



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 113597440 B

(45) 授权公告日 2024. 09. 06

(21) 申请号 202080018560.3

(22) 申请日 2020.03.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113597440 A

(43) 申请公布日 2021.11.02

(30) 优先权数据
62/823983 2019.03.26 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.09.03

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2020/024683 2020.03.25

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/198343 EN 2020.10.01

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州

专利权人 罗门哈斯公司
陶氏生产营销公司

(72) 发明人 M·佩雷略 尹力耕 S·门茨
J·纽鲍尔 景萌

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494
专利代理师 封新琴

(51) Int.Cl.
C08F 265/06 (2006.01)
C08F 2/22 (2006.01)
C04B 26/06 (2006.01)
C08F 265/02 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 1134437 A, 1996.10.30

审查员 周伟

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称
水泥改性剂组合物

(57) 摘要

本文描述了乳液聚合物、用所述乳液聚合物制备的喷雾干燥粉末以及用所述乳液聚合物或所述喷雾干燥粉末制备的水泥组合物。本文所述的乳液聚合物包含壳部分,所述壳部分包含碱溶性树脂(ASR);核部分,所述核部分由至少一种疏水性烯键式不饱和单体的聚合单元形成,其中当所述壳部分和所述核部分组合时不存在交联剂;以及非离子水溶性聚合物。

1. 一种乳液聚合物,所述乳液聚合物包含:

壳部分,所述壳部分包含碱溶性树脂(ASR),所述碱溶性树脂由甲基丙烯酸(MAA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合的单元形成;

核部分,所述核部分由至少一种疏水性烯键式不饱和单体的聚合单元形成,其中所述壳部分作为一种乳液形成并且所述核部分作为另一种乳液形成,并且然后所述壳部分和核部分组合,以及其中在所述壳部分和所述核部分组合时不存在交联剂;以及

非离子水溶性聚合物,其中所述非离子水溶性聚合物是聚乙烯醇(PVOH),其中非离子水溶性聚合物与所述ASR加核的质量比在0.5份至20份非离子水溶性聚合物比100份ASR加核的范围内,其中在形成至少所述壳部分之后但在所述壳部分和核部分组合之前或在所述壳部分和所述核部分组合之后添加所述非离子水溶性聚合物。

2. 如权利要求1所述的乳液聚合物,其中所述ASR由MAA的聚合单元以ASR的总质量的5质量%至50质量%的水平形成。

3. 如权利要求1所述的乳液聚合物,其中所述ASR由MAA的聚合单元以ASR的总质量的10质量%至30质量%的水平形成。

4. 如权利要求1所述的乳液聚合物,其中呈酸形式的所述ASR的玻璃化转变温度(Tg)为70°C至140°C。

5. 如权利要求1所述的乳液聚合物,其中所述壳部分具有通过凝胶渗透色谱法测量的50,000或更小的重均分子量。

6. 如权利要求1所述的乳液聚合物,其中所述至少一种疏水性烯键式不饱和单体包括(甲基)丙烯酸烷基酯、苯乙烯和/或乙烯基醚。

7. 如权利要求1所述的乳液聚合物,其中由所述核部分产生的聚合物的Tg为-50°C至60°C。

8. 如权利要求1所述的乳液聚合物,其中ASR:核的质量比在2:98至50:50的范围内。

9. 如权利要求1所述的乳液聚合物,其中非离子水溶性聚合物与ASR加核的质量比在1份至10份的范围内。

10. 如权利要求1所述的乳液聚合物,其中在形成至少所述壳部分之后但在所述壳部分和核部分组合之前添加所述PVOH。

11. 一种水泥组合物,所述水泥组合物包含:

(i) 如前述权利要求中任一项所述的乳液聚合物或(ii)喷雾干燥粉末,所述喷雾干燥粉末包含如前述权利要求中任一项所述的乳液聚合物和流动助剂,所述流动助剂以所述喷雾干燥粉末的1重量%至30重量%的范围存在;以及

三元水硬性粘结剂。

水泥改性剂组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2019年3月26日提交的美国临时申请第62/823,983号的权益,该美国临时申请的内容据此以全文引用的方式并入本文中。

