒性较大,生产成本较高等缺点.萘系减水剂有不引气、减水率较高、水泥适应性好且与其他外加剂有良好的复合性等优势,但其又存在坍落度随时间延长损失较大、冬季易结晶,在一定程度上影响了生产,并且含甲碱量较高,对环境污染大^[3].聚羧酸类减水剂主要有用量少、减水率高、分子结构设计性高等优点^[4],但是价格昂贵.生物基减水剂的原料便宜、来源方便且广泛、供应充足丰富、可再生、可回收、可生物降解,因此被认为具有高度可持续性^[2].

2023-09-27 收稿, 2023-12-05 录用, 2024-01-18 网络出版; 国家自然科学基金(基金号 22275041)、贵州省科技计划(项目号 黔科合基础-ZK[2021]重点023)、叁知创新基金(基金号 LETSGrp2020042402)、贵州大学引进人才科研(项目号 贵大人基合字(2022)16号)(自然科学))和贵州省双碳与新能源技术创新发展研究院开放课题(项目号 DCRE-2023-15)资助项目.

* 通信联系人, E-mail: hbxie@gzu.edu.cn

本文附有电子支持材料,与正文一并刊登在本刊网站 <http://www.gfzxb.org>

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2023.23239

木质素是自然界中仅次于纤维素的第二大天然高分子材料^[4], 约占陆地植物生物量的1/3, 它与纤维素、半纤维素作为主要成分构成植物骨架. 在非木纤维(秸秆)造纸过程中, 黑液严重污染了环境. 黑液主要由木质素组成, 占总量的90%左右. 然而, 数量如此庞大的木质素仅有一小部分得到有效利用^[5]. 所以, 木质素的高值化利用得到广泛关注^[6].

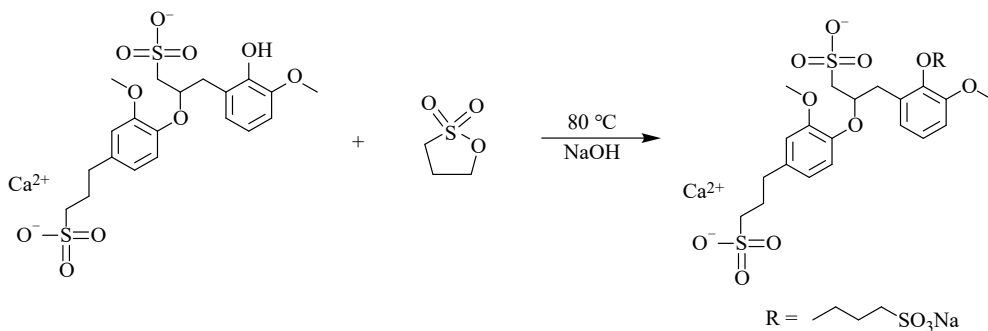
木质素磺酸盐制备途径主要有2种. 一是利用亚硫酸盐法制浆以及其他改性的亚硫酸盐制浆, 经浓缩、发酵脱糖以及喷雾干燥等工序制备; 二是利用碱法制浆黑液, 通过羟甲基化、磺化等化学改性即可得到木质素磺酸盐^[7]. 木质素磺酸盐作为减水剂时有生产工艺简单、污染小、原料可再生、降解性好等优点, 但又存在低减水率、强引气性、高缓凝性等缺点, 这就使得木质素磺酸盐无法作为高效减水剂应用于砼中. 改性木质素磺酸盐可有效解决这一问题, 其改性的方法主要为物理改性和化学改性.

木质素磺酸盐的物理改性又包括复合改性与物理分离法. 王景之等^[8]将木质素磺酸钠与聚羧酸减水剂复配后, 显著改善了经时损失, 但初始流动度有所下降. Ouyang等^[9]通过超滤法对不同分子量的木质素磺酸钙进行分级, 结果表明, 随着木质素磺酸钙分子量的提高, 其在水泥颗粒表面的吸附量、起泡性及表面活性得到增强. 木质素磺酸盐的化学改性方法主要包括氧化法、接枝法、共缩聚法、酚化法等, 王哲等^[10]在酸性条件下, 用过量的过氧化氢对木质素磺酸钠进行改性, 可使木质素磺酸钠的减水性能明显提高. 张致发等^[11]将木质素磺酸盐与丙烯酸溶液在电解槽中电解, 引发了电化学接枝共聚反应, 所得

产物的羧基含量显著增加且具有良好的分散性. 袁海晨等^[12]以木质素磺酸钠(LA)为单体, 过硫酸钾为引发剂, 与甲基丙烯酸(MAA)进行聚合, 所得产物作为水煤浆分散剂时的性能优于未接枝的磺化碱木质素. 郭红霞等^[13]将木质素磺酸钠与氢溴酸在十六烷基三丁基溴化磷为催化剂的情况下进行木质素磺酸钠酚化改性, 改性后的产物中酚羟基摩尔分数明显变大, 为未改性前的2.6倍.

在木质素磺酸盐中虽然钠盐产品比钙盐更易溶, 但钠盐价格较钙盐昂贵^[2,14], 且二价阳离子的木质素磺酸盐接枝效果比一价的更优异^[15]. 1,3-丙磺酸内酯(PS)是优良的磺酸丙基化试剂, 与醇、酚、胺、酰胺等有较强的反应活性, 可改善化学物质的表面性质^[16].

