

# 棉秆木质素磺酸钠的制备及其对混凝土的影响

侯公伯<sup>1</sup>, 徐俊辉<sup>2</sup>, 沙吾列提·拜开依<sup>2</sup>, 亚尔艾力·艾麦尔<sup>1</sup>, 买买提江·依米提<sup>1\*</sup>

(1.新疆大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830002; 2.新疆大学建筑工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830002)

**摘要:**以新疆棉区的棉秆资源为原料,采用水热法将棉秆中的木质素磺化改性为木质素磺酸钠,以磺化度作为标准判断改性程度。通过 FT-IR、XPS、接触角、表面张力等手段对样品进行表征,确定产物的化学结构及表面性质。结果表明,利用水热法可以将磺基成功地接枝到棉秆木质素上,并且木质素磺酸钠具有典型的表面活性剂性质。同时考察了木质素磺酸钠对混凝土含气量、塌落度、微观结构和力学性能的影响,结果表明,木质素磺酸钠可以改善混凝土的孔隙结构。

**关键词:**棉花秸秆;木质素磺酸钠;表面活性;混凝土;孔隙结构

中图分类号:TQ340.79

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)06-0098-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.06.021

## Sodium lignosulfonate prepared from lignin in cotton straw and its effect on concrete

HOU Gong-bo<sup>1</sup>, XU Jun-hui<sup>2</sup>, SAWULET Bekey<sup>2</sup>, YARALI Amar<sup>1</sup>, MAMATJAN Yimit<sup>1\*</sup>

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830002, China;

2.College of Architectural Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830002, China)

**Abstract:** Cotton stalks resources in Xinjiang cotton area are used as raw materials, the lignin in cotton stalks is sulfonated to prepare sodium lignosulfonate by hydrothermal method. The degree of sulfonation is taking as the index to judge the modification degree. The product samples are characterized by FT-IR, XPS, contact angle test, surface tension test and other means to determine their chemical structure and surface activity. It is shown that the sulfonate groups can be successfully grafted onto cotton lignin by using hydrothermal method, and sodium lignosulfonate has typical properties of surfactant. The effects of sodium lignosulfonate on the air content, slump, microstructure and mechanical properties of concrete are investigated. Results show that sodium lignosulfonate can improve the pore structure of concrete.

**Key words:** cotton stalks; sodium lignosulfonate; surface activity; concrete; pore structure

棉花是全球最重要的经济作物之一,棉花带来巨大的经济价值的同时,其副产物秸秆同时也带来很多问题。棉花秸秆最常用的处理方法是就地焚烧或掩埋,会造成土壤污染和资源浪费<sup>[1]</sup>。棉秆可以提取木质素,木质素是一种具有三维碳骨架结构的天然聚合物,也是植物细胞的主要成分之一<sup>[2-3]</sup>。木质素约占细胞壁组成的20%,是世界上存在量第2丰富的可再生天然大分子<sup>[4]</sup>。然而,由于其异质性和缺乏确定的化学结构,从未被充分利用。木质素的3种基本单元分别是紫丁香基、愈创木基和对羟基苯基<sup>[5]</sup>,他们均含有羟基、甲氧基、苯环和其他活性基团,因此木质素很容易地被改性为具有优良性能的混凝土外加剂<sup>[6-8]</sup>。

木质素可以通过磺化反应改性为木质素磺酸钠<sup>[9]</sup>。木质素磺酸钠可作为聚合物和混凝土的外

加剂,具有成本低、环境友好等优点<sup>[10-12]</sup>。木质素磺酸钠应用于混凝土中,可以有效提高混凝土的和易性、抗冻性和抗渗性,从而提高混凝土的耐久性<sup>[13]</sup>。目前,木质素磺酸钠主要来自于造纸工业,但并非所有植物都可以用来制造纸张,棉花秸秆就是其中之一<sup>[14]</sup>。因此,为了更好地利用棉花秸秆这种资源,笔者以棉秆木质素为原料生产了木质素磺酸钠,并研究了其性能及在混凝土中的应用。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

