

竹浆黑液高效减水剂的结构表征及吸附研究^{*}

邓永红 郭运清 钱 勇 楼宏铭 邱学青^{**}

(华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室 华南理工大学化学与化工学院 广州 510640)

摘 要 研究了竹浆黑液混凝土高效减水剂(GCL1-JB)的结构和吸附特征. 将 GCL1-JB 先通过超滤和离子交换树脂提纯, 再通过凝胶柱层析分级, 然后选择4种窄分子量分布的 GCL1-JB 级分进行结构表征和吸附研究. 结果表明, GCL1-JB 具有高分子量和高磺化度的结构特征. 不同分子量级分的 GCL1-JB 的化学分子结构相似, 但其中磺酸基含量随着分子量增大而减少, 而芳香环含量随着分子量增大而增大. GCL1-JB 在阳离子表面能形成平整的自组装吸附膜, 其中高分子量级分的 GCL1-JB 因磺酸基含量较低, 分子较卷曲, 故吸附量较大.

关键词 竹浆黑液, 碱木质素改性, 自组装, 吸附

木质素是生物圈中除了纤维素和甲壳素之外的第三大生物有机物, 广泛分布于种子植物中, 每年全世界由植物生长所产生的木质素就达 1500 亿吨^[1]. 因而木质素具有无毒无污染、来源广泛、绿色环保、可再生的特点. 木质素磺酸盐因含有磺酸基亲水性增强, 又因为本身是以苯甲基丙烷为骨架单元而具有憎水性, 是一种表面活性剂, 一般可作为混凝土减水剂^[2]、农药分散剂^[3]、水煤浆分散剂^[4]等.

木质素磺酸盐来源于酸法制浆造纸红液中提纯的木质素磺酸盐或碱法制浆造纸黑液中碱木质素的磺化改性产物. 木质素磺酸盐具有无毒无污染、可再生等特点, 是其作为混凝土水泥减水剂的一大优势. 因为现在 90% 以上的企业采用碱法制浆, 所以来自制浆造纸红液的木质素磺酸盐相对较少. 而且这些木质素磺酸盐的减水率低, 缓凝、混凝土的抗压强度差导致应用性能受到影响^[5]. 以制浆造纸黑液为原料, 将其中的碱木质素通过改性成为磺化碱木质素产物并将其应用于混凝土减水剂, 可解决造纸厂废液污染的难题, 同时促进可再生资源的应用^[6-9].

本课题组通过磺化、接枝等手段对酸析木质素进行改性, 增加亲水基团和增大分子量, 得到具有良好分散性、降黏和稳定性能的改性产物^[10]. 在此改性技术基础上, 以竹浆黑液为原料, 进行接枝磺化改性, 得到优化产品 GCL1-JB 高效减水

剂^[11]. 为了降低生产成本, GCL1-JB 产品和竹浆黑液中非木质素部分混合在一起, 没有被提纯就直接用于混凝土的减水剂. 掺 GCL1-JB 的水泥净浆流动度可以达到市场上萘系高效减水剂 FDN 的水平. 高效减水剂 GCL1-JB 现已产业化, 但结构的复杂和产品的不纯严重妨碍了 GCL1-JB 的结构表征和进一步的吸附分散机理研究.

GCL1-JB 是以竹浆黑液为原料制备的复杂结构化合物, 利用超滤法^[12], 可以有效地除去低分子量杂质; 通过阴、阳离子交换树脂去除竹浆黑液减水剂中的阴、阳离子; 利用凝胶柱层析法^[13]可以得到窄分子量分布的 GCL1-JB 级分. GCL1-JB 对水泥净浆和砂浆的减水分散能力是通过 GCL1-JB 吸附到水泥净浆和砂浆来实现的. 由于水泥净浆和砂浆的颗粒不规则, 而且单层 GCL1-JB 吸附层很薄, 所以很难用现代先进仪器直接表征 GCL1-JB 在水泥净浆和砂浆的吸附行为. 通过逐层自组装技术, 将 GCL1-JB 吸附到固体平板制备多层纳米膜以提高测量灵敏度, 然后可以用现代先进仪器直接表征^[14]. 这样, GCL1-JB 在固体表面的逐层自组装可以帮助理解 GCL1-JB 在水泥净浆和砂浆的吸附特征.

前文中我们采用超滤法将竹浆黑液接枝磺化产物(GCL1-JB)分成4个不同分子量范围的级分, 研究了不同分子量对水泥净浆和砂浆的减水分散性能, 发现它的高分子量级分对水泥净浆和

^{*} 2011-12-02 收稿, 2012-02-07 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20976064, 21006036)资助项目, 华南理工大学中央高校基本科研业务费(基金号 2011ZP0012)资助项目.

^{**} 通讯联系人, E-mail: xueqingqiu66@163.com

doi: 10.3724/SP.J.1105.2012.11376

砂浆的减水分散性能优于低分子量级分^[15]. 本文经过对 GCL1-JB 高效减水剂进行超滤后, 通过阴、阳离子交换树脂, 再进一步利用层析法提纯, 得到窄分子量分布的 GCL1-JB 级分. 然后通过凝胶渗透色谱法 (GPC)、红外光谱分析法 (FTIR)、热分析法 (TGA) 和元素分析法 (EA) 对其进行了结构表征. 利用逐层自组装技术将不同分子量 GCL1-JB 和聚阳离子逐层吸附制备多层膜, 研究不同分子量 GCL1-JB 的吸附行为.

