



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109369860 B

(45) 授权公告日 2021.03.19

(21) 申请号 201811298949.9	C08F 222/20 (2006.01)
(22) 申请日 2018.11.01	C04B 24/26 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 109369860 A	C04B 103/30 (2006.01)
(43) 申请公布日 2019.02.22	(56) 对比文件
(73) 专利权人 中建材中岩科技有限公司 地址 100024 北京市朝阳区管庄东里1号建 材院中岩科技小院	CN 108239237 A, 2018.07.03
(72) 发明人 李晓宁 李婷 朱玉雪 赵海洋 王健 宋作宝 马强 瞿海洋 陈家继 闫超强	CN 108046645 A, 2018.05.18
(74) 专利代理机构 北京超凡志成知识产权代理 事务所(普通合伙) 11371 代理人 杨勋	CN 103804609 A, 2014.05.21
(51) Int. Cl.	CN 106519140 A, 2017.03.22
C08F 283/06 (2006.01)	US 5362324 A, 1994.11.08
C08F 220/20 (2006.01)	刘海露等. 聚羧酸减水剂的合成及性能(II) 以马来酸双酯为交联剂的缓释型减水剂.《绿色 建筑》.2014, 88-91, 94.
C08F 220/06 (2006.01)	Chong-Zhi Li, et al.. Effects of polyethylene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water-reducers.《Cement and concrete research》.2005, 867-873.
	审查员 郑凯
	权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

缓释可控型聚羧酸减水剂母液及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及缓释可控型聚羧酸减水剂母液及其制备方法,采用大单体TPEG、单酯类小单体、双酯类小单体、功能单体作为聚合单体,并将聚羧酸减水剂聚合物调节pH值至强碱性进行部分水解,从而实现聚羧酸减水剂母液缓释可控。

1. 一种缓释可控型聚羧酸减水剂母液,其特征在于,合成原料及重量份为大单体TPEG 0.9—1.2份、双酯类小单体2.4—2.6份、单酯类小单体3.2—3.6份、功能单体1.4—1.6份、氧化剂0.1—0.11份、还原剂0.02—0.03份、链转移剂0.1—0.2份、酸性调节剂适量、碱性调节剂适量;

所述双酯类小单体为聚乙二醇双马来酸单酯或聚乙二醇二丙烯酸酯,所述单酯类小单体为丙烯酸羟乙酯或丙烯酸羟丙酯;

所述功能单体为丙烯酸或甲基丙烯酸;

制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 按比例称取合成原料,

2) 将大单体TPEG、双酯类小单体、单酯类小单体投入反应釜搅拌混合均匀,控制反应温度为31~34℃,

3) 将功能单体和还原剂加入去离子水,混合制备A溶液,

4) 将氧化剂和链转移剂加入去离子水,混合制备B溶液,

5) 将A、B溶液滴加至反应釜开始聚合反应,其中A、B溶液滴加时间为3—4h,

6) A、B溶液滴加结束后保温1.5—2h后,添加碱性调节剂调节pH至12—13进行水解,水解温度为T,水解时间为t,所述水解温度T为40—60℃,所述水解时间t为0.5—2h;

7) 水解结束后,添加酸性调节剂调节pH至6—7后出料,即得。

2. 根据权利要求1所述的缓释可控型聚羧酸减水剂母液,其特征在于,所述氧化剂为双氧水、高锰酸钾至少一种,所述还原剂为VC,所述链转移剂为巯基丙酸。

3. 根据权利要求1所述的缓释可控型聚羧酸减水剂母液,其特征在于,所述酸性调节剂为有机酸,所述碱性调节剂为碱金属氢氧化物。

4. 根据权利要求3所述的缓释可控型聚羧酸减水剂母液,其特征在于,所述有机酸为冰醋酸,所述碱性氢氧化物为氢氧化钠。

5. 根据权利要求1所述的缓释可控型聚羧酸减水剂母液,其特征在于,所述水解温度T为45~50℃,所述水解时间t为1—1.5h。

6. 根据权利要求1所述的缓释可控型聚羧酸减水剂母液在水泥基材料中的应用。

## 缓释可控型聚羧酸减水剂母液及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种水泥基建筑材料用外加剂,具体涉及一种缓释可控型聚羧酸减水剂母液。

### 背景技术

[0002] 水泥混凝土是现代工程使用最为大宗和广泛的原料,与其他钢铁、木材等工程材料相比,混凝土具有原料来源广、生产工艺简单。进入21世纪,随着国家基础设施建设的不断加快和工程难度的不断提高,传统的混凝土已经不能满足世纪工程施工和耐久性需要。高性能混凝土易于浇筑、振捣密实,强度和耐久性好,严酷环境中适应性好,成为超高层建筑、住宅、高铁、高速公路等基础设施建设的主要用材。高性能混凝土,乃至超高性能混凝土的核心,则为添加量甚微的混凝土外加剂,尤其是聚羧酸减水剂的生产、使用技术水平。

