



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112795022 B

(45) 授权公告日 2022.06.17

(21) 申请号 202110144515.9

C04B 24/32 (2006.01)

(22) 申请日 2021.02.02

C04B 103/30 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112795022 A

(56) 对比文件

CN 105906753 A, 2016.08.31

CN 109879627 A, 2019.06.14

(43) 申请公布日 2021.05.14

CN 105732911 A, 2016.07.06

(73) 专利权人 江苏奥莱特新材料股份有限公司
地址 211800 江苏省南京市浦口区沿江工
业开发区汇鑫路22号

JP 2010018456 A, 2010.01.28

审查员 欧阳检

(72) 发明人 卢通 钱珊珊 王学川 赵旭
彭苾影 屈浩杰 于鹏程 郑春扬

(74) 专利代理机构 南京源古知识产权代理事务
所(普通合伙) 32300
专利代理师 马晓辉

(51) Int. Cl.

C08G 81/02 (2006.01)

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

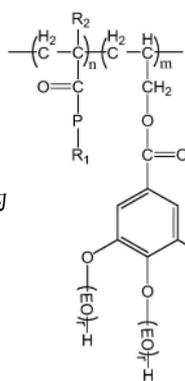
一种抗裂减缩型聚羧酸减水剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种抗裂减缩型聚羧酸减水剂及其制备方法,其重均分子量(M_w)为10000~

100000,结构式为
剂。本发明制备得到的抗裂减缩型聚羧酸减水剂稳定性好,适应各种极端天气条件下的储存;在混凝土中分散效果好,减缩效果优异,对由各类收缩引起的开裂情况有非常明显的控制和减缓作用。

100000,结构式为

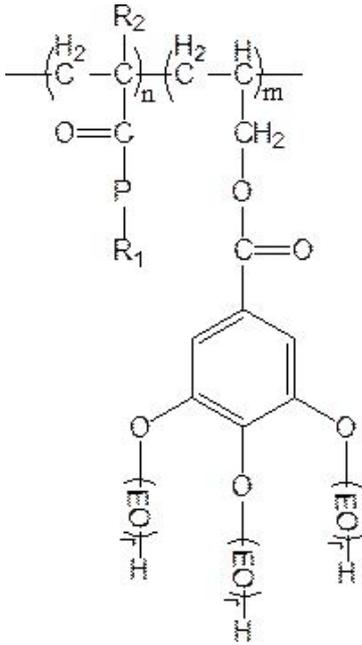


本发明制备

方法为: (1) 以没食子酸为原料在结构上引入不
饱和双键结构制备出没食子酸衍生物不饱和小
单体,再将其与含羰基不饱和酸及其衍生物单体
进行自由基共聚反应得到减水剂预聚产物; (2)
在预聚产物的没食子酸衍生物上引入亲水性聚
醚侧链,制备出性能优异的减缩型聚羧酸减水

CN 112795022 B

1. 一种抗裂减缩型聚羧酸减水剂,其特征在于,所述聚羧酸减水剂具有如下结构:



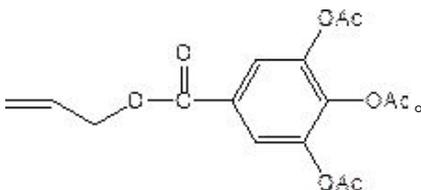
其中,P为O,N或NH原子; R_1 为H、碱金属离子、脂肪族基团、脂环族基团、苯基、苯基衍生物中的一种或几种的组合; R_2 为H、脂肪族基团、脂环族基团、苯基、苯基衍生物中的一种或几种的组合;聚合度n和m各自独立地为1~100;聚合度r为10~200。

2. 一种抗裂减缩型聚羧酸减水剂制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 抗裂减缩型减水剂预聚产物的制备:将没食子酸上酚羟基用乙酸酐进行保护,此过程在浓硫酸催化条件下50℃搅拌反应3h,水洗,然后用氯丙烯或溴丙烯在室温条件下与其反应24h,得到没食子酸衍生物不饱和小单体;将所得小单体与含羰基不饱和酸及其衍生物单体在溶剂中与引发剂、还原剂和链转移剂共同作用,10~50℃进行氧化-还原自由基聚合反应,3~5小时制得预聚产物;其中,含羰基不饱和酸及其衍生物单体、没食子酸衍生物不饱和小单体、引发剂、还原剂、链转移剂的摩尔比为:(1.5~5);0.3;(0.01~0.2);(0.01~0.15);(0.01~0.15);

