

纤维素基混凝土高效减水剂制备与应用研究

王立久^{*1}, 黄凤远^{1,2}, 张 鸿^{1,3}, 马希晨³

(1. 大连理工大学 土木水利学院, 辽宁 大连 116024;
2. 辽东学院 化工与材料学院, 辽宁 丹东 118001;
3. 大连轻工业学院 化工与材料学院, 辽宁 大连 116034)

摘要: 采用 1,4-丁基磺酸内酯(BS)、NaOH 与纤维素反应,制备丁基磺酸纤维素(SBC),探讨反应条件对产物性能的影响,并且测试了该产物应用性能.FT-IR 谱图证实了产物的结构,SEM 分析表明掺加 SBC 的水泥硬化浆体结构更加密实.实验结果表明, $n(\text{NaOH}):n(\text{AGU}):n(\text{BS})=2.5:1:1.7$,反应时间 4.5 h,反应温度 75 ℃,可得到具有减水分散功能的 SBC;SBC 掺量为 1%时,水泥净浆流动度显著提高,且流动度在 120 min 内只损失 4%;相同掺量下 SBC 砂浆减水率为 16.5%;SBC 对水泥水化有一定缓凝作用.混凝土抗压实验结果表明,SBC 能在保持相同工作性的条件下起到减水增强作用.因此,SBC 有望成为具有实际应用价值的混凝土高效减水剂.

关键词: 纤维素;丁基磺酸纤维素(SBC);高效减水剂;水泥净浆
中图分类号: TU502.2 **文献标志码:** A

0 引言

混凝土减水剂是混凝土中不可或缺的重要组成部分,在混凝土生产技术中扮演重要角色^[1].目前国内外混凝土高效减水剂主要有如下几类^[2]:(1)萘磺酸甲醛缩合物类;(2)三聚氰胺甲醛磺酸盐类;(3)改性木质素磺酸盐类;(4)氨基苯磺酸系;(5)聚羧酸类等.近年来,由于原材料价格涨幅较快,而且社会愈加关注环保,科学工作者不断试图从天然可再生材料中寻找石油化学品的替代物.

淀粉和纤维素是最具代表性的天然可再生高分子材料,后者是由 D-吡喃葡萄糖彼此以 β -(1-4) 苷键连接而成的线性分子^[3],是地球上最丰富的多糖物质,具有材料来源广泛、价格低廉等一系列特点,因此探索纤维素综合利用具有重要意义.

目前广泛应用于各行各业的纤维素改性产品主要是纤维素醚类、纤维素酯类以及酯醚混合衍生物类.在建筑领域中,通常将羧甲基纤维素(CMC)、羟乙基纤维素(HEC)、羟丙基纤维素

(HPC)及其他纤维素混合醚作为粘度调节剂应用于水下施工混凝土或保水砂浆^[4~6].而将改性纤维素用做混凝土减水剂并不多见.刘伟区等^[7,8]曾以棉短绒为起始原料制备纤维素硫酸酯,产物可提高水泥净浆的流动度.Einfeidt 等^[9]在专利中称,某些多糖衍生物通过化学反应,引入强亲水基团,可得到对水泥具有良好分散能力的水溶性多糖衍生物,如羧甲基纤维素钠、羧甲基羟乙基纤维素(CMHEC)、羧甲基磺酸基纤维素(CMCS)等.Knaus 等研究发现^[10],一定磺化度的羧甲基纤维素(CMC)、羟乙基羧甲基纤维素(HECMC),摩尔质量在 $1.0 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^5$ g/mol,对水泥具有良好的分散能力(减水能力).这些采用纤维素为起始原料的混凝土减水剂,大多是纤维素混合醚,在制备过程中需要经过多步化学反应,反应时间较长,消耗试剂较多,且在应用效果上与目前商用减水剂还存在一定差距.

本文采用较低聚合度的纤维素,通过相对简

单的反应步骤,利用高分子化学反应制备相对分子质量较低的水溶性丁基磺酸纤维素(SBC),初步探讨该类产物在水泥中的应用. 为了比较其效果,以萘系高效减水剂作为对比.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

实验原料与试剂如下:纤维素(MCC)、1,4-丁基磺酸内酯(工业级,四平精细化工总厂提供)、氢氧化钠(分析纯,市售)、异丙醇(分析纯,市售)、无水甲醇(分析纯,市售)、萘系高效减水剂(Sikament NN).