背景技术

[0003] 通常将呈湿胶乳或喷雾干燥粉末形式的水可再分散聚合物(RDP)添加到水硬性粘结剂(例如砂浆和混凝土)中以改善水泥产品的性能。提供性能益处的商业水泥改性剂的一个实例是DRYCRYL™丙烯酸可再分散粉末(可购自The Dow Chemical Company, Midland, MI)。

[0004] 工业中的重要目标是继续确定改善水泥产品性能的组合物。水泥产品的改善的性能可包括改善以下中的一种或多种:湿砂浆的特性,例如需水量、密度和/或可加工性;和/或固化产物的特性,例如粘合性、机械强度、拉伸和伸长率、裂纹桥接和/或吸水性/耐水性。

发明内容

[0005] 本文描述了乳液聚合物、用所述乳液聚合物制备的喷雾干燥粉末以及用所述乳液聚合物或所述喷雾干燥粉末制备的水泥组合物。本文所述的乳液聚合物包含壳部分,所述壳部分包含碱溶性树脂(ASR);核部分,所述核部分由至少一种疏水性烯键式不饱和单体的聚合单元形成,其中当所述壳部分和所述核部分组合时不存在交联剂;以及非离子水溶性聚合物。

附图说明

[0006] 表征水可再分散聚合物(RDP)粉末中的接枝度的图。

具体实施方式

[0007] 水可再分散聚合物(RDP)粉末可由核-壳聚合物产生。举例来说,胶乳可以通过乳液聚合来制备。胶乳可以通过喷雾干燥转化成干燥级。胶乳前体可以是核-壳结构的。核可以是软的和疏水性的,并且可以用作聚合物的成膜组分以提高性能。壳可以是硬的和亲水性的,并且可以用于保护核在喷雾干燥和储存期间免于不可逆的凝结。

[0008] 在一个实施方案中,描述了乳液聚合物。所述乳液聚合物包含壳部分,所述壳部分包含碱溶性树脂(ASR);核部分,所述核部分由至少一种疏水性烯键式不饱和单体的聚合单元形成,其中当所述壳部分和核部分组合时不存在交联剂;以及非离子水溶性聚合物。交联剂的实例包括多官能单体,所述多官能单体包括甲基丙烯酸烯丙酯(ALMA)。

[0009] 应理解,乳液聚合物为核-壳聚合物(例如,与可在ASR中发现的单体和/或疏水性烯键式不饱和单体(或由其得到的树脂)的物理共混物,或含有本文关于壳部分和核部分所述的单体混合物的单级聚合物相反)。在一个实施方案中,乳液聚合物可以在两阶段聚合中形成。举例来说,壳部分和核部分可以作为单独的单体乳液制备。可将非离子水溶性聚合物

添加到壳单体乳液、核单体乳液中,或在壳单体乳液和核单体乳液组合(例如冷共混)之后添加。在一个优选实施方案中,在壳单体乳液和核单体乳液组合之前,将非离子水溶性聚合物添加到壳单体乳液中。

[0010] 关于添加顺序,乳液聚合物可以在包括壳部分的第一阶段聚合(其中在第一阶段中不使用交联剂)和核部分的第二阶段聚合的两阶段聚合中形成。在该实施方案中,在第一阶段聚合完成之后,没有留下未反应的官能团与随后的核阶段反应,以在核与含有ASR的壳之间形成共价键(例如,ASR接枝)。

[0011] 或者,乳液聚合物可以在包括核部分的第一阶段聚合(其中在第一阶段中不使用交联剂)和ASR壳部分的第二阶段聚合的两阶段聚合中形成。此外,在第一阶段聚合完成之后,没有留下未反应的官能团与随后的阶段反应,以在核与含有ASR的壳之间形成共价键(例如,ASR接枝)。

[0012] 如将描述的,尽管相对高水平的ASR接枝导致胶体稳定性,并且因此交联剂先前被认为是关键的。如实施例所示,申请人已经令人惊讶地发现低水平的ASR接枝是所需的。举例来说,申请人发现当不包括交联剂时,聚合物稳定性(例如,在乳液聚合或喷雾干燥期间)是可接受的。此外,所得水泥组合物(例如砂浆膜)的柔性得到改善。在一个实施方案中,乳液聚合物表现出低水平的ASR接枝。