本文工作以木质素磺酸钙(LC)与1,3-丙磺酸内酯(PS)为原料, 在NaOH的催化下, PS开环与LC上的羟基基团发生烷基醚化反应^[17], 生成丙磺酸木质素醚(PSLC)减水剂, 反应机理见示意图1. 通过核磁共振波谱(NMR)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、凝胶渗透色谱(GPC)、X射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)及热重分析(TGA)对PSLC的结构和热性能进行了研究, 并且系统地研究了反应时间、反应温度以及加料量对水泥净浆流动度的影响; 还探索了减水剂掺量对净浆流动度及流动度经时损失的影响; 进行了砼坍落度、减水率及抗压强度的测试, 与商用萘系N06减水剂(结构式为电子支持信息图S1)进行对比, PSLC产物各项性能更为优越. 本研究将丰富木质素磺酸盐在化学改性, 以及新材料设计、制备方面的理论与技术, 提高木质素磺酸盐作为减水剂的性能, 对砼减水剂的研发有一定的借鉴意义.



Scheme 1 The reaction mechanism for the synthesis of PSLC.

1 实验部分

1.1 主要原料

木质素磺酸钙(LC)、NaOH、1,3-丙磺酸内酯(PS)均购自上海阿拉丁试剂有限公司.乙醇、甲醇购自天津市凯信化学工业有限公司.氘代水购自美国剑桥同位素实验室公司.纯水为实验室自制.商用萘系N06减水剂由贵州科之杰新材料有

限公司提供.

1.2 PSLC的制备过程

向250 mL两口烧瓶中加入20.00 g LC、2.77 g NaOH及15 g H₂O₂,在80 °C下搅拌20 min后加入25.40 g的PS,并继续在80 °C下反应24 h,用无水乙醇(200 mL)沉淀,再用无水甲醇(320 mL×3)洗涤过滤,80 °C下干燥24 h,即可得到丙磺酸木质素醚(PSLC),具体实验方案见表1.

Table 1 The experimental parameters of synthesis of PSLC.

Sample	<i>m</i> (PS): <i>m</i> (LC)	<i>T</i> (°C)	Time (h)	Fluidity of cement paste ^a (mm)	Content of S element ^b (%)
LC	0:1	—	—	<80±1	2.89
PSLC1	0.42:1	80	24	80±1	3.98
PSLC2	0.85:1	80	24	101±1	4.02
PSLC3	1.27:1	80	6	196±1	7.65
PSLC4	1.27:1	80	12	215.5±1	7.21
PSLC5	1.27:1	80	24	250±1	7.75
PSLC6	1.27:1	90	24	213.5±1	6.53
PSLC7	1.27:1	70	24	215±1	8.44
PSLC8	1.27:1	60	24	213±1	7.57

^a Fluidity of cement paste obtained by adding 0.33 wt% water reducing agent of cement to 300 g of cement and 87 g of water.

^b S element content tested by ICP.

1.3 测试表征

FTIR测试:仪器型号为Nicolet iS50(美国赛默飞世尔科技公司),采用KBr压片法进行测定,测试温度为24 °C,仪器分辨率为4 cm⁻¹,在500~4000 cm⁻¹范围内扫描32次.

¹H-NMR测试:核磁共振仪型号为JNMECZ-400 MHz(日本JEOL公司).称取5~10 mg的样品并将其加入500~600 μL的D₂O试剂中溶解和离心.测试的温度设定为20 °C,扫描次数32次,化学位移的基准设置为TMS.

SEM表征:仪器型号为JEOL JSM-7500F(日本JEOL公司),将样品均匀地撒在导电胶上,喷金处理后放入SEM中,并调整放大倍数为75/120倍,对粉末样品进行观察.

XPS测试:仪器型号为Thermo Scientific K-Alpha(美国赛默飞世尔科技公司),使用400 μm光斑和12 kV工作电压进行扫描,灯丝电流为6 mA,扫描通能为150 eV,步长为1 eV.

GPC测试:仪器型号为安捷伦PL-GPC-50(美国安捷伦科技公司),使用相同的PL凝胶柱(8 μm).在40 °C的超纯水中以1.00 mL·min⁻¹的流速进行分离,进样体积为100 μL.

使用型号为TG-DTA/DSC-APPARTUS的TGA(德国耐驰公司)对样品的热性能进行表征. N₂保护氛围下,以10 °C·min⁻¹的速率将6.00~10.00 mg样品从30 °C加热至1000 °C, N₂流速为30.0~50.0 mL·min⁻¹.

净浆流动度测试使用NJ-160型水泥净浆搅拌机(河北东石仪器有限公司).润湿搅拌机,体系中水固定为87 g,水泥质量为300 g(水灰比为0.29).依次加入减水剂水溶液和水泥,低速搅拌120 s后暂停15 s,再快速搅拌120 s.

坍落度及扩展度测试使用HJW-60型单卧式砼搅拌机(河北东石仪器有限公司).润湿搅拌机,将1012 g青砂、898 g碎石、340 g水泥倒入搅拌机里混合后,干搅5~10 s,加入固含量为10 wt%的减水剂、16 g白砂糖和160 g水(包含溶解减水剂的部分)搅拌120 s.

胶砂流动度测试使用MLD-3型水泥胶砂流动度测定仪(河北东石仪器有限公司).基准用水量为215 g,将质量分数为水泥的1 wt%的减水剂加入水中,固定水泥、减水剂和胶砂的质量分别为450、4.5及1350 g的比例,控制水的加入量,使扩展度为(180±2) mm,由公式(1)计算减

水率.

$$W_R = (W_0 - W_1) / W_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中 W_R 为外加剂的减水率; W_0 为基准砼用水量; W_1 为掺外加剂砼用水量.

