



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113105578 B

(45) 授权公告日 2022.08.23

(21) 申请号 202110206077.4 *C08F 220/04* (2006.01)
(22) 申请日 2021.02.24 *C08F 2/32* (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 *C04B 24/26* (2006.01)
申请公布号 CN 113105578 A 审查员 赵春霖
(43) 申请公布日 2021.07.13
(73) 专利权人 青岛理工大学
地址 266000 山东省青岛市市北区抚顺路
11号
(72) 发明人 张小影 金祖权 于泳 高源
(74) 专利代理机构 山东重诺律师事务所 37228
专利代理师 冷奎亨
(51) Int.Cl.
C08F 220/06 (2006.01)
C08F 220/58 (2006.01)
C08F 222/38 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称
一种耐盐碱缓释吸水树脂及应用

(57) 摘要

本发明涉及一种耐盐碱缓释吸水树脂及应用,由丙烯酰胺基辛烷基磺酸钠和丙烯酸类化合物共聚而成。本发明的吸水树脂球形颗粒以干掺或者预吸水方式掺入混凝土中,颗粒直径大小不超过300微米,可以有目的地控制混凝土中水的吸收和释放过程,能降低前期水化热降低混凝土自收缩、减少早期开裂;保持混凝土内部高湿度、降低塑性收缩、增强水化和强度发展;增强混凝土界面区微结构等。

1. 一种混凝土内养护剂耐盐碱缓释吸水树脂的制备方法,其特征在于:采用反相悬浮聚合法,水浴反应温度60-85℃,以有机溶剂作为分散相,以单体质量0.01%-0.8%的N, N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,以单体质量0.1%-1.2%的过硫酸盐为引发剂,由质量百分比为50%-99%的丙烯酸类化合物单体和质量百分比为1%-50%的丙烯酰胺基辛烷基磺酸钠共聚而成球形颗粒;

步骤如下:

(1) 在冰水浴条件下,将丙烯酸类化合物单体加入到浓度为 6 molL^{-1} 的氢氧化钠溶液中进行中和反应;

(2) 在烧杯中依次加入丙烯酰胺基辛烷基磺酸钠单体、交联剂和引发剂搅拌至溶解;

(3) 在三口烧瓶中加入有机溶剂、分散剂,并通氮气除氧,水浴锅温度设定为60-85摄氏度;

(4) 将步骤(1)的溶液缓慢加入步骤(2)中的三口烧瓶中,设置水浴反应温度,反应1-4小时;

(5) 反应结束后,停止加热,将水浴锅撤出,继续搅拌至室温;

(6) 停止搅拌后,将烧瓶中制备的试样过滤,用无水乙醇泡洗3次后,放入烘箱,设定烘箱温度105摄氏度,烘10小时至干燥;

(7) 将干燥后的吸水树脂,在球磨机中粉磨成球状颗粒。

2. 如权利要求1所述方法,其特征在于:所述丙烯酸类化合物单体为丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸中的其中一种。

3. 如权利要求1所述方法,其特征在于:所述过硫酸盐引发剂为过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵中的一种或几种;所述有机溶剂为环己烷、无水乙醇、乙二醇的至少一种,分散剂为司班类和吐温类的表面活性剂。

4. 如权利要求1-3任一所述方法制备的吸水树脂作为混凝土内养护剂的应用。

5. 如权利要求4所述应用,其特征在于:所述吸水树脂以干掺或者预吸水方式掺入混凝土中,先与胶凝材料混合均匀后,再与沙石骨料、水混合搅拌、成型。

6. 如权利要求4所述应用,其特征在于:所述吸水树脂加入量为胶凝材料质量的0.1%-1%;所述吸水树脂预吸水量不超过自身质量的40倍,吸水膨胀后直径不超过300微米。

7. 如权利要求4所述应用,其特征在于:所述吸水树脂在模拟孔溶液中的吸水量超过40g/g,水泥水化终凝前释水小于10%。

一种耐盐碱缓释吸水树脂及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及混凝土内养护剂技术领域,尤其涉及一种耐盐碱缓释吸水树脂及应用。

背景技术

[0002] 随超高层建筑和大跨径桥梁的日益增多,高强混凝土的工程应用日趋广泛。高强混凝土配合比特点之一是水胶比较低,常小于0.40。根据T.C Powers水泥水化模型,水胶比低于0.42时,混凝土内水分无法满足水泥完全水化需求。在此条件下,随着水泥水化反应持续进行,导致高强混凝土内部湿度逐渐降低,产生自干燥效应而生成内应力,其逐渐累积可引起结构开裂。因此,湿养护对抑制高强混凝土收缩尤为重要。目前常用的养护技术主要为外养护。由于高强混凝土水胶比低且掺加活性掺合料(如磨细矿渣粉、硅灰等细颗粒),具有低渗透性特点,导致外养护水难以进入混凝土内部,养护作用效果不佳。