1 实验部分

1.1 实验原料和试剂

竹浆黑液木质素接枝磺化产物 (GCL1-JB 高效减水剂). GCL1-JB 高效减水剂的制备方法见文献^[11]. 氯化钠 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 氢氧化钠 (分析纯, 南京化学试剂有限公司); 无水乙醇 (分析纯, 广州化学试剂厂); 丙酮 (分析纯, 广州市东红化工厂).

1.2 GCL1-JB 的提纯与分级

将 GCL1-JB 高效减水剂样品溶于水调成大约 10 wt% 的水溶液, 过滤, 去除不溶于水的机械杂质. 采用 UF201 型超滤机 (无锡赛普膜科技发展有限公司) 对 GCL1-JB 高效减水剂滤液进行分级提纯, 去除分子量小于 2500 Da 的杂质; 通过阴、阳离子交换树脂去除竹浆黑液减水剂中的阴、阳离子; 采用 AKTApurifier UPC 100-XK 凝胶层析分离系统 (中国通用电气医疗集团有限公司) 对提纯 GCL1-JB 进行分级, 选取其中 4 个分子量级分为研究对象, 编号分别为 GCL1-JB1, GCL1-JB2, GCL1-JB3 和 GCL1-JB4.

1.3 逐层自组装

自组装膜制备所用的聚阴离子是 GCL1-JB 溶液. 将上述 4 种不同分子量级分的 GCL1-JB 溶液溶于 0.2 mol/L NaCl 水溶液中得到 GCL1-JB 聚阴离子溶液. 因为 4 种不同分子量级分的 GCL1-JB 在 280 nm 处的紫外吸光度稍有差异, 所以在自组装前将 4 种不同分子量级分的 GCL1-JB 的浓度微调, 使之在 280 nm 处的紫外吸光度一致. 为排除溶液 pH 对自组装过程的影响, 所以调整所有溶液 pH 为 7. 所用的聚阳离子溶液是聚二烯丙基二甲基氯化铵溶液 (poly (diallyldimethylammonium chloride), PDAC). 购自 Aldrich 公司, 重均分子量为 $2.0 \times 10^5 \sim 3.5 \times 10^5$ Da, 溶液浓度为 20%, 稀释至重复单元浓度为 0.1 mmol/L.

自组装基材为 4 cm × 1 cm 的石英玻片. 基材的处理方法如下: (1) 将石英玻片放在玻璃瓶中用 98% 浓硫酸和 30% 过氧化氢溶液的混合液 (体积比为 7:3) 浸泡 1 h. (2) 用高纯水浸泡 10 min 后, 用高纯水重复冲洗玻片 3 ~ 4 次. (3) 再把玻片放入盛有 30% 过氧化氢、25% 氨水、高纯水的混合液 (体积比为 1:1:5) 中浸泡 2 ~ 3 h, 用超纯水淋洗 3 ~ 4 次, 浸泡于超纯水中备用.

自组装膜的制备是将处理好的石英玻片放入 PDAC 溶液中浸泡 10 min 取出, 放入高纯水中浸泡 1 min, 取出用高纯水反复冲洗 3 ~ 4 次, 然后用冷风吹干. 再放入 GCL1-JB 聚阴离子溶液中浸泡 10 min, 放入高纯水中浸泡 1 min, 用高纯水反复清洗 3 ~ 4 次, 取出用冷风吹干. 用紫外分光光度计检测膜的紫外吸收, 重复以上步骤直至组装达到 10 层.

1.4 表征

用 Waters 1515 Isocratic HPLP pump/Waters 2487 Dual λ Absorbance Detector 凝胶渗透色谱仪 (美国 Waters 有限公司) 测量样品的分子量及分子量分布, 流动相为 pH = 8、 $c = 0.1$ mol/L 的 NaNO₃ 溶液, 流速为 0.5 mL/min, 样品浓度为 3%; 用 Auto system XL/I-series/Spectrum 2000 红外光谱仪 (美国 PE 有限公司) 测量样品的红外光谱, 波数范围为 400 ~ 4000 cm⁻¹, 样品背景: 溴化钾; 用 204F1 型热重差示扫描量热分析仪 (德国 NETZSCH 有限公司) 分析样品重量随温度的变化, 以 N₂ 为测量基线, 流速为 20 ~ 30 mL/min, 仪器温度从 30℃ 开始, 以 10 K/min 升至 800℃; 用 PE2400 II 元素分析仪 (美国 PERKIN ELMER 公司) 测量 C, S 和 H 质量分数. GCL1-JB 的紫外-可见吸收光谱用紫外-可见光谱仪 (岛津 UV-1601PC 型) 扫描检测得到, 扫描波长范围为 190 ~ 700 nm, 扫描间距为 0.5 nm/1 nm. GCL1-JB/PDAC 自组装膜的表面形貌可用原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 观察, AFM 型号为 VEECO 的 DI Multimode SPM nanoscope V, 采用轻敲模式 (tapping mode) 测量.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 分子量与分子量分布

竹浆黑液高效减水剂 GCL1-JB 经过超滤后, 通过离子交换树脂, 再进一步通过凝胶柱层析提

纯,得到窄分子量分布的 GCL1-JB 级分用作结构表征.用超滤机提纯的样品 GCL1-JB,只是除去了分子量小于 2500 Da 的杂质,而样品中尚含有未反应的碱木质素原料成分.碱木质素的重均分子量为 3801,多分散指数 2.15^[16].通过凝胶柱层析分级去除 GCL1-JB 中的碱木质素低分子量级分,得到 4 个不同分子量的 GCL1-JB 级分,即 GCL1-JB1, GCL1-JB2, GCL1-JB3 和 GCL1-JB4.图 1 是 GPC 测定的 4 个 GCL1-JB 级份的分子量分布曲线,其中基本上不含未反应的碱木质素原料成分.如表 1 所示, GCL1-JB1、GCL1-JB2、GCL1-JB3、GCL1-JB4 的重均分子量分别为 59035 Da、48844 Da、35849 Da、26204 Da,多分散性指数分别为 1.31、1.37、1.39 和 1.25.经过超滤提纯的 GCL1-JB 具有较宽的分子量分布,多分散性指数为 2.46^[11],而通过凝胶柱层析分级可以得到多分散性指数小于 1.5 的窄分子量分布的 GCL1-JB 级分.