电感耦合等离子体发射光谱测试: ICP 仪器型号为美国 Agilent 5110 (OES) (美国安捷伦科技公司). 精确称量 50 mg 固体, 并用纯水定容至 50 mL, 制备待测液. 随后, 移取待测液适量, 上机测试.

Zeta 电位分析: 使用 Delsa Nano C 型 Zeta 电位分析仪(美国贝克曼库尔特有限公司). 将水灰比为 400:1 的水泥样品加入 1 wt% 的减水剂溶液或蒸馏水中, 搅拌 5 min, 使减水剂与水泥充分混合. 静置 10 min 后, 取上层清液注入电泳池内, 测定 zeta 电位, 每个样品测定 3 次, 取平均值为其最终 zeta 电位.

2 结果与讨论

2.1 PSLC 的结构与形貌表征

2.1.1 FTIR 与 NMR 测试结果分析

LC 和 PS 的反应程度可以通过改变单体 PS 和 LC 的投料比、反应时间和反应温度来进行调节. 以水泥的净浆流动度和产物中的 S 元素含量为评价标准(表 1), 具体讨论见 2.2 节. 当 $m(\text{PS}):m(\text{LC})$ 为 1.27:1, 反应温度为 80 °C, 反应时间为 24 h 时, S 元素的含量为 7.75%, 以水泥净浆流动度为 (250 ± 1) mm 的样品 PSLC5 为例进行结构及性质表征.

LC 和 PSLC5 的 FTIR 测试结果如图 1(a) 所示, 相比于 LC 的 FTIR 谱图, 由于成功地引入了丙磺酸基团, 2940 cm^{-1} 处的亚甲基的伸缩振动吸收峰强度明显增强; 1218、1046 和 611 cm^{-1} 对应的 S=O 键及 S-O 键的吸收峰强度也得到了提高, 且存在一定的偏移; -OH 的伸缩振动吸收峰从 LC 的 3418 cm^{-1} 红移到 PSLC5 的 3422 cm^{-1} , 且强度相对减弱, 这可能是由于 PSLC5 结构形成了新的氢键网络. FTIR 测试表明, 在 NaOH 加热的条件下, PS 开环后与 LC 上的羟基基团发生烷基醚化反应. 最终获得了 PSLC5 [17].

图 1(b) 为 LC 和 PSLC5 的 $^1\text{H-NMR}$, 相比于 LC, PSLC5 的 $^1\text{H-NMR}$ 中 $\delta=2.12$ 、2.98 及 3.10 均归属于丙基磺酸基中亚甲基上的氢质子, $\delta=3.40\sim 4.01$ 归属于甲氧基上的氢质子, 6.39~7.20

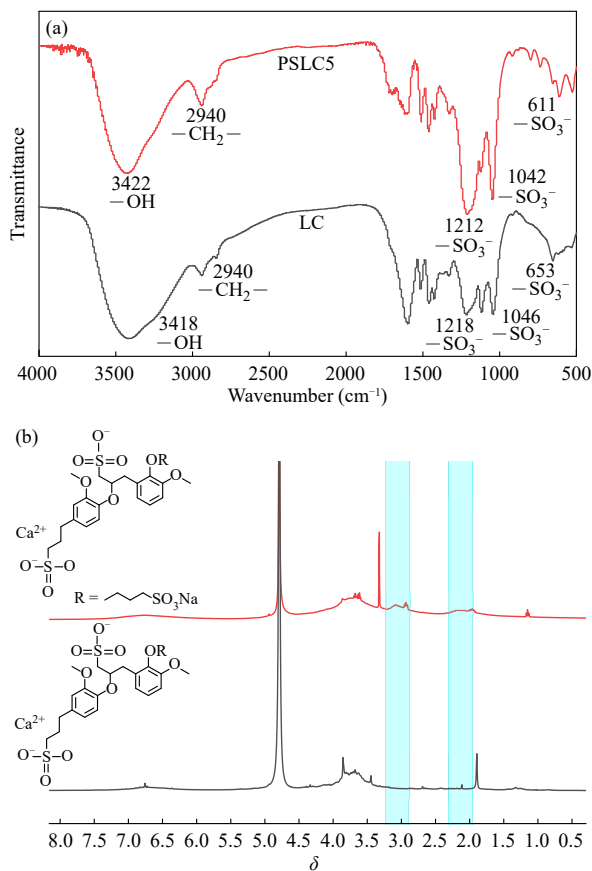


Fig. 1 FTIR spectra of LC and PSLC5 (a); $^1\text{H-NMR}$ spectra of LC and PSLC5 (b).

归属于苯环中的氢质子, 表明了丙磺酸基团的成功引入. $^1\text{H-NMR}$ 表征结果也进一步证明了 PSLC5 的成功合成, 与红外表征结果一致[18].

2.1.2 SEM、XPS、GPC 及 TGA 测试结果分析

如图 2(a) 和 2(b) 所示, 与 LC 相比, PSLC 的表面更加光滑, 并且粒径相对减小(约为 38~154 μm). 更加光滑的表面以及更小的尺寸分布更有利于减水剂在水泥中的分散.

