



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102503226 A

(43) 申请公布日 2012. 06. 20

(21) 申请号 201110318536. 4 *C08F 220/28* (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 10. 19 *C08F 220/06* (2006. 01)

(71) 申请人 中建商品混凝土有限公司 *C08F 220/56* (2006. 01)

地址 430074 湖北省武汉市东湖高新区华光 *C08F 220/58* (2006. 01)

大道 18 号高科大厦 13 楼 *C08F 228/02* (2006. 01)

申请人 中建三局建设工程股份有限公司 *C08F 2/38* (2006. 01)

C04B 103/30 (2006. 01)

(72) 发明人 刘行宇 周辉 郑广军 熊晓辉
 韩周冰 黄波 刘勇彰 陈景
 邵炜 纪晓辉 顾芳 袁明华
 王凤玲 韩武军 朱长余 何赛

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限
 公司 42102

代理人 乔宇

(51) Int. Cl.
C04B 24/26 (2006. 01)
C08F 290/06 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种具有缓释效应的高保坍型聚羧酸减水剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种具有缓释效应的高保坍型聚羧酸减水剂及其制备方法。其特征在于：它可由 5~30mol% 单体 A、30~60mol% 单体 B、20~55mol% 单体 C 在引发剂、链转移剂和阻聚剂作用下 60~80℃ 保温反应 1~3h，共聚得到分子量为 30000 ~ 100000 的聚合物，然后加碱中和而成，单体 A+B+C=100mol%，所述的单体 C 由保坍助剂 1 与保坍助剂 2 按摩尔比计为 1 : 20 ~ 13 : 20 组成，单体 A 为聚合度 n 为 20-60 的异戊烯醇聚氧乙烯醚、烯丙基聚乙二醇醚、1- 甲基 -2- 丙烯基聚乙二醇醚或烯丙基聚丙二醇醚，单体 B 为丙烯酸或者甲基丙烯酸。其保坍性能优异，3h 内坍落度基本不损失，具有广泛适用性。

1. 一种具有缓释效应的高保坍聚羧酸减水剂,其特征在于:它由 $5\sim 30$ mol % 单体 A、 $30\sim 60$ mol% 单体 B、 $20\sim 55$ mol % 单体 C 在引发剂、链转移剂和阻聚剂作用下 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ 保温反应 $1\sim 3$ h, 共聚得到分子量为 $30000\sim 100000$ 的聚合物, 然后加碱中和而成, 单体 $A+B+C=100$ mol%, 所述单体 C 由保坍助剂 1 与保坍助剂 2 组成, 保坍助剂 1 与保坍助剂 2 的摩尔比为 $1:20\sim 13:20$, 其中, 单体 A 为聚合度 n 为 $20\sim 60$ 的异戊烯醇聚氧乙烯醚、烯丙基聚乙二醇醚、1-甲基-2-丙烯基聚乙二醇醚或烯丙基聚丙二醇醚, 单体 B 为丙烯酸或者甲基丙烯酸, 保坍助剂 1 为丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸及其钠盐、丙烯磺酸及其钠盐中的一种或几种的混合, 保坍助剂 2 为丙烯酸-2-羟基丙酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯中的一种或几种的混合。

2. 根据权利要求 1 所述的具有缓释效应的高保坍聚羧酸减水剂, 其特征在于: 所述的链转移剂为甲基丙烯磺酸钠、巯基乙醇、2-羟基丙硫醇、巯基乙酸、2-巯基丙酸、3-巯基丙酸、2-巯基丁二酸中的一种或多种的混合, 所述链转移剂的加入量按重量计为反应单体总重量的 $0.01\sim 0.2\%$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的具有缓释效应的高保坍聚羧酸减水剂, 其特征在于: 所述的引发剂可选自过硫酸铵、过硫酸钾、偶氮二异丁氰中的一种或多种的混合, 所述引发剂的加入量按重量计为反应单体总重量的 $0.5\sim 5\%$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的具有缓释效应的高保坍聚羧酸减水剂, 其特征在于: 所述的阻聚剂选自对苯二酚或吩噻嗪, 所述阻聚剂的加入量按重量计为反应单体总重量的 $0.01\sim 0.02\%$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的具有缓释效应的高保坍聚羧酸减水剂的制备方法, 其特征在于: 包括以下步骤: 在惰性气氛下, 于单体 A 的水溶液中加热搅拌, 待单体 A 溶解后, 加入保坍助剂 1, 继续搅拌至其溶解后, 然后升温到 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$, 分别同时滴加已配制好的单体 B、保坍助剂 2、链转移剂、阻聚剂的混合水溶液和引发剂的水溶液, 滴加完毕后保温反应 $1\sim 3$ h, 反应结束后, 降温加碱中和至 pH 在 $6\sim 7$ 而得;