2) 抗裂减缩型聚羧酸减水剂的制备:将所得产物与端卤素基改性聚醚在乙腈/水混合溶剂中与缚酸剂10~50℃条件下进行Williamson成醚反应,其中乙腈与水体积比为1/20,反应3~5h后即得抗裂减缩型聚羧酸减水剂,其中抗裂减缩型减水剂预聚产物与端卤素基改性聚醚的摩尔比为1:3。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤1)中所述没食子酸衍生物不饱和小单体结构为



4. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤1)中所述含羰基不饱和酸及其衍生物单体为丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸钠、丙烯酸钾、甲基丙烯酸钠、甲基丙烯酸钾、马来酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯

酸乙酯、甲基丙烯酸羟正丁酯中的一种或几种的组合。

5. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤1)中所述溶剂为甲醇、乙醇、叔丁醇、乙腈、丙酮、二氯甲烷(DCM)、氯仿、四氢呋喃、二甲基亚砜(DMSO)、苯、甲苯、1,2-二氯乙烷、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中的一种或几种的组合。

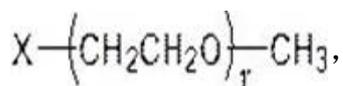
6. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤1)中所述的引发剂为双氧水、过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾、偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈中的一种或几种的组合。

7. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤1)中所述的还原剂为L-抗坏血酸、亚硫酸钠、焦亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、次磷酸钠中的一种或几种的组合。

8. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤1)中所述的链转移剂为巯基乙醇、巯基乙酸、2-巯基丙酸、3-巯基丙酸、甲基丙烯基磺酸钠、十二硫醇中的一种或几种的组合。

9. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤2)中所述的缚酸剂为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢二钠、碳酸氢二钾、二乙胺、三乙胺、吡啶、4-二甲氨基吡啶(DMAP)中的一种或几种的组合。

10. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤2)中所述的端卤素基改性聚醚结构为



其中,聚合度r为10~200;X为F、Br或I原子。

一种抗裂减缩型聚羧酸减水剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及混凝土用聚羧酸减水剂领域,尤其涉及一种抗裂减缩型聚羧酸减水剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚羧酸减水剂现已广泛应用于铁路、桥梁和房屋等工程,在这些基础建设方面,市场对外加剂的要求也越来越高。然而,由于不可避免的因素作用,混凝土在早期硬化和后期使用过程中易出现开裂的现象,导致其耐久性受到影响。目前,市场上也出现了一系列的防护手段来应对混凝土的开裂现象,如改善胶材组分、掺膨胀剂、掺合成纤维以及针对特定环境制定特定养护技术。然而,从综合来看,内掺混凝土减缩剂是一种最简单和最为有效的手段。

[0003] 混凝土收缩不仅会造成开裂、显著降低强度,还会使得混凝土加快碳化和钢筋腐蚀的速度。基于此,外加混凝土减缩剂,通过降低毛细孔表面张力而减少水分蒸发,可以显著减少混凝土在硬化中由于自收缩、干燥收缩和塑性收缩等引起的开裂现象,提高混凝土的耐久性。

[0004] 以日本和美国为代表在早期报道过一些醇类、醚类和醇胺类等的减缩剂,此类减缩剂无减水作用,且所需掺量高,对后期强度还会产生降低的副作用,这也就限制了它们的使用。对于国内的研究,专利CN103724567A公开了一种减缩型聚羧酸减水剂及其制备方法,其制备方法为酯化后进行自由基聚合,所得到的减水剂可以显著降低水泥浆空隙内部溶液的表面张力,然而其所用酯化反应需长时间高温进行,这也极大地降低了工业化生产的可行性;专利CN107540795A公开了一种利用烯基聚醚大单体、丙烯酸、马来酸单烷基酯和马来酸聚氧乙烯/聚氧丙烯聚二甲基硅氧烷酯通过自由基聚合制备的减缩型减水剂及其合成方法,其所合成的减缩型减水剂对混凝土的分散与保坍性能影响较小,但28天收缩率比相对基准降低较小,缺乏市场竞争力。

