

复合改性柱撑材料及其制备方法、基于其的无氟无碱速凝剂 及其制备方法

技术领域

本发明属于混凝土外加剂技术领域，具体来讲，涉及一种采用超支化季铵盐改性的复合改性柱撑材料及其制备方法、以及以该复合改性柱撑材料作为稳定剂的无氟无碱速凝剂及其制备方法。

背景技术

速凝剂是一种使水泥和混凝土快速凝结硬化的混凝土外加剂技术。速凝剂的研发思路是通过铝盐作为核心组分，通过各种形式促进铝盐浓度的提升。无氟无碱速凝剂可以避免碱集料反应对混凝土的危害，同时避免制备中含氟物料对生产/生命安全的危害，因此无氟无碱速凝剂的开发是目前研究的重点，为了提高无氟无碱速凝剂的性能，提高铝相含量是主流方案，同时铝盐含量过高又会带来溶液体系过饱和度高、稳定性不佳，造成产品分层等情况，因此合适的稳定剂具有较强的现实意义。

不同于传统稳定剂材料，柱撑材料由于自身具有的多孔/插层的无机结构可以被广泛改性而带来不同的结构特征，而受到广泛研究。目前较为常见的改性对象一般是层状硅酸盐类的高岭土、蒙脱土、海泡石、滑石等斜方晶系材料；改性技术包括金属离子的离子交换改性、有机阴阳离子插层改性等，其中阴离子表面活性剂如十二烷基硫酸钠或阳离子十六烷基三甲基溴化铵等被广泛报道。

如一种硫酸铝过饱和的悬浮型无碱液体速凝剂及其制备方法的技术。其中硫酸铝用量在 60%~70%之间，通过超细海泡石粉和聚丙烯酰胺增加过饱和体系的稳定性。但是该体系中使用了 1%~4%的氟盐，氟离子的存在对于产品早期强度较为不利，通常难以达到 10 MPa；聚丙烯酰胺用量不当容易发挥交联絮凝的作用，对于体系的稳定性反而不利；其优选的超细海泡石粉平均粒径少于 10 μm ，虽然对于体系稳定性能有显著改善效果，但是由于未经改性处理，因此体系整体黏度高达 2000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ~4000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，对于实际应用较为不利。

又如一种用于液体速凝剂的改性海泡石稳定剂及其制备方法的技术。其中涉及到海泡石改性的方法，具体通过十六烷基三甲基溴化铵和硅酸钠进行改性

操作。但是该方法制备的海泡石稳定剂存在的问题在于，表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵改性的海泡石在制备速凝剂过程中，表活类物质逐渐释放，体系会产生大量气泡，且速凝剂的饱和盐体系容易受到扰动进而产生体系稳定性变差的现象。

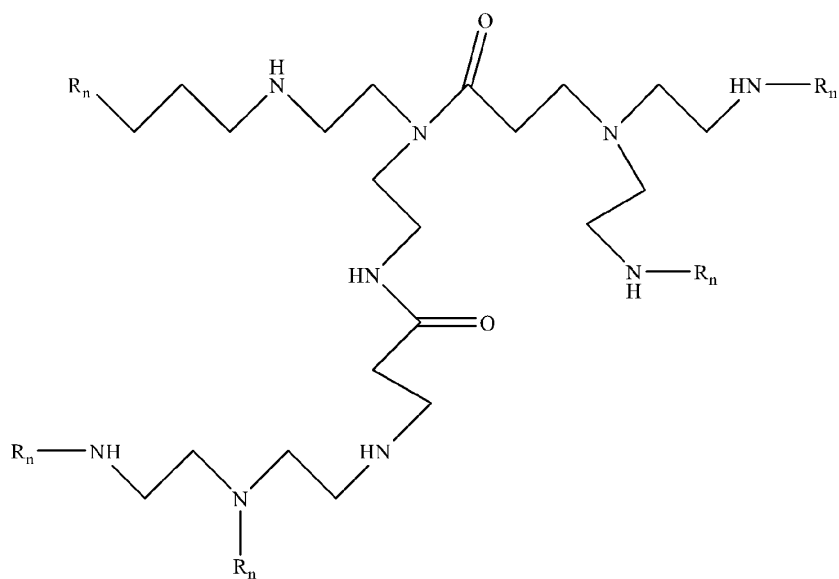
再如一种无碱速凝剂专用防沉剂、其制备方法及应用的技术，其介绍了通过 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷来改性海泡石的方法。该方法通过硅烷对海泡石改性，将其与通过自由基聚合得到的高聚物混合作为专用防沉剂，机理是通过高分子链的缠结与海泡石自身的三维网状结构共同协同作用。但是该技术存在的问题是，由于硅烷在海泡石表面亲和后形成了疏水层，因此海泡石在水中会易团聚难以分散，造成分散效果的变差；此外由于该方案中高聚物是在海泡石存在的条件下共聚得到，因此海泡石的存在可能会影响到成品的分子量大小，造成聚合物分子量偏低，缠结效应减弱，防沉降的效果变差。除了上述制备和使用中的缺陷，由于原位聚合得到的高聚物通过三维交联体系提高稳定性，体系的整体黏度会较大，导致体系的触变性减弱，这对于应用施工中的泵送是不利的。

