



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 117917443 B

(45) 授权公告日 2024. 08. 06

(21) 申请号 202311512244.3

C08F 220/56 (2006.01)

(22) 申请日 2023.11.14

C08F 220/58 (2006.01)

C08F 222/38 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 117917443 A

(43) 申请公布日 2024.04.23

(73) 专利权人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西
大直街92号

(72) 发明人 关新春 张建新 赵圣婴

(74) 专利代理机构 哈尔滨市晨晟知识产权代理
有限公司 23219

专利代理师 刘坤

(56) 对比文件

CN 102358773 A, 2012.02.22

CN 108623747 A, 2018.10.09

CN 105399900 A, 2016.03.16

Xinchun Guan 等.Design, synthesis and
characterization of a starch-based
superabsorbent polymer and its impact on
autogenous shrinkage of cement
paste.CONSTRUCTION AND BUILDING
MATERIALS. 2024, 第415卷1-17.

审查员 任红槲

(51) Int. Cl.

C08F 251/00 (2006.01)

C04B 24/38 (2006.01)

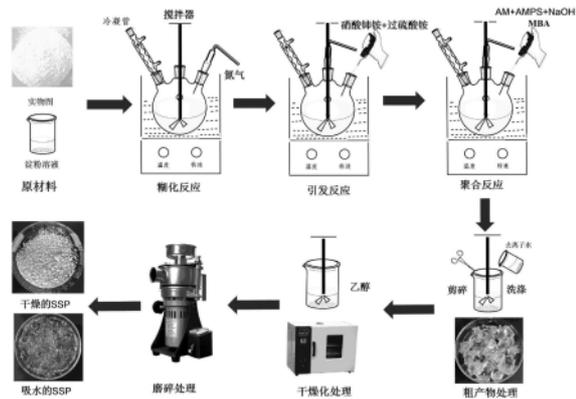
权利要求书2页 说明书12页 附图5页

(54) 发明名称

一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内
养护剂及其制备方法及其应用

(57) 摘要

一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内
养护剂及其制备方法及其应用,属于建筑材料生
产技术领域。为提高高吸水性聚合物的吸水性及
耐盐性,本发明以亲水单体的质量为基础,将玉
米淀粉中加入一定质量的蒸馏水,在氮气的保护
下搅拌进行糊化反应,然后滴加引发剂溶液进行
引发反应,然后滴加亲水单体溶液、交联剂溶液
在氮气保护下搅拌进行聚合反应,反应后冷却至
室温,得到反应产物直到洗涤溶液变为中性,然
后再用乙醇溶液浸泡、洗涤,得到粗产品在烘箱
中干燥至恒重,然后用研磨机进行研磨,得到一
种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂。
本发明具有吸水率高、耐盐性强、保水率强、释水
时间长的特点,可以有效减轻低水灰比水泥浆体
中的自收缩。



1. 一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1. 以亲水单体的质量为基础,按照质量比分别称量亲水单体、玉米淀粉、引发剂、交联剂、氢氧化钠,待用;

步骤S1中的亲水单体为丙烯酰胺和2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸的混合物,引发剂为硝酸铈铵和过硫酸铵的混合物,交联剂为N,N'-亚甲基双丙烯酰胺;丙烯酰胺和2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸的质量比为4.5:1;亲水单体和玉米淀粉的质量比为5-7:1,亲水单体和引发剂的质量比为1:0.85%,所述引发剂中硝酸铈铵和过硫酸铵的质量比为1:9,亲水单体和交联剂的质量比为1:0.15%,所述亲水单体中2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸和氢氧化钠的质量比为6.4-8.6:1;

S2. 将步骤S1称量好的玉米淀粉中加入一定质量的蒸馏水,混合均匀后加入四颈烧瓶,在氮气的保护下搅拌进行糊化反应,得到第一混合溶液;

步骤S2中玉米淀粉和蒸馏水的质量比为1:12-20,糊化反应温度为80-85°C水浴条件,反应时间为1-1.5h;

S3. 将步骤S1称量的引发剂中加入一定质量的蒸馏水,然后滴加到步骤S2得到的第一混合溶液中,静止一定时间进行引发反应,得到第二混合溶液;

步骤S3中引发剂和蒸馏水的质量比为1:1-2,引发反应时间为15-20min;

S4. 将步骤S1称量的亲水单体、氢氧化钠混合均匀后,加入一定质量的蒸馏水,得到亲水单体溶液,将步骤S1得到的交联剂加入一定质量的蒸馏水得到交联剂溶液;

步骤S4中亲水单体溶液中亲水单体和蒸馏水的质量比为1:1-4,交联剂溶液中交联剂和蒸馏水的质量比为1:1-2;

S5. 将步骤S4得到的亲水单体溶液滴加到步骤S3得到的第二混合溶液,然后再加入交联剂溶液,在氮气保护下搅拌进行聚合反应,反应后冷却至室温,得到反应产物;

步骤S5中亲水单体溶液滴加的时间为2h,加完单体后再加入交联剂溶液,聚合反应温度为75°C,聚合反应时间为2.5-3.5h;

S6. 用去离子水洗涤步骤S5得到的反应产物中的透明凝胶,直到洗涤溶液变为中性,然后再用乙醇溶液浸泡、洗涤,得到粗产品;

S7. 将步骤S6得到的粗产品在烘箱中干燥至恒重,然后用研磨机进行研磨,得到一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂;

在去离子水和水灰比为10过滤得到的水泥滤液中,内养护剂的吸水率分别为1360g/g和97g/g,满足高吸水率和耐盐性的要求;

利用Flory和Huggins基于高分子热力学理论建立经典Flory-Huggins理论,描述内养护剂凝胶溶胀吸水能力,定量描述影响内养护剂吸水性能的三大关键因素:外部溶液离子渗透压、对水分亲和力和交联密度,其计算表达式为:

$$Q^{5/3} = \frac{\left(\frac{i}{2V_u \times S^{1/2}} \right)^2 + \left(\frac{1/2 - \chi_1}{V_1} \right)}{V_e/V_0} \quad (1)$$

其中,Q, i/V_u , V_1 , and V_e/V_0 , 表示聚合物的吸水倍率,电荷密度,比容积和交联密度,S和 χ_1 表示外部溶液的离子强度和与聚合物相互作用力;

Flory-Huggins公式可分为电荷密度 $\left(\frac{i}{2V_u \times S^{1/2}}\right)$,基团亲水力 $\left(\frac{1/2 - \chi_1}{V_1}\right)$ 和交联密度 (V_e/V_0) 组成,因而内养护剂吸水能力主要由这三点决定;

通过分子结构设计,对内养护剂进行定量设计,合成充分吸水-稳定储水-释水可控的内养护剂;通过调控聚合物内部的电荷密度改善吸水性能,亲水性基团亲水能力如下:

$-\text{SO}_3\text{H}$ > $-\text{COOH}$ > $-\text{CONH}_2$ > $-\text{OH}$,通过掺量控制交联密度,进而实现对内养护剂结构的分子设计。

2. 根据权利要求1所述的一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂的制备方法,其特征在于,步骤S7烘箱中干燥温度为 50°C ,研磨机功率为100kW,研磨时间为2-3分钟,研磨后进行筛分。

3. 根据权利要求1-2之一所述的一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂的制备方法制备的一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂,其特征在于,基于分子设计和水溶液聚合法合成。

一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂及其制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于建筑材料生产技术领域,具体涉及一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂及其制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 高吸水性聚合物(SuperAbsorbent Polymer,SAP)是一种功能高分子材料,具有三维网状结构,与水接触后会膨胀,使其吸水量达到自身重量的成百上千倍。SAP在农业园艺、医药卫生等各个领域都有广泛的应用。研究发现,在水泥基材料中引入SAP具有减轻自收缩、改善流变特性和增强抗冻性等作用。目前,建筑材料领域的SAP主要以聚丙烯酸钠(PAA)和丙烯酸-丙烯酰胺共聚物(PAM)为代表。然而,这些SAP并不是专门为建筑材料开发的,实际应用时存在一些不足,例如在水泥滤液中的吸水率过低,而且水泥基材料的碱性环境降低了SAP的吸水率,并在浆体塑性阶段过早解吸水分,降低了自收缩的缓解效果。同时石油基SAP的主要原料是石油类衍生物-丙烯类化合物,价格昂贵,降解性能差。