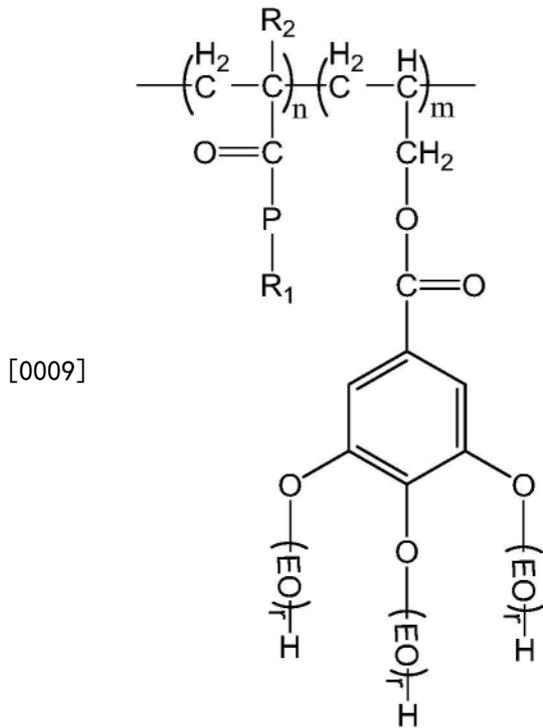
发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种抗裂减缩型聚羧酸减水剂。

[0006] 本发明的另一目的在于提供上述减水剂的制备方法。

[0007] 本发明的技术方案如下:

[0008] 一种抗裂减缩型聚羧酸减水剂,重均分子量(M_w)为10000~100000,且该抗裂减缩型聚羧酸减水剂具有如下结构:



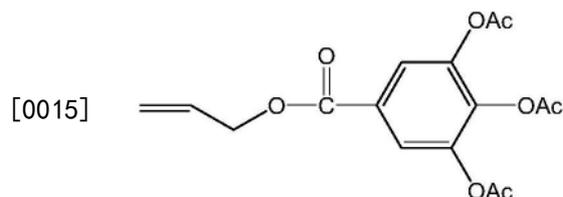
[0010] 其中,P为O,N或NH原子; R_1 为H、碱金属离子、脂肪族基团、脂环族基团、苯基或苯基衍生物中的一种或几种的组合; R_2 为H、脂肪族基团、脂环族基团、苯基、苯基衍生物中的一种或几种的组合;聚合度n和m各自独立地为1~100;聚合度r为10~200。

[0011] 本发明进一步提出了上述抗裂减缩型聚羧酸减水剂制备方法,其具体步骤如下:

[0012] 1) 抗裂减缩型减水剂预聚产物的制备:将没食子酸上酚羟基用乙酸酐进行保护,此过程在浓硫酸催化条件下50℃搅拌反应3h,水洗,然后用氯丙烯(或溴丙烯)在室温条件下与其反应24h,得到没食子酸衍生物不饱和小单体;将所得小单体与含羰基不饱和酸及其衍生物单体在溶剂中与引发剂、还原剂和链转移剂共同作用,10~50℃进行氧化-还原自由基聚合反应,3~5小时制得预聚产物;其中,含羰基不饱和酸及其衍生物单体、没食子酸衍生物不饱和小单体、引发剂、还原剂与链转移剂的摩尔比为:(1.5~5):0.3:(0.01~0.2):(0.01~0.15):(0.01~0.15);

[0013] 2) 抗裂减缩型聚羧酸减水剂的制备:将所得产物与端卤素基改性聚醚在乙腈/水(v/v=1/20)混合溶剂中与缚酸剂10~50℃条件下进行Williamson成醚反应,反应3~5h后即得抗裂减缩型聚羧酸减水剂,其中抗裂减缩型减水剂预聚产物与端卤素基改性聚醚的摩尔比为1:3。

[0014] 作为优选,步骤1)中所述没食子酸衍生物不饱和小单体结构为:



[0016] 作为优选,步骤1)中所述含羰基不饱和酸及其衍生物单体为丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸钠、丙烯酸钾、甲基丙烯酸钠、甲基丙烯酸钾、马来酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸羟正丁酯

