



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109369859 B

(45) 授权公告日 2021.05.07

(21) 申请号 201810935140.6	C08F 220/56 (2006.01)
(22) 申请日 2018.08.16	C08F 222/02 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	C08F 220/06 (2006.01)
申请公布号 CN 109369859 A	C04B 24/26 (2006.01)
(43) 申请公布日 2019.02.22	C04B 103/44 (2006.01)
(73) 专利权人 武汉源锦建材科技有限公司	(56) 对比文件
地址 430083 湖北省武汉市青山区工人村	CN 104017135 B, 2017.01.11
都市工业园(南)E区12号	CN 107628817 A, 2018.01.26
(72) 发明人 汪源 夏修建 李伟鹏 苑立东	CN 103333669 B, 2015.09.09
(74) 专利代理机构 南京纵横知识产权代理有限公司	审查员 张晓默
公司 32224	
代理人 徐瑛	
(51) Int. Cl.	
C08F 283/06 (2006.01)	
C08F 220/54 (2006.01)	

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

一种混凝土增粘型粘度调节剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种混凝土增粘型粘度调节剂及其制备方法,包括以下步骤:将改性聚醚单体、不饱和酰胺单体、不饱和羧酸单体和交联剂溶于去离子水中,得到单体混合溶液;将不饱和酰胺单体和不饱和羧酸单体溶于去离子水中,记为A液;在N<sub>2</sub>和40~60℃条件下,将引发剂溶液和A液缓慢滴加于单体混合溶液中,在60~90℃下持续搅拌反应,调pH值,补水稀释,即得粘度调节剂。本发明粘度调节剂与聚羧酸减水剂相容性好,可有效调节混凝土粘聚性,解决混凝土离析、泌水问题,而不影响混凝土的保坍性能、凝结时间,且对混凝土抗压强度发展有利;同时,聚合工艺的优化调控,提高了产品的稳定性,降低了产品的掺量敏感性,提高了现场施工的易操作性。

CN 109369859 B

1. 一种混凝土增粘型粘度调节剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将质量比为1~20:15~30:10~25:1~5的改性聚醚单体、不饱和酰胺单体、不饱和羧酸单体和交联剂溶于质量为单体总质量400%~600%的去离子水中,得到单体混合溶液;

(2) 将与所述单体混合溶液中相同质量的不饱和酰胺单体和不饱和羧酸单体溶于去离子水中,记为A液;

(3) 在 $N_2$ 和40~60℃条件下,将质量百分浓度为0.1%~1%的引发剂溶液和A液在1~3h内分别缓慢滴加于上述单体混合溶液中,在60~90℃下保温持续搅拌反应2~6h,加入碱液调整其pH值至6~8,补水稀释,得到固含量为3~12%的增粘型粘度调节剂;

所述改性聚醚单体的通式为 $R_1O(EO)_m(PO)_nOR_2$ ,其中 $R_1$ 为3~9个碳原子的不饱和烯烃基团, $R_2$ 为H或1~12个碳原子的烷基基团, $n$ 为5~100的整数, $m$ 为0~100的整数;所述不饱和酰胺类单体的通式为: $R_3R_4C=CR_5CONR_6R_7$ ,其中 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 各自表示H或 $CH_3$ , $R_6$ 、 $R_7$ 各自表示H、 $CH_3$ 、 $CrH_{2r+1}$ 、 $CH(CH_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2CH_2SO_3M$ 或 $(CH_2)_xNR_8R_9$ , $r$ 为1~5的整数, $M$ 为H或单价金属离子, $x$ 为1~5的整数, $R_8$ 、 $R_9$ 各自表示H、 $CH_3$ 或 $CrH_{2r+1}$ ;所述不饱和羧酸类单体的通式为: $R_{10}R_{11}C=CR_{12}COOM$ , $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 各自表示H、 $CH_3$ 或 $COOM$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种混凝土增粘型粘度调节剂的制备方法,其特征在于,所述改性聚醚单体为烯丙醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚、异戊烯醇聚氧乙烯醚、4-羟丁基乙烯基聚氧乙烯醚、端烯基烷撑双尾聚氧乙烯醚、烯丙基聚氧烷基环氧基醚中的一种或多种,分子量为300~10000;所述不饱和酰胺类单体为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-异丙基甲基丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸盐、二甲氨基丙基丙烯酰胺、二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺中的一种或多种;所述不饱和羧酸类单体为丙烯酸、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸、顺丁烯二酸酐、反丁烯二酸、2-亚甲基丁二酸中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的一种混凝土增粘型粘度调节剂的制备方法,其特征在于,所述交联剂为聚乙二醇二烯丙基醚或聚氧烷烯二烯丙基醚。