[0003] 与石油基SAP相比,淀粉基SAP在生物降解性、可再生性和低成本方面具有优势。淀粉是从植物中提取的天然生物聚合物,按来源可分为直链淀粉和支链淀粉。它也是最早用于合成改性天然聚合物以生产SAP的原料之一。利用淀粉合成高吸水聚合物的发展较长,但目前存在一些问题。比如以丙烯酸或丙烯酰胺为亲水单体合成的淀粉基SAP与石油基SAP(PAA、PAM)在吸水性能上差距不大。其次针对SAP的合成多以定性研究为主,缺乏对SAP合成的定量设计。不论是石油基SAP,还是生物基SAP,均是以其在去离子水或者氯化钠溶液中吸水性能作为优劣标准,尚未提出针对水泥基材料进行内养护剂的设计,合成及应用。

发明内容

[0004] 本发明要解决的问题是提高高吸水性聚合物的吸水性及耐盐性,提出一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂及其制备方法及其应用。

[0005] 为实现上述目的,本发明通过以下技术方案实现:

[0006] 一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂的制备方法,包括如下步骤:

[0007] S1.以亲水单体的质量为基础,按照质量比分别称量亲水单体、玉米淀粉、引发剂、交联剂、氢氧化钠,待用;

[0008] S2.将步骤S1称量好的玉米淀粉中加入一定质量的蒸馏水,混合均匀后加入四颈烧瓶,在氮气的保护下搅拌进行糊化反应,得到第一混合溶液;

[0009] S3.将步骤S1称量的引发剂中加入一定质量的蒸馏水,然后滴加到步骤S2得到的第一混合溶液中,静止一定时间进行引发反应,得到第二混合溶液;

[0010] S4.将步骤S1称量的亲水单体、氢氧化钠混合均匀后,加入一定质量的蒸馏水,得到亲水单体溶液,将步骤S1得到的交联剂加入一定质量的蒸馏水得到交联剂溶液;

[0011] S5.将步骤S4得到的亲水单体溶液滴加到步骤S3得到的第二混合溶液,然后再加

入交联剂溶液,在氮气保护下搅拌进行聚合反应,反应后冷却至室温,得到反应产物;

[0012] S6.用去离子水洗涤步骤S5得到的反应产物中的透明凝胶,直到洗涤溶液变为中性,然后再用乙醇溶液浸泡、洗涤,得到粗产品;

[0013] S7.将步骤S6得到的粗产品在烘箱中干燥至恒重,然后用研磨机进行研磨,得到一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂。

[0014] 进一步的,步骤S1中的亲水单体分为酰胺类和磺酸类,酰胺类亲水单体包括丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-烷基丙烯酰胺、N,N-烷基丙烯酰胺、N-羟烷基丙烯酰胺中的一种,磺酸类磺酸类包括2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、乙烯磺酸、4-烯丙基苯磺酸中的一种;引发剂为复配引发体系的氧化还原类引发剂,包括过硫酸铵、过硫酸钾,硝酸铈铵、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠中的一种或几种;交联剂为酰胺类,交联剂包括N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,N-羟甲基丙烯酰胺中的一种。

[0015] 进一步的,步骤S1中的亲水单体为丙烯酰胺和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的混合物,引发剂为硝酸铈铵和过硫酸铵的混合物,交联剂为N,N'-亚甲基双丙烯酰胺;丙烯酰胺和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的质量比为3-5:1;亲水单体和玉米淀粉的质量比为5-7:1,亲水单体和引发剂的质量比为1:0.5%-1.5%,所述引发剂中硝酸铈铵和过硫酸铵的质量比为1:9,亲水单体和交联剂的质量比为1:0.05%-0.15%,所述亲水单体中2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的和氢氧化钠的质量比为6.4-8.6:1。

[0016] 进一步的,步骤S2中玉米淀粉和蒸馏水的质量比为1:12-20,糊化反应温度为80-85℃水浴条件,反应时间为1-1.5h。

[0017] 进一步的,步骤S3中引发剂和蒸馏水的质量比为1:1-2,引发反应时间为15-20min。

[0018] 进一步的,步骤S4中亲水单体和蒸馏水的质量比为1:1-4,交联剂和蒸馏水的质量比为1:1-2。

[0019] 进一步的,步骤S5中亲水单体溶液滴加的时间为2h,加完单体后再加入交联剂溶液,聚合反应温度为60-80℃,聚合反应时间为2.5-3.5h。

[0020] 进一步的,步骤S7烘箱中干燥温度为50℃,研磨机功率为100kW,研磨时间为2-3分钟,研磨后进行筛分。

[0021] 一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂的制备方法制备的一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂,基于分子设计和水溶液聚合法合成。

[0022] 一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂的应用,应用于建筑领域。

[0023] 本发明的有益效果:

[0024] 本发明所述的一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂的制备方法,基于聚合物吸水理论,通过分子设计和正交实验,定量和定性的合成了一种吸水充分、储水稳定、释水持久的淀粉基高吸水性聚合物(SSP)。合成SSP的最佳条件为丙烯酰胺:2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的质量比为4.5:1,引发剂和交联剂用量分别为单体质量的0.85%和0.15%,聚合温度为75℃。在此条件下,SSP在去离子水,水泥滤液中吸水率为1360g/g和97g/g,远高于PAA(480g/g和20g/g)和PAM(410g/g和50g/g)。将其加入到水泥浆体中时,与控制组相比,PAA、PAM和SSP的收缩应变减缓幅度分别为58.1%、29.7%和12.2%。与PAA和PAM相比,SSP具有较高的吸水率和较长的释水时间,能够有效减缓水泥浆体的自收缩,作为

内养护剂更适合实际工程的应用。

[0025] 本发明所述的一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂,具有吸水率高、耐盐性强、保水率强、释水时间长的特点,可以有效减轻低水灰比水泥浆体中的自收缩。

附图说明

[0026] 图1为本发明所述的一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂的制备方法的流程图;

[0027] 图2为本发明所述的一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂的制备方法的设计流程示意图;

[0028] 图3为本发明所述的一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂的制备方法的合成示意图;

[0029] 图4为本发明所述的一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂的吸水率对比图;

[0030] 图5为本发明所述的一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂的保水率对比图;

[0031] 图6为本发明所述的一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂的释水时间对比图;

[0032] 图7为本发明所述的一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂的红外光谱图;

[0033] 图8为本发明所述的一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂的扫描电子显微镜照片;

[0034] 图9为本发明所述的一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂在水泥滤液中吸水后的扫描电子显微镜照片;

[0035] 图10为本发明所述的一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂的对水泥浆体自收缩的作用效果对比曲线。

具体实施方式

[0036] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及具体实施方式,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施方式仅用以解释本发明,并不用于限定本发明,即所描述的具体实施方式仅仅是本发明一部分实施方式,而不是全部的具体实施方式。通常在此处附图中描述和展示的本发明具体实施方式的组件可以以各种不同的配置来布置和设计,本发明还可以具有其他实施方式。

[0037] 因此,以下对在附图中提供的本发明的具体实施方式的详细描述并非旨在限制要求保护的本发明的范围,而是仅仅表示本发明的选定具体实施方式。基于本发明的具体实施方式,本领域技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他具体实施方式,都属于本发明保护的范围。

[0038] 为能进一步了解本发明的发明内容、特点及功效,兹例举以下具体实施方式,并配合附图1-附图10详细说明如下:

[0039] 具体实施方式一:

[0040] 一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂(SSP)的制备方法,包括如下步骤:

[0041] S1.以亲水单体的质量为基础,按照质量比分别称量亲水单体、玉米淀粉、引发剂、交联剂、氢氧化钠,待用;

[0042] 进一步的,步骤S1中的亲水单体为丙烯酰胺(AM)和2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)的混合物,引发剂为硝酸铈铵(CAN)和过硫酸铵(APS)的混合物,交联剂为N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA);丙烯酰胺和2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸的质量比为3-5:1;

[0043] 进一步的,步骤S1中亲水单体和玉米淀粉的质量比为5-7:1,亲水单体和引发剂的质量比为1:0.5%-1.5%,所述引发剂中硝酸铈铵和过硫酸铵的质量比为1:9,亲水单体和交联剂的质量比为1:0.05%-0.15%,所述亲水单体中2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸的和氢氧化钠的质量比为6.4-8.6:1;

[0044] S2.将步骤S1称量好的玉米淀粉中加入一定质量的蒸馏水(DW),混合均匀后加入四颈烧瓶,在氮气的保护下搅拌进行糊化反应,得到第一混合溶液;