其中: 单体 A $5\sim 30$ mol%, 单体 B $30\sim 60$ mol%, 单体 C $20\sim 55$ mol %, 单体 $A+B+C=100$ mol%。

一种具有缓释效应的高保坍型聚羧酸减水剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属混凝土外加剂领域,具体涉及一种具有缓释效应的高保坍型聚羧酸减水剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着国家大规模基础设施的发展,一大批高、精、尖工程的涌现使得商品混凝土行业得到了跨越式发展。尤其是一批大型、特大型工程的出现,对商品混凝土提出了更高的要求。为了保持混凝土良好的工作性能,满足不同的工程需要,需要在新拌混凝土中添加不同功能的减水剂。在各种系列的减水剂中,聚羧酸系高性能减水剂是最具发展前景的高性能减水剂。聚羧酸类减水剂的分子结构特性决定了其具有如下优点:低掺量发挥高的塑化效果、流动性保持性能好、减水效率高、分子构造上自由度大、合成技术多、高性能化的余地很大。此外由于聚羧酸系高效减水剂的合成中不使用有毒有害化学品,对环境不造成污染,因而聚羧酸系减水剂是一种环保型的高性能减水剂。

[0003] 由于聚羧酸系减水剂的化学分子结构丰富多变,如单体种类、官能团位置、分子量、分子量分布等发生变化,都可能引起结构和性能有很大的不同。以其主要组成羧酸基单体(在分子结构中的摩尔比大于50%)可分为改性聚醚类,聚(甲基)丙烯酸盐酯类和马来酸共聚物类。但这几种目前广泛使用的聚羧酸减水剂在使用过程中由于其自身的缺陷,经常出现新拌混凝土坍落度损失过快的问題。

[0004] 同时,不同的水泥品种差别较大,存在与聚羧酸减水剂的适应性不好而无法使用的现象。并且随着城市拥堵现象日益加剧,新拌混凝土往往要经过1-2个小时的运输才能到达施工现场,则在运输过程中尤其是在炎热的夏季,新拌混凝土高温水化速度加快,致使对外加剂的吸附也明显加快,造成新拌混凝土损失过快而无法正常浇筑,极大的浪费了人力、物力。因此,迫切需要开发一种保坍型聚羧酸高效减水剂,以改善聚羧酸减水剂产品的性能,拓宽混凝土外加剂的品种来满足不同工程的要求。

[0005] CN201010119879.3介绍了一种抑制集料含泥量影响的控缓释聚羧酸系减水剂,其特征是组分的重量份为:聚羧酸系减水剂75~95份、缓凝剂2~5份、缓释剂5~25份。本发明利用天然沸石粉作缓释剂,与聚羧酸系减水剂、缓凝剂混合后,天然沸石粉颗粒表面会吸附大量的聚羧酸系减水剂和少量的缓凝剂;掺入到混凝土中与胶凝材料、集料和水搅拌后,粘土会优先吸附表面吸附性强的天然沸石粉,避免了聚羧酸减水剂被粘土过量吸附,从而保证了聚羧酸系减水剂在水泥颗粒上吸附而发挥分散作用。但是此种方法只是通过优先吸附沸石粉的原理而不能从分子结构上来达到控制坍落度损失的目的。

