



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110894263 A

(43)申请公布日 2020.03.20

(21)申请号 201911035161.3

C08F 222/16(2006.01)

(22)申请日 2019.10.28

C04B 24/26(2006.01)

C04B 103/30(2006.01)

(71)申请人 佳化化学(上海)有限公司

地址 201210 上海市浦东新区自由贸易试  
验区富特西一路115号2号全幢3层358  
室

(72)发明人 李亚杰 何新耀 刘东亚 李玉博

(74)专利代理机构 北京三聚阳光知识产权代理  
有限公司 11250

代理人 李亚南

(51)Int.Cl.

C08F 283/06(2006.01)

C08F 220/06(2006.01)

C08F 220/20(2006.01)

C08F 222/02(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

一种聚羧酸减水剂及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明提供的聚羧酸减水剂及其制备方法,所述聚羧酸减水剂的原料包括:TPEG,VOPEG,还原剂,链转移剂,不饱和羧酸,不饱和羧酸酯,引发剂和Fe<sup>2+</sup>化合物;其中,VOPEG为羟丁基乙烯基聚氧乙烯醚;TPEG为异戊烯醇聚氧乙烯醚;通过采用上述的原料组分,得到具有羧酸基团以及羧酸酯类基团的烷烃类主链和亲水的聚醚侧链梳状分子结构的聚羧酸减水剂,而且VOPEG与不饱和羧酸、不饱和羧酸酯的活性匹配度更佳,有效提高了分子主链中VOPEG的单体含量,同时对分子主链中其余各单体的含量进行调节,使得该聚羧酸减水剂具有很好的分散性和保坍性,同时还可以降低混凝土稠度,能够满足其在含有劣质砂石材料的混凝土中的应用。

1. 一种聚羧酸减水剂,其特征在于,包括如下重量份的原料:TPEG 1000份,VOPEG 100-1000份,还原剂3-7份,链转移剂5-10份,不饱和羧酸25-300份,不饱和羧酸酯10-60份,引发剂10-30份和 $\text{Fe}^{2+}$ 化合物0.01-0.1份;

其中,所述VOPEG为羟丁基乙烯基聚氧乙烯醚;所述TPEG为异戊烯醇聚氧乙烯醚。

2. 根据权利要求1所述聚羧酸减水剂,其特征在于,所述VOPEG的数均分子量为400-2000;所述TPEG的数均分子量为2000-3000。

3. 根据权利要求1或2所述聚羧酸减水剂,其特征在于,所述 $\text{Fe}^{2+}$ 化合物为无机 $\text{Fe}^{2+}$ 盐或有机 $\text{Fe}^{2+}$ 盐;

优选地,所述无机 $\text{Fe}^{2+}$ 盐为氯化亚铁和/或硫酸亚铁,所述有机 $\text{Fe}^{2+}$ 盐为乙酸亚铁;

所述引发剂为双氧水;

所述链转移剂为巯基乙醇、巯基丙酸中的至少一种。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述聚羧酸减水剂,其特征在于,所述不饱和羧酸为丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸和马来酸中的至少一种;

所述不饱和羧酸酯为丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、马来酸单乙酯中的至少一种;

所述还原剂为抗坏血酸、甲醛合次硫酸氢钠中的至少一种。

5. 一种权利要求1-4任一项所述聚羧酸减水剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

向TPEG和引发剂的混合水溶液中,依序滴加还原剂和链转移剂的混合水溶液,不饱和羧酸和不饱和羧酸酯的混合水溶液,VOPEG和 $\text{Fe}^{2+}$ 化合物的混合水溶液;反应结束后,加碱调pH为6.0-7.0,即得所述聚羧酸减水剂。

6. 根据权利要求5所述聚羧酸减水剂的制备方法,其特征在于,还原剂和链转移剂的混合水溶液与不饱和羧酸和不饱和羧酸酯的混合水溶液滴加的起始时间间隔为5-15min,不饱和羧酸和不饱和羧酸酯的混合水溶液与VOPEG和 $\text{Fe}^{2+}$ 化合物的混合水溶液滴加的起始时间间隔为25-35min。

7. 根据权利要求5或6所述聚羧酸减水剂的制备方法,其特征在于,所述VOPEG和 $\text{Fe}^{2+}$ 化合物的混合水溶液要先于不饱和羧酸和不饱和羧酸酯的混合水溶液8-12min滴加完毕。

8. 根据权利要求7所述聚羧酸减水剂的制备方法,其特征在于,所述还原剂和链转移剂的混合水溶液的滴加时间为130-160min,滴加速度为 $5.9 \times 10^3$ - $7.1 \times 10^3$ ml/min;

