



(10) 授权公告号 CN 114477832 B

(45) 授权公告日 2023. 07. 25

(21) 申请号 202210085215.2

C04B 103/30 (2006.01)

(22) 申请日 2022.01.25

审查员 尹东升

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114477832 A

(43) 申请公布日 2022.05.13

(73) 专利权人 山东奕辉新材料有限公司

地址 266000 山东省青岛市城阳区棘洪滩

街道毛家庄社区居委会北200米

(72) 发明人 段平娥 张召伟

(74) 专利代理机构 淄博诺信专利代理事务所

(普通合伙) 37314

专利代理师 李鹏

(51) Int.Cl.

C04B 24/16 (2006.01)

C04B 24/26 (2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

(54) 发明名称

一种高强节能型聚羧酸减水剂

(57) 摘要

本发明公开了一种高强节能型聚羧酸减水剂,该减水剂由特定质量比的减水型聚羧酸减水剂和保坍型聚羧酸减水剂组成,该减水剂与水泥具有良好的适应性,能使水泥在水化过程中一直保持良好的流动性,抑制了水泥的前期水化,减缓了水化热高峰期,能与水泥充分反应,减少了水泥絮凝现象,提高了混凝土的强度,能大量节约水泥和水,具有环保节能的特点。

1. 一种高强节能型聚羧酸减水剂,其特征在于:由减水型聚羧酸减水剂和保坍型聚羧酸减水剂组成;

所述减水型聚羧酸减水剂的制备方法,包括如下步骤:

S1称取300-350份甲基烯丙基聚氧乙烯醚溶于500-600份水中,得到混合液L1;将30-40份戊烯二酸溶于80-100份水中,得到溶液A;将2-3份巯基乙酸、1-1.5份抗坏血酸溶于5-8份水中,得到溶液B;

S2在20-30℃条件下,将混合液L1和10-20份20-30 wt%双氧水混合均匀后,滴加溶液A和溶液B,滴加完成后保温1-2h,用0.5-1 mol/L NaOH水溶液调节pH值为6-7后得到减水型聚羧酸减水剂;

所述甲基烯丙基聚氧乙烯醚为改性甲基烯丙基聚氧乙烯醚,其制备方法,包括如下步骤:将20-30份甲基烯丙基聚氧乙烯醚、30-40份氨基磺酸、5-10份尿素混合后,在N₂保护下于20-40℃搅拌1-2h,然后将混合液的温度升至110-120℃,保温反应4-6h后,过滤,收集滤液,滤饼用70-90 wt%乙醇洗涤,减压蒸除未反应完的氨基磺酸和乙醇得到产物,将产物置于60-80℃真空干燥箱中干燥6-8小时后得到改性甲基烯丙基聚氧乙烯醚;

所述保坍型聚羧酸减水剂的制备方法,包括如下步骤:

M1将150-200份甲基烯丙基聚氧乙烯醚、6-10份白砂糖衍生物、1-2份双氧水、300-400份水,在30-40℃条件下搅拌溶解得混合液L2;

M2向混合液L2中滴加8-10份丙烯酸、25-30份丙烯酸羟乙酯、20-40份巯基乙酸;同时向混合液L2中滴加0.1-0.2份抗坏血酸、0.5-1份巯基乙酸;在20-40℃条件下保温反应1-1.5h,得到保坍型聚羧酸减水剂;

所述白砂糖衍生物的制备方法,包括如下步骤:将10-20份白砂糖、10-12份三乙胺、30-50份N,N-二甲基甲酰胺混合均匀后,向混合液中滴加10-12份甲基丙烯酰氯,滴加完毕后在20-40℃下保温反应2-3h,将所得溶液加入到100-200份冰水中,过滤,收集滤饼,将滤饼置于30-40℃真空干燥箱中干燥得到白砂糖衍生物。