LC 和 PSLC5 的 XPS 谱图如图 2(c)~2(f) 所示, 作为木质素结构的主要成分的 C、O 原子的特征峰分别位于 284 和 531 eV. 图 2(c) 显示了 284.8、286.2 及 289.4 eV 处的高分辨 C 信号峰, 分别归属于 C1 (C-C/C-H)、C2 (C-O) 和 C3 (O-C-O/C=O) 上的 C [19]. C1 峰的比例从 LC 的 43.49% 降至 PSLC5 的 42.19%, C2 峰的比例由 LC 的 44.73% 增至 PSLC5 的 48.52%, C3 峰的比例由 LC 的 11.78% 降到 PSLC5 的 9.29%. 造成这一现象的原因正是由于在 NaOH 的催化下 PS 与羟基基团发生烷基醚化反应, 在木质素主链上引入丙基磺酸基团导致的. 从表 2 可知, PSLC5 的 O、Ca 元素

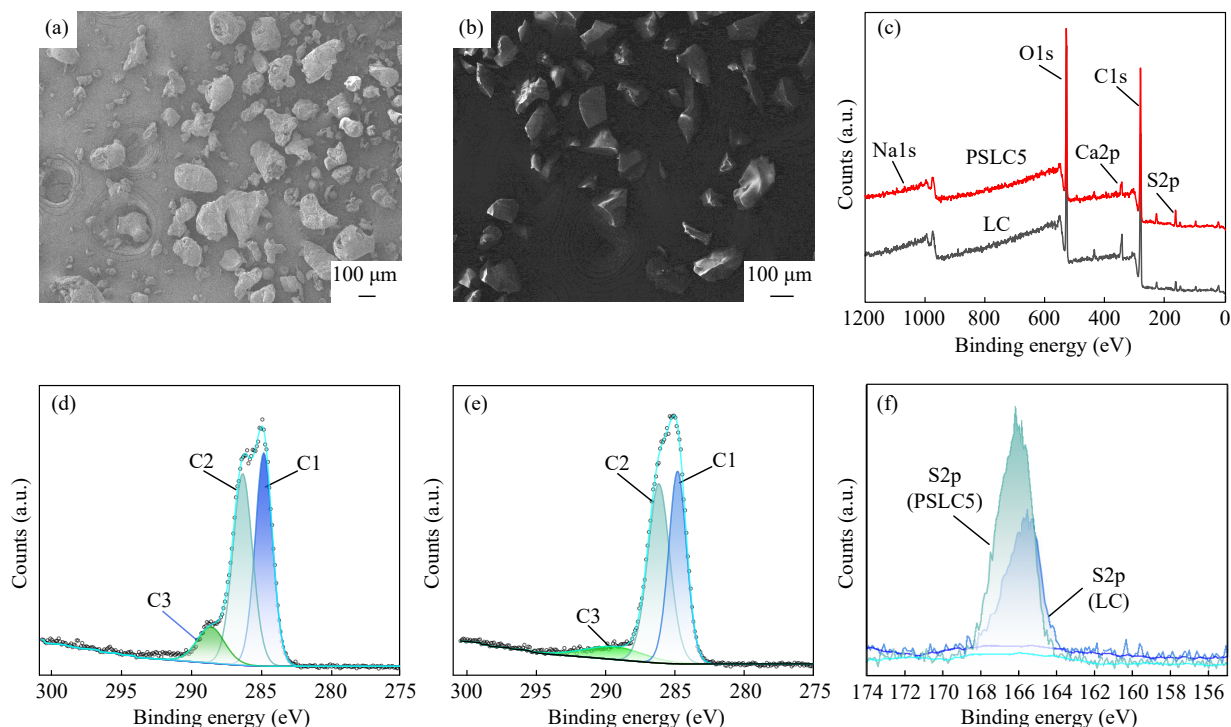


Fig. 2 SEM images of LC (a) and PSLC5 (b). Low resolution XPS spectra of LC and PSLC5 (c); High resolution XPS spectra C1s peak deconvolution of LC (d) and PSLC5 (e); High resolution XPS spectra S2p peak deconvolution of LC and PSLC5 (f).

Table 2 XPS and GPC test values of LC and PSLC5.

Sample	Element content (%)								M_w (Da)	M_n (Da)	PDI
	C	O	Ca	S	Na	C1	C2	C3			
LC	66.92	29.64	1.76	1.68	0	43.49	44.73	11.78	9100	7700	1.19
PSLC5	68.40	27.20	1.16	2.95	0.29	42.19	48.52	9.29	2.54×10^4	1.72×10^4	1.47

的含量相对于LC分别降低了2.44%和0.60%; C、S、Na元素的含量分别增加了1.48%、1.27%、0.29%。XPS的结果表明了方案1反应的成功进行, 以及丙基磺酸基团的引入。

由表2可知, LC的重均分子量(M_w)为9100 Da, 数均分子量(M_n)为7700 Da, 分子量分布系数PDI为1.19, 分子量分布窄。相比于LC, PSLC5的重均分子量与数均分子量分别增加至 2.54×10^4 Da和 1.72×10^4 Da, 分子量分布系数PDI为1.47, 分子量分布更为宽泛, 电子支持信息图S2也表明PSLC5比LC有更宽的分子量分布。而分子量的显著增加, 一方面是由于在LC主链上成功地引入了丙磺酸基团; 另一方面是由于PSLC5为聚电解质结构, 在水溶液中, 该电解质由于负电荷即磺酸根含量大幅度提升, 导致分子内静电排斥作用增强, 使得该产物的分子构象更加疏松, 流体力学体积增大; 除此之外, 在碱性条件下, LC会发生自由基氧化偶联聚合, 最终使得分子