所述不饱和羧酸和不饱和羧酸酯的混合水溶液的滴加时间为120-150min,滴加速度为 $4.2 \times 10^3$ - $6.2 \times 10^3$ ml/min;

所述VOPEG和 $\text{Fe}^{2+}$ 化合物的混合水溶液的滴加时间为85-115min,滴加速度为 $3.9 \times 10^3$ - $9.2 \times 10^3$ ml/min。

9. 根据权利要求8所述聚羧酸减水剂的制备方法,其特征在于,所述还原剂和链转移剂的混合水溶液中还原剂的浓度为0.003-0.008kg/L,链转移剂的浓度为0.005-0.015kg/L;

所述不饱和羧酸和不饱和羧酸酯的混合水溶液中不饱和羧酸的浓度为0.05-0.5kg/L,不饱和羧酸酯的浓度为0.01-0.1kg/L。

10. 根据权利要求5-9中任一项所述聚羧酸减水剂的制备方法,其特征在于,所述VOPEG和 $\text{Fe}^{2+}$ 化合物的混合水溶液中VOPEG的浓度为0.2-1.25kg/L, $\text{Fe}^{2+}$ 化合物的浓度为 $0.17 \times 10^{-4}$ - $1.6 \times 10^{-4}$ kg/L;

所述TPEG和引发剂的混合水溶液中TPEG的浓度为0.5-1.5kg/L,引发剂的浓度为0.01-0.05kg/L。

11.一种权利要求1-4任一项所述聚羧酸减水剂或权利要求5-10任一项所述聚羧酸减水剂的制备方法制得的聚羧酸减水剂在含有劣质砂石原料的混凝土中的应用。

## 一种聚羧酸减水剂及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及建筑材料技术领域,具体涉及一种聚羧酸减水剂及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 近年来,随着建筑行业的快速发展,混凝土已经成为目前用量最大的建筑材料,混凝土外加剂是混凝土中除了水泥、砂、石、水之外的第五组分,在高性能混凝土的应用中扮演着非常重要的角色。

[0003] 减水剂作为混凝土外加剂的一种,其主要作用是通过表面活性作用、络合作用、静电排斥力或立体排斥力等来阻碍或破坏水泥颗粒的絮凝结构,从而大幅度改善混凝土的和易性以及流动性,以节约水泥用量、减少混凝土的拌合用水量、提高混凝土强度。因此,随着混凝土行业的发展,减水剂也在不断地研发和改革,其发展历程为:第一代减水剂是以木质素磺酸盐为代表的普通减水剂,木质素磺酸盐来源于造纸工业,成本低廉,但是其减水率不到10%,一般不单独使用,而是与其它类型减水剂复配使用;第二代减水剂是以萘系、氨基磺酸盐系为代表的高效减水剂,相比第一代减水剂其减水率提高了10%,但是混凝土坍落度损失较大,限制了其发展与应用;聚羧酸减水剂作为减水剂第三代产品,由于具有掺量低、减水率高、分子结构设计自由度大以及环境友好等优势迅速占据了大部分市场,广泛应用于高铁、公路、桥梁、隧道和高层建筑等工程中。

[0004] 现有的聚羧酸减水剂大多是在分子主链中引入聚醚大单体羟丁基乙烯基聚氧乙烯醚,来提高其抗泥功能。例如中国专利文献CN105085822A公开了一种抗泥型聚羧酸减水剂及其常温制备方法,该制备方法具体包括如下步骤:预溶液配制:将200份具有不饱和脂肪醇聚氧乙烯醚类大单体(包括羟丁基乙烯基聚氧乙烯醚和异戊烯醇聚氧乙烯醚)与0.5-5.0份氧化剂溶于120份水中配制成溶液A;将0.5-5份阳离子季铵盐与1-10份季胺类丙烯酸酯溶于30份水中配制成溶液B;将0.2-2.0份还原剂与0.3-1.5份链转移剂溶于30份水中配制成溶液C;将10-30份不饱和羧酸和/或其衍生物溶于30份水中配制成溶液D;聚合反应:在温度为20-40℃、搅拌下,依序将溶液B、C、D滴加至溶液A中,溶液B、C、D滴加的起始时间分别间隔10min且共同在1-4.0h内滴加完毕,然后在20-40℃下恒温反应1.0-3.0h,恒温反应完成后向反应液中加入18-40份液碱,调整pH值至5-7,即得所述之抗泥型聚羧酸减水剂。

