

基于木质素的混合外加剂及其在水泥复合材料制造中的作用

阿格涅斯卡·杰西奥夫斯基, 克拉皮舍夫斯卡·特奥菲尔

所属单位: 波兰化学技术研究所

摘要: 在这项研究中, 作者使用天然来源的废弃聚合物, 即牛皮纸木质素和木质素磺酸镁, 以及作为无机成分的氧化铝, 设计了一种获得功能性无机-有机杂化材料的技术。 Al_2O_3 -木质素和 Al_2O_3 -木质素磺酸盐体系采用研钵研磨机和行星式球磨机的机械方法制备, 可以有效地获得足够均匀的产品。这通过使用傅里叶变换红外光谱和热重分析得到证实。在下一步中, 开发的混合材料被用作水泥混合物中的功能性外加剂, 从而有助于形成现代、可持续的建筑材料。本文研究了原始组分和混合材料如何影响所得砂浆的机械性能。生物聚合物, 尤其是木质素的混合物, 导致水泥复合材料具有更大的可塑性, 而氧化铝则提高了它们的强度性能。经证实, 含有 0.5 wt.% 氧化铝-木质素材料的体系最适合用作水泥砂浆外加剂。

关键词: 生物聚合物; 无机-有机杂化材料; 水泥复合材料

Lignin-Based Hybrid Admixtures and their Role in Cement Composite Fabrication

Agnieszka Jesionowski, Klapiszewska Teofil

Affiliation: Institute of Chemical Technology, Poland

Abstract: In this study, a technology for obtaining functional inorganic-organic hybrid materials was designed using waste polymers of natural origin, i.e., kraft lignin and magnesium lignosulfonate, and alumina as an inorganic component. Al_2O_3 -lignin and Al_2O_3 -lignosulfonate systems were prepared by a mechanical method using a mortar grinder and a planetary ball mill, which made it possible to obtain products of adequate homogeneity in an efficient manner. This was confirmed by the use of Fourier transform infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. In the next step, the developed hybrid materials were used as functional admixtures in cement mixtures, thus contributing to the formation of a modern, sustainable building material. How the original components and hybrid materials affected the mechanical properties of the resulting mortars was investigated. The admixture of biopolymers, especially lignin, led to cement composites characterized by greater plasticity, while alumina improved their strength properties. It was confirmed that the system containing 0.5 wt.% of alumina-lignin material is the most suitable for application as a cement mortar admixture.

Keywords: biopolymers; inorganic-organic hybrid materials; cement composites

引言:

木质素是仅次于纤维素的第二丰富的植物资源, 由三个苯基丙烷 (C_6-C_3) 单元缩合而成, 呈现出不规则的支链化学结构。特别是在制浆过程中, 大部分木质素的溶解形成了副产品流, 这代表了巨大的潜在木质素来源 (每年 5000 万吨)。目前, 这种富含木质素的液体被燃烧以提供能源和回收无机制浆化学品, 而制浆厂生产的木质素中只有约 2% 被商业化用于非燃料用途。然

而, 木质素作为可再生生化或生物材料可能具有更大的价值, 其应用已引起广泛关注。由于多酚结构, 木质素呈现出与天然多酚相关的几种生物活性, 并且许多努力致力于探索基于其生物活性的木质素的增值策略。迄今为止, 木质素已被证明具有抗氧化、抗菌、抗病毒和抗紫外线辐射活性。最近, 我们报道了玉米秸秆中的有机溶剂乙醇木质素具有有效的抗酪氨酸酶活性, 可潜在地用作酪氨酸酶过度活性控制领域的抑制剂。酪氨酸酶

(EC 1.14.18.1) 是通过 L-酪氨酸氧化生物合成黑色素和其他色素的关键酶。虽然黑色素可以保护人体皮肤免受紫外线辐射,但表皮色素的过度积累会导致人类严重的审美问题甚至皮肤病。此外,过度的酪氨酸酶活性会导致食物褐变和雀斑,并进一步导致风味和营养价值发生不良变化。有趣的是,最近证明酪氨酸酶也参与了大脑神经黑色素的形成,这意味着酪氨酸酶的过度活性与帕金森氏症和其他神经退行性疾病有关。在其生物学功能的推动下,酪氨酸酶抑制剂在临床治疗领域以及食品和化妆品行业中变得越来越重要。因此,将低成本、丰富的木质素作为高效的酪氨酸酶抑制剂应用,不仅有助于木质素的增值利用,而且拓宽了天然酪氨酸酶抑制剂的来源。