量提高^[20]。更大的分子量以及更宽的分子量分布有利于木质素磺酸盐减水剂在水泥中的分散^[21]。

对LC与PSLC5进行热稳定性分析。如电子支持信息图S3所示, 相比于LC, PSLC5的热分解分为3个阶段, 第一阶段(30.7~291.5 °C)主要为PSLC5的自由水与结合水的蒸发, 最大热解温度所对应的温度为135.3 °C。第二阶段(291.5~606.9 °C)主要由于PSLC5的解聚而失重, 最大热解温度为363.3 °C。第三阶段(606.9~738.1 °C)可能是PSLC5的芳环缩聚为碳导致的失重, 最大热解温度为706.0 °C。TGA结果表明, 相对于LC, PSLC5有着更优异的热稳定性^[22]。

2.2 PSLC对水泥的净浆流动度测试

由表1可知, 相比于LC, PSLC产物的S元素含量及水泥净浆流动度更高, 本节系统讨论反应条件对两者的影响情况。

2.2.1 反应时间、温度及PS用量的影响

随着反应时间的延长, PSLC样品的水泥净浆

流动性显著增加, 当时间延长至 24 h 时, PSLC5 的水泥净浆流动度高达 (250 ± 1) mm, S 元素含量为 7.75% (图 3(a)). 因此, 最佳反应时间为 24 h.

随着反应温度的增加, PSLC 样品的水泥净浆流动度明显增大, 当反应温度为 80°C 时, PSLC5 的净浆流动度达最大值为 (250 ± 1) mm (图 3(b)). 而当温度增至 90°C 时, PSLC6 的净浆流动度减小为 (213.5 ± 1) mm, S 元素含量降低为 6.53%, 较高的反应温度反而不利于反应的进行, 这是由

于过高的反应温度反而容易导致产物水解^[23], 所以 80°C 为最佳反应温度.

单体投料比同样对产物的水泥净浆流动度和 S 元素含量有重要影响, 如图 3(c) 所示, 随着 PS 用量的增加, PSLC 样品的水泥净浆流动度明显增大. 原料 LC 与 PSLC5 加入水后由固体粉末 (图 3(d₁)) 变为溶液 (3(d₂)), 由水泥净浆流动度测试的结果显示, LC 的水泥净浆流动度低于 (80 ± 1) mm (图 3(d₃)), S 元素含量仅为 2.89%, 当 PS 与 LC

