

聚羧酸减水剂及其制备方法

技术领域

本发明属于混凝土外加剂技术领域，具体涉及一种聚羧酸减水剂及制备方法。

背景技术

在很多混凝土工程中，萘系等传统高效混凝土由于技术性能的局限性，越来越不能满足工程需要。在国内外备受关注的新一代减水剂，聚羧酸系高性能减水剂，由于真正做到了依据分散水泥作用机理设计有效的分子结构，具有超分散型，能防止混凝土坍落度损失而不引起明显缓凝，低掺量下发挥较高的塑化效果，流动性保持性好、水泥适应广分子构造上自由度大、合成技术多、高性能化的余地很大，对混凝土增强效果显著，能降低混凝土收缩，有害物质含量极低等技术性能特点，赋予了混凝土出色的施工和易性、良好的强度发展、优良的耐久性、聚羧酸系高性能减水剂具有良好的综合技术性能优势及环保特点，符合现代化混凝土工程的需要。因此，聚羧酸系高性能减水剂正逐渐成为配制高性能混凝土的首选外加剂。

聚羧酸减水剂是一种梳形的水溶性减水剂，其主要由富含羧酸基团的主链和聚乙烯醚侧链组成。中国专利 CN 109438714 A 公开了一种梳状聚羧酸减水剂及其制备方法，其以乙烯基二乙二醇二醚为单体制备不同分子量的聚合物，并对这些聚合物进行巯基封端处理，然后以带有环氧基团的烯烃制备聚羧酸减水剂，将前述的巯基封端聚合物与聚羧酸减水剂进行巯基-环氧反应，即可制备出具有长短链结构的梳状羧酸减水剂。中国专利 CN 109280141 A 公开了一种含氟减缩型聚羧酸减水剂的制备方法，其首先将含羰基不饱和单体、不饱和酸类单体和不饱和大单体在引发剂、还原剂和链转移剂的作用下进行反应，制得聚羧酸减水剂预聚体，后将与具体与 Prakash 试剂 TMSCF_3 进行亲核取代反应，最终制得高缩减型聚羧酸系减水剂。

但上述聚羧酸性减水剂的存在减水性不足、添加后的混凝土收缩率较高的问题。

发明内容

本发明的一个目的是解决至少上述问题和/或缺陷，并提供至少后面将说明的优点。

为了实现本发明这些目的和其它优点，本发明提出了一种聚羧酸减水剂，以摩尔份计，由包括以下原料制备而成：

含有烯键的二元羧酸	100;
3-羟基丙烯酸酰胺	20-32;
不饱和亚磷酸酯	0.2-1;
烷基醇聚氧乙烯醚	30-70;

说明书

引发剂 0.5-3;

链转移剂 0.5-3;

还包括有机溶剂,所述引发剂为偶氮类引发剂,所述链转移剂为脂肪族硫醇。

进一步的,所述含有烯键的二元羧酸为马来酸、富马酸或戊烯二酸中的至少一种。

进一步的,所述不饱和亚磷酸酯为亚磷酸三丙烯酯。

进一步的,所述烷基醇聚氧乙烯醚中,其氧乙烯的聚合度为 5-8,烷基的碳链长度为 7-12。

进一步的,所述脂肪族硫醇为十二烷基硫醇和十八烷基硫醇。

进一步的,所述有机溶剂为丙酮,所述有机溶剂的加量为所述反应物重量总和的至少 10 倍。

本发明还提供了一种聚羧酸减水剂的制备方法,包括以下步骤:在 5-10℃、通氮气并持续搅拌的条件下,取 1-5%的有机溶剂,将不饱和亚磷酸酯以 1-2 d/s 的速度滴加至前述有机溶剂中,滴加完毕后,将前述溶液和剩余的有机溶剂混合,升温至 45-60℃,同时持续通氮气并搅拌,将含有烯键的二元羧酸、3-羟基丙烯酰胺、烷基醇聚氧乙烯醚加入前述溶液中,搅拌 5-10min,将引发剂和链转移剂加入前述溶液中,反应 4-8h,将反应后的产物除去有机溶剂即得本发明的羧酸减水剂。

