



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110642995 A

(43)申请公布日 2020.01.03

(21)申请号 201910920421.9

C08F 222/06(2006.01)

(22)申请日 2019.09.27

C04B 24/16(2006.01)

C04B 103/30(2006.01)

(71)申请人 贵州石博士科技有限公司

地址 550000 贵州省贵阳市贵阳国家高新技术
技术产业开发区金阳科技产业园创业大厦

(72)发明人 陈杰 邓妮 田应兵 方世昌
皮永奇

(74)专利代理机构 东莞市中正知识产权事务所
(普通合伙) 44231

代理人 徐康

(51)Int.Cl.

C08F 283/06(2006.01)

C08F 220/58(2006.01)

C08F 220/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种小坍落度混凝土用聚羧酸减水剂的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种小坍落度混凝土用聚羧酸减水剂的制备方法,包括以下步骤:步骤一、将乙二醇单乙烯基聚乙二醇醚大单体、自来水、氢氧化钠、不饱和羧酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸逐一加入到四口烧瓶中搅拌均匀;步骤二、将不饱和羧酸、自来水等材料混合均匀得到A溶液;将还原剂份、以及自来水混合均匀得到B溶液;步骤三、将A溶液和B溶液同时滴入四口烧瓶中进行反应;步骤四、将步骤三所制得的聚产物用醇胺类单体调节pH值至5~7。本发明制备方法中采用了新型聚醚合成聚羧酸减水剂提高了聚醚侧链的包裹性和缠绕性,从而使混凝土具有良好的和易性和流动保持性,改善在小坍落度混凝土中的可塑性和粘聚性,无滞后性泌水,且对混凝土用水量敏感性低,保水性好,其生产工艺简单,无废弃物产生,绿色环保,反应周期短,易于实现大生产化。

1. 一种小坍落度混凝土用聚羧酸减水剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一、将乙二醇单乙烯基聚乙二醇醚大单体200~300份、自来水150~200份、氢氧化钠水溶液2~5份、不饱和羧酸0~10份、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸0~10份、链转移剂0~1份、催化剂水溶液1~4份、引发剂1~5份逐一加入到四口烧瓶中搅拌均匀;

步骤二、将不饱和羧酸20~30份、丙烯酸酯0~15份、链转移剂0.5~1份、自来水30~50份混合均匀得到A溶液;将还原剂0.3~0.8份、以及自来水30~50份混合均匀得到B溶液;

步骤三、将A溶液和B溶液同时滴入四口烧瓶中进行反应,反应起始温度为15~25℃,滴加时间为30~60min,滴加结束继续反应30~60min,反应过程中温度控制在40℃以下,;

步骤四、用醇胺类单体作为pH调节剂,将步骤三所制得的聚产物pH值调节至为5~7,适当补充一定量自来水,然后出料即可得到固含量为50%的小坍落度混凝土专用聚羧酸减水剂。

2. 根据权利要求1所述的一种小坍落度混凝土用聚羧酸减水剂的制备方法,其特征在于,步骤一中,乙二醇单乙烯基聚乙二醇醚大单体分子量为2000~3000。

3. 根据权利要求1所述的一种小坍落度混凝土用聚羧酸减水剂的制备方法,其特征在于,步骤二中,所述还原剂为VC、E51、吊白块,亚硫酸氢钠中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的一种小坍落度混凝土用聚羧酸减水剂的制备方法,其特征在于,步骤二中,所述链转移剂为巯基乙酸、巯基丙酸、巯基乙醇中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的一种小坍落度混凝土用聚羧酸减水剂的制备方法,其特征在于,步骤二中,所述不饱和羧酸为丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的一种小坍落度混凝土用聚羧酸减水剂的制备方法,其特征在于,步骤二中,所述丙烯酸酯为丙烯酸羟乙酯,甲基丙烯酸羟乙酯,丙烯酸羟丙酯中的至少一种。