发明内容

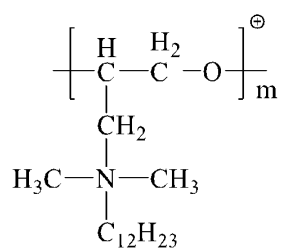
针对现有技术中柱撑材料的改性剂所存在的技术问题，本发明采用了两种超支化季铵盐进行柱撑材料的改性而获得一种复合改性柱撑材料，该复合改性柱撑材料具有更大的柱撑材料容量（CEC），对于作为稳定剂应用至速凝剂体系中的长期稳定性的改善效果更佳。

本发明具体采用了下述技术方案：

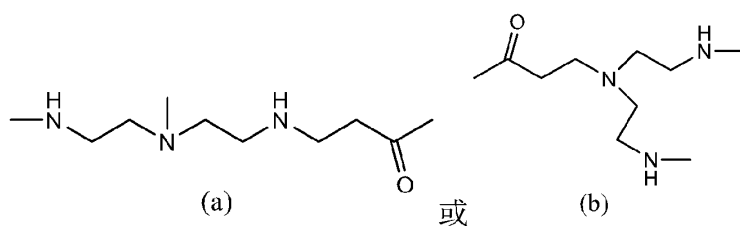
一种复合改性柱撑材料，其包括经下述式I所示的超支化多元胺对应的季铵盐或式II所示的超支化季铵盐改性的斜方晶系柱撑材料。



式I



式II



式III

在上述式 I 中, R 选自式III中所示的 (a) 或 (b) 结构, n 的取值范围为 3~10; 在上述式II中, m 的取值范围为 3~9。

需要说明的是, 上述式 I 中关于取代基 R 的选择, 并非单一地选择 (a) 结构或 (b) 结构, 而是在制备合成中, 同时自由地连接上 (a) 结构或 (b) 结构。

上述式I所示的超支化多元胺及其对应的季铵盐和式II所示的超支化季铵盐

均可按照已报道文献方法制备，此处对二者的制备方法不再一一赘述，如式I所示的超支化结构可以采用文献《端氨基超支化聚合物及其季铵盐的制备与性能》中记载的方法来制备获得，并按照其中方法将式 I 中超支化多元胺进一步制备得到对应的超支化季铵盐；而式II所示的超支化季铵盐可以采用文献《超支化吉米奇（Gemini）季铵盐的合成、性能与应用》中记载的方法来制备获得。

上述斜方晶系柱撑材料可以是海泡石或水滑石。

上述复合改性柱撑材料的制备方法，包括下述步骤：

将上述超支化季铵盐与斜方晶系柱撑材料按照 5~10:100 的质量之比进行混合改性，获得复合改性柱撑材料。

具体地，改性方法可以是直接插层法、溶液共混大分子插入法、熔融大分子插入法等常规柱撑材料的改性方法中的任意一种。

本发明提供的上述复合改性柱撑材料，以上述具有特定结构的超支化季铵盐作为改性材料，由于自身含有支化结构而有别于普通具有长链结构的改性材料，保证了对斜方晶系柱撑材料插层后的层间距更大，CEC 容量更高。

与现有技术中其他常规改性材料的改性效果（通过 Na⁺交换测定方法）比较如下表 1 所示。

表 1 不同改性材料对不同斜方晶系柱撑材料改性前后的 CEC 值

	CEC/(mol/1 kg) (Na ⁺ 计)		
	蒙脱土	海泡石	水滑石
改性前	0.8	0.2	0.1
经式I所示超支化季铵盐改性	1.0	0.36	0.16
经式II所示超支化季铵盐改性	0.9	0.40	0.18
经十二烷基季铵盐改性	1.1	0.28	0.11

上述复合改性柱撑材料中，超支化季铵盐结构具有较强的耐酸、耐碱、耐盐特征，且改性后的柱撑材料的 CEC 显著提升，适用于高浓无氟无碱速凝剂，作为其中的稳定剂，其中海泡石和水滑石经上述超支化季铵盐插层改性后 CEC 提升幅度显著大于蒙脱土，可见该超支化季铵盐并非适用于每一种常规的斜方晶系柱撑材料。为此，本发明还提供了一种无氟无碱速凝剂及其制备方法。该无氟无碱速凝剂较传统无碱速凝剂提高了其中硫酸铝用量达 10%以上，使得速凝剂溶液体系的过饱和度显著提高。

一种无氟无碱速凝剂，其包括混合均匀的下述各组分（以质量百分数计）：

硫酸铝	60%~66%;
络合剂 A	4.5%~9%;
络合剂 B	0.3%~3%;
离子抑制剂	0.2%~0.6%;
稳定剂	0.6%~1%;

余量为水；

其中，稳定剂为上述复合改性柱撑材料。

一般地，无碱速凝剂的核心组分硫酸铝在常温条件下最大溶解度在 36 g/L（20℃），远远达不到实际应用的性能需求，市面上普遍的无碱速凝剂中硫酸铝用量可以达到 40%~50%之间就难以继续提高，最终成品含固量在 50%附近。进一步提高含固量会带来体系稳定性的大幅下降，包括体系容易分层、粘度过大、易结晶析出等多种问题。本发明所述特定的超支化季铵盐改性的柱撑材料尤其适用于硫酸铝浓度达到 60%以上的无氟无碱速凝剂，优势包括通过改性多元季铵盐可以提供更多的络合位点，使得该复合改性柱撑材料的高 CEC 可以为大量过饱和态（超出常规溶解度）的硫酸铝提供插层交换的空间，降低结晶析出概率，且利用了柱撑材料自身的特点即搭建三维网状结构改善整个体系稳定性。因此达到制备了高浓度无氟无碱速凝剂产品的效果，且成品长期稳定性好、粘度符合施工需要。