#### 1.1.1 木质素磺酸钠合成的原料

木质素是通过离子液体法从新疆棉区的棉花秸秆中提取得到;氢氧化钠(NaOH)、亚硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>),中国成都科龙化学试剂厂生产;阴离子

收稿日期:2019-08-21;修回日期:2020-04-08

基金项目:国家自然科学基金项目(21764013);国家级大学生创新项目(201810755066)

作者简介:侯公伯(1995-),男,硕士研究生,主要从事混凝土外加剂的合成及混凝土应用的研究, namehou@163.com;买买提江·依米提(1969-),男,硕士,副教授,主要从事棉秆木质素的绿色提取及功能化利用方面的研究,通讯联系人,1307076671@qq.com。

交换树脂、阴离子交换树脂,上海山浦化工有限公司生产。

### 1.1.2 混凝土的原料

水泥为新疆天山水泥股份有限公司生产的P·O 42.5级水泥,具体成分如表1所示;粗骨料为粒径5~20 mm连续级配的碎石;细骨料为普通河砂,颗粒级配Ⅱ区连续级配;拌合水为自来水。

表1 水泥成分分析

成分	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	其他
质量分数/%	62.2	21.9	5.2	4.1	4.1	2.1	0.4

### 1.1.3 木质素的提取及纯化

通过离子液体提取的方法从棉秆中提取木质素。首先用苯和乙醇除去棉秆中脂质和糖类,然后用[EMiM]CH<sub>3</sub>COO离子液体提取木质素,将离子液体干燥24 h,得到粗木质素<sup>[15]</sup>。用索氏提取器将粗木质素包裹在滤纸中,并以四氢呋喃为溶剂提纯木质素。将富含木质素的四氢呋喃在80℃下干燥,得到固体残余物。将固体残余物反复用蒸馏水洗涤直至液体澄清,在80℃下干燥后得到精制木质素。

### 1.2 合成过程

将纯化的木质素和Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>完全溶解在pH为13的NaOH溶液中,然后将溶液放入水热反应釜中于165℃高温下反应5 h,得到产物木质素磺酸钠溶液。木质素磺酸钠的合成机理如图1所示<sup>[16]</sup>。将产物溶液冷却至室温,用1 mol/L HCl溶液将产物

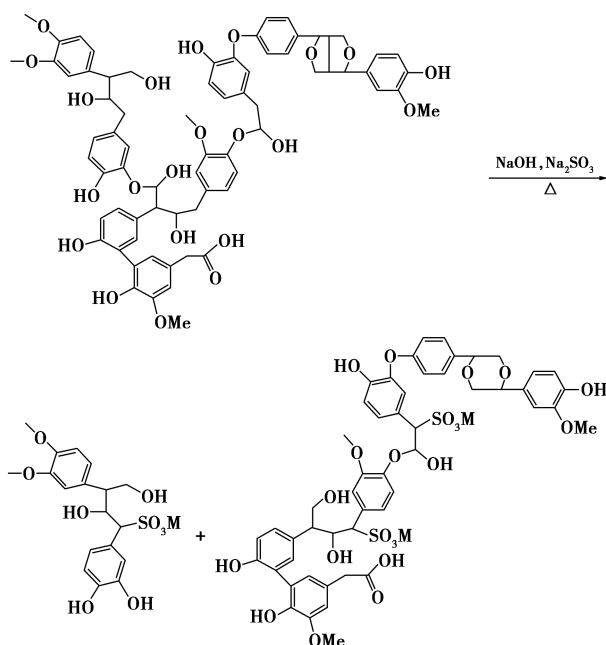


图1 木质素磺酸钠的合成机理

的酸碱度调节至pH约为7。然后过滤,将滤液真空干燥得到粗制木质素磺酸钠。将粗制木质素磺酸钠用滤纸包裹,置于索氏提取器中,并用四氢呋喃为溶剂纯化24 h以除去未反应的木质素。将剩余的固体干燥,得到精制木质素磺酸钠。

