



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 111793165 B

(45) 授权公告日 2022. 06. 28

(21) 申请号 202010567031.0

(22) 申请日 2020.06.19

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111793165 A

(43) 申请公布日 2020.10.20

(73) 专利权人 中铁大桥局集团第四工程有限公
司

地址 210031 江苏省南京市浦口区迎江路
40号中铁大桥局集团第四工程有限公
司

专利权人 武汉武工科建工程技术有限公司

(72) 发明人 李勇 陈伟宏 张爱民 陶建山
李进辉 侯东帅 丁庆军 陈剑波
张前明 徐凯 孙向友 苏世超
许鑫 蔡文达

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限
公司 42102

专利代理师 唐万荣 李欣荣

(51) Int. Cl.

C08F 220/56 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

C08F 228/02 (2006.01)

C04B 28/00 (2006.01)

C04B 24/16 (2006.01)

C04B 111/24 (2006.01)

C04B 103/61 (2006.01)

(56) 对比文件

US 5362829 A,1994.11.08

US 2008027177 A1,2008.01.31

CN 105754045 A,2016.07.13

US 2012077718 A1,2012.03.29

何德灵等.一种交联共聚型混凝土和易性调
节剂的制备及性能研究.《广东建材》.2020,(第1
期),

Zhang, R等.Investigation of Poly (AM/
AMPS/MA) on the Retarding Performance of
Oil Well Cement.《APPLIED MAGNETIC
RESONANCE》.2013,第47卷(第9期),

审查员 陈丹

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种海水侵蚀清水混凝土外加剂及其制备
方法

(57) 摘要

本发明公开了一种抗海水侵蚀清水混凝土
外加剂,各组分及其含量包括:不饱和羧酸3-6
份,不饱和羧酸衍生物3-6份,不饱和磺酸盐0.3-
0.7份,硅烷偶联剂1-4份,引发剂0.2-0.6份,维
生素C0.15-0.5份,水85-95份。本发明采用自由
基聚合的方法直接制备一种抗海水侵蚀混凝土
外加剂,提高混凝土拌合物的稳定性,提供硬化
后混凝土骨料浆体之间的强度、减少微裂纹,进
而提高混凝土的耐久性。本发明所述外加剂不含
有亚硝酸盐、络酸盐等、无氯,常温无热源反应,
涉及的反应条件温和,工艺简洁、环保高效,可大
幅度提升服役于海洋环境中混凝土的耐久性能,

适合推广应用。

1. 一种海水侵蚀清水混凝土外加剂, 各组分及其所占重量份数包括: 不饱和羧酸3-6份, 不饱和羧酸衍生物3-6份, 不饱和磺酸0.3-0.7份, 硅烷偶联剂1-4份, 引发剂0.2-0.6份, 维生素C 0.15-0.5份, 水85-95份;

不饱和羧酸为丙烯酸、甲基丙烯酸中的一种或两种;

所述不饱和羧酸衍生物为丙烯酰胺;

其制备方法包括如下步骤:

1) 按配比称取各原料, 各原料及其所占重量份数包括: 不饱和羧酸3-6份, 不饱和羧酸衍生物3-6份, 不饱和磺酸0.3-0.7份, 硅烷偶联剂1-4份, 引发剂0.2-0.6份, 维生素C 0.15-0.5份, 水85-95份;

2) 将称取的不饱和羧酸衍生物、硅烷偶联剂和水加入反应釜中; 然后在搅拌条件下, 将温度控制在10-40℃; 加入引发剂, 并在搅拌条件下, 滴加含不饱和羧酸、不饱和磺酸盐、维生素C的水溶液, 控制在2.5~3.5小时内滴完; 滴完后, 常温搅拌反应1~1.5小时, 即得所述抗海水侵蚀清水混凝土外加剂。

2. 根据权利要求1所述的所述海水侵蚀清水混凝土外加剂, 其特征在于, 所述不饱和磺酸盐为甲基丙烯磺酸钠。

3. 根据权利要求1所述的所述海水侵蚀清水混凝土外加剂, 其特征在于, 所述硅烷偶联剂为氨丙基三甲氧基硅烷、二乙烯三胺基甲基氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基(2-甲基乙氧基)硅烷、 γ -氨丙基三甲氧基硅烷中一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的所述海水侵蚀清水混凝土外加剂, 其特征在于, 所述引发剂为双氧水、过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠中的一种或几种。