2. 如权利要求1所述的高强节能型聚羧酸减水剂,其特征在于:所述减水型聚羧酸减水剂和保坍型聚羧酸减水剂的质量比为2-6:1。

3. 如权利要求1所述的高强节能型聚羧酸减水剂,其特征在于:所述减水型聚羧酸减水剂和保坍型聚羧酸减水剂的质量比为3-4:1。

4. 如权利要求1所述的高强节能型聚羧酸减水剂,水其特征在于:所述减水型聚羧酸减水剂和保坍型聚羧酸减水剂的质量比为4:1。

5. 如权利要求1所述的高强节能型聚羧酸减水剂,其特征在于,取400 g减水型聚羧酸减水剂、100 g保坍性聚羧酸减水剂,在30℃下以200rpm的搅拌速率混合2h,得到高强节能型聚羧酸混凝土减水剂;

所述减水型聚羧酸减水剂的制备方法,包括如下步骤:

S1称取300 g改性甲基烯丙基聚氧乙烯醚溶于500 g水中,得到混合液L1;将35 g戊烯二酸溶于100 g水中,得到溶液A;将3 g巯基乙酸、1.5 g份抗坏血酸溶于8 g水中,得到溶液B;

S2在25℃条件下,将混合液L1和20 g 30 wt%双氧水混合均匀后,以3 g/min的滴加速度溶液A和溶液B,滴加完成后保温2h,用0.5 mol/L NaOH水溶液调节pH值为7后得到减水型

聚羧酸减水剂;

所述改性甲基烯丙基聚氧乙烯醚的制备方法,包括如下步骤:将30 g甲基烯丙基聚氧乙烯醚、30 g氨基磺酸、10 g尿素混合后,在 N_2 保护下于30℃搅拌2h,然后将混合液的温度升至120℃,保温反应5h后,过滤,收集滤液,滤饼用90 wt%乙醇洗涤,减压蒸除未反应完的氨基磺酸和乙醇水溶液得到产物,将产物置于60℃真空干燥箱中干燥6小时后得到改性甲基烯丙基聚氧乙烯醚;

所述保坍型聚羧酸减水剂的制备方法,包括如下步骤:

M1将200 g甲基烯丙基聚氧乙烯醚、10 g白砂糖衍生物、2 g 30wt%双氧水、400 g水,在30℃条件下搅拌溶解得混合液L2;

M2向混合液L2中滴加10 g丙烯酸、30 g丙烯酸羟乙酯、20 g巯基乙酸,滴加速度为3 g/min;同时向混合液L2中滴加0.2 g抗坏血酸、1 g巯基乙酸,滴加速度为2 g/min;在30℃条件下保温反应1.5h,得到保坍型聚羧酸减水剂;

所述白砂糖衍生物的制备方法如下:将20 g白砂糖、10 g三乙胺、50g N,N-二甲基甲酰胺混合均匀后,向混合液中滴加10 g甲基丙烯酰氯,滴加速度为2 g/min,滴加完毕后在30℃下保温反应2 h,将所得溶液加入到100 g冰水中,过滤,收集滤饼,将滤饼置于40℃真空干燥箱中干燥得到白砂糖衍生物。

6.如权利要求1-5任一项所述的高强节能型聚羧酸减水剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:将减水型聚羧酸减水剂、保坍型聚羧酸减水剂混合,得到高强节能型聚羧酸混凝土减水剂。

7.如权利要求6所述的高强节能型聚羧酸减水剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:取300-400份减水型聚羧酸减水剂、100份保坍性聚羧酸减水剂,在20-40℃下以120~240rpm的搅拌速率混合1~2h,得到高强节能型聚羧酸混凝土减水剂。

一种高强节能型聚羧酸减水剂

技术领域

[0001] 本发明涉及混凝土技术领域,尤其涉及一种高强节能型聚羧酸减水剂。

背景技术

[0002] 混凝土作为当今土木工程中应用最为广泛的建筑材料,它以水泥为胶凝材料,以砂、石为骨料,加水搅拌制成。减水剂作为混凝土的主要外加剂,对改善混凝土的工作性能有着至关重要的作用,将其加入混凝土中,可以对水泥颗粒有分散作用,能改善其工作性,可以大幅度减少预拌混凝土时水的用量,而且可以使混凝土在低用水量时具有初始坍落度大、流动性高等优点,并且由于较低的水胶比使得混凝土具有更高的工作强度以及更长久的耐久性,同时能减少单位水泥用量,节约水泥。