7. 根据权利要求1所述的一种小坍落度混凝土用聚羧酸减水剂的制备方法,其特征在于,步骤一中,所述催化剂为硫酸亚铁、氯化亚铜的水溶液,浓度为5%。

8. 根据权利要求1所述的一种小坍落度混凝土用聚羧酸减水剂的制备方法,其特征在于,步骤一中,所述氢氧化钠为32%的水溶液。

一种小坍落度混凝土用聚羧酸减水剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化学建筑材料技术领域,尤其涉及一种小坍落度混凝土用聚羧酸减水剂的制备方法。

背景技术

[0002] 小坍落度混凝土指初始坍落度为160~180mm,混凝土和易性优良,不离析,不泌水,黏度适中,坍落度经时损失小并且没有明显的滞后反应而引起的反增现象,易于泵送施工的高性能混凝土。随着混凝土工程质量的要求的不断提高以及施工技术的不断发展进步,该类型混凝土应用越来越多,例如核电工程,预制构件、碾压混凝土等领域。建筑工程中常用的聚羧酸减水剂的减水率普遍高,依靠稍微的过掺来弥补混凝土坍落度的损失,当混凝土配比已经固定,只有降低聚羧酸减水剂的掺量,才能控制混凝土初始坍落度在160~180mm的范围类,小掺量将会导致混凝土流变性能经时损失严重,甚至在1h后出现混凝土体干掉开始硬化的情况,无法泵送施工,显然不能满足小坍落度混凝土的性能和施工要求。但目前针对小坍落度混凝土用聚羧酸减水剂的研究较少。专利CN 107474196 A公开了一种小坍落度混凝土用聚羧酸减水剂及其制备方法,采用甲氧基聚氧乙烯醚与马来酸酐在催化剂、阻聚剂以及带水剂的作用先酯化,然后(将酯化反应的单体)再与不饱和酸、功能单体在引发剂和链转移作用下进行聚合反应,从而得到小坍落度混凝土用聚羧酸减水剂。该制备方法酯化过程中所使用的带水剂一般为二甲苯、环己烷等有机溶剂,对人体健康危害较大,并且后期还需除去带水剂,过程稍微繁琐。本发明的目的在于提供一种小坍落度混凝土专用聚羧酸减水剂,具有良好的和易性和流动保持性,满足小坍落度混凝土的性能和要求,并且生产工艺简单,易于实现推广和应用。

发明内容

[0003] 本发明的目的是为了解决现有技术中存在的缺点,而提出的一种小坍落度混凝土用聚羧酸减水剂的制备方法。

[0004] 为了实现上述目的,本发明采用了如下技术方案:

一种小坍落度混凝土用聚羧酸减水剂的制备方法,包括以下步骤:

步骤一、将乙二醇单乙基基聚乙二醇醚大单体200~300份、自来水150~200份、氢氧化钠(32%) 2~5份、不饱和羧酸0~10份、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸0~10份、链转移剂0~1份、催化剂1~4份、引发剂1~5份逐一加入到四口烧瓶中搅拌均匀;

步骤二、将不饱和羧酸20~30份、丙烯酸酯0~15份、链转移剂0.5~1份、自来水30~50份混合均匀得到A溶液;将还原剂0.3~0.8份、以及自来水30~50份混合均匀得到B溶液;

步骤三、将A溶液和B溶液同时滴入四口烧瓶中进行反应,反应起始温度为15~25℃,滴加时间为30~60min,滴加结束继续反应30~60min,反应过程中温度控制在40℃以下;

步骤四、将步骤三所制得的聚产物用醇胺类单体作为PH调节剂,调节其PH值为5~7,适当补充一定量自来水,然后出料即可得到固含量为50%的小坍落度混凝土专用聚羧酸减水

剂。

[0005] 优选地,步骤一中,乙二醇单乙烯基聚乙二醇醚大单体分子量为2000~3000。

[0006] 优选地,步骤二中,所述还原剂为VC、E51、吊白块、亚硫酸氢钠中的至少一种。

[0007] 优选地,步骤二中,所述链转移剂为巯基乙酸、巯基丙酸、巯基乙醇中的至少一种。

[0008] 优选地,步骤二中,所述不饱和羧酸为丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐中的至少一种。