[0045] 进一步的,步骤S2中玉米淀粉和蒸馏水的质量比为1:12-20,糊化反应温度为80-85°C水浴条件,反应时间为1-1.5h;

[0046] S3.将步骤S1称量的引发剂中加入一定质量的蒸馏水,然后滴加到步骤S2得到的第一混合溶液中,静止一定时间进行引发反应,得到第二混合溶液;

[0047] 进一步的,步骤S3中引发剂和蒸馏水的质量比为1:1-2,引发反应时间为15-20min;

[0048] S4.将步骤S1称量的亲水单体、氢氧化钠混合均匀后,加入一定质量的蒸馏水,得到亲水单体溶液,将步骤S1得到的交联剂加入一定质量的蒸馏水得到交联剂溶液;

[0049] 进一步的,步骤S4中亲水单体和蒸馏水的质量比为1:1-4,交联剂和蒸馏水的质量比为1:1-2;

[0050] S5.将步骤S4得到的亲水单体溶液滴加到步骤S3得到的第二混合溶液,然后再加入交联剂溶液,在氮气保护下搅拌进行聚合反应,反应后冷却至室温,得到反应产物;

[0051] 进一步的,步骤S5中亲水单体溶液滴加的时间为2h,加完单体后再加入交联剂溶液,聚合反应温度为60-80°C,聚合反应时间为2.5-3.5h;

[0052] S6.用去离子水洗涤步骤S5得到的反应产物中的透明凝胶,直到洗涤溶液变为中性,然后再用乙醇溶液浸泡、洗涤,得到粗产品;

[0053] S7.将步骤S6得到的粗产品在烘箱中干燥至恒重,然后用研磨机进行研磨,得到一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂(SAP);

[0054] 进一步的,步骤S7烘箱中干燥温度为50°C,研磨机功率为100kW,研磨时间为2-3分钟,研磨后进行筛分。

[0055] 本实施方式所述的一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂的制备方法,反应机理如图3所示,淀粉糊化后,引发剂受热分解产生活性 Ce^{4+} ,攻击葡萄糖的2,3位C-C键, C_3 被氧化为 $C=O$, C_2 产生初级自由基,后者与AM和AMPS形成两个新的活性中心。自由基淀粉-AM和自由基淀粉-AMPS发生接枝反应生成淀粉-AM-AMPS单体接枝物,随着反应进行,活性链持续增长,形成长链接枝物,活性长链失去反应活性后在MBA作用下彼此交联,得到以淀粉分子为骨架,接枝酰胺基团($-CONH_2$)和磺酸基团($-SO_3H$)的三维空间网络共聚物。

[0056] 本实施方式所述的一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂的制备方法,进行性能测试,其中吸水和释水测试方法为:采用茶包法测定了SAP的吸水率。SAP首先真空干燥24h(m0),粒度为0.25-0.5mm。随后,将SAP放入湿润的茶包(m1)和烧杯中,加入200mL溶液(DW,TW,SC和CF),DW和TW为去离子水和自来水,SC为质量分数为0.9%的氯化钠溶液,CF为水灰比(w/c)为10过滤得到的水泥滤液。待溶液吸收12h后,取下茶包,擦干茶包表面(m),吸水率计算公式为 $(m-m1-m0)/m0$ 。将吸收12h(m2)的SAP包在茶包中,置于CF中6h,称重(m3)。储水量计算公式为 $(m3/m2) \times 100\%$ 。将吸收12h的SAP置于蒸发皿中(温度: $20 \pm 5^\circ\text{C}$,湿度: $40 \pm 5\%$)。不同时间的吸水率认为是SAP的释水速率。

[0057] SSP的吸水率受单体比例、引发剂用量、交联剂用量和反应温度等因素的影响。因此通过正交试验对SSP的合成因素进行分析,确定最佳的合成工艺,如表1和表2所示。

[0058] 表1L₉(3⁴)正交试验结果分析

No	列数				吸水率	
	(A) AM:AM PS	(B) CAN+APS /%	(C) MBA /%	(D) 温度 /°C	DW	CF
M1	4:1	0.6	0.06	65	850	87
M2	4:1	1.2	0.12	75	1040	96
M3	4:1	1.8	0.18	85	712	91
[0059] M4	5:1	0.6	0.12	85	820	94
M5	5:1	1.2	0.18	65	760	100
M6	5:1	1.8	0.06	75	915	97
M7	6:1	0.6	0.18	75	719	90
M8	6:1	1.2	0.06	85	1195	93
M9	6:1	1.8	0.12	65	558	71

[0060] 表2极差分析

Column Number	1(A)	2(B)	3(C)	4(D)	
DW	S1	2602	2389	2960	2168
	S2	2495	2995	2418	2674
	S3	2472	2185	2191	2727
	R	130	810	769	559
CF	S1	274	271	277	258
	S2	291	289	261	283

[0061]

	S3	254	259	281	278
[0062]	R	37	30	20	25

[0063] 从表1和表2能够看出,单体用量对接枝率的影响最大。剂量越高,嫁接的概率越高。引发剂直接影响分子接枝点的数量。过低的交联密度会导致已经接枝的单体枝分离,减少接枝单体的数量。聚合温度影响分子链的转移和终止,降低了接枝的可能性。综上所述,SSP的最佳合成条件为AM:AMPS比为4.5:1,引发剂和交联剂用量分别为单体质量的0.85%和0.15%,聚合温度为75℃。在DW和CF中,SSP的吸水率分别为1360g/g和97g/g,满足高吸水率和耐盐性的要求。

[0064] 具体实施方式二:

[0065] 根据具体实施方式一所述的一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂的制备方法制备的一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂,基于分子设计和水溶液聚合法合成,并且利用了Flory-Huggins模型。

[0066] 本实施方式所述的一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂,按照具体实施方式一种最佳合成条件进行合成,SSP的最佳合成条件为AM:AMPS比为4.5:1,引发剂和交联剂用量分别为0.85%和0.15%,聚合温度为75℃。

[0067] 本实施方式所述的一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂,利用Flory和Huggins基于高分子热力学理论建立经典Flory-Huggins理论,描述SAPs凝胶溶胀吸水能力,定量描述影响SAPs吸水性能的三大关键因素:外部溶液离子渗透压、对水分亲和力和交联密度,其计算表达式为:

$$[0068] \quad Q^{5/3} = \frac{\left(\frac{i}{2V_u \times S^{1/2}}\right)^2 + \left(\frac{1/2 - \chi_1}{V_1}\right)}{V_e/V_0} \quad (1)$$

[0069] 其中,Q, i/V_u , V_1 , and V_e/V_0 ,表示聚合物的吸水倍率,电荷密度,比容积和交联密度,S and χ_1 表示外部溶液的离子强度和与聚合物相互作用力。

[0070] Flory-Huggins公式可分为电荷密度 $\left(\frac{i}{2V_u \times S^{1/2}}\right)$,基团亲水力 $\left(\frac{1/2 - \chi_1}{V_1}\right)$ 和交联密度(V_e/V_0)组成,因而SAPs吸水能力主要由这三点决定。

[0071] 通过分子结构设计,对SAPs进行定量设计,合成充分吸水-稳定储水-释水可控的SAPs。通过调控聚合物内部的电荷密度改善吸水性能,亲水性基团亲水能力如下:-SO₃H>-COOH>-CONH₂>-OH,通过掺量控制交联密度,进而实现对SAPs结构的分子设计。

[0072] 首先针对高吸水聚合物这个材料进行分析,以Flory和Huggins提出的Flory-Huggins模型作为分析SAP吸水性能影响因素的理论基础,以提高吸水率和耐盐性为目标,有针对性和目标性去选择SAP合成的各个因素。其次以玉米淀粉作为主要原材料,对其进行初步处理后,加入相应的引发剂、交联剂等反应物,选择相应的高分子聚合方法和工艺,初步合成具有吸水性能的聚合物。并以此为基础,采用正交设计优化出SSP的最佳合成工艺,并与PAA和PAM进行吸水性能对比。最后将几种SAP加入水泥中,研究其对水泥浆体自收缩的改善情况。

