



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105330193 B

(45)授权公告日 2017.12.26

(21)申请号 201510823415.3

C08F 222/06(2006.01)

(22)申请日 2015.11.24

C08F 220/14(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105330193 A

(43)申请公布日 2016.02.17

(73)专利权人 同济大学

地址 200092 上海市杨浦区四平路1239号

(72)发明人 张雄 何燕 顾明东 洪万领

(74)专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225

代理人 王小荣

(56)对比文件

CN 102491677 A, 2012.06.13,

CN 102491677 A, 2012.06.13,

CN 102391435 A, 2012.03.28,

CN 104261720 A, 2015.01.07,

CN 104987469 A, 2015.10.21,

CN 104448156 A, 2015.03.25,

审查员 周洋

(51)Int.Cl.

C04B 24/32(2006.01)

C08F 283/06(2006.01)

C08F 220/06(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

核电用超密实混凝土聚羧酸减水剂及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及核电用超密实混凝土聚羧酸减水剂及其制备方法,该减水剂每100份包括以下组分及重量份含量:分散型醚类聚羧酸减水剂50-55份,保坍型醚类聚羧酸减水剂20-25份,缓凝剂3-5份,消泡剂0.01-0.05份,保水剂1-3份,减缩剂1-2份,防腐剂0.1-0.3份,水为余量;制备时,将所述的组分按重量份混合均匀即可。与现有技术相比,本发明减水剂具有改善混凝土和易性,提高流动性,降低混凝土温峰值,降低混凝土收缩值,降低混凝土内部孔隙率,提高混凝土自密实性,改善混凝土耐久性等优点,制备方法简单,原料来源广,成本低,绿色环保,具有很好的应用前景。

1. 核电用超密实混凝土聚羧酸减水剂, 其特征在于, 该减水剂每100份包括以下组分及重量份含量: 分散型醚类聚羧酸减水剂50-55份, 保坍型醚类聚羧酸减水剂20-25份, 缓凝剂3-5份, 消泡剂0.01-0.05份, 保水剂1-3份, 减缩剂1-2份, 防腐剂0.1-0.3份, 水为余量;

所述的分散型醚类聚羧酸减水剂的制备方法具体包括以下步骤:

(1-1) 将聚醚大单体与氧化剂一起加入到水中, 充分搅拌溶解, 制得混合溶液;

(1-2) 按不饱和单体I与聚醚大单体的质量比为12-12.3:100, 将不饱和单体I与水混合制得溶液A1料;

(1-3) 将还原剂、链转移剂与水混合制得溶液B1料;

(1-4) 将溶液A1料、溶液B1料匀速滴加至混合溶液中, 溶液A1料的滴加速度为27-50g/小时, 溶液B1料的滴加速度为25-35g/小时, 控制溶液B1料在溶液A1料滴加完后半小时滴加完成;

(1-5) 待溶液A1料、溶液B1料滴加完后, 继续搅拌反应10-30分钟, 再加入碱溶液中和至pH为7, 即制得所述的分散型醚类聚羧酸减水剂;

所述的保坍型醚类聚羧酸减水剂的制备方法具体包括以下步骤:

(2-1) 将聚醚大单体与氧化剂一起加入到水中, 充分搅拌溶解, 制得混合溶液;

(2-2) 按不饱和单体II与聚醚大单体的质量比为12-12.3:100, 将不饱和单体II与水混合制得溶液A2料;

(2-3) 将还原剂、链转移剂与水混合制得溶液B2料;

(2-4) 将溶液A2料、溶液B2料匀速滴加至混合溶液中, 溶液A2料的滴加速度为27-50g/小时, 溶液B2料的滴加速度为25-35g/小时, 控制溶液B2料在溶液A2料滴加完后半小时滴加完成;

(2-5) 待溶液A2料、溶液B2料滴加完后, 继续搅拌反应10-30分钟, 再加入碱溶液中和至pH为6, 即制得所述的保坍型醚类聚羧酸减水剂;

所述的不饱和单体I为甲基丙烯磺酸钠, 所述的不饱和单体II为甲基丙烯酸甲酯;

所述的氧化剂为过硫酸铵, 所述的还原剂为L-抗坏血酸, 所述的链转移剂为巯基丙酸。

2. 根据权利要求1所述的核电用超密实混凝土聚羧酸减水剂, 其特征在于, 所述的不饱和单体I与不饱和单体II的质量比为1-2:1。

3. 根据权利要求1所述的核电用超密实混凝土聚羧酸减水剂, 其特征在于, 所述的聚醚大单体为相对分子量为2000-3000的甲基烯丙基聚氧乙烯醚。

4. 根据权利要求1所述的核电用超密实混凝土聚羧酸减水剂, 其特征在于, 所述的氧化剂的加入量为总单体质量的1.5-2%, 所述的还原剂的加入量为总单体质量的0.1-0.5%, 所述的链转移剂的加入量为总单体质量的0.3-0.6%。