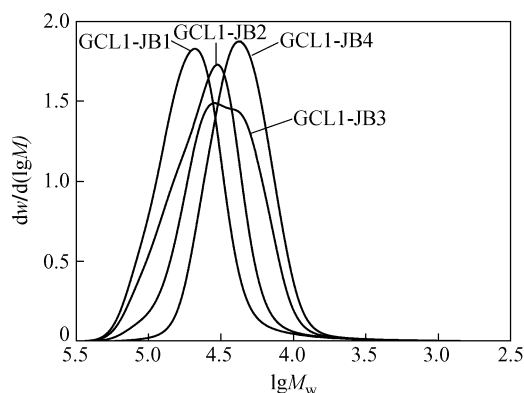


Fig. 1 Weight-averaged molecular weight distributions of four GCL1-JB fractions including GCL1-JB1, GCL1-JB2, GCL1-JB3 and GCL1-JB4

Table 1 Weight-averaged molecular weight and polydispersity of four GCL1-JB fractions

Samples	M_n (Da)	M_w (Da)	Polydispersity
GCL1-JB1	45043	59035	1.31
GCL1-JB2	35679	48844	1.37
GCL1-JB3	25765	35849	1.39
GCL1-JB4	20960	26204	1.25

2.1.2 红外光谱

天然木质素不是具有单一组成和结构的物质,而是在化学结构上相近、彼此相连的物质群.木质素的结构非常复杂,已被研究了一百多年,但目前尚无法确定完整的木质素结构.图 2 是 GCL1-JB 的 4 个级分 GCL1-JB1 ~ GCL1-JB4 的红外光谱图.

尽管 GCL1-JB1 ~ GCL1-JB4 的分子量不同,但特征吸收峰的峰形和所在的波数值是相似的,这表明不同分子量的 GCL1-JB 化学分子结构相似.4 个窄分子量分布的 GCL1-JB 级分的红外光谱相似,那么其中任何一个 GCL1-JB 级分的红外光谱就能真正代表 GCL1-JB 的结构特征.

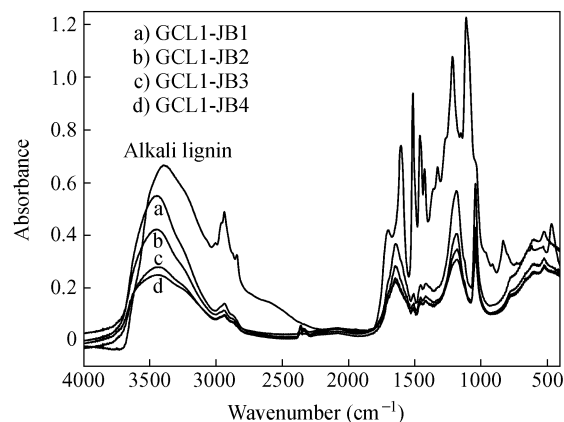


Fig. 2 FTIR spectra of alkali lignin obtained from bamboo pulp black liquor and four GCL1-JB fractions

相对于原料竹浆黑液中提纯的碱木质素, GCL1-JB 样品在 1185 和 1043 cm^{-1} 处有强烈的吸收峰为 S—O 基伸缩振动引起的.由于在提纯竹浆黑液减水剂时,采用了 3 个重要的步骤(超滤、离子交换和层析)去除游离的未取代的磺酸基团,所以 FTIR 中显示的磺酸基团不是游离的未取代的磺酸基团,而是表明竹浆黑液木质素磺化后接入了大量的磺酸基团.在 1646 cm^{-1} 处的吸收峰是酮的共轭羰基伸缩振动引起的,这是因为 GCL1-JB 是一种含有酮羰基支链聚合物的木质素磺酸钠甲醛缩合物^[17].竹浆黑液木质素在 1514 和 833 cm^{-1} 处有强吸收峰,为愈创木基结构的特征吸收峰,在 1328 和 1112 cm^{-1} 处的强吸收峰为紫丁香基团的特征吸收峰.碱木质素原料的红外光谱中,羟基的伸缩振动峰为 3418 cm^{-1} ;而 GCL1-JB 的红外光谱中,羟基的伸缩振动峰为 3443 cm^{-1} .碱木质素和碱木质素改性产物 GCL1-JB 中的酚羟基和醇羟基均容易形成分子间和分子内氢键,键力常数下降,使羟基红外光谱吸收移向低波数方向.与游离的羟基伸缩振动峰(3610 ~ 3640 cm^{-1})相比,碱木质素及其改性产物 GCL1-JB 的羟基伸缩振动峰都在较低波数方向.与碱木质素原料相比, GCL1-JB 羟基伸缩振动峰的波数位置在较高波数方向,可见碱木质素改性后,其氢键聚集体部分解聚.