[0005] 虽然上述文献所公开的方法制得的聚羧酸减水剂具有抗泥功能;但是,上述文献中采用羟丁基乙烯基聚氧乙烯醚、异戊烯醇聚氧乙烯醚和氧化剂为底物,该聚合反应属于放热反应,而且羟丁基乙烯基聚氧乙烯醚中双键活性比较高,使得在聚合过程中由于反应体系中羟丁基乙烯基聚氧乙烯醚的浓度和温度都比较高,存在羟丁基乙烯基聚氧乙烯醚中双键容易失活,使制得的聚羧酸减水剂中羟丁基乙烯基聚氧乙烯醚单体含量低,导致聚羧酸减水剂的保坍性能和流动性能差等问题,而且无法满足在含有劣质砂石材料的混凝土中的应用。

## 发明内容

[0006] 因此,本发明要解决的技术问题在于克服现有技术中的聚羧酸减水剂存在流动性、保坍性差等问题,而且无法满足在含有劣质砂石材料的混凝土中的应用的缺陷,从而提供一种聚羧酸减水剂及其制备方法和应用。

[0007] 为此,本发明提供如下技术方案:

[0008] 本发明提供了一种聚羧酸减水剂,包括如下重量份的原料:TPEG 1000份,VOPEG 100-1000份,还原剂3-7份,链转移剂5-10份,不饱和羧酸25-300份,不饱和羧酸酯10-60份,引发剂10-30份和 $\text{Fe}^{2+}$ 化合物0.01-0.1份;

[0009] 其中,所述VOPEG为羟丁基乙烯基聚氧乙烯醚;所述TPEG为异戊烯醇聚氧乙烯醚。

[0010] 所述VOPEG的数均分子量为400-2000;所述TPEG的数均分子量为2000-3000。

[0011] 所述 $\text{Fe}^{2+}$ 化合物为无机 $\text{Fe}^{2+}$ 盐或有机 $\text{Fe}^{2+}$ 盐;

[0012] 优选地,所述无机 $\text{Fe}^{2+}$ 盐为氯化亚铁和/或硫酸亚铁,所述有机 $\text{Fe}^{2+}$ 盐为乙酸亚铁;

[0013] 所述引发剂为双氧水;

[0014] 所述链转移剂为巯基乙醇、巯基丙酸中的至少一种。

[0015] 所述不饱和羧酸为丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸和马来酸中的至少一种;

[0016] 所述不饱和羧酸酯为丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、马来酸单乙酯中的至少一种;

[0017] 所述还原剂为抗坏血酸、甲醛合次硫酸氢钠中的至少一种。

[0018] 本发明还提供了一种上述聚羧酸减水剂的制备方法,包括如下步骤:

[0019] 向TPEG和引发剂的混合水溶液中,依序滴加还原剂和链转移剂的混合水溶液,不饱和羧酸和不饱和羧酸酯的混合水溶液;VOPEG和 $\text{Fe}^{2+}$ 化合物的混合水溶液;反应结束后,加碱调pH为6.0-7.0,即得所述聚羧酸减水剂。

[0020] 其中,还原剂和链转移剂的混合水溶液与不饱和羧酸和不饱和羧酸酯的混合水溶液滴加的起始时间间隔为5-15min,不饱和羧酸和不饱和羧酸酯的混合水溶液与VOPEG和 $\text{Fe}^{2+}$ 化合物的混合水溶液滴加的起始时间间隔为25-35min。

[0021] 所述VOPEG和 $\text{Fe}^{2+}$ 化合物的混合水溶液要先于不饱和羧酸和不饱和羧酸酯的混合水溶液8-12min滴加完毕。

[0022] 所述还原剂和链转移剂的混合水溶液的滴加时间为130-160min,滴加速度为 $5.9 \times 10^3$ - $7.1 \times 10^3$ ml/min;

[0023] 所述不饱和羧酸和不饱和羧酸酯的混合水溶液的滴加时间为120-150min,滴加速度为 $4.2 \times 10^3$ - $6.2 \times 10^3$ ml/min;

[0024] 所述VOPEG和 $\text{Fe}^{2+}$ 化合物的混合水溶液的滴加时间为85-115min,滴加速度为 $3.9 \times 10^3$ - $9.2 \times 10^3$ ml/min。

[0025] 所述还原剂和链转移剂的混合水溶液中还原剂的浓度为0.003-0.008kg/L,链转移剂的浓度为0.005-0.015kg/L;