5. 根据权利要求1所述的核电用超密实混凝土聚羧酸减水剂, 其特征在于, 所述的分散型醚类聚羧酸减水剂为改性烯丙基聚氧乙烯醚或改性聚乙二醇单甲醚中的一种, 所述的保坍型醚类聚羧酸减水剂为改性烯丙基聚氧乙烯醚或改性聚乙二醇单甲醚中的一种。

6. 根据权利要求1所述的核电用超密实混凝土聚羧酸减水剂, 其特征在于, 所述的缓凝剂为葡萄糖酸钠、六偏磷酸钠或蔗糖中的一种, 所述的消泡剂为聚醚类消泡剂或聚醚改性有机硅消泡剂中的一种, 所述的保水剂为三聚磷酸钠或羟丙基甲基纤维素中的一种, 所述的减缩剂为三乙醇胺或三异丙醇胺中的一种, 所述的防腐剂为对羟基苯甲酸甲酯或亚硝酸

钠中的一种。

7. 如权利要求1所述的核电用超密实混凝土聚羧酸减水剂的制备方法,其特征在于,该方法是将所述的组分按重量份混合均匀即可。

核电用超密实混凝土聚羧酸减水剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于减水剂技术领域,涉及减水剂及其制备方法,尤其是涉及核电用超密实混凝土聚羧酸减水剂及其制备方法。

背景技术

[0002] AP1000核岛筏基底板为反应堆底板和辅助厂房底板联成一体钢筋砼筏基,基础厚1.83m,平面形状为多边形,基础长为78.03m,最宽处为49.1m,最窄处仅为27.7m。整个底板混凝土浇筑将实施一次性浇筑。为典型的变截面大体积混凝土结构。对使用的外加剂性能要求极高,例如:混凝土和易性好,一小时坍落度损失在40mm以内,含气量损失在2%以内。

[0003] 聚羧酸减水剂因其独特的分子结构特征,能够在水泥浆体中产生空间位阻斥力作用,对新拌混凝土的分散性更强,掺量更低,混凝土坍落度经时损失更小,所配制的混凝土强度增长幅度大且混凝土体积稳定性好。与以往的减水剂相比,聚羧酸减水剂一改以往的逐步聚合为连锁聚合,这种聚合反应没有小分子产生,基本不产生三废,同时反应较快,容易满足供应需求。但烯烃的自由基聚合需要引发,通常所采用的引发剂,引发温度往往高于室温,所以需要将原料加热至一定温度才能引发聚合反应。然而,自由基聚合反应是放热反应,所以反应过程中不易控制温度。

[0004] 随着不可再生能源的不断消耗,地球将会面临能源枯竭,此外,通过燃煤等提供加热能量还会造成严重的环境污染。因而,如何在大规模工业化生产中减少聚羧酸系减水剂合成中的能源消耗,使工艺流程更加简便快捷,成为聚羧酸生产面临的一个重要问题。

[0005] 授权公告号为CN 102491677 B的中国发明专利公布了一种核电混凝土外加剂及其制备方法,该外加剂由以下的原材料按质量百分比制成:聚羧酸减水剂30%-80%;聚羧酸保坍剂10%-30%;缓凝剂1%-15%;保水剂0-0.5%;引气剂0.1%-2%;减缩剂1%-20%;防腐剂0-0.5%;消泡剂0.05%-0.5%;水余量。其中,所述的酯型聚羧酸减水剂为丙烯酸聚乙二醇酯或甲基丙烯酸聚乙二醇酯、丙烯酸或甲基丙烯酸、甲基丙烯磺酸三物的共聚物,所述的醚型聚羧酸保坍剂为丙烯基醇聚氧乙烯醚或异戊烯醇聚氧乙烯醚与单(双)不饱和羧酸的共聚物;所述的缓凝剂选自葡萄糖酸钠、蔗糖、柠檬酸及盐、六偏磷酸钠和磷酸盐中的一种或多种混合;所述的保水剂为生物胶或纤维素醚化物;所述的引气剂选自皂角、改性松香热聚物、脂肪醇聚氧乙烯醚和烷基硫酸盐中的一种或多种混合;所述的减缩剂为醇类减缩剂选自甲基二乙醇胺、乙基二乙醇胺、三乙醇胺和二乙醇胺中的一种或多种混合。上述专利公布的技术方案所包含的各类组份复杂,各类物质不仅会对聚羧酸减水剂的吸附-分散性以及分散保持性造成影响,而且还会对混凝土的力学性能以及耐久性等造成不良影响,因此有待进一步改进。