2.1.3 热分析

用热重差示扫描量热分析仪分析了原料竹浆黑液中提纯的碱木质素和不同分子量级分的 GCL1-JB 重量随温度的变化,得到 TG 曲线,如图 3 所示。

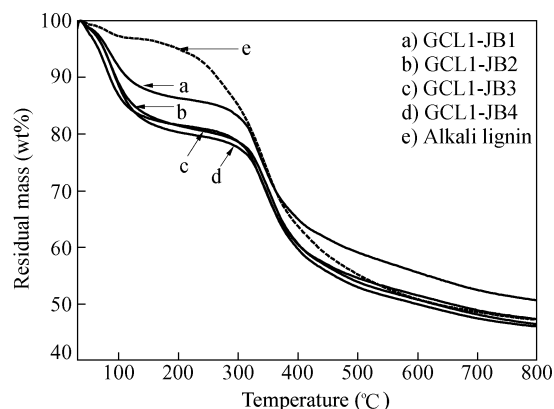


Fig. 3 Weight loss of alkali lignin obtained from bamboo pulp black liquor and four GCL1-JB fractions

原料碱木质素和 GCL1-JB 有 2 个明显失重突变峰. 第 1 个峰在 76 ~ 100°C 时失重,对应于失水峰;第 2 个峰发生在 250 ~ 360°C 之间,对应于热分解温度. 与原料碱木质素对比,4 个 GCL1-JB 级分的 TG 曲线有 3 个特点:(1) GCL1-JB 因接入了亲水性磺酸根基团而容易在空气中吸水,所以失水曲线的斜率较大;(2) 扣除水分的影响后, GCL1-JB 在 800°C 时的热分解率较少,说明碱木质素磺化改性产物的热稳定性较好;(3) GCL1-JB 因分子量增大,热稳定性好,所以热分解的起始温度较高。

2.1.4 元素分析

用元素分析仪对不同分子量的 GCL1-JB 级分进行了元素分析,结果如表 2 所示. GCL1-JB 的 4 个级分中硫元素的质量分数 > 7%, 硫元素的质量分数直接反映了磺酸基团的质量分数,因此 GCL1-JB 具有高磺酸基团含量. GCL1-JB 分子上接入了大量的磺酸基团后,改变了其亲水性、电负性. 从不同分子量级分的硫元素与碳元素的质量分数比值(S/C)来看,随着 GCL1-JB 的分子量减小,磺酸基团含量增多. 如表 2 所示,对元素分析的结果进行分析和估算,4 个 GCL1-JB 级分含磺酸基含量的摩尔比关系为 GCL1-JB1: GCL1-JB2: GCL1-JB3: GCL1-JB4 = 1.00: 1.15: 1.36: 1.39.

2.1.5 紫外光谱

图 4 是相同浓度的 4 个不同分子量级分的

Table 2 Elemental composition of four GCL1-JB Fractions

Samples	C (wt%)	S (wt%)	S/C (mol/mol)	S/C/0.0758
GCL1-JB1	34.98	7.074	0.0758	1.00
GCL1-JB2	35.74	8.314	0.0872	1.15
GCL1-JB3	34.15	9.372	0.1029	1.36
GCL1-JB4	34.46	9.701	0.1056	1.39

GCL1-JB 溶液的紫外-可见光吸收光谱图. 280 nm 是 GCL1-JB 中木质素成分的特征吸收波长,也就是木质素中芳香环结构的特征吸收波长. 在波长为 280 nm 处,分子量大的 GCL1-JB 级分的吸光强度高. 根据比尔-朗伯定律(Beer-Lambert law), $A = K \cdot l \cdot c$, 其中 A 为吸光度, K 为吸光系数, l 为吸收介质的厚度, c 为吸光物质的浓度. 造成 4 个 GCL1-JB 级分的吸光强度不等有两种可能,一个是生色团的浓度不等,另一个是摩尔吸光系数不等. 图 4 中显示的 4 个 GCL1-JB 级分的最大特征吸收波长均在 280 nm 处,所以可以认为其摩尔吸光系数相等. 那么吸光强度不等的原因就是生色团的浓度不等,即分子量大的 GCL1-JB 级分中芳香环含量较大。

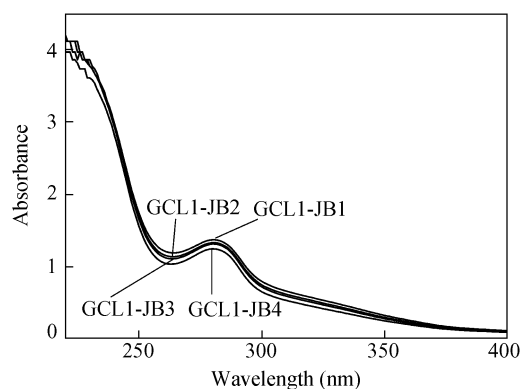


Fig. 4 UV-Vis spectra of four GCL1-JB fractions (GCL1-JB1, GCL1-JB2, GCL1-JB3 and GCL1-JB4) with the same concentration of 0.1 g/L

2.2 吸附特征

以不同分子量的 GCL1-JB 为聚阴离子,以 PDAC 为聚阳离子,利用逐层自组装方法得到了 GCL1-JB/PDAC 自组装多层膜. 因为 GCL1-JB 的特征吸收波长为 280 nm,所以可以利用紫外-可见光谱仪监控 GCL1-JB 聚合物膜的增殖过程,利用原子力显微镜观察 GCL1-JB/PDAC 自组装膜的表面形貌. 图 5 是 4 个不同分子量级分的 GCL1-JB 与 PDAC 逐层生长的 GCL1-JB/PDAC 自组装膜的紫外-可见光谱图。

