



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108373523 A

(43)申请公布日 2018.08.07

(21)申请号 201810149061.2

C08F 230/08(2006.01)

(22)申请日 2018.02.12

C04B 24/26(2006.01)

C04B 103/30(2006.01)

(71)申请人 中交二航武汉港湾新材料有限公司

地址 438300 湖北省黄冈市麻城经济开发区陡坡山村

申请人 中交武汉港湾工程设计研究院有限公司

(72)发明人 高玉军 李顺凯 明阳 王文荣

韦鹏亮 陈雍雍

(74)专利代理机构 武汉开元知识产权代理有限公司

公司 42104

代理人 俞鸿

(51)Int.Cl.

C08F 283/06(2006.01)

C08F 220/06(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

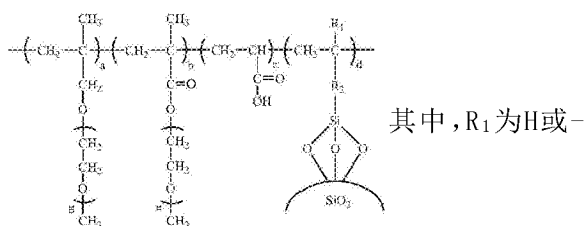
(54)发明名称

有机无机杂化的聚羧酸减水剂及其制备方法

保坍性能好,经过120min后净浆流动度变化小,更有利于混凝土早期强度增长。

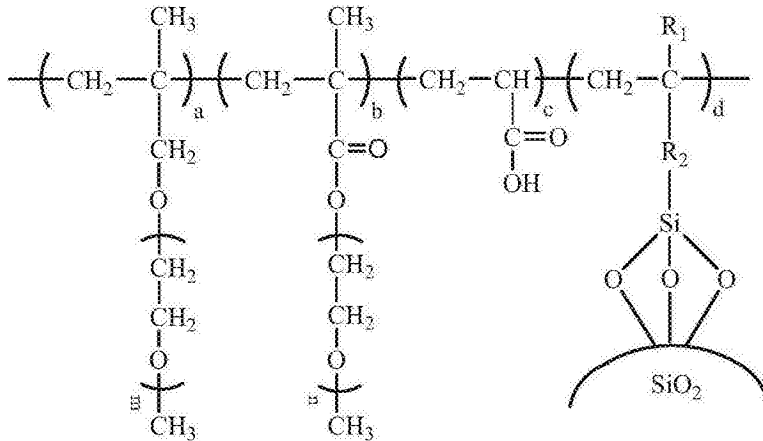
(57)摘要

本发明公开了一种有机无机杂化的聚羧酸减水剂,其结构通式为:



CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>为-CH<sub>2</sub>-或-COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, a、b、c、d、m和n为聚合度且均为正整数, a=5~12, b=1~5, c=40~80, d=1~3, m=135~225, n=40~55。本发明还公开了有机无机杂化的聚羧酸减水剂的制备方法。本发明合成的聚羧酸减水剂分子上带有无机的纳米二氧化硅粒子, 相比纯有机的聚羧酸分子, 其不仅具有有机聚羧酸减水剂的特性, 也具有无机粒子的尺寸效应, 包括: 空间位阻作用、“滚珠”作用和“填充”作用; 加入混凝土后保水、

1. 一种有机无机杂化的聚羧酸减水剂,其特征在于,其结构通式为:



其中, $R_1$ 为H或 $-CH_3$ , $R_2$ 为 $-CH_2-$ 或 $-COOCH_2CH_2CH_2-$ , $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $m$ 和 $n$ 为聚合度且均为正整数, $a=5\sim 12$ , $b=1\sim 5$ , $c=40\sim 80$ , $d=1\sim 3$ , $m=135\sim 225$ , $n=40\sim 55$ 。

2. 根据权利要求1所述的有机无机杂化的聚羧酸减水剂,其特征在于:所述有机无机杂化的聚羧酸减水剂的分子量为30000~80000。

3. 一种如权利要求1或2所述的有机无机杂化的聚羧酸减水剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 将甲基烯丙基聚氧乙烯基醚、甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯和去离子水加入反应釜中,加热溶解得到A溶液;

