

接枝共聚-磺化反应改性对木质素磺酸盐减水剂使用效果的影响

刘镇

(大连职业技术学院, 辽宁 大连 116035)

摘要: 目的 木质素磺酸盐是一种阴离子型高分子表面活性剂, 可以作为混凝土减水剂, 但是效果一般。尝试使用接枝共聚-磺化反应, 对木质素磺酸盐减水剂进行改性, 改善其使用效果。方法 同时进行两种改性反应, 从混凝土的减水率、凝结时间和抗压强度三个方面, 研究了接枝共聚反应和磺化反应顺序及接枝单体和磺化剂用量, 对木质素磺酸盐减水剂实际使用效果的影响。结果 确定了反应的次序, 得到了丙烯酸和亚硫酸钠的最佳用量分别为木质素磺酸盐用量的 10% 和 30%, 混凝土各项性能得到了改善。掺加未改性木质素磺酸盐的混凝土, 抗压强度明显减小; 而掺加改性木质素磺酸盐的混凝土, 抗压强度均有一定的增大。结论 接枝共聚-磺化反应改性对木质素磺酸盐减水剂的使用效果具有增强作用, 可显著提高混凝土的各项性能。

关键词: 木质素磺酸盐; 接枝共聚; 磺化; 减水剂; 混凝土; 抗压强度

中图分类号: TG17 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)12-0135-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.12.022

Effects of Graft Copolymerization and Sulfonation Reaction Modification on Using Effects of Lignosulfonate Water Reducing Agent

LIU Zhen

(Dalian Vocational Technology College, Dalian 116035, China)

ABSTRACT: Lignosulfonate is an anionic polymer surfactant and can be used as concrete water reducing agent, but it makes common effects only. The work aims to improve using effects of lignosulfonate water reducing agent by modifying it by taking advantage of graft copolymerization-sulfonation reaction. Effects of graft copolymerization, sulfonation reaction order as well as the dosage of graft monomer and sulfonating agent on actual using effects of lignosulfonate water reducing agent were studied in the aspects of water-reducing rate, setting time and compressive strength by performing two modification reactions simultaneously. The reaction order was determined, optimal dosage of acrylic acid and sodium sulfite as 10% and 30% of lignosulfonate dosage respectively was obtained. All properties of the concrete were improved. For concrete mixed with unmodified lignosulfonate, the compressive strength reduced significantly. For concrete mixed with modified lignosulfonate, the compressive strength increased to a certain extent. Graft copolymerization and sulfonation reaction modification can enhance the using effects of lig-

收稿日期: 2016-03-26; 修订日期: 2016-05-16

Received: 2016-03-26; Revised: 2016-05-16

作者简介: 刘镇(1978—), 男, 硕士, 副教授, 主要研究方向为土木工程。

Biography: LIU Zhen(1978—), Male, Master, Associate professor, Reserch focus: civil engineering.

nosulfonate water reducing agent and improve various properties of concrete significantly.

KEY WORDS: lignosulfonate; graft copolymerization; suffocation; water reducing agent; concrete; compressive strength

木质素磺酸盐是亚硫酸盐法生产纸浆的副产品,属于阴离子型高分子表面活性剂,可以吸附在水泥颗粒表面,起到分散作用,从而提高水泥浆流动性,是目前较常见的一种混凝土减水剂。木质素磺酸盐来源丰富,是一种可再生资源,然而,作为纸浆废液,一方面在木质素磺酸盐生成的过程中,通常会伴有糖类及其他一些还原性物质^[1],在大掺量的情况下容易导致混凝土过度缓凝,引发工程事故;另一方面,对于整个木质素磺酸盐分子来说,其中起到分散作用的阴离子基团又过少,因而在掺量较小的情况下,对混凝土的减水效果又不明显,使其应用受到了很大的限制。在这种状况下,大量学者致力于对木质素磺酸盐进行改性研究,其中以化学改性最为广泛,而化学改性中,又以接枝共聚^[2-3]及磺化反应最为普遍。然而事实上接枝共聚与磺化反应基团互相并不冲突,存在两种反应同时进行的可能性。文中对同时进行 2 种反应进行探索,研究不同的改性工艺对减水剂使用效果的影响。