[0026] 所述不饱和羧酸和不饱和羧酸酯的混合水溶液中不饱和羧酸的浓度为0.05-0.5kg/L,不饱和羧酸酯的浓度为0.01-0.1kg/L。

[0027] 所述VOPEG和 $\text{Fe}^{2+}$ 化合物的混合水溶液中VOPEG的浓度为0.2-1.25kg/L, $\text{Fe}^{2+}$ 化合物的浓度为 $0.17 \times 10^{-4}$ - $1.6 \times 10^{-4}$ kg/L;

[0028] 所述TPEG和引发剂的混合水溶液中TPEG的浓度为0.5-1.5kg/L,引发剂的浓度为

0.01-0.05kg/L。

[0029] 上述各溶液中各物质的浓度是指每升水中含有的各物质的质量。

[0030] 本发明还提供了上述聚羧酸减水剂或上述聚羧酸减水剂的制备方法制得的聚羧酸减水剂在含有劣质砂石原料的混凝土中的应用。

[0031] 本发明技术方案,具有如下优点:

[0032] 1. 本发明提供的聚羧酸减水剂,按重量份数计,所述聚羧酸减水剂的原料包括:TPEG 1000份,VOPEG 100-1000份,还原剂3-7份,链转移剂5-10份,不饱和羧酸25-300份,不饱和羧酸酯10-60份,引发剂10-30份和 $Fe^{2+}$ 化合物0.01-0.1份;其中,所述VOPEG为羟丁基乙烯基聚氧乙烯醚;所述TPEG为异戊烯醇聚氧乙烯醚。发明人经研究发现,通过采用上述的原料组分,得到具有羧酸基团以及羧酸酯类基团的烷烃类主链和亲水的聚醚侧链梳状分子结构的聚羧酸减水剂,由于VOPEG中双键的高共聚活性,而且双键的位置没有异构,使其与小分子单体的不饱和羧酸和不饱和羧酸酯的活性匹配度更佳,并通过对各原料的重量份数进行限定,有效提高了分子主链中VOPEG的单体含量,同时对分子主链中其余各单体的含量进行调节,使得合成的聚羧酸减水剂侧链梳状结构更舒展,自由度也更好,提高了减水剂侧链的包裹性和缠绕性,在提高聚羧酸减水剂的分散性,流动性的同时减少了泥土对减水剂分子的吸附,提升了聚羧酸减水剂的保坍性能;而且还能够降低混凝土的稠度;同时,主链中引入的羧基基团能够吸附在水泥颗粒表面;羧酸酯类基团虽然本身不会吸附在水泥颗粒上,但是在水泥碱性环境中能够缓慢水解释放出羧基基团,进一步提高了保坍性能;本发明提供的聚羧酸减水剂通过采用上述的原料组分,使得该聚羧酸减水剂具有很好的流动性、分散性和保坍性,同时还可以降低混凝土的稠度,能够满足其在含有劣质砂石材料的混凝土中的应用。

[0033] 2. 本发明提供的聚羧酸减水剂,通过对VOPEG和TPEG的分子量进行限定,对聚羧酸减水剂侧链的长度进行限定,进一步提高聚羧酸减水剂的侧链的自由度和舒展度,进一步提高聚羧酸减水剂的保坍性能。

[0034] 3. 本发明提供的聚羧酸减水剂的制备方法,包括如下步骤:向TPEG和引发剂的混合水溶液中,依序滴加还原剂和链转移剂的混合水溶液,不饱和羧酸和不饱和羧酸酯的混合水溶液;VOPEG和 $Fe^{2+}$ 化合物的混合水溶液;反应结束后,加碱调pH为6.0-7.0,即得所述聚羧酸减水剂;通过采用上述的滴加顺序,并且 $Fe^{2+}$ 化合物以滴加的方式和VOPEG一起引入反应体系,能够构成超强引发能力的芬顿体系,进而有效提高分子主链中VOPEG的单体含量,同时对分子主链中其余各单体的含量进行调节,使得合成的聚羧酸减水剂侧链梳状结构更舒展,自由度也更好,提高了减水剂侧链的包裹性和缠绕性,在提高聚羧酸减水剂的分散性、流动性的同时,减少了泥土对减水剂分子的吸附,进一步提升了聚羧酸减水剂的保坍性能;而且还能够降低混凝土的稠度;并在共聚反应结束后,通过使用碱中和PH值为6-7,提高对聚羧酸减水剂梳状结构中侧链的疏密程度进行调节,提高了聚羧酸减水剂的保坍性能。本发明提供的上述聚羧酸减水剂的制备方法制得的聚羧酸减水剂具有很好的流动性、分散性和保坍性,同时还可以降低混凝土的稠度,能够满足其在含有劣质砂石材料的混凝土中的应用。