[0003] 高吸水树脂(SAP)是一种新型功能性高分子材料,它具有大量的亲水性基团,如羧基、羟基等,同时它还具有稳定的三维网络结构,这使得SAP可以吸收并储存大量水。由于其良好的吸水保水性能,将其加入混凝土中,会在前期吸水保水,养护过程中释水,使后期内部水化更加充分,减小混凝土的自收缩。现有SAP内养护材料绝大部分为聚丙烯酸、聚丙烯酰胺类和聚丙烯腈类,其吸水倍率、储水稳定性和释水行为极易受外部溶液性质尤其是pH值、离子价态的影响,与混凝土碱性环境并不匹配。SAP内养护材料处于高pH、复杂离子、多离子价态的碱性环境,需要其具备碱性环境中高吸水、吸水后稳定并能在适当时机和地点释水的能力。要实现混凝土内养护,必须从混凝土碱性环境出发,科学设计组成和结构,合成出新型、适用的内养护材料。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种磺酸基阴离子改性耐盐碱缓释吸水树脂混凝土内养护剂及其制备方法,通过引入一种新的磺酸基阴离子表面活性单体丙烯酰胺基辛烷基磺酸钠,它含有非离子的酰胺基团和强亲水的磺酸基团,通过多种亲水基团的协同作用,提高SAP内养护剂耐盐碱和缓释水的能力。

[0005] 采用本发明提供的制备方法,可有效提高吸水树脂内养护剂的耐盐碱性能,增强其在混凝土材料中的缓释水功能,从而使其更具有保护时效,达到更高效的内养护作用。

[0006] 本发明提供了一种磺酸基阴离子改性耐盐碱缓释吸水树脂混凝土内养护剂及其制备方法,所述改性树脂采用反相悬浮聚合法,水浴反应温度60-85℃,以有机溶剂作为分散相,以单体质量0.01%-0.8%的N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂,以单体质量0.1%-1.2%的过硫酸盐为引发剂,由质量百分比为50%-99%的丙烯酸化合物单体和质量百分比为1%-50%的丙烯酰胺基辛烷基磺酸钠共聚而成的球形颗粒。

[0007] 制备方法包括以下步骤:

[0008] (1) 在冰水浴条件下,将丙烯酸类化合物单体加入到浓度为 6molL^{-1} 的氢氧化钠溶

液中进行中和反应；

[0009] (2) 中和反应结束后,向步骤(1)的溶液中依次加入单体丙烯酰胺基辛烷基磺酸钠、交联剂和引发剂搅拌至溶解；

[0010] (3) 在三口烧瓶中加入有机溶剂、分散剂,并通氮气除氧,水浴锅温度设定为60-85℃；

[0011] (4) 将步骤(1)的溶液缓慢加入步骤(2)中的三口烧瓶中,设置水浴反应温度,反应1-4小时；

[0012] (5) 反应结束后,停止加热,将水浴锅撤出,继续搅拌至室温。

[0013] (6) 停止搅拌后,将烧瓶中制备的试样过滤,用无水乙醇泡洗3次后,放入烘箱,设定烘箱温度105℃,烘10小时至干燥。

[0014] (7) 将干燥后的吸水树脂,在球磨机中粉磨成球状颗粒。

[0015] 所述丙烯酸类化合物单体为丙烯酸和/或丙烯酸的衍生物,优选为丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸中的其中一种。

[0016] 所述过硫酸盐引发剂优选为过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵等中的一种或几种；

[0017] 所述有机溶剂为有机烷烃、有机醇、有机酮,优选为环己烷、无水乙醇、乙二醇的至少一种,分散剂为司班类和吐温类的表面活性剂。

[0018] 本项目发明的一种磺酸基阴离子改性耐盐碱缓释吸水树脂作为混凝土内养护剂使用,将所述吸水树脂以干掺或者预吸水方式掺入混凝土中,先与胶凝材料混合均匀后,在与沙石骨料、水混合搅拌、成型。

[0019] 所述吸水树脂加入量为胶凝材料质量的0.1%-1%。

[0020] 所述吸水树脂预吸水量不超过自身质量的40倍,吸水膨胀后直径不超过300微米。在模拟孔溶液中的吸水量超过40g/g,水泥水化终凝前释水小于10%。

[0021] 目前,作为混凝土内养护剂的吸水树脂主要存在着耐盐碱性差、释水过快等缺点,使其在实际生产应用中受到一定的限制。在高吸水性树脂的合成中引入不同的物质可以改善树脂的综合性能。磺酸基阴离子表面活性单体丙烯酰胺基辛烷基磺酸钠,含有强阴离子性水溶性的磺酸基团、酰胺基和双键。屏蔽的酰胺基使其具有水解稳定性、抗盐抗碱性;而活泼的双键又使其具有加成、聚合的性能,丙烯酰胺基辛烷基磺酸钠的这些性能使其与丙烯酸单体合成的聚合物具有很高的耐盐碱性。

[0022] 本发明的一种磺酸基阴离子改性耐盐碱缓释吸水树脂作为混凝土内养护剂,相比于传统高吸水树脂内养护剂具有如下的优点:本发明的吸水树脂球形颗粒以干掺或者预吸水方式掺入混凝土中,颗粒直径大小不超过300微米,可以有目的地控制混凝土中水的吸收和释放过程,能降低前期水化热降低混凝土自收缩、减少早期开裂;保持混凝土内部高湿度、降低塑性收缩、增强水化和强度发展;增强混凝土界面区微结构等。