1 改性工艺设计

1.1 反应次序对产物使用效果的影响

一方面,氧化反应可以增加木质素磺酸盐中羧基和磺酸基基团的含量,提高其分散性能^[4];另一方面,氧化反应还可以有效降低木质素磺酸盐中还原糖类的含量^[4-5],改善其对混凝土的缓凝作用。因而进行磺化改性前,对木质素磺酸盐先进行氧化处理,可以使改性效果更佳。

文中实验通过对木质素磺酸盐进行接枝共聚、氧化和磺化反应进行改性,并研究了 3 种反应次序(① 氧化→磺化→接枝;② 接枝→氧化→磺化;③ 氧化→接枝→磺化),对产物分散性能的影响。各种材料试剂的用量(质量分数)及反应时间如下:过硫酸铵 0.4%,丙烯酸 10%,接枝时间为 2 h,接枝温度为 80 ℃;过氧化氢 10%,氧化温度为 80 ℃,氧化时间为 2 h;亚硫酸钠 30%,甲醛 12%,磺化温度为 90 ℃,磺化时间为 2 h, pH=9。

实验测试得到 3 种反应次序下的水泥净浆流动度分别为 200, 200, 236 mm。可以看出,反应的先后次序对产物分散性能有较大影响,虽然反应进行后,产物对水泥浆体的分散性能均有不同程度提高,但是前 2 种工艺次序的提升效果不明显,而经过氧化→接枝→磺化反应后,其产物能够显著提高水泥净浆流动度。这主要由于在氧化过程中,过氧化氢形成自由基,有利于接枝共聚反应的进行,提高了反应效率,增加了羧基含量,进而提高了反应物对水泥浆体的分散性能。

1.2 反应物用量对产物使用效果的影响

根据已确定的反应次序,进一步研究了不同反应物用量对水泥净浆流动度的影响^[6-12]。

1.2.1 丙烯酸用量对产物性能的影响

根据上述反应条件,仅改变丙烯酸用量,当丙烯酸用量(质量分数)分别为 5%, 15%, 20%时,观察反应后产物对水泥净浆流动度的影响,测试得到 3 种用量下水泥净浆流动度分别为 205, 236, 220, 218 mm。可以看出,当丙烯酸用量小于 10%时,随着其含量的增大,产物的水泥净浆流动度增大;当丙烯酸用量达到 15%或更高时,产物的水泥净浆流动度反而降低。由此可见,丙烯酸的最佳用量为木质素磺酸盐质量的 10%。

1.2.2 亚硫酸钠含量对产物性能的影响

在其他反应条件不变的情况下,仅改变亚硫酸钠用量,当其用量(质量分数)为 20%, 40%, 50%,考察反应产物对水泥净浆流动度的影响,测试得到 3 种用量下水泥净浆流动度分别为 196, 236, 230, 232 mm。可以看出,当亚硫酸钠用量小于 30%时,随着其含量的增加,产物的水泥净浆的流动度显著增大;当亚硫酸钠用量大于 30%或更高时,反应产物的水泥净浆流动度几乎保持不变,因此亚硫酸钠的最佳用量为木质素磺酸盐质量的 30%。

根据以上结果可以看出,对木质素磺酸盐先进行氧化,再进行接枝和磺化反应,可以有效提高产物对水泥净浆的分散性;并且氧化反应的次序对接

枝共聚反应的影响更显著,应在氧化反应后先进行接枝共聚反应;同时,在磺化反应前先进行接枝共聚反应,不会影响磺化反应的顺利进行。

2 产物红外光谱分析

图 1 中从上至下分别为接枝共聚产物、磺化产物和接枝-磺化产物红外光谱图,从图 1 可以看出,接枝共聚产物和接枝-磺化产物在 1720 cm⁻¹ 处羰基吸收峰更为明显,而磺化产物和接枝-磺化产物在 1200 cm⁻¹ 处磺酸基吸收峰更强,因此接枝-磺化产物既增加了羧基含量,也增加了磺酸基含量。