另外,也有大量关于使用木质素作为聚合物填料或磨具组件的文献报道。各种含氧官能团使得能够使用基于木质素的材料去除水中的各种污染物,主要是对环境有害的金属离子。除了这些应用之外,这种生物聚合物还用于建筑、采矿、冶金和石油工业。全世界生产的木质素衍生产品中约有一半用于生产水泥和混凝土。此外,这些材料还用作砖和陶瓷生产的添加剂(0.5–2.0%)、石膏板的组成部分(0.1–0.3%),或用于降低道路建设中的粉尘含量。潜在应用的不断扩大有助于开发结合木质素水解工厂中氯化有机废物的方法,以便在道路建设中获得改性添加剂。该生物聚合物还用作建筑物玻璃棉绝缘的粘合剂。哈罗等人成功地将木质素用于具有防腐性能的可再生涂料中。这些作者在铝板上进行了一系列实验,结果清楚地表明了具有高木质素含量的涂料作为防腐剂的巨大潜力。还有一些文献报道描述了直接使用木质素作为减少水泥混合物生产中混合水量的试剂或作为增塑剂。文明的不断进步导致对建筑材料的需求增加,其中混凝土是目前最普遍的。它的特点是生产成本低、经久耐用、易于适应。现代混凝土可能的技术进步之一是使用功能性矿物外加剂。外加剂取代了一部分水泥,对混凝土的性能产生积极影响。最常用的矿物外加剂包括飞灰和矿渣。已经表明,粉煤灰可以提高水泥的耐水性和抗压强度。

另一种常用的外加剂是石灰石。几份报告的作者进行了广泛的分析,其中他们评估了石灰石对砂浆孔隙度的影响,在独立研究中获得了类似的结果。研究发现,虽然较高的石灰石含量不会对水泥砂浆中的孔隙结构产生负面影响;它对其机械强度有积极影响。用于水泥砂浆的其他常见外加剂可提高其抗压强度并能够控制凝结时间,包括氧化铝、二氧化硅(作为一种可提高初始强度并影响砂浆可加工性的外加剂)和二氧化钛。近年来,已经进行了许多尝试来开发具有改进的机械参数、

热性能、生物相容性或生物降解性的功能性无机-有机杂化材料,例如改进橡胶制品或减少有害化合物的排放。顺应这一趋势,作者制备了功能性杂化材料,使用木质素和/或木质素磺酸盐作为有机部分,氧化铝作为无机成分。该研究最重要的方面是将设计的系统用作水泥砂浆的外加剂,这使得在保持或增加水泥复合材料的机械强度的同时,可以获得更大的系统可塑性。应该指出的是,以前没有关于使用上述系统作为水泥砂浆外加剂的出版物。

材料与方法

材料

研究中使用了以下原材料: Portland CEM I 42.5R 水泥,含有波特兰熟料(95%)作为主要成分和结合时间调节剂(高达5%);氧化铝;平均分子量为10,000的牛皮纸木质素;木质素磺酸镁;和标准石英砂, ϕ 约<1 mm,专为水泥强度的实验室测试而设计。

氧化铝-木质素和氧化铝-木质素磺酸盐杂化材料的制备

为了获得重量比为1:1的氧化铝-木质素和氧化铝-木质素磺酸盐杂化材料,作者称取适量的生物聚合物和无机前体,然后放入RM100研钵研磨机中进行研磨1小时将成分破碎并混合。然后,将产品在Pulverisette 6 Classic Line球磨机中再研磨一小时。装有均质物料的容器同心放置在行星式球磨机的旋转底座上,底座的旋转方向与容器的旋转方向相反,转速比为1:-2。球在容器内的运动是由科里奥利力引起的。球和容器之间的不同速度会导致摩擦力和冲击力,从而产生高动态能量。这两种现象的相互作用导致地面材料的高度破碎。磨机间歇运转,每15分钟改变一次旋转方向。为了获得最终材料的适当均匀性,继续研磨2小时。为防止连续研磨导致物料过热,磨机每30分钟自动关闭5分钟,然后恢复运行。研磨后立即将氧化铝-木质素和氧化铝-木质素磺酸盐杂化材料通过80 μ m筛子进行筛分。