[0035] 4. 本发明提供的聚羧酸减水剂的制备方法,通过对溶液的滴加时间进行限定:还原剂和链转移剂的混合水溶液与不饱和羧酸和不饱和羧酸酯的混合水溶液滴加的起始时

间间隔为5-15min,不饱和羧酸和不饱和羧酸酯的混合水溶液与VOPEG和 $\text{Fe}^{2+}$ 化合物的混合水溶液滴加的起始时间间隔为25-35min;进一步对分子主链中各单体的含量进行调节,使得合成的聚羧酸减水剂侧链梳状结构更舒展,自由度也更好,而且进一步提高了其流动性、分散性和保坍性,同时进一步降低混凝土的稠度,能够满足其在含有劣质砂石材料的混凝土中的应用。

[0036] 5.本发明提供的聚羧酸减水剂的制备方法,通过控制所述VOPEG和 $\text{Fe}^{2+}$ 化合物的混合水溶液要早于不饱和羧酸和不饱和羧酸酯的混合水溶液8-12min滴加完毕,进一步调节分子主链中各单体VOPEG,TPEG,羧酸和羧酸酯的含量,有效提高了聚羧酸减水剂的流动性、分散性和保坍性。

[0037] 6.本发明提供的聚羧酸减水剂在含有劣质砂石原料的混凝土中的应用,能够有效的解决普通的聚羧酸减水剂应用于含有劣质砂石原料的混凝土中时存在流动性和保坍性能差等问题。

### 具体实施方式

[0038] 提供下述实施例是为了更好地进一步理解本发明,并不局限于所述最佳实施方式,不对本发明的内容和保护范围构成限制,任何人在本发明的启示下或是将本发明与其他现有技术的特征进行组合而得出的任何与本发明相同或相近似的产品,均落在本发明的保护范围之内。

[0039] 实施例中未注明具体实验步骤或条件者,按照本领域内的文献所描述的常规实验步骤的操作或条件即可进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规试剂产品。

[0040] TPEG(异戊烯醇聚氧乙烯醚)购自于佳化化学(茂名)有限公司,其数均分子量为2000-3000;

[0041] VOPEG(羟丁基乙烯基聚氧乙烯醚)购自于佳化化学(茂名)有限公司,其数均分子量为400-2000;

[0042] 普通TPEG型减水剂母液购买自吉林众鑫化工集团有限公司型号为ZX-51C高性能聚羧酸减水剂。

[0043] 实施例1

[0044] 本实施例提供一种聚羧酸减水剂及其制备方法,具体包括如下步骤:

[0045] 溶液A的制备:100kg丙烯酸、100kg甲基丙烯酸、5kg丙烯酸羟丙酯、5kg丙烯酸羟乙酯溶于800L水中,混合均匀,备用;

[0046] 溶液B的制备:1.5kgL-抗坏血酸、1.5kg甲醛合次硫酸氢钠、4kg巯基乙醇、4kg巯基丙酸溶于1000L水,混合均匀,备用;

[0047] 溶液C的制备:0.01kg硫酸亚铁和500kg VOPEG(数均分子量为400),溶于400L水中,混合均匀,备用;

[0048] 溶液D的制备:1000kg TPEG(数均分子量为2400)、30kg双氧水溶于1000L水中,混合均匀,备用;

[0049] 向反应釜中加入溶液D,然后在20℃,搅拌状态下,滴加溶液B,在溶液B滴加至10min时,开始滴加溶液A,在溶液A滴加至30min时,开始滴加溶液C;其中溶液A,溶液B,溶液

C的滴加时间分别为130min,140min,88min;在上述三种溶液均滴加完毕后,继续反应55min,然后用三羟丙基羟乙基乙二胺调节聚合反应后溶液的pH值至7.0,即得所述聚羧酸减水剂。

#### [0050] 实施例2

[0051] 本实施例提供一种聚羧酸减水剂及其制备方法,具体包括如下步骤:

[0052] 溶液A的制备:20kg丙烯酸、5kg甲基丙烯酸、15kg丙烯酸羟丙酯、15kg马来酸单乙酯溶于500L水中,混合均匀,备用;

[0053] 溶液B的制备:3kgL-抗坏血酸、4kg甲醛合次硫酸氢钠、2.5kg巯基乙醇、2.5kg巯基丙酸溶于900L水,混合均匀,备用;

[0054] 溶液C的制备:0.08kg氯化亚铁、100kg VOPEG (数均分子量为1000),溶于500L水中,混合均匀,备用;

[0055] 溶液D的制备:1000kg TPEG (数均分子量为2000)、10kg双氧水溶于900L水中,混合均匀,备用;