[0003] 减水剂的发展到目前为止经历了3个阶段,第一代减水剂是木质素系减水剂,其具有产量高、价格低、来源广泛等优点,但木质素系减水剂减水性能差,与水泥相容性差等问题限制了其应用;第二代减水剂是水溶性树脂类减水剂包括萘系减水剂(FDN)、三聚氰胺磺酸盐甲醛系减水剂(SMF)等,它与木质素系减水剂相比具有较高的减水率、耐高温性能以及拌和性能,但由于水溶性树脂类减水剂在施工应用中工作性保持能力差、坍落度损失快、硬化后收缩率高等缺点,限制了其使用;第三代减水剂是聚羧酸系高性能减水剂,其具有掺量低、减水率高和坍落度经时损失小等优点,现已被广泛应用于公路、铁路、隧道、房屋建筑等领域。

[0004] 混凝土外加剂与水泥之间适应性一直以来都是难以克服的问题,聚羧酸减水剂也不例外。水泥的组分、比表面积、含碱量、石膏的种类及掺量的不同等都会影响减水剂与水泥的适应性。研究表明:水泥中的 C_3A 含量越高,比表面积越大,含碱量越高,会致使混凝土的流动性变差。研究表明:石膏掺量和结晶形态对羧酸减水剂在水泥颗粒表面的吸附行为产生较大影响,从而影响水泥颗粒的分散。随着石膏掺量的增加,溶液中可溶性浓度增大,会与聚羧酸盐减水剂形成竞争吸附的态势,急剧降低聚羧酸的吸附率,严重影响聚羧酸减水剂的吸附分散效果。除此之外,水泥中所含的 SO_4^{2-} 离子对其使用效果影响也是比较大的。大量的 SO_4^{2-} 离子会直接影响聚羧酸减水剂分子的对水泥粒子的吸附量,导致了减水剂的减水效果大大减弱,于是就出现了泌水的问题。通过研究和工程实践表明,减水剂掺入到水泥后,通常都可能会遇到减水剂与水泥适应性差、对砂石骨料的含泥量敏感、新拌混凝土工作性不稳定等问题。

[0005] CN 104016616 A公开了一种高强节能型聚羧酸减水剂及其制备方法,该聚羧酸减水剂所使用原料各组分的重量百分比为:端烯基烷撑聚氧乙烯醚:2-12%;顺丁烯二酸酐:0.5-8%;过硫酸铵与亚硫酸氢钠:2-8%;甲基丙烯酸:4-15%;巯基乙酸:1-10%;维生素C:0.2-3.0%;甲基丙烯酰胺:0.5-5%;2-丙烯酰胺基-2-甲基丙基磺酸钠:1.5-8%;氢氧化钠:0.1-4%;水:55-88.2%;本发明合成的聚羧酸减水剂具有很好的工作性能,在较小的掺量下,具有好的分散性和保塑性,减水率高,早期强度发展快,后期强度高,具有明显的高强性能。但是该发明未能解决聚羧酸减水剂与水泥的适应性差的问题。

发明内容

[0006] 有鉴于现有技术的上述缺陷,本发明所要解决的技术问题是解决现有技术中聚羧酸减水剂与水泥之间的适应性的问题。

[0007] 为实现上述目的,本发明提供了一种环保节能、适应性强的聚羧酸减水剂。

[0008] 为了实现上述发明目的,本发明采用了如下的技术方案:

[0009] 一种高强节能型聚羧酸减水剂,由减水型聚羧酸减水剂和保坍型聚羧酸减水剂组成,两者质量比为2-6:1;优选的质量比为3-4:1;更优选的质量比为4:1。

[0010] 所述减水型聚羧酸减水剂的制备方法,包括如下步骤:

[0011] S1称取300-350份甲基烯丙基聚氧乙烯醚溶于500-600份水中,得到混合液L1;将30-40份戊烯二酸溶于80-100份水中,得到溶液A;将2-3份巯基乙酸、1-1.5份抗坏血酸溶于5-8份水中,得到溶液B;

