



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107619474 B

(45)授权公告日 2020.08.11

(21)申请号 201710967972.1

(22)申请日 2017.10.18

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107619474 A

(43)申请公布日 2018.01.23

(73)专利权人 江苏苏博特新材料股份有限公司

地址 211100 江苏省南京市江宁区醴泉路
118号

专利权人 博特新材料泰州有限公司

(72)发明人 范士敏 亓帅 王涛 马建峰

韩正 王兵 冉千平 刘加平

(74)专利代理机构 南京材智汇知识产权代理事

务所(特殊普通合伙) 32449

代理人 乔淑媛

(51)Int.Cl.

C08G 65/338(2006.01)

C08G 65/337(2006.01)

C08G 65/333(2006.01)

C08G 65/331(2006.01)

C08G 65/327(2006.01)

C04B 24/32(2006.01)

C04B 103/40(2006.01)

审查员 王欢

权利要求书4页 说明书11页

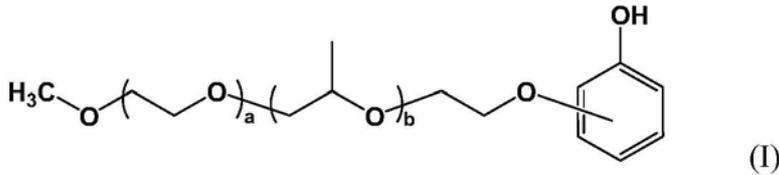
(54)发明名称

一种甲氧基聚醚衍生物,其胺化聚醚,及其磷酸化产物和制备方法及应用

(57)摘要

本发明公开了一种甲氧基聚醚衍生物,其胺化聚醚,及其磷酸化产物和制备方法及应用。所述甲氧基聚醚衍生物由酚类单体和氯代聚醚在碱性条件下反应制得,甲氧基聚醚衍生物、醛类单体、胺类单体进行缩合反应,得到胺化聚醚中间体;胺化聚醚中间体经磷酸化反应获得磷酸化产物,可作为水泥分散剂使用,具有较好的分散效果。

1. 一种甲氧基聚醚衍生物,其特征在于,具有如下式所示结构:

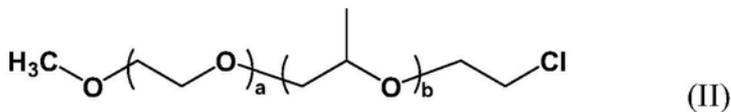


其中,a代表氯代聚醚中环氧乙烷的结构单元数,为10~110之间的整数;b代表氯代聚醚中环氧丙烷的结构单元数,所述结构单元数为整数,且最多不超过环氧乙烷结构单元数a的20%。

2. 权利要求1所述甲氧基聚醚衍生物的制备方法,其特征在于,所述甲氧基聚醚衍生物由酚类单体和氯代聚醚在碱性条件下反应制得,酚类单体:氯代聚醚:碱的摩尔比为1:1:(2.0~2.2);

所述酚类单体为对苯二酚、邻苯二酚或间苯二酚;

所述氯代聚醚具有如下所示结构



其中,a代表氯代聚醚中环氧乙烷的结构单元数,为10~110之间的整数;b代表氯代聚醚中环氧丙烷的结构单元数,所述结构单元数为整数,且最多不超过环氧乙烷结构单元数a的20%;

碱性条件为NaOH或者KOH提供。

3. 根据权利要求2所述方法,其特征在于,所述甲氧基聚醚衍生物的合成反应,将酚类单体与碱性溶液混合均匀后,在机械搅拌和冷却回流条件下加入氯代聚醚,反应温度为80~120℃,反应时间为5~15h。

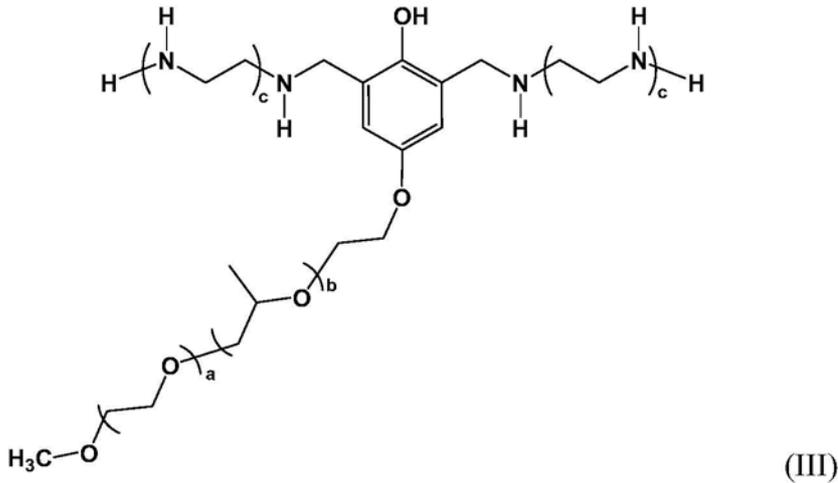
4. 根据权利要求2或3所述的方法,其特征在于,反应在密闭高压釜中进行,反应压力为体系自身产生的压力。

5. 使用权利要求1所述甲氧基聚醚衍生物获得的胺化聚醚,其特征在于,所述胺化聚醚具有下述结构:

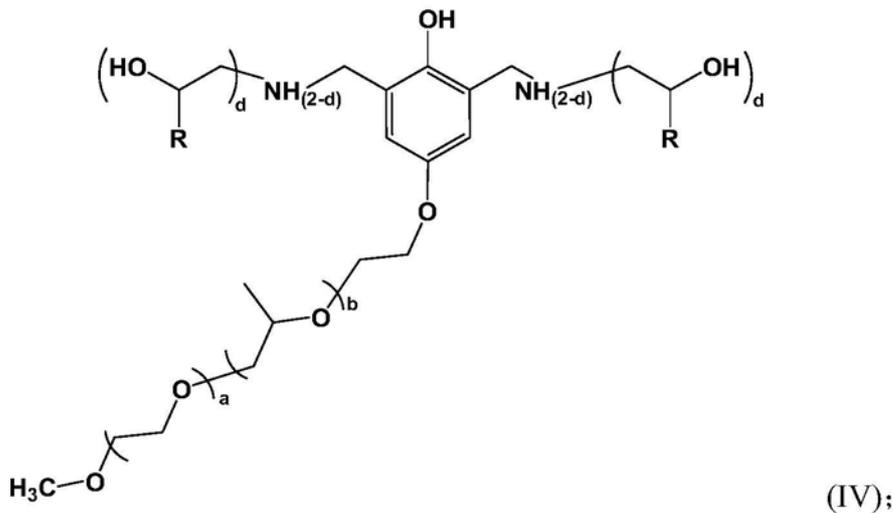
酚类单体接枝在甲氧基聚醚的末端,胺类单体接枝在酚类单体上;

所述胺类单体为多胺类单体或者醇胺类单体,

如果使用的胺类单体为多胺类,则结构式的其中一种为:



如果使用的胺类单体为醇胺类,则结构式的其中一种为:



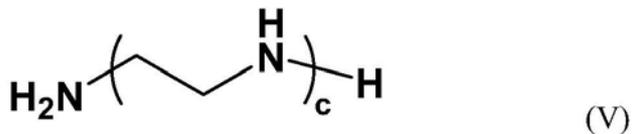
其中, c 代表胺类单体的结构单元数,为1~15之间的整数; d 代表羟烷基的个数,为1~2之间的整数。

6. 使用权利要求1所述甲氧基聚醚衍生物获得的胺化聚醚的制备方法,其特征在于,包括下述步骤:甲氧基聚醚衍生物、醛类单体、胺类单体进行缩合反应,得到胺化聚醚中间体;
 酚类单体:醛类单体:胺类单体的摩尔比为1:(2.0~2.2):2;

所述醛类单体为单醛基的化合物,包括甲醛、三聚甲醛、多聚甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、苯甲醛中的任意一种;

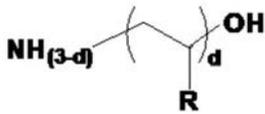
所述胺类单体选自多胺类单体或者醇胺类单体中的任意一种;

所述多胺类单体,具有如下式所示结构



其中, c 代表胺类单体的结构单元数,为1~15之间的整数;

所述醇胺类单体,具有如下式所示结构



(VI)

其中,d代表羟烷基的个数,为1~2之间的整数;R代表H或者CH₃-。

7. 根据权利要求6所述方法,其特征在于,所述多胺类单体选自乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、五乙烯六胺、聚乙烯亚胺中的任意一种。

8. 根据权利要求6所述方法,其特征在于,所述醇胺类单体选自乙醇胺、二乙醇胺、异丙醇胺、二异丙醇胺中的任意一种。

9. 根据权利要求6、7、或8中的任一项所述的方法,其特征在于,所述胺化聚醚中间体的制备反应,先加入甲氧基聚醚衍生物,然后加入胺类单体,最后加入醛类单体。

10. 根据权利要求6、7、或8中的任一项所述的方法,其特征在于,所述胺化聚醚中间体的制备反应,醛类单体的滴加温度在60~80℃之间,滴加时间在2~4h;滴加完成后的保温温度在70~90℃之间,保温反应时间在2~6h;反应结束后将反应体系中多余的碱液用85wt%的磷酸中和。

11. 根据权利要求6、7、或8中的任一项所述的方法,其特征在于,所述胺化聚醚中间体的制备反应,以甲氧基聚醚衍生物制备过程中过量的碱液作为反应的催化剂。

12. 使用权利要求6所述胺化聚醚的制备方法进一步获得磷酸化产物的方法,其特征在于,是将胺化聚醚中间体、磷酸化试剂反应,得到所述磷酸化产物;

关于磷酸化试剂:

如果胺类单体为多胺类单体,则磷酸化试剂为亚磷酸;所述反应过程为多胺类单体的亚磷酸化反应;所述亚磷酸化反应需要使用催化剂并且添加醛类单体;

如果胺类单体为醇胺类单体,则磷酸化试剂为磷酸;所述反应过程为醇胺类单体的磷酸酯化反应;

所述亚磷酸化反应催化剂为酸性均相催化剂或者非均相催化剂中的任意一种;

酸性均相催化剂,选自浓盐酸、浓硫酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、三氟乙磺酸、苯磺酸、对甲苯磺酸、磷酸中的任意一种;

所述非均相催化剂为NKC-9强酸性阳离子树脂或Amberlyst-15强酸性阳离子树脂;

所述亚磷酸化反应使用的醛类单体为37wt%甲醛溶液、多聚甲醛中的一种;

所述亚磷酸化反应,胺类单体、亚磷酸、醛类单体的摩尔比为1:2(c+1):(2.0~2.4)(c+1);

催化剂的用量与胺类单体等质量;

所述磷酸酯化反应,醇胺类单体中的醇羟基:磷酸的摩尔比为1:(1.05~1.20);

所述磷酸酯化反应,还使用了催化剂和带水剂;

所述磷酸酯化反应催化剂为浓硫酸、苯磺酸、对甲苯磺酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、三氟乙磺酸中的任意一种;催化剂用量为胺化聚醚中间体质量的1%~3%;

所述磷酸酯化反应用带水剂为环己烷或甲苯;带水剂的用量为胺化聚醚中间体质量的20%~40%。

13. 根据权利要求12所述方法,其特征在于,所述胺化聚醚中间体、亚磷酸和甲醛的反应;在室温水浴冷却和机械搅拌条件下,以胺化聚醚中间体打底,首先缓缓加入催化剂,然

后加入亚磷酸,最后醛类单体采用滴加的方式加入上述反应体系;所有反应物料加入完成后,接上冷凝回流装置,使用油浴或者电加热装置将反应体系加热到100~120℃,保持反应时间为15~30小时;得到含亚磷酸基团的所述磷酸化产物。