2) 在A溶液中分别同时滴加过硫酸铵的去离子水溶液和丙烯酸、不饱和纳米二氧化硅单体的去离子水混合溶液,保温反应并冷却至室温得到B溶液;

3) 在B溶液中加入质量分数30~32%的液碱,调节pH值为6~8,得到质量分数40%的有机无机杂化的聚羧酸减水剂。

4. 根据权利要求3所述的有机无机杂化的聚羧酸减水剂的制备方法,其特征在于:所述甲基烯丙基聚氧乙烯基醚、甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯、丙烯酸、不饱和纳米二氧化硅单体、过硫酸铵的摩尔比为1.0:(0.1~0.3):(6.0~8.5):(0.05~0.15):(0.22~0.55)。

5. 根据权利要求4所述的有机无机杂化的聚羧酸减水剂的制备方法,其特征在于:所述步骤1)中的甲基烯丙基聚氧乙烯基醚分子量为6000~10000,甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯的分子量为1800~2400。

6. 根据权利要求5所述的有机无机杂化的聚羧酸减水剂的制备方法,其特征在于:所述步骤2)中保温反应的温度为60~80℃,反应的时间为1.0~2.0h。

7. 根据权利要求4~6中任一项所述的有机无机杂化的聚羧酸减水剂的制备方法,其特征在于:所述不饱和纳米二氧化硅单体按以下制备方法制得,以经3A分子筛除水的甲苯作分散剂,将不饱和硅烷单体、纳米二氧化硅以摩尔比为1:1在甲苯中进行超声分散10~20min,然后在80~90℃下回流反应3~4h,冷却至室温后经11000~13000rpm离心,沉淀用无水乙醇反复洗涤数次,经真空干燥获得不饱和二氧化硅单体成品。

8. 根据权利要求7所述的有机无机杂化的聚羧酸减水剂的制备方法,其特征在于:所述不饱和硅烷单体为烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、烯丙基三异丙氧基硅烷、丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷

和甲基丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷中的一种。

9. 根据权利要求7所述的有机无机杂化的聚羧酸减水剂的制备方法, 其特征在于: 所述纳米二氧化硅的粒径为 $30 \pm 5 \text{nm}$ , 含量为99.5%, 比表面积 $150 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ , 所述纳米二氧化硅的表面带有醇羟基, 醇羟基的质量分数为10~15%。

## 有机无机杂化的聚羧酸减水剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及混凝土技术领域,具体地指有机无机杂化的聚羧酸减水剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 聚羧酸减水剂作为第三代减水剂产品,其分子结构的可设计性强,高性能化的潜力大,可通过选择不同功能的单体进行共聚,制备出多功能化的产品。然而,近年来,水泥、矿物掺合物、粗集料、细集料等质量问题严重,加上我国水泥品种繁多,工程配合比多种多样,往往会造成聚羧酸减水剂与混凝土不相适应,新拌混凝土易出现泌水、离析、坍损过快等问题。因此,通过分子结构设计、合成工艺及作用机理研究,不断完善聚羧酸减水剂的功能性,使其与不同水泥及矿物掺合料、劣质砂石料等有很好的适应性已成为国内外研究的重点。

[0003] 专利CN 104530325 A以烯丙基聚氧乙烯基醚为底料,待温度升高到规定温度时加入一定量和浓度的氧化剂,搅拌一定时间后同时滴加高浓度的丙烯酸水溶液和调节-还原混合液,加料程序简单,反应条件易于控制,产品性价比高。通过控制工艺条件,制得具有适用性强、减水率高、保坍性能好的醚类聚羧酸减水剂。