[0012] S2在20-30℃条件下,将混合液L1和10-20份20-30wt%双氧水混合均匀后,以2-5份/min的滴加速度溶液A和溶液B,滴加完成后保温1-2h,用0.5-1mol/L NaOH水溶液调节pH值为6-7后得到减水型聚羧酸减水剂。

[0013] 优选的,所述甲基烯丙基聚氧乙烯醚为改性甲基烯丙基聚氧乙烯醚,其制备方法,包括如下步骤:将20-30份甲基烯丙基聚氧乙烯醚、30-40份氨基磺酸、5-10份尿素混合后,在N₂保护下于20-40℃搅拌1-2h,然后将混合液的温度升至110-120℃,保温反应4-6h后,过滤,收集滤液,滤饼用70-90wt%乙醇水溶液洗涤,减压蒸除未反应完的氨基磺酸和乙醇得到产物,将产物置于60-80℃真空干燥箱中干燥6-8小时后得到改性甲基烯丙基聚氧乙烯醚。

[0014] 发明人采用甲基烯丙基聚氧乙烯醚作为反应大单体,在合成聚羧酸减水剂的过程中在大单体上引入氨基磺酸基,改善了制备的聚羧酸减水剂的减水性能,提高了减水率;该减水型聚羧酸减水剂分子量为30000-50000,具有较高的减水率;现有技术中常用木质素磺酸盐减水剂,但是其存在减水率低,与水泥相容性差的问题;现有技术中也有芳香族氨基磺酸系减水剂,但是其存在成本高且对掺量敏感,易泌水离析的问题;本发明通过在聚羧酸减水剂分子上引入氨基磺酸基团,对长侧链起到一定的邻近空间位阻作用,能使减水剂分子更好的分散,使得彼此的分子构象更为舒展,在水泥表面形成水化膜;戊烯二酸有利于聚羧酸分子吸附于水泥水化颗粒表面形成更稳定的水化膜,增加了水泥颗粒间的滑动能力;聚羧酸减水剂分子侧链连有较多的氨基磺酸、戊烯二酸等阴离子基团,在减水剂分子吸附在水泥颗粒表面上时,会使水泥颗粒带有负电荷,从而使水泥颗粒之间产生静电斥力作用,形成了由水泥颗粒、减水剂、自由水耦合而成的稳定结构,在水泥浆体中充分分散,起到了钢珠作用,大大的提高了水泥浆体的流动性,改善了聚羧酸减水剂与水泥的适应性。

[0015] 所述保坍型聚羧酸减水剂的制备方法,包括如下步骤:

[0016] M1将150-200份甲基烯丙基聚氧乙烯醚、6-10份白砂糖衍生物、1-2份20-30wt%双氧水、300-400份水,在30-40℃条件下搅拌溶解得混合液L2;

[0017] M2向混合液L2中滴加8-10份丙烯酸、25-30份丙烯酸羟乙酯、20-40份巯基乙酸;同时向混合液L中滴加0.1-0.2份抗坏血酸、0.5-1份巯基乙酸;在20-40℃条件下保温反应1-1.5h,得到保坍型聚羧酸减水剂。

[0018] 所述白砂糖衍生物的其制备方法如下:

[0019] 将10-20份白砂糖、10-12份三乙胺、30-50份N,N-二甲基甲酰胺混合均匀后,向混合液中滴加10-12份甲基丙烯酰氯,滴加完毕后在20-40℃下保温反应2-3h,将所得溶液加入到100-200份冰水中,过滤,收集滤饼,将滤饼置于30-40℃真空干燥箱中干燥得到白砂糖衍生物。