14. 根据权利要求12所述方法,其特征在于,所述磷酸酯化反应,在室温水浴冷却和机械搅拌条件下,以胺化聚醚中间体打底,首先加入催化剂,然后加入磷酸,最后加入带水剂;所有反应物料加入完成后,接上分水器和冷凝回流装置,使用油浴或者电加热装置将反应体系加热到110~140℃,利用分水器除去反应体系中的水分,保持反应时间为5~10h;得到含磷酸酯基团的所述磷酸化产物。

15. 根据权利要求12所述的方法,其特征在于,所述含磷基团的磷酸化产物,分子量在800~8000之间。

16. 使用权利要求5所述胺化聚醚获得磷酸化产物的应用,其特征在于,是作为水泥分散剂的应用。

17. 根据权利要求16所述的应用,其特征在于,所述磷酸化产物的分子量在1000~6000之间。

一种甲氧基聚醚衍生物,其胺化聚醚,及其磷酸化产物和制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于混凝土外加剂制备领域,具体地说是一种甲氧基聚醚衍生物,其胺化聚醚,及其磷酸化产物和制备方法及应用。

背景技术

[0002] 减水剂是一种保证混凝土坍落度不变的条件下,降低拌合水的用量的混凝土外加剂。大多数属于阴离子表面活性剂,加入混凝土拌合物后对水泥颗粒具有分散作用,能够改善混凝土的工作性能。随着我国经济建设的快速发展,混凝土的使用量以每年百分之十几的速度增加,与此同时,混凝土应用技术水平也在不断发展。在众多的混凝土外加剂中,聚羧酸减水剂是一种高性能减水剂,其分子结构主要由聚醚大单体和不饱和的羧酸分子经自由基聚合而成。羧酸官能团之间可以产生静电斥力,侧链可以产生较强的空间位阻作用,因此羧酸减水剂与早期的磺酸盐系减水剂相比,具有较高的减水性能、流动性保持能力和和易性改善性能。随着天然优质砂石等材料资源的稀缺以及绿色建筑理念的发展,回收建筑废料、石粉含量高的机制砂以及含泥量高的天然砂石等低品质骨料,应用到混凝土领域已经成为一种发展趋势。这些级配差、石粉含量高或者粘土含量高的砂石骨料,不仅产生大量的无效吸附,而且导致混凝土的状态较差,坍落度损失比较快,传统的聚羧酸减水剂很难满足使用要求。

[0003] 目前已有的研究表明,使用小分子磷酸盐能够和水泥中的 Ca^+ 形成络合物,延缓水泥水化,同时能够与聚羧酸减水剂中的羧基竞争吸附,能够降低石粉、粘土等对羧基的吸附,从而保证聚羧酸减水剂的性能(及刚等.集和料中含泥量对聚羧酸减水剂性能的影响及对应[J],第五届全国特种混凝土技术学术交流会,2014,成都)。

[0004] 专利CN 103342500 A报道了一种粘土屏蔽剂,由磷酸盐、硅酸盐、葡萄糖酸钠、十二烷基硫酸钠等原料进行共混复配制成,能够优先吸附到砂石骨料中的粘土颗粒表面,从而保证聚羧酸减水剂的效果。

[0005] 万甜明等报道了一种复合泥土吸附剂(与聚羧酸减水剂复配的抗泥土副作用的复合泥土吸附剂研究[J].新型建筑材料,2014.10,34-37)。以分散稀释剂、缓凝剂、离子络合、表面活性剂和水为原料,按照一定的质量百分比复配制成复合泥土吸附剂,提高了聚羧酸减水剂在低品质骨料中的初始流动性能和保坍性能。通过使用小分子磷酸/盐与减水剂进行复配,引入含磷酸基团的化合物来改善减水剂的使用性能,为保证缓凝效果的同时不损失混凝土的强度等性能,对于小分子磷酸/盐的使用量具有严格的限定。此外,上述研究工作仅限于依靠磷酸基团自身的性质特点,特别是磷酸基团的缓凝和吸附能力,对于如何开发含磷酸基团的化合物的空间效应,获得了越来越多的业内工作者的重视。

[0006] MARTIN MOSQUET等(Polyoxyethylene Di-Phosphonates as Efficient Dispersing Polymers for Aqueous Suspensions[J].J.Appl.Polym.Sci.,1997,65,2545-2555)报道了含磷酸基团或者亚磷酸基团的聚醚衍生物,并考察了这类衍生物对碳酸

钙的吸附性能,相对于羧酸基团和磺酸基团,磷酸基团具有更强的吸附能力。此外,MARTIN MOSQUET等还对含磷酸基团的聚醚衍生物对碳酸钙的分散作用机理进行了深入的研究(The mechanism of fluidization of concentrated calcium carbonate slurries by poly(oxyethylene)diphosphonates[J].Colloid.Polym. Sci.,1999,277,1162-1171)。

[0007] 冉千平等(Synthesis, characterization and dispersion properties of a series of bis(phosphonic acid) amino-terminated polymers [J]. Colloid.Polym.Sci.,2016,294, 189-194)通过氨基聚醚、甲醛和亚磷酸的mannich反应,合成了一系列含亚磷酸基团的聚醚衍生物,这类聚醚衍生物不仅具有良好的保坍性能和一定的减水性能,而且具有很好的粘土耐受性。

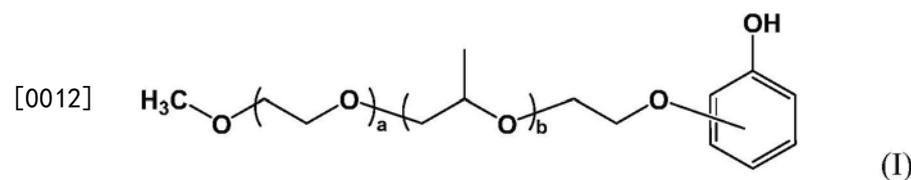
[0008] 专利US5879445公开了一种小分子减水剂,以单氨基聚醚为原料,将其与甲醛和亚磷酸通过mannich反应,制得末端为双亚磷酸基团的聚醚衍生物,这类聚醚衍生物表现出明显的缓凝效果和一定的减水性能。