[0004] 专利CN 106380551 A提供了一种低敏感抗泥型聚羧酸减水剂及其制备方法。其pH为6.0~6.5,含固量为45~55%,其原料由如下重量份的组分组成:分子量为2000~5000的4-羟丁基乙烯基聚氧乙烯基醚90~130重量份、不饱和一元羧酸6~10重量份、不饱和羧酸酯类单体3~6重量份、不饱和两性季磷盐1~5重量份、氧化剂0.2~0.8重量份、还原剂0.2~1.0重量份、催化剂0.02~0.06重量份、链转移剂0.2~0.6重量份、适量氢氧化钾水溶液,适量氢氧化钠水溶液和适量去离子水。由此制得的聚羧酸减水剂的侧链分布更加均匀,保坍效果好,对聚羧酸减水剂的掺量变化具有优良的低敏感性能,与混凝土的适应性强。

[0005] 专利CN 107189026 A首先通过加入聚乙二醇单甲醚1000、聚乙二醇单甲醚2000、甲基丙烯酸、对甲苯磺酸,对苯二酚,在110℃、真空度在-0.08MPa下反应8小时,然后降温至60℃出料,得到酯类大单体。接着在四口烧瓶中,加入软水,然后搅拌并水浴加热至温度81~83℃,在此温度之下,用180分钟滴加混合单体(其中混合单体为酯类大单体/醚类大单体=0~10/10~0的单体)、巯基乙酸、软水组成的混合液,同时滴加2.87%过硫酸铵水溶液,210分钟滴完,滴完后保温1小时,然后降温至50℃,加入30%氢氧化钠溶液,即得醚酯共聚型高适应性聚羧酸减水剂。

[0006] 这些专利均成功地制备了功能性较多、与混凝土适应性较高的聚羧酸减水剂,其分子结构均属于一种有机的化学结构,而混凝土作为一种无机的材料,其主要包括水泥、矿物掺合料和砂石料等,是多种无机粒子的统一体,体现的是无机粒子的特性。因此,有机的聚羧酸减水剂即使通过再多的分子结构设计,仍缺少一些无机粒子的特性,与无机的混凝土的配伍性难以进一步完善,适应性方面也难以达到突破性的提高。



硅烷、烯丙基三异丙氧基硅烷、丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷和甲基丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷中的一种。

[0021] 优选地,所述纳米二氧化硅的粒径为 $30 \pm 5\text{nm}$ ,含量为99.5%,比表面积 $150 \sim 300\text{m}^2/\text{g}$ ,所述纳米二氧化硅的表面带有醇羟基,醇羟基的质量分数为10~15%。

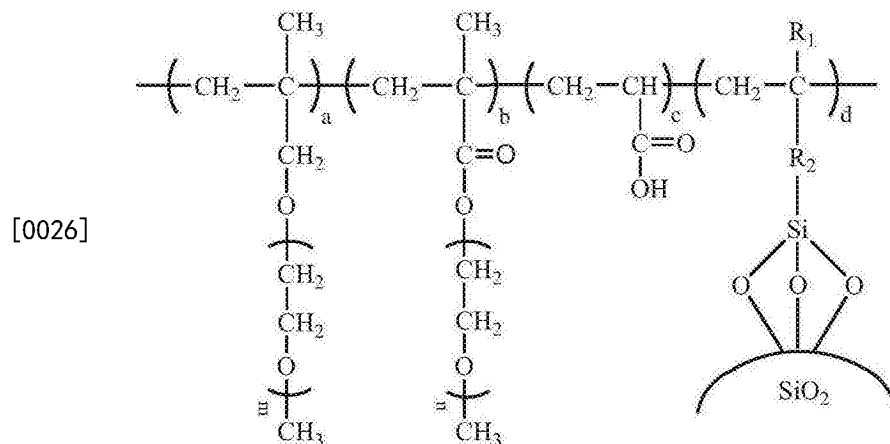
[0022] 本发明1) 聚羧酸减水剂分子上带有无机的纳米二氧化硅粒子,是一种有机无机杂化的分子结构,相比纯有机的聚羧酸分子结构,其不仅具有有机聚羧酸减水剂的特性,也具有无机粒子的尺寸效应,包括:空间位阻作用、“滚珠”作用和“填充”作用;2) 加入混凝土后其保水、保坍性能好,减水和增强效果表现更优异,经过120min后净浆流动度变化小;3) 侧链含有多种长链,可以提供更多的空间位阻,增加混凝土的分散性和流动性,同时超长的侧链更有利于混凝土早期强度的增长。