发明内容

[0006] 本发明的目的就是为了克服上述现有技术存在的缺陷而提供一种和易性好,流动

性好,引起量小,随着龄期增长,所拌制的混凝土具有收缩率小,气孔率低,密实性超高的核电用超密实混凝土聚羧酸减水剂及其制备方法。

[0007] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0008] 核电用超密实混凝土聚羧酸减水剂,该减水剂每100份包括以下组分及重量份含量:分散型醚类聚羧酸减水剂50-55份,保坍型醚类聚羧酸减水剂20-25份,缓凝剂3-5份,消泡剂0.01-0.05份,保水剂1-3份,减缩剂1-2份,防腐剂0.1-0.3份,水为余量。

[0009] 所述的分散型醚类聚羧酸减水剂的制备方法具体包括以下步骤:

[0010] (1-1) 将聚醚大单体与氧化剂一起加入到水中,充分搅拌溶解,制得混合溶液;

[0011] (1-2) 按不饱和单体I与聚醚大单体的质量比为12-12.3:100,将不饱和单体I与水混合制得溶液A1料;

[0012] (1-3) 将还原剂、链转移剂与水混合制得溶液B1料;

[0013] (1-4) 将溶液A1料、溶液B1料匀速滴加至混合溶液中,溶液A1料的滴加速度为27-50g/小时,溶液B1料的滴加速度为25-35g/小时,为了最大限度提高反应物的聚合比率,控制溶液B1料在溶液A1料滴加完后半小时滴加完成;

[0014] (1-5) 待溶液A1料、溶液B1料滴加完后,继续搅拌反应10-30分钟,再加入碱溶液中和至pH为6.5-7,即制得所述的分散型醚类聚羧酸减水剂;

[0015] 所述的保坍型醚类聚羧酸减水剂的制备方法具体包括以下步骤:

[0016] (2-1) 将聚醚大单体与氧化剂一起加入到水中,充分搅拌溶解,制得混合溶液;

[0017] (2-2) 按不饱和单体II与聚醚大单体的质量比为12-12.3:100,将不饱和单体II与水混合制得溶液A2料;

[0018] (2-3) 将还原剂、链转移剂与水混合制得溶液B2料;

[0019] (2-4) 将溶液A2料、溶液B2料匀速滴加至混合溶液中,溶液A2料的滴加速度为27-50g/小时,溶液B2料的滴加速度为25-35g/小时,控制溶液B2料在溶液A2料滴加完后半小时滴加完成;

[0020] (2-5) 待溶液A2料、溶液B2料滴加完后,继续搅拌反应10-30分钟,再加入碱溶液中和至pH为6-6.5,即制得所述的保坍型醚类聚羧酸减水剂。

[0021] 所述的不饱和单体I包括丙烯酸、马来酸酐或甲基丙烯磺酸钠中的一种或多种,所述的不饱和单体II包括丙烯酸、马来酸酐或甲基丙烯酸甲酯中的一种或多种。

[0022] 所述的不饱和单体I与不饱和单体II的质量比为1-2:1。

[0023] 所述的聚醚大单体为相对分子量为2000-3000的甲基烯丙基聚氧乙烯醚(简称TPEG)。

[0024] 所述的氧化剂为过硫酸铵、双氧水或过硫酸钾中的一种或两种,所述的还原剂为L-抗坏血酸,所述的链转移剂为巯基丙酸或巯基乙酸中的一种。

[0025] 所述的双氧水优选纯度为35%的双氧水。

[0026] 所述的氧化剂的加入量为总单体质量的1.5-2%,所述的还原剂的加入量为总单体质量的0.1-0.5%,所述的链转移剂的加入量为总单体质量的0.3-0.6%。

[0027] 所述的分散型醚类聚羧酸减水剂为改性烯丙基聚氧乙烯醚或改性聚乙二醇单甲醚中的一种,所述的保坍型醚类聚羧酸减水剂为改性烯丙基聚氧乙烯醚或改性聚乙二醇单甲醚中的一种。