[0013] 在一个实施方案中,ASR由至少一种酸官能单体、酸酐官能单体、它们的盐或它们的组合的聚合单元形成。ASR可以是阴离子的并且/或可以在碱性条件下变成水溶性的。在一个实施方案中,ASR可不含或基本上不含(例如,在比被认为赋予官能度(例如,小于0.5重量%)更低的浓度下)含羟基单体的聚合单元。优选地,ASR由包括甲基丙烯酸甲酯(MMA)和甲基丙烯酸(MAA)的至少一种(例如一种或多种)酸官能单体的聚合单元形成。更优选地,ASR由MMA和MAA的聚合单元形成。

[0014] ASR可以由至少一种酸官能单体的聚合单元以ASR总质量的约5质量%至约50质量%,优选约10质量%至约30质量%的水平形成。举例来说,前述范围是指酸官能单体相对于ASR阶段的总单体的质量百分比。在一个实施方案中,ASR包含按固体含量计约15%至约30%的ASR的MAA。

[0015] 在一个实施方案中,呈酸形式的ASR的玻璃化转变温度(Tg)为约70°C至约140°C。

[0016] 在一个实施方案中,ASR具有例如通过凝胶渗透色谱法测量的50,000或更小的重均分子量。为了清楚起见,在非离子水溶性聚合物与用于壳部分的单体乳液组合的实施方案中,ASR的此分子量是指在并入非离子水溶性聚合物之前的ASR。

[0017] 在一个实施方案中,核部分中的至少一种疏水性烯键式不饱和单体包括(甲基)丙烯酸烷基酯、苯乙烯和/或乙烯基醚。在一个优选实施方案中,至少一种疏水烯键式不饱和单体包括丙烯酸丁酯和苯乙烯的混合物。

[0018] 核部分还可包含一种或多种亲水性烯键式不饱和单体,包括羧酸、酸酐、磺酸、磷酸、含酰胺基团的单体、羟烷基或羟甲基化单体。在一个实施方案中,亲水性单体在核部分中的质量百分比为约0%至约5%。

[0019] 核部分聚合物的Tg为约-50°C至约60°C。

[0020] 在一个实施方案中,如果ASR和核的总量被视作100份,则ASR:核的质量比在约2:98至约50:50的范围内。优选地,ASR:核的质量比在约5:95至约20:80的范围内。

[0021] 在一个实施方案中,如果ASR和核的总量被视作100份(“ASR加核”),则非离子水溶性聚合物与ASR加核的质量比在约0.5份至约20份非离子水溶性聚合物比约100份ASR加核的范围内。优选地,非离子水溶性聚合物与ASR加核的质量比在约1份至约10份的范围内。

[0022] 在一个实施方案中,非离子水溶性聚合物是聚乙烯醇(PVOH)。

[0023] 优选地,乳液聚合物表现出高水平的PVOH接枝。这可以通过在聚合过程中添加至少一部分PVOH来实现,例如,而不是制备PVOH与聚合后核-壳胶乳的物理共混物。

[0024] 乳液聚合物可通过形成用于壳部分的单体乳液,形成用于核部分的单体乳液,并且在不存在交联剂的情况下组合单体乳液来制备。在一个实施方案中,在将单体乳液组合之前,将非离子水溶性聚合物与用于壳部分的单体乳液组合。在另一个实施方案中,在将单体乳液组合之前,将非离子水溶性聚合物与用于核部分的单体乳液组合。

[0025] 在一个实施方案中,如上所述的乳液聚合物(例如,包含壳部分,所述壳部分包含碱溶性树脂(ASR);核部分,所述和由至少一种疏水性烯键式不饱和单体的聚合单元形成,其中当壳部分和核部分组合时不存在交联剂;以及非离子水溶性聚合物)可转化成喷雾干燥粉末。在一个实施方案中,喷雾干燥粉末是水可再分散聚合物(RDP)。喷雾干燥粉末可包含上述乳液聚合物和流动助剂,所述流动助剂以所述喷雾干燥粉末的约1重量%至约30重量%,优选约4重量%至约20重量%的范围存在。举例来说,流动助剂可以是高岭土。如参照附图所述,优选的喷雾干燥粉末表现出低水平的ASR接枝。在一个实施方案中,特别优选的喷雾干燥粉末表现出高水平的PVOH接枝。