4. 根据权利要求1所述的一种混凝土增粘型粘度调节剂的制备方法,其特征在于,所述引发剂为过硫酸盐类引发剂或水溶性偶氮类引发剂,引发剂的质量为步骤(1)和步骤(2)中改性聚醚单体、不饱和酰胺单体和不饱和羧酸单体的质量总和的0.5~2.5%。

5. 根据权利要求4所述的一种混凝土增粘型粘度调节剂的制备方法,其特征在于,所述过硫酸盐类引发剂选自过硫酸钠、过硫酸铵、过硫酸钾中的一种;所述水溶性偶氮类引发剂选自偶氮二异丁基脒盐酸盐、偶氮二异丁基咪唑啉盐酸盐、偶氮二氰基戊酸、偶氮二异丙基咪唑啉中的一种。

6. 根据权利要求1所述的一种混凝土增粘型粘度调节剂的制备方法,其特征在于,所述碱液为32%质量百分浓度的氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙溶液中的一种。

7. 一种混凝土增粘型粘度调节剂,其特征在于,由权利要求1~6任一所述的一种混凝土增粘型粘度调节剂的制备方法制备而成,制得的粘度调节剂的重均分子量为100万~300万。

8. 根据权利要求7所述的一种混凝土增粘型粘度调节剂,其特征在于,所述粘度调节剂的重均分子量为150万~250万。

## 一种混凝土增粘型粘度调节剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于混凝土外加剂技术领域,具体是一种混凝土增粘型粘度调节剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着混凝土结构物向大型化、高层化方向发展,建筑施工对高性能高强、超高强混凝土、大流动性混凝土等的需求越来越大。在不改变高强混凝土配合比条件下,往往通过提高聚羧酸减水剂掺量来提高其工作性能。聚羧酸减水剂具有减水率高、保坍性能好、混凝土收缩率低、绿色环保等优点,但其会导致混凝土粘聚性变差、泌水、离析等问题。此外,中低标号混凝土对减水剂加量敏感性较强以及混凝土由于配合比不当、骨料级配较差、减水剂过掺等原因也会出现离析、泌水现象。这些问题不仅严重影响混凝土的工作性能、降低混凝土强度和耐久性,而且给建筑施工带来困难更甚者造成工程事故,影响混凝土工程质量和使用寿命。

[0003] 为此,通常在混凝土体系中加入粘度调节剂,有效提高水泥基胶凝材料的凝聚性和稳定性,增强混凝土的粘聚力和保水性,达到改善混凝土总体工作性能的目的。然而,大多数粘度调节剂,如黄原胶、温轮胶、环糊精、纤维素醚、聚丙烯酰胺及聚乙烯醇等与聚羧酸减水剂相容性较差,若直接混合容易析出而造成分层现象,不利于混凝土的正常施工,同时对混凝土工作性能的保持性以及后期强度发展产生不利影响,例如中国专利文献CN104231152A公开了一种混凝土增稠剂的制备方法,该增稠剂与聚羧酸减水剂的相容性差,对混凝土的工作性能造成了不利影响。

[0004] 中国专利文献CN103554392A公开了一种增稠剂共聚物,采用不饱和聚醚单体、不饱和聚醚羧酸酯单体和不饱和羧酸单体聚合而得,具有优良的保水性能,对混凝土流动性影响较小,同时与聚羧酸减水剂具有良好相容性,但该增稠剂固含量高且分子结构中羧酸单体含量较大,对混凝土抗压强度影响较大,且掺量敏感性较强,大大增加了混凝土企业生产和质量控制人员的工作难度。中国专利文献CN106478893A公开了一种混凝土粘性调节剂的制备方法,然而该粘性调节剂掺量敏感性较强,还具有一定的降粘作用。