[0028] 所述的改性烯丙基聚氧乙烯醚为TPEG型聚醚大单体,不饱和双键值 $>0.37\text{mmol/g}$,羟值为 $21\sim 26\text{mg KOH/g}$,酸值 $<0.5\text{mg KOH/g}$,分子量为 $2160\sim 2640$;所述的改性聚乙二醇单甲醚为MPEG-2200型大单体,羟值为 $25.5\sim 31$,分子量为 $2060\sim 2440$;pH值 $5.0\sim 7.0$ 。

[0029] 所述的缓凝剂为葡萄糖酸钠、六偏磷酸钠或蔗糖中的一种,所述的消泡剂为聚醚类消泡剂或聚醚改性有机硅消泡剂中的一种,所述的保水剂为三聚磷酸钠或羟丙基甲基纤维素中的一种,所述的减缩剂为三乙醇胺或三异丙醇胺中的一种,所述的防腐剂为对羟基苯甲酸甲酯或亚硝酸钠中的一种。

[0030] 核电用超密实混凝土聚羧酸减水剂的制备方法,该方法是将所述的组分按重量份,在常温环境下混合,并搅拌均匀即可。

[0031] 本发明中,所述的分散型醚类聚羧酸减水剂在混凝土新拌初期即可快速吸附于胶凝材料颗粒表面,起到较强的吸附-分散作用,保证新拌混凝土的初始流动性;所述的保坍型醚类聚羧酸减水剂在不断水化的混凝土浆体中,具有缓释效应,逐步吸附于胶凝材料颗粒表面,补偿被水化产物覆盖的聚羧酸减水剂,从而起到持久维持新拌混凝土浆体工作性的效果。通过配伍缓凝剂、消泡剂以及保水剂等,可以协同优化混凝土浆体中气泡(孔)结构以及提高胶凝材料水化程度,提高混凝土密实性。

[0032] 本发明减水剂可用于核电AP1000机组的核岛、常规岛等各部位、各标号混凝土、特别适用于AP1000机组核岛筏基部位,此部位混凝土体积大,混凝土量多,一次性浇筑,所使用的浇筑时间长。

[0033] 与现有技术相比,本发明具有以下特点:

[0034] 1) 本发明中所采用的分散型醚类聚羧酸减水剂以及保坍型醚类聚羧酸减水剂均采用常温合成工艺,避免加热加压等工艺,极大程度减少能耗,降低了设备投资成本以及能源消耗成本;

[0035] 2) 制得的减水剂具有改善混凝土和易性,提高流动性,降低混凝土温峰值,降低混凝土收缩值,降低混凝土内部孔隙率,提高混凝土自密实性,改善混凝土耐久性等优点,能够满足核电工程应用需求;

[0036] 3) 制得的减水剂在使用时,随着龄期增长,所拌制的混凝土具有收缩率小,气孔率低,密实性超高等优点;

[0037] 4) 制备方法简单,相关组分的合成工艺在常温条件下就可完成,无需加热,原料来源广,成本低,绿色环保,具有很好的应用前景。

具体实施方式

[0038] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。

[0039] 实施例1:

[0040] 一种核电超密实混凝土聚羧酸减水剂,每100份包括以下组分及重量份含量:

[0041] 分散型醚类聚羧酸减水剂:50份

[0042] 保坍型醚类聚羧酸减水剂:20份

[0043] 葡萄糖酸钠:5份

[0044] 聚醚改性有机硅消泡剂:0.05份

[0045] 羟丙基甲基纤维素:2份

[0046] 三乙醇胺:1份

[0047] 亚硝酸钠:0.3份

[0048] 水:余量

[0049] 其中,分散型醚类聚羧酸减水剂采用下述方法制备而成:

[0050] 常温下向装有搅拌装置的反应器中加入TPEG大单体180g,水180g,开启搅拌装置,搅拌至TPEG大单体完全溶解。向反应体系加入过硫酸铵2.5g、双氧水(纯度为35%)1g,丙烯酸3.3g,继续搅拌使反应体系充分混合均匀。将25g丙烯酸、与18g水配制成均匀溶液A1料,将1g巯基丙酸、1gL-抗坏血酸与50g水配制成溶液B1料。通过阀门控制装置,将溶液A1料和溶液B1料逐步匀速滴加至反应体系,其中,溶液A1料滴加时间为1小时,溶液B1料滴加时间为1.5小时。待溶液A1料、溶液B1料完全滴加完成后,继续搅拌反应体系10分钟左右,最终利用25%浓度的氢氧化钠溶液将反应溶液中和成pH为7。

[0051] 保坍型醚类聚羧酸减水剂采用下述方法制备而成:

[0052] 常温下向装有搅拌装置的反应器中加入TPEG大单体180g,水180g,开启搅拌装置,搅拌至TPEG大单体完全溶解。向反应体系加入过硫酸铵2.5g、双氧水(纯度为35%)1g,丙烯酸3.3g,继续搅拌使反应体系充分混合均匀。将10g丙烯酸、3g甲基丙烯酸甲酯与18g水配制成均匀溶液A2料,将1g巯基丙酸、1gL-抗坏血酸与50g水配制成溶液B2料。通过阀门控制装置,将溶液A2料和溶液B2料逐步匀速滴加至反应体系,其中,溶液A2料滴加时间为1小时,溶液B2料滴加时间为1.5小时。待溶液A2料、溶液B2料完全滴加完成后,继续搅拌反应体系10分钟左右,最终利用25%浓度的氢氧化钠溶液将反应溶液中和成pH为6。

[0053] 实施例2:

[0054] 一种核电超密实混凝土聚羧酸减水剂,每100份包括以下组分及重量份含量:

[0055] 分散型醚类聚羧酸减水剂:52份

[0056] 保坍型醚类聚羧酸减水剂:25份

[0057] 葡萄糖酸钠:3份

[0058] 聚醚消泡剂:0.01份

[0059] 三聚磷酸钠:3份

[0060] 三异丙醇胺:1.5份

[0061] 亚硝酸钠:0.2份

[0062] 水:余量

[0063] 其中,分散型醚类聚羧酸减水剂采用下述方法制备而成:

[0064] 常温下向装有搅拌装置的反应器中加入TPEG大单体180g,水230g,开启搅拌装置,搅拌至TPEG大单体完全溶解。向反应体系加入双氧水(纯度为35%)4g,马来酸酐2.3g,继续对反应体系充分搅拌。将18g马来酸酐、5g甲基丙烯磺酸钠与18g水配制成均匀溶液A1料,将1g巯基丙酸、0.5gL-抗坏血酸与50g水配制成溶液B1料。通过蠕动泵装置,将溶液A1料和溶液B1料逐步匀速滴加至反应体系,其中,溶液A1料滴加时间为1.5小时,溶液B1料滴加时间为2小时。待溶液A1料、溶液B1料完全滴加完成后,继续搅拌反应体系20分钟左右,最终利用25%浓度的氢氧化钠溶液将反应溶液中和成pH为7。

[0065] 保坍型醚类聚羧酸减水剂采用下述方法制备而成:

[0066] 常温下向装有搅拌装置的反应器中加入TPEG大单体180g,水230g,开启搅拌装置,

搅拌至TPEG大单体完全溶解。向反应体系加入双氧水(纯度为35%) 4g,马来酸酐2.3g,继续对反应体系充分搅拌。将9g马来酸酐、7g甲基丙烯酸甲酯与18g水配制成均匀溶液A2料,将1g巯基丙酸、0.5gL-抗坏血酸与50g水配制成溶液B2料。通过蠕动泵装置,将溶液A2料和溶液B2料逐步匀速滴加至反应体系,其中,溶液A2料滴加时间为1.5小时,溶液B2料滴加时间为2小时。待溶液A2料、溶液B2料完全滴加完成后,继续搅拌反应体系20分钟左右,最终利用25%浓度的氢氧化钠溶液将反应溶液中和成pH为6。

[0067] 实施例3:

[0068] 一种核电超密实混凝土聚羧酸减水剂,每100份包括以下组分及重量份含量:

[0069] 分散型醚类聚羧酸减水剂:55份

[0070] 保坍型醚类聚羧酸减水剂:20份

[0071] 蔗糖:5份

[0072] 聚醚消泡剂:0.05份

[0073] 羟丙基甲基纤维素:1份

[0074] 三异丙醇胺:1份

[0075] 羟基苯甲酸甲酯:0.2份

[0076] 水:余量

[0077] 其中,分散型醚类聚羧酸减水剂采用下述方法制备而成:

[0078] 常温下向装有搅拌装置的反应器中加入TPEG大单体180g,水200g,开启搅拌装置,搅拌至TPEG大单体完全溶解。向反应体系加入过硫酸钾2g、双氧水(纯度为35%) 1g,马来酸酐2.5g,继续对反应体系充分搅拌。将28g马来酸酐、3g甲基丙烯磺酸钠与18g水配制成均匀溶液A1料,将1g巯基丙酸、0.2gL-抗坏血酸与50g水配制成溶液B1料。通过蠕动泵装置,将溶液A1料和溶液B1料逐步匀速滴加至反应体系,其中,溶液A1料滴加时间为1小时,溶液B1料滴加时间为1.5小时。待溶液A1料、溶液B1料完全滴加完成后,继续搅拌反应体系半小时左右,最终利用25%浓度的氢氧化钠溶液将反应溶液中和成pH为6.5。