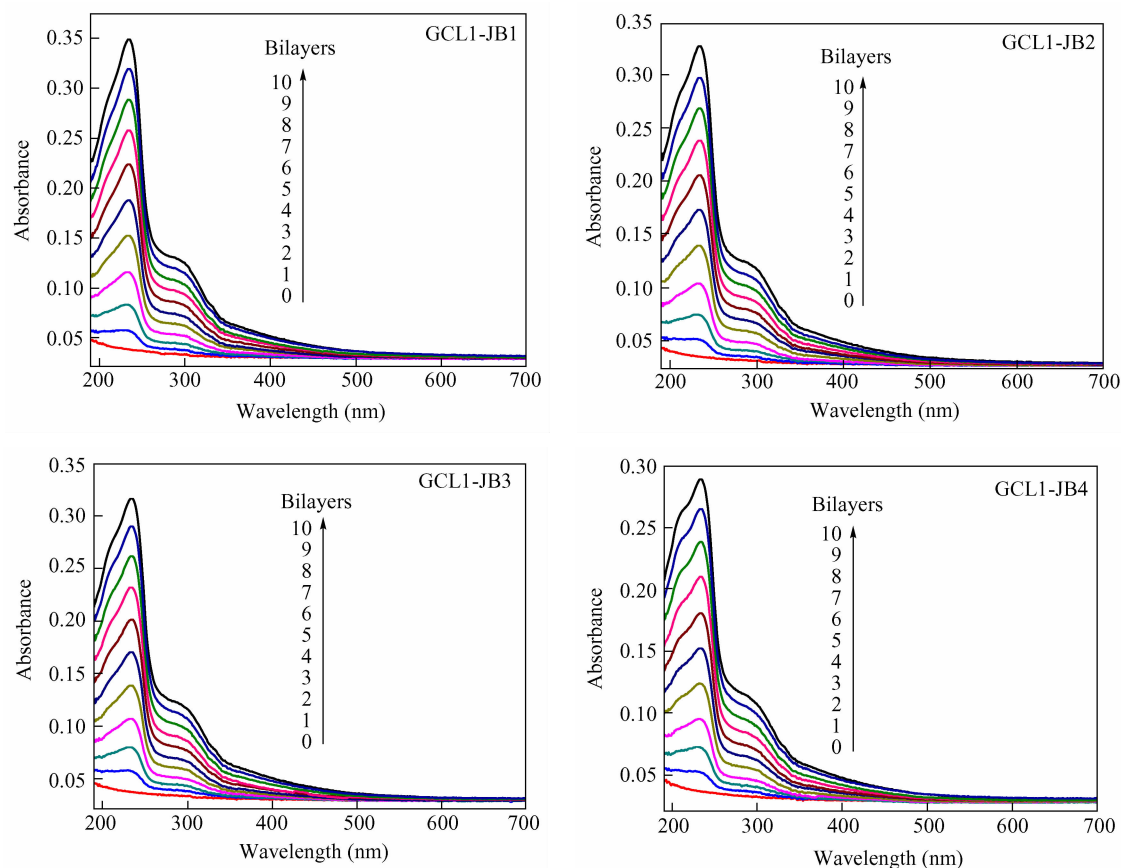


Fig. 5 UV-Vis spectra of the GCL1-JB/PDAC self-assembled multilayers with the concentration of four GCL1-JB fractions were: GCL1-JB1, 0.91 g/L; GCL1-JB2, 0.94 g/L; GCL1-JB3, 0.95 g/L and GCL1-JB4, 1.00 g/L.

Four GCL1-JB fractions with the same absorbance were used as the dipping solutions to prepare the GCL1-JB/PDAC multilayers.

因为相同浓度条件下,高分子量级分的 GCL1-JB 中芳香环结构的含量较大,所以高分子量级分的 GCL1-JB 的吸光度较大.为了消除不同分子量级分的 GCL1-JB 吸光度不同的影响,我们在制备 GCL1-JB/PDAC 自组装膜时,调节 GCL1-JB 阴离子浸渍溶液的浓度,使不同分子量级分的吸光度相等.

如图 5 所示,受基材的影响,前两层自组装膜较薄,吸附规律性不明显^[14].从第三层开始,随着自组装层数的增加,吸光度基本上成线性增加,表明 GCL1-JB 在每个组装周期里的吸附量基本相等.因此 GCL1-JB/PDAC 自组装多层膜中 GCL1-JB 的吸附特征能基本反映自组装单层膜中 GCL1-JB 的吸附特征,进而可以反映 GCL1-JB 在固体颗粒表面的吸附特征.

图 6 是 4 个不同分子量级分的 GCL1-JB 制备的 GCL1-JB/PDAC 自组装膜在特征吸收波长 280 nm 处的吸光强度随组装层数增加的关系图. GCL1-JB 的吸附量基本随层数的增加呈线性增

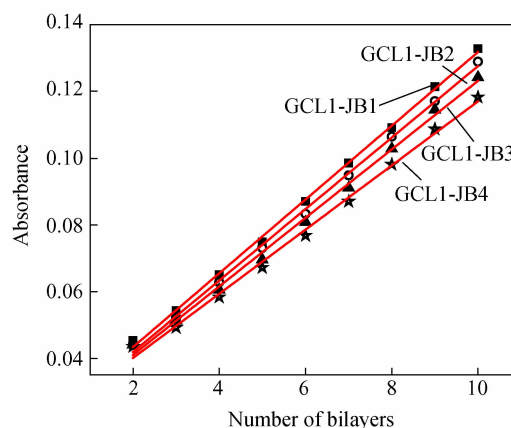


Fig 6 Relationship between the absorbance at $\lambda_{280 \text{ nm}}$ of GCL1-JB/PDAC multilayers and number of bilayer

Four GCL1-JB fractions (GCL1-JB1, GCL1-JB2, GCL1-JB3, and GCL1-JB4) were used for preparing the GCL1-JB/PDAC multilayers.