[0006] CN201010033828.9介绍了一种缓释型聚羧酸系减水剂的制备方法。该减水剂是将含有不饱和双键的聚氧乙烯醚或酯大单体、(甲基)丙烯酸、不饱和磺酸或其盐单体a、单烯烃羧酸衍生物b、双烯烃羧酸衍生物c和水加入到反应釜中,在引发剂的过硫酸盐的作用下,在60~85℃下反应1.0~6.0小时;然后降温到40~55℃,用碱性溶液中和至pH=6~8制得。本发明将单烯烃羧酸衍生物b、双烯烃羧酸衍生物c引入聚羧酸主链,使得制

的聚羧酸减水剂对混凝土的流动性具有缓释效果,有效防止了长时间运输和较高温度下造成的混凝土水分的流失和蒸发,既避免了早强混凝土坍落度过大引起的泌水离析现象,解决了工程中坍落度损失过快的难题。但是此种缓释型减水剂在夏季高温条件下使用时其新拌混凝土坍落度损失较快,仍旧无法满足施工需要。

[0007] CN200810045737.X 该专利介绍了一种水泥混凝土的缓释型减水剂,其特征是:由层状双金属氢氧化物和分散于该层状双金属氢氧化物中的水泥混凝土用减水剂组成。本发明将层状双金属氢氧化物的焙烧产物双金属氧化物加入到含有减水剂的溶液中,在发生层状结构重建的过程中减水剂进入层间,制得粉末状减水剂;使用时,具有缓释性能的减水剂一次掺加入混凝土中,缓慢释放,可有效降低混凝土坍落度损失;粉末状缓释型减水剂还可明显减少运输成本。但此种方法先要制备经过焙烧的层状双金属氢氧化物,工艺比较复杂。

发明内容

[0008] 本发明所要解决的技术问题在于提供一种具有缓释效应的高保坍聚羧酸减水剂及其制备方法,以克服传统聚羧酸减水剂中存在新拌混凝土坍落度损失过大、保坍性能差的缺点。

[0009] 本发明为所要解决上述技术问题所采用的技术方案如下:

一种具有缓释效应的高保坍聚羧酸减水剂,其特征在于:它由 5~30 mol % 单体 A、30~60mol% 单体 B、20~55 mol % 单体 C 在引发剂、链转移剂和阻聚剂作用下 60~80℃ 保温反应 1-3h,共聚得到分子量为 30000 ~ 100000 的聚合物,然后加碱中和而成,单体 A+B+C=100 mol%,所述单体 C 由保坍助剂 1 与保坍助剂 2 组成,保坍助剂 1 与保坍助剂 2 的摩尔比为 1:20 ~ 13:20,其中,单体 A 为聚合度 n 为 20-60 的异戊烯醇聚氧乙烯醚、烯丙基聚乙二醇醚、1-甲基-2-丙烯基聚乙二醇醚或烯丙基聚丙二醇醚,单体 B 为丙烯酸或者甲基丙烯酸,保坍助剂 1 为丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸及其钠盐、丙烯磺酸及其钠盐中的一种或几种的混合,保坍助剂 2 为丙烯酸-2-羟基丙酯(丙烯酸羟丙酯)、丙烯酸羟乙酯或甲基丙烯酸羟乙酯中的一种或几种的混合。

[0010] 按上述方案,所述的链转移剂为甲基丙烯磺酸钠、巯基乙醇、2-羟基丙硫醇、巯基乙酸、2-巯基丙酸、3-巯基丙酸、2-巯基丁二酸中的一种或多种的组合,所述链转移剂的加入量按重量计为反应单体总重量的 0.01 ~ 0.2%。这些链转移剂配制成水溶液可以单独使用也可以混合使用。

[0011] 按上述方案,所述的引发剂可选自过硫酸铵、过硫酸钾、偶氮二异丁氰中的一种或几种的混合,所述引发剂的加入量按重量计为反应单体总重量的 0.5 ~ 5%。

[0012] 按上述方案,所述的阻聚剂选自对苯二酚或吩噻嗪,所述阻聚剂的加入量按重量计为反应单体总重量的 0.01~0.02%。

[0013] 上述具有缓释效应的高保坍聚羧酸减水剂的制备方法,包括以下步骤:

在惰性气氛下,于单体 A 的水溶液中加热搅拌,待单体 A 溶解后,加入保坍助剂 1,继续搅拌至其溶解后,然后升温到 60~80℃,分别同时滴加已配制好的单体 B、保坍助剂 2、链转移剂、阻聚剂的混合水溶液和引发剂水溶液,滴加完毕后保温反应 1-3h,反应结束后,降温加碱中和至 pH 在 6~7 而得;

其中:单体 A 5~30 mol%,单体 B 30~60 mol%,单体 C 20~55 mol %,单体 A+B+C=100

mol%。

[0014] 所述反应温度控制在 60 ~ 80°C 下进行,这是因为自由基共聚中,引发剂的引发效率与分解温度有关。温度过高,引发速度过快,极易引起单体暴聚而形成凝胶状物质,如果温度过低,引发剂分解速率降低,影响聚合速率,因此,反应温度宜优选控制在 60 ~ 80°C 之间。本发明结合聚羧酸减水剂的作用机理,运用高分子设计原理,以不饱和改性聚醚单体为主反应介质,通过使用新型的保坍功能单体,并引入羧基保护基团,制备出轻度交联、性能优异且具有缓释效应的高保坍型聚羧酸减水剂,其对混凝土的保塑具有双重作用,一是在减水剂接触水泥的初级阶段,由于交联结构和高密度的聚醚侧链的存在,使得其分子链段上的羧基电荷被部分屏蔽或包裹,而使减水剂不会很快被水泥吸附掉;二是当新拌混凝土拌合放置一定时间,混凝土保坍性开始下降时,该减水剂分子中的交联基团和不稳定的化学键会出现逐步断裂,逐渐释放出减水剂分子,补充到混凝土体系中,从而使混凝土能在较长一段时间内保持良好的流动性。

[0015] 本发明的有益效果:

本发明提供的具有缓释效应的高保坍聚羧酸减水剂是运用高分子设计原理与溶液自由基聚合技术,以不饱和改性聚醚单体为主反应介质,通过使用新型活性不饱和单体、控制和优化反应条件,得到具有目标分子结构(如:官能团位置、分子构型、分子量分布等)的保坍型聚羧酸减水剂,保坍性能优异,3h 内坍落度基本不损失,具有广泛适用性,解决了新拌混凝土坍落度损失、工作性能差等实际施工问题。此外,本发明中制得的具有缓释效应的高保坍型聚羧酸减水剂还可以和高减水型聚羧酸减水剂复合使用。且其不仅可以用于普通混凝土中,还可以运用到高性能混凝土中,与其它引气剂、缓凝剂、消泡剂等外加剂复合使用,达到更优的产品性能。

具体实施方式

[0016] 下面结合以下实施例更详细的描述本发明的发明内容,所述实施例的目的仅仅在于举例说明本发明,而这些实施例绝不限制本发明的范围。

实施例 1

在装有温度计、搅拌器和滴液漏斗的 500ml 四口烧瓶中,依次加入 100g 去离子水,120g 异戊烯醇聚氧乙烯醚(聚合度 $n=54$),开通氮气,水浴加热,控制温度为 40°C 左右,边加热边搅拌,待异戊烯醇聚氧乙烯醚融化后,缓慢升高温度至 60°C 时,加入 2.84g 丙烯酰胺,分别滴加含有 5g 过硫酸铵的水溶液 132g 以及含有 28.6g 甲基丙烯酸羟乙酯、17.2g 甲基丙烯酸、0.3g 巯基乙酸和 0.017g 对苯二酚的混合水溶液 78g。甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸、巯基乙酸和对苯二酚的混合水溶液的滴加时间为 3.5h,过硫酸铵水溶液的滴加时间为 4h,滴加完后 60°C 继续保温 1h。最后降温,加碱中和,并加去离子水调节产品浓度,得到 pH 为 6-7 左右,分子量为 35000 的微黄色粘稠状共聚物。(编号为 1 #)