### 具体实施方式

[0023] 下面结合优选的具体实施方式对本发明作进一步详细说明,便于更清楚地了解本发明,但本发明不局限于下述具体实施方式。

[0024] 本发明的主要原理是:利用有机无机杂化技术,使纳米二氧化硅表面的活性羟基与不饱和硅烷单体进行缩合反应,从而将无机的纳米二氧化硅粒子引入到有机的聚羧酸分子结构的有机侧链中,使聚羧酸减水剂不仅具备有机长侧链的空间位阻作用、有机基团的吸附和静电斥力作用,以及整个有机聚羧酸分子所特有的润湿润滑作用等,也具有无机粒子的空间位阻作用、“滚珠”作用和“填充”作用,突破性地提高了聚羧酸减水剂的功能,使其性能更完善,与混凝土的适应性更高;另外,分子中的C-C主链和羧基短侧链吸附在混凝土或水泥颗粒表面,形成一定的聚合物吸附层,多种不同的长侧链相互作用则提供足够的空间位阻,使得加入聚羧酸减水剂的混凝土或水泥的分散能力优异、保坍效果好;与此同时,超长的分子侧链也更有利于混凝土早期强度的增长。

[0025] 本发明一种有机无机杂化的聚羧酸减水剂,其结构通式为:



[0027] 其中, $R_1$ 为H或 $-\text{CH}_3$ , $R_2$ 为 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , $a, b, c, d, m$ 和 $n$ 为聚合度且均为正整数, $a=5 \sim 12, b=1 \sim 5, c=40 \sim 80, d=1 \sim 3, m=135 \sim 225, n=40 \sim 55$ ;有机无机杂化的聚羧酸减水剂的分子量为30000~80000。

[0028] 本发明一种有机无机杂化的聚羧酸减水剂的制备方法,包括以下步骤:

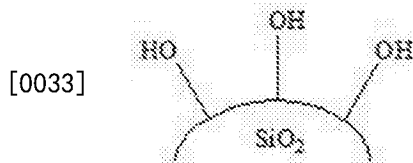
[0029] 1) 将甲基烯丙基聚氧乙基醚、甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯和去离子水加入反

反应釜中,在温度为20~80℃下加热溶解得到A溶液;

[0030] 2) 在A溶液中分别同时滴加过硫酸铵的去离子水溶液和丙烯酸、不饱和纳米二氧化硅单体的去离子水混合溶液,在温度为60~80℃下进行保温反应1.0~2.0h并冷却至室温得到B溶液;

[0031] 3) 在B溶液中加入质量分数30~32%的液碱,调节pH值为6~8,得到质量分数40%的有机无机杂化的聚羧酸减水剂;甲基烯丙基聚氧乙烯基醚、甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯、丙烯酸、不饱和纳米二氧化硅单体、过硫酸铵的摩尔比为1.0:(0.1~0.3):(6.0~8.5):(0.05~0.15):(0.22~0.55);甲基烯丙基聚氧乙烯基醚的分子量为6000~10000,甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯的分子量为1800~2400;所用到的不饱和纳米二氧化硅单体按以下制备方法制得:以经3A分子筛除水的甲苯作分散剂,将不饱和硅烷单体、纳米二氧化硅以摩尔比为1:1在甲苯中进行超声分散10~20min,然后在80~90℃下回流反应3~4h,冷却至室温后经11000~13000rpm离心,沉淀用无水乙醇反复洗涤数次,经真空干燥获得成品;其中的不饱和硅烷单体为烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、烯丙基三异丙氧基硅烷、丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷和甲基丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷中的一种。

[0032] 下述实施例中所用到的纳米二氧化硅的粒径为 $30 \pm 5$ nm,含量为99.5%,比表面积 $150 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ ,纳米二氧化硅的表面带有醇羟基,醇羟基的质量分数为10~15%,可以为以气相法生产的纳米二氧化硅或液相法生产的纳米二氧化硅经过提纯后的市售纳米二氧化硅产品,其分子形式表示如下:



#### [0034] 实施例1

[0035] (1) 不饱和纳米二氧化硅单体的合成:以经3A分子筛除水的甲苯作分散剂,将烯丙基三甲氧基硅烷、纳米二氧化硅加入反应釜中,超声分散10min后,在80℃下回流反应4h,反应完毕后冷却至室温,经13000rpm离心,沉淀用无水乙醇反复洗涤数次,经真空干燥即得白色粉末状的不饱和纳米二氧化硅单体。其中,烯丙基三甲氧基硅烷、纳米二氧化硅的摩尔比为1:1;(2) 聚合反应:将分子量为6026的甲基烯丙基聚氧乙烯基醚、分子量为1816的甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯和去离子水加入反应釜中,在20~80℃温度下加热溶解完全后得到A溶液;在A溶液中分别同时滴加过硫酸铵的去离子水溶液和丙烯酸、不饱和纳米二氧化硅单体的去离子水混合溶液,在60℃下滴加3.0h,待滴完后在60℃温度下保温反应1.0h,反应结束后冷却至室温得到B溶液;再向B溶液中加入质量分数30%的液碱,调节pH值为6~8,得到产物即为质量分数40%的有机无机杂化的聚羧酸减水剂,记为Z1,Z1的分子量为30864;其中,甲基烯丙基聚氧乙烯基醚、甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯、丙烯酸、不饱和纳米二氧化硅单体和过硫酸铵的摩尔比为1.0:0.1:6.0:0.05:0.22。

#### [0036] 实施例2

[0037] (1) 不饱和纳米二氧化硅单体的合成:以经3A分子筛除水的甲苯作分散剂,将烯丙基三乙氧基硅烷、纳米二氧化硅加入反应釜中,超声分散10min后,在80℃下回流反应4h,反

应完毕后冷却至室温,经13000rpm离心,沉淀用无水乙醇反复洗涤数次,经真空干燥即得白色粉末状的不饱和纳米二氧化硅单体。其中,烯丙基三乙氧基硅烷、纳米二氧化硅的摩尔比为1:1;

[0038] (2) 聚合反应:将分子量为6026的甲基烯丙基聚氧乙烯基醚、分子量为2036的甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯和去离子水加入反应釜中,在20~80℃温度下加热溶解完全后得到A溶液;在A溶液中分别同时滴加过硫酸铵的去离子水溶液和丙烯酸、不饱和纳米二氧化硅单体的去离子水混合溶液,在70℃下滴加3.0h,待滴完后在70℃温度下保温反应1.5h,反应结束后冷却至室温得到B溶液;再向B溶液中加入质量分数31%的液碱,调节pH值为6~8,得到产物即为质量分数40%的有机无机杂化的聚羧酸减水剂,记为Z2,Z2的分子量为36975;其中,甲基烯丙基聚氧乙烯基醚、甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯、丙烯酸、不饱和纳米二氧化硅单体和过硫酸铵的摩尔比为1.0:0.12:6.4:0.08:0.25。

#### [0039] 实施例3

[0040] (1) 不饱和纳米二氧化硅单体的合成:以经3A分子筛除水的甲苯作分散剂,将烯丙基三异丙氧基硅烷、纳米二氧化硅加入反应釜中,超声分散10min后,在80℃下回流反应4h,反应完毕后冷却至室温,经13000rpm离心,沉淀用无水乙醇反复洗涤数次,经真空干燥即得白色粉末状的不饱和纳米二氧化硅单体。其中,烯丙基三异丙氧基硅烷、纳米二氧化硅的摩尔比为1:1;

[0041] (2) 聚合反应:将分子量为7038的甲基烯丙基聚氧乙烯基醚、分子量为1816的甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯和去离子水加入反应釜中,在20~80℃温度下加热溶解完全后得到A溶液;在A溶液中分别同时滴加过硫酸铵的去离子水溶液和丙烯酸、不饱和纳米二氧化硅单体的去离子水混合溶液,在80℃下滴加3.0h,待滴完后在80℃温度下保温反应2.0h,反应结束后冷却至室温得到B溶液;再向B溶液中加入质量分数31%的液碱,调节pH值为6~8,得到产物即为质量分数40%的有机无机杂化的聚羧酸减水剂,记为Z3,Z3的分子量为44262;其中,甲基烯丙基聚氧乙烯基醚、甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯、丙烯酸、不饱和纳米二氧化硅单体和过硫酸铵的摩尔比为1.0:0.15:6.8:0.08:0.3。