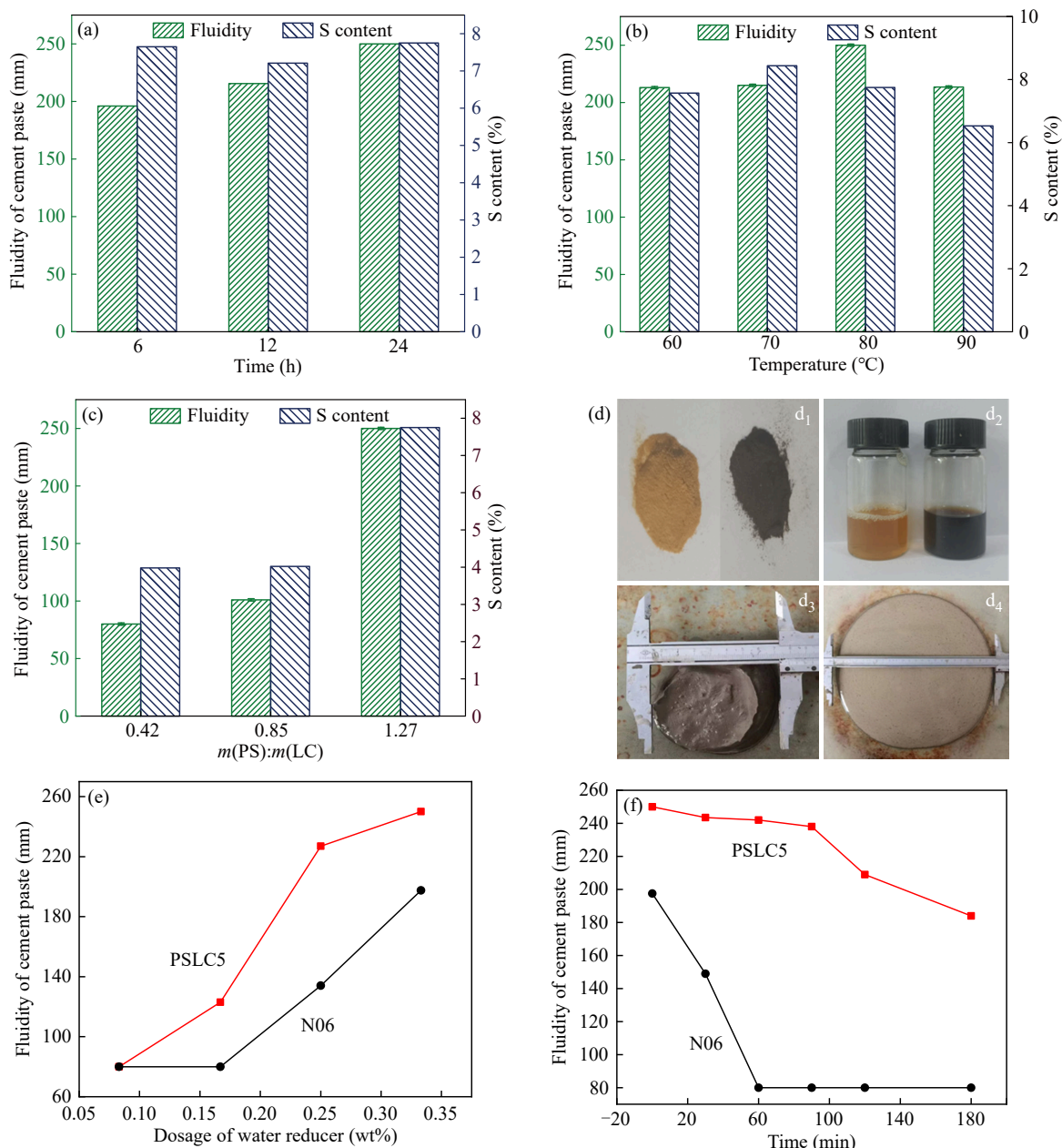


Fig. 3 Effect of reaction time (a), reaction temperature (b) and PS dosage (c) on the fluidity of cement paste and S content. photographs of LC solids (yellow), PSLC5 (black) solids (d₁) and their solution in water (d₂), LC (d₃) and PSLC5 (d₄) with 0.33 wt% of cement of fluidity of cement paste. (e) Water reducers dosage dependent curves of cement paste's fluidity for PSLC5 and N06. (f) Time-dependent curves of cement paste's fluidity for PSLC5 and N06, respectively.

的质量比为1.27时,PSLC5的水泥净浆流动度可达(250±1)mm(图3(d₄)),S元素含量增至7.75%。故PS与LC的最佳质量比为1.27。

2.2.2 减水剂掺量的影响

进一步考察了减水剂掺量对水泥净浆流动度的影响,如图3(e)所示,当减水剂加入量为水泥的0.08 wt%时,PSLC5与商用萘系N06减水剂的水泥净浆均无明显流动,净浆流动度仅为(80±1)mm。当减水剂加入量为0.17 wt%时,PSLC5的水泥净浆有所提高,净浆流动度达到(123±1)mm,而同掺量的N06的净浆流动度没有改善。当减水剂加入量为0.25 wt%时,PSLC5的水泥净浆流动度达到(227±1)mm,而N06的水泥净浆流动度也提升至(134±1)mm。进一步提高掺量至0.33 wt%时,PSLC5的水泥净浆流动度高达(250±1)mm,而商用萘系N06的仅为(197.5±1)mm。当PSLC5的用量超过0.33 wt%时,会出现离析现象。在未离析且同掺量的条件下,相对于商用萘系N06减水剂,PSLC5的水泥净浆流动度更为优异。

2.2.3 水泥净浆流动度经时损失

水泥净浆流动度经时损失对考察减水剂的性

能也是非常关键的参数,如图3(f)所示,当减水剂的掺量为0.33 wt%时,PSLC5与N06的初始流动度分别为(250±1)mm和(197.5±1)mm,30 min后PSLC5的流动度为(243.5±1)mm,流动性损失仅为2.6%;而N06的流动度为(149±1)mm,流动性损失为24.6%。60 min后PSLC5的流动度为(242±1)mm,流动性损失仅为3.2%;而N06的流动度为(80±1)mm,几乎没有流动性。随着时间延长至90、120及180 min时,PSLC5的流动度分别为(238±1)、(209±1)与(184±1)mm,流动性损失分别为4.8%、16.4%及28%。因此,相对于商用萘系N06减水剂,PSLC5对砼有更好的保坍性能。

2.3 PSLC的砼坍落度、扩展度、抗压强度及减水率测试

表3列举了砼坍落度、扩展度、抗压强度及减水率的测试结果。为了获得相同的砼坍落度((215±5)mm)及扩展度((600±5)mm),在砼中分别加入220 g的PSLC5及300 g的N06(含固量均为10 wt%),此时,PSLC5的用量比N06的低。因此,相对于N06减水剂,PSLC5在砼坍落度和扩展度的效果更优异。

Table 3 Test values of concrete slump and compressive strength of concrete of LC and PSLC5.

Sample type	Slump flow (mm)	Slump (mm)	Dosage (g)	Compressive strength (MPa)			Water consumption (g)	Water reducing ratio (%)
				3 days	7 days	28 days		
PSLC5	605	220	220	22.3	44.7	43.8	187	13.0
N06	600	210	300	18.6	35.9	35.1	195	9.3

除此之外,还对PSLC5和商用萘系N06减水剂进行了3、7及28天的抗压强度测试。结果表明,3天后PSLC5的砼抗压强度为22.3 MPa,比N06的高出3.7 MPa;而7天后的砼抗压强度增加至44.7 MPa,比N06的高8.8 MPa。在28天后的砼抗压强度基本与7天时的相近。相对于商用萘系N06减水剂,PSLC5的砼抗压强度更优异。

胶砂测试减水率的过程中,在基准用水量(扩展度为(180±2)mm时所用水量)为215 g的条件下,PSLC5只需掺入187 g水即可达到(180±2)mm的扩展度,而LC则需195 g水。根据公式(1)可算出PSLC5的减水率为13.0%^[24],高于商用萘系N06减水剂9.3%的减水率。

2.4 PSLC减水机理分析

我们进一步考察了PSLC5对水泥颗粒表面

zeta电位的影响。由表4可知,在相同浓度的条件下,相对于LC水泥颗粒表面的zeta电位(-13.02 mV),PSLC5增加了85%。Zeta电位绝对值越大,水泥颗粒间产生的静电斥力越强,则分散效果越好^[25]。随着PSLC5用量增加,其水泥浆液的zeta电位绝对值逐渐增大,最终趋于平稳。

Table 4 Zeta potential of LC and PSLC5.