具体实施方式

[0023] 实例一

[0024] 在冰水浴条件下,将10g丙烯酸单体加入到浓度为 6molL^{-1} 的氢氧化钠溶液中进行中和反应;搅拌10min后,依次加入0.07g过硫酸铵、0.006g交联剂N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、5g丙烯酰胺基辛烷基磺酸钠,充分搅拌溶解。在三口烧瓶中加入100ml环己烷和0.6g

分散剂司班80,并通氮气除氧,水浴75摄氏度反应2h,停止加热,继续搅拌至室温。停止搅拌后,将烧瓶中制备的试样过滤,用无水乙醇泡洗3次后,放入烘箱,设定烘箱温度105摄氏度,烘10小时至干燥。将干燥后的吸水树脂,在球磨机中粉磨成100微米球状颗粒。

[0025] 将称量好的原材料细骨料、粗骨料、水泥依次倒入润湿后的搅拌机中进行搅拌,干拌30s至混合均匀,然后加入减水剂和混凝土的拌合用水进行搅拌,时间为100s,最后加入质量分数0.1%干燥的上述制备的高吸水聚合物使内养护剂能在混凝土中分散均匀,得到拌合性能较好的混凝土,最后浇筑成型。

[0026] 实例二

[0027] 在冰水浴条件下,将10g丙烯酸单体加入到浓度为 6molL^{-1} 的氢氧化钠溶液中进行中和反应;搅拌10min后,依次加入0.07g过硫酸铵、0.006g交联剂N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、10g丙烯酰胺基辛烷基磺酸钠,充分搅拌溶解。在三口烧瓶中加入100ml无水乙醇和0.3g分散剂司班60,并通氮气除氧,水浴60摄氏度反应2h,停止加热,继续搅拌至室温。停止搅拌后,将烧瓶中制备的试样过滤,用无水乙醇泡洗3次后,放入烘箱,设定烘箱温度105摄氏度,烘10小时至干燥。将干燥后的吸水树脂,在球磨机中粉磨成50微米球状颗粒。

[0028] 将称量好的原材料细骨料、粗骨料、水泥依次倒入润湿后的搅拌机中进行搅拌,干拌30s至混合均匀,然后加入减水剂和混凝土的拌合用水进行搅拌,时间为100s,最后加入质量分数0.1%预吸水10倍的上述制备的高吸水聚合物使内养护剂能在混凝土中分散均匀,得到拌合性能较好的混凝土,最后浇筑成型。

[0029] 实例三

[0030] 在冰水浴条件下,将10g丙烯酸单体加入到浓度为 6molL^{-1} 的氢氧化钠溶液中进行中和反应;搅拌10min后,依次加入0.07g过硫酸铵、0.006g交联剂N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、3g丙烯酰胺基辛烷基磺酸钠,充分搅拌溶解。在三口烧瓶中加入200ml乙二醇和0.8g分散剂吐温80,并通氮气除氧,水浴70摄氏度反应4h,停止加热,继续搅拌至室温。停止搅拌后,将烧瓶中制备的试样过滤,用无水乙醇泡洗3次后,放入烘箱,设定烘箱温度105摄氏度,烘10小时至干燥。将干燥后的吸水树脂,在球磨机中粉磨成40微米球状颗粒。

[0031] 将称量好的原材料细骨料、粗骨料、水泥依次倒入润湿后的搅拌机中进行搅拌,干拌30s至混合均匀,然后加入减水剂和混凝土的拌合用水进行搅拌,时间为100s,最后加入质量分数0.1%预吸水30倍的上述制备的高吸水聚合物使内养护剂能在混凝土中分散均匀,得到拌合性能较好的混凝土,最后浇筑成型。

[0032] 表1为本发明制备的耐盐碱缓释吸水树脂在去离子水、1%NaCl、1%CaCl₂、1%NaOH溶液中的吸液量。制备的三个样品在去离子水中的吸水倍率达到780g/g以上,在不同盐溶液中的吸液倍率也保持在50g/g以上。

[0033] 表1实施例在不同溶液中的吸水(液)倍率数据

	去离子水 吸水倍率 (g/g)	1% NaCl 溶液 吸液倍率 (g/g)	1% CaCl ₂ 吸液倍率 (g/g)	1% NaOH 溶液 吸液倍率 (g/g)
[0034] 实例一	780	80	54	58
实例二	840	70	51	50
实例三	960	85	58	52

[0035] 表2为普通市售商品对比样品与本专利实施例样品在混凝土不同龄期的抗压强度数据。从表中可以看出,实施例样品在3d、7d和28d龄期下的抗压数值均大于相同条件下对

比样品的抗压强度数值,说明本专利制备的耐盐碱缓释吸水树脂能够增强混凝土的水化,增大抗压强度。

[0036] 表2实施例抗压强度数据

		抗压强度 (MPa)		
		3d	7d	28d
[0037]	对比样	38	45	58
	实例一	47	56	68
	实例二	49	60	70
	实例三	48	63	75