中的一种或几种的组合。

[0017] 作为优选,步骤1)中所述溶剂为甲醇、乙醇、叔丁醇、乙腈、丙酮、二氯甲烷(DCM)、氯仿、四氢呋喃、二甲基亚砜(DMSO)、苯、甲苯、1,2-二氯乙烷、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中的一种或几种的组合。

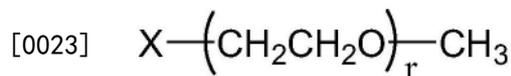
[0018] 作为优选,步骤1)中所述的引发剂为双氧水、过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾、偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈中的一种或几种的组合。

[0019] 作为优选,步骤1)中所述的还原剂为L-抗坏血酸、亚硫酸钠、焦亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、次磷酸钠中的一种或几种的组合。

[0020] 作为优选,步骤1)中所述的链转移剂为巯基乙醇、巯基乙酸、2-巯基丙酸、3-巯基丙酸、甲基丙基磺酸钠、十二硫醇中的一种或几种的组合。

[0021] 作为优选,步骤2)中所述的缚酸剂为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢二钠、碳酸氢二钾、二乙胺、三乙胺、吡啶或4-二甲氨基吡啶(DMAP)中的一种或几种的组合。

[0022] 作为优选,步骤2)中所述的端卤素基改性聚醚结构为



[0024] ,其中,聚合度r为10~200;X为F、Br或I原子。

[0025] 本发明通过自由基共聚得到含刚性基团的预聚产物,然后再通过引入亲水性改性聚醚侧链,得到了一种抗裂减缩型聚羧酸减水剂,同时赋予了此减水剂良好的保坍性能及力学性能。

[0026] 本发明的有益效果如下:

[0027] 1) 本发明的原料价格低廉,来源丰富稳定;

[0028] 2) 本发明制备的聚羧酸减水剂具有酯基结构,可以水解释放羧基,使得减水剂可以具有优良的分散保持效果;

[0029] 3) 本发明制备的聚羧酸减水剂通过在稳定结构的刚性基团上引入亲水性改性聚醚侧链,通过氢键作用增加了混凝土的保水性,赋予了混凝土优异的抗裂减缩性能;

[0030] 4) 本发明制备的聚羧酸减水剂能够长期高、低温储存,且可保持性能优异稳定;

[0031] 5) 本发明制备过程安全可靠,简单方便,使用过程安全无公害。

具体实施方式

[0032] 以下实施例为本发明对技术方案进行更为具体地说明和描述。

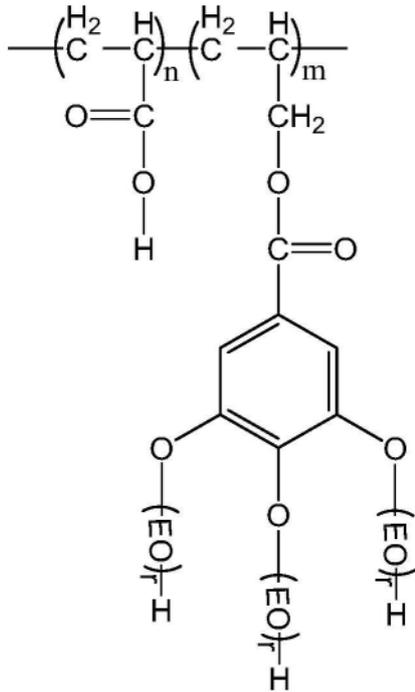
[0033] 实施例1

[0034] 1) 制备抗裂减缩型减水剂预聚产物:将1mol没食子酸与4mol的乙酸酐在浓硫酸(0.2mL)催化条件下50℃搅拌反应3h,水洗,然后用氯丙烯在室温条件下与其反应24h,得到没食子酸衍生物不饱和小单体;将所得小单体(0.3mol)、丙烯酸(3mol)在50mL甲醇中与过硫酸铵(0.1mol)、亚硫酸氢钠(0.1mol)和2-巯基丙酸(0.08mol)共同作用,20℃下进行自由基聚合反应4小时制得预聚产物;

[0035] 2) 向所得预聚产物添加氢氧化钠使溶液pH为7~8,脱去保护基后再蒸发除去溶剂;继续向所得产物中加入端卤素基改性聚醚(1mol, $M_w=1000\text{g/mol}$)的120mL乙腈/水(v/v