Sample type	Zeta potential (mV)
LC content (1 wt%)	-13.02
PSLC5 content (0 wt%)	-17.67
PSLC5 content (0.25 wt%)	-22.36
PSLC5 content (0.50 wt%)	-23.64
PSLC5 content (0.75 wt%)	-24.71
PSLC5 content (1.00 wt%)	-24.03
PSLC5 content (1.25 wt%)	-25.87
PSLC5 content (1.50 wt%)	-23.32

这是由于随着 PSLC5 的浓度逐渐增大后,带负电的磺酸根阴离子吸附在水泥颗粒表面使扩散层厚度变薄,进而更易进入吸附层中,形成新的电位离子,使水泥颗粒表面负电性增强,静电斥力增大.因此,本工作制备的新型丙磺酸木质素醚(PSLC)减水剂主要基于其静电斥力的作用,从而达到高效减水的目的.

3 结论

以 LC 为原料,在 NaOH 的催化下与 PS 进行烷基醚化反应制备出具有优良减水性能的生物基减水剂.该减水剂可以通过改变反应条件(反应时

间、反应温度以及投料比)来改变其对砼的减水效果.结果表明,当反应温度为 80 °C,反应时间为 24 h,PS 与 LC 的质量比为 1.27:1 时,对砼的综合效果最佳.PSLC5 的添加量为水泥 0.33 wt% 时,水泥净浆流动度高达(250±1) mm.在水泥净浆流动度、水泥净浆流动度经时损失、砼坍落度、抗压强度减水率等方面均优于商用萘系 N06 减水剂.总之,该合成方法简单、高效、原料绿色环保,可实现对工业制浆造纸废弃物的高值化利用,为制备新型绿色高效减水剂提供了新的研究思路.

REFERENCES

- 1 Kim, G. M.; Nam, I. W.; Yoon, H. N.; Lee, H. K. Effect of superplasticizer type and siliceous materials on the dispersion of carbon nanotube in cementitious composites. *Compos. Struct.*, **2018**, 185, 264–272.
- 2 Johnson, A. T.; Sosa, D.; Arredondo, R.; Li, H. W.; Yuan, Z. S.; Xu, C. C. Production of bio-based concrete water reducers from renewable resources: a review. *Biofuels Bioprod. Biorefin.*, **2023**, 17(5), 1425–1444.
- 3 韩松, 阎培渝. 硫酸盐对萘系减水剂与水泥相容性的影响. *硅酸盐学报*, **2010**, 38(9), 1765–1770.
- 4 Zheng, T.; Zheng, D. F.; Qiu, X. Q.; Yang, D. J.; Fan, L.; Zheng, J. M. A novel branched claw-shape lignin-based polycarboxylate superplasticizer: preparation, performance and mechanism. *Cem. Concr. Res.*, **2019**, 119, 89–101.
- 5 Ma, S. P.; Ding, Q. J.; Zhou, F.; Zhu, H. X. Synthesis and characterization of lignin grafting modification-based aliphatic superplasticizer. *J. Wuhan Univ. Technol.*, **2018**, 33(3), 661–668.
- 6 Kamali, M.; Gameiro, T.; Costa, M. E. V.; Capela, I. Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastes—an overview of the developments and improvement opportunities. *Chem. Eng. J.*, **2016**, 298, 162–182.
- 7 Naseem, A.; Tabasum, S.; Zia, K. M.; Zuber, M.; Ali, M.; Noreen, A. Lignin-derivatives based polymers, blends and composites: a review. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2016**, 93, 296–313.
- 8 王锦之, 王文军, 何明, 李本刚, 朱丽珺, 罗振扬. 木质素磺酸钠与聚羧酸减水剂复配研究. *林产化学与工业*, **2016**, 36(4): 41–48.
- 9 Ouyang, X. P.; Qiu, X. Q.; Chen, P. Physicochemical characterization of calcium lignosulfonate—a potentially useful water reducer. *Colloids Surf. A*, **2006**, 282–283, 489–497.
- 10 王哲, 李忠正, 高鸿海. 改性木质素磺酸钠的混凝土减水性能及其结构特性. *中华纸业*, **2007**, 28(11), 63–65.
- 11 张致发, 邓国华, 叶跃华, 卢卓敏, 韦汉道. 木素磺酸盐和丙烯酸电化学接枝共聚反应的研究. *纤维素科学与技术*, **1998**, 6(1), 55–62.
- 12 袁海晨, 郭艳玲, 王国房, 张冉冉. 磺化碱木素与甲基丙烯酸接枝共聚物制备研究. *煤炭科学技术*, **2015**, 43(4), 141–144.
- 13 郭红霞, 李春生, 谭惠芬, 王群, 宋秀庆. 木质素磺酸钠的酚化改性及其环氧树脂的制备. *北京工业大学学报*, **2012**, 38(2): 300–304.
- 14 Haile, A.; Gelebo, G. G.; Tesfaye, T.; Mengie, W.; Mebrate, M. A.; Abuhay, A.; Limeneh, D. Y. Pulp and paper mill wastes: Utilizations and prospects for high value-added biomaterials. *Bioresour. Bioprocess.*, **2021**, 8(1), 1–22.
- 15 Chen, R. L.; Kokta, B. V.; Daneault, C.; Valade, J. L. Some water-soluble copolymers from lignin. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1986**, 32(5), 4815–4826.
- 16 刘娟, 唐道奎, 肖亮. 1,3-丙磺酸内酯的合成工艺研究. *广东化工*, **2016**, 43(16), 55–57.
- 17 Qiu, X. Q.; Zeng, W. M.; Yu, W.; Xue, Y. Y.; Pang, Y. X.; Li, X. Y.; Li, Y. A. Alkyl chain cross-linked sulfobutylated lignosulfonate: A highly efficient dispersant for carbendazim suspension concentrate. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2015**, 3(7), 1551–1557.
- 18 曾伟娟, 李远, 李昱达, 邓永红, 邱学青. 烷基桥联丁基磺酸磺化木质素的制备及其在分散碳纳米管中的应用. *化工学报*, **2016**, 67(1), 331–338.