进一步地，络合剂 A 选自二乙醇胺或/或三乙醇胺，络合剂 B 选自 EDTA、磷酸、草酸、尿素中的至少一种。

进一步地，离子抑制剂选自甘油、六偏磷酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基磺酸钠、十二烷基硫酸钠、十六烷基三甲基溴化铵中的至少一种。

上述无氟无碱速凝剂的制备方法，具体包括下述步骤：

将上述各组分按照预定的质量占比混合并溶解均匀即得。

本发明提供的无氟无碱速凝剂，以硫酸铝组分为主要铝相组分，利用络合、稳定和降黏等组分协同作用，同时通过使用本发明复合改性柱撑材料作为稳定剂，保证了该无氟无碱速凝剂较传统无碱速凝剂提高固含量提高 10%以上，速凝剂溶液体系过饱和度显著提高，从而带来性能提升。且该无氟无碱速凝剂中

未使用碱金属离子和氟盐，避免了在所应用的混凝土中，氟离子对早期强度的影响和碱集料反应对后期强度的影响，尤其是对于早强性喷射混凝土具有显著的价值。本发明自主合成的斜方晶系柱撑稳定剂，利用电荷和触变性，在保证产品稳定性基础上，提高了无氟无碱速凝剂体系的过饱和度，保证了其在混凝土材料中的优异效果。

具体实施方式

以下，将来详细描述本发明的实施例。然而，可以以许多不同的形式来实施本发明，并且本发明不应该被解释为限制于这里阐述的具体实施例。相反，提供这些实施例是为了解释本发明的原理及其实际应用，从而使本领域的其他技术人员能够理解本发明的各种实施例和适合于特定预期应用的各种修改。

实施例 1

本实施例提供了一种复合改性柱撑材料及其制备方法。

具体地，将 5 份上述式I所示超支化多元胺（ $n=3$ ）对应的超支化季铵盐与 100 份海泡石粉通过溶液共混大分子插入法，制得复合改性柱撑材料。

实施例 2

本实施例提供了一种复合改性柱撑材料及其制备方法。

具体地，将 10 份上述式II所示超支化季铵盐（ $m=3$ ）与 100 份海泡石粉通过溶液共混大分子插入法，制得复合改性柱撑材料。

实施例 3

本实施例提供了一种复合改性柱撑材料及其制备方法。

具体地，将 8 份上述式II所示超支化季铵盐（ $m=9$ ）与 100 份水滑石粉通过熔融大分子插入法，制得复合改性柱撑材料。

实施例 4

本实施例提供了一种复合改性柱撑材料及其制备方法。

具体地，将 9 份上述式I所示超支化多元胺（ $n=10$ ）对应的超支化季铵盐与 100 份海泡石粉通过熔融大分子插入法，制得复合改性柱撑材料。

实施例 5

基于实施例 1 提供的复合改性柱撑材料，本实施例以其作为稳定剂，提供

了一种无氟无碱速凝剂及其制备方法。

具体地,按照十八水合硫酸铝 62%、二乙醇胺 7%、磷酸 0.5%、稳定剂 0.8%、其余为水的质量比例在加热溶解冷却后制得无氟无碱速凝剂。

也即,本实施例提供的无氟无碱速凝剂包括下述混合均匀的各组分:

十八水合硫酸铝	62%;
二乙醇胺	7%;
磷酸	0.5%;
甘油	0.3%
稳定剂	0.8%;

余量为水。

实施例 6

基于实施例 2 提供的复合改性柱撑材料,本实施例以其作为稳定剂,提供了一种无氟无碱速凝剂及其制备方法。

具体地,按照十八水合硫酸铝 66%、二乙醇胺 9%、磷酸 0.5%、EDTA 1%、草酸 0.5%、尿素 0.5%、甘油 0.3%、稳定剂 0.6%、其余为水的质量比例在加热溶解冷却后制得无氟无碱速凝剂。

也即,本实施例提供的无氟无碱速凝剂包括下述混合均匀的各组分:

十八水合硫酸铝	66%;
二乙醇胺	9%;
磷酸	0.5%;
EDTA	1%;
草酸	0.5%;
尿素	0.5%;
甘油	0.3%;
稳定剂	0.6%;

余量为水。

实施例 7

基于实施例 3 提供的复合改性柱撑材料，本实施例以其作为稳定剂，提供了一种无氟无碱速凝剂及其制备方法。

具体地，按照十八水合硫酸铝 60%、二乙醇胺 4%、三乙醇胺 1.5%、磷酸 0.5%、甘油 0.2%、六偏磷酸钠 0.1%、稳定剂 0.7%、其余为水的质量比例在加热溶解冷却后制得无氟无碱速凝剂。