[0003] 聚羧酸减水剂作为第三代减水剂,具有掺量低、减水率高、可引气、分子结构可设计等特点,广泛应用于制备高强度、大流态的高性能混凝土,到目前为止,随着环保要求的日益提高,生产过程不添加苯、甲醛等有害物质的聚羧酸减水剂已成为国内和国际减水剂市场的主流产品,国内市场上不同结构和性能的聚羧酸减水剂也将近上百种,按分子结构划分,聚羧酸减水剂一般分为聚酯型、聚醚型、马来酸型、聚酰胺型等。

[0004] 新拌混凝土流动性受外界气温和施工时间影响较大,例如,高温施工和远距离运输会导致混凝土坍落度和流动性发生损失,从而影响施工进度和浇筑质量,加之近年来国家环保力度的不断提高导致优质砂石料资源价格猛涨,机制砂石、高含泥量和石粉的砂石不断出现在混凝土生产企业,砂石料中的泥土和石粉同样对减水剂进行吸附,导致混凝土流动性下降。为克服上述问题,保坍缓释型聚羧酸减水剂成为了研究热点,张帆以普通型减水剂为参照,通过分析不同水泥、机制砂和不同添加方式对缓释型聚羧酸减水剂作用效率的影响,李晓东以异戊烯醇聚氧乙烯醚、丙烯酸、丙烯酸羟乙酯等为原料,以草酸和高锰酸钾作为引发剂通过自由基共聚反应合成保坍型聚羧酸减水剂,为聚羧酸减水剂低温合成技术提供一定的理论基础,张方财利用甲基烯丙基聚氧乙烯醚、丙烯酸、AMPS、丙烯酰胺等作为主要原料,研究了不同合成温度对缓释型聚羧酸减水剂的性能研究,刘海露采用甲基烯丙基聚氧乙烯醚、丙烯酸为原料,以PEGDA为交联剂,采用水溶液自由基聚合,通过在聚羧酸分子中引入可以水解的酯类交联剂,在水泥碱性条件下释放出羧基,起到二次分散作用,提供水泥净浆经时流动度,且与粉煤灰和矿渣相容性良好,廖国胜通过以甲基烯丙基聚氧乙烯醚和丙烯酸为主要原料,采用AMPS和丙烯酰胺作为功能单体,在70℃合成缓释型聚羧酸减水剂,流动度经时损失小,保坍性好,此外,诸多高效和企业也进行了有关保坍缓释型聚羧酸减水剂的专利布局,例如,CN101830663公开了一种保坍型聚羧酸减水剂,其以甲基丙烯酸二甲氨乙酯、马来酸酐、烯丙基聚乙二醇为原料,在引发剂的作用下,通过水溶液聚合而得,CN104129941公开了一种保坍型聚羧酸减水剂及其制备方法,以马来酸酐与甲氧基聚乙二醇为原料得到马来酸单甲氧基聚乙二醇酯和马来酸双甲氧基聚乙二醇酯大单体的混合物;以马来酸酐与甲醇为原料得到马来酸酐双甲酯;所得大单体混合物、马来酸酐双甲

酯、2-丙烯酰胺-2-甲基丙基磺酸钠的混合水溶液,同时加入引发剂硫酸铵和链转移剂巯基乙醇,在80~85℃保温1h;将温度升高到95~100℃保温2h,冷却;加入氢氧化钠中和到pH=6-7即制备得到保坍型聚羧酸减水剂。