结果与讨论

一、无机-有机杂化材料和原始成分的特性

FTIR 光谱

分析所用生物聚合物的傅里叶变换红外光谱(FTIR)光谱对于评估无机-有机杂化材料形成的有效性非常重要。在纯牛皮纸木质素的光谱中,可以观察到以下谱带:3600–3200 cm^{-1} 范围内的O-H伸缩谱带和2965–2915 cm^{-1} 范围内的C-H伸缩振动($\text{CH}_3 + \text{CH}_2$)和2855–2840 cm^{-1} (O- CH_3)。1715–1560 cm^{-1} 范围内的较宽波段是由羰基C=O的连续未束缚和束缚拉伸振动施加的结果,而波数1608 cm^{-1} 和随后的1505 cm^{-1} 和1460 cm^{-1} 是与芳族骨架的C-C伸缩振动有关。在

FTIR 光谱分析中,在波数 1370 cm^{-1} 、 1270 cm^{-1} 和 1220 cm^{-1} 处具有最大强度的木质素带也很重要,并且对应于 C-O、C-O(H)+C 的伸缩振动-O(Ar) 酚基以及醚键。

波数 1045 cm^{-1} 处的伸缩振动带也表明存在 C-O-C 醚键。最后一组木质素的重要谱带特征包括变形平面 $\delta_{\text{ip Ar C-H}}$ (1140 cm^{-1}) 和面外 $\delta_{\text{op Ar C-H}}$ 谱带(波数低于 1000 cm^{-1} 的谱带)。

木质素磺酸镁的光谱也被显示。类似地,对于未改性的木质素,这种生物聚合物的光谱中存在许多特征信号,这些信号与化合物的复杂结构和存在大量其结构中的官能团。 3600 cm^{-1} 和 3200 cm^{-1} 之间的特征性强谱带是由 O-H 部分的伸缩振动产生的。如文献中报道的,在波数 2940 cm^{-1} 处具有最大值的信号是由 C-H 基团(CH_3 和 CH_2) 的伸缩振动产生的。还应突出显示归因于指状镜范围内 CH_x 基团振动的信号,波数约为 650 cm^{-1} 。最大值为 1705 cm^{-1} 的强谱带源自醛基和酮基的伸缩振动。在波数 1605 cm^{-1} 、 1515 cm^{-1} 和 1420 cm^{-1} 处的三个不同信号是由芳环中碳-碳键的振荡产生的。频率约为 3030 cm^{-1} 的 Ar-H 键的链特征被强羟基带屏蔽。在 820 cm^{-1} 频率处可见的低强度带源于非平面 Ar-H 键的变形振动。此外,(Ar) C-O-C 部分的不对称和对称伸缩振动分别产生 1160 cm^{-1} 和 1125 cm^{-1} 处的信号。

反过来,根据所示的纯氧化铝光谱中, $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ 范围内的宽带的存在与羟基的伸缩振动有关,这对应于物理吸附在氧化铝表面的水。吸湿性氧化物。这由在 1620 cm^{-1} 处的最大带证实,与 O-H 基团的弯曲振动有关。纯氧化铝除 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 外,还可能含有其他同素异形体,如 β ,其结构较松散,可含有一些 Al-OH 键(符合厂家规定)。结果,由于对称的 Al-OH 弯曲振动,在 1035 cm^{-1} 处出现了一个小带。最后一组包括在 750 cm^{-1} 、 693 cm^{-1} 、 564 cm^{-1} 和 493 cm^{-1} 处具有最大值的谱带,这归因于 Al-O 基团的振动,其中铝离子占据四面体和八面体位置。

热重分析

确定未改性组分和获得的无机-有机杂化材料的热稳定性是其表征的一个重要方面。氧化铝的 TGA 曲线表明样品质量损失低 2%,这是由物理结合到材料表面的水的损失引起的。这一结果证实了所用无机前体的众多优点之一,并证实了其在宽温度范围内的高热稳定性。所用生物聚合物(牛皮纸木质素和木质素磺酸镁)的 TGA 曲线显示样品质量损失分别为 43% 和 52%,这表明测试产品的热稳定性有限。对于这两种生物聚合物,质量损失的第一阶段(在 $\sim 25\text{--}220^\circ\text{C}$ 的温度范围内)主要与