[0079] 保坍型醚类聚羧酸减水剂采用下述方法制备而成:

[0080] 常温下向装有搅拌装置的反应器中加入TPEG大单体180g,水200g,开启搅拌装置,搅拌至TPEG大单体完全溶解。向反应体系加入过硫酸钾2g、双氧水(纯度为35%) 1g,马来酸酐2.5g,继续对反应体系充分搅拌。将10g马来酸酐、20g甲基丙烯酸甲酯与18g水配制成均匀溶液A2料,将1g巯基丙酸、0.2gL-抗坏血酸与50g水配制成溶液B2料。通过蠕动泵装置,将溶液A2料和溶液B2料逐步匀速滴加至反应体系,其中,溶液A2料滴加时间为1小时,溶液B2料滴加时间为1.5小时。待溶液A2料、溶液B2料完全滴加完成后,继续搅拌反应体系半小时左右,最终利用25%浓度的氢氧化钠溶液将反应溶液中和成pH为6。

[0081] 对C30泵送混凝土,掺加以上各实施例聚羧酸减水剂的混凝土的各项性能见表2,表1为混凝土配合比。

[0082] 表1 混凝土配合比

[0083]

水泥	粉煤灰	水	砂	大石	小石	胶材总量	W/C	砂率
307	45	172	789	413	619	352	0.49	43%

[0084] 表2 实施混凝土性能数据

[0085]

实施例	减水剂掺量	坍落度/扩展度(mm)		容重(kg/m ³)		含气量		强度/MPa	
		0h	1h	0h	1h	0h	1h	7d 强度	28d 强度
1	0.30%	185/346	180/340	2355	2376	3.5%	2.7%	28.65	36.15
2	0.40%	215/465	185/367	2345	2352	4.2%	3.3%	29.12	38.70
3	0.50%	245/570	225/489	2334	2355	4.4%	3.0%	29.54	37.78

[0086] 实施例4:

[0087] 本实施例核电用超密实混凝土聚羧酸减水剂,该减水剂每100份包括以下组分及重量份含量:分散型醚类聚羧酸减水剂54份,保坍型醚类聚羧酸减水剂21份,缓凝剂4份,消泡剂0.04份,保水剂2份,减缩剂2份,防腐剂0.1份,水为余量。

[0088] 其中,分散型醚类聚羧酸减水剂的制备方法具体包括以下步骤:

[0089] (1-1) 将聚醚大单体与氧化剂一起加入到水中,充分搅拌溶解,制得混合溶液;

[0090] (1-2) 按不饱和单体I与聚醚大单体的质量比为12:100,将不饱和单体I与水混合制得溶液A1料;

[0091] (1-3) 将还原剂、链转移剂与水混合制得溶液B1料;

[0092] (1-4) 将溶液A1料、溶液B1料匀速滴加至混合溶液中,溶液A1料的滴加速度为50g/小时,溶液B1料的滴加速度为35g/小时,控制溶液B1料在溶液A1料滴加完后半小时滴加完成;

[0093] (1-5) 待溶液A1料、溶液B1料滴加完后,继续搅拌反应30分钟,再加入碱溶液中和至pH为6.5,即制得分散型醚类聚羧酸减水剂。

[0094] 保坍型醚类聚羧酸减水剂的制备方法具体包括以下步骤:

[0095] (2-1) 将聚醚大单体与氧化剂一起加入到水中,充分搅拌溶解,制得混合溶液;

[0096] (2-2) 按不饱和单体II与聚醚大单体的质量比为12.3:100,将不饱和单体II与水混合制得溶液A2料;

[0097] (2-3) 将还原剂、链转移剂与水混合制得溶液B2料;

[0098] (2-4) 将溶液A2料、溶液B2料匀速滴加至混合溶液中,溶液A2料的滴加速度为45g/小时,溶液B2料的滴加速度为32g/小时,控制溶液B2料在溶液A2料滴加完后半小时滴加完成;