[0009] 优选地,步骤二中,所述丙烯酸酯为丙烯酸羟乙酯,甲基丙烯酸羟乙酯,丙烯酸羟丙酯中的至少一种。

[0010] 优选地,步骤一中,所述催化剂为硫酸亚铁、氯化亚铜。

[0011] 本发明提出的一种小坍落度混凝土用聚羧酸减水剂的制备方法,有益效果包括以下几点:

(1)、本发明的小坍落度混凝土聚羧酸减水剂合成原料中的聚醚大单体采用的是乙二醇单乙烯基聚乙二醇醚(PEG),其分子中的双键为一取代结构,进一步减小了聚醚侧链摆动的空间阻力,使聚醚侧链的摆动更加自由,活动范围大,聚醚侧链摆动自由度的增加,提高了聚醚侧链的包裹性和缠绕性,从而使混凝土具有更好的和易性。

[0012] (2)、本发明的小坍落度混凝土聚羧酸减水剂的制备方法中在丙烯酸的基础上,引入2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸以及醇胺,可以降低样品对无机盐离子的敏感性,保持其伸展构象,此外,一定量的酰胺基团及醇胺能够起到早强的作用。

[0013] (3)、本发明制备的小坍落度混凝土聚羧酸减水剂具有较低的混凝土引气性,优异的坍落度保持性能,较低的掺量敏感性,能满足小坍落度混凝土工程设计要求。

[0014] (4)、本发明制备的小坍落度聚羧酸减水剂,反应时间比常规TPEG/HPEG型减水剂工艺缩短2~3小时,生产周期短,实验条件温和,合成工艺简单,易于实现大生产化。

具体实施方式

[0015] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。

[0016] 实施例一

一种小坍落度混凝土用聚羧酸减水剂的制备方法,包括以下步骤:

步骤一、将乙二醇单乙烯基聚乙二醇醚大单体200份、自来水150份、氢氧化钠2份、不饱和羧酸0.5份、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸0.5份、链转移剂0.1份、催化剂1份、引发剂1份逐一加入到四口烧瓶中搅拌均匀;

步骤二、将不饱和羧酸20份、丙烯酸酯0.2份、链转移剂0.5份、自来水30份混合均匀得到A溶液;将还原剂0.3份、以及自来水30份混合均匀得到B溶液;

步骤三、将A溶液和B溶液同时滴入四口烧瓶中进行反应,反应起始温度为15℃,滴加时间为30min,滴加结束继续反应35min,反应过程中温度控制在40℃以下;

步骤四、用醇胺类物质作为pH调节剂,将步骤三所制得的聚产物pH值调节至6,适当补充一定量自来水,然后出料即可得到固含量为50%的小坍落度混凝土专用聚羧酸减水剂。

[0017] 实施例二

一种小坍落度混凝土用聚羧酸减水剂的制备方法,包括以下步骤:

步骤一、将乙二醇单乙基基聚乙二醇醚大单体230份、自来水170份、氢氧化钠3份、不饱和和羧酸3份、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸3份、链转移剂0.3份、催化剂2份、引发剂2份逐一加入到四口烧瓶中搅拌均匀；

步骤二、将不饱和羧酸25份、丙烯酸酯3份、链转移剂0.6份、自来水38份混合均匀得到A溶液；将还原剂0.5份、以及自来水40份混合均匀得到B溶液；

步骤三、将A溶液和B溶液同时滴入四口烧瓶中进行反应，反应起始温度为18℃，滴加时间为35min，滴加结束继续反应40min，反应过程中温度控制在40℃以下；

步骤四、用醇胺类物质作为pH调节剂，将步骤三所制得的聚产物pH值调节至6，适当补充一定量自来水，然后出料即可得到固含量为50%的小坍落度混凝土专用聚羧酸减水剂。

[0018] 实施例三

一种小坍落度混凝土用聚羧酸减水剂的制备方法，包括以下步骤：

步骤一、将乙二醇单乙基基聚乙二醇醚大单体250份、自来水180份、氢氧化钠4份、不饱和和羧酸7份、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸7份、链转移剂0.6份、催化剂3份、引发剂3份逐一加入到四口烧瓶中搅拌均匀；