也即，本实施例提供的无氟无碱速凝剂包括下述混合均匀的各组分：

十八水合硫酸铝	60%；
二乙醇胺	7%；
三乙醇胺	1.5%；
磷酸	0.3%；
甘油	0.2%；
六偏磷酸钠	0.1%；
稳定剂	0.7%；

余量为水。

实施例 8

基于实施例 3 提供的复合改性柱撑材料，本实施例以其作为稳定剂，提供了一种无氟无碱速凝剂及其制备方法。

具体地，按照十八水合硫酸铝 62%、二乙醇胺 4.5%、磷酸 0.5%、EDTA 0.5%、甘油 0.2%、十六烷基三甲基溴化铵 0.2%、十二烷基硫酸钠 0.2%、稳定剂 0.7%、其余为水的质量比例，在加热溶解冷却后制得无氟无碱速凝剂。

也即，本实施例提供的无氟无碱速凝剂包括下述混合均匀的各组分：

十八水合硫酸铝	62%；
二乙醇胺	4.5%；
磷酸	0.5%；
EDTA	0.5%；
甘油	0.2%；

十六烷基三甲基溴化铵 0.2%；
十二烷基硫酸钠 0.2%；
稳定剂 0.7%；
余量为水。

实施例 9

基于实施例 1 提供的复合改性柱撑材料，本实施例以其作为稳定剂，提供了一种无氟无碱速凝剂及其制备方法。

具体地，按照十八水合硫酸铝 61%、二乙醇胺 6%、磷酸 0.3%、甘油 0.3%、十二烷基苯磺酸钠 0.3%、稳定剂 1%、其余为水的质量比例在加热溶解冷却后制得无氟无碱速凝剂。

也即，本实施例提供的无氟无碱速凝剂包括下述混合均匀的各组分：

十八水合硫酸铝 61%；
二乙醇胺 6%；
磷酸 0.3%；
甘油 0.3%；
十二烷基苯磺酸钠 0.3%；
稳定剂 1%；
余量为水。

为了验证上述各实施例提供的无氟无碱速凝剂的效果，尤其是其中稳定剂的稳定效果，进行了下述对比实验。

对比例 1

本对比例的设置，旨在通过与实施例 5 形成缺少稳定剂的对比，以说明稳定剂对于无氟无碱速凝剂的性能的影响。

本对比例提供的对比无氟无碱速凝剂包括下述混合均匀的各组分：

十八水合硫酸铝 62%；
二乙醇胺 7%；
磷酸 0.5%；

甘油 0.3%;

余量为水。

由于缺失了改性柱撑材料为过饱和态速凝剂提供稳定性，该对比无氟无碱速凝剂降温放置后很快凝结析出、整体失去流动性，无法使用。

对比例 2

本对比例的设置，旨在通过与实施例 5 形成过量硫酸铝的对比，以说明硫酸铝的用量对于无氟无碱速凝剂的性能的影响。

本对比例提供了一种对比无氟无碱速凝剂，其与实施例 5 的区别之处仅在于：调整十八水合硫酸铝的用量为 67%，并相应减少水的用量；其余参照实施例 5 中所述。

虽然在络合剂、离子抑制剂和稳定剂的协同作用下提高了过饱和度形成高浓体系，但是当硫酸铝用量超出临界点后，过量的硫酸铝会作为晶核降低体系的稳定性，因此本对比例中该对比无氟无碱速凝剂降温放置后很快凝结析出、整体失去流动性，无法使用。

对比例 3

本对比例的设置，旨在形成缺少络合剂 A 的对比，以说明络合剂 A 对于无氟无碱速凝剂的性能的影响。

本对比例提供了一种对比无氟无碱速凝剂，其中以上述实施例 2 提供的复合改性柱撑材料作为稳定剂。

本对比例提供的对比无氟无碱速凝剂包括下述混合均匀的各组分：

十八水合硫酸铝	61%;
磷酸	0.5%;
EDTA	1%;
草酸	0.5%;
尿素	0.5%;
十六烷基三甲基溴化铵	0.2%;
稳定剂	0.8%;
余量为水。	