加,其增长斜率与分子量的大小有关.对 4 个不同分子量级分的 GCL1-JB 吸光度与组装层数的关系进行线性拟合,得到 GCL1-JB1, GCL1-JB2,

GCL1-JB3 和 GCL1-JB4 的吸光度增长斜率分别为 0.0110, 0.0102, 0.0098 和 0.0091. 相对而言, GCL1-JB 的分子量越大, 吸光度曲线的斜率越大, 吸附量也随之增大. 这是因为高分子量级分的 GCL1-JB 含磺酸基团较少(表 2), 电负性相对较小, 颗粒间的静电排斥力减弱, 导致分子构象趋于卷曲, 所以吸附的改性木质素磺酸钠的分子数量增多, 吸附层厚度较厚.

GCL1-JB 的磺酸基含量和吸附量二者的乘积可以用来估算自组装膜中包含的磺酸基含量. 已知 4 个 GCL1-JB 级分含磺酸基含量的比例(摩尔比)为 GCL1-JB1: GCL1-JB2: GCL1-JB3: GCL1-JB4 = 1.00: 1.15: 1.36: 1.39. 4 个不同分子量级分

GCL1-JB 制备的 10 层自组装膜中木质素的吸附量的比例(摩尔比)为 GCL1-JB1: GCL1-JB2: GCL1-JB3: GCL1-JB4 = 0.133: 0.129: 0.121: 0.118(图 6). 二者的乘积得到 4 个不同分子量级分 GCL1-JB 制备的 10 层自组装膜中磺酸基的含量比例(摩尔比)为 GCL1-JB1: GCL1-JB2: GCL1-JB3: GCL1-JB4 = 0.133: 0.148: 0.164: 0.164. 由此可见, 虽然高分子量级分的吸附层比低分子量级分的吸附层较厚, 但所含的磺酸基量较低.

利用 AFM 观察了不同分子量级分 GCL1-JB 制备的 GCL1-JB/PDAC 自组装膜的表面形貌. 图 7 是不同分子量级分的 GCL1-JB 制备的自组装膜表面的三维立体形貌图.

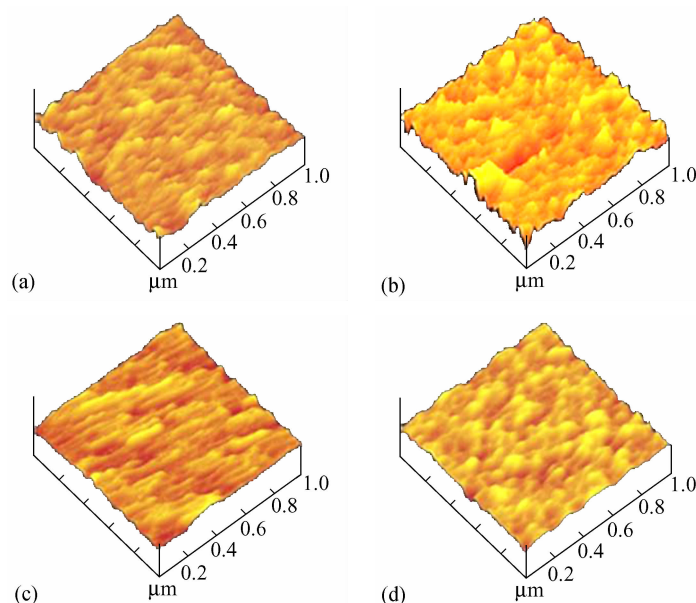


Fig. 7 AFM images of 10 bilayer GCL1-JB/PDAC multilayers with GCL1-JB as the outmost layer: (a) GCL1-JB1, (b) GCL1-JB2, (c) GCL1-JB3 and (d) GCL1-JB4

图 7 中 Z 轴的高度为 20 nm. 对整个 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 的面积作均方根粗糙度(RMS)估算, 得到 4 个分子量级分的 GCL1-JB 制备的自组装膜表面的 RMS 大约为 1 ~ 2 nm. 表面形貌表明, 4 个 GCL1-JB 级分的 GCL1-JB/PDAC 自组装膜表面比较平整, 粗糙度较小, 所以可以确定 GCL1-JB 能在阳离子表面形成粗糙度较小的平整吸附膜.

2.3 结构与性能分析

GCL1-JB 优异的吸附分散性能与上述结构表征和吸附特征有关. 竹浆黑液中的碱木质素分子量低、溶解性差和表面活性低, 不能用于混凝土减水剂. 来源于造纸红液中的木质素磺酸钠的分子量比碱木质素高, 因含有磺酸基团而溶解度好, 具

有两亲性结构而具有一定的表面活性, 所以可以用于混凝土减水剂^[5]. 但来源于造纸红液中的木质素磺酸钠的减水分散性能低于萘系高效减水剂 FDN, 只能用作普通减水剂. 文献报道, 来源于吉林石岘纸业有限责任公司造纸红液中的木质素磺酸钠的重均分子量为 6724 Da、分子量分布指数为 4.1、磺酸根含量为 9.28 wt%^[14]. 而碱木质素接枝磺化改性产物 GCL1-JB 的重均分子量为 25400 Da, 分子量分布指数为 2.46^[11], 硫元素含量大于 7 wt%(表 2). 经转换计算, 硫元素含量大于 7 wt% 相当于磺酸根含量大于 18 wt%. 由此可见, GCL1-JB 的分子量和磺化度均大大高于来源于造纸红液中的木质素磺酸钠. 高分子量和高磺