[0005] 因此,进行高性能粘度调节剂开发具有重要的意义,要求其具有显著增粘、抗离析、降低泌水率以及对新拌混凝土后期工作性能影响较小等特点,同时,对混凝土后期强度发展基本无影响。高性能粘度调节剂能够适应当前混凝土高性能化发展需求,对推进混凝土高性能化、完善混凝土的生产应用技术具有重要的价值。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是针对现有技术存在的问题,提供一种混凝土增粘型粘度调节剂的制备方法。

[0007] 本发明的另一目的在于提供上述制备方法制得的混凝土增粘型粘度调节剂。

[0008] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0009] 一种混凝土增粘型粘度调节剂的制备方法,包括以下步骤:

[0010] (1) 将质量比为1~20:15~30:10~25:1~5的改性聚醚单体、不饱和酰胺单体、不饱和羧酸单体和交联剂溶于质量为单体总质量400%~600%的去离子水中,得到单体混合溶液;

[0011] (2) 将与所述单体混合溶液中相同质量的不饱和酰胺单体和不饱和羧酸单体溶于去离子水中,记为A液;

[0012] (3) 在 $N_2$ 和40~60℃条件下,将质量百分浓度为0.1%~1%的引发剂溶液和A液在1~3h内分别缓慢滴加于上述单体混合溶液中,在60~90℃下保温持续搅拌反应2~6h,加入碱液调整其pH值至6~8,补水稀释,得到固含量为3~12%的增粘型粘度调节剂。

[0013] 本发明方法采用改性聚醚单体、不饱和酰胺单体和不饱和羧酸单体进行交联制备混凝土增粘型粘度调节剂,采用与聚羧酸减水剂相似结构单元,可解决传统粘度调节剂与聚羧酸减水剂相容性差的技术难题;引入改性聚醚单体不仅提高聚合物分子量而且赋予粘度调节剂一定的保坍性能,降低产品对混凝土工作性能的影响;酰胺类物质反应活性高可生成高粘性聚合物,同时具有一定早强功能,利于混凝土力学强度发展;聚合工艺的优化调控,将不饱和酰胺单体和不饱和羧酸单体配制成A液,再缓慢滴加于单体混合溶液中,使得各组分之间充分反应,提高了产品的稳定性,降低了产品的掺量敏感性,提高了混凝土现场施工和质量控制的易操作性。

[0014] 优选的,所述改性聚醚单体的通式为 $R_1O(EO)_m(PO)_nOR_2$ ,其中 $R_1$ 为3~9个碳原子的不饱和烯基团, $R_2$ 为H或1~12个碳原子的烷基基团, $n$ 为5~100的整数, $m$ 为0~100的整数;所述不饱和酰胺类单体的通式为: $R_3R_4C=CR_5CONR_6R_7$ ,其中 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 各自表示H或 $CH_3$ , $R_6$ 、 $R_7$ 各自表示H、 $CH_3$ 、 $CrH_{2r+1}$ 、 $CH(CH_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2CH_2SO_3M$ 或 $(CH_2)_xNR_8R_9$ , $r$ 为1~5的整数, $M$ 为H或单价金属离子, $x$ 为1~5的整数, $R_8$ 、 $R_9$ 各自表示H、 $CH_3$ 或 $CrH_{2r+1}$ ;所述不饱和羧酸类单体的通式为: $R_{10}OR_{11}C=CR_{12}COOM$ , $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 各自表示H、 $CH_3$ 或 $COOM$ 。

[0015] 更优选的,所述改性聚醚单体为烯丙醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚、异戊烯醇聚氧乙烯醚、4-羟丁基乙烯基聚氧乙烯醚、端烯基烷撑双尾聚氧乙烯醚、烯丙基聚氧烷基环氧基醚中的一种或多种,分子量为300~10000;所述不饱和酰胺类单体为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-异丙基甲基丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸盐、二甲氨基丙基丙烯酰胺、二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺中的一种或多种;所述不饱和羧酸类单体为丙烯酸、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸、顺丁烯二酸酐、反丁烯二酸、2-亚甲基丁二酸中的一种或多种。