[0073] 本实施方式所述的一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂的吸水率对

比图如图4所示,其中,PAA和PAM为商业购买对比产品,从图4能够看出,随着溶液中离子含量的增加,SAP的吸水率逐渐降低,但SSP的吸水率仍然高于PAA和PAM。离子浓度越高,对SAP吸水能力的影响越显著。在DW和TW中,SSP的吸水率最高,而PAA和PAM的吸水率相似,但低于SC中的SSP。PAA和PAM在CF中的吸水率仅为SSP的20.6%和51.5%。PAA和PAM吸水的主要驱动力分别是离子渗透压和氢键作用。而SSP结合了这两种驱动力,降低了离子浓度和渗透压的影响,增强了分子链的扩散能力,从而提高了吸水率。

[0074] 进一步的,传统的高吸水聚合物如PAA和PAM,在去离子水中吸水率很高,但在盐溶液中(如质量分数为0.9%的氯化钠溶液中有极大的下降),如在去离子水中500倍左右,而在0.9%的氯化钠溶液中仅有50倍左右。在如此低浓度的溶液中尚且如此,更无论说是离子种类和浓度更高的水泥基材料的浆体溶液中,表现更低,具体数值看图4的CF溶液中的表现。在盐溶液中吸水率较低的原因是离子屏蔽效应和电荷效应,以及一些发生的络合反应;内养护剂的应用环境是水泥基材料,因而以更复杂的CF作为吸收环境,高吸水聚合物在CF中的吸水率可以代表高吸水聚合物的耐盐性。

[0075] 本实施方式所述的一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂的保水率对比图如图5所示,从图5能够看出,随着离子种类和浓度的增加,会产生同离子效应和离子络合反应,导致SAP的吸水率和结构稳定性下降。SAP的网络结构在压力作用下收缩,导致其解吸水量大于吸水量。在相同的溶液中,SSP的解吸率最高。当SAP凝胶处于多离子碱性溶液中时,SSP的低电离度降低了同离子效应的影响,导致网络结构的收缩程度较小,从而导致较低的水解吸。但由于SSP初始吸水率较高,在外界影响下解吸水量相对较高,导致整体解吸水量较高。在碱性环境下,SAP的水解吸对内部养护效果至关重要。胶凝材料硬化后的解吸水量越高,内部养护效果越好。

[0076] 本实施方式所述的一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂的释水时间对比图如图6所示,从图6可知,在前24h内,SSP的含水率下降幅度远高于PAA和PAM,且解吸速率与初始含水率相关。在SAP的水解吸过程中,亲水性基团逐渐质子化,导致相邻基团之间的氢键相互作用,导致网络结构收缩并向外排水,直到湿度梯度为零。SSP、PAA和PAM分别在CF中80h、30h和50h完成水的解吸。由于SSP具有优异的吸水性和耐盐性,这对水泥基材料的内部养护至关重要,因此在相同的条件下,SSP的解吸水时间更长。

[0077] 本实施方式所述的一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂的红外图谱如图7所示,从图7可知,2930 cm^{-1} 和1570 cm^{-1} 处的峰代表淀粉中- CH_3 和- CH_2 -基团的C-H和O-H特征振动,这是淀粉分子中的两种主要结构。3310 cm^{-1} 、1670 cm^{-1} 、1540 cm^{-1} 和1285 cm^{-1} 处的峰为- CONH_2 基团的特征振动,1205 cm^{-1} 、1055 cm^{-1} 和630 cm^{-1} 处的峰为- SO_3H 基团。在SSP中均观察到这两种结构,表明- SO_3H 和- CONH_2 成功接枝到淀粉主链上。这种分子结构分析验证了SSP分子设计的正确性。

[0078] 本实施方式所述的一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂及其吸水溶胀后的扫描电子显微镜照片如图8和图9所示,从图8和图9可知,SSP具有高度多孔的表面,这增加了它与水分子的接触面积,允许水快速渗透,并导致更高的吸水能力。在SSP-CF中,有许多大孔隙(20-100 μm),但凝胶膜较厚。在CF中多个离子的存在导致更厚的凝胶膜和更小的孔隙,且SSP可以用凝胶膜充分形成网络空间。

[0079] 本实施方式所述的一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂的对水泥浆

体自收缩的作用效果对比曲线如图10所示,从图10可知4种水泥浆体的自收缩分别在72h、120h、136h和156h达到稳定状态。168h时,控制组(CG)、PAA、PAM和SSP的自收缩率分别为1520 $\mu\text{m}/\text{m}$ 、870 $\mu\text{m}/\text{m}$ 、440 $\mu\text{m}/\text{m}$ 和120 $\mu\text{m}/\text{m}$ 。与控制组相比,PAA、PAM和SSP的收缩应变分别为57.3%、28.9%和7.9%。与PAA和PAM相比,SSP具有更好的自收缩缓解效果。PAA在水泥浆体的塑性阶段容易发生早期水分解吸,导致水灰比增加,对减缓收缩有不利影响。当SAP含量相同时,自收缩的缓解效果由SAP的吸水率决定。PAA由于与 Ca^{2+} 的络合作用,解吸水分过快,而PAM的吸水能力比SSP低。在相同条件下,SSP具有较高的吸水率和较长的解吸水时间,具有较好的自收缩减缓作用。

[0080] 具体实施方式三:

[0081] 一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂的应用,用于建筑领域。

[0082] 一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂(SSP)作为水泥基材料一种新型的内养护剂,SSP在水泥基材料的主要应用包括:

[0083] SSP可以用于开发自愈合水泥基材料。这种材料可以自动修复微小的裂缝。SSP被添加到水泥基材料中,当发生微小的裂缝时,SSP吸水膨胀并填充裂缝,防止水分和有害物质渗透,延长混凝土结构的使用寿命。

[0084] SSP可以降低水泥基材料的自收缩。现代水泥基材料发展方向是低水灰比,而这很容易在硬化过程中会发生自收缩,这可能导致裂缝的形成。通过向水泥基材料中添加SSP,可以吸收额外的水分并减轻浆体的自收缩,降低裂缝的风险。

[0085] SSP可以提高抗冻融性。在寒冷气候地区,水泥基材料容易受到冻融循环的影响。SSP的添加有助于减少水的渗透,降低冻融引起的损坏风险,提高水泥基材料的抗冻融性能。

[0086] SSP作为水泥基材料的内养护剂。在混凝土施工中,常常需要使用水泥浆体进行养护。SSP可以被添加到水泥浆体中,以提供持久的湿润环境,有助于维持混凝土的强度和重量。

[0087] 总体来说,SSP在水泥基材料内养护中的应用可以提高材料的性能,降低维护成本,并延长结构的使用寿命。这些应用有助于改善水泥基材料的工程特性,使其更适合各种建筑和基础设施项目。

[0088] 具体实施方式四:

[0089] 一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂的制备方法,包括如下步骤:

[0090] S1.以亲水单体的质量为基础,按照质量比分别称量亲水单体、玉米淀粉、引发剂、交联剂、氢氧化钠,待用;

[0091] 进一步的,步骤S1中的亲水单体分为酰胺类和磺酸类,酰胺类亲水单体包括丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-烷基丙烯酰胺、N,N-烷基丙烯酰胺、N-羟烷基丙烯酰胺中的一种,磺酸类磺酸类包括2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、乙烯磺酸、4-烯丙基苯磺酸中的一种;引发剂为复配引发体系的氧化还原类引发剂,包括过硫酸铵、过硫酸钾,硝酸铈铵、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠中的一种或几种;交联剂为酰胺类,交联剂包括N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,N-羟甲基丙烯酰胺中的一种;

[0092] 进一步的,步骤S1中的亲水单体为丙烯酰胺和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的混合物,引发剂为硝酸铈铵和过硫酸铵的混合物,交联剂为N,N'-亚甲基双丙烯酰胺;丙烯酰

胺和2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸的质量比为3:1;

[0093] 进一步的,步骤S1中亲水单体和玉米淀粉的质量比为5:1,亲水单体和引发剂的质量比为1:0.5%,所述引发剂中硝酸铈铵和过硫酸铵的质量比为1:9,亲水单体和交联剂的质量比为1:0.05%,所述亲水单体中2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸的和氢氧化钠的质量比为6.4:1;

[0094] S2.将步骤S1称量好的玉米淀粉中加入一定质量的蒸馏水,混合均匀后加入四颈烧瓶,在氮气的保护下搅拌进行糊化反应,得到第一混合溶液;

[0095] 进一步的,步骤S2中玉米淀粉和蒸馏水的质量比为1:12,糊化反应温度为80°C水浴条件,反应时间为1h;