[0009] 上述研究工作说明,在聚醚结构中引入含磷基团得到的聚醚衍生物,不仅具有一定的空间位阻,而且含磷基团的吸附能力要强于羧酸基团和磺酸基团,所以这类聚醚衍生物不仅具有一定的缓凝性能、保坍性能和粘土耐受性,而且所制备的小分子减水剂具有一定的减水能力。但是直接对聚醚进行磷酸酯化或者对单氨基聚醚亚磷酸化的吸附基团位点较少,而且单氨基聚醚的成本高昂。以上问题不仅限制了对含磷基团的聚醚衍生物的构效关系研究,而且限制了含磷基团的聚醚衍生物的推广应用。

发明内容

[0010] 本发明为解决引入含磷酸集团的不饱和单体时,含磷基团易发生链转移,即共聚合反应的副反应不可控,使所得减水剂分子的结构和重均分子量无法控制的问题,提供一种新的合成路线,引入一种新的聚合中间体甲氧基聚醚衍生物,以及胺化聚醚,并使用胺化聚醚进行磷酸化反应,获得一种结构可调、吸附位点多、合成工艺简单的磷酸化产物,并使用其作为水泥分散剂。

[0011] 所述甲氧基聚醚衍生物具有如下式所示结构

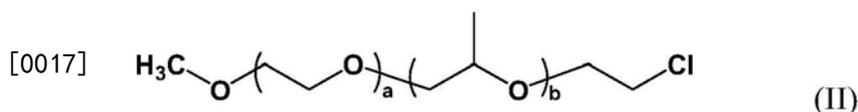


[0013] 其中,a代表氯代聚醚中环氧乙烷的结构单元数,为10~110之间的整数;b 代表氯代聚醚中环氧丙烷的结构单元数,同样为整数,可以为0,且最多不超过环氧乙烷结构单元数a的20%。

[0014] 所述甲氧基聚醚衍生物由酚类单体和氯代聚醚在碱性条件下反应制得,酚类单体:氯代聚醚:碱的摩尔比为1:1:(2.0~2.2)。

[0015] 所述酚类单体为对苯二酚、邻苯二酚或间苯二酚。

[0016] 所述氯代聚醚具有如下所示结构



[0018] 其中,a代表氯代聚醚中环氧乙烷的结构单元数,为10~110之间的整数;b 代表氯代聚醚中环氧丙烷的结构单元数,同样为整数,可以为0,且最多不超过环氧乙烷结构单元数a的20%。

[0019] 所述氯代聚醚的制备方法,由单烷氧基聚醚和氯代亚砷(SOCl₂)反应得到具有氯代结构的氯代聚醚。该制备工艺为本领域专业技术人员所熟知,本发明中参考文献报道(贺伟东,聚醚磺酸盐的合成与评价[D],2011,中国石油大学)。

[0020] 所述甲氧基聚醚衍生物的合成反应,碱性条件为NaOH或者KOH提供。

[0021] 所述甲氧基聚醚衍生物的合成反应具有严格的加料顺序,将酚类单体与碱性溶液混合均匀后,在机械搅拌和冷却回流条件下加入氯代聚醚,反应温度为 80~120℃,反应时间为5~15h。

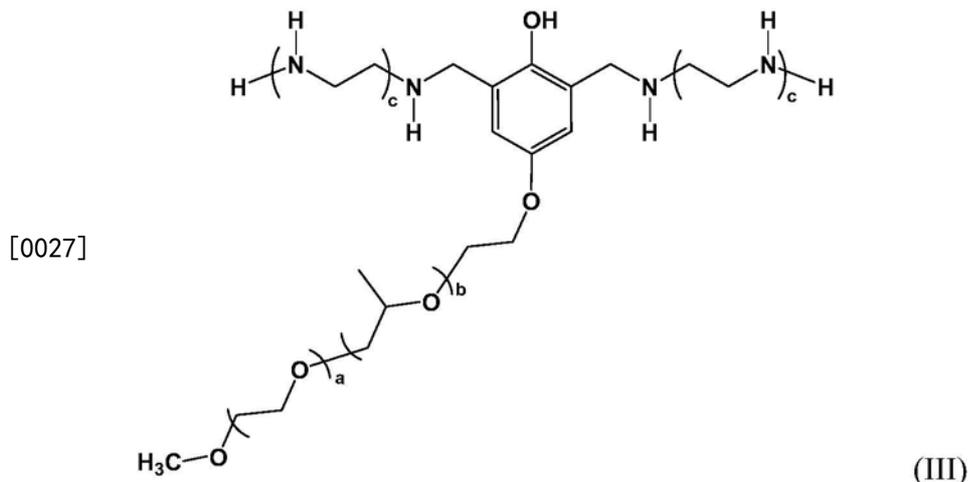
[0022] 优选地,反应在密闭高压釜中进行,有利于提高反应转化率,反应压力为体系自身产生的压力。

[0023] 使用前述甲氧基聚醚衍生物获得胺化聚醚,所述胺化聚醚具有下述结构:

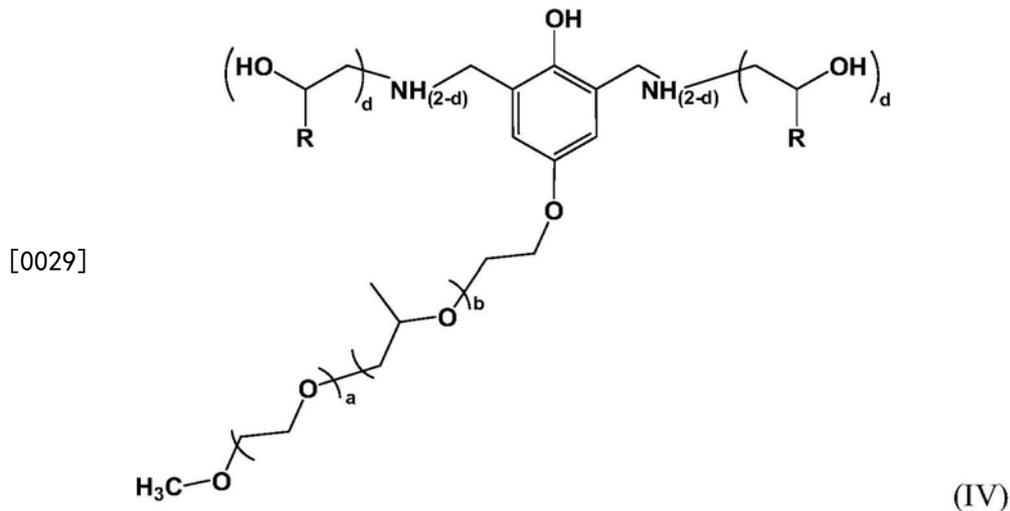
[0024] 酚类单体接枝在甲氧基聚醚的末端,胺类单体接枝在酚类单体上。如果为多胺类单体,伯胺基团的N-H和仲胺基团的N-H反应活性类似,接枝在酚类单体的苯环上的反应是随机的,剩余N-H裸露在外;如果为醇胺类单体,则胺基上的N-H接枝在酚类单体的苯环上,醇羟基裸露在外。