由于缺少络合剂 A，速凝剂合成过程中超过水中溶解度的硫酸铝无法全部溶解，过饱和态的稳定体系成品无法有效构建，成品制备失败。

对比例 4

本对比例的设置，旨在形成缺少络合剂 B 的对比，以说明络合剂 B 对于无氟无碱速凝剂的性能的影响。

本对比例提供了一种对比无氟无碱速凝剂，其中以上述实施例 2 提供的复合改性柱撑材料作为稳定剂。

本对比例提供的对比无氟无碱速凝剂包括下述混合均匀的各组分：

十八水合硫酸铝	66%；
二乙醇胺	9%；
甘油	0.2%；
稳定剂	0.6%；
余量为水。	

该对比无氟无碱速凝剂因缺失络合剂 B，过饱和态的成品溶液体系黏度过高，且受温度影响较大，冷却后易析出凝固失去流动性，成品无法使用。

对比例 5

本对比例提供了一种对比无氟无碱速凝剂，其中以上述实施例 1 提供的复合改性柱撑材料作为稳定剂。

本对比例提供的对比无氟无碱速凝剂包括下述混合均匀的各组分：

十八水合硫酸铝	62%；
二乙醇胺	7%；
磷酸	0.5%；
稳定剂	0.8%；
余量为水。	

该对比无氟无碱速凝剂因其中不含有离子抑制剂，体系的稳定性降低，容易导致部分成分析出，从而导致体系黏度过高。

对比例 6

本对比例的设置，旨在形成过量络合剂 B 的对比，以说明络合剂 B 的用量对于无氟无碱速凝剂的性能的影响。

本对比例提供了一种对比无氟无碱速凝剂，其中以上述实施例 1 提供的复合改性柱撑材料作为稳定剂。

本对比例提供的对比无氟无碱速凝剂包括下述混合均匀的各组分：

十八水合硫酸铝	60%；
二乙醇胺	6%；
三乙醇胺	1%；
磷酸	1%；
EDTA	2.5%；
稳定剂	0.8%；
六偏磷酸钠	0.4%；

余量为水。

该对比无氟无碱速凝剂络合剂 B 超出建议范围用量，虽然稳定性有改善，但粘度过大，导致无法使用，且负面作用显现影响混凝土强度。

对比例 7

本对比例的设置，旨在形成支化度更高的具有式II所示的超支化季铵盐的对比，以说明超支化季铵盐的支化度对于无氟无碱速凝剂的性能的影响。

本对比例提供了一种对比复合改性柱撑材料及其制备方法。

具体地，将 10 份上述式II所示的超支化季铵盐（m=10）与 100 份海泡石粉通过溶液共混大分子插入法制备对比复合改性柱撑材料。

将上述制备的对比复合改性柱撑材料用于制备对比无氟无碱速凝剂，作为其中的对比稳定剂。

本对比例提供的对比无氟无碱速凝剂包括下述混合均匀的各组分：

十八水合硫酸铝	63%；
二乙醇胺	8%；
磷酸	0.4%；

EDTA	1%;
草酸	0.5%;
尿素	0.5%;
甘油	0.3%;
对比稳定剂	0.7%;
余量为水。	

该对比无氟无碱速凝剂因其中超支化季铵盐的支化度偏高，水溶性不足，插层效果较差，而导致稳定性能不佳，由此导致该对比无氟无碱速凝剂放置 1 d 后分层明显，且黏度过高，无法使用。

对比比例 8

本对比比例的设置，旨在形成支化度更低的具有式II所示的超支化季铵盐的对比，以说明超支化季铵盐的支化度对于无氟无碱速凝剂的性能的影响。

本对比比例提供了一种对比复合改性柱撑材料及其制备方法。

具体地，将 10 份上述式II所示的超支化季铵盐（m=2）与 100 份海泡石粉通过溶液共混大分子插入法制备对比复合改性柱撑材料。

将上述制备的对比复合改性柱撑材料用于制备对比无氟无碱速凝剂，作为其中的对比稳定剂。

本对比比例提供的对比无氟无碱速凝剂包括下述混合均匀的各组分：

十八水合硫酸铝	61%;
二乙醇胺	6%;
磷酸	0.3%;
甘油	0.3%;
十二烷基苯磺酸钠	0.3%;
对比稳定剂	1%;
余量为水。	

该对比无氟无碱速凝剂因其中超支化季铵盐的支化度较低，而导致稳定性能整体稍差，由此该对比无氟无碱速凝剂放置 1 d 后分层明显，且黏度过高，

无法使用。

对比例 9

本对比例的设置，旨在形成支化度更高的具有式I所示的超支化季铵盐的对比，以说明超支化季铵盐的支化度对于无氟无碱速凝剂的性能的影响。

本对比例提供了一种对比复合改性柱撑材料及其制备方法。

具体地，将 8 份上述式I所示的超支化季铵盐（ $n=11$ ）与 100 份海泡石粉通过溶液共混大分子插入法，制得对比复合改性柱撑材料。

将上述制备的对比复合改性柱撑材料用于制备对比无氟无碱速凝剂，作为其中的对比稳定剂。

本对比例提供的对比无氟无碱速凝剂包括下述混合均匀的各组分：

十八水合硫酸铝	61%；
二乙醇胺	6%；
磷酸	0.3%；
甘油	0.3%；
十二烷基苯磺酸钠	0.3%；
对比稳定剂	1%；

余量为水。

该对比无氟无碱速凝剂因其中超支化季铵盐的支化度偏高，导致分子过大而无法实现良好插层，稳定性能整体稍差，由此导致该对比无氟无碱速凝剂放置 1 d 后分层明显，且黏度过高，无法使用。

对比例 10

本对比例的设置，旨在形成支化度更低的具有式I所示的超支化季铵盐的对比，以说明超支化季铵盐的支化度对于无氟无碱速凝剂的性能的影响。

本对比例提供了一种对比复合改性柱撑材料及其制备方法。

具体地，将 8 份上述式I所示的超支化多元胺制备的季铵盐（ $n=2$ ）与 100 份海泡石粉通过溶液共混大分子插入法，制得对比复合改性柱撑材料。

将上述制备的对比复合改性柱撑材料用于制备对比无氟无碱速凝剂，作为

其中的对比稳定剂。

本对比例提供的对比无氟无碱速凝剂包括下述混合均匀的各组分：

十八水合硫酸铝	61%；
二乙醇胺	6%；
磷酸	0.3%；
甘油	0.3%；
十二烷基苯磺酸钠	0.3%；
对比稳定剂	1%；
余量为水。	

该对比无氟无碱速凝剂因其中超支化季铵盐的支化度较低，插层效果接近常规普通表活类插层，并无显著优势，因此稳定性能整体稍差，由此导致该对比无氟无碱速凝剂放置 1 d 后分层明显，且黏度过高，无法使用。