步骤二、将不饱和羧酸26份、丙烯酸酯10份、链转移剂0.8份、自来水43份混合均匀得到A溶液；将还原剂0.6份、以及自来水45份混合均匀得到B溶液；

步骤三、将A溶液和B溶液同时滴入四口烧瓶中进行反应，反应起始温度为22℃，滴加时间为45min，滴加结束继续反应55min，反应过程中温度控制在40℃以下，制得制得的聚产物用醇胺类单体；

步骤四、将步骤三所制得的聚产物用醇胺类单体作为PH调节剂，调节其pH值为7，适当补充一定量自来水，然后出料即可得到固含量为50%的小坍落度混凝土专用聚羧酸减水剂。

[0019] 实施例四

一种小坍落度混凝土用聚羧酸减水剂的制备方法，包括以下步骤：

步骤一、将乙二醇单乙基基聚乙二醇醚大单体300份、自来水198份、氢氧化钠5份、不饱和和羧酸9份、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸9份、链转移剂0.9份、催化剂4份、引发剂5份逐一加入到四口烧瓶中搅拌均匀；

步骤二、将不饱和羧酸30份、丙烯酸酯15份、链转移剂1份、自来水50份混合均匀得到A溶液；将还原剂0.8份、以及自来水50份混合均匀得到B溶液；

步骤三、将A溶液和B溶液同时滴入四口烧瓶中进行反应，反应起始温度为25℃，滴加时间为60min，滴加结束继续反应60min，反应过程中温度控制在40℃以下，制得制得的聚产物用醇胺类单体；

步骤四、将步骤三所制得的聚产物用醇胺类单体作为PH调节剂，调节其pH值为7，适当补充一定量自来水，然后出料即可得到固含量为50%的小坍落度混凝土专用聚羧酸减水剂。

[0020] 实施例一至实施例四中：进一步地说，步骤一中，乙二醇单乙基基聚乙二醇醚大单体分子量为2000~3000。

[0021] 进一步地说，步骤二中，所述还原剂为VC、E51、吊白块，亚硫酸氢钠中的至少一种。

[0022] 进一步地说，步骤二中，所述链转移剂为巯基乙酸、巯基丙酸、巯基乙醇中的至少一种。

[0023] 进一步地说，步骤二中，所述不饱和羧酸为丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐中的至

少一种。

[0024] 进一步地说,步骤二中,所述丙烯酸酯为丙烯酸羟乙酯,甲基丙烯酸羟乙酯,丙烯酸羟丙酯中的至少一种。

[0025] 进一步地说,步骤一中,所述催化剂为硫酸亚铁、氯化亚铜。

[0026] 将实施例1~4合成得到的样品进行混凝土性能试验检测,采用海螺42.5水泥;粉煤灰,II级,机制砂,细度模数2.6,碎石:粒径5-30mm,混凝土配合比如表1所示:

表1:混凝土配合比

材料	水泥	煤灰	砂	碎石	水	砂率/%	水胶比
Kg/m ³	380	40	742	1112	126	40	0.3

根据GB 8077-2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》测其混凝土的坍落度和经时变化,如表2所示。

[0027] 表2:混凝土试验检测数据

样品	折固掺量	初始坍落度	1h坍落度	含气量/%
实施例1	2.6%	120	115	3.6
实施例2	2.6%	135	130	3.0
实施例3	2.6%	115	115	3.2
实施例4	2.6%	145	125	3.5

本发明的实施例1~4所制备的聚羧酸减水剂用于小坍落度混凝土建筑工程中,具有良好的和易性和流动保持性,改善减水剂在混凝土小坍落度的可塑性和粘聚性,无滞后性泌水,且对混凝土用水量敏感性低,保水性好;其生产工艺简单,无废弃物产生,绿色环保,反应周期短,提升产能。

[0028] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明的保护范围之内。