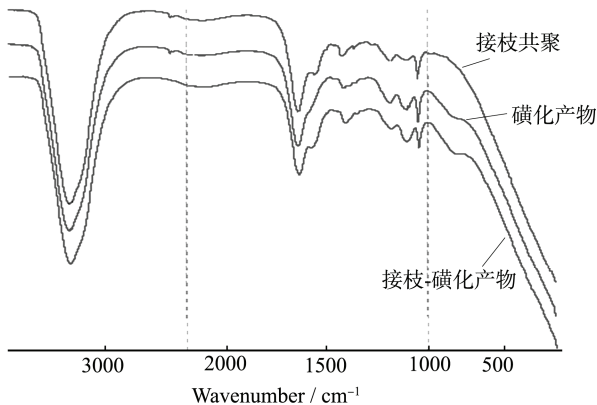


图 1 改性木质素磺酸盐的红外光谱
Fig.1 IR spectra of sodium lignosulfonate of three modifications

3 减水剂的使用效果验证

3.1 减水剂对混凝土的减水率

减水率是在坍落度基本相同时,掺外加剂混凝土和基准混凝土单位用水量之差与基准混凝土基准用水量之比,是衡量减水剂性能最重要的指标之一。分别测定了未掺加减水剂混凝土、未改性木质素磺酸盐及改性木质素磺酸盐 3 种减水剂对混凝土的减水率^[13—15],测试结果见表 1。

表 1 不同减水剂对混凝土减水率的影响
Tab.1 Water-reducing rate in concrete with different water reducers

减水剂种类	掺量(质量分数)/%	坍落度/cm	减水率/%
未改性木质素磺酸盐	0.25	6.0	7.9
	0.50	6.5	13.5
改性木质素磺酸盐	0.25	5.5	15.0
	0.50	6.0	21.2

由表 1 可知,当掺量为 0.25%时,改性物减水率为 15.0%,比同掺量未改性木质素磺酸盐高了 7.1%;当掺量达到 0.5%时,减水率增大到 21.2%,较未改性木质素磺酸盐提高了 7.7%。实验结果表明,与未改性木质素磺酸盐相比,同掺量下改性物的减水率大幅度提高。主要是由于经过改性后,木质素磺酸盐同时增加了磺酸基和羧基的含量。根据蔡希高教授的高效减水剂主导官能团理论,含有磺酸基的外加剂具有明显的高减水率,含羧基的外加剂则具有缓凝保坍性能,同时含有磺酸基和羧基的外加剂则具有显著的坍落度保持值、适宜的引气性和减水率,因此通过增加磺酸基和羧基含量,改性物的减水率得到了显著提高。

3.2 减水剂对混凝土凝结时间的影响

高效减水剂是降低混凝土中水灰比的必须材料,也是高性能混凝土不可或缺的组分。为使混凝土具有较好的工作性能,要求在抑制水泥初期水化,以减小坍落度损失的同时,还不能影响水泥后期的水化进程,从而保证混凝土有足够的强度,确保施工安全和工程质量,因而,研究减水剂对混凝土凝结时间的影响是至关重要的。通常评价减水剂是否影响混凝土的正常凝结的评定指标为凝结时间差,即掺外加剂混凝土的凝结时间与基准混凝土的凝结时间之差。

试验中,对未掺加减水剂混凝土、掺加未改性木质素磺酸盐及改性木质素磺酸盐的混凝土初凝和终凝时间进行了测定,结果见表 2。

表 2 掺不同减水剂混凝土的凝结时间及凝结时间差
Tab.2 Concreting hours and the difference of concreting hours with different water reducers

减水剂种类	凝结时间		凝结时间差	
	初凝	终凝	初凝	终凝
不加减水剂	355	510	—	—
未改性木质素磺酸盐	230	1120	-125	610
改性木质素磺酸盐	460	920	105	410

由表 2 可以看出,未改性木质素磺酸盐初凝出现快凝,而终凝时间明显延长,而掺改性物的混凝土凝结时间,无论初凝时间还是终凝时间,均有不同程度的缩短。这主要由于改性前木质素磺酸盐中