[0005] 现有理论认为:缓释型减水剂之所以具有缓释效应,其原理主要有以下几种:一是聚羧酸减水剂合成过程中对其吸附作用官能团进行保护,二是聚羧酸减水剂分子上含有酯键,缓释型减水剂在水泥基的强碱性环境下,保护基团或酯键发生水解,从而暴露出吸附作用官能团或产生含有羧基等吸附基团的小单体,从而吸附于水泥颗粒表面,产生二次分散作用,使水泥浆体恢复流动性。然而,上述外加剂往往初始减水率存在缺陷,大多需要复配减水型外加剂从而保证水泥基材料同时具有初始和后期流动性,该缓释型外加剂单独使用时往往导致水泥浆体初始流动性无法精确把控,并且后期缓释后水泥浆流动性亦存在流动性不佳,或者缓释作用太强导致后期水泥浆产生泌水、板结等现象。

## 发明内容

[0006] 本发明旨在克服现有技术的不足,特提供一种缓释可控型聚羧酸减水剂母液及其制备方法,具体地,本申请采用具有高酯基含量的不饱和单体进行聚合制备聚羧酸减水剂母液,通过聚合后调节pH值再进行部分水解,从而控制在分子链上的酯基保留量,可以得到不同初始减水率和后期缓释率的聚羧酸减水剂母液,从而对母液缓释性能进行调控。

[0007] 为实现上述目的,本发明的缓释可控型聚羧酸减水剂母液,合成原料及重量份为大单体TPEG 0.9-1.2份、双酯类小单体2.4-2.6份、单酯类小单体3.2-3.6份、功能单体1.4-1.6份、氧化剂0.1-0.11份、还原剂0.02-0.03份、链转移剂0.1-0.2份、酸性调节剂适量、碱性调节剂适量。

[0008] 优选的,所述双酯类小单体为双酯结构,优选为聚乙二醇双马来酸单酯或聚乙二醇二丙烯酸酯,所述单酯类小单体为单酯,优选为丙烯酸羟乙酯或丙烯酸羟丙酯。

[0009] 优选的,所述功能单体为丙烯酸或甲基丙烯酸。

[0010] 优选的,氧化剂、还原剂和链转移剂为本领域常用品种,更优选的,所述氧化剂为双氧水、高锰酸钾至少一种,所述还原剂为VC,所述链转移剂为巯基丙酸。

[0011] 优选的,所述酸性调节剂为有机酸,所述碱性调节剂为碱金属氢氧化物,两者用于对聚合后形成的聚羧酸减水剂大分子进行pH值调节。

[0012] 更优选的,所述有机酸为冰醋酸,所述碱性氢氧化物为氢氧化钠。

[0013] 本发明缓释可控型聚羧酸减水剂母液的制备方法,包括如下步骤:

[0014] 1) 按比例称取合成原料,

[0015] 2) 将大单体TPEG、双酯类小单体、单酯类小单体投入反应釜搅拌混合均匀,控制反应温度为31~34℃,

[0016] 3) 将功能单体和还原剂加入去离子水,混合制备A溶液,

[0017] 4) 将氧化剂和链转移剂加入去离子水,混合制备B溶液,

[0018] 5) 将A、B溶液滴加至反应釜开始聚合反应,其中A、B溶液滴加时间为3-4h,

[0019] 6) A、B溶液滴加结束后保温1.5-2h后,添加碱性调节剂调节pH至12-13进行水解,水解温度为T,水解时间为t,

[0020] 7) 水解结束后,添加酸性调节剂调节pH至6-7后出料,即得。

[0021] 优选的,所述水解温度T为40~60℃,所述水解时间t为0.5—2h,通过水解,对聚合聚羧酸减水剂大分子上的支链酯基保持量进行调节。

[0022] 更优选的,所述水解温度T为45~50℃,所述水解时间t为1—1.5h。

[0023] 本发明还涉及上述制备方法制备而成的可控型聚羧酸减水剂母液在水泥基材料中的应用。

[0024] 本发明采用一个缓释母液配比,其中聚合单体采用大单体TPEG、双酯组成的双酯类小单体、单酯组成的单酯类小单体和丙烯酸类功能单体,合成的聚羧酸减水剂聚合物中酯基含量比较高,普通型的聚羧酸减水剂母液到此调节pH值为弱酸性或近中性后便得到成品。本发明合成聚羧酸减水剂聚合物后,将聚合物母液溶液调节pH值至强碱环境,优选pH值为12—13,从而使聚羧酸减水剂聚合物的支链的酯基进行部分水解,通过控制水解时间和水解温度可以控制在分子链上的酯基保留量,水解时间长,酯基保留量少,得到的是初始减水大,缓释效率低的母液,水解时间短,得到的是初始减水率低,缓释效率高的超缓释型母液。因此可以从而形成不同类型的缓释母液。水解时间控制采用有机酸,例如冰醋酸,调节聚合物母液溶液pH值至6—7,从而终止水解,并在水解过程中调节水解温度为40~60℃,酯基水解和聚合存在化学平衡,并且酯基水解为吸热过程,水解温度越高,酯基水解程度越高,本发明采用室温合成聚羧酸减水剂聚合物,生产能耗大大降低,生产成本降低,同时设置水解温度高于室温,以便于快速调整酯基水解程度,缩短工业化生产时间。