[0020] 发明人在聚羧酸减水剂分子上引入白砂糖衍生物增加了空间位阻,白砂糖分子上活性高的羟基,用甲基丙烯酰氯将其酯化,在白砂糖分子上引入双键的同时也引入了酯基,通过引发剂引发,将其聚合接枝到聚羧酸减水剂的分子上,在水泥水化反应的过程中,白砂糖衍生物和丙烯酸羟乙酯分子上的酯基慢慢水解,释放出大量的羧酸基团和白砂糖分子,新的羧酸基团会使之前在水泥水化过程中损失的羧酸基团得到不断的补充,而且白砂糖分子本身具有缓凝功能,可以使水泥一直保持较好的分散流动性能。

[0021] 本发明还公开了上述高强节能型聚羧酸减水剂的制备方法如下:

[0022] 将减水型聚羧酸减水剂、保坍型聚羧酸减水剂混合,得到高强节能型聚羧酸混凝土减水剂。

[0023] 优选的,上述高强节能型聚羧酸减水剂的制备方法如下:

[0024] 取300-400份减水型聚羧酸减水剂、100份保坍性聚羧酸减水剂,在20-40℃下以120~240rpm的搅拌速率混合1~2h,得到高强节能型聚羧酸混凝土减水剂。

[0025] 发明人通过特定质量比的减水型聚羧酸减水剂和保坍型聚羧酸减水剂的复配,很好的解决了聚羧酸减水剂与水泥适应性差的问题。在水泥水化初期,减水型聚羧酸减水剂能很好的发挥作用,在水泥表面形成水化膜,增加了水泥颗粒间的滑动能力;由于制备的减水型聚羧酸减水剂分子侧链连有较多的氨基磺酸基和戊烯二酸基,在减水剂分子吸附在水泥颗粒表面上时,会使水泥颗粒带有负电荷,从而使水泥颗粒之间产生静电斥力作用,形成了由水泥颗粒、减水剂、自由水耦合而成的稳定结构,在水泥浆体中充分分散,起到了钢珠作用,大大的提高了水泥浆体的流动性;随着水泥水化时间的增长,水泥浆体中自由水随着水泥水化的进行而减少或蒸发,发挥分散作用的减水型聚羧酸分子中带负电的氨基磺酸基团、戊烯二酸基团被水泥颗粒中带正电的钙离子吸附,而保坍型聚羧酸减水剂中的白砂糖衍生物和丙烯酸羟乙酯分子上的酯基能在碱性条件下慢慢水解,释放出大量的羧酸基团和白砂糖分子,新的羧酸基团会使之前在水泥水化过程中损失的羧酸基团得到不断的补充,而且白砂糖分子本身具有缓凝功能,可以使水泥浆体一直保持较好的分散流动性能,同时减少了水泥颗粒的絮凝情况,减少未反应水泥颗粒的数量,提高了混凝土的强度,改善了聚羧酸减水剂与水泥之间的和易性。

[0026] 与现有技术相比,本发明的有益效果:

[0027] 1、本发明采用戊烯二酸作为聚合小单体、同时在大单体上引入氨基磺酸基团,使得制得的聚羧酸减水剂分子链上含有氨基磺酸基团和戊烯二酸基团,提高了聚羧酸减水剂的减水性能。

[0028] 2、本发明中聚羧酸分子结构上设计了较多的活性位点,这些活性位点能够与水泥颗粒形成众多接触点,有效增加聚羧酸减水剂与水泥之间的结合力。

[0029] 3、通过制备减水型聚羧酸减水剂和保坍型聚羧酸减水剂的混合,可以使水泥浆体一直保持很好的流动性能,同时减少了水泥颗粒的絮凝情况,减少未反应水泥颗粒的数量,提高了混凝土的强度,很好地解决了聚羧酸减水剂与水泥适应性差的问题。

具体实施方式

[0030] 结合一下具体实施例,对本发明作进一步的详细说明。实施发明的过程、条件、实验方法等,除以下专门提及的内容之外,均为本领域的普通知识和公知常识,本发明没有特别限制内容。

[0031] 为免赘述,以下实施例中用到的物品若无特别说明则均市售产品,用到的方法若无特别说明则均为常规方法。

[0032] 本发明对照例及实施例中部分原材料参数如下:

[0033] 甲基烯丙基聚氧乙烯醚,购买自河北圣成隆化工有限公司,外观为乳白色至淡黄色片状固体,酸值 $\leq 0.5\text{mg KOH/g}$,货号为001。