### 1.3 混凝土试验配合比

混凝土试验配合比如表2所示。

表2 混凝土配合比 (kg·m<sup>-3</sup>)

序号	水泥	石子	沙子	水	木质素磺酸钠
A1	422	1013	690	211	0
A2	422	1013	690	211	0.221
A3	422	1013	690	211	0.633
A4	422	1013	690	211	1.055
A5	422	1013	690	211	1.477

### 1.4 测试与表征

#### 1.4.1 磺化度的测试

磺化度是测试磺酸基接枝率最直接的方法,作为正交试验的目标函数。将10 g木质素磺酸钠溶于100 mL蒸馏水中,使其分别流经阴、阳离子交换树脂,然后用1 mol/L NaOH溶液滴定,同时记录电导率。磺化度的计算式为:

$$S = (N_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}) / W \quad (1)$$

式中:S为磺化度,mmol/g; $N_{\text{NaOH}}$ 为NaOH溶液浓度, mol/L; $V_{\text{NaOH}}$ 为电导率最低时滴定NaOH溶液的体积, mL;W为木质素磺酸钠的质量,g。

#### 1.4.2 木质素和木质素磺酸钠化学结构的表征

利用德国Karlsruhe公司生产的Bruker Equinox 55傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对木质素磺酸钠进行表征,光谱记录范围为4000~400 cm<sup>-1</sup>,分辨率为4 cm<sup>-1</sup>。

利用美国Thermo Fisher Scientific公司生产的ESCALAB 250Xi X射线光电子能谱仪(XPS)对木质素磺酸钠进行表征,采用Al K $\alpha$  X-射线源(284.7 eV)。

#### 1.4.3 木质素磺酸钠表面性质的表征

利用上海中晨公司生产的JJ2000B2接触角分析仪对木质素磺酸钠进行接触角分析,测试之前将样品压制为1 cm厚的圆片,使用蒸馏水为液体。

利用上海中晨公司生产的JK99B自动张力计测量表面张力,使用铂金板法在25℃下进行试验。

#### 1.4.4 混凝土的性能测试

含气量、塌落度、抗压强度测试依据GB 50082

《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法》。扫描电镜为日本电子株式会社生产的 JEM 2100 透射电子显微镜。

## 2 结果与讨论

### 2.1 正交试验及其结果分析

正交试验中以磺化度为目标函数确定木质素磺酸盐合成的最佳条件,影响因素包括反应温度(A)、反应时间(B)、 $m(\text{Na}_2\text{SO}_3)/m(\text{木质素})$ (C)和溶液 pH(D),正交实验因素及水平如表 3 所示,正交实验结果如表 4 所示。

表 3 木质素磺酸钠合成的正交试验表

水平	因素			
	A/°C	B/h	C[ $m(\text{Na}_2\text{SO}_3)/m(\text{木质素})$ ]	D(pH)
1	170	7	3.5/5	13
2	165	5	2.5/5	12
3	175	6	3/5	11

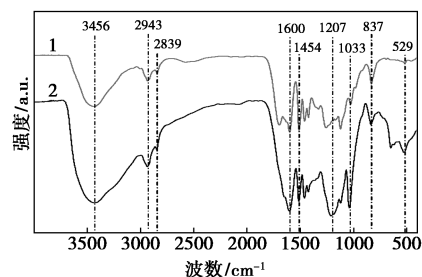
表 4 木质素磺酸钠合成的结果

序号	因素				磺化度/ ( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	0.528
2	1	2	2	2	0.514
3	1	3	3	3	0.353
4	2	1	2	3	0.501
5	2	2	3	1	0.514
6	2	3	1	2	0.406
7	3	1	3	2	0.279
8	3	2	1	3	0.315
9	3	3	2	1	0.317
$K_1$	0.465	0.436	0.416	0.453	
$K_2$	0.474	0.448	0.444	0.400	
$K_3$	0.304	0.359	0.382	0.390	
R	0.170	0.089	0.062	0.063	