1.2 SBC 的制备

称取一定量的低聚合度纤维素,加入到三口烧瓶中,然后加入异丙醇(10 mL/g 纤维素)悬浮,滴加不同体积的 30%氢氧化钠水溶液,在室温下进行强烈搅拌,使纤维素得以碱化. 碱化 1 h 后,滴加一定量的 1,4-丁基磺酸内酯,将三口烧瓶移入已恒温的水浴中,氮气保护下进行反应. 一定时间后,冷却到室温,先以 80%甲醇沉淀,抽滤得到产物,经过多次甲醇冲洗,最后在室温下真空干燥,所得产品为白色或微黄色粉末.

1.3 结构表征

采用傅里叶变换红外光谱仪,KBr 压片制样方法,对 SBC 及纤维素进行红外光谱测试.

1.4 SBC 应用测试方法

水泥净浆流动度及砂浆减水率,选用 P. O.

52.5 普通硅酸盐水泥,按 GB/T 8077—2000 测定. 制作水泥净浆注模成型 2 cm×2 cm×2 cm 立方试块,测试强度. 水泥净浆凝结时间测试按照 GB/T 1346—2001 进行.

用 XRD6000 型(日本岛津)X 射线衍射仪对不同龄期参加和未参加 SBC 的水泥石进行物相分析;采用 JSM-6460LV(日本电子生产)扫描电子显微镜对试件进行表观形貌分析;采用 ZETAPLUS 电位分析仪(美国 Brookhaven 仪器公司)测定掺加 SBC 水泥浆体的 ζ-电位.

2 结果与讨论

2.1 SBC 的制备与表征

2.1.1 SBC 的制备 反应温度、反应时间及物料比对 SBC 性能的影响见表 1. 可见,反应物物质的量比 $n(\text{NaOH}) : n(\text{AGU}) : n(\text{BS}) = 2.5 : 1 : 1.7$,反应时间为 4.5 h,反应温度为 75 ℃时,得到的产物 SBC6 水溶性良好,硫含量达 5.3%,净浆流动度达 15.6 cm. 由于该反应在 N₂ 保护下进行,纤维素的降解可以忽略,随着反应时间的延长以及反应温度的提高,产物硫含量提高,即纤维素分子链上—CH₂CH₂CH₂CH₂SO₃Na 基团数目增加,原来纤维素较规整的分子结构进一步被破坏,水溶性进一步增强,SBC 分子链所带电荷数目增加,与水泥粒子表面作用加强,提高了其对水泥粒子的吸附分散作用.

表 1 反应条件与 SBC 性能的关系

Tab. 1 Relationship between reaction conditions and properties of SBC

序号	$n(\text{NaOH}) : n(\text{AGU}) : n(\text{BS})$	反应温度/℃	反应时间/h	硫含量/%	净浆流动度/cm
SBC1	0.5 : 1 : 1	60	3.0	1.0	8.0
SBC2	0.5 : 1 : 1	75	4.0	2.4	10.1
SBC3	1 : 1 : 1	60	3.0	1.1	7.3
SBC4	1 : 1 : 1	75	4.5	4.8	15.0
SBC5	2.5 : 1 : 1.7	60	4.0	4.6	15.2
SBC6	2.5 : 1 : 1.7	75	4.5	5.3	15.6
SBC7 ¹⁾	2.5 : 1 : 1.7	75	—	7.8	27.1

注:AGU 为脱水葡萄糖单元;测试净浆流动度时,固体粉末外加剂掺量为水泥质量的 1%;SBC7 为重复一次碱化、醚化产物,其他条件与 SBC6 相同

在纤维素醚化反应中,为提高醚化程度以及产物质量,一般采用多次碱化醚化的方法. SBC7 重复碱化醚化反应得到,其硫含量提高,最终水溶性良好,净浆流动度达到 27.1 cm. 本文将就两种

对水泥净浆流动度提高作用明显的 SBC6 和 SBC7 作为研究对象,探讨在水泥砂浆、混凝土中应用.