[0056] 向反应釜中加入溶液D,然后在20℃,搅拌状态下,滴加溶液B,在溶液B滴加至15min时,开始滴加溶液A,在溶液A滴加至25min时,开始滴加溶液C;其中溶液A,溶液B,溶液C的滴加时间分别为120min,135min,85min;在上述三种溶液均滴加完毕后,继续反应55min,然后用三羟丙基羟乙基乙二胺调节聚合反应后溶液的pH值至6.0,即得所述聚羧酸减水剂。

#### [0057] 实施例3

[0058] 本实施例提供一种聚羧酸减水剂及其制备方法,具体包括如下步骤:

[0059] 溶液A的制备:200kg丙烯酸、100kg衣康酸、30kg丙烯酸羟丙酯、30kg丙烯酸羟乙酯溶于600L水中,混合均匀,备用;

[0060] 溶液B的制备:3kgL-抗坏血酸、2kg甲醛合次硫酸氢钠、5kg巯基乙醇、5kg巯基丙酸溶于800L水,混合均匀,备用;

[0061] 溶液C的制备:0.1kg乙酸亚铁、1000kg VOPEG (数均分子量为2000),溶于800L水中,混合均匀,备用;

[0062] 溶液D的制备:1000kg TPEG (数均分子量为3000)、20kg双氧水溶于800L水中,混合均匀,备用;

[0063] 向反应釜中加入溶液D,然后在20℃,搅拌状态下,滴加溶液B,在溶液B滴加至5min时,开始滴加溶液A,在溶液A滴加至35min时,开始滴加溶液C;其中溶液A,溶液B,溶液C的滴加时间分别为130min,135min,87min;在上述三种溶液均滴加完毕后,继续反应55min,然后用三羟丙基羟乙基乙二胺调节聚合反应后溶液的pH值至6.5,即得所述聚羧酸减水剂。

#### [0064] 实施例4

[0065] 本实施例提供一种聚羧酸减水剂及其制备方法,具体包括如下步骤:

[0066] 溶液A的制备:100kg丙烯酸、5kg丙烯酸羟丙酯、5kg丙烯酸羟乙酯溶于800L水中,混合均匀,备用;

[0067] 溶液B的制备:1.5kgL-抗坏血酸、1.5kg甲醛合次硫酸氢钠、4kg巯基乙醇、4kg巯基丙酸溶于1000L水,混合均匀,备用;

[0068] 溶液C的制备:0.01kg硫酸亚铁、500kg VOPEG (数均分子量为800),溶于600L水中,

混合均匀,备用;

[0069] 溶液D的制备:1000kg TPEG (数均分子量为2200)、30kg双氧水溶于650L水中,混合均匀,备用;

[0070] 向反应釜中加入溶液D,然后在20℃,搅拌状态下,滴加溶液B,在溶液B滴加至10min时,开始滴加溶液A,在溶液A滴加至30min时,开始滴加溶液C;其中溶液A,溶液B,溶液C的滴加时间分别为150min,160min,112min;在上述三种溶液均滴加完毕后,继续反应55min,然后用三羟丙基羟乙基乙二胺调节聚合反应后溶液的pH值至7.0,即得所述聚羧酸减水剂。

[0071] 实施例5

[0072] 本实施例提供一种聚羧酸减水剂及其制备方法,具体包括如下步骤:

[0073] 溶液A的制备:100kg丙烯酸、50kg丙烯酸羟丙酯溶于800L水中,混合均匀,备用;

[0074] 溶液B的制备:1.5kgL-抗坏血酸、1.5kg甲醛合次硫酸氢钠、4kg巯基乙醇、4kg巯基丙酸溶于1000L水,混合均匀,备用;

[0075] 溶液C的制备:0.05kg硫酸亚铁、500kg VOPEG (数均分子量为1500),溶于400L水中,混合均匀,备用;

[0076] 溶液D的制备:1000kg TPEG (数均分子量为2800)、30kg双氧水溶于2000L水中,混合均匀,备用;

[0077] 向反应釜中加入溶液D,然后在20℃,搅拌状态下,滴加溶液B,在溶液B滴加至10min时,开始滴加溶液A,在溶液A滴加至30min时,开始滴加溶液C;其中溶液A,溶液B,溶液C的滴加时间分别为130min,140min,90min;在上述三种溶液均滴加完毕后,继续反应55min,然后用三羟丙基羟乙基乙二胺调节聚合反应后溶液的pH值至7.0,即得所述聚羧酸减水剂。