[0099] (2-5) 待溶液A2料、溶液B2料滴加完后,继续搅拌反应10分钟,再加入碱溶液中和至pH为6,即制得保坍型醚类聚羧酸减水剂。

[0100] 不饱和单体I由丙烯酸、马来酸酐及甲基丙烯磺酸钠按质量比为1:1:2混合而成,不饱和单体II为丙烯酸。

[0101] 不饱和单体I与不饱和单体II的质量比为1.5:1。

[0102] 聚醚大单体为相对分子量为3000的甲基烯丙基聚氧乙烯醚。

[0103] 氧化剂由过硫酸铵与双氧水按质量比为1:1混合而成,还原剂为L-抗坏血酸,链转移剂为巯基乙酸。

[0104] 需要说明的是,氧化剂的加入量为总单体质量的2%,还原剂的加入量为总单体质量的0.5%,链转移剂的加入量为总单体质量的0.6%。

[0105] 缓凝剂为六偏磷酸钠,消泡剂为聚醚改性有机硅消泡剂,保水剂为三聚磷酸钠,减

缩剂为三异丙醇胺,防腐剂为对羟基苯甲酸甲酯。

[0106] 本实施例减水剂的制备方法为:将所述的组分按重量份混合均匀即可。

[0107] 实施例5:

[0108] 本实施例核电用超密实混凝土聚羧酸减水剂,该减水剂每100份包括以下组分及重量份含量:分散型醚类聚羧酸减水剂53份,保坍型醚类聚羧酸减水剂23份,缓凝剂3份,消泡剂0.03份,保水剂3份,减缩剂1.5份,防腐剂0.2份,水为余量。

[0109] 其中,分散型醚类聚羧酸减水剂的制备方法具体包括以下步骤:

[0110] (1-1) 将聚醚大单体与氧化剂一起加入到水中,充分搅拌溶解,制得混合溶液;

[0111] (1-2) 按不饱和单体I与聚醚大单体的质量比为12.3:100,将不饱和单体I与水混合制得溶液A1料;

[0112] (1-3) 将还原剂、链转移剂与水混合制得溶液B1料;

[0113] (1-4) 将溶液A1料、溶液B1料匀速滴加至混合溶液中,溶液A1料的滴加速度为27g/小时,溶液B1料的滴加速度为25g/小时,控制溶液B1料在溶液A1料滴加完后半小时滴加完成;

[0114] (1-5) 待溶液A1料、溶液B1料滴加完后,继续搅拌反应10分钟,再加入碱溶液中和至pH为7,即制得分散型醚类聚羧酸减水剂。

[0115] 保坍型醚类聚羧酸减水剂的制备方法具体包括以下步骤:

[0116] (2-1) 将聚醚大单体与氧化剂一起加入到水中,充分搅拌溶解,制得混合溶液;

[0117] (2-2) 按不饱和单体II与聚醚大单体的质量比为12:100,将不饱和单体II与水混合制得溶液A2料;

[0118] (2-3) 将还原剂、链转移剂与水混合制得溶液B2料;

[0119] (2-4) 将溶液A2料、溶液B2料匀速滴加至混合溶液中,溶液A2料的滴加速度为27g/小时,溶液B2料的滴加速度为25g/小时,控制溶液B2料在溶液A2料滴加完后半小时滴加完成;

[0120] (2-5) 待溶液A2料、溶液B2料滴加完后,继续搅拌反应15分钟,再加入碱溶液中和至pH为6.5,即制得保坍型醚类聚羧酸减水剂。

[0121] 不饱和单体I由丙烯酸与甲基丙烯磺酸钠按质量比为18:5混合而成,不饱和单体II为马来酸酐与甲基丙烯酸甲酯按质量比为9:7混合而成。

[0122] 不饱和单体I与不饱和单体II的质量比为2:1。

[0123] 聚醚大单体为相对分子量为2000的甲基烯丙基聚氧乙烯醚。

[0124] 氧化剂由过硫酸钾与双氧水按质量比为2:1混合而成,还原剂为L-抗坏血酸,链转移剂为巯基丙酸。

[0125] 需要说明的是,氧化剂的加入量为总单体质量的1.5%,还原剂的加入量为总单体质量的0.1%,链转移剂的加入量为总单体质量的0.3%。

[0126] 缓凝剂为蔗糖,消泡剂为聚醚类消泡剂,保水剂为羟丙基甲基纤维素,减缩剂为三乙醇胺,防腐剂为亚硝酸钠。

[0127] 本实施例减水剂的制备方法为:将所述的组分按重量份混合均匀即可。

[0128] 实施例6:

[0129] 本实施例核电用超密实混凝土聚羧酸减水剂,该减水剂每100份包括以下组分及

重量份含量:分散型醚类聚羧酸减水剂51份,保坍型醚类聚羧酸减水剂22份,缓凝剂4.5份,消泡剂0.02份,保水剂1.8份,减缩剂1.2份,防腐剂0.3份,水为余量。

[0130] 其中,分散型醚类聚羧酸减水剂的制备方法具体包括以下步骤:

[0131] (1-1) 将聚醚大单体与氧化剂一起加入到水中,充分搅拌溶解,制得混合溶液;

[0132] (1-2) 按不饱和单体I与聚醚大单体的质量比为12.1:100,将不饱和单体I与水混合制得溶液A1料;

[0133] (1-3) 将还原剂、链转移剂与水混合制得溶液B1料;

[0134] (1-4) 将溶液A1料、溶液B1料匀速滴加至混合溶液中,溶液A1料的滴加速度为50g/小时,溶液B1料的滴加速度为35g/小时,控制溶液B1料在溶液A1料滴加完后半小时滴加完成;

[0135] (1-5) 待溶液A1料、溶液B1料滴加完后,继续搅拌反应25分钟,再加入碱溶液中和至pH为6.5,即制得分散型醚类聚羧酸减水剂。

[0136] 保坍型醚类聚羧酸减水剂的制备方法具体包括以下步骤:

[0137] (2-1) 将聚醚大单体与氧化剂一起加入到水中,充分搅拌溶解,制得混合溶液;

[0138] (2-2) 按不饱和单体II与聚醚大单体的质量比为12.2:100,将不饱和单体II与水混合制得溶液A2料;

[0139] (2-3) 将还原剂、链转移剂与水混合制得溶液B2料;

[0140] (2-4) 将溶液A2料、溶液B2料匀速滴加至混合溶液中,溶液A2料的滴加速度为42g/小时,溶液B2料的滴加速度为28g/小时,控制溶液B2料在溶液A2料滴加完后半小时滴加完成;

[0141] (2-5) 待溶液A2料、溶液B2料滴加完后,继续搅拌反应30分钟,再加入碱溶液中和至pH为6,即制得保坍型醚类聚羧酸减水剂。

[0142] 不饱和单体I由马来酸酐与甲基丙烯磺酸钠按质量比为28:3混合而成,不饱和单体II由马来酸酐与甲基丙烯酸甲酯按质量比为1:2混合而成。

[0143] 不饱和单体I与不饱和单体II的质量比为1:1。

[0144] 聚醚大单体为相对分子量为2800的甲基烯丙基聚氧乙烯醚。

[0145] 氧化剂为双氧水,还原剂为L-抗坏血酸,链转移剂为巯基丙酸。

[0146] 需要说明的是,氧化剂的加入量为总单体质量的1.8%,还原剂的加入量为总单体质量的0.3%,链转移剂的加入量为总单体质量的0.5%。

[0147] 缓凝剂为葡萄糖酸钠,消泡剂为聚醚类消泡剂,保水剂为羟丙基甲基纤维素,减缩剂为三乙醇胺,防腐剂为亚硝酸钠。

[0148] 本实施例减水剂的制备方法为:将所述的组分按重量份混合均匀即可。

[0149] 实施例7:

[0150] 核电用超密实混凝土聚羧酸减水剂,该减水剂每100份包括以下组分及重量份含量:分散型醚类聚羧酸减水剂54份,保坍型醚类聚羧酸减水剂24份,缓凝剂4份,消泡剂0.05份,保水剂1份,减缩剂2份,防腐剂0.3份,水为余量。

[0151] 其中,分散型醚类聚羧酸减水剂为改性烯丙基聚氧乙烯醚,保坍型醚类聚羧酸减水剂为改性聚乙二醇单甲醚,缓凝剂为六偏磷酸钠,消泡剂为聚醚改性有机硅消泡剂,保水剂为三聚磷酸钠,减缩剂为三异丙醇胺,防腐剂为对羟基苯甲酸甲酯。

[0152] 本实施例减水剂的制备方法为:将所述的组分按重量份混合均匀即可。

[0153] 实施例8:

[0154] 核电用超密实混凝土聚羧酸减水剂,该减水剂每100份包括以下组分及重量份含量:分散型醚类聚羧酸减水剂52份,保坍型醚类聚羧酸减水剂21份,缓凝剂4.8份,消泡剂0.05份,保水剂1.2份,减缩剂1.5份,防腐剂0.3份,水为余量。

[0155] 其中,分散型醚类聚羧酸减水剂为改性聚乙二醇单甲醚,保坍型醚类聚羧酸减水剂为改性烯丙基聚氧乙烯醚,缓凝剂为六偏磷酸钠,消泡剂为聚醚改性有机硅消泡剂,保水剂为三聚磷酸钠,减缩剂为三异丙醇胺,防腐剂为对羟基苯甲酸甲酯。

[0156] 本实施例减水剂的制备方法为:将所述的组分按重量份混合均匀即可。