=1/20) 混合溶液, 50°C 反应 5h, 即得抗裂减缩型聚羧酸减水剂 ($M_w = 45000\text{g/mol}$)。

[0036] 分子结构式如下:



[0037]

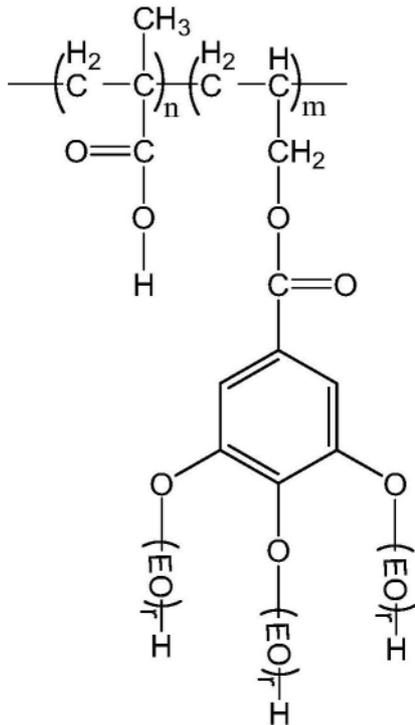
[0038] 其中, 聚合度 n, m 和 r 分别为 35, 3 和 23。

[0039] 实施例 2

[0040] 1) 制备抗裂减缩型减水剂预聚产物: 将 1mol 没食子酸与 4mol 的乙酸酐在浓硫酸 (0.2mL) 催化条件下 50°C 搅拌反应 3h, 水洗, 然后用溴丙烯在室温条件下与其反应 24h, 得到没食子酸衍生物不饱和小单体; 将所得小单体 (0.3mol)、甲基丙烯酸 (3.5mol) 在 50mL 丙酮中与双氧水 (0.15mol)、亚硫酸钠 (0.08mol) 和 3-巯基丙酸 (0.07mol) 共同作用, 30°C 下进行自由基聚合反应 3.5 小时制得预聚产物;

[0041] 2) 向所得预聚产物添加氢氧化钾使溶液 pH 为 7~8, 脱去保护基后再蒸发除去溶剂; 继续向所得产物中加入端卤素基改性聚醚 (1mol, $M_w = 800\text{g/mol}$) 的 120mL 乙腈/水 (v/v = 1/20) 混合溶液, 40°C 反应 6h, 即得抗裂减缩型聚羧酸减水剂 ($M_w = 40000\text{g/mol}$)。

[0042] 分子结构式如下:



[0043]

[0044] 其中,聚合度 n , m 和 r 分别为34,3和18。

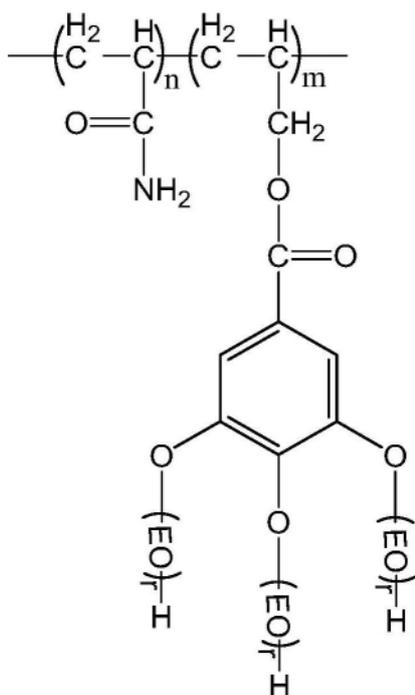
[0045] 实施例3

[0046] 1) 制备抗裂减缩型减水剂预聚产物:将1mol没食子酸与4mol的乙酸酐在浓硫酸(0.2mL)催化条件下50℃搅拌反应3h,水洗,然后用氯丙烯在室温条件下与其反应24h,得到没食子酸衍生物不饱和小单体;将所得小单体(0.3mol)、丙烯酰胺(4mol)在50mL乙醇中与过硫酸钾(0.1mol)、焦亚硫酸钠(0.12mol)和2-巯基丙酸(0.08mol)共同作用,30℃下进行自由基聚合反应4.5小时制得预聚产物;