材料表面结合的水的局部消除有关。第二阶段,在 $220\text{--}600^\circ\text{C}$ 的温度范围内需要更高的质量损失。

与化合物的复杂热分解有关,导致木质素碎片的部分消除,这与由于不清楚和不受控制的反应导致的分子碎片有关。这些观察结果得到了先前发表的论文的证实。反过来,得到的 Al_2O_3 -木质素和 Al_2O_3 -木质素磺酸盐杂化材料的特点是具有相对较高的热稳定性,特别是在初始、最重要的温度范围($\sim 200\text{--}250^\circ\text{C}$)。TGA 曲线明确表明,无机组分的使用改善了热稳定性参数,这已被多次证实,尤其是在二氧化硅-木质素杂化材料的表征中。在分析的温度范围内,木质素和木质素磺酸盐的杂化材料的质量损失分别等于 22% 和 24%。在该研究阶段获得的有利结果表明,含有天然聚合物的杂化材料可以成功地用作新一代环保且相对便宜的水泥复合材料外加剂,尤其是那些暴露在高温下的复合材料。

二、水泥砂浆性能分析

水泥砂浆密实度的研究

生产的混合材料与原始成分一起用作水泥复合材料的外加剂(用于比较目的)。通过坍落度测试确定水泥砂浆的稠度(流动性程度)是研究的一个非常重要的部分。混合料的稠度是一个非常重要的参数,应根据混凝土混合料的运输方法和时间、混凝土的浇筑方法、构件的形状和钢筋的位置来选择。

本文进行了一项标准测试,其中包括测定新鲜砂浆在流动台上的坍落度大小。没有任何外加剂的水泥砂浆形式的参考样品产生了 17.5 厘米的坍落度测试结果。添加 0.25 和 0.5 wt.% 的 Al_2O_3 外加剂不会改变此参数。只有添加生物聚合物——木质素(LIG)和木质素磺酸镁(LS)——导致坍落度增加(至 24.5–26.0 cm)。外加剂的量对价值没有显著影响。测试中用作砂浆混合物的混合材料导致坍落度结果最终增加(23.5–25.0 厘米,取决于使用的砂浆和生物聚合物的数量)。结果清楚地表明,添加生物聚合物或含有生物聚合物的混合系统可以增加水泥砂浆的最终坍落度结果,表明它们充当增塑剂,其他作者也证实了这一点。

水泥砂浆抗压强度的测定

众所周知,水泥基基体本质上是脆性的,这意味着它们具有高抗压强度和低抗弯强度和抗拉强度。在常见的水泥基材料(如砂浆或混凝土)中,抗弯强度或抗拉强度的值平均约为抗压强度的 10%,约为 7–8 MPa。本文中提出的外加剂,尤其是有机基外加剂,可能对多孔微结构产生不利影响,特别是降低材料的抗压强度。这些添加剂对拉伸和弯曲性能的影响可以忽略不计,因此在本文中只考虑更重要的抗压强度参数。

作者进行测试以确定所获得的水泥砂浆的抗压强度。

根据木质素磺酸盐混合物对样品强度性能影响的分析表明, 砂浆中这种生物聚合物含量的增加会导致平均压缩载荷的降低, 从而导致样品更快的破坏。与未改性混合物相比, 砂浆中木质素磺酸盐含量为 0.125% 时获得了最佳结果: 7 天后强度达到 28.6 MPa (与参考混合物的 24.1 MPa 相比), 28 天后强度达到值为 45.0 MPa (参考混合物为 40.8 MPa)。水泥砂浆中木质素外加剂的分析表明, 在 0.125% 木质素外加剂 7 天后 (33.9 MPa), 抗压强度显着增加; 然而, 增加木质素含量会导致初始强度略有下降, 对于 0.5% 的生物聚合物混合物达到 25.1 MPa。28 天样本的值有很大不同。对于砂浆中最低 (0.125%) 和最高 (0.5%) 的生物聚合物含量, 在约 48–49 MPa 下获得了可比较的结果。此外, 应该注意的是, 在含有 0.5% 木质素的样品中, 尽管 7 天后的强度相对较低, 但 28 天后的最高值 (49.3 MPa) 仍然存在。其他作者此前曾报道含有生物聚合物的样品的抗压强度增加。

水泥砂浆的 SEM 分析

作者制备 SEM 图像以评估未改性水泥砂浆和混合物与含有氧化铝和木质素或木质素磺酸盐的混合材料的混合物的微观结构性性质。在没有任何外加剂的水泥复合材料的 SEM 图像中, 水泥颗粒及其与骨料交联的方式清晰可见。在随后的含有 Al₂O₃-木质素磺酸盐或 Al₂O₃-木质素混合系统的混合物的 SEM 图像中, 大分子生物膜清晰可见, 具有均匀的多层聚集体和较小的氧化铝颗粒嵌入表面。在两种混合混合物的情况下, 分析的产品具有相对均匀的微观结构。仅在氧化铝-木质素磺酸盐杂化材料的混合物中观察到气泡的轻微变形, 这是由于水泥混合物的充气并对其强度性能产生负面影响。