2.1.2 SBC 的 IR 分析 图 1 是原材料纤维素和产物 SBC 的红外光谱谱图. 从图 1 两个谱图的

吸收峰位置对比分析发现:在纤维素(MCC)的谱图中,波数 $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 附近具有强的吸收峰,归属为纤维素中羟基的伸缩振动峰;在波数 $2\ 900\text{ cm}^{-1}$ 附近较强吸收峰为亚甲基($-\text{CH}_2-$)的伸缩振动峰; $1\ 050\text{ cm}^{-1}$ 以及 $1\ 170$ 、 $1\ 120$ 、 $1\ 010\text{ cm}^{-1}$ 构成的系列谱带则体现了羟基的伸缩振动吸收峰以及醚键($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)的弯曲振动吸收峰;波数 $1\ 650\text{ cm}^{-1}$ 附近反映了羟基与自由水产生的氢键的吸收峰; $1\ 440\sim 1\ 340\text{ cm}^{-1}$ 这一谱带则体现了纤维素结晶结构的存在.对于 SBC 的 IR 谱图,谱带 $1\ 440\sim 1\ 340\text{ cm}^{-1}$ 的强度大大减弱,表明 SBC 的结晶程度明显减弱;而在 $1\ 650\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰强度大大增强,表明形成氢键的能力得到加强; $1\ 180\text{ cm}^{-1}$ 出现强吸收峰,该峰在 MCC 谱图中没有体现,是 $\text{S}=\text{O}$ 键的特征吸收峰,而 628 cm^{-1} 对应的是 $\text{S}-\text{O}$ 特征吸收峰.综上所述可知,纤维素分子链上已经引入磺酸基.

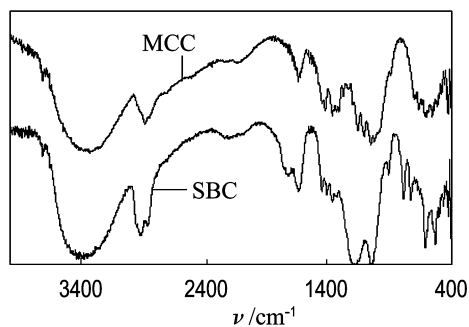


图1 纤维素及丁基磺酸纤维素的 IR 谱图

Fig. 1 IR spectra of cellulose and SBC

2.2 SBC 对水泥性能的影响

2.2.1 SBC 对水泥净浆流动性的影响 图2是 SBC7 和 SBC6 不同掺量(文中涉及外加剂掺量均为固体粉末占水泥质量的份数)时对水泥净浆流动度的影响曲线。 ω/c 为 0.35. 由图可见,萘系减水剂的饱和掺量要低于 SBC 的掺量,但随 SBC 掺量的增加,净浆流动度逐渐增加,且达到 Sikament NN 对水泥的分散效果.在实验中发现,当萘系减水剂掺量继续增加时,净浆流动度可继续增加,但可据泌水环的出现判断,这种流动度的增加主要是由泌水导致的^[11]. 尽管 SBC 的饱和掺量高于萘系减水剂的掺量,随着 SBC 掺量的增加,水泥净浆流动度达到 27 cm 以上,当掺量继

续增加时,流动度值略有增加,且未出现明显泌水现象,因此 SBC 同时具有良好的保水性.

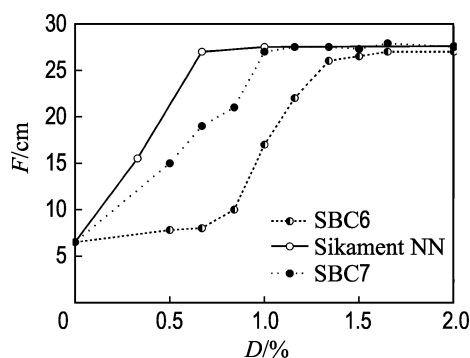


图2 减水剂加入量 D 对水泥净浆流动度 F 的影响

Fig. 2 Relationship between dosage D of superplasticizers and fluidity F of cement paste

摩尔质量约 $3\times 10^4\text{ g/mol}$ (采用乌氏粘度计法, 0.1 mol/L 的 NaNO_3 水溶液中测定,下同)的 SBC7,在掺量较低时,对水泥粒子即有较强的分散能力,并且饱和掺量较低,约 1%;相对分子质量较低(摩尔质量约 $2\times 10^4\text{ g/mol}$)的减水剂 SBC6,掺量较低时分散能力较差,但是随着掺量增加到 1.5% 左右,分散能力相当可观.这种现象的出现,可能与 SBC 分子结构有关,前文所述, SBC 相对分子质量的增加主要是由于更多的 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 引入到纤维素分子链上, SBC 分子链所带电荷数目增加,与水泥粒子表面吸附锚固作用加强,进而提高了对水泥颗粒的分散作用.对于 SBC6,掺量进一步增大,水泥颗粒表面吸附层厚度增加,即水泥颗粒表面吸附的 SBC 形成较厚的溶剂化层,产生较强的“空间位阻”,进而增强了颗粒间分散性.可见, SBC 作为减水剂对水泥的分散效果与相对分子质量及取代度(硫含量)存在密切关系,相对分子质量及取代度(硫含量)适当的 SBC 在较低掺量下能表现出良好的减水效果.