对比例 11

本对比例的设置，旨在改变复合改性柱撑材料中的斜方晶系柱撑材料，以体现该斜方晶系柱撑材料的种类对于无氟无碱速凝剂的性能的影响。

本对比例提供了一种对比复合改性柱撑材料及其制备方法。

具体地，将 8 份上述式I所示超支化多元胺（ $n=3$ ）对应的季铵盐与 100 份高岭土粉通过溶液共混大分子插入法，制得对比复合改性柱撑材料。

将上述制备的对比改性柱撑材料用于制备对比无氟无碱速凝剂，作为其中的对比稳定剂。

本对比例提供的对比无氟无碱速凝剂包括下述混合均匀的各组分：

十八水合硫酸铝	61%；
二乙醇胺	6%；
磷酸	0.3%；
甘油	0.3%；
十二烷基苯磺酸钠	0.3%；
对比稳定剂	1%；

余量为水。

由于高岭土本身作为三斜晶系材料，强氢键作用下层间无法进行插层改性，因此作为柱撑材料效果较差，基于上述制得的对比复合改性柱撑材料应用于对比无氟无碱速凝剂中时，1 d 后分层显著，粘度较大，无法实现工程应用。

对比比例 12

本对比比例的设置，旨在改变复合改性柱撑材料中的斜方晶系柱撑材料的插层材料，以体现该插层材料的种类对于无氟无碱速凝剂的性能的影响。

本对比比例提供了一种对比复合改性柱撑材料及其制备方法。

具体地，将 5 份十二烷基苯磺酸钠（SDBS）与 100 份海泡石粉通过溶液共混大分子插入法制备对比复合改性柱撑材料。

将上述制备的对比复合改性柱撑材料用于制备对比无氟无碱速凝剂，作为其中的对比稳定剂。

本对比比例提供的对比无氟无碱速凝剂包括下述混合均匀的各组分：

十八水合硫酸铝	61%；
二乙醇胺	6%；
磷酸	0.3%；
甘油	0.3%；
六偏磷酸钠	0.3%；
对比稳定剂	1%；

余量为水。

该对比无氟无碱速凝剂稳定性能整体稍差，放置 1 d 后分层明显，且黏度过高，无法使用。

对比比例 13

本对比比例提供了一种市售成熟的含氟无碱速凝剂作为对比，其具体型号为苏博特产 SBT-N（II）。

为了验证上述各速凝剂的应用效果，对实施例 5~9 提供的无氟无碱速凝剂、以及对比例 2~11 提供的对比无氟无碱速凝剂及对比例 12 提供的常规改性材料制备无氟无碱速凝剂，与对比比例 13 中市面上的含氟无碱速凝剂进行了应用测

试。

应用测试的各喷射混凝土配合比如下表 2 所示；相应掺量（折合其中胶凝材料的用量后的掺量）、以及在项目现场喷射实验中的回弹率及 8 h 钻芯强度如下表 3 所示。

表 2 各速凝剂的应用测试喷射混凝土配合比

水泥	砂	石子	减水剂	水灰比
480 kg	800 kg	800 kg	4.5 kg	0.38

表 3 各速凝剂应用测试时的相应掺量、回弹率及 8 h 钻芯强度

	平均掺量	回弹率	8 h 钻芯强度/MPa
实施例 5	8%	6%~8%	10.5
实施例 6	7%	5%~7%	12.1
实施例 7	9%	9%~13%	11.3
实施例 8	8%	6%~8%	10.0
实施例 9	8%	6%~8%	10.8
对比例 2	4%~6%	15%~25%	5.7
对比例 3	4%~5%	20%~25%	4.0
对比例 4	4%~5%	20%~25%	5.3
对比例 13	8%	10%~15%	5.2

从表 3 中可以看出，在对比例 2 中，因其中硫酸铝用量更高，而导致稳定性无法保证，在实际工作泵压下的实际掺量为 4%~6%时即获得高达 15%~25%的回弹率；在对比例 3 中，因稳定剂用量偏高，而导致粘度过大，由此导致喷射机在满负荷下实际掺量仅为 4%~5%条件下即获得高达 20%~25%的回弹率，而其实际掺量则无法保证；在对比例 4 中，一方面，该稳定剂粘度偏大，导致喷射机在满负荷下实际掺量仅为 4%~5%条件下即获得高达 20%~25%的回弹率，而另一方面又因该稳定剂掺量偏低而会导致长期稳定性下降；且各实施例中 8 h 钻芯强度显著高于对比例，表明该基于上述复合改性柱撑材料的无氟无碱速凝剂对于早期喷射混凝土的强度增长有积极作用。

一般而言，喷射混凝土的回弹率应当控制在 15%以内，低于 10%属于优秀水平，而接近 5%则属于非常优秀水平。由此可以看出，本发明上述各无氟无碱速凝剂具有非常优异的应用效果。