从表 4 可以看出,各个变量对改性木质素磺化度的影响程度依次为: $A>B>D>C$ ,最佳合成条件为:反应温度为 165°C, $m(\text{Na}_2\text{SO}_3)/m(\text{木质素})=2.5/5$ (g:g),反应时间为 5 h,溶液酸碱度为 pH=13。由最佳条件组合得出的产物磺化度为 0.532 mmol/g,高于正交表内其他组合的磺化度,因此,确定该组合为木质素磺酸钠最佳制备工艺。

### 2.2 木质素磺酸钠的分析

棉花秸秆木质素和木质素磺酸钠的化学结构可通过 FT-IR 和 XPS 进行分析。木质素和木质素磺酸钠的 FT-IR 谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,两者在 3 445  $\text{cm}^{-1}$  处都有 1 个明显的吸收峰,这是羟基(—OH)的振动峰;987  $\text{cm}^{-1}$  是苯环上取代基的吸收峰;837  $\text{cm}^{-1}$  为 C—H 的伸缩振动峰;2 943、2 839  $\text{cm}^{-1}$  和 1 454  $\text{cm}^{-1}$  处的峰是甲氧基的 C—H 键振动峰;1 600~1 000  $\text{cm}^{-1}$  区域的特征峰是木质素基本单元愈创木基、对羟基基和紫丁香基结构单元的芳香骨架振动区域,以上都是两者共同的吸收峰,证明磺化改性后的产物依旧保持了木质素的大部分化学结构。木质素磺酸钠在 1 207、1 033  $\text{cm}^{-1}$  和 529  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰明显与木质素不同,为磺酸基的吸收峰,证明磺酸基成功地接枝到木质素上<sup>[17]</sup>。



1—木质素;2—木质素磺酸钠

图 2 木质素和木质素磺酸钠的红外谱图

木质素和木质素磺酸钠的 XPS 能谱分析结果如图 3 所示,其元素组成如表 5 所示。由表 5 和图 3(a)、图 3(b)中可以看出,Na 和 S 的含量明显增加,这归因于磺酸基的引入,磺酸基含有 S 元素,而 Na 充当金属阳离子的角色。从图 3(c)和图 3(d)可以看出,木质素磺酸钠中多了 2 个新的氧键吸收峰(S—O, S=O),这是因为磺酸基含有 S—O 和 S=O 键。从图 3(e)和图 3(f)中可以看出,在木质素磺酸钠中出现新的碳键吸收峰(C—S),这归因于磺酸基团通过 C—S 键与木质素结合。通过 FT-IR 和 XPS 的分析,证明成功合成了木质素磺酸钠。

木质素和木质素磺酸钠的接触角如图 4 所示。从图 4 中可以看出,木质素与水的接触角为 90°,木质素磺酸钠的接触角为 29°。实验结果表明,磺酸基的引入使产物变为亲水性,尽管接枝的磺酸基很少,但是足以改变表面性质。磺化度与接触角的相关性如图 5 所示。由图 5 中可以看出,磺化度越大,接触角越小,这是因为磺酸基是亲水基,磺酸基接枝上去的数量决定了接触角的大小。