实施例 2

在装有温度计、搅拌器和滴液漏斗的 500ml 四口烧瓶中,依次加入 100g 去离子水,130g 烯丙基聚乙二醇醚(聚合度 $n=23$),开通氮气,水浴加热,控制温度为 40°C 左右,边加热边搅拌,待烯丙基聚乙二醇醚大单体融化后,缓慢升高温度至 60°C 时,加入 3.62g 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠,分别滴加含有 5g 过硫酸铵的水溶液 135g 以及含有 27.2g 丙烯酸羟

丙酯、18.6g 丙烯酸、0.3g 巯基乙酸和 0.022g 吩噻嗪的混合水溶液 86.5g。烯酸羟丙酯、丙烯酸、巯基乙酸和吩噻嗪的混合水溶液的滴加时间为 3.5h, 过硫酸铵水溶液的滴加时间为 4h, 滴加完后 60℃继续保温 2h。最后降温, 加碱中和, 并加去离子水调节产品浓度, 得到 pH 为 6-7 左右, 分子量为 49000 的淡黄色粘稠状共聚物。(编号为 2 #)

实施例 3

在装有温度计、搅拌器和滴液漏斗的 500ml 四口烧瓶中, 依次加入 100g 去离子水, 126g 异戊烯醇聚氧乙烯醚(聚合度 n=54), 开通氮气, 水浴加热, 控制温度为 40℃左右, 边加热边搅拌, 待异戊烯醇聚氧乙烯醚大单体融化后, 缓慢升高温度至 60℃时, 加入 3.27g 丙烯酰胺, 分别滴加含有 4.6g 过硫酸钾的水溶液 144g 以及含有 28.3g 丙烯酸羟乙酯、17.8g 甲基丙烯酸、0.35g 甲基丙烯磺酸钠和 0.024g 对苯二酚的混合水溶液 87.5g。丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯磺酸钠和对苯二酚的混合水溶液的滴加时间为 3.5h, 过硫酸钾水溶液的滴加时间为 4h, 滴加完后 60℃继续保温 3h。最后降温, 加碱中和, 并加去离子水调节产品浓度, 得到 pH 为 6-7 左右, 分子量为 62000 的淡黄色粘稠状共聚物。(编号为 3 #)

实施例 4

在装有温度计、搅拌器和滴液漏斗的 500ml 四口烧瓶中, 依次加入 120g 去离子水, 125g 烯丙基聚乙二醇醚(聚合度 n=23), 开通氮气, 水浴加热, 控制温度为 40℃左右, 边加热边搅拌, 待烯丙基聚乙二醇醚大单体融化后, 缓慢升高温度至 60℃时, 加入 4.37g 丙烯酰胺, 分别滴加含有 4.7g 偶氮二异丁氰的水溶液 112g 以及含有 26.6g 丙烯酸羟乙酯、17.2g 丙烯酸和 0.36g 巯基丙酸和 0.019g 吩噻嗪的混合水溶液 86.5g。丙烯酸羟乙酯、丙烯酸、巯基丙酸和吩噻嗪的混合水溶液的滴加时间为 3.5h, 偶氮二异丁氰水溶液的滴加时间为 4h, 滴加完后 60℃继续保温 2h。最后降温, 加碱中和, 并加去离子水调节产品浓度, 得到 pH 为 6-7 左右, 分子量为 81000 的淡黄色粘稠状共聚物。(编号为 4 #)

实施例 5

在装有温度计、搅拌器和滴液漏斗的 500ml 四口烧瓶中, 依次加入 110g 去离子水, 127g 异戊烯醇聚氧乙烯醚(聚合度 n=54), 开通氮气, 水浴加热, 控制温度为 40℃左右, 边加热边搅拌, 待异戊烯醇聚氧乙烯醚大单体融化后, 缓慢升高温度至 60℃时, 加入 3.64g 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠, 分别滴加含有 4.5g 偶氮二异丁氰的水溶液 128g 以及含有 28.4g 丙烯酸羟丙酯、19.5g 甲基丙烯酸、0.38g 2-羟基丙硫醇和 0.026g 对苯二酚的混合水溶液 96.8g。丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸、2-羟基丙硫醇和对苯二酚的混合水溶液的滴加时间为 3.5h, 偶氮二异丁氰水溶液的滴加时间为 4h, 滴加完后 60℃继续保温 1.5h。最后降温, 加碱中和, 并加去离子水调节产品浓度, 得到 pH 为 6-7 左右, 分子量为 100000 的淡黄色粘稠状共聚物。(编号为 5 #)