[0025] 酚类单体苯环上的两个酚羟基中的一个被氯代聚醚通过醚化反应接枝,相对于苯环上剩余的酚羟基,氯代聚醚的接枝位置可以为邻位、间位、对位等三种方式,则胺类单体在酚类单体苯环上剩余的活性位点反应,相应的接枝位置为邻位和对位、邻位和对位、邻位等三种方式。

[0026] 如果使用的胺类单体为多胺类,则结构式的其中一种为



[0028] 如果使用的胺类单体为醇胺类,则结构式的其中一种为



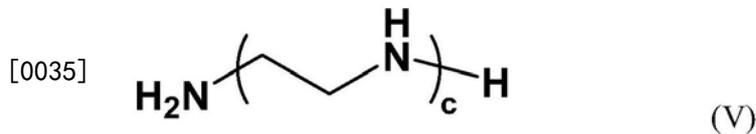
[0030] 所述胺化聚醚的制备方法,包括下述步骤:使用前述甲氧基聚醚衍生物、醛类单体、胺类单体进行缩合反应,得到胺化聚醚中间体。酚类单体:醛类单体:胺类单体的摩尔比为1:(2.0~2.2):2。

[0031] 所述醛类单体为单醛基的化合物,包括甲醛、三聚甲醛、多聚甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、苯甲醛。

[0032] 从成本和反应操作便捷性等方面考虑,优选使用甲醛作为本发明中使用的醛类单体。

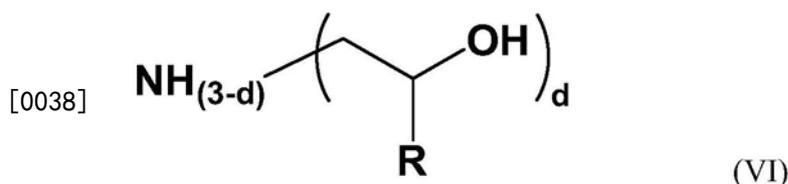
[0033] 所述胺类单体选自多胺类单体或者醇胺类单体中的任意一种;

[0034] 所述多胺类单体,具有如下式所示结构



[0036] 其中,c代表胺类单体的结构单元数,为1~15之间的整数;

[0037] 所述醇胺类单体,具有如下式所示结构



[0039] 其中,d代表羟烷基的个数,为1~2之间的整数;R代表H或者CH₃。

[0040] 所述多胺类单体选自乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、五乙烯六胺、聚乙烯亚胺中的任意一种。

[0041] 所述醇胺类单体选自乙醇胺、二乙醇胺、异丙醇胺、二异丙醇胺中的任意一种。

[0042] 所述胺化聚醚中间体的制备反应,具有严格的加料顺序。先加入甲氧基聚醚衍生物,然后加入胺类单体,最后加入醛类单体。

[0043] 所述胺化聚醚中间体的制备反应,醛类单体的滴加温度在60~80℃之间,滴加时间在2~4h;滴加完成后的保温温度在70~90℃之间,保温反应时间在2~6 h。反应结束后将反应体系中多余的碱液用85wt%的磷酸中和。

[0044] 所述胺化聚醚中间体的制备反应,需要在碱性条件下进行,由于甲氧基聚醚衍生物制备过程中,碱液是过量的,所以本发明中以甲氧基聚醚衍生物制备过程中过量的碱液作为反应的催化剂。

[0045] 使用前述胺化聚醚获得磷酸化产物的方法,是将上述胺化聚醚中间体、磷酸化试剂在一定条件下反应,得到小分子减水剂。

[0046] 关于磷酸化试剂:

[0047] 如果胺类单体为多胺类单体,则磷酸化试剂为亚磷酸。所述反应过程为多胺类单体的亚磷酸化反应。所述亚磷酸化反应需要使用催化剂并且添加醛类单体。

[0048] 如果胺类单体为醇胺类单体,则磷酸化试剂为磷酸。所述反应过程为醇胺类单体的磷酸酯化反应。

[0049] 所述亚磷酸化反应催化剂为酸性均相催化剂或者非均相催化剂中的任意一种。

[0050] 酸性均相催化剂,选自浓盐酸、浓硫酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、三氟乙磺酸、苯磺酸、对甲苯磺酸、磷酸中的任意一种。

[0051] 所述亚磷酸化反应催化剂同样包括非均相催化剂为NKC-9强酸性阳离子树脂或Amberlyst-15强酸性阳离子树脂。

[0052] 所述亚磷酸化反应使用的醛类单体为37wt%甲醛溶液、三聚甲醛或者多聚甲醛中的一种。从成本和反应操作便捷性等方面考虑,优选使用37wt%甲醛溶液作为本发明中使用的醛类单体。