[0026] 目前描述的乳液聚合物和/或喷雾干燥粉末可用作水泥组合物的一部分,改善例如以下中的一种或多种:湿砂浆的特性,例如需水量、密度和/或可加工性;和/或固化产物的特性,例如粘合性、机械强度、拉伸和伸长率、裂纹桥接和/或吸水性/耐水性。在一个实施方案中,水泥组合物包含如本文所描述的乳液聚合物和/或喷雾干燥粉末和波特兰水泥。在一个实施方案中,水泥组合物包含如本文所描述的乳液聚合物和/或喷雾干燥粉末和三元水硬性粘结剂。在一个实施方案中,水泥组合物包含由乳液聚合物形成的喷雾干燥粉末,所述乳液聚合物包含:壳部分,所述壳部分包含碱溶性树脂(ASR),其中所述ASR由包括甲基丙烯酸甲酯(MMA)和甲基丙烯酸(MAA)的至少一种酸官能单体的聚合单元形成;核部分,所述核部分由至少一种疏水性烯键式不饱和单体的聚合单元形成,其中所述至少一种疏水性烯键式不饱和单体包括丙烯酸丁酯和苯乙烯的混合物,其中当所述壳部分和核部分组合时不存在交联剂;以及非离子水溶性聚合物,其中在所述壳部分和核部分组合之前将所述非离子水溶性聚合物添加到所述壳部分中;和波特兰水泥(例如,单独或作为三元水硬性粘结剂的一部分)。在一个实施方案中,水泥组合物的特征在于膜在正常条件下7天后,在水浸中另外7天后的拉伸和伸长率,或在室温(RT)下的裂纹桥接的一种或多种优异的机械性能。

[0027] 实施例

[0028] 实施例1

[0029] 在2L容器中构建多种单体乳液(ME#1),组成列于表1中:

[0030] 表1

[0031]

成分 (g)	实施例 1A	实施例 1B	实施例 1C (比较)	实施例 1D (比较)	实施例 1E (比较)
甲基丙烯酸甲酯 (MMA)	155.5	155.5	152.6	152.6	152.6
甲基丙烯酸烯丙酯 (ALMA)	0	0	2.96	2.96	2.96
甲基丙烯酸 (MAA)	39.4	39.4	39.4	39.4	39.4
SIPONATE™ DS-4 (22.5%) 乳化剂	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74
TEXANOL™ 酯醇聚 结剂	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4
3-巯基丙酸甲酯 (3- MMP)	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80
DI 水	246.5	246.5	246.5	246.5	246.5
总计	468.4	468.4	468.4	468.4	468.4

[0032] 表1的单体乳液是可用于形成核-壳聚合物的壳组分的组合物的实例。在实施例1A和1B中,MAA的质量% (与MAA+MMA相比) 为约20.2%。

[0033] 实施例2

[0034] 在4L容器中构建多种单体乳液 (ME#2), 组成列于表2中:

[0035] 表2

[0036]

成分 (g)	实施例 2A	实施例 2B	实施例 2C (比较)	实施例 2D (比较)	实施例 2E (比较)
丙烯酸丁酯 (BA)	1336.8	1336.8	1336.8	1336.8	1336.8
苯乙烯 (STY)	279.5	279.5	279.5	279.5	279.5
甲基丙烯酰胺	31.9	31.9	31.9	31.9	31.9

[0037]

(MAM)					
月桂基硫酸钠(SLS) 表面活性剂 (28%)	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9
聚乙烯醇(PVOH)4- 88 (15%)	0	0	0	314.0	0
正十二烷基硫醇 (nDDM)	1.48	1.48	1.48	1.48	1.48
DI 水	476.2	476.2	476.2	476.2	476.2
总计	2137.9	2137.9	2137.9	2451.8	2137.9

[0038] 表1的单体乳液是可用于形成核-壳聚合物的核组分的组合物的实例。

[0039] 实施例3

[0040] 聚合物A如下形成。在反应器 (配备/连接有机机械搅拌器、热电偶、冷凝器和用于进

料单体乳液和添加剂溶液的泵的5-L圆底烧瓶)中装入500g的去离子水并且加热至58°C。对于阶段1聚合,将ME#1(来自实施例1)的实施例1A与作为冲洗液的34g去离子水一起转移到反应器中。