[0016] 优选的,所述交联剂为聚乙二醇二烯丙基醚或聚氧烷烯二烯丙基醚。

[0017] 优选的,所述引发剂为过硫酸盐类引发剂或水溶性偶氮类引发剂,引发剂的质量为步骤(1)和步骤(2)中改性聚醚单体、不饱和酰胺单体和不饱和羧酸单体的质量总和的0.5~2.5%。

[0018] 更优选的,所述过硫酸盐引发剂选自过硫酸钠、过硫酸铵、过硫酸钾中的一种;所述水溶性偶氮类引发剂选自偶氮二异丁基脒盐酸盐、偶氮二异丁基咪唑啉盐酸盐、偶氮二氧基戊酸、偶氮二异丙基咪唑啉中的一种。

[0019] 优选的,所述碱液为32%质量百分浓度的氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙溶液中的一种。

[0020] 一种混凝土增粘型粘度调节剂,由上述混凝土增粘型粘度调节剂的制备方法制备而成,制得的粘度调节剂的重均分子量为100万~300万。

[0021] 本发明的混凝土增粘型粘度调节剂与聚羧酸减水剂相容性好,且增粘效果显著、敏感性弱、适应性强、对后期工作性能基本无影响以及利于混凝土强度发展,能够有效解决混凝土离析、泌水问题。

[0022] 优选的,所述粘度调节剂的重均分子量为150万~250万。

[0023] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0024] 1、本发明采用改性聚醚单体、不饱和酰胺单体和不饱和羧酸单体进行交联制备混凝土增粘型粘度调节剂,与聚羧酸减水剂相容性好,且增粘效果显著、敏感性弱、适应性强、对后期工作性能基本无影响以及利于混凝土强度发展,能够有效解决混凝土离析、泌水问题。

[0025] 2、本发明采用与聚羧酸减水剂相似结构单元,可解决传统粘度调节剂与聚羧酸减水剂相容性差的技术难题;引入改性聚醚单体不仅提高聚合物分子量而且赋予粘度调节剂一定的保坍性能,降低产品对混凝土工作性能的影响。

[0026] 3、本发明采用酰胺类物质进行聚合反应,反应活性高可生成高粘性聚合物,同时具有一定早强功能,利于混凝土力学强度发展。

[0027] 4、本发明聚合工艺的优化调控,使得各组分之间充分反应,提高了产品的稳定性,降低了产品的掺量敏感性,提高了混凝土现场施工和质量控制的易操作性。

### 具体实施方式

[0028] 下面将结合本发明中的实施例,对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动条件下所获得的所有其它实施例,都属于本发明保护的范围。

[0029] 一种混凝土增粘型粘度调节剂的制备方法,包括以下步骤:

[0030] (1) 将质量比为1~20:15~30:10~25:1~5的改性聚醚单体、不饱和酰胺单体、不饱和羧酸单体和交联剂溶于质量为单体总质量400%~600%的去离子水中,得到单体混合溶液;

[0031] (2) 将与所述单体混合溶液中相同质量的不饱和酰胺单体和不饱和羧酸单体溶于去离子水中,记为A液;

[0032] (3) 在 $N_2$ 和40~60℃条件下,将质量百分浓度为0.1%~1%的引发剂溶液和A液在1~3h内分别缓慢滴加于上述单体混合溶液中,在60~90℃下保温持续搅拌反应2~6h,加入碱液调整其pH值至6~8,补水稀释,得到固含量为3~12%的增粘型粘度调节剂。