与此同时，对上述各实施例及对比例提供的速凝剂的性能及稳定性进行测试。测试方法具体为：采用基准水泥测试凝结时间和砂浆强度，速凝剂掺量为8%。

测试结果如下表 4 所示。

表 4 各速凝剂的性能及稳定性							
	初/终凝结 时间	6 h 强度 /MPa	1 d 强度 /MPa	28 d 抗压 强度比	固含 量	速凝剂黏 度/cp	28 d 析 水率
空白	/	0.2	15	/	/	/	/
实施例 5	2:00/4:40	1.1	12	102	60.4%	400	<2%
实施例 6	1:30/3:20	1.6	15	105	63.8%	520	<1%
实施例 7	3:50/9:40	1.0	9	97	59%	250	<4%
实施例 8	2:00/4:30	1.1	12	102	60.2%	400	<2%
实施例 9	2:40/6:30	1.0	11	99	59.6%	320	<2%
实施例 6	2:00/4:40	1.2	12	102	/	380	≈10%
对比例 1	2:00/4:40	/	/	/	58.9%	/	≈40%
对比例 2	2:00/4:40	/	/	/	64.6%	850	≈20%
对比例 3	2:00/4:40	1.5	15	105	59.7%	950	≈10%
对比例 4	1:30/3:20	1.6	15	105	63.5%	670	≈20%
对比例 5	2:00/4:40	/	/	/	58.7%	/	≈50%
对比例 6	4:00/10:00	0.78	9.2	95	58%	800	<4%
对比例 7	2:30/6:00	1.0	11	100	59.5%	980	≈20%
对比例 8	2:30/6:00	1.0	11	100	59.5%	780	≈10%
对比例 9	2:30/6:00	1.0	11	100	59.5%	650	≈20%
对比例 10	2:30/6:00	1.0	11	100	59.5%	720	≈10%
对比例 11	2:30/6:00	1.0	11	100	59.5%	900	≈8%
对比例 12	2:50/6:40	0.9	10.2	98	59.5%	800	≈9%
对比例 13	1:30/3:40	0.3	8	96	49.5%	180	≈5%

注：按照 QCR-807-2020 指标进行砂浆测试

从表 4 的数据可以看出，实施例通过高铝相和其他络合等助剂协同作用都可以达到早高强的目的，且在高固含条件下具有较为合理的粘度，普遍接近或

低于 500 cp 和非常好的稳定性（28 d 析水率<5%），高于 600 cp 的粘度对于实际喷射就可能产生掺量不足，分散不均，甚至堵管等不利影响。此外实施例产品且在砂浆实验中在基准水泥测试的结果均 6 h 砂浆强度>1 MPa，1 d 强度大于 8 MPa，符合早高强的效果。

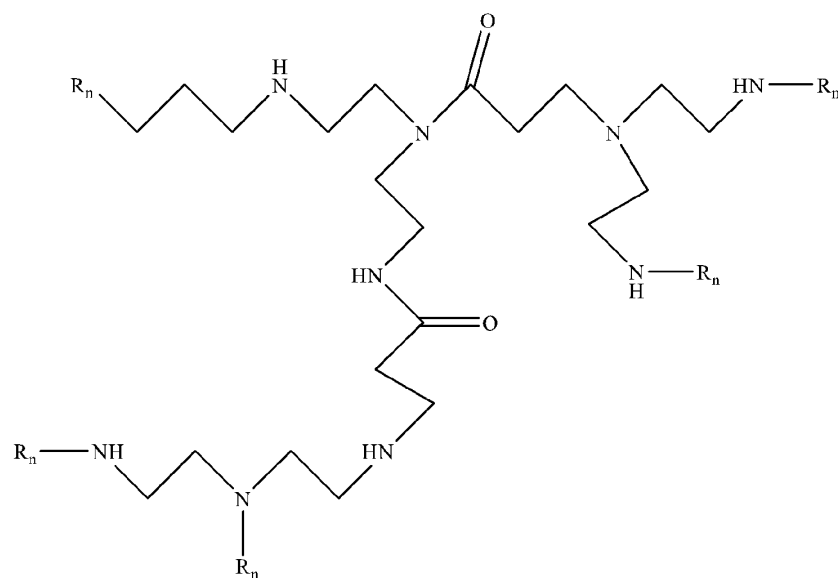
对比例 1~6 为使用实施例 1~4 的复合改性柱撑材料制备的对比无氟无碱速凝剂，上述配合比中的组分必要性，络合剂 A 对体系稳定剂的影响和硫酸铝的用量一样重要；其他组分如络合剂 B、离子抑制材料等也都会对体系粘度、稳定性等带来显著影响。

对比例 7~12，属于相同配合比条件下，不同的改性材料和不同的柱撑材料对于体系性能的影响，可以看出虽然配比相同，但是粘度、析水率并不相同，高岭土会带来最大的粘度提升，因为高粘度因此析水率相对少；SDBS 改性制备柱撑材料有一定效果但是粘度和稳定性均弱于实施例；而不适宜的 I、II 结构用于改性也都弱于基准产品。

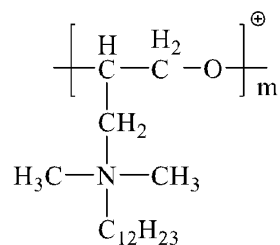
对比例 13 是市售含氟产品的对比，固含量较低，粘度低，稳定性好，凝结快但是早期强度显著弱于无氟无碱产品。