化度的结构特点使得 GCL1-JB 可作为混凝土高效减水剂,其减水分散性能高于来源于造纸红液中的木质素磺酸钠,与目前市场上占绝对优势的萘系高效减水剂 FDN 的相当^[11]。

与来源于竹浆黑液中的碱木质素和来源于造纸红液中的木质素磺酸钠相比,碱木质素改性产物 GCL1-JB 还有一个结构特点,就是含有柔性脂肪族长支链接枝共聚物。碱木质素改性产物 GCL1-JB 曾被推断为一种含有酮羰基支链聚合物的木质素磺酸钠甲醛缩合物^[17]。而 GCL1-JB 的红外光谱显示大量的酮羰基团,因而支持这一观点。文献报道木质素分子在溶液中的构象为微胶体(microgel)^[18]。木质素分子由于含有大量的羟基,易与羧基和醚键等形成氢键连接的聚集体^[19]。碱木质素改性产物 GCL1-JB 也会形成氢键连接的微胶体聚集体,但由于柔性的脂肪族长支链接枝共聚物链段的存在,GCL1-JB 氢键聚集体的聚集程度比原料碱木质素的低,所以其红外光谱中羟基的伸缩振动峰位置为 3443 cm^{-1} ,比原料碱木质素羟基伸缩振动峰(3418 cm^{-1})的波数高。由于 GCL1-JB 氢键聚集体的聚集程度较低,所以 GCL1-JB 能在阳离子表面形成粗糙度较小的平整吸附膜。

对改性木质素磺酸钠 GCL1-JB 的分散性能进行了研究,发现高分子量的级分对水泥的减水分散性能优于低分子量的级分^[11]。分散剂的作用是基于其在固体颗粒表面形成吸附层来实现的。GCL1-JB 分散剂分子吸附在水泥表面,借水化膜将水泥颗粒隔开,减少水的用量,起到提高流动度的作用。本文中利用静电逐层自组装方法,得到 GCL1-JB 的吸附层厚度随分子量升高而增加的规律。由此可见,GCL1-JB 的吸附层厚度越厚,对水泥的减水分散性能越好。

GCL1-JB 高效减水剂对水泥的作用机理可从静电排斥作用和空间位阻两方面得到解释^[20,21]。一方面,GCL1-JB 分散剂分子吸附在水泥表面,磺酸基暴露在外,GCL1-JB 的静电排斥力使水泥颗粒分散,阻止水泥的团聚行为^[20]。另一方面,GCL1-JB 的分散过程受空间位阻的影响。综合比较了 4 个不同分子量级分的 GCL1-JB 的磺酸基

含量和由它制备自组装膜的吸附量。结果发现,虽然高分子量级分的吸附层比低分子量级分的吸附层较厚,但所含的磺酸基量较低(表 2)。由此可见,改性木质素磺酸钠 GCL1-JB 的分散过程还受静电排斥力以外的其它力所控制。被吸附的高分子分散剂在水泥表面形成三维水化膜,当颗粒相互靠近时,水化膜受挤压变形,引力则力图恢复原来的定向,这样就使水化膜表现出有一定弹性,因此水化膜也是一种空间位阻。当两个水泥颗粒碰撞或靠拢到它们之间的距离小于 2 倍吸附层厚度时,则产生较强的空间位阻而使水泥颗粒分散^[21]。通常,高分子分散剂在固体颗粒表面的吸附层厚度越厚,则空间位阻作用越大^[22]。当高分子量级分的 GCL1-JB 作用于水泥时,形成的吸附层比较厚,空间位阻作用较大。因此它们对水泥的减水分散性能较好。

3 结论

本文对竹浆黑液碱木质素磺化产物 GCL1-JB 进行了层析提纯和分级,然后选择 4 种不同分子量级分的 GCL1-JB 为研究对象,研究其结构特征和吸附行为。结果表明,与竹浆黑液碱木质素原料相比,磺化改性后得到的 GCL1-JB 产物磺酸基含量高,分子量大,热稳定性高。各个 GCL1-JB 级分的化学结构相似,但磺酸基含量随着分子量增大而减少,而芳香环含量随着分子量增大而增大。利用 GCL1-JB 与聚阳离子的逐层自组装特征可以用来表征 GCL1-JB 的吸附行为。GCL1-JB 在固体平板表面可以形成平整的逐层自组装膜。由于高分子量级分 GCL1-JB 的磺酸基含量较低,静电排斥力较少,分子卷曲,所以自组装过程中的 GCL1-JB 吸附量较大。来自造纸黑液中碱木质素原料不能作为混凝土减水剂,但对应的碱木质素改性产物 GCL1-JB 可作为混凝土高效减水剂,这是因为 GCL1-JB 具有高分子量和高磺化度的结构。高磺化度使 GCL1-JB 具有良好的水溶性。当 GCL1-JB 吸附在水泥颗粒上时,水泥表面的磺酸基使水泥颗粒因静电斥力而分散。高分子量级分的 GCL1-JB 吸附量较大,空间位阻作用较大,对水泥的减水分散性能优于低分子量级分。