[0078] 实施例6

[0079] 本实施例提供一种聚羧酸减水剂及其制备方法,具体包括如下步骤:

[0080] 溶液A的制备:100kg丙烯酸、50kg丙烯酸羟丙酯溶于800L水中,混合均匀,备用;

[0081] 溶液B的制备:6kg-抗坏血酸、4kg巯基乙醇、4kg巯基丙酸溶于1000L水,混合均匀,备用;

[0082] 溶液C的制备:0.03kg硫酸亚铁、500kg VOPEG (数均分子量为1800),溶于400L水中,混合均匀,备用;

[0083] 溶液D的制备:1000kg TPEG (数均分子量为2600)、30kg双氧水溶于1500L水中,混合均匀,备用;

[0084] 向反应釜中加入溶液D,然后在20℃,搅拌状态下,滴加溶液B,在溶液B滴加至10min时,开始滴加溶液A,在溶液A滴加至25min时,开始滴加溶液C;其中溶液A,溶液B,溶液C的滴加时间分别为130min,140min,97min;在上述三种溶液均滴加完毕后,继续反应55min,然后用三羟丙基羟乙基乙二胺调节聚合反应后溶液的pH值至7.0,即得所述聚羧酸减水剂。

[0085] 实施例7

[0086] 本实施例提供一种聚羧酸减水剂及其制备方法,具体包括如下步骤:

[0087] 溶液A的制备:100kg丙烯酸、50kg丙烯酸羟丙酯溶于800L水中,混合均匀,备用;

[0088] 溶液B的制备:6kgL-抗坏血酸、6kg巯基乙醇溶于1000L水,混合均匀,备用;

[0089] 溶液C的制备:0.01kg硫酸亚铁、500kg VOPEG (数均分子量为600),溶于400L水中,混合均匀,备用;

[0090] 溶液D的制备:1000kg TPEG (数均分子量为2400)、30kg双氧水溶于1000L水中,混合均匀,备用;

[0091] 向反应釜中加入溶液D,然后在20℃,搅拌状态下,滴加溶液B,在溶液B滴加至10min时,开始滴加溶液A,在溶液A滴加至30min时,开始滴加溶液C;其中溶液A,溶液B,溶液C的滴加时间分别为140min,150min,102min;在上述三种溶液均滴加完毕后,继续反应55min,然后用三羟丙基羟乙基乙二胺调节聚合反应后溶液的pH值至7.0,即得所述聚羧酸减水剂。

[0092] 对比例1

[0093] 本对比例提供一种聚羧酸减水剂及其制备方法,具体包括如下步骤:

[0094] 溶液A的制备:100kg丙烯酸、100kg甲基丙烯酸、5kg丙烯酸羟丙酯、5kg丙烯酸羟乙酯溶于800L水中,混合均匀,备用;

[0095] 溶液B的制备:1.5kgL-抗坏血酸、1.5kg甲醛合次硫酸氢钠、4kg巯基乙醇、4kg巯基丙酸溶于1000L水,混合均匀,备用;

[0096] 溶液C的制备:0.01kg硫酸亚铁、500kg VOPEG (数均分子量为400),溶于400L水中,混合均匀,备用;

[0097] 溶液D的制备:1000kg TPEG (数均分子量为2400)、30kg双氧水溶于1000L水中,混合均匀,备用;

[0098] 向反应釜中加入溶液C和D,然后在20℃,搅拌状态下,滴加溶液B,在溶液B滴加至10min时,开始滴加溶液A,其中溶液A,溶液B的滴加时间分别为130min,140min;在上述三种溶液均滴加完毕后,继续反应55min,然后用三羟丙基羟乙基乙二胺调节聚合反应后溶液的pH值至7.0,即得所述聚羧酸减水剂。

[0099] 对比例2

[0100] 本对比例提供一种聚羧酸减水剂及其制备方法,具体包括如下步骤:

[0101] 溶液A的制备:100kg丙烯酸、100kg甲基丙烯酸、5kg丙烯酸羟丙酯、5kg丙烯酸羟乙酯溶于800L水中,混合均匀,备用;

[0102] 溶液B的制备:1.5kgL-抗坏血酸、1.5kg甲醛合次硫酸氢钠、4kg巯基乙醇、4kg巯基丙酸溶于1000L水,混合均匀,备用;

[0103] 溶液C的制备:100kg氢氧化钠,溶于200L水中,混合均匀,备用;

[0104] 溶液D的制备:1500kg VOPEG (数均分子量为400)、30kg双氧水溶于1000L水中,混合均匀,备用;