实施例 6

在装有温度计、搅拌器和滴液漏斗的 500ml 四口烧瓶中, 依次加入 110g 去离子水, 120g 烯丙基聚丙二醇醚(聚合度 n=23), 开通氮气, 水浴加热, 控制温度为 40℃左右, 边加热边搅拌, 待烯丙基聚丙二醇醚大单体融化后, 缓慢升高温度至 60℃时, 加入 3.37g 丙烯酰胺, 分别滴加含有 4.0g 过硫酸钾的水溶液 125g 以及含有 27.2g 甲基丙烯酸羟乙酯、19.3g 丙烯酸、0.33g 巯基乙醇和 0.021g 吩噻嗪的混合水溶液 87.4g。甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸、巯基乙醇和吩噻嗪的混合水溶液的滴加时间为 3.5h, 过硫酸钾水溶液的滴加时间为 4h, 滴

加完后 60℃继续保温 2h。最后降温,加碱中和,并加去离子水调节产品浓度,得到 pH 为 6-7 左右,分子量为 48000 的淡黄色粘稠状共聚物。(编号为 6 #)

应用实施例

将本实施例 1-6 提供的具有缓释效应的高保坍型聚羧酸减水剂与高减水型聚羧酸减水剂按重量比为 3:7 复配后作外加剂应用于混凝土的配制,该应用实施例中各外加剂的掺量以有效固体份计量均为 10%,具体原料及应用方法如下:

水泥:黄石华新水泥厂生产的 P. 042.5 普通硅酸盐水泥,

河砂:巴河中砂河砂,细度模数为 2.6,含泥量为 0.8%,

碎石:粒径为 5-31.5 连续级配的碎石,含泥量 0.4%,

按照各组分的重量配比为:水:水泥:矿粉:粉煤灰:砂:石=0.71:1.0:0.38:0.43:3.80:5.14,其中水胶比控制在 0.39,配制混凝土。

[0017] 新拌混凝土坍落度参照 GB/50081-2002 相关规定执行。混凝土的具体性能测试方法参照 GB/T50080-2002。

序号	0h 坍落度	1h 坍落度	3h 坍落度	抗压强度/MPa			性状描述
	/扩展度	/扩展度	/扩展度	R ₃	R ₇	R ₂₈	
1#	230/610	250/580	215/535	30.1	35.4	50.4	和易性较好
2#	235/585	240/600	215/540	32.2	38.2	53.3	和易性较好
3#	225/590	235/605	220/550	31.9	38.4	53.9	和易性好
4#	220/585	235/615	235/575	30.4	37.5	52.8	和易性好
5#	225/575	220/595	215/565	31.5	37.9	51.7	和易性好
6#	220/580	215/600	220/560	32.5	38.7	53.9	和易性好
对照样	190/595	195/500	/	30.3	36.1	48.9	和易性差

[0018] 备注:温度 32℃,相对湿度 60%。

[0019] 对照样采用上海台界化工有限公司的 TJ-188A 普通聚羧酸减水剂,其掺量以有效固体成分计量为 10%。

[0020] 外加剂掺量的含义为:外加剂按重量计占胶凝材料总重量(水泥、矿粉和粉煤灰总重量)的百分比。

[0021] 从上述混凝土试配结果来看,本发明实施例 1-6 合成的具有缓释效应的高保坍型聚羧酸减水剂和高减水型聚羧酸减水剂复合与普通聚羧酸减水剂相比,和易性和粘聚性较好,3h 内坍落度基本不损失,保坍性能好。这说明该保坍型聚羧酸减水剂具有良好的混凝土坍落度损失控制能力,且对硬化混凝土的抗压强度性能无明显影响。