REFERENCES

- 1 Jiang Tingda(蒋挺大). Lignin(木质素). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2001. 1
- 2 Pang Yuxia(庞昱霞), Yang Dongjie(杨东杰), Qiu Xueqing(邱学青), Deng Guosong(邓国颂). Chemistry and Industry of Forest Products(林产化学与工业), 2004, 28(20): 67 ~ 72
- 3 Li Zhili(李志礼), Pang Yuxia(庞昱霞), Ge Yuanyuan(葛圆圆), Yang Dongjie(杨东杰), Qiu Xueqing(邱学青). China Pulp & Paper(中国造纸), 2010, 29(5): 38 ~ 42
- 4 Dai Caisheng(戴财胜), Zhu Ruijie(朱睿杰). Coal Chemical Industry(煤化工), 2008, 5: 30 ~ 33
- 5 Xiang Yujun(向育君), Xu Weijian(徐伟箭), Xia Xinnian(夏新年), Xiong Yuanqin(熊远钦), Chen Lijuan(陈丽娟). Polymer Bulletin(高分子通报), 2010, (9): 99 ~ 104
- 6 Liang Hunan(梁虎南), Du Yiwen(杜以文). Hunan Papermaking(湖南造纸), 2007, (1): 35 ~ 36
- 7 Huang Bo(黄波). China Building Material Resources(中国建材), 2007, (1): 85 ~ 86
- 8 Ding Yin(丁寅), Miao Changwen(缪昌文), Mao Yonglin(毛咏琳). New Building Materials(新型建筑材料), 2007, (8): 46 ~ 48
- 9 Kamoun A, Jelidi A, Chaabouni M. Cement and Concrete Research, 2003, 33(7): 995 ~ 1003
- 10 Qiu Xueqing(邱学青), Wang Bin(王斌), Lou Hongming(楼宏铭). Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)(华南理工大学学报: 自然科学版), 2007, 35(4): 11 ~ 15
- 11 Lou Hongming(楼宏铭), Zhang Haibin(张海彬), Liang Qiao(梁俏), Yang Dongjie(杨东杰), Qiu Xueqing(邱学青). Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)(华南理工大学学报: 自然科学版), 2010, 38(4): 12 ~ 17
- 12 Yan Mingfang(严明芳), Qiu Xueqing(邱学青), Yang Dongjie(杨东杰), Hu Wenli(胡文莉). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2008, 29: 2312 ~ 2316
- 13 Ouyang X P, Zhang P, Tan C M, Deng Y H, Yang D J, Qiu X Q. Chin Chem Lett, 2010, 21: 1479
- 14 Qiu Xueqing(邱学青), Wu Yuan(吴渊), Deng Yonghong(邓永红), Yang Dongjie(杨东杰), Ouyang Xinping(欧阳新平), Yi Conghua(易聪华). Acta Polym Sinica(高分子学报), 2010, (6): 699 ~ 704
- 15 Lou Hongming(楼宏铭), Liu Qing(刘青), Zhang Haibin(张海彬), Wu Lingying(吴玲英), Qiu Xueqing(邱学青). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2009, 25(6): 103 ~ 106
- 16 Deng Y H, Feng X J, Zhou M S, Qian Y, Yu H F, Qiu X Q. Biomacromolecules, 2011, 12: 1116 ~ 1125
- 17 Liu Qing(刘青), Lou Hongming(楼宏铭), Qiu Xueqing(邱学青). China Pulp & Paper(中国造纸), 2009, 28(12): 22 ~ 26
- 18 Rezanowich A, Goring D A J. J Colloid Sci, 1960, 15: 452 ~ 471
- 19 Lindstrom T. Colloid Polym Sci, 1979, 257: 277 ~ 285
- 20 Collepardi M. Cement and Concrete Composites, 1998, 20: 103 ~ 112
- 21 Vithayaveroj V, Yiacoumi S, Tsouris C. J Dispersion Sci Technol, 2003, 24: 517 ~ 525
- 22 Li Z L, Pang Y X, Qiu X Q. J Phys Chem C, 2011, 115: 24865 ~ 24870

STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND ADSORPTION BEHAVIOR OF SUPERPLASTICIZER PREPARED BY MODIFICATION OF BAMBOO PULP BLACK LIQUOR

Yong-hong Deng, Yun-qing Guo, Yong Qian, Hong-ming Lou, Xue-qing Qiu

(*State Key Laboratory of Pulp&Paper Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering,
South China University of Technology, Guangzhou 510640*)

Abstract The structure and adsorption characteristics of a lignin-type superplasticizer (GCL1-JB). GCL1-JB was prepared by graft sulfonation of alkali lignin from bamboo pulp black liquor and purified by ultrafilter and ion exchange resin. Four GCL1-JB fractions with narrow molecular weight distribution were obtained from gel column chromatography separation and selected to study the structural and adsorption characteristics. Results showed that GCL1-JB had structure features of both high molecular weight and a high degree of sulfonation. The four GCL1-JB fractions had no obvious difference in chemical structure, but with increasing molecular weight, the content of sulfonate groups decreased and the content of aromatic groups increased. Four GCL1-JB fractions were used as polyanions to build up multilayer films on planar substrate by using poly-(diallyldimethylammonium chloride) (PDAC) as the polycation. The surfaces of GCL1-JB/PDAC layer-by-layer self-assembled films were generally flat, and their surface roughness was about 1 ~ 2 nm. The GCL1-JB with higher molecular weight had a larger adsorbed amount. This phenomenon could be explained in this way. The GCL1-JB with higher molecular weight had a less content of sulfonate groups, inducing less electrostatic repulsion. Therefore, the GCL1-JB with higher molecular weight had larger molecular curling, which caused a larger adsorbed amount.

Keywords Bamboo pulp black liquor, Modification of alkali lignin, Layer-by-layer self-assembly, Adsorption