[0025] 总之,本发明具有以下特点:

[0026] 1. 工艺简单,成本较低:本发明聚合工艺采用室温温度,生产能耗低,工艺流程简单,采用的原材料中大单体、双酯类小单体、单酯类小单体、功能单体和氧化还原体系助剂均为市售,成本较低。

[0027] 2. 缓释可控,功能可调:现有缓释型母液在添加入水泥基材料以后,在强碱环境下发生水解,释放出吸附小分子从而提高水泥基材料后期流动性,当混凝土初始流动性要求较高时,往往需要将缓释型母液与高减水类母液进行复配后再进行使用,复配过程需要进行大量与胶凝材料的适应性检测,不适宜快速匹配。本发明将合成后的聚羧酸减水剂聚合物在pH=12—13的强碱环境下进行水解,并通过控制水解时间和水解温度调控水解程度,分解掉分子支链上的部分酯基,酯基分解后会提高初始减水率,降低后期缓释效率,从而在聚羧酸减水剂母液成品制备过程中对其减水—保坍作用进行调节,实现缓释可控。

[0028] 3. 适应性好,性能优良:本发明聚羧酸减水剂母液可针对不同泥块含量和石粉含量砂石料、针对不同施工温度和运输距离进行缓释设计,适应性好,母液可与其他类型助剂如缓凝剂、速凝剂、消泡剂、引气剂、增稠剂等进行复配使用,性能优良,可广泛适用于建筑、桥梁、市政等高性能混凝土配置。

## 具体实施方式

[0029] 下面将结合实施例对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0030] 实施例1

[0031] 缓释可控型聚羧酸减水剂母液合成试验研究,选用大单体TPEG、双酯类小单体、单酯类小单体、功能单体、氧化剂、还原剂、链转移剂进行合成研究,其中双酯类小单体选用聚乙二醇双马来酸单酯DD1或聚乙二醇二丙烯酸酯DD2,单酯类小单体选用丙烯酸羟乙酯XD1,功能单体选用丙烯酸GN,氧化剂选用双氧水,还原剂选用VC,链转移剂选用巯基丙酸,制备方法包括如下步骤:

[0032] 1) 按比例称取合成原料,

[0033] 2) 将大单体TPEG、双酯类小单体、单酯类小单体投入反应釜搅拌混合均匀,控制反应温度为34℃,

[0034] 3) 将功能单体和还原剂加入去离子水,混合制备A溶液,

[0035] 4) 将氧化剂和链转移剂加入去离子水,混合制备B溶液,

[0036] 5) 将A、B溶液滴加至反应釜开始聚合反应,其中A、B溶液滴加时间为3.4h,

[0037] 6) A、B溶液滴加结束后保温2h后,添加碱性调节剂调节pH至13进行水解,水解温度为50℃,水解时间为1.5h,

[0038] 7) 水解结束后,添加酸性调节剂调节pH至6后出料,即得。

[0039] 通过调整聚合单体添加比例,参照GB/T8077-2012《混凝土外加剂匀质性实验方法》进行水泥净浆流动度测试,母液掺量为0.7%,所得结果如表1所示,其中“—”代表净浆流动性差,“/”代表板结或泌水。

[0040] 表1聚合单体比例影响

编号	TPEG	DD1	DD2	XD1	GN	双氧水	VC	巯基丙酸	净浆流动度/mm				
									初始	1h	2h	3h	4h
1	2.0	1.5		4.4	2.7	0.11	0.02	0.1	140	130	—	—	—
2	0.4	2.0		0.0	1.5	0.11	0.02	0.1	90	120	150	—	—
3	1.0	2.4		3.4	1.4	0.11	0.02	0.1	260	270	260	260	250
4	1.1	2.6		3.6	1.6	0.11	0.02	0.1	270	270	280	270	260
[0041] 5	0.9	2.5		3.3	1.5	0.11	0.02	0.1	270	280	280	270	270
6	1.0	3.2		2.1	1.0	0.11	0.02	0.1	250	270	/	/	/
7	1.3		1.5	4.2	2.6	0.11	0.02	0.1	150	140	130	—	—
8	1.1		2.1	0.0	1.6	0.11	0.02	0.1	120	—	—	—	—
9	0.9		2.5	3.4	1.4	0.11	0.02	0.1	280	270	270	270	260
10	1.1		2.6	3.6	1.6	0.11	0.02	0.1	260	270	260	260	260
11	1.2		2.4	3.2	1.5	0.11	0.02	0.1	280	280	270	260	250
12	0.6		3.1	2.1	1.1	0.11	0.02	0.1	280	/	/	/	/