进一步的,由于本发明中的有机溶剂为丙酮,通过减压蒸馏或者常压蒸馏的方式除去所述有机溶剂。

本发明的有益之处在于:

(1) 通过采用不饱和二元羧酸为聚羧酸基体,使得聚羧酸减水剂的减水率相对于常规减水剂要高。

(2) 通过引入酰胺基团,增加了本发明聚羧酸减水剂的减水率,同时使得本发明应用于混凝土时,混凝土的抗压强度基本不受影响。

(3) 本发明制得的聚羧酸减水剂,具有较强的抗收缩性,使得混凝土不易收缩变形,使用时更加安全。

具体实施方式

以下结合实施例对本发明进行进一步的说明,应当理解,此处所描述的优选实施例仅用于说明和解释本发明,并不用于限定本发明。

实施例1

取 90g 丙酮,将其置于 10℃的条件下,持续通入氮气并搅拌,取 2.02g 亚磷酸三丙烯酯,以 2 d/s 的速度将其滴加至丙酮中,滴加完毕后,将前述的丙酮溶液和 8900g 丙酮混合均匀形成溶液 a,将溶液 a 升温至 55℃,同时持续通氮气并搅拌,取 332g 马来酸、44.5g 3-羟基丙

说明书

烯酰胺、450g 聚氧乙烯醚加入溶液 a 中，其中聚氧乙烯醚的烷基碳链长度为 7，氧乙烯醚的聚合度为 8，搅拌至前述单体均溶解，继续搅拌 10min 后，加入 3.28g 偶氮二异丁腈和 4.04g 十二烷基硫醇，反应 6h 后即可停止反应。将反应后的产物再 25℃ 条件下进行减压蒸馏后，得到的产物即为本发明的羧酸减水剂。

实施例 2

取 60g 丙酮，将其置于 10℃ 的条件下，持续通入氮气并搅拌，取 2.02g 亚磷酸三丙烯酸酯，以 2 d/s 的速度将其滴加至丙酮中，滴加完毕后，将前述的丙酮溶液和 5940g 丙酮混合均匀形成溶液 b，将溶液 b 升温至 50℃，同时持续通氮气并搅拌，取 174g 富马酸、35.6g 3-羟基丙烯酸酰胺、370.5g 聚氧乙烯醚加入溶液 b 中，其中聚氧乙烯醚的烷基碳链长度为 12，氧乙烯醚的聚合度为 7，搅拌至前述单体均溶解，继续搅拌 10min 后，加入 4.92g 偶氮二异丁腈和 8.58g 十八烷基硫醇，反应 5h 后即可停止反应。将反应后的产物在 25℃ 条件下进行减压蒸馏后，得到的产物即为本发明的羧酸减水剂。

实施例 3

取 55g 丙酮，将其置于 5℃ 的条件下，持续通入氮气并搅拌，取 0.909g 亚磷酸三丙烯酸酯，以 2 d/s 的速度将其滴加至丙酮中，滴加完毕后，将前述的丙酮溶液和 5445g 丙酮混合均匀形成溶液 c，将溶液 c 升温至 60℃，同时持续通氮气并搅拌，取 195g 戊烯二酸、42.7g 3-羟基丙烯酸酰胺、270g 聚氧乙烯醚加入溶液 c 中，其中聚氧乙烯醚的烷基碳链长度为 12，氧乙烯醚的聚合度为 6，搅拌至前述单体均溶解，继续搅拌 10min 后，加入 4.92g 偶氮二异丁腈和 8.58g 十八烷基硫醇，反应 7h 后即可停止反应。将反应后的产物在 25℃ 条件下进行减压蒸馏后，得到的产物即为本发明的羧酸减水剂。