结论

在这项研究中, Al₂O₃-木质素磺酸镁和 Al₂O₃-木质素杂化材料被设计为水泥砂浆的功能性外加剂。基于使用傅里叶变换红外光谱获得的光谱, 证实了使用机械研磨成分合成无机-有机体系的有效性。得出的结论是, 组分之间存在弱氢键相互作用, 这通过适当官能团, 特别是羟基的吸收最大值的微小变化得到证实。因此, 可以获得合适的 I 类杂化材料。此外, 它们被证明具有相对良好的热稳定性和均匀的微观结构特征。

该研究的一个重要方面是使用获得的混合材料和未经处理的组分作为水泥砂浆的外加剂。在测试中证实, 未经处理的氧化铝不会改变混合物的塑性, 并且对抗压强度有积极影响, 除了是最均质的材料外, 还具有最高的热稳定性。添加生物聚合物 (木质素和木质素磺酸盐) 通过改变其强度性能来增加砂浆水泥复合材料的可塑性。反过来, 在水泥砂浆中引入功能性混合材料

会导致化合物的可塑性发生变化, 同时保持抗压强度 (Al₂O₃-木质素磺酸盐) 甚至提高 (Al₂O₃-木质素)。因此, 使用这种混合物是合理的, 它一方面改善了混合物的塑料性能 (由于生物聚合物的存在), 另一方面导致机械性能的改善 (主要是由于使用无机成分)。继续发展这一研究方向似乎是合理的, 特别是关于上述外加剂在现成建筑产品中的应用, 目前正在实施。

参考文献:

- [1] Melo, J.V.S.; Triches, G. Study of the influence of nano-TiO₂ on the properties of Portland cement concrete for application on road surfaces. *Road Mater. Pavement Des.* 2018, 19, 1011 – 1026.
- [2] Tang, Q.; Wang, F.; Guo, H.; Yang, Y.; Du, Y.; Liang, J.; Zhang, F. Effect of coupling agent on surface free energy of organic modified attapulgite (OAT) powders and tensile strength of OAT/ethylene-propylene-diene monomer rubber nanocomposites. *Powder Technol.* 2015, 270, 92 – 97.
- [3] Tang, Q.; Wang, F.; Liu, X.; Tang, M.; Zeng, Z.; Liang, J.; Guan, X.; Wang, J.; Mu, X. Surface modified palygorskite nanofibers and their applications as reinforcement phase in cis-polybutadiene rubber nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 2016, 132 – 133, 175 – 181.
- [4] Wang, F.; Xie, Z.; Liang, J.; Fang, B.; Piao, Y.; Hao, M.; Wang, Z. Tourmaline-Modified FeMnTiO_x Catalysts for Improved Low-Temperature NH₃-SCR Performance. *Environ. Sci. Technol.* 2019, 53, 6989 – 6996.
- [5] Wang, F.; Zhang, H.; Liang, J.; Tang, Q.; Li, Y.; Shang, Z. High emission reduction performance of a novel organo-inorganic composite filters containing sepiolite mineral nanofibers. *Sci. Rep.* 2017, 7, 43218.
- [6] Moubarik, A.; Grimi, N.; Boussetta, N.; Pizzi, A. Isolation and characterization of lignin from Moroccan sugar cane bagasse: Production of lignin-phenol-formaldehyde wood adhesive. *Ind. Crop. Prod.* 2013, 45, 296 – 302.
- [7] Mohammed-Ziegler, I.; Holmgren, A.; Forsling, W.; Lindberg, M.; Ranheimer, M. Mechanism of the adsorption process of pinosylvins and some polyhydroxybenzenes onto the structure of lignin. *Vib. Spectr.* 2004, 36, 65 – 72.
- [8] Naskar, M.K. Hydrothermal synthesis of petal-like alumina flakes. *J. Am. Ceram. Soc.* 2009, 92, 2392 – 2395.
- [9] Klapiszewski, Ł.; Bula, K.; Sobczak, M.; Jesionowski, T. Influence of processing conditions on the thermal stability and mechanical properties of PP/silica-lignin composites. *Int. J. Polym. Sci.* 2016, 1627258, 1 – 9.