图3是掺加不同减水剂水泥净浆流动度与时间关系曲线.掺加 SBC 的水泥净浆流动性在 120 min 内损失很小,不到 4%,明显优于萘系高效减水剂 Sikament NN. 有研究表明^[12],掺加单纯萘系减水剂的水泥净浆流动度经时损失较快,其原因是萘系减水剂主要依靠平面排斥力,较多地吸

附于水泥粒子表面,随水化的进行,浆体中残留的减水剂分子较少,使水泥颗粒表面的减水剂分子逐渐减少,水泥颗粒易产生物理凝聚,表现为流动度随时间的延长而逐渐减小.通过与其他外加剂复配,可以改善这一缺陷,目前商用萘系减水剂大多采用这种方式减少流动度损失.可见就流动度保持方面,单组分的 SBC 应用性能优于市场上广为应用的萘系减水剂.

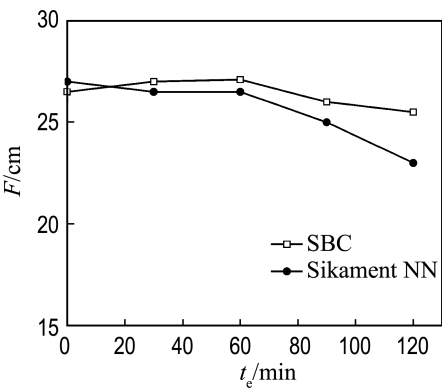


图 3 净浆流动度经时损失

Fig. 3 Relationship between fluidity loss of paste and elapsed time

2.2.2 SBC 对水泥粒子表面 ζ 电位的影响 图 4 是掺加与未掺加减水剂情况下的水泥颗粒表面 ζ 电位比较.掺加 1% SBC 的水泥表面 ζ 电位为 -31.8 mV ,其绝对值低于掺加 1% Sikament NN 的 -35.2 mV ,但远远大于水泥表面 ζ 电位的 $+8.8\text{ mV}$.表明 SBC 的掺入能明显提高水泥颗粒的 ζ 电位,而水泥颗粒通过吸附 SBC 使颗粒间静电斥力增大,有利于提高水泥颗粒的分散性,一定程度上说明 SBC 的减水机理可能依赖于静电斥力.对 SBC 的减水机理还有待深入研究.

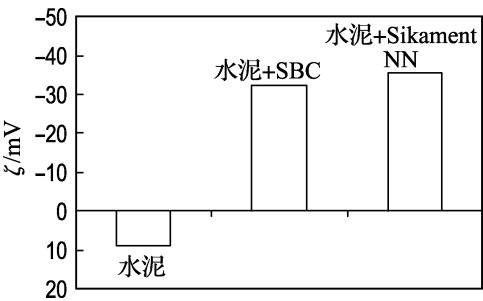


图 4 水泥颗粒表面 ζ 电位

Fig. 4 Zeta-potential on surface of cement particles

2.2.3 SBC 减水率的比较 SBC 砂浆减水率的测定按 GB/T 8077—2000 进行.1% 掺量的减水剂砂浆减水率测试结果如下:SBC7 减水率达到 16.5%,略低于 Sikament NN 的 18.4%.

2.2.4 SBC 掺量对水泥凝结性能的影响 考察 SBC7 掺量对水泥净浆凝结时间的影响,测试结果见表 2.掺加不同份数 SBC7 的水泥初凝和终凝时间都明显延长,说明 SBC7 对水泥水化有一定的延缓作用.由于纤维素每个脱水葡萄糖单元 (AGU) 均存在 3 个羟基,当发生醚化反应时,羟基数量减少,却不能完全被取代.羟基吸附在水泥颗粒表面与水化产物表面上的 O^{2-} 形成氢键,同时其他羟基又与水分子通过氢键缔合,同样使水泥颗粒表面形成了一层稳定的溶剂化水膜,从而抑制水泥的水化进程,延长水泥初凝和终凝时间.