[0053] 所述亚磷酸化反应,胺类单体、亚磷酸、醛类单体的摩尔比为 $1:2(c+1): (2.0\sim 2.4)(c+1)$ 。

[0054] 步骤(2)中所述反应,为了保证亚磷酸化反应效果,催化剂的用量一般与胺类单体等质量。

[0055] 所述胺化聚醚中间体、亚磷酸和甲醛的反应。在室温水浴冷却和机械搅拌条件下,以胺化聚醚中间体打底,首先缓缓加入催化剂,然后加入亚磷酸,最后醛类单体采用滴加的方式加入上述反应体系。所有反应物料加入完成后,接上冷凝回流装置,使用油浴或者电加热装置将反应体系加热到 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$,保持反应时间为 $15\sim 30$ 小时。得到含亚磷酸基团的小分子减水剂。

[0056] 所述磷酸酯化反应,醇胺类单体中的醇羟基:磷酸的摩尔比为 $1:(1.05\sim 1.20)$ 。

[0057] 所述磷酸酯化反应,还使用了催化剂和带水剂;

[0058] 所述磷酸酯化反应催化剂为浓硫酸、苯磺酸、对甲苯磺酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、三氟乙磺酸中的任意一种。催化剂用量为胺化聚醚中间体质量的 $1\%\sim 3\%$ 。

[0059] 所述磷酸酯化反应用带水剂为环己烷或甲苯。带水剂的用量为胺化聚醚中间体质量的 $20\%\sim 40\%$ 。

[0060] 所述磷酸酯化反应,在室温水浴冷却和机械搅拌条件下,以胺化聚醚中间体打底,首先缓缓加入催化剂,然后加入磷酸,最后加入带水剂。所有反应物料加入完成后,接上分水器和冷凝回流装置,使用油浴或者电加热装置将反应体系加热到 $110\sim 140^{\circ}\text{C}$,利用分水器除去反应体系中的水分,保持反应时间为 $5\sim 10\text{h}$ 。得到含磷酸酯基团的所述磷酸化产物。

[0061] 所述含磷基团的磷酸化产物,重均分子量在 $800\sim 8000$ 之间,作为水泥分散剂使用,优选地减水剂重均分子量在 $1000\sim 6000$ 之间,具有较好的分散性能。

[0062] 本发明所述的合成方法具有以下优势：

[0063] (1) 使用双羟基酚类单体与氯代聚醚反应，制备出末端为酚羟基且具有一定重均分子量的聚醚，由于裸露酚羟基的存在，芳环上的位点的反应活性较高。

[0064] (2) 酚类单体上接枝胺类单体，通过过量的胺类单体接枝在酚类单体的芳环上形成氨基个数增加的胺化中间体，解决了胺类单体胺基个数少且结构单一的问题。

[0065] (3) 合成的小分子减水剂，骨架结构稳定，没有在酸碱环境下容易水解的基团。含磷基团集中在芳环周围，吸附位点集中，静电斥力作用显著；具有一定重均分子量的聚醚链有一定的空间位阻效应，两种作用的协同促进，制得的减水剂减水率适中，保坍性能优异。

[0066] 此外，含磷基团的吸附能力要高于羧酸基团和磺酸基团在提高粘土耐受性等方面，本发明中所述减水剂也具有一定的优势。

具体实施方案

[0067] 下面通过实例详细地描述本发明，这些实例仅仅是说明性的，不代表限制本发明的适用范围，根据本文的公开，本领域技术人员能在本发明范围内对试剂、催化剂和反应工艺条件进行改变。凡根据本发明精神实质所做的等效变化或者修改，都应涵盖在本发明的保护范围之内。

[0068] 本发明实施例中，氯代聚醚的纯度可由液相色谱鉴定，所用的柱子型号为 Bioband GP120-C185 μ m120 Λ 250mm \times 4.6mm 反相柱，流动相为甲醇和水，其体积比为4:1，流速为1ml/min。聚合物的数均重均分子量采用 Wyatt technology corporation 凝胶渗透色谱仪测定。(凝胶柱：Shodex SB806+803 两根色谱柱串联；洗提液：0.1M NaNO₃ 溶液；流动相速度：0.8ml/min；注射：20 μ l 0.5% 水溶液；检测器：Shodex RI-71 型示差折光检测器；标准物：聚乙二醇 GPC 标样 (Sigma-Aldrich, 重均分子量 1010000, 478000, 263000, 118000, 44700, 18600, 6690, 1960, 628, 232)。

[0069] 本发明应用实施例中，除特别说明，所采用的水泥均为基准水泥 (P.042.5)，砂为细度模数 $M_x = 2.6$ 的中砂，石子为粒径为 5~20mm 连续级配的碎石。水泥净浆流动度测试参照 GB/T8077-2000 标准进行，加水量为 87g，搅拌 3min 后在平板玻璃上测定水泥净浆流动度。含气量、减水率试验方法参照 GB8076-2008 《混凝土外加剂》的相关规定执行。坍落度及坍落度损失参照 JC473-2001 《混凝土泵送剂》相关规定执行。

[0070] 实施例中的合成方法分为三部分，首先是氯代聚醚的制备，然后是甲氧基聚醚衍生物的制备，最后是胺化聚醚中间体的制备及磷酸化反应。实施例中所述份特指为质量份，其他物料的加入量均换算为质量份。

[0071] 实施例 1

[0072] 氯代聚醚 M-1 的制备。

[0073] 称取甲氧基聚醚 1000 份 ($M_n = 1000$, $a = 22$, $b = 0$) 加入反应器中，在 $-0.08\text{MPa} \sim -0.1\text{MPa}$ 条件下，抽真空 1h，除去聚醚中的水和少许挥发组分。降温至 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ ，在 N_2 保护条件下，向上述反应体系中加入 SOCl_2 155 份，滴加过程中控制反应体系温度不超过 60°C 。滴加完成后接上冷却回流装置，将反应体系温度升高至 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ ，继续保温反应 $3 \sim 5\text{h}$ ，然后减压蒸馏出反应体系中的酸性挥发组分，得到淡棕黄色产物，经液相测试，氯代聚醚 M-1 的收率为 98.5%。本发明中其他氯代聚醚按照相同方法制备和检测。

[0074] 同理,制得以下氯代聚醚,用于甲氧基聚醚衍生物的合成。

[0075] M-2:甲氧基聚醚 ($M_n=2000, a=42, b=2$) 2000份, SOCl_2 156份,反应温度80~90℃,反应时间3~5h,收率99.1%。