- 19 Zhang, H.; Fu, S. Y.; Chen, Y. C. Basic understanding of the color distinction of lignin and the proper selection of lignin in color-depended utilizations. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2020**, 147, 607–615.
- 20 Tortora, M.; Cavaliere, F.; Mosesso, P.; Ciuffardini, F.; Melone, F.; Crestini, C. Ultrasound driven assembly of lignin into microcapsules for storage and delivery of hydrophobic molecules. *Biomacromolecules*, **2014**, 15(5), 1634–1643.
- 21 谢祥明, 林建伟, 邱学青. 木钙的改性与水工绿色高性能混凝土(GHPC)的探索. *武汉大学学报(工学版)*, **2001**, 34(5), 92–95.
- 22 郭睿, 宋博, 马兰, 土瑞香, 郭煜, 王映月, 李云鹏. 木质素的磺甲基化改性及性能测试. *应用化工*, **2017**, 46(12), 2374–2377.
- 23 Guo, Y. L.; Li, L.; Guo, G.; Pei, M.; Zhang, L. H.; Xie, H. B.; Sun, H.; Zheng, Q. Synthesis of a fully biobased cellulose-3-(2-hydroxyphenyl) propionate ester with antioxidant activity and UV-resistant properties by the DBU/CO₂/DMSO solvent system. *Green Chem.*, **2021**, 23(6), 2352–2361.
- 24 张新兰. 混凝土外加剂减水率的快速检测方法探讨. *山西建筑*, **2016**, 42(3), 109–110.
- 25 Cheng, B. J.; Feng, H.; Armia, E.; Guo, H. L.; Zhang, S. W.; Zhang, H. J. Effects of sodium tripolyphosphate addition on the dispersion and hydration of pure calcium aluminate cement. *Materials*, **2023**, 16(8), 3141.

Research Article

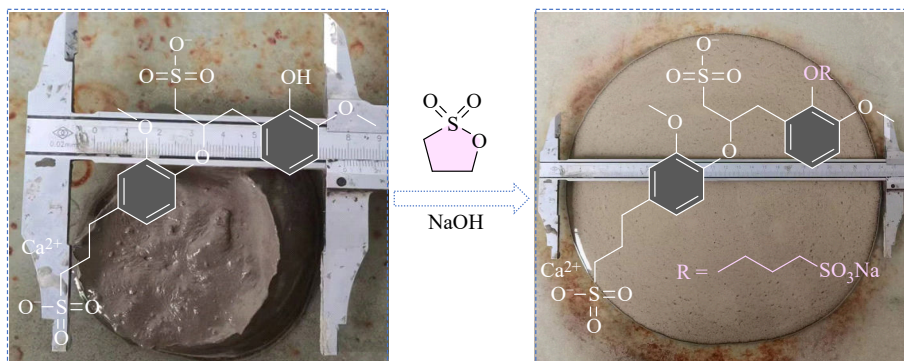
The Study of a Novel Propanesulfonate Lignin Ether with Good Water-reducing Performance in Concrete

He-bang Li¹, Yuan-long Guo¹, Lei Deng², Wen-hong Chen², Chang-wei Lv², Hai-bo Xie^{1*}

(¹College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025)

(²Kezhijie New Materials Group Guizhou Co., Ltd., Qiannan Buyi and Miao Autonomous Prefecture 551200)

Abstract Concrete admixture is one of the important components of concrete. As a kind of concrete admixture, the main function of water reducing agent is to reduce the water consumption of concrete without affecting its workability. Lignosulfonate superplasticizer, an environmentally friendly product, is prepared from pulp waste liquid as raw material with a simple production process. In this work, the novel type of propanesulfonate lignin ether (PSLC) superplasticizer was prepared by reaction of 1,3-propyl sulfonate (PS) and calcium lignosulfonate (LC) under NaOH catalyst. The effects of monomer feeding ratio, reaction temperature and reaction time on the fluidity of cement slurry were systematically studied. PSLC5 sample showed the fluidity of cement slurry of (250±1) mm with water cement ratio of 0.29 when synthesis condition was $m(\text{PS}):m(\text{LC}) = 1.27:1$ at 80 °C for 24 h, which was significantly better than that of raw LC (less than 80 mm). The structure and thermal properties of PSLC were characterized systematically through nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), gel permeation chromatography (GPC), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM) and thermo-gravimetric analysis (TGA). When the water cement



* Corresponding author: Hai-bo Xie, E-mail: hbxi@gzu.edu.cn

ratio was 0.29, the fluidity of PSLC5 cement slurry was (250 ± 1) mm better than that of N06 ((197 ± 1) mm). After 60 min of static settling, the damage of PSLC5's flowability was only 3.2%, while N06 almost solidified without flowing. In order to achieve the same slump ((215 ± 5) mm) and spread ((600 ± 5) mm) of the concrete, the demand for PSLC5 was much less than for N06. The compressive strength of PSLC5 concrete was 22.3–43.8 MPa, which was higher than that of N06 at 3 days, 7 days, 28 days, respectively. And the water reducing rate of PSLC5 was 13%, higher than N06's 9.3%. In conclusion, PSLC5 exhibits better performance in concrete water reduction compared to N06. The excellent water reducing effect of PSLC is mainly due to the high electrostatic repulsion generated during absorption on the surface of cement particles.

Keywords Calcium lignosulphonate, 1,3-Propyl sulfonate, Superplasticizer, Electrostatic repulsion