#### [0042] 实施例4

[0043] (1) 不饱和纳米二氧化硅单体的合成:以经3A分子筛除水的甲苯作分散剂,将丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、纳米二氧化硅加入反应釜中,超声分散10min后,在80℃下回流反应4h,反应完毕后冷却至室温,经13000rpm离心,沉淀用无水乙醇反复洗涤数次,经真空干燥即得白色粉末状的不饱和纳米二氧化硅单体。其中,丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、纳米二氧化硅的摩尔比为1:1;

[0044] (2) 聚合反应:将分子量为7038的甲基烯丙基聚氧乙烯基醚、分子量为2036的甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯和去离子水加入反应釜中,在20~80℃温度下加热溶解完全后得到A溶液;在A溶液中分别同时滴加过硫酸铵的去离子水溶液和丙烯酸、不饱和纳米二氧化硅单体的去离子水混合溶液,在80℃下滴加3.0h,待滴完后在60~80℃温度下保温反应1.0~2.0h,反应结束后冷却至室温得到B溶液;再向B溶液中加入质量分数32%的液碱,调节pH值为6~8,得到产物即为质量分数40%的有机无机杂化的聚羧酸减水剂,记为Z4,Z4的分子量为50894;其中,甲基烯丙基聚氧乙烯基醚、甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯、丙烯酸、不饱和纳米二氧化硅单体和过硫酸铵的摩尔比为1.0:0.18:7.2:0.1:0.35。



**[0045] 实施例5**

**[0046]** (1) 不饱和纳米二氧化硅单体的合成:以经3A分子筛除水的甲苯作分散剂,将丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷、纳米二氧化硅加入反应釜中,超声分散10min后,在85℃下回流反应3h,反应完毕后冷却至室温,经11000rpm离心,沉淀用无水乙醇反复洗涤数次,经真空干燥即得白色粉末状的不饱和纳米二氧化硅单体。其中,丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷、纳米二氧化硅的摩尔比为1:1;

**[0047]** (2) 聚合反应:将分子量为8006的甲基烯丙基聚氧乙烯基醚、分子量为2036的甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯和去离子水加入反应釜中,在20~80℃温度下加热溶解完全后得到A溶液;在A溶液中分别同时滴加过硫酸铵的去离子水溶液和丙烯酸、不饱和纳米二氧化硅单体的去离子水混合溶液,在80℃下滴加3.0h,待滴完后在60~80℃温度下保温反应1.0~2.0h,反应结束后冷却至室温得到B溶液;再向B溶液中加入质量分数30%的液碱,调节pH值为6~8,得到产物即为质量分数40%的有机无机杂化的聚羧酸减水剂,记为Z5,Z5的分子量为58723;其中,甲基烯丙基聚氧乙烯基醚、甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯、丙烯酸、不饱和纳米二氧化硅单体和过硫酸铵的摩尔比为1.0:0.22:7.5:0.12:0.4。

**[0048] 实施例6**

**[0049]** (1) 不饱和纳米二氧化硅单体的合成:以经3A分子筛除水的甲苯作分散剂,将甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、纳米二氧化硅加入反应釜中,超声分散15min后,在85℃下回流反应4h,反应完毕后冷却至室温,经12000rpm离心,沉淀用无水乙醇反复洗涤数次,经真空干燥即得白色粉末状的不饱和纳米二氧化硅单体。其中,甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、纳米二氧化硅的摩尔比为1:1;