[0096] S3.将步骤S1称量的引发剂中加入一定质量的蒸馏水,然后滴加到步骤S2得到的第一混合溶液中,静止一定时间进行引发反应,得到第二混合溶液;

[0097] 进一步的,步骤S3中引发剂和蒸馏水的质量比为1:1,引发反应时间为15min;

[0098] S4.将步骤S1称量的亲水单体、氢氧化钠混合均匀后,加入一定质量的蒸馏水,得到亲水单体溶液,将步骤S1得到的交联剂加入一定质量的蒸馏水得到交联剂溶液;

[0099] 进一步的,步骤S4中亲水单体和蒸馏水的质量比为1:1,交联剂和蒸馏水的质量比为1:1;

[0100] S5.将步骤S4得到的亲水单体溶液滴加到步骤S3得到的第二混合溶液,然后再加入交联剂溶液,在氮气保护下搅拌进行聚合反应,反应后冷却至室温,得到反应产物;

[0101] 进一步的,步骤S5中亲水单体溶液滴加的时间为2h,加完单体后再加入交联剂溶液,聚合反应温度为60°C,聚合反应时间为2.5h;

[0102] S6.用去离子水洗涤步骤S5得到的反应产物中的透明凝胶,直到洗涤溶液变为中性,然后再用乙醇溶液浸泡、洗涤,得到粗产品;

[0103] S7.将步骤S6得到的粗产品在烘箱中干燥至恒重,然后用研磨机进行研磨,得到一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂;

[0104] 进一步的,步骤S7烘箱中干燥温度为50°C,研磨机功率为100kW,研磨时间为2分钟,研磨后进行筛分。

[0105] 具体实施方式五:

[0106] 一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂的制备方法,包括如下步骤:

[0107] S1.以亲水单体的质量为基础,按照质量比分别称量亲水单体、玉米淀粉、引发剂、交联剂、氢氧化钠,待用;

[0108] 进一步的,步骤S1中的亲水单体分为酰胺类和磺酸类,酰胺类亲水单体包括丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-烷基丙烯酰胺、N,N-烷基丙烯酰胺、N-羟烷基丙烯酰胺中的一种,磺酸类磺酸类包括2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、乙烯磺酸、4-烯丙基苯磺酸中的一种;引发剂为复配引发体系的氧化还原类引发剂,包括过硫酸铵、过硫酸钾,硝酸铈铵、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠中的一种或几种;交联剂为酰胺类,交联剂包括N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,N-羟甲基丙烯酰胺中的一种;

[0109] 进一步的,步骤S1中的亲水单体为丙烯酰胺和2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸的混合物,引发剂为硝酸铈铵和过硫酸铵的混合物,交联剂为N,N'-亚甲基双丙烯酰胺;丙烯酰胺和2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸的质量比为5:1;

[0110] 进一步的,步骤S1中亲水单体和玉米淀粉的质量比为7:1,亲水单体和引发剂的质量比为1:1.5%,所述引发剂中硝酸铈铵和过硫酸铵的质量比为1:9,亲水单体和交联剂的质量比为1:0.15%,所述亲水单体中2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸的和氢氧化钠的质量比为8.6:1;

[0111] S2.将步骤S1称量好的玉米淀粉中加入一定质量的蒸馏水,混合均匀后加入四颈烧瓶,在氮气的保护下搅拌进行糊化反应,得到第一混合溶液;

[0112] 进一步的,步骤S2中玉米淀粉和蒸馏水的质量比为1:20,糊化反应温度为85℃水浴条件,反应时间为1.5h;

[0113] S3.将步骤S1称量的引发剂中加入一定质量的蒸馏水,然后滴加到步骤S2得到的第一混合溶液中,静止一定时间进行引发反应,得到第二混合溶液;

[0114] 进一步的,步骤S3中引发剂和蒸馏水的质量比为1:2,引发反应时间为20min;

[0115] S4.将步骤S1称量的亲水单体、氢氧化钠混合均匀后,加入一定质量的蒸馏水,得到亲水单体溶液,将步骤S1得到的交联剂加入一定质量的蒸馏水得到交联剂溶液;

[0116] 进一步的,步骤S4中亲水单体和蒸馏水的质量比为1:4,交联剂和蒸馏水的质量比为1:2;

[0117] S5.将步骤S4得到的亲水单体溶液滴加到步骤S3得到的第二混合溶液,然后再加入交联剂溶液,在氮气保护下搅拌进行聚合反应,反应后冷却至室温,得到反应产物;

[0118] 进一步的,步骤S5中亲水单体溶液滴加的时间为2h,加完单体后再加入交联剂溶液,聚合反应温度为80℃,聚合反应时间为3.5h;

[0119] S6.用去离子水洗涤步骤S5得到的反应产物中的透明凝胶,直到洗涤溶液变为中性,然后再用乙醇溶液浸泡、洗涤,得到粗产品;

[0120] S7.将步骤S6得到的粗产品在烘箱中干燥至恒重,然后用研磨机进行研磨,得到一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂;

[0121] 进一步的,步骤S7烘箱中干燥温度为50℃,研磨机功率为100kW,研磨时间为2-3分钟,研磨后进行筛分。

[0122] 具体实施方式六:

[0123] 一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂的制备方法,包括如下步骤:

[0124] S1.以亲水单体的质量为基础,按照质量比分别称量亲水单体、玉米淀粉、引发剂、交联剂、氢氧化钠,待用;

[0125] 进一步的,步骤S1中的亲水单体分为酰胺类和磺酸类,酰胺类亲水单体包括丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-烷基丙烯酰胺、N,N-烷基丙烯酰胺、N-羟烷基丙烯酰胺中的一种,磺酸类磺酸类包括2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、乙烯磺酸、4-烯丙基苯磺酸中的一种;引发剂为复配引发体系的氧化还原类引发剂,包括过硫酸铵、过硫酸钾,硝酸铈铵、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠中的一种或几种;交联剂为酰胺类,交联剂包括N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,N-羟甲基丙烯酰胺中的一种;

[0126] 进一步的,步骤S1中的亲水单体为丙烯酰胺和2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸的混合物,引发剂为硝酸铈铵和过硫酸铵的混合物,交联剂为N,N'-亚甲基双丙烯酰胺;丙烯酰胺和2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸的质量比为4:1;

[0127] 进一步的,步骤S1中亲水单体和玉米淀粉的质量比为6:1,亲水单体和引发剂的质

量比为1:1%,所述引发剂中硝酸铈铵和过硫酸铵的质量比为1:9,亲水单体和交联剂的质量比为1:0.1%,所述亲水单体中2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的和氢氧化钠的质量比为7:1;

[0128] S2.将步骤S1称量好的玉米淀粉中加入一定质量的蒸馏水,混合均匀后加入四颈烧瓶,在氮气的保护下搅拌进行糊化反应,得到第一混合溶液;

[0129] 进一步的,步骤S2中玉米淀粉和蒸馏水的质量比为1:15,糊化反应温度为85°C水浴条件,反应时间为1.2h;

[0130] S3.将步骤S1称量的引发剂中加入一定质量的蒸馏水,然后滴加到步骤S2得到的第一混合溶液中,静止一定时间进行引发反应,得到第二混合溶液;

[0131] 进一步的,步骤S3中引发剂和蒸馏水的质量比为1:1.5,引发反应时间为20min;

[0132] S4.将步骤S1称量的亲水单体、氢氧化钠混合均匀后,加入一定质量的蒸馏水,得到亲水单体溶液,将步骤S1得到的交联剂加入一定质量的蒸馏水得到交联剂溶液;

[0133] 进一步的,步骤S4中亲水单体和蒸馏水的质量比为1:3,交联剂和蒸馏水的质量比为1:1.5;

[0134] S5.将步骤S4得到的亲水单体溶液滴加到步骤S3得到的第二混合溶液,然后再加入交联剂溶液,在氮气保护下搅拌进行聚合反应,反应后冷却至室温,得到反应产物;

[0135] 进一步的,步骤S5中亲水单体溶液滴加的时间为2h,加完单体后再加入交联剂溶液,聚合反应温度为70°C,聚合反应时间为3h;

[0136] S6.用去离子水洗涤步骤S5得到的反应产物中的透明凝胶,直到洗涤溶液变为中性,然后再用乙醇溶液浸泡、洗涤,得到粗产品;

[0137] S7.将步骤S6得到的粗产品在烘箱中干燥至恒重,然后用研磨机进行研磨,得到一种高吸水高耐盐的淀粉基水泥基材料内养护剂;