含有大量还原性糖类, 导致混凝土终凝时间过长, 通过改性后, 木质素磺酸盐中的大部分还原性糖类被氧化, 因此改性物终凝时间有所改善; 同时, 由于改性物同时增加了磺酸基和羧基的含量, 使其具有一定的坍落度保持值, 因而改善了掺加未改性木质素磺酸盐混凝土的快凝的现象。

3.3 减水剂对混凝土抗压强度的影响

抗压强度又是混凝土材料的一个最基本的性能, 减水剂最主要的功能之一就是混凝土的减水增强作用, 因此掺加减水剂的混凝土不应该只是不影响混凝土的强度, 还应当具有提高混凝土强度的作用, 通常以抗压强度比表示, 即掺外加剂混凝土与基准混凝土同龄期抗压强度之比。

分别测定了未掺加减水剂混凝土、掺加未改性木质素磺酸盐及改性木质素磺酸盐混凝土的 7 d 和 28 d 的抗压强度, 结果如表 3 所示。

表 3 掺不同减水剂混凝土的抗压强度及抗压强度比
Tab.3 Ratio of compression strength of concrete with different water reducers

减水剂种类	减水剂 掺量/%	抗压强度/MPa		抗压强度比/%	
		7 d	28 d	7 d	28 d
不掺加	—	40.3	45.8	100	100
未改性木质素 磺酸盐	0.25	29.5	32.8	73	72
	0.50	27.1	33.9	67	74
改性木质素 磺酸盐	0.25	49.5	51.3	123	112
	0.50	48	53.1	119	116

由表 3 可知, 与未掺加减水剂的混凝土相比, 掺加未改性木质素磺酸盐的混凝土, 无论是 7 d 抗压强度还是 28 d 抗压强度, 均明显减小; 而掺加改性木质素磺酸盐的混凝土抗压强度均有一定的增大, 并且在掺加量为 0.5% 时, 混凝土的 7 d 抗压强度仅稍低于掺量为 0.25% 的混凝土, 而 28 d 抗压强度则较高。通常情况下, 混凝土的终凝时间的长短, 会影响混凝土早期强度的提高, 终凝时间越长, 混凝土早期强度越低。由于改性后木质素磺酸盐终凝时间缩短, 因而混凝土 7 d 抗压强度大幅度提高; 同时, 减水剂又有减水增强的作用, 在坍落度相同的情况下, 能够减少拌合物用水量, 从而提高混凝土强度, 由于改性物减水率得到提高, 进而使混凝土强度得到了提高。

4 结语

木质素磺酸盐可以在适宜的条件下同时发生接枝共聚反应、氧化发应和磺化发应, 产物对水泥净浆的分散效果有很大的改善, 反应次序为氧化→接枝→磺化, 且丙烯酸和亚硫酸钠的最佳用量分别为木质素磺酸盐质量的 10% 和 30%。另外, 作为混凝土减水剂, 改性木质素磺酸盐较未改性木质素磺酸盐, 减水率、混凝土凝结时间及混凝土抗压强度 3 个方面均有很大程度的提高。