表 2 SBC 掺量对水泥凝结时间的影响

Tab. 2 Effect of SBC mass fraction on the setting time of cement paste		min		
凝结	SBC 掺量/%			
	0	0.5	1	
初凝	156	228	265	
终凝	215	269	328	

2.2.5 掺加 SBC 的水泥石强度测试 以 1% 掺量的 SBC7 对 3 d 和 28 d 的水泥石强度进行测试,结果见表 3.掺加 SBC7 的水泥石 3 d 强度增加得较少,为基准样值的 112%; 28 d 强度增加比较明显,达到基准样值的 135%.说明 SBC 对硬化水泥浆体具有增强作用.

表 3 SBC 对水泥抗压强度的影响

Tab. 3 Effect of SBC on the compressive strength of cement		抗压强度比/%	
SBC 掺量/%		3 d	28 d
		100	100
1		112	135

2.3 SEM 测试

图 5 是硬化水泥浆体的 SEM 照片. B、S 分别代表水泥浆体基准样和掺加 SBC 的水泥浆体试样,3、28 代表龄期.从图 S3 和 B3 可见,掺加 SBC

的水泥水化产物 3 d 时产生大量的 AFt 晶体,而素水泥石中 AFt 晶相比较少,却存在大量的板片状 C—H 晶体.可以清楚地看到,前者生成的 AFt 晶体与 C—S—H 凝胶体相互搭接形成一个整体,有利于整体强度的提高.从二者 28 d 的 SEM 图可以看出,掺加 SBC 的水泥石中形成的晶体晶粒比较细小,水化产物有大量簇状 C—S—H 凝胶体,而图 B28 主要是层状的 C—H,可见掺加 SBC 有利于水泥浆体的水化,进而促进水泥石强度的提高.

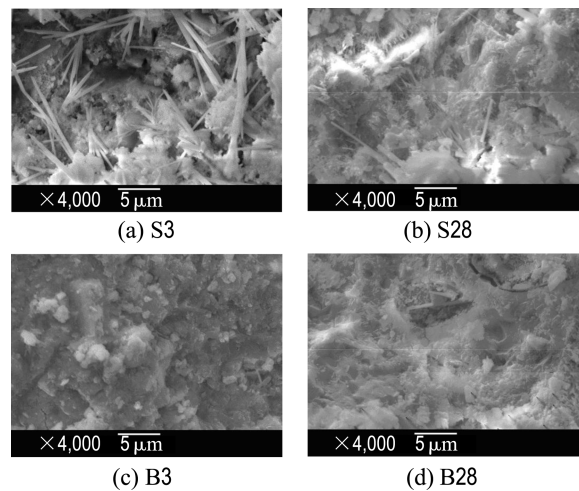


图 5 不同龄期硬化水泥的 SEM

Fig. 5 SEM photos of hydrated cement

2.4 SBC 在混凝土中的应用

为进一步研究 SBC 对混凝土抗压强度的影响,按以下条件配制混凝土: $C:S:G=1:1.09:2.53$,普通混凝土 $w/c=0.48$,SBC 1% 掺量时, $w/c=0.41$,坍落度均控制在 (8 ± 1) cm.混凝土抗压强度以及抗压强度比如表 4 所示.掺加 1 份的 SBC 对混凝土不同龄期的抗压强度较普通混凝土均有所提高,但由于 SBC 本身的缓凝特性,3 d 的强度提高较少,但是对混凝土后期强度影响不大.

表 4 减水剂 SBC 对混凝土强度的影响

Tab. 4 Effect of SBC on the strength of concrete

SBC 掺量/%	抗压强度/MPa		
	3 d	7 d	28 d
0	23.0(100)	34.5(100)	48.1(100)
1	24.2(107)	41.0(119)	53.9(111)

注:括号内数据为抗压强度比

3 结 论

(1)在以下条件: $n(\text{NaOH}):n(\text{AGU}):n(\text{BS})=2.5:1:1.7$,反应时间为 4.5 h,反应温度为 75 ℃时,对纤维素进行醚化,制备一种新型的混凝土高效减水剂 SBC,该产物对水泥具有减水分散作用,减水效果与其分子结构有关,1% 掺量下砂浆减水率达到 16.5%.