对比实施例 1

与实施例 1 相比，本实施例唯一的区别是：本实施例中未添加亚磷酸三丙烯酸酯，其余步骤和物质加量均与实施例 1 相同。

对比实施例 2

本实施例与实施例 1 相比，唯一的区别在于：本实施例采用丙烯酸代替马来酸，其余步骤和物质加量均与实施例 1 相同。

为了进一步突出本发明的技术效果，下面对上述实施例进行性能测试。

1、净浆流动度测试：将实施例 1-3、对比实施例 1-2 制得的聚羧酸减水剂以及市售的聚羧酸减水剂应用于制备水泥净浆，其中，所采用的的水泥为安徽海螺水泥股份有限公司生产的标号为 42.5 硅酸盐水泥，测试方法依据 GB/T8077-2000《混凝土外加剂匀质性试验方法》，其最终测试结果见表 1。

说明书

表 1 不同样品的净浆流动度

编号	添加量 %	水泥净浆流动度 mm	
		0min	30min
——	0	92	——
实施例 1	0.1	305	289
实施例 2	0.1	302	281
实施例 3	0.1	297	286
对比实施例 1	0.1	294	256
对比实施例 2	0.1	267	253
市售聚羧酸减水剂	0.15	257	229

从表 1 中可以看出，本发明的聚羧酸减水剂与对比实施例 1、对比实施例 2 以及市售的聚羧酸减水剂相比，本发明的净浆流动度具有明显优势，说明本发明的聚羧酸减水剂具有较好的减水率。

2、抗压强度及收缩率测试：将实施例 1-3、对比实施例 1-2 制得的聚羧酸减水剂以及市售的聚羧酸减水剂应用于制备混凝土，其中，所采用的水泥为安徽海螺水泥股份有限公司生产的标号为 42.5 硅酸盐水泥，砂为中砂，石子粒径为 5-15mm 的连续级配的碎石，将制备的混凝土分别进行力学性能和工作性能测试，测试方法依据 GB/T50080-2016《普通混凝土拌合物性能实验方法标准》和 GB/T50081-2002《普通混凝土力学性能试验方法标准》，其最终测试结果见表 2，其中，表 2 中所述的添加量为折固掺量。

表 2 不同样品的抗压强度及收缩率

编号	添加量 %	抗压强度 MPa		28d 收缩率
		3d	28d	
实施例 1	0	30.7	43.0	100%
	0.1	31.8	43.5	50.6%

说 明 书

实施例 2	0.1	31.9	43.0	51.9%
实施例 3	0.1	30.7	42.8	53.8%
对比实施例 1	0.12	31.9	42.5	76.6%
对比实施例 2	0.12	30.8	41.8	60.8%
市售聚羧酸减水剂	0.15	23.6	35.9	95.3%

从表 2 可以看出, 本发明在掺为 0.1% 的情况下, 其具有较好的保坍率, 同时, 其最终抗压强度相对于未添加聚羧酸减水剂的水泥相当甚至更高, 表现其对混凝土结构的最终抗压强度无负面影响设置有一定增强, 而常规的市售聚羧酸减水剂对混凝土的抗压强度有较大的负面影响。同时, 再加入本发明的聚羧酸减水剂后, 混凝土的收缩率仅为空白混凝土收缩率的 50% 左右, 说明其具有较好的抗收缩性, 减小了混凝土的形变, 增加了工程的安全性。

同时, 从表 1 以及表 2 可以看出, 本发明的对比实施例 1 和对比实施例 2 中的效果明显差于实施例 1-3, 这是由以下因素造成的: 本发明中采用的聚羧酸基体为二元不饱和羧酸, 相对于常规的不饱和一元羧酸, 其羧基含量更多, 而减水剂中的羧基具有增加分散性的作用, 这就是表 1 中对比实施例 2 减水率相对较低的原因。同时, 由于本发明中添加了不饱和磷酸酯以及本发明的特殊组成, 从表 2 中可以看出, 本发明能够减少混凝土的收缩率。

以上所述, 仅是本发明的较佳实施例而已, 并非对本发明作任何形式上的限制, 虽然本发明已以较佳实施例揭露如上, 然而并非用以限定本发明, 任何熟悉本专业的技术人员, 在不脱离本发明技术方案范围内, 当可利用上述揭示的技术内容做出些许更动或修饰为等同变化的等效实施例, 但凡是未脱离本发明技术方案的内容, 依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰, 均仍属于本发明技术方案的范围内。