5. 权利要求1~4任一项所述抗海水侵蚀清水混凝土外加剂的制备方法, 其特征在于, 包括如下步骤:

1) 按配比称取各原料, 各原料及其所占重量份数包括: 不饱和羧酸3-6份, 不饱和羧酸衍生物3-6份, 不饱和磺酸0.3-0.7份, 硅烷偶联剂1-4份, 引发剂0.2-0.6份, 维生素C 0.15-0.5份, 水85-95份;

2) 将称取的不饱和羧酸衍生物、硅烷偶联剂和水加入反应釜中; 然后在搅拌条件下, 将温度控制在10-40℃; 加入引发剂, 并在搅拌条件下, 滴加含不饱和羧酸、不饱和磺酸盐、维生素C的水溶液, 控制在2.5~3.5小时内滴完; 滴完后, 常温搅拌反应1~1.5小时, 即得所述抗海水侵蚀清水混凝土外加剂。

一种海水侵蚀清水混凝土外加剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于建筑材料技术领域,具体涉及一种海水侵蚀清水混凝土外加剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着我国经济不断发展,一大批重大基础工程正在我国海洋区域建设或规划中,然而这些基础工程所处区域交通运输困难,混凝土粗细骨料级配差,配制出的大流动性清水混凝土容易出现浆体稳定性差等问题:一方面混凝土在硬化的时候,水泥浆体中的水分会向亲水的集料迁移,在集料表面形成一层水膜层,在硬化的混凝土中留下细小的缝隙;另一方面海洋气候风大恶劣,环境湿度、温度变化而引起的变形不同,骨料与水泥浆体界面存在应力容易产生微裂缝。基于上述问题,所得混凝土在承受荷载作用以前,界面处就充满了原始微裂缝;而在荷载作用下,浆体与骨料的界面上进一步产生剪应力和拉应力,导致原始微裂缝的扩展。随着应力的增长,裂缝不断生长并伸向水泥石,最终导致浆体的断裂,使工程结构过早失效,服役寿命达不到设计使用年限,进而造成巨大的经济损失。

[0003] 针对上述技术问题,为提高海洋工程中清水混凝土材料的耐久性,配制清水混凝土结构首先应该保证混凝土具有良好的浆体稳定性和硬化混凝土的密实性,以便抵御外部有害物质侵蚀渗透,同时更应该关注混凝土内部骨料与浆体界面的结构强度。

发明内容

[0004] 本发明的主要目的在于针对现有技术存在的不足,提供一种海水侵蚀清水混凝土外加剂,可有效提高混凝土拌和物的稳定性,改善孔结构、增强混凝土骨料与浆体界面的结构强度,且涉及的制备方法环保、反应条件温和,适合推广应用。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案为:

[0006] 一种海水侵蚀清水混凝土外加剂,各组分及其所占重量份数包括:不饱和羧酸3-6份,不饱和羧酸衍生物3-6份,不饱和磺酸0.3-0.7份,硅烷偶联剂1-4份,引发剂0.2-0.6份,维生素C0.15-0.5份,水85-95份。

[0007] 上述方案中,所述不饱和羧酸为丙烯酸、甲基丙烯酸中的一种或两种。

[0008] 上述方案中,所述不饱和羧酸衍生物为丙烯酰胺。

[0009] 上述方案中,所述不饱和磺酸盐为甲基丙烯磺酸钠。

[0010] 上述方案中,所述硅烷偶联剂为氨丙基三甲氧基硅烷、二乙烯三胺基甲基氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基(2-甲基乙氧基)硅烷、 γ -氨丙基三甲氧基硅烷中一种或几种。

[0011] 上述方案中,所述引发剂为双氧水、过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠中的一种或几种。

[0012] 上述一种抗海水侵蚀清水混凝土外加剂的制备方法,包括如下步骤:

[0013] 1) 按配比称取各原料,各原料及其所占重量份数包括:不饱和羧酸3-6份,不饱和

羧酸衍生物3-6份,不饱和磺酸0.3-0.7份,硅烷偶联剂1-4份,引发剂0.2-0.6份,维生素C0.15-0.5份,水85-95份;

[0014] 2) 将称取的不饱和羧酸衍生物、硅烷偶联剂和水加入反应釜中;然后在搅拌条件下,将温度控制在10-40℃;加入引发剂,并在搅拌条件下,滴加不饱和羧酸、不饱和磺酸盐、维生素C的水溶液,控制在2.5~3.5小时内滴完;滴完后,常温搅拌反应1~1.5小时,即得所述抗海水侵蚀清水混凝土外加剂。

[0015] 本发明的原理为:

[0016] 本发明中制备的高分子聚合物中,酰胺基与水结合形成氢键,提高了溶液的粘度,水分向骨料的迁移速率降低,分子结构中硅氧键可以与水泥颗粒中的钙离子形成牢固的化学键,使得水泥颗粒之间的桥接作用增强,骨料及水分子的移动阻力增大,骨料四周能够被水泥颗粒均匀包裹,同时分子结构中的烷氧基等憎水基团降低了溶液的表面张力,水泥颗粒和骨料润湿需要的水分子降低,使得骨料与水泥颗粒之间的水分子减少,硬化后的混凝土骨料与浆体之间的强度增大、微裂纹减少。

[0017] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0018] 1) 本发明通过自由基聚合的方法直接制备出一种抗海水侵蚀清水混凝土外加剂产品,无氯,不含有亚硝酸盐、络酸盐等,在有效保证或进一步提升混凝土强度的基础上,可大幅度提升服役于海洋环境中混凝土的耐久性能;

[0019] 2) 本发明涉及的反应条件温和,采用常温无热源反应,工艺简洁,环保高效,适合推广应用。

具体实施方式

[0020] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0021] 实施例1

[0022] 一种抗海水侵蚀清水混凝土外加剂,其制备方法包括如下步骤:

[0023] 将5重量份丙烯酰胺、2重量份氨丙基三甲氧基硅烷和70重量份去离子水加入到反应釜;然后在搅拌条件和35℃的温度条件下,将0.3重量份过硫酸铵一次性加入到反应釜中,再滴加含有5重量份丙烯酸、0.6重量份甲基丙烯磺酸钠、0.3重量份维生素C的水溶液(含15重量份去离子水),控制在3小时滴完;滴完后,常温搅拌反应1小时,即得抗海水侵蚀清水混凝土外加剂(K1)。

[0024] 实施例2

[0025] 一种抗海水侵蚀清水混凝土外加剂,其制备方法包括如下步骤:

[0026] 将4重量份丙烯酰胺、3重量份二乙烯三胺基甲基氧基硅烷和75重量份去离子水加入到反应釜;然后在搅拌条件和30℃的温度条件下,将0.4重量份过硫酸钠一次性加入到反应釜中,再滴加含有5.5重量份丙烯酸、0.7重量份甲基丙烯磺酸钠、0.25重量份维生素C的水溶液(含10重量份去离子水),控制在3.5小时滴完;滴完后,常温搅拌反应1小时,即得抗海水侵蚀清水混凝土外加剂(K2)。

[0027] 实施例3

[0028] 一种抗海水侵蚀清水混凝土外加剂,其制备方法包括如下步骤:

[0029] 将6重量份丙烯酰胺、3重量份乙烯基三甲氧硅烷和72重量份去离子水加入到反应釜;然后在搅拌条件和40℃的温度条件下,将0.4重量份过硫酸钾一次性加入到反应釜中,再滴加含有4重量份丙烯酸、0.6重量份甲基丙烯磺酸钠、0.3重量份维生素C的水溶液(含14重量份去离子水),控制在3小时滴完;滴完后,常温搅拌反应1.5小时,即得抗海水侵蚀清水混凝土外加剂(K3)。

[0030] 实施例4

[0031] 一种抗海水侵蚀清水混凝土外加剂,其制备方法包括如下步骤:

[0032] 将3.5重量份丙烯酰胺、2重量份 γ -氨丙基三甲氧基硅烷和77重量份去离子水加入到反应釜;然后在搅拌条件和35℃的温度条件下,将0.35重量份过硫酸铵一次性加入到反应釜中,再滴加含有6重量份丙烯酸、0.65重量份甲基丙烯磺酸钠、0.35重量份维生素C的水溶液(含13重量份去离子水),控制在3.5小时滴完;滴完后,常温搅拌反应1.5小时,即得抗海水侵蚀清水混凝土外加剂(K4)。

[0033] 实施例5

[0034] 一种抗海水侵蚀清水混凝土外加剂,其制备方法包括如下步骤:

[0035] 将5重量份丙烯酰胺、3重量份甲基氨丙基三甲氧基硅烷和79重量份去离子水加入到反应釜;然后在搅拌条件和25℃的温度条件下,将0.4重量份过硫酸钠一次性加入到反应釜中,再滴加含有4.5重量份丙烯酸、0.6重量份甲基丙烯磺酸钠、0.3重量份维生素C的水溶液(含8重量份去离子水),控制在3小时滴完;滴完后,常温搅拌反应1.5小时,即得抗海水侵蚀清水混凝土外加剂(K5)。

[0036] 将本发明实施例1-5所得抗海水侵蚀清水混凝土外加剂应用于混凝土中,并与市售两种抗海水侵蚀混凝土外加剂(南通睿睿防水新技术开发有限公司FLW-99有机硅防水剂A和武汉优城科技公司生产的UC-420聚醚多聚物混凝土粘度改性剂B)进行对比,所述混凝土的配合比见表1,然后参照GB/T50080-2016《普通混凝土拌合物性能试验方法标准》、JGJ/T283-2012《自密实混凝土应用技术规程》和GB/T50082-2009《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》等标准,对所得混凝土的强度、氯离子扩散系数、抗腐蚀等级等性能进行测试;粗骨料振动离析率实验;界面过渡区强度测试采用养护28d的100mm*100mm*100mm混凝土试件上切割100mm*100mm*20mm的片状试样,用磨机片打磨试样,采用数字式显微硬度仪做界面过渡区显微硬度测试,最后取10组数据的平均值作为样品的显微硬度值;具体测试结果见表2。

[0037] 表1混凝土配合比

编号	水泥	矿粉	粉煤灰	砂子	石子	水	减水剂	外加剂
基准例组	220	120	120	780	965	165	8.28	0
应用例组	220	120	120	780	965	165	8.28	6.9

[0039] 表2混凝土性能测试结果

[0040]

编号	抗压强度 (MPa)		粗骨料振动 离析率/%	界面显 微硬度	28d 氯离子扩散 系数 ($10^{-12}\text{m}^2/\text{s}$)	抗侵蚀等 级
	7d	28d				
基准组	23.4	44.6	13.2	33.2	2.7	>KS150
应用例 K1	27.3	48.9	10.4	39.7	1.9	>KS150
应用例 K2	27.4	47.7	9.6	40.6	1.8	>KS150
应用例 K3	27.7	47.3	10.2	40.2	1.9	>KS150
应用例 K4	28.1	48.1	9.8	38.8	2.0	>KS150
应用例 K5	25.9	45.8	9.1	37.9	1.8	>KS150
市售 A 外加剂	24.4	46.6	12.1	32.2	2.2	>KS150
市售 B 外加剂	25.9	45.9	11.1	32.7	2.4	>KS150

[0041] 上述结果表明：将本发明所得抗海水侵蚀清水混凝土外加剂应用于混凝土中，可有效提高混凝土拌和物的浆体稳定性能，提高界面过渡区的硬度，降低氯离子扩散性能，提高混凝土的抗侵蚀性能；且本发明涉及的反应条件温和，工艺简洁，环保高效，适用于规模化工业生产方法。

[0042] 上述实施例仅是为了清楚地说明所做的实例，而并非对实施方式的限制。对于所属领域的普通技术人员来说，在上述说明的基础上还可以做出其他不同形式的变化或者变动，这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举，因此所引申的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。