[0041] 通过向反应器中装入0.022g的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和0.030g的EDTA的四钠盐于4.9g水中的溶液、3.83g叔丁基过氧化氢(tBHP)(70%活性物)于29.1g水中的溶液和3.03g的BRUGGOLITE™ E-28还原剂(购自Bruggemann Chemical U.S., Inc., Newtown Square, Pa)于100g水中的溶液来引发反应,它们各自分别快速添加(shot addition)。在接下来的10-15min内观察到20°C-25°C的放热。

[0042] 将0.61g的tBHP(70%活性物)于14.6g水中的溶液和0.75g的BRUGGOLITE™ E-28于30g水中的溶液装入反应器中并且保持反应15min。在保持后,向反应器中添加9.3g的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和20.2g NaOH溶液(50%活性物)于97.0g水中的浆液,并且将反应再保持10min。

[0043] 对于阶段2聚合,将240g ME#2(来自实施例2)的实施例2A转移到反应器中,随后快速添加3.04g过硫酸钠于24.3g水中的溶液和2.10g亚硫酸氢钠于24.3g水中的溶液。在接下来的6-12min内观察到10°C-15°C的放热。然后将ME#2(来自实施例2)的实施例2A的其余部分与4.75g过硫酸钠和0.137g叔戊基过氧化氢(85%活性物)于127.1g水中的溶液和6.83g亚硫酸氢钠于127.1g水中的溶液一起作为单独进料计量加入到反应器中。阶段2的进料时间为150min。温度控制在 $75 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

[0044] 当进料完成时,将反应物冷却至65°C。将0.011g的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和0.015g的EDTA的四钠盐于4.9g水中的溶液以快速添加方式装入反应器中。将2.51g的tBHP(70%活性物)于70.0g水中的溶液和2.18g的BRUGGOLITE™ FF6还原剂(购自Bruggemann Chemical U.S., Inc., Newtown Square, Pa)于70.0g水中的溶液在60min内计量加入到反应器中。

[0045] 在15min内计量加入314g聚乙烯醇(PVOH 4-88)(15重量%)溶液。最后向反应器中装入1.94g的KORDEK™ LX5000杀生物剂(购自DuPont, Wilmington, De)于4.9g水中的溶液。过滤胶乳以去除任何大的凝结物。基本特征:固体含量:44.1%, pH:7.5。

[0046] 实施例4

[0047] 聚合物B通过类似于实施例3的程序形成,不同的是实施例1B(来自实施例1)用于阶段1聚合,并且PVOH溶液在中和剂浆料添加后保持之后并且在装入ME#2(来自实施例2)种子的实施例2B之前添加。基本特征:固体:44.4%, pH:7.8。

[0048] 实施例5(比较)

[0049] 通过类似于实施例3的程序形成聚合物C。然而,ME#1的组成不同(使用比较实施例1C(来自实施例1))并且其含有交联剂ALMA。基本特征:固体:43.1%, pH:7.88。

[0050] 实施例6(比较)

[0051] 通过类似于实施例3的程序形成聚合物D。然而,ME#1的组成不同(使用比较实施例1D(来自实施例1))并且含有交联剂ALMA。此外,重新定位PVOH溶液以共混到阶段2单体乳液(ME#2(比较实例2D(来自实例2)))中并且在阶段2聚合期间逐渐计量加入到反应器中。基本特征:固体:44.0%, pH:7.39。

[0052] 实施例7(比较)

[0053] 通过类似于实施例4的程序形成聚合物E。然而,ME#1的组成不同(使用比较实施例1E(来自实施例1))并且含有交联剂ALMA。基本特征:固体:43.6%, pH:7.35。

[0054] 实施例8

[0055] 通过喷雾干燥将实施例3-7中制备的胶乳转化成水可再分散聚合物粉末。程序如下。将1050g胶乳(44重量%) (例如实施例3-7) 与分散于50g水中的4.6g的Ca(OH)₂的浆料以及另外的600g水共混。将pH升高至12-13,并且固体含量为约27.5重量%。然后将中和的乳液在配备有喷嘴(来自Spray Systems Company,Wheaton,IL的SU4)的Niro雾化器实验室喷雾干燥器(GEA Process Engineering Inc.,Columbia,MD)中进行喷雾干燥。入口温度为175°C-185°C,并且出口温度为62°C-66°C。进料速率为60-80g/min。高岭土(购自KaMinLLC,Macon,GA的KAMINTM HG-90)是流动助剂,并且目标是喷雾干燥粉末中的12重量%-14重量%。所得RDP的基本特征如下表3中所示:

[0056] 表3

特征	粉末 A	粉末 B	粉末 C (比较)	粉末 D (比较)	粉末 E (比较)
水分含量 (%)	1.97	1.97	1.50	1.64	1.71
灰含量 (%)	10.98	11.51	11.75	12.74	11.58
流动助剂 (%)	12.90	13.52	13.81	14.97	13.61
沉降 (mm) 1h	5	5	4	4	3
沉降 (mm) 24h	15	15	12	10	9

[0058] 通过毛细管区带电泳(CZE)研究接枝度。表4示出了小型胶乳前体的粒度和固有流动性,其可能受接枝度的影响:

[0059] 表4

	粉末 A	粉末 B	粉末 C (比较)	粉末 D (比较)	粉末 E (比较)
$\mu_{\text{small,ep, cm/min}}^*$	-8.6 ± 0.1	-7.7 ± 0.1	-8.7 ± 0.1	-7.8 ± 0.1	-7.6 ± 0.1

[0061] 表4中报告的值是三次测量的平均值。误差表示95%置信区间。

[0062] 附图是表征基本上类似于表3的RDP中的接枝度的图。对于碱溶性树脂(ASR)接枝,78.3MMA/1.5ALMA/20.2MAA作为壳组合物(例如,ME#1)表现出“高”,其中甲基丙烯酸烯丙酯(ALMA)是交联剂。举例来说,粉末C-E表现出高ASR接枝。不含化学交联剂的79.8MMA/20.2MAA作为壳组合物(例如,ME#1)表现出“低”ASR接枝。举例来说,粉末A和B表现出低ASR接枝。

[0063] 当PVOH在阶段2聚合之后共混(例如,冷共混物)(例如,粉末A和粉末C(比较))时,表现出低水平的PVOH接枝。

[0064] 当PVOH在阶段2单体乳液(ME#2)中共混并且在阶段2聚合期间逐渐进料(例如,粉末D(比较))时,表现出中间水平的PVOH接枝。

[0065] 当在阶段2聚合(例如,粉末B和粉末E(比较))之前将所有PVOH添加到釜中时,表现出高水平的PVOH接枝。

[0066] 实施例9

[0067] 使实施例8中产生的RDP经受干式混合制剂和应用测试。将RDP共混于三元水硬性粘结剂(普通波特兰水泥(OPC)+铝酸钙水泥+石膏,用于快速固化)干式混合制剂中,并且评估湿砂浆(需水量、密度、可加工性)和固化膜(拉伸和伸长率、裂缝桥接、吸水性)的性能。结果在表5中给出:

[0068] 表5

性能	粉末 A	粉末 B	粉末 C (比较)	粉末 D (比较)	粉末 E (比较)
砂浆制备 需水量	0.310	0.310	0.310	0.265	0.310
砂浆制备 砂浆 ρ (g/mL)	1.28	N.M.	1.32	1.20	1.24
7 天 NC 拉伸强度 (MPa)	1.10	1.50	1.43	1.20	1.87
7 天 NC 断裂伸长率 (%)	8.8 ± 0.8	15.7 ± 2.3	7.1 ± 1.0	4.8 ± 1.4	4.3 ± 1.7
7 天 NC/7 天水 拉伸强度 (MPa)	0.20	0.20	0.15	0.17	0.18
7 天 NC/7 天水 断裂伸长率 (%)	32.0 ± 2.8	12.0 ± 1.4	5.7 ± 0.5	5.9 ± 1.9	4.6 ± 0.7
室温下裂纹桥接 最大力 (N)	154	252	144	103	N.M.
室温下裂纹桥接 最大力下的变形 (mm)	0.30 ± 0.2	0.94 ± 0.05	0.31 ± 0.02	0.32 ± 0.14	N.M.