[0047] 2) 向所得预聚产物添加三乙胺使溶液pH为7~8,脱去保护基后再蒸发除去溶剂;继续向所得产物中加入端卤素基改性聚醚(1mol, $M_w = 3500\text{g/mol}$)的120mL乙腈/水($v/v = 1/20$)混合溶液,50℃反应7h,即得抗裂减缩型聚羧酸减水剂($M_w = 60000\text{g/mol}$)。

[0048] 分子结构式如下:

[0049]



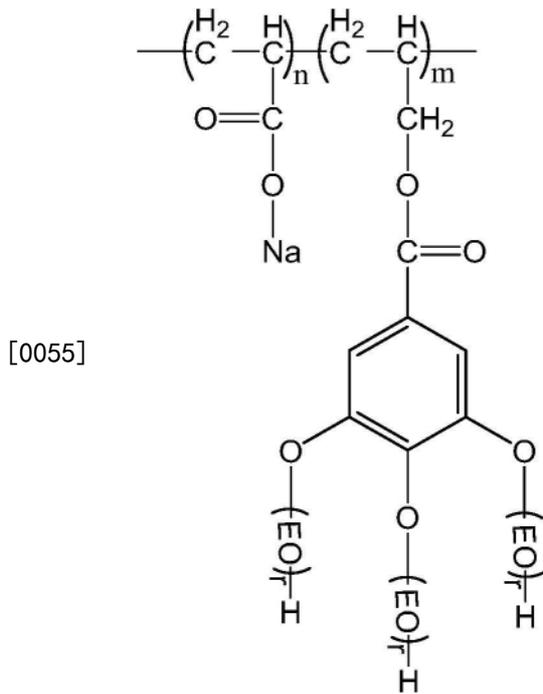
[0050] 其中,聚合度 n , m 和 r 分别为16,1和80。

[0051] 实施例4

[0052] 1) 制备抗裂减缩型减水剂预聚产物:将1mol没食子酸与4mol的乙酸酐在浓硫酸(0.2mL)催化条件下50℃搅拌反应3h,水洗,然后用溴丙烯在室温条件下与其反应24h,得到没食子酸衍生物不饱和小单体;将所得小单体(0.3mol)、丙烯酸钠(4mol)在50mL乙腈中与过硫酸钠(0.08mol)、L-抗坏血酸(0.05mol)和巯基乙酸(0.1mol)共同作用,25℃下进行自由基聚合反应4小时制得预聚产物;

[0053] 2) 向所得预聚产物添加碳酸氢钠使溶液pH为7~8,脱去保护基后再蒸发除去溶剂;继续向所得产物中加入端卤素基改性聚醚(1mol, $M_w=3000\text{g/mol}$)的120mL乙腈/水($v/v=1/20$)混合溶液,50℃反应5h,即得抗裂减缩型聚羧酸减水剂($M_w=45000\text{g/mol}$)。

[0054] 分子结构式如下:



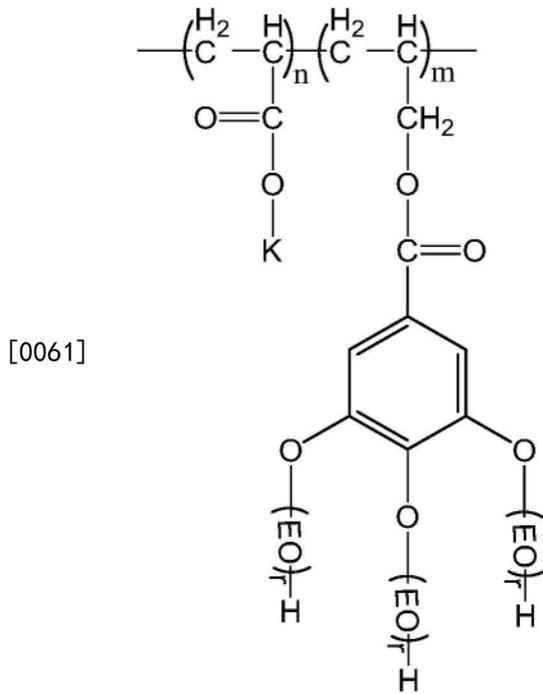
[0056] 其中,聚合度 n , m 和 r 分别为13,1和68。

[0057] 实施例5

[0058] 1) 制备抗裂减缩型减水剂预聚产物:将1mol没食子酸与4mol的乙酸酐在浓硫酸(0.2mL)催化条件下50℃搅拌反应3h,水洗,然后用氯丙烯在室温条件下与其反应24h,得到没食子酸衍生物不饱和小单体;将所得小单体(0.3mol)、丙烯酸钾(5mol)在50mL甲苯中与双氧水(0.15mol)、亚硫酸钠(0.1mol)和3-巯基丙酸(0.13mol)共同作用,15℃下进行自由基聚合反应5小时制得预聚产物;