[0034] 对比例1

[0035] 一种减水型聚羧酸减水剂的制备方法,包括如下步骤:

[0036] S1称取300g甲基烯丙基聚氧乙烯醚溶于500g水中,得到混合液L1;将35g戊烯二酸溶于100g水中,得到溶液A;将3g巯基乙酸、1.5g份抗坏血酸溶于8g水中,得到溶液B;

[0037] S2在25℃条件下,将混合液L1和20g 30wt%双氧水混合均匀后,以3g/min的滴加速度溶液A和溶液B,滴加完成后保温2h,用0.5mol/L NaOH水溶液调节pH值为7后得到减水型聚羧酸减水剂。

[0038] 对比例2

[0039] 一种减水型聚羧酸减水剂的制备方法,包括如下步骤:

[0040] S1称取300g改性甲基烯丙基聚氧乙烯醚溶于500g水中,得到混合液L1;将35g戊烯二酸溶于100g水中,得到溶液A;将3g巯基乙酸、1.5g份抗坏血酸溶于8g水中,得到溶液B;

[0041] S2在25℃条件下,将混合液L1和20g 30wt%双氧水混合均匀后,以3g/min的滴加速度溶液A和溶液B,滴加完成后保温2h,用0.5mol/L NaOH水溶液调节pH值为7后得到减水型聚羧酸减水剂。

[0042] 所述改性甲基烯丙基聚氧乙烯醚的制备方法,包括如下步骤:将30g甲基烯丙基聚氧乙烯醚、30g氨基磺酸、10g尿素混合后,在 N_2 保护下于30℃搅拌2h,然后将混合液的温度升至120℃,保温反应5h后,过滤,收集滤液,滤饼用90wt%乙醇水溶液洗涤,减压蒸除未反应完的氨基磺酸和乙醇水溶液得到产物,将产物置于60℃真空干燥箱中干燥6小时后得到改性甲基烯丙基聚氧乙烯醚。

[0043] 对比例3

[0044] 一种保坍型聚羧酸减水剂的制备方法,包括如下步骤:

[0045] M1将200g甲基烯丙基聚氧乙烯醚、10g白砂糖、2g 30wt%双氧水、400g水,在30℃条件下搅拌溶解得混合液L2;

[0046] M2向混合液L2中滴加10g丙烯酸、30g丙烯酸羟乙酯、20g巯基乙酸,滴加速度为3g/min;同时向混合液L中滴加0.2g抗坏血酸、1g巯基乙酸,滴加速度为2g/min;在30℃条件下保温反应1.5h,得到保坍型聚羧酸减水剂。

[0047] 对比例4

[0048] 一种保坍型聚羧酸减水剂的制备方法,包括如下步骤:

[0049] M1将200g甲基烯丙基聚氧乙烯醚、10g白砂糖衍生物、2g30wt%双氧水、400g水,在30℃条件下搅拌溶解得混合液L2;

[0050] M2向混合液L2中滴加10g丙烯酸、30g丙烯酸羟乙酯、20g巯基乙酸,滴加速度为3g/min;同时向混合液L中滴加0.2g抗坏血酸、1g巯基乙酸,滴加速度为2g/min;在30℃条件下保温反应1.5h,得到保坍型聚羧酸减水剂。

[0051] 所述白砂糖衍生物的制备方法如下:将20g白砂糖、10g三乙胺、50g N,N-二甲基甲酰胺混合均匀后,向混合液中滴加10g甲基丙烯酰氯,滴加速度为2g/min,滴加完毕后在30℃下保温反应2h,将所得溶液加入到100g冰水中,过滤,收集滤饼,将滤饼置于40℃真空干燥箱中干燥得到白砂糖衍生物。

[0052] 实施例1

[0053] 一种高强节能型聚羧酸减水剂,其制备方法如下:

[0054] 取400g减水型聚羧酸减水剂、100g保坍性聚羧酸减水剂,在30℃下以200rpm的搅拌速率混合2h,得到高强节能型聚羧酸混凝土减水剂。

[0055] 所述减水型聚羧酸减水剂的制备方法,包括如下步骤:

[0056] S1称取300g改性甲基烯丙基聚氧乙烯醚溶于500g水中,得到混合液L1;将35g戊烯二酸溶于100g水中,得到溶液A;将3g巯基乙酸、1.5g份抗坏血酸溶于8g水中,得到溶液B;

[0057] S2在25℃条件下,将混合液L1和20g 30wt%双氧水混合均匀后,以3g/min的滴加速度溶液A和溶液B,滴加完成后保温2h,用0.5mol/L NaOH水溶液调节pH值为7后得到减水型聚羧酸减水剂。

[0058] 所述改性甲基烯丙基聚氧乙烯醚的制备方法,包括如下步骤:将30g甲基烯丙基聚氧乙烯醚、30g氨基磺酸、10g尿素混合后,在N₂保护下于30℃搅拌2h,然后将混合液的温度升至120℃,保温反应5h后,过滤,收集滤液,滤饼用90wt%乙醇洗涤,减压蒸除未反应完的氨基磺酸和乙醇水溶液得到产物,将产物置于60℃真空干燥箱中干燥6小时后得到改性甲基烯丙基聚氧乙烯醚。

[0059] 所述保坍型聚羧酸减水剂的制备方法,包括如下步骤:

[0060] M1将200g甲基烯丙基聚氧乙烯醚、10g白砂糖衍生物、2g30wt%双氧水、400g水,在30℃条件下搅拌溶解得混合液L2;

[0061] M2向混合液L2中滴加10g丙烯酸、30g丙烯酸羟乙酯、20g巯基乙酸,滴加速度为3g/min;同时向混合液L中滴加0.2g抗坏血酸、1g巯基乙酸,滴加速度为2g/min;在30℃条件下保温反应1.5h,得到保坍型聚羧酸减水剂。

[0062] 所述白砂糖衍生物的制备方法如下:将20g白砂糖、10g三乙胺、50g N,N-二甲基甲酰胺混合均匀后,向混合液中滴加10g甲基丙烯酰氯,滴加速度为2g/min,滴加完毕后在30℃下保温反应2h,将所得溶液加入到100g冰水中,过滤,收集滤饼,将滤饼置于40℃真空干燥箱中干燥得到白砂糖衍生物。

[0063] 测试例1

[0064] 水泥净浆流动度测试:依据GB/T8077-2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》进行测试,测试对象为对比例1-4及实施例1制备的复合型混凝土减水剂,调节聚羧酸减水剂的固含量为20%,通过一定量的减水剂和水加入到一定量的水泥(三峡P042.5)中,搅拌后进行测试,误差一般不超过5mm,具体的操作步骤如下:

[0065] (1)将尺寸为400mm×400mm×5mm的玻璃板放置在水平位置,用湿布抹擦玻璃板、截锥圆模、搅拌器及搅拌锅,使其表面湿而不带水渍。将截锥模放在玻璃板的中央,并用湿

布覆盖待用；(2) 称取水泥300g，倒入搅拌锅内再称取折固掺量(占水泥质量) 0.3%的复合型混凝土减水剂到105g水中，与水泥混合搅拌；(3) 将混合后的水泥浆体将入水泥净浆搅拌机中，搅拌120s，静置15s后再快速搅拌120s；(4) 将搅拌好的水泥倒入放在玻璃板上的截锥圆模中，天平截锥圆模，再将截锥圆模在垂直方向上提起，使水泥在玻璃板上自由的流动，流动30s直到水泥浆体不在扩展为止；(5) 用钢尺量取在垂直方向的最大长度，取平均值为水泥净浆流动度的测试结果。分别测0min、60min、120min的净浆流动度，具体测试结果见表1。

[0066] 表1:水泥净浆流动度

	水泥净浆流动度（mm）			
	0min	60min	120min	
[0067]	对比例 1	250	230	195
	对比例 2	270	265	230
	对比例 3	240	230	210
	对比例 4	240	240	225
	实施例 1	260	275	260