[0070] 包含粉末A和粉末B的水泥组合物在NC下固化7天和另外水浸7天后表现出优异的断裂伸长率结果。包含粉末B的水泥组合物还表现出在NC下固化7天后的断裂伸长率和在裂纹桥接的最大力下的变形的优异结果。

[0071] 参考实施例8和9,粉末E显示出最好的再分散性。在不受理论束缚的情况下,ASR和PVOH的接枝度都高,并且因此预期胶体稳定性是有利的。然而,粉末B对于膜在正常条件下7天后、在水浸中另外7天后的拉伸和伸长率以及当用于水泥组合物中时在RT下的裂纹桥接显示出最佳的总体机械性能。

[0072] 在不受理论束缚的情况下,当游离水含量低时,使固化早期吸附到水泥颗粒上的聚合物粒子最小化可导致固化后期更好的聚合物膜形成,这种更好的膜形成可导致更好的机械性能。接枝的PVOH可用作有助于使吸附到水泥上的聚合物粒子最小化的稳定剂。共价接枝的ASR将促进水泥颗粒和乳胶粒子的相互作用,而仅物理上吸附到聚合物粒子上的ASR可以从聚合物粒子解除吸附并且吸附到水泥上。然后吸附到水泥上的ASR将降低聚合物粒子与水泥之间的相互作用。因此,高PVOH接枝和低ASR接枝可以实现优异的结果(例如,粉末B)。

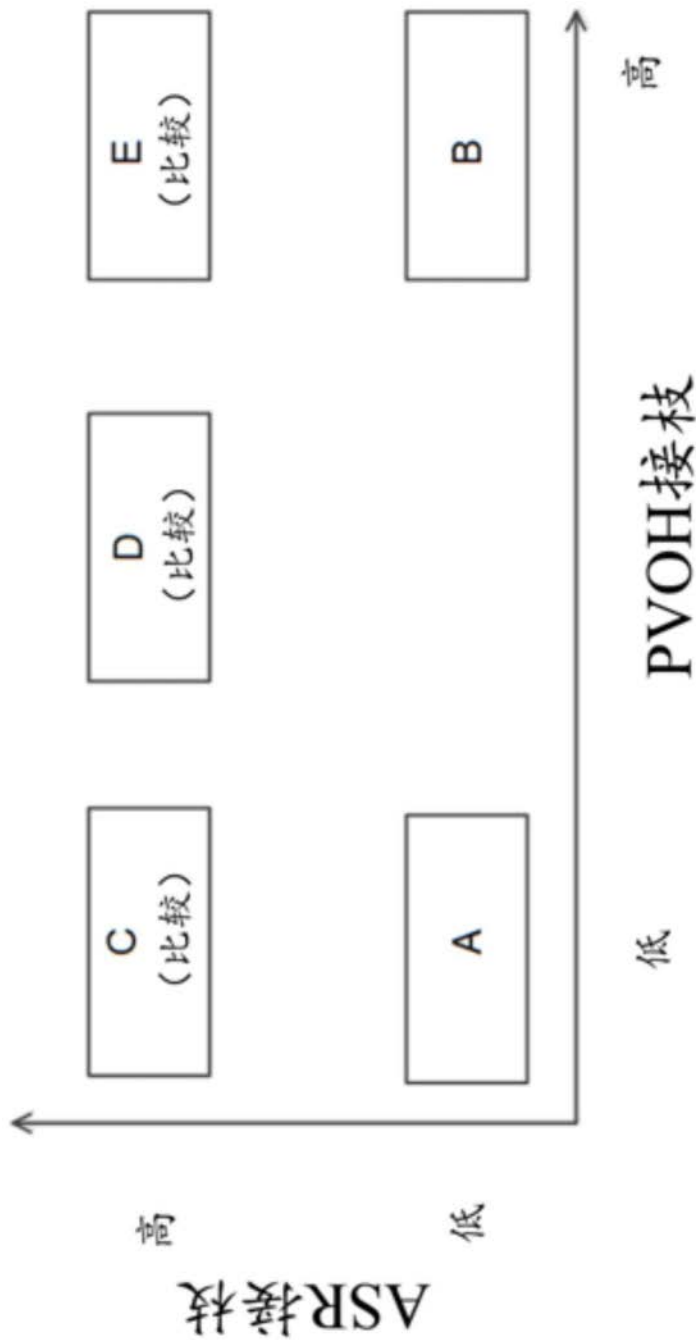


图1