[0059] 2) 向所得预聚产物添加碳酸氢钾使溶液pH为7~8,脱去保护基后再蒸发除去溶剂;继续向所得产物中加入端卤素基改性聚醚(1mol, $M_w=2400\text{g/mol}$)的120mL乙腈/水($v/v=1/20$)混合溶液,45℃反应5h,即得抗裂减缩型聚羧酸减水剂($M_w=45000\text{g/mol}$)。

[0060] 分子结构式如下:



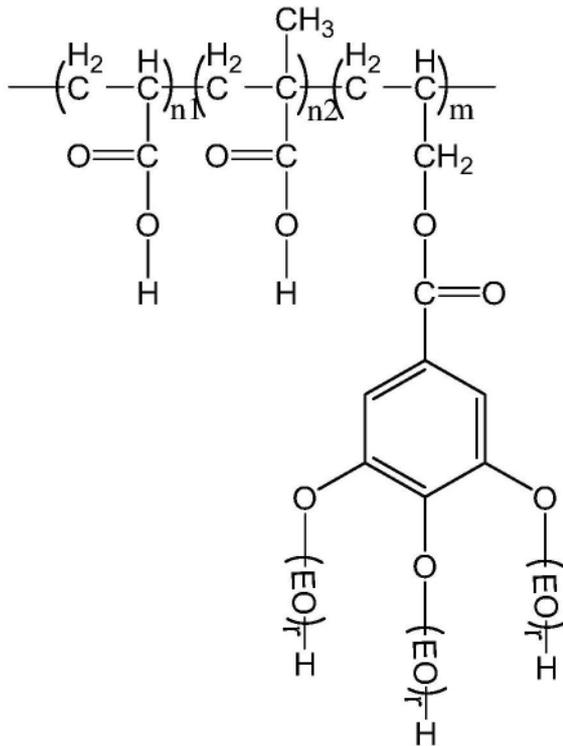
[0062] 其中,聚合度n,m和r分别为15,1和54。

[0063] 实施例6

[0064] 1) 制备抗裂减缩型减水剂预聚产物:将1mol没食子酸与4mol的乙酸酐在浓硫酸(0.2mL)催化条件下50℃搅拌反应3h,水洗,然后用溴丙烯在室温条件下与其反应24h,得到没食子酸衍生物不饱和小单体;将所得小单体(0.3mol)、丙烯酸(2mol)、甲基丙烯酸(2mol)在50mL四氢呋喃中与过硫酸铵(0.1mol)、次磷酸钠(0.1mol)和十二硫醇(0.06mol)共同作用,25℃下进行自由基聚合反应4小时制得预聚产物;

[0065] 2) 向所得预聚产物添加氢氧化钠使溶液pH为7~8,脱去保护基后再蒸发除去溶剂;继续向所得产物中加入端卤素基改性聚醚(1mol, $M_w=1000\text{g/mol}$)的120mL乙腈/水(v/v=1/20)混合溶液,45℃反应5h,即得抗裂减缩型聚羧酸减水剂($M_w=35000\text{g/mol}$)。

[0066] 分子结构式如下:

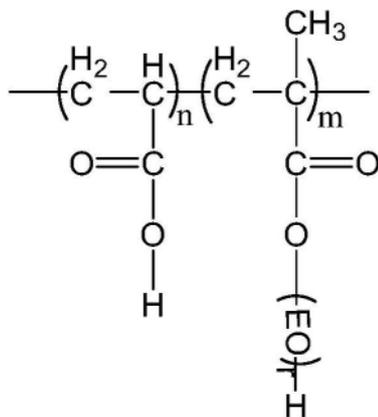


[0068] 其中,聚合度 n_1 , n_2 , m 和 r 分别为13,13,2和23。

[0069] 对比例1

[0070] 将丙烯酸(3mol)、聚乙二醇甲基丙烯酸酯(1mol, $M_w = 3000\text{g/mol}$) 在双氧水(0.11mol)、亚硫酸钠(0.08mol)和3-巯基丙酸(0.08mol)的共同作用下,在 25°C 下自由基聚合反应4.5h得到聚羧酸减水剂($M_w = 30000\text{g/mol}$)。