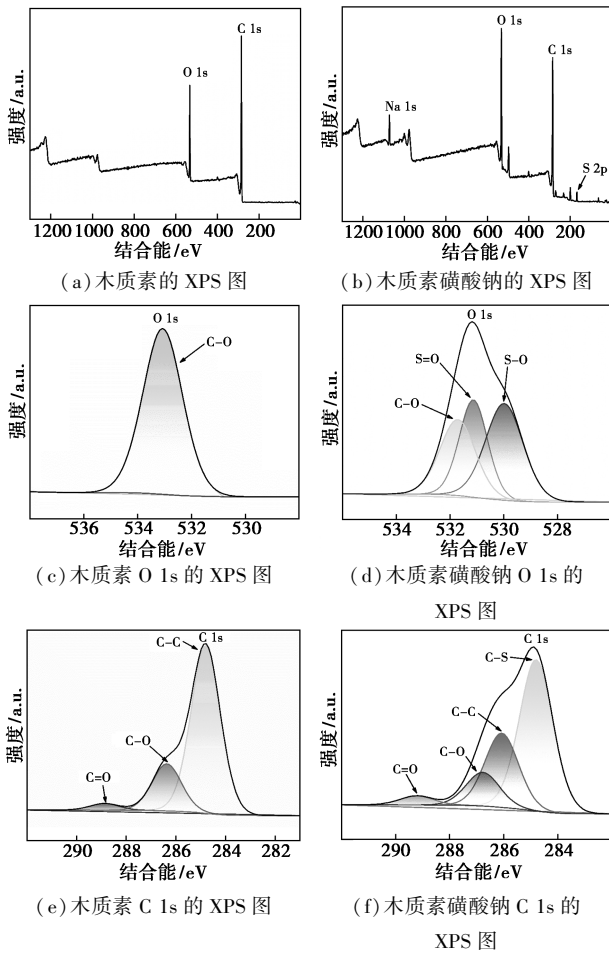
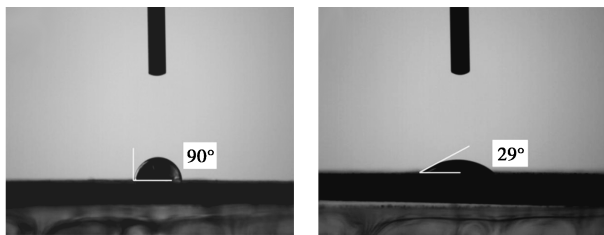


图3 木质素和木质素磺酸钠的X射线光电子能谱

表5 木质素和木质素磺酸钠的元素组成 w/%

木质素				木质素磺酸钠			
C	O	Na	S	C	O	Na	S
65.42	34.43	0.11	0.03	56.15	39.03	1.53	3.28



(a) 木质素 (b) 木质素磺酸钠

图4 木质素和木质素磺酸钠的接触角

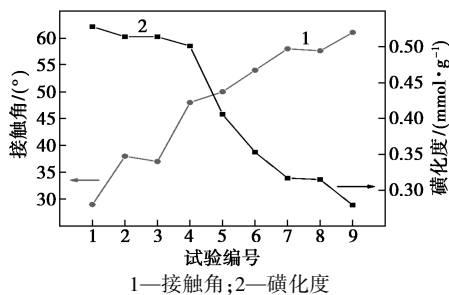


图5 磺化度与接触角的关系

表面张力与表面活性剂质量浓度的典型等温线如图6所示。由图6可以看出,木质素磺酸钠具有表面活性剂的性质。木质素磺酸钠溶液的表面张力最低为20.1 mN/m,曲线在10 g/L处发生明显弯曲,第1部分(0~10 g/L)的斜率较高,第2部分(10~25 g/L)的斜率较低,证明临界胶束浓度(CMC)的值大约在10 g/L。