[0076] M-3:甲氧基聚醚 ($M_n=3000, a=54, b=10$) 3000份, SOCl_2 180份,反应温度80~90℃,反应时间3~5h,收率98.5%。

[0077] M-4:甲氧基聚醚 ($M_n=4000, a=84, b=5$) 4000份, SOCl_2 192份,反应温度80~90℃,反应时间3~5h,收率98.9%。

[0078] M-5:甲氧基聚醚 ($M_n=5000, a=93, b=15$) 5000份, SOCl_2 215份,反应温度80~90℃,反应时间3~5h,收率98.7%。

[0079] M-6:甲氧基聚醚 ($M_n=500, a=11, b=0$) 500份, SOCl_2 155份,反应温度80~90℃,反应时间3~5h,收率99.1%。

[0080] 实施例2

[0081] 甲氧基聚醚衍生物N-1的制备。

[0082] 称取30wt%的NaOH溶液242份打底,称取对苯二酚100份,逐渐加入上述反应体系,体系颜色由无色逐渐变为浅灰绿色,加料过程中控制反应体系温度小于80℃,滴加完成后在60℃条件下继续保持0.5h。然后向反应体系中逐渐加入 M-1 925份,反应体系有放热现象,控制反应体系温度70℃左右,加料完成后转入密闭高压反应釜中,升温至85℃,保温反应15h。反应结束后,通过酸碱滴定计算反应过程中NaOH的消耗量,然后换算为甲氧基聚醚衍生物的收率。经滴定换算,N-1的收率为98.4%。

[0083] 同理,制得以下甲氧基聚醚衍生物,用于胺化聚醚中间体的合成及磷酸化反应。

[0084] N-2:对苯二酚100份,30wt%KOH 356份,M-2 1835份,反应温度95℃,反应时间13h,N-2的收率为98.1%。

[0085] N-3:邻苯二酚100份,30wt%KOH 373份,M-3 2727份,反应温度105℃,反应时间10h,N-3的收率为98.8%。

[0086] N-4:间苯二酚100份,30wt%KOH 339份,M-4 2727份,反应温度115℃,反应时间7h,N-4的收率为98.2%。

[0087] N-5:间苯二酚100份,30wt%NaOH 255份,M-5 4545份,反应温度120℃,反应时间5h,N-5的收率为98.5%。

[0088] N-6:对苯二酚100份,30wt%NaOH 267份,M-6 455份,反应温度110℃,反应时间8h,N-6的收率为98.7%。

[0089] 实施例3

[0090] 以N-1打底,加入五乙烯六胺422份,搅拌均匀后升温至65℃,称取37wt%甲醛148份,在2h内滴加完全,然后升温至70℃,保温反应6h。然后逐渐加入85wt%磷酸105份将反应体系中多余的NaOH中和。

[0091] 使用室温水浴冷却,向上述反应体系中逐渐加入36.5wt%的浓盐酸422份,然后加入亚磷酸1193份,最后逐渐加入甲醛1179份,接上冷凝回流装置,升温至100℃,保持反应时间30h,得到红棕色液体,经GPC测试,重均分子量为2801, PDI=2.51。

[0092] 实施例4

[0093] 以N-2打底,加入聚乙烯亚胺 ($c=15$) 1204份,搅拌均匀后,搅拌均匀后升温至75

℃,称取37wt%甲醛155份,在4h内滴加完全,然后升温至90℃,保温反应2h。然后逐渐加入85wt%磷酸110份将反应体系中多余的KOH中和。

[0094] 使用室温水浴冷却,向上述反应体系中逐渐加入NKC-9强酸性树脂1204份,然后加入亚磷酸2385份,最后逐渐加入甲醛2830份,接上冷凝回流装置,升温至120℃,保持反应时间15h,得到红棕色液体,经GPC测试,重均分子量为5749, PDI=2.76。

[0095] 实施例5

[0096] 以N-3打底,加入四乙烯五胺344份,搅拌均匀后,搅拌均匀后升温至65℃,称取37wt%甲醛155份,在3h内滴加完全,然后升温至85℃,保温反应5h。然后逐渐加入85wt%磷酸115份将反应体系中多余的KOH中和。

[0097] 使用室温水浴冷却,向上述反应体系中逐渐加入浓硫酸344份,然后加入亚磷酸895份,最后逐渐加入甲醛885份,接上冷凝回流装置,升温至110℃,保持反应时间20h,得到红棕色液体,经GPC测试,重均分子量为4296, PDI=3.11。

[0098] 实施例6

[0099] 以N-4打底,加入乙二胺109份,搅拌均匀后,搅拌均匀后升温至75℃,称取37wt%甲醛148份,在2h内滴加完全,然后升温至80℃,保温反应4h。然后逐渐加入85wt%磷酸105份将反应体系中多余的KOH中和。

[0100] 使用室温水浴冷却,向上述反应体系中逐渐加入三氟乙磺酸109份,然后加入亚磷酸447份,最后逐渐加入甲醛531份,接上冷凝回流装置,升温至120℃,保持反应时间15h,得到红棕色液体,经GPC测试,重均分子量为4754, PDI=3.05。

[0101] 实施例7

[0102] 以N-5打底,加入二乙醇胺191份,搅拌均匀后,搅拌均匀后升温至70℃,称取37wt%甲醛148份,在2h内滴加完全,然后升温至80℃,保温反应4h。然后逐渐加入85wt%磷酸110份将反应体系中多余的NaOH中和。

[0103] 使用室温水浴冷却,加入催化剂浓硫酸140份,然后再加入85wt%磷酸440份,带水剂环己烷926份,升温至110℃,酯化反应10h,静置分层除去带水剂环己烷,得到棕黄色粘稠液体,经GPC测试,重均分子量为5620 PDI=1.89。

[0104] 实施例8

[0105] 以N-6打底,加入二异丙醇胺242份,搅拌均匀后,搅拌均匀后升温至75℃,称取37wt%甲醛155份,在3h内滴加完全,然后升温至90℃,保温反应3h。然后逐渐加入85wt%磷酸115份将反应体系中多余的NaOH中和。