[0105] 向反应釜中加入溶液D,然后在12℃,搅拌状态下,加入0.01kg硫酸亚铁,然后开始滴加溶液B,在溶液B滴加至5min时,开始滴加溶液A和C,其中溶液A和C,溶液B的滴加时间分别为45min,55min;在上述三种溶液均滴加完毕后,继续反应20min,控制整个过程反应体系温度不超过15℃,反应体系pH值不低于5.5。然后用三羟丙基羟乙基乙二胺调节聚合反应后溶液的pH值至7.0,即得所述聚羧酸减水剂。

[0106] 对比例3

[0107] 本对比例提供一种聚羧酸减水剂及其制备方法,具体包括如下步骤:

[0108] 溶液A的制备:100kg丙烯酸、100kg甲基丙烯酸、5kg丙烯酸羟丙酯、5kg丙烯酸羟乙酯溶于800L水中,混合均匀,备用;

[0109] 溶液B的制备:1.5kgL-抗坏血酸、1.5kg甲醛合次硫酸氢钠、4kg巯基乙醇、4kg巯基丙酸溶于1000L水,混合均匀,备用;

[0110] 溶液C的制备:100kg氢氧化钠,溶于200L水中,混合均匀,备用;

[0111] 溶液D的制备:1500kg VOPEG (数均分子量为400)、30kg双氧水溶于1000L水中,混合均匀,备用;

[0112] 向反应釜中加入溶液D,然后在20℃,搅拌状态下,加入0.01kg硫酸亚铁,然后开始滴加溶液B,在溶液B滴加至5min时,开始滴加溶液A和C,其中溶液A和C,溶液B的滴加时间分别为120min,130min;在上述三种溶液均滴加完毕后,继续反应20min,然后用三羟丙基乙基乙二胺调节聚合反应后溶液的pH值至7.0,即得所述聚羧酸减水剂。

[0113] 实验例

[0114] 对上述实施例1-7和对比例1-3所制得的聚羧酸减水剂,以及购买自吉林众鑫化工集团有限公司型号为ZX-51C的普通TPEG高性能聚羧酸减水剂(作为对比例4)进行净浆试验、混凝土试验和砂浆稠度的性能测试。

[0115] 其中,净浆试验按照GB/T 8077-2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》标准,混凝土试验按照GB/T50080-2002《普通混凝土拌合物性能试验方法标准》;砂浆稠度测试按照JGJ/T70-2009《建筑砂浆基本性能试验方法标准》中砂浆稠度试验的检测方法。具体的检测结果见表1。

[0116] 表1粘度、净浆试验和混凝土试验的检测结果

性能指标	实 施 例 1	实 施 例 2	实 施 例 3	实 施 例 4	实 施 例 5	实 施 例 6	实 施 例 7	对 比 例 1	对 比 例 2	对 比 例 3	对 比 例 4
[0117] 砂浆稠度值 (mm)	73	80	70	75	73	74	73	88	72	90	83
水灰比为 0.29 的水泥	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

	净浆中相对于水泥的聚羧酸系减水剂添加量 (wt%)											
	初始净浆流动度 (mm)	260	200	280	240	220	220	230	170	260	180	250
	1 小时净浆流动度 (mm)	300	280	290	260	300	295	290	130	305	120	200
[0118]	混凝土中相对于水泥的聚羧酸系减水剂添加量 (wt%)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
	混凝土初始坍落度 (mm)	230	200	240	225	210	205	205	190	215	180	230
	混凝土 3h 坍落度 (mm)	205	200	215	200	195	200	190	80	190	85	130

[0119] 由上表中的数据可知,本发明的聚羧酸系减水剂,在水泥净浆中添加量为水泥重量的0.20%时,可使水灰比为0.29的水泥净浆初始流动度为200-280mm,1小时流动度增长为260-300mm;在混凝土中添加量为水泥重量的0.40%时,新拌混凝土初始坍落度为200-240mm,3小时坍落度为195-215mm,稠度为70-80;对比例1和对比例3的减水剂混凝土初始坍落度小且3小时坍落度损失非常大,说明减水和保坍性能均不理想,流动性也比较差,砂浆稠度高;对比例4的减水剂的坍落度减小的非常快,混凝土3小时坍落度损失较大,同时1小时净浆流动度很低,说明保坍性能不理想,流动性也比较差,砂浆稠度高;由对比例2和对比例3可知,虽然对比例2减水剂的性能和本发明聚羧酸减水剂的性能接近,但是其需要超低温、快滴加、控制反应体系pH值不低于5.5等苛刻条件,生产难度高。

[0120] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。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它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引申出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。