参考文献

- [1] 刘青, 楼宏铭. 接枝磺化木质素高效减水剂的配伍性能研究[J]. 精细化工, 2008(10): 16—20.
LIU Qing, LOU Hong-ming. Research on Compatibility of Graft-sulfonated Lignin as Superplasticizers[J]. Industry of Fine Chemicals, 2008(10): 16—20.
- [2] MAI C, SCHORMANN W, HÜTTERMANN A. The Effect of Ions on the Enzymatic Ally Induced Synthesis of Lignin Graft Copolymers[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2001, 28: 460—466.
- [3] BROVKO O S. Grafted Radical(Co) Polymerization of Water-soluble Lignin Derivatives with Methyl Acrylate [J]. Russian Journal of Bioorganic Chemistry, 2014, 40 (7): 714—720.
- [4] 冯雪敏, 邱学青. 氧化改性对木质素磺酸盐络合性能的影响[J]. 化学工艺, 2015, 29(6): 1415—1421.
FENG Xue-min, QIU Xue-qing. Effects of Oxidative Modification on the Chelating Capacity of Sodium Lignosulfonate[J]. Journal of Chemical Engineering, 2015, 29(6): 1415—1421.
- [5] MANCERA A, FIERRO V, PIZZI A, et al. Physicochemical Characterization of Sugar Cane Bagasse Lignin Oxidized by Hydrogen Peroxide[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(4): 470—476.
- [6] 王文平, 唐家元, 朱国军, 等. 木质素磺酸盐改性聚羧酸减水剂的合成[J]. 新型建筑材料, 2012, 39(1): 58—61.
WANG Wen-ping, TANG Jia-yuan, ZHU Guo-jun, et al. Synthesis of New Polycarboxylic Acid Type Superplasticizer Modified by Lignosulfonate[J]. New Building Materials, 2012, 39(1): 58—61.
- [7] 袁靖喆, 潘莉莎, 柯燕燕, 等. 木质素磺酸钙改性聚羧酸的研制及其保水性能[J]. 海南大学学报(自然科学版), 2014, 32(4): 346—351.
YUAN Jing-zhe, PAN Li-sha, KE Yan-yan. Preparation and Water Retention of Calcium Lignosulfonate Modified

- Polycarboxylate[J]. Natural Science Journal of Hainan University, 2014, 32(4): 346—351.
- [8] 张育乾, 刘志鹏. 木质素磺酸钠聚羧酸减水剂的制备研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2012(6): 1—5.
ZHANG Yu-qian, LIU Zhi-peng. Preparation of Sodium Lignosulphonate-co-Polycarboxylic Acid Water Reducing Agent[J]. Journal of Petrochemical University, 2012(6): 1—5.
- [9] 方云辉, 郭秋容, 温庆如. 脂肪族与木质素磺酸钠接枝共聚制备减水剂[J]. 新型建筑材料, 2012, 39(10): 39—41.
FANG Yun-hui, GUO Qiu-rong, WEN Qing-ru. The Preparation of Water Reducer by Graft Copolymerization of Acyclic and Sodium Lignosulfonate[J]. New Building Materials, 2012, 39(10): 39—41.
- [10] 张东华. 木质素磺酸盐的改性及其性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2005.
ZHANG Dong-hua. Studies of Modified Lignosulfonates and Their Capabilities[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2005.
- [11] 徐磊. 超支化聚(胺-酯)为核的星型聚羧酸系减水剂的合成及性能研究[D]. 济南: 济南大学, 2011.
XU Lei. Research of Synthesis and Properties of the Star-shaped Superplasticizer Consisting of a Hyperbranched Poly(Amine-Ester) Core[D]. Jinan: Jinan University, 2011.
- [12] 孙娜. 两性混凝土超塑化剂的合成与性能研究[D]. 济南: 济南大学, 2011.
SUN Na. Synthesis and Performance of Amphoteric Superplasticizer used in Concrete[D]. Jinan: Jinan University, 2011.
- [13] 陈怀成, 钱春香, 赵飞, 等. 聚羧酸系减水剂对水泥水化产物的影响[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2015, 45(4): 745—749.
CHEN Huai-cheng, QIAN Chun-xiang, ZHAO Fei, et al. Effect of Polycarboxylate-type Superplasticizer on Hydration Products of Cement[J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2015, 45(4): 745—749.
- [14] 何燕, 张雄, 张永娟. 硫酸盐对掺聚羧酸减水剂水泥浆体流变性的影响[J]. 建筑材料学报, 2015, 18(6): 930—934.
Effect of Sulfate on Rheological Properties of Cement Paste with Polycarboxylate-type Superplasticizer[J]. Journal of Building Materials, 2015, 18(6): 930—934.
- [15] 李顺, 余其俊, 韦江雄. 聚羧酸减水剂的分子结构对水泥水化过程的影响[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(4): 613—619.
LI Shun, YU Qi-wei, WEI Jiang-xiong. Effect of Molecular Structure of Polycarboxylate Water Reducers on Hydration of Cement[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, 40(4): 613—619.