[0042] 可见,通过调整大单体TPEG、双酯类小单体、单酯类小单体和功能单体的添加比例,从而对聚羧酸减水剂聚合物构性关系进行调整,再进行支链部分水解,可得到初始减水率和后期流动性保持性良好的聚羧酸减水剂母液。

[0043] 实施例2

[0044] 选用实施例1中编号4配合比,通过调整水解pH值、水解时间和水解温度,研究制备方法步骤6)中水解参数对聚羧酸减水剂母液性能影响,参照GB/T 8077-2012《混凝土外加剂匀质性实验方法》进行水泥净浆流动度测试,母液掺量为0.7%。所得结果如表2所示。

[0045] 表2水解参数影响

[0046]	编号	pH 值	水解时间/h	水解温度/°C	净浆流动度/mm				
					初始	1h	2h	3h	4h
	1	6	0	34	200	190	240	250	260
	2	10	2	50	210	220	240	260	250
	3	12	1.5	40	250	250	250	260	250
	4	13	1.5	50	270	270	280	270	260
[0047]	5	13	2.0	60	280	270	270	270	260
	6	13	3.0	50	280	280	260	240	240
	7	12	2.0	55	270	270	260	260	260
	8	13	4.0	60	/	/	/	230	200

[0048] 聚羧酸减水剂支链酯基水解过程为吸热过程，pH值越高、温度越高、时间越长，酯基水解越多，吸附性小分子的存在提高了聚羧酸减水剂母液对水泥浆体初始流动度的促进作用，并且聚羧酸减水剂聚合物存留的酯基在水泥水化过程中继续发生水解，释放吸附性小分子，从而使水泥浆体在3h后继续保持较好的流动性，从而实现前期分散减水，后期缓释保坍。合理的水解参数可调节水解—缓释的平衡，若初期水解不充分，水泥浆体流动性小，易导致施工时多添加聚羧酸减水剂以便满足施工性能，然而，过量的聚羧酸减水剂的添加在后期缓释效应发生时易导致水泥浆体发生板结泌水，混凝土则表现为板结离析泌水，从而导致质量不合格，浪费资源；若初期水解过量，导致聚羧酸减水剂母液初期减水率高，水泥浆体流动度太大，混凝土和易性差，并且后期保坍效果不好。

[0049] 实施例3

[0050] 将实施例1中编号4和编号9配合比的聚羧酸减水剂母液进行自密实混凝土试验，复配葡萄糖酸钠缓凝剂、纤维素醚保水剂制备成为固含量20%的保水缓释型聚羧酸减水剂PC，采用42.5级普通硅酸盐水泥，机制砂（含粉量≤6%），水洗河砂（细度模数2.6），石子为5~20mm连续级配，粉煤灰为II级，矿粉为S95级。自密实混凝土配合比见表3。

[0051] 表3自密实混凝土配合比 (kg/m<sup>3</sup>)

[0052]	水 泥	粉煤 灰	矿 粉	机制 砂	河 砂	石	水	PC 掺 量 (%)
	330	130	88	420	370	960	160	2.0

[0053] 编号4和编号9母液对应的混凝土配合比分别记为PC-1、PC-2，自密实混凝土性能测试结果见表4。

[0054] 表4自密实混凝土性能

编号	坍落度/扩展度(mm)					抗压强度(MPa)	
	初始	1h	2h	3h	4h	7d	28d
[0055] PC-1	240/690	245/690	240/700	240/690	230/680	43.2	58.5
PC-2	250/690	250/700	250/710	245/690	240/670	44.5	57.7

[0056] 结果表明,本发明聚羧酸减水剂母液对自密实混凝土适应性好,自密实混凝土强度达到C50,初始流动性和流动性保持性好,施工效果佳。

[0057] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明。