**[0050]** (2) 聚合反应:将分子量为8006的甲基烯丙基聚氧乙烯基醚、分子量为2388的甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯和去离子水加入反应釜中,在20~80℃温度下加热溶解完全后得到A溶液;在A溶液中分别同时滴加过硫酸铵的去离子水溶液和丙烯酸、不饱和纳米二氧化硅单体的去离子水混合溶液,在80℃下滴加3.0h,待滴完后在60~80℃温度下保温反应1.0~2.0h,反应结束后冷却至室温得到B溶液;再向B溶液中加入质量分数30%的液碱,调节pH值为6~8,得到产物即为质量分数40%的有机无机杂化的聚羧酸减水剂,记为Z6,Z6的分子量为64682;其中,甲基烯丙基聚氧乙烯基醚、甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯、丙烯酸、不饱和纳米二氧化硅单体和过硫酸铵的摩尔比为1.0:0.25:7.8:0.12:0.45。

**[0051] 实施例7**

**[0052]** (1) 不饱和纳米二氧化硅单体的合成:以经3A分子筛除水的甲苯作分散剂,将甲基丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷、纳米二氧化硅加入反应釜中,超声分散15min后,在90℃下回流反应3h,反应完毕后冷却至室温,经13000rpm离心,沉淀用无水乙醇反复洗涤数次,经真空干燥即得白色粉末状的不饱和纳米二氧化硅单体。其中,甲基丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷、纳米二氧化硅的摩尔比为1:1;

**[0053]** (2) 聚合反应:将分子量为9986的甲基烯丙基聚氧乙烯基醚、分子量为2036的甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯和去离子水加入反应釜中,在20~80℃温度下加热溶解完全后得到A溶液;在A溶液中分别同时滴加过硫酸铵的去离子水溶液和丙烯酸、不饱和纳米二氧化硅单体的去离子水混合溶液,在80℃下滴加3.0h,待滴完后在60~80℃温度下保温反应1.0~2.0h,反应结束后冷却至室温得到B溶液;再向B溶液中加入质量分数32%的液碱,调节pH

值为6~8,得到产物即为质量分数40%的有机无机杂化的聚羧酸减水剂,记为Z7,Z7的分子量为73258;其中,甲基烯丙基聚氧乙烯基醚、甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯、丙烯酸、不饱和和纳米二氧化硅单体和过硫酸铵的摩尔比为1.0:0.28:8.2:0.15:0.5。

#### [0054] 实施例8

[0055] (1) 不饱和和纳米二氧化硅单体的合成:以经3A分子筛除水的甲苯作分散剂,将甲基丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷、纳米二氧化硅加入反应釜中,超声分散20min后,在90℃下回流反应4h,反应完毕后冷却至室温,经13000rpm离心,沉淀用无水乙醇反复洗涤数次,经真空干燥即得白色粉末状的不饱和和纳米二氧化硅单体。其中,甲基丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷、纳米二氧化硅的摩尔比为1:1;

[0056] (2) 聚合反应:将分子量为9986的甲基烯丙基聚氧乙烯基醚、分子量为2388的甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯和去离子水加入反应釜中,在20~80℃温度下加热溶解完全后得到A溶液;在A溶液中分别同时滴加过硫酸铵的去离子水溶液和丙烯酸、不饱和和纳米二氧化硅单体的去离子水混合溶液,在80℃下滴加3.0h,待滴完后在60~80℃温度下保温反应1.0~2.0h,反应结束后冷却至室温得到B溶液;再向B溶液中加入质量分数32%的液碱,调节pH值为6~8,得到产物即为质量分数40%的有机无机杂化的聚羧酸减水剂,记为Z8,Z8的分子量为79841;其中,甲基烯丙基聚氧乙烯基醚、甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯、丙烯酸、不饱和和纳米二氧化硅单体和过硫酸铵的摩尔比为1.0:0.3:8.5:0.15:0.55。

#### [0057] 对比例1

[0058] 参照实施例1的聚合反应的方法,不同的是未使用不饱和和纳米二氧化硅单体。具体的聚合反应为:将分子量为6026的甲基烯丙基聚氧乙烯基醚、分子量为1816的甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯和去离子水加入反应釜中,在20~80℃温度下加热溶解完全后得到A溶液;在A溶液中分别同时滴加过硫酸铵的去离子水溶液和丙烯酸的去离子水混合溶液,在60℃下滴加3.0h,待滴完后在60℃温度下保温反应1.0h,反应结束后冷却至室温得到B溶液;再向B溶液中加入质量分数30%的液碱,调节pH值为6~8,得到产物即为质量分数40%的有机无机杂化的聚羧酸减水剂,记为A1,A1的分子量为32154;其中,甲基烯丙基聚氧乙烯基醚、甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯、丙烯酸和过硫酸铵的摩尔比为1.0:0.1:6.0:0.22。