[0106] 使用室温水浴冷却,加入催化剂三氟甲磺酸6份,然后再加入85wt%磷酸503份,带水剂甲苯222份,升温至140℃,酯化反应5h,静置分层除去带水剂甲苯,得到棕黄色粘稠液体,经GPC测试,重均分子量为1142 PDI=1.75。

[0107] 对比实施例1

[0108] 以N-5打底,加入五乙烯六胺422份,搅拌均匀后,搅拌均匀后升温至100℃,称取37wt%甲醛200份,在1h内滴加完全,然后升温至120℃,保温反应2h。然后逐渐加入85wt%磷酸0份将反应体系中多余的KOH中和。

[0109] 使用室温水浴冷却,向上述反应体系中逐渐加入36.5wt%浓盐酸100份,然后加入亚磷酸1500份,最后逐渐加入甲醛1548份,接上冷凝回流装置,升温至150℃,保持反应时

间5h,得到淡红色液体,经GPC测试,重均分子量为7419, PDI=11.5。

[0110] 对比实施例2

[0111] 以N-1打底,加入乙醇胺80份,搅拌均匀后,搅拌均匀后升温至70℃,称取37wt%甲醛152份,在3h内滴加完全,然后升温至50℃,保温反应8h。然后逐渐加入85wt%磷酸105份将反应体系中多余的NaOH中和。

[0112] 使用室温水浴冷却,加入催化剂三氟甲磺酸0份,然后再加入85wt%磷酸252份,带水剂甲苯596份,升温至100℃,酯化反应15h,静置分层除去带水剂甲苯,得到棕黄色粘稠液体,经GPC测试,重均分子量为1372PDI=5.96。

[0113] 应用实施例:

[0114] 应用实施例中,除特别说明,所采用的水泥均为基准水泥(P.042.5),砂为细度模数 $M_x=2.6$ 的中砂,石子为粒径为5~20mm连续级配的碎石。

[0115] 应用实施例1

[0116] 水泥净浆流动度测试参照GB/T8077-2000标准进行,采用基准水泥300g,加水量为87g,搅拌3min后在平板玻璃上测定水泥净浆流动度。实验结果见表1。

[0117] 表1水泥净浆流动度测试结果

编号	折固掺量 /%	净浆流动度测试/mm		
		初始	60 min	120 min
实施例 3	0.35	232	233	225
实施例 4	0.35	241	239	237
[0118] 实施例 5	0.35	232	235	228
实施例 6	0.35	235	234	230
实施例 7	0.35	240	238	235
实施例 8	0.35	234	227	225
对比实施例 1	0.35	167	135	110
[0119] 对比实施例 2	0.35	185	170	155

[0120] 表1的结果说明,本发明所述小分子减水剂不仅对水泥具有较好的分散能力,而且具有较长时间的平稳保坍能力。胺类单体接枝到酚类单体的苯环上的效果差导致甲氧基聚醚衍生物自缩聚占比大,另甲醛在强碱高温条件下歧化反应,导致摩尔比失衡,催化剂强酸用量不足,导致亚磷酸化效果差;胺类单体用量不足,导致存在甲氧基聚醚自缩聚,没有酯化催化剂导致磷酸酯化效果差,吸附基团少。两种情况下小分子减水剂的减水和保坍效果较差。

[0121] 应用实施例2

[0122] 聚羧酸减水剂由江苏苏博特新材料股份有限公司提供(代号PCA-1,固含40%,减水率38%),将减水剂与本发明中的小分子减水剂,按照7:3的质量比复配,然后按照复配减水剂总掺量一定的方法,测试复配减水剂的使用性能。水泥净浆流动度测试参照GB/T8077-2000标准进行,采用基准水泥300g,加水量为87g,搅拌3min后在平板玻璃上测定水泥净浆流动度。实验结果见表2。

[0123] 表2水泥净浆流动度测试结果

编号	复配体系	折固掺量/%	净浆流动度测试/mm			
			初始	60 min	120 min	
1	PCA-1	1.1	220	145	115	
2	PCA-1/实施例 3	1.1	214	195	168	
3	PCA-1/实施例 4	1.1	219	200	180	
4	PCA-1/实施例 5	1.1	210	190	175	
[0124]	5	PCA-1/实施例 6	1.1	218	206	190
	6	PCA-1/实施例 7	1.1	220	195	185
	7	PCA-1/实施例 8	1.1	216	195	190
	8	PCA-1/对比实施 例 1	1.1	148	115	--
	9	PCA-1/对比实施 例 2	1.1	165	135	110

[0125] 表2的结果说明,本发明所述的小分子减水剂具有很好的复配性能,与聚羧酸减水剂复配后,不仅不影响聚羧酸减水剂的减水性能,而且能够明显提高聚羧酸减水剂的保坍性能。

[0127] 应用实施例3

[0128] 为了评价本发明的小分子减水剂对粘土的敏感性,测试了含有粘土的砂子配置的砂浆的流动度。其中砂浆的扩展度测试参照GB/T17671-1999《水泥胶砂流动度的测定方法》进行测试,其中所用的水泥为基准水泥,胶砂比为1:3;粘土取代砂的质量的0.5%;水灰比为0.44。测定了本发明减水剂新拌砂浆的流动度及 60min、120min的经时流动度的变化。实验结果见表3。

[0129] 表3砂浆流动度测试结果

编号	折固掺量 (%)	砂浆流动度/mm		
		初始流动度	1 h 流动度	2h 流动度
实施例 3	0.35	241	232	215
实施例 4	0.35	242	233	210
[0130] 实施例 5	0.35	247	240	216
实施例 6	0.35	242	231	218
实施例 7	0.35	248	238	228
实施例 8	0.35	247	236	224
对比例 1	0.35	180	140	110
对比例 2	0.35	200	175	135

[0131] 由表3的结果可知,本发明所述的小分子减水剂对于含有粘土的砂子,具有很好的粘土耐受性。