[0071] 分子结构式如下:

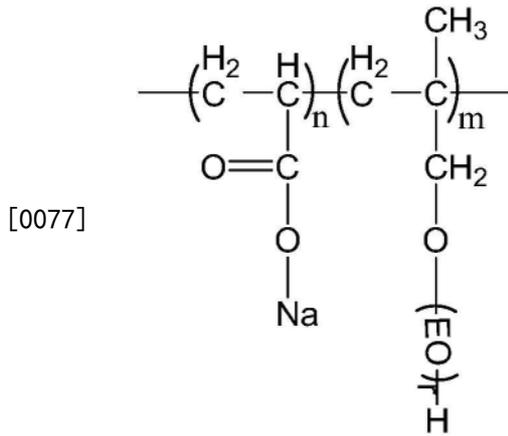


[0073] 其中,聚合度 n , m 和 r 分别为7,2和68。

[0074] 对比例2

[0075] 将丙烯酸钠(4mol)、甲基烯丙基聚氧乙烯醚(1mol, $M_w = 1500\text{g/mol}$) 在过硫酸钠(0.08mol)、L-抗坏血酸(0.07mol)和2-巯基丙酸(0.07mol)的共同作用下,在 20°C 下自由基聚合反应3.5h得到聚羧酸减水剂($M_w = 40000\text{g/mol}$)。

[0076] 分子结构式如下:



[0078] 其中,聚合度n,m和r分别为17,4和34。

[0079] 测试例

[0080] 1、水泥净浆流动度测试

[0081] 试验参照GB/T 8077-2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》,在相同掺量条件下评价了掺本发明实施例及对比例的水泥净浆流动性能,具体结果见表1。其中,所用水泥为P.I型的基准水泥,W/C为0.29,外加剂折固掺量为水泥用量的0.18%。结果显示,本发明实施例在引入其他基团后未有初始分散和分散保持效果的降低,可以做到与普通聚羧酸减水剂相持平。

[0082] 表1不同样品的净浆流动度及经时损失

样品	掺量	净浆流动度 (mm)		
		初始	30min	60min
对比例 1	0.18%	223	217	210
对比例 2		231	222	215
实施例 1		220	209	201
实施例 2		227	220	211
实施例 3		226	219	210
实施例 4		219	210	203
实施例 5		224	213	208
实施例 6		232	226	216

[0084] 2、混凝土性能测试

[0085] 试验参照GB 8076-2008《混凝土外加剂》,在相同掺量条件下评价了掺本发明实施例及对比例的混凝土保坍性能和力学性能,具体结果见表2。其中,所用胶材为P.I型的基准水泥,外加剂折固掺量为胶材用量的0.25%,混凝土设计强度为C30。

[0086] 表2不同样品的混凝土保坍性能及力学性能

样品	掺量	坍落度/扩展度 (mm)		抗压强度/MPa		28d 收缩率
		初始	1h	7d	28d	比 (%)
对比例 1		205/510	190/485	30.6	35.3	82
对比例 2		210/515	195/490	31.7	36.9	85
实施例 1	0.25%	220/520	200/490	34.5	39.4	36
实施例 2		215/515	195/480	35.2	39.2	40
实施例 3		220/530	200/500	34.2	40.3	32
实施例 4		215/515	195/480	35.3	39.0	33
实施例 5		220/505	205/480	35.8	39.8	35
实施例 6		225/530	195/495	36.4	40.3	41

[0087]

[0088] 结果显示,相对于掺对比例普通聚羧酸减水剂的混凝土,掺本发明实施例混凝土的分散性能、保持性能均无不良影响,7d和28d的抗压强度均可以提高10%左右。除此之外,相对于掺对比例,掺本发明实施例的混凝土具有56.69%的28d收缩率比的降低,这也就是说,本发明对混凝土可以达到抗裂减缩的目的。

[0089] 最后应当说明的是,以上所述仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此。