[0138] 进一步的,步骤S7烘箱中干燥温度为50°C,研磨机功率为100kW,研磨时间为2-3分钟,研磨后进行筛分。

[0139] 具体实施方式七:

[0140] 本实施方式和具体实施方式一不同的是,本实施方式中亲水单体为甲基丙烯酰胺和乙烯磺酸的混合物。

[0141] 具体实施方式八:

[0142] 本实施方式和具体实施方式一不同的是,本实施方式中亲水单体为N-烷基丙烯酰胺和4-烯丙基苯磺酸的混合物。

[0143] 具体实施方式九:

[0144] 本实施方式和具体实施方式一不同的是,本实施方式中亲水单体为N,N-烷基丙烯酰胺和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的混合物。

[0145] 具体实施方式十:

[0146] 本实施方式和具体实施方式一不同的是,本实施方式中亲水单体为N-羟烷基丙烯酰胺和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的混合物。

[0147] 具体实施方式十一:

[0148] 本实施方式和具体实施方式一不同的是,本实施方式中引发剂为硝酸铈铵和过硫酸钾的混合物。

[0149] 具体实施方式十二：

[0150] 本实施方式 and 具体实施方式一不同的是，本实施方式中引发剂为硝酸铈铵和亚硫酸钠的混合物。

[0151] 具体实施方式十三：

[0152] 本实施方式 and 具体实施方式一不同的是，本实施方式中引发剂为硝酸铈铵和亚硫酸氢钠的混合物。

[0153] 具体实施方式十四：

[0154] 本实施方式 and 具体实施方式一不同的是，本实施方式中引发剂为过硫酸铵和亚硫酸氢钠的混合物。

[0155] 具体实施方式十五：

[0156] 本实施方式 and 具体实施方式一不同的是，本实施方式中交联剂为N-羟甲基丙烯酰胺。

[0157] 需要说明的是，术语“第一”和“第二”等之类的关系术语仅仅用来将一个实体或者操作与另一个实体或操作区分开来，而不一定要求或者暗示这些实体或操作之间存在任何这种实际的关系或者顺序。而且，术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含，从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素，而且还包括没有明确列出的其他要素，或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。在没有更多限制的情况下，由语句“包括一个……”限定的要素，并不排除在包括所述要素的过程、方法、物品或者设备中还存在另外的相同要素。

[0158] 虽然在上文中已经参考具体实施方式对本申请进行了描述，然而在不脱离本申请的范围的情况下，可以对其进行各种改进并且可以用等效物替换其中的部件。尤其是，只要不存在结构冲突，本申请所披露的具体实施方式中的各项特征均可通过任意方式相互结合起来使用，在本说明书中未对这些组合的情况进行穷举性的描述仅仅是出于省略篇幅和节约资源的考虑。因此，本申请并不局限于文中公开的特定具体实施方式，而是包括落入权利要求的范围内的所有技术方案。