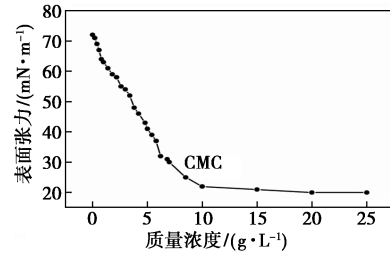


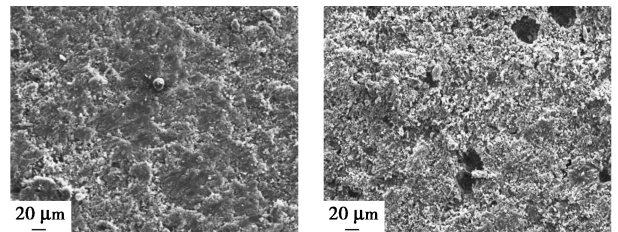
图6 表面张力与质量浓度的关系

### 2.3 改性混凝土的分析

经过磺化改性,木质素磺酸钠具有表面活性剂的性质,可以降低水的表面活性。在混凝土搅拌的过程中产生大量的气泡,这些气泡存在于混凝土内部并且一直保持到硬化阶段。

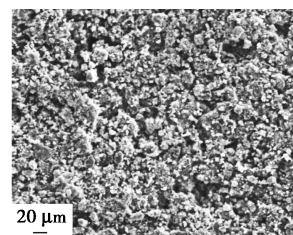
未掺加木质素磺酸钠的混凝土的含气量为1.00%,这与粗骨料、细骨料的颗粒尺寸有关,导致骨料之间本身就存在少量的缝隙和气体。A2~A5组含气量分别为2.00%、3.20%、3.45%、7.35%,结果表明,木质素磺酸钠确实有引气的作用,随着木质素含量的增加,含气量也随之增加。

混凝土试块养护28 d之后的扫描电镜图如图7所示。从图7(a)中可以看出,未掺加木质素磺酸钠的混凝土具有非常紧密和“无空隙”的结构。A3组



(a) A1组扫描电镜

(b) A3组扫描电镜



(c) A5组扫描电镜

图7 混凝土试块养护28 d之后的扫描电镜图

混凝土含有很多直径大约在 20  $\mu\text{m}$  的孔洞,这些孔洞就是含气量提高的原因。A5 组混凝土出现结构松散的现象,没有明显的大直径孔洞,但是原本密实的结构也不复存在,缝隙很多,导致含气量非常大。不同掺量的木质素磺酸钠对混凝土孔隙结构的影响也为木质素磺酸钠的引气性能提供直接的证据。

塌落度与混凝土的孔隙结构紧密相关,搅拌过程中产生的小气泡可以起到滚珠的作用,在混凝土的运输和使用过程中,减少骨料之间摩擦的机械咬合力,从而提高塌落度。新鲜拌的混凝土中,A1 组混凝土的塌落度为 95 mm,A2~A5 的塌落度分别为 107、160、30、46 mm。5 组中 A3 组的塌落度最大,结合扫描电镜图可以看出,A3 组的孔洞明显,这些孔洞即搅拌过程中的气泡提高了塌落度。而 A5 组塌落度变小,这是因为 A5 只有松散的结构却没有孔洞,无法再减少骨料之间的摩擦力,导致塌落度相较于 A3 有所下降。

混凝土 28 d 的抗压强度和强度比如图 8 所示。从图 8 中可以看出,A1 组混凝土 28 d 抗压强度为 38.3 MPa,随着木质素磺酸钠掺量的增加,混凝土强度逐渐降低。右侧纵坐标更直观地表示强度比的降低,A2~A5 组混凝土的抗压强度分别为 A1 组的 83.02%、76.24%、68.92%、60.83%。结合含气量测试结果表明,随着空气含量增加,抗压强度降低。因为含气量意味着混凝土结构孔隙越多。这些孔隙导致有效承载面积的减少和孔附近的应力集中,导致混凝土的机械性能下降。因此,木质素磺酸钠的掺量越大,对混凝土抗压强度的负面影响就越大。

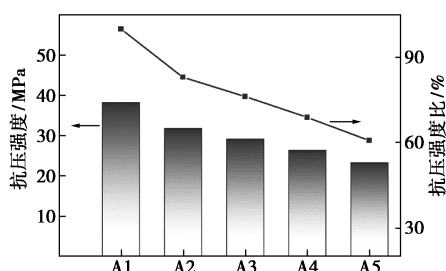


图 8 混凝土 28 d 抗压强度和强度比

### 3 结论

(1) 棉花秸秆木质素可以通过水热反应改性为木质素磺酸钠,最佳反应条件为:反应温度为 165 $^{\circ}\text{C}$ 、 $m(\text{Na}_2\text{SO}_3):m(\text{木质素})=2.5/5(\text{g}:\text{g})$ 、反应时间为 5 h、液酸碱度为  $\text{pH}=13$ ,此时,得到产物磺酸基接枝率为 0.532 mmol/g。