(2)掺加 SBC 能将水泥颗粒表面 ζ 电位由 +8.8 mV 提高到 -31.8 mV,静电斥力是其改善水泥颗粒分散效果的一个方面.

(3)SBC 能延长水泥初凝和终凝时间,同时能提高净浆流动度经时保持性,120 min 内流动度损失不到 4%.

(4)掺加 SBC 的不同龄期水泥石强度都有所提高,尤其是后期(28 d)强度提高明显;SEM 证明掺加 SBC 硬化水泥浆体后期结构更加密实.混凝土抗压强度试验表明,SBC 能够在保持相同工作性的同时,对混凝土起到减水增强的作用.因此,SBC 有望成为具有实际应用价值的混凝土减水剂.

参考文献:

[1] COLLEPARD M. Admixtures used to enhance placing characteristics of concrete [J]. **Cement and Concrete Composites**, 1998, **20**(2-3):103-112

[2] 李崇智,李永德,冯乃谦. 21 世纪的高性能减水剂 [J]. **混凝土**, 2001(5):3-6

[3] 高 洁,汤烈贵. 纤维素科学:1 版[M]. 北京:科学出版社,1996:24-27

[4] 顾国芳,曹民干. 水溶性聚合物对水下施工混凝土性能的影响[J]. **建筑材料学报**, 2003, **6**(1):30-34

[5] WANG Yu-li, ZHOU Ming-kai, SHAN Jun-hong, et al. Influences of carboxyl methyl cellulose on performances of mortar [J]. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, 2007, **22**(1):108-111

[6] 管学茂,罗树琼,杨 雷,等. 纤维素醚对加气混凝土用抹灰砂浆性能的影响研究[J]. **混凝土**, 2006(10):35-37

[7] 刘伟区,罗广建. 从棉绒纤维素制取混凝土外加剂

(1)[J]. 化学建材,1996(2):73-75

[8] 刘伟区,罗广建. 从棉绒纤维素制取混凝土外加剂(2)[J]. 化学建材,1996(3):118-120

[9] EINFEIDT L, ALBRECHT G, KERN A, *et al.* Use of water-soluble polysaccharide derivatives as dispersing agents for mineral binder suspensions; US 20040103824A1 [P]. 2004-01-03

[10] KNAUS S, BAUER-HEIM B. Synthesis and properties of anionic cellulose ethers; influence of functional groups and molecular weight on flowability of concrete [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, **53**(4):383-394

[11] 魏秀军,崔宝林,韩建文. 混凝土减水剂和泵送剂的临界掺量[J]. 沈阳建筑工程学院学报, 1997, **15**(3):251-255

[12] 孙振平,蒋正式,范建东,等. 氨基磺酸盐高性能减水剂的合成及应用[J]. 硅酸盐学报, 2005, **33**(7): 864-870

Preparations and applications of cellulose-based concrete
high-range water-reducing agent

WANG Li-jiu^{*1}, HUANG Feng-yuan^{1,2}, ZHANG Hong^{1,3}, MA Xi-chen^{1,3}

(1. School of Civil and Hydraulic Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
2. College of Chemical Industry and Materials, Liaodong University, Dandong 118001, China;
3. School of Chemical Industry and Materials, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

Abstract: Water-soluble sulfobutylated cellulose (SBC) was prepared by polymer modification method via 1,4-butanediol (BS), NaOH and cellulose. The structure of SBC was testified with FT-IR, and SEM was applied to study the surface of hydrated cement. The optimum conditions for the product were obtained: $n(\text{NaOH}) : n(\text{AGU}) : n(\text{BS}) = 2.5 : 1 : 1.7$, and reaction time is 4.5 h, reaction temperature is 75 °C. Its performances as water-reducing agent for cement were also studied. The results show that the fluidity of cement paste with appropriate amount of SBC can be increased obviously. When dosage is 1%, the water-reducing ratio reaches as high as 16.5% in mortar and fluidity loss is very little in 120 min, less than 4%. The SBC presents a little retarding effect on cement in the experiment. SEM shows that the structure of the hardened cement paste becomes more uniform and compact than that of the control. The results of application of SBC in concrete also indicate that SBC can improve the strength of concrete. Thus, SBC has the potential to be developed as high-range water-reducing agent.

Key words: cellulose; sulfobutylated cellulose (SBC); high-range water-reducing agent; cement paste