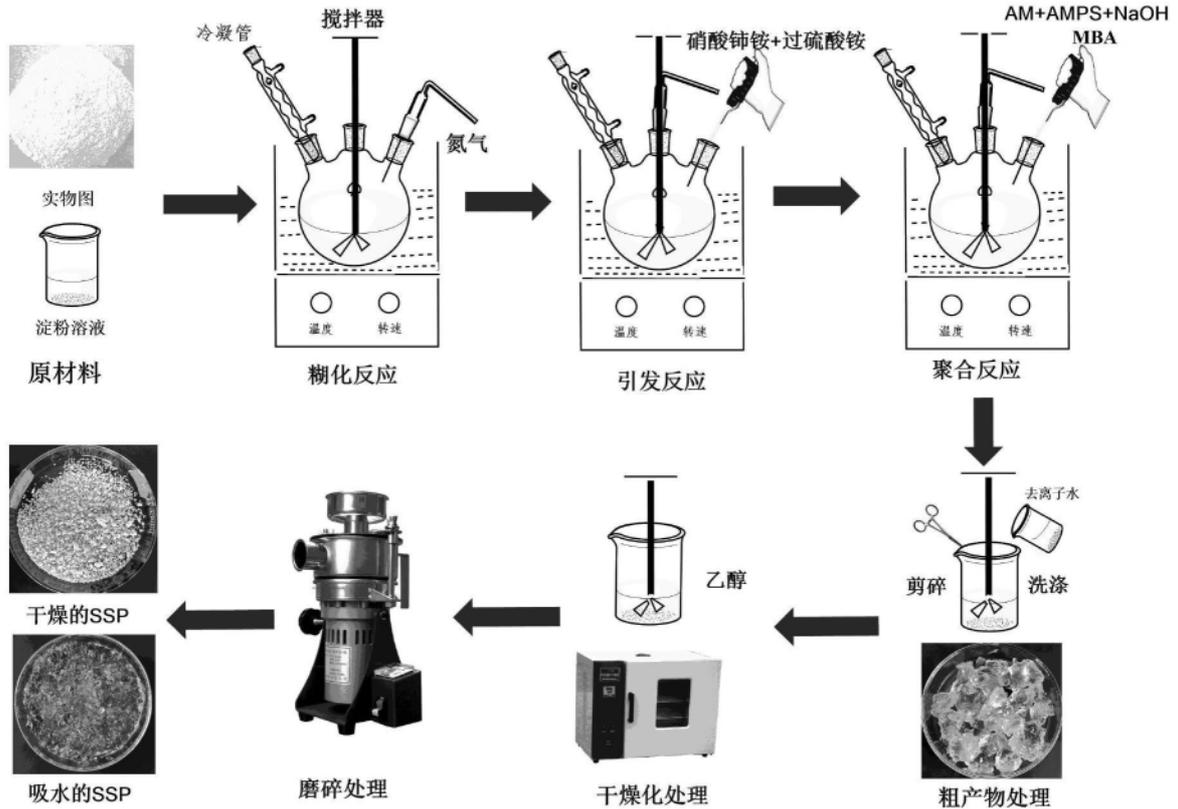


图1

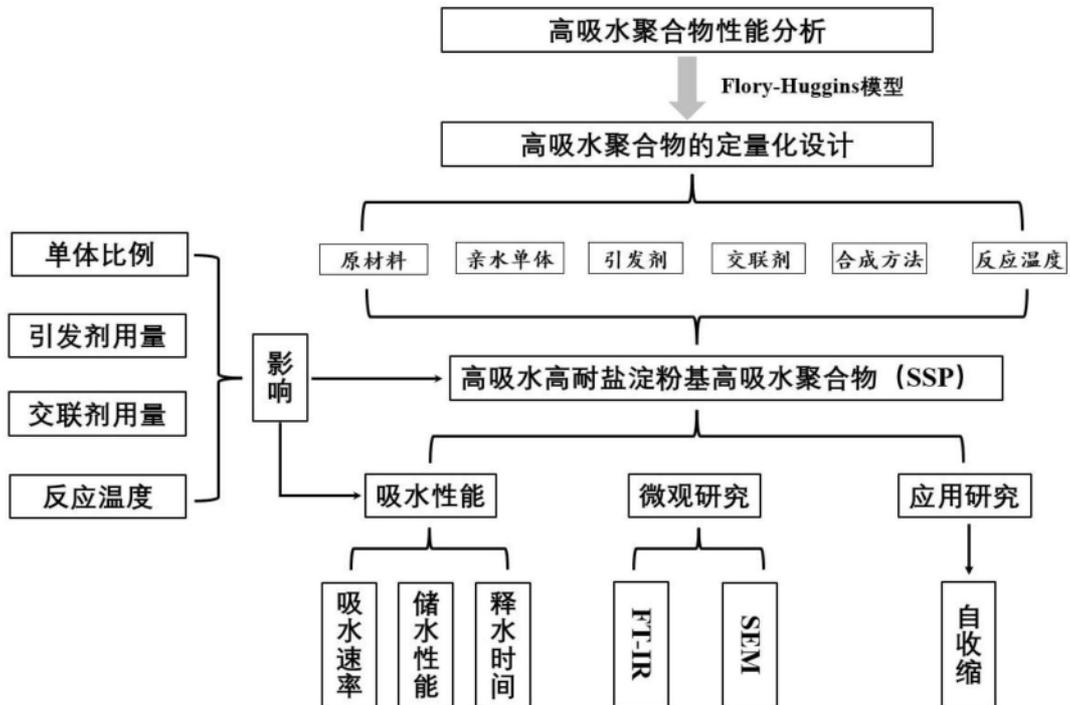


图2

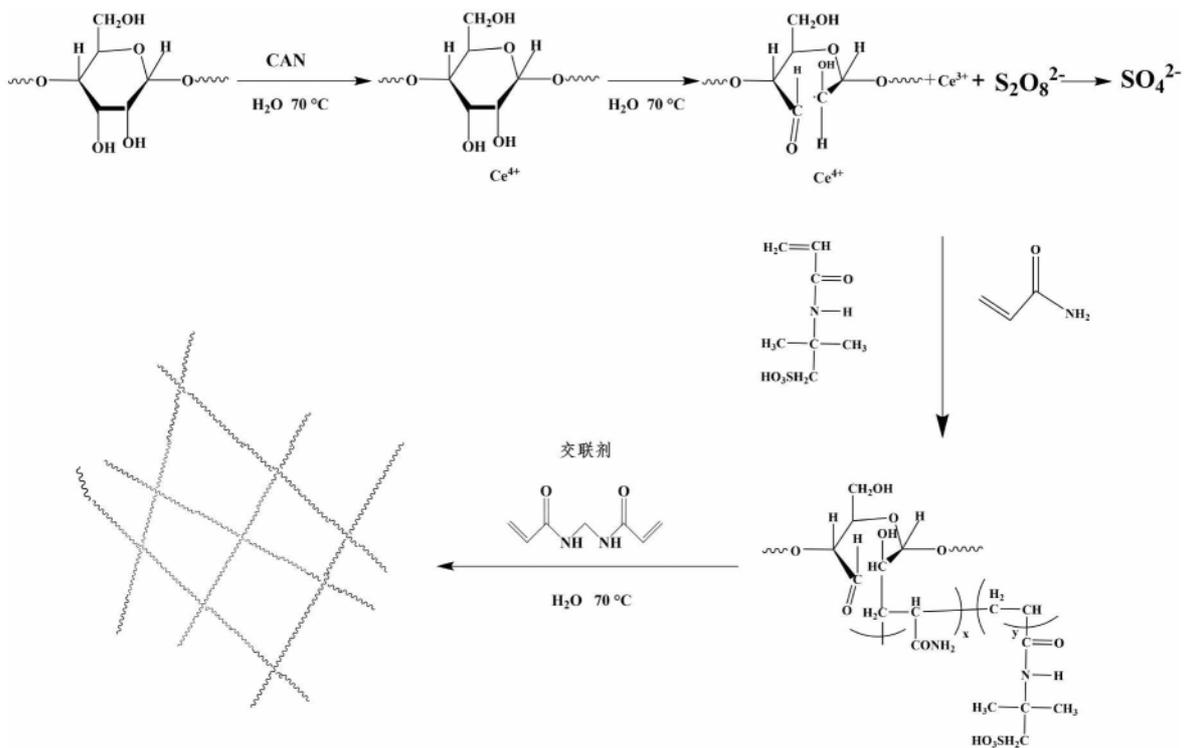


图3

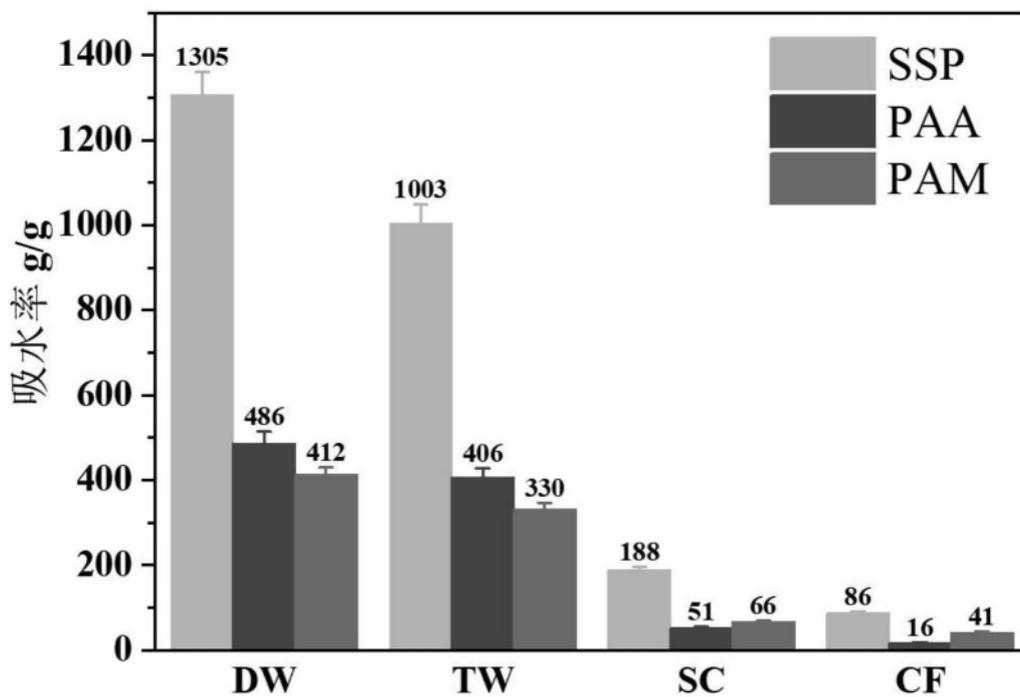


图4

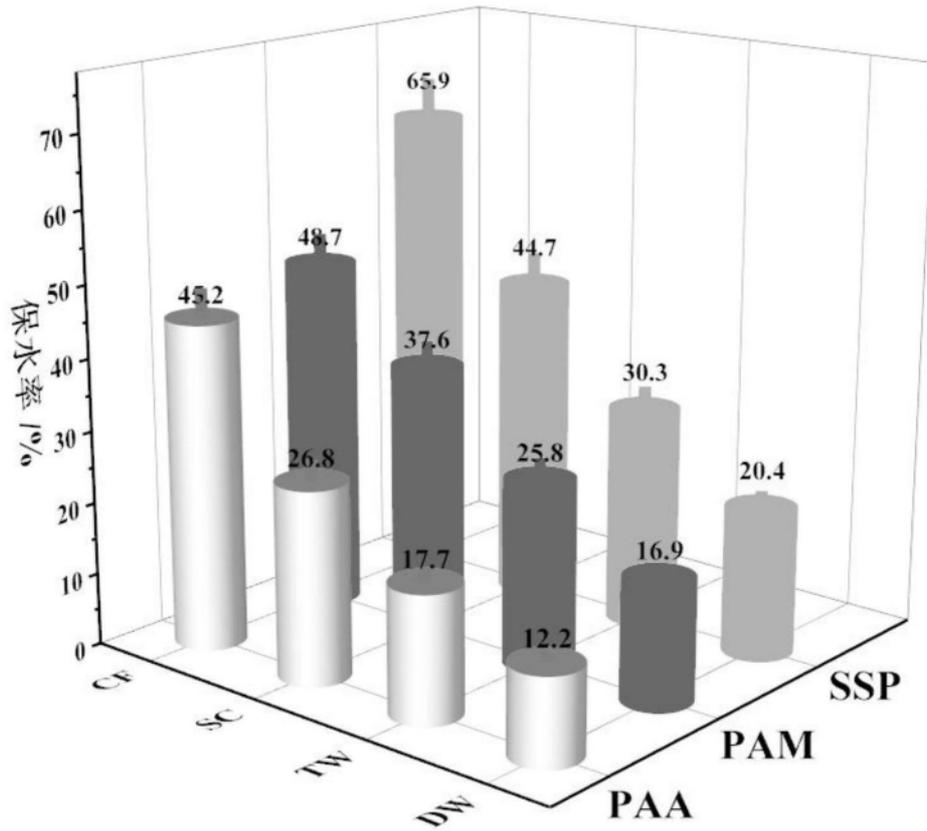


图5