#### [0059] 对比例2

[0060] 市售聚羧酸减水剂,记为A2。

#### [0061] 实施例9

#### [0062] 实施效果验证:

[0063] 将本发明实施例1~8的有机无机杂化的聚羧酸减水剂和对比例1的纯有机结构的聚羧酸减水剂以及对比例2的市售的聚羧酸减水剂按照GB/T 8077-2012《混凝土外加剂均质性试验方法》对净浆流动度进行测定,水泥为基准水泥,实验结果见表1:

[0064] 表1各样品水泥净浆流动度测试结果

编号	折固掺量	净浆流动度		
	/%	初始	60min	120min
Z1	0.12	245	245	240
Z2	0.12	250	245	245
Z3	0.12	250	250	245
[0065] Z4	0.12	255	260	260
Z5	0.12	255	260	260
Z6	0.12	260	265	260
Z7	0.12	265	270	275
Z8	0.12	270	275	275
A1	0.12	245	235	210
A2	0.14	230	210	180

[0066] 由表1结果可知,相比对比例1和对比例2,本发明实施例1~8在初始净浆流动度和60min、120min净浆流动度的经时损失方面明显优于对比例1和对比例2。由此可见,有机无机杂化的分子结构相比纯有机的聚羧酸分子结构,更有利于提高聚羧酸减水剂的减水率和保坍性,尤其是与对比例2中的市售产品相比,具有更优异的分散性和流动度保持性。

[0067] 实施例10

[0068] 实施效果验证:

[0069] 将本发明实施例1~8的有机无机杂化的聚羧酸减水剂和对比例1的纯有机结构的聚羧酸减水剂以及对比例2的市售的聚羧酸减水剂按照GB/T 50081-2002《普通混凝土力学性能试验方法标准》测试其抗压强度,实验采用混凝土的配合比为:基准水泥360Kg/m<sup>3</sup>,砂792Kg/m<sup>3</sup>,小石290Kg/m<sup>3</sup>(5~10mm),大石678Kg/m<sup>3</sup>(10~20mm),水胶比为0.4。实验结果见表2:

[0070] 表2各样品混凝土抗压强度测试结果

	样品名称	折固掺量/%	不同龄期混凝土抗压强度/MPa		
			3d	7d	28d
[0071]	Z1	0.18	23.37	32.57	38.50
	Z2	0.18	23.63	33.03	38.81
	Z3	0.18	23.92	33.47	39.21
	Z4	0.18	24.14	33.91	39.48
	Z5	0.18	24.40	33.82	39.69
	Z6	0.18	24.65	34.67	39.91
	Z7	0.18	24.88	34.39	40.10
	Z8	0.18	25.07	34.82	40.75
	A1	0.18	22.64	31.73	37.69
	A2	0.20	20.31	29.20	37.55

[0072] 由表2可知,相比对比例1和对比例2,本发明实施例1~8在混凝土不同龄期的抗压强度方面均高于对比例1和对比例2。由此可见,有机无机杂化的分子结构相比纯有机的聚羧酸分子结构,空间位阻作用更高,分散性更好,且对混凝土具有填充密实性,更有利于混凝土强度的增长,尤其是与对比例2中的市售产品相比,早强性更优异。

[0073] 本说明书中未详细说明的内容为本领域普通技术人员公知的现有技术。

[0074] 以上所述的具体实施方式仅仅是示意性的,本发明中所用到的技术术语的限定性修饰词仅为方便本发明的描述,本领域的普通技术人员在本发明有机无机杂化的聚羧酸减水剂及其制备方法的启示下,在不脱离本发明宗旨和权利要求所保护的范围情况下,还可衍生出很多形式,这些均在本发明的保护范围之内。