权 利 要 求 书

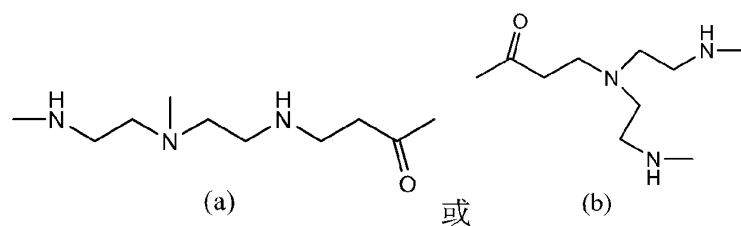
1、一种复合改性柱撑材料，其特征在于，包括经下述式I所示的超支化多元胺对应的季铵盐或式II所示的超支化季铵盐改性的斜方晶系柱撑材料，



式I



式II



式III

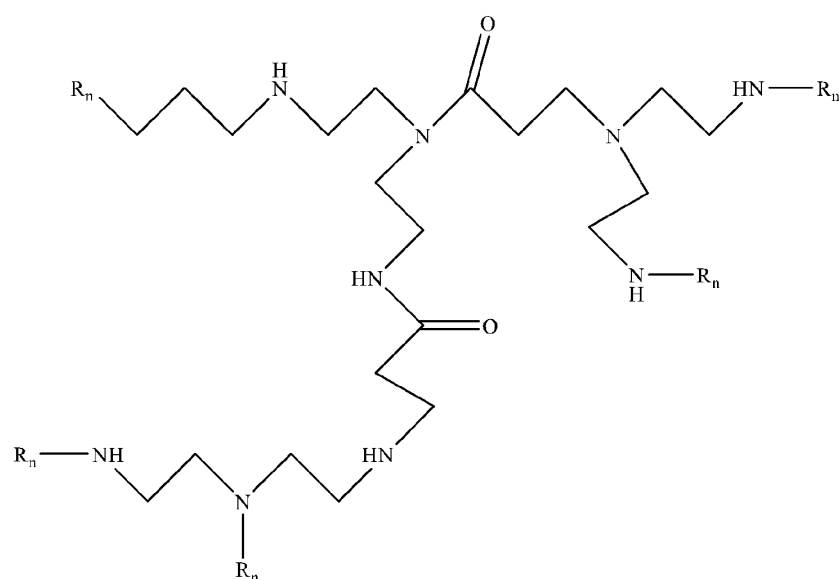
在上述式 I 中，R 选自式III中所示的 (a) 或 (b) 结构，n 的取

值范围为 3~10；在上述式II中，m 的取值范围为 3~9；

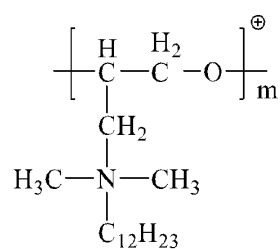
其中，所述斜方晶系柱撑材料为海泡石或水滑石。

2、如权利要求 1 所述的复合改性柱撑材料的制备方法，其特征在于，包括步骤：

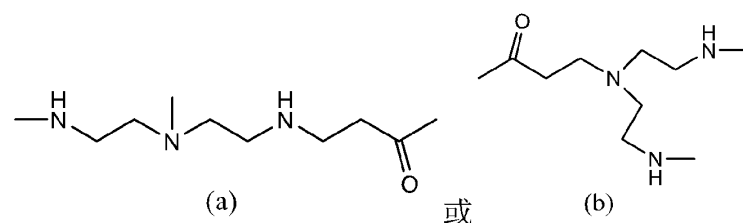
将下述式I所示的超支化多元胺对应的季铵盐或式II所示的超支化季铵盐与斜方晶系柱撑材料按照 5~10:100 的质量之比进行混合改性，获得所述复合改性柱撑材料；



式I



式II



式III

在上述式 I 中, R 选自式III中所示的 (a) 或 (b) 结构, n 的取值范围为 3~10; 在上述式II中, m 的取值范围为 3~9;

所述斜方晶系柱撑材料为海泡石或水滑石。

3、根据权利要求 2 所述的制作方法, 其特征在于, 改性方法选自直接插层法、溶液共混大分子插入法、熔融大分子插入法中的任意一种。

4、一种无氟无碱速凝剂, 其特征在于, 包括混合均匀的下述各组分:

硫酸铝	60%~66%;
络合剂 A	4.5%~9%;
络合剂 B	0.3%~3%;
离子抑制剂	0.2%~0.6%;
稳定剂	0.6%~1%;
余量为水;	

其中, 所述稳定剂为权利要求 1 所述的复合改性柱撑材料。

5、根据权利要求 4 所述的无氟无碱速凝剂, 其特征在于, 所述络合剂 A 选自二乙醇胺或/或三乙醇胺。

6、根据权利要求 4 所述的无氟无碱速凝剂, 其特征在于, 所述络合剂 B 选自 EDTA、磷酸、草酸、尿素中的至少一种。

7、根据权利要求 4 所述的无氟无碱速凝剂, 其特征在于, 所述离子抑制剂选自甘油、六偏磷酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基磺

酸钠、十二烷基硫酸钠、十六烷基三甲基溴化铵中的至少一种。

8、如权利要求 4~7 任一所述的无氟无碱速凝剂的制备方法，其特征在于，包括步骤：

将 60%~66%硫酸铝、4.5%~9%络合剂 A、0.3%~3%络合剂 B、0.2%~0.6%离子抑制剂、0.6%~1%稳定剂均匀溶解在余量的水中，获得所述无氟无碱速凝剂；以所述无氟无碱速凝剂的总量为 100%计；

其中，所述稳定剂为权利要求 1 所述的复合改性柱撑材料。