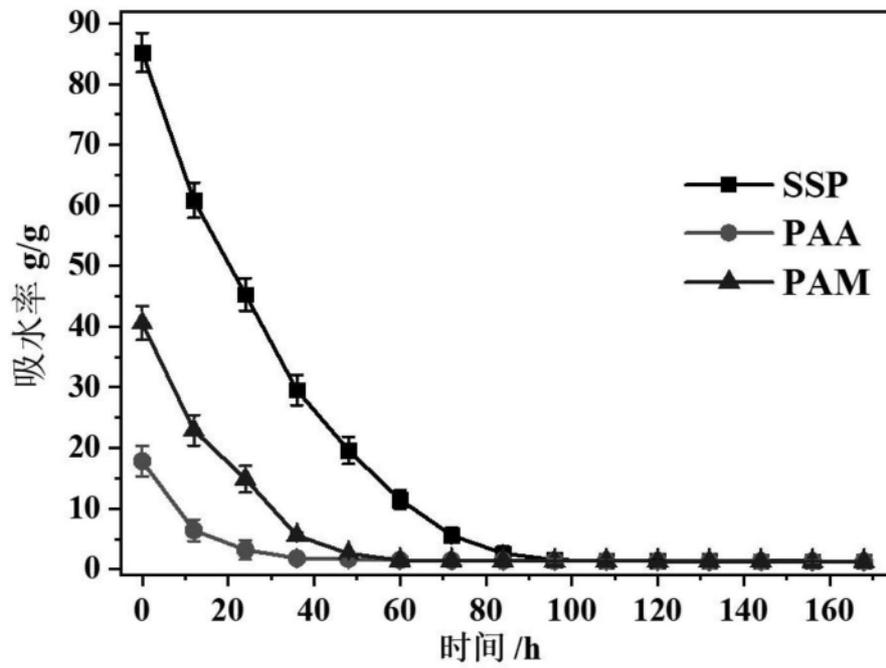


图6

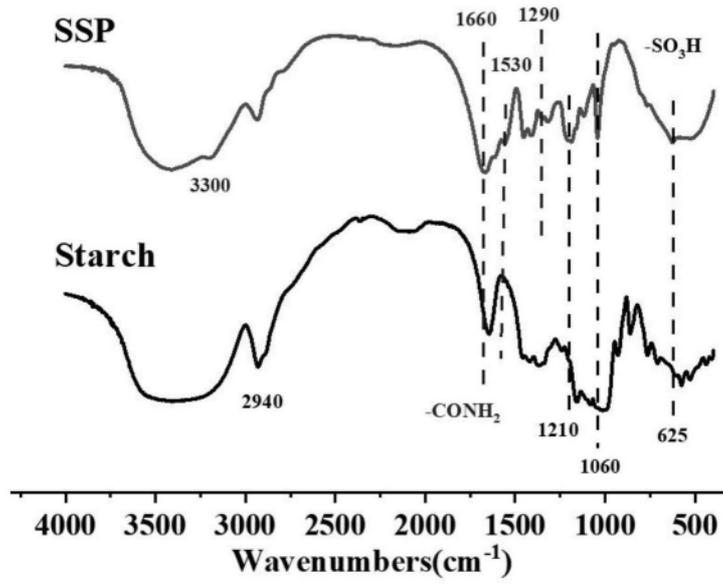


图7

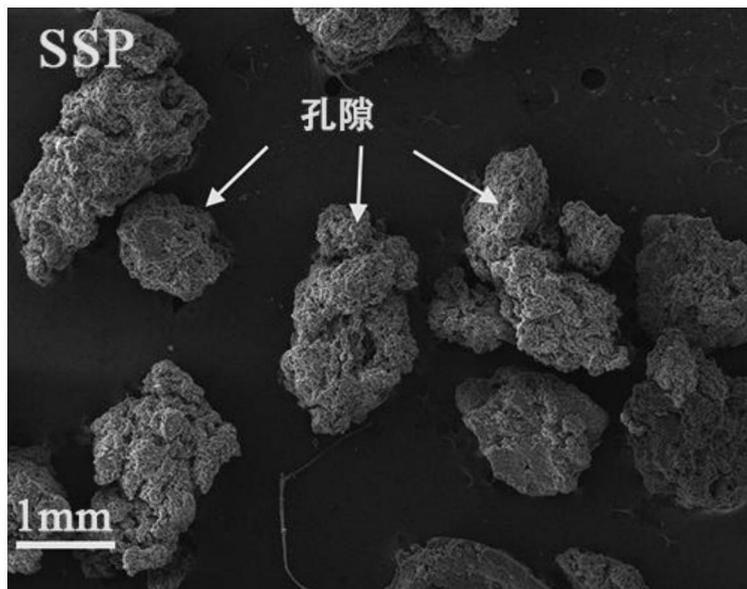


图8

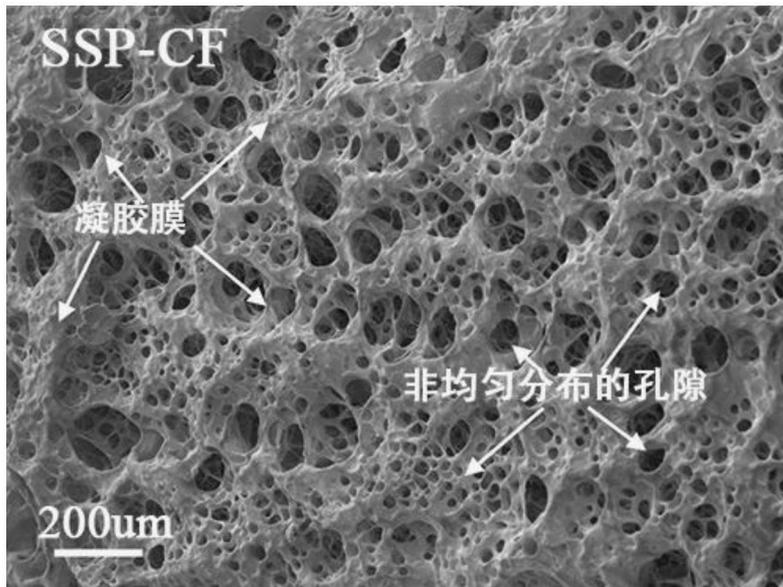


图9

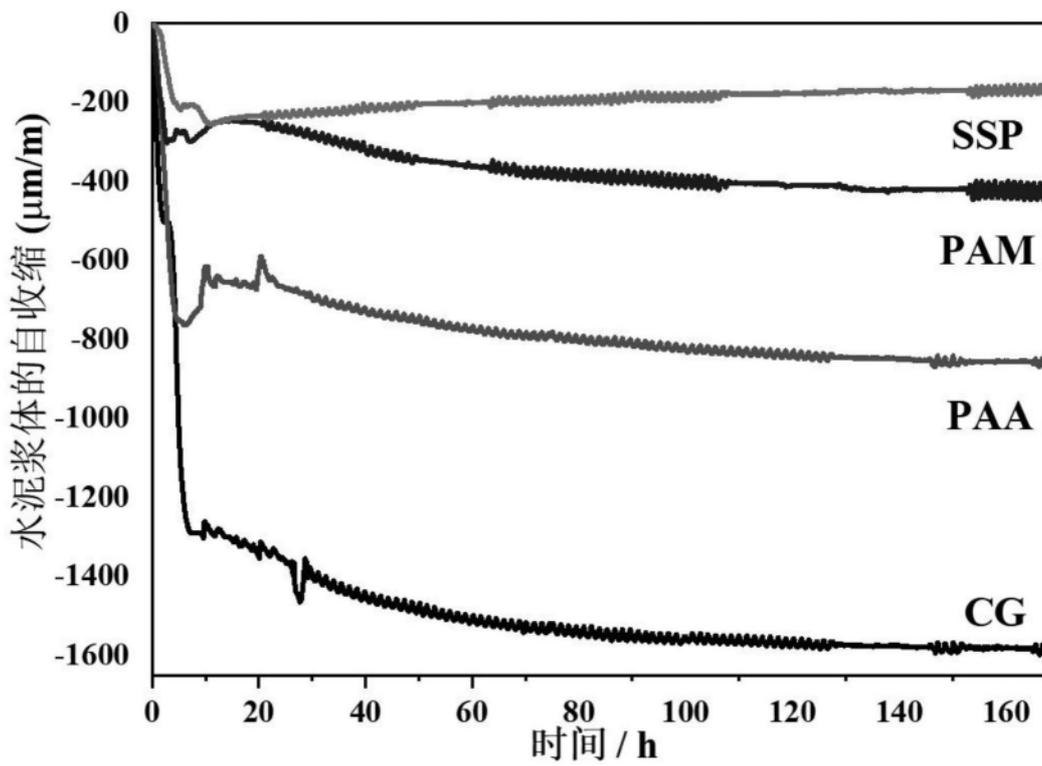


图10