[0068] 从表1的实验数据可以看出，对比例1-2制备的聚羧酸减水剂(减水型) 在水化初期具有较好的流动度，对比例3-4制备的聚羧酸减水剂(保坍型) 在水化后期的流动度保持的较好，而实施例1制备的聚羧酸减水剂(减水型+保坍型) 在整个水化过程中的流动度一直都保持的很好，可能的原因是水泥在水化初期，减水型聚羧酸减水剂能很好的发挥作用，由于制备的减水型聚羧酸减水剂分子侧链连有较多的氨基磺酸、戊烯二酸等阴离子基团，在减水剂分子吸附在水泥颗粒表面上时，会使水泥颗粒带有负电荷，从而使水泥颗粒之间产生静电斥力作用，形成了由水泥颗粒、减水剂、自由水耦合而成的稳定结构，在水泥浆体中充分分散，起到了钢珠作用，大大的提高了水泥浆体的流动性；随着水泥水化时间的增长，水泥浆体中自由水随着水泥水化的进行而减少或蒸发，发挥分散作用的减水型聚羧酸分子中带负电的氨基磺酸、戊烯二酸被水泥颗粒中带正电的钙离子吸附，而保坍型聚羧酸减水剂中的白砂糖衍生物和丙烯酸羟乙酯分子上的酯基能在碱性条件下慢慢水解，释放出大量的羧酸基团和白砂糖分子，新的羧酸基团会之前在水泥水化过程中损失的羧酸基团得到不断的补充，而且白砂糖分子本身具有缓凝功能，可以使水泥浆体一直保持较好的分散流动性性能。

[0069] 测试例2

[0070] 参照标准JGJ 55-2011《普通混凝土配合比设计工程》配置混凝土，所用配合比为水泥360kg (三峡P042.5)、石粉砂637kg、机制砂273kg、石子1 (5-20mm) 637kg、石子2 (15-31.5mm) 273kg、高强节能型混凝土减水剂7.2kg、水170kg，对所配的混凝土进行抗压强度的测定。

[0071] 混凝土抗压强度的测定：依据GB/T50081-2019《混凝土物理力学性能试验方法标

准》，测试对象为对比例1-4、实施例1制备的聚羧酸减水剂，进行混凝土抗压强度的测定；制备100mm×100mm×100mm的混凝土试块，成型后在20±2℃、相对湿度为95%的养护环境下养护3天、7天、14天、28天，在预定养护龄期前取出，擦干表面水分，用压力试验机测出混凝土试块抗压强度。硬化混凝土的抗压强度 f_{cu} 按下式计算：

[0072] $f_{cu} = P/A$

[0073] f_{cu} ：硬化混凝土的抗压强度(MPa)；

[0074] P：破坏载荷(N)；

[0075] A：试件受压面积(mm²)。

[0076] 取三个试块的算术平均值作为该组试块的抗压强度值(精确至0.1MPa)，当三个强度值中的最大值和最小值中有一个与中间值的差值超过中间值的15%，应把最大值和最小值剔除后以中间值作为抗压强度试验结果，并乘以尺寸换算系数0.95。测试结果如表2所示：

[0077] 表2：混凝土抗压强度

[0078]		抗压强度 (MPa)			
		3 天	7 天	14 天	28 天
	对比例 1	21.5	25.7	28.8	35.1
[0079]	对比例 2	22.2	27.3	29.1	36.3
	对比例 3	22.0	26.4	29.8	38.8
	对比例 4	23.3	28.2	30.2	40.3
	实施例 1	23.2	28.6	32.3	43.2

[0080] 从表2的实验数据可以看出，实施例1制备的高强节能型聚羧酸减水剂具有最佳的抗压强度，可能的原因是在水泥水化初期，减水型聚羧酸分子能很好的包裹住水泥颗粒，抑制了水泥的前期水化，缓解了水化热高峰，保坍型聚羧酸分子在水化后期能使水泥的分散流动性一直保持得很好，减少了水泥颗粒的絮凝情况，减少未反应水泥颗粒的数量，提高了混凝土的强度。