(2) 木质素磺酸钠具有表面活性剂的性质,溶

液的表面张力可低至 20.1 mN/m,CMC 值大约为 10 g/L。

(3) 木质素磺酸钠可以改善混凝土的孔隙结构,提高含气量和塌落度,含气量最大值为 7.35% (A5 组),塌落度最大为 160 mm (A3 组)。但是对抗压强度却有负面影响,28 d 的最低抗压强度比为 60.83% (A5 组)。

### 参考文献

- [1] 吴杰.新疆棉花秸秆利用现状分析和探讨[J].中国棉花,2006,33(2):9-11.
- [2] Kong Y, O'Neill M, Zhou G. Plant cell walls: Isolation and monosaccharide composition analysis[J]. Methods Mol Biol, 2018, 2: 313-319.
- [3] Vanholme R, Demedts B, Morreel K, et al. Lignin biosynthesis and structure[J]. Plant Physiology, 2010, 153(3): 895-905.
- [4] Watkins D, Nuruddin M, Hosur M, et al. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources[J]. Journal of Materials Research & Technology, 2015, 4(1): 26-32.
- [5] Biopolymers, volume 1: Lignin, humic substances and coal[M]. England: Wiley, 2001.
- [6] Jaejung K, Shimizu Y, Ikeda K, et al. Biodegradation of high molecular weight lignin under sulfate reducing conditions: Lignin degradability and degradation by-products[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(4): 1622-1627.
- [7] Lin X, Zhou M, Wang S, et al. Synthesis, structure, and dispersion property of a novel lignin-based polyoxyethylene ether from kraft lignin and poly(ethylene glycol)[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(7): 1902-1909.
- [8] Li Y, Zhu H, Yang C, et al. Synthesis and super retarding performance in cement production of diethanolamine modified lignin surfactant[J]. Construction & Building Materials, 2014, 52(2): 116-121.
- [9] 周益同, 张小丽, 张力平. 木质素的结构及其改性现状[J]. 现代化工, 2010, 30(S2): 63-66, 68.
- [10] 岳小鹏, 谌凡更. 木质素/高分子复合材料的研究进展[J]. 现代化工, 2010, 30(3): 22-26.
- [11] Qiu X, Kong Q, Zhou M, et al. Aggregation behavior of sodium lignosulfonate in water solution[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2010, 114(48): 15857-15861.
- [12] Hornof V, Neale G, Bourgeois P. Synergistic surfactant mixtures containing lignosulphonates[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2010, 59(4): 554-556.
- [13] Yang Quanbing, Zhu Peirong, Wu Xueli. Properties of concrete with a new type of saponin air-entraining agent[J]. Cement and Concrete Research, 2000, (30): 1313-1317.
- [14] 马立群. 碱法造纸黑液综合利用新进展[J]. 现代化工, 1998, (12): 17-20.
- [15] Trinh L T P, Lee Y J, Lee J W, et al. Recovery of an ionic liquid [BMIM]Cl from a hydrolysate of lignocellulosic biomass using electro dialysis[J]. Separation & Purification Technology, 2013, 120(120): 86-91.
- [16] Wang X, Zhou J H, Li H M, et al. Depolymerization of lignin with supercritical fluids: A review[J]. Advanced Materials Research, 2013, 821-822: 1126-1134.
- [17] Lambert J B, Gronert S, Shurvell H F, et al. Organic structural spectroscopy: International edition, 2/E[J]. Journal of Tribology, 2010, 97(4): 656-662. ■