[0033] 优选的,所述改性聚醚单体的通式为 $R_1O(EO)_m(PO)_nOR_2$ ,其中 $R_1$ 为3~9个碳原子的不饱和烯烃基团, $R_2$ 为H或1~12个碳原子的烷基基团, $n$ 为5~100的整数, $m$ 为0~100的整数;所述不饱和酰胺类单体的通式为: $R_3R_4C=CR_5CONR_6R_7$ ,其中 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 各自表示H或 $CH_3$ , $R_6$ 、 $R_7$ 各自表示H、 $CH_3$ 、 $CrH_{2r+1}$ 、 $CH(CH_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2CH_2SO_3M$ 或 $(CH_2)_xNR_8R_9$ , $r$ 为1~5的整数, $M$ 为H或单价金属离子, $x$ 为1~5的整数, $R_8$ 、 $R_9$ 各自表示H、 $CH_3$ 或 $CrH_{2r+1}$ ;所述不饱和羧酸类单体的通式为: $R_{10}R_{11}C=CR_{12}COOM$ , $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 各自表示H、 $CH_3$ 或 $COOM$ 。

[0034] 更优选的,所述改性聚醚单体为烯丙醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚、异戊烯醇聚氧乙烯醚、4-羟丁基乙烯基聚氧乙烯醚、端烯基烷撑双尾聚氧乙烯醚、烯丙基聚氧烷基环氧基醚中的一种或多种,分子量为300~10000;所述不饱和酰胺类单体为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-异丙基甲基丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸盐、二甲氨基丙基丙烯酰胺、二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺中的一种或多种;所述不饱和羧酸类单体为丙烯酸、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸、顺丁烯二酸酐、反丁烯二酸、2-亚甲基丁二酸中的一种或多种。

[0035] 优选的,所述交联剂为聚乙二醇二烯丙基醚或聚氧烷烯二烯丙基醚。

[0036] 优选的,所述引发剂为过硫酸盐类引发剂或水溶性偶氮类引发剂,引发剂的质量为步骤(1)和步骤(2)中改性聚醚单体、不饱和酰胺单体和不饱和羧酸单体的质量总和的0.5~2.5%。

[0037] 更优选的,所述过硫酸盐引发剂选自过硫酸钠、过硫酸铵、过硫酸钾中的一种;所述水溶性偶氮类引发剂选自偶氮二异丁基脒盐酸盐、偶氮二异丁基咪唑啉盐酸盐、偶氮二氧基戊酸、偶氮二异丙基咪唑啉中的一种。

[0038] 优选的,所述碱液为32%质量百分浓度的氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙溶液中的一种。

[0039] 一种混凝土增粘型粘度调节剂,由上述混凝土增粘型粘度调节剂的制备方法制备而成,制得的粘度调节剂的重均分子量为100万~300万。

[0040] 实施例1

[0041] 一种混凝土增粘型粘度调节剂的制备方法,包括以下步骤:

[0042] (1)称取2.6g异戊烯醇聚氧乙烯醚、6.4gN,N-二甲基丙烯酰胺、4.65g丙烯酸和0.5g聚氧烷烯二烯丙基醚溶于135g去离子水中,得到单体混合溶液,将该溶液转移至带有搅拌装置、温度计、恒压滴液漏斗及氮气入口的1000mL四口烧瓶中,加热搅拌(180r/min)且通入氮气;

[0043] (2)称取6.4gN,N-二甲基丙烯酰胺、4.65g丙烯酸溶于22g去离子水中,混合均匀记为A液;

[0044] (3)称取0.2g偶氮二异丁基脒盐酸盐完全溶于40g去离子水,作为引发剂溶液,在N<sub>2</sub>和50℃条件下,将引发剂溶液和A液在1h内分别缓慢滴加于上述单体混合溶液中,滴加完毕后,在80℃下保温持续搅拌反应5h,加入32%质量百分浓度的氢氧化钠溶液调整其pH值至7.0,向体系中补加761.5g去离子水混合均匀,自然冷却至室温,得到固含量为3%的增粘型粘度调节剂。

[0045] 本实施例制备得到的混凝土增粘型粘度调节剂,其重均分子量为243万,室温放置6个月、9个月、12个月,无分层现象,而一般混凝土粘度调节剂的保质期为6~9个月,说明本实施例混凝土增粘型粘度调节剂稳定性好。

[0046] 实施例2

[0047] 一种混凝土增粘型粘度调节剂的制备方法,包括以下步骤:

[0048] (1)称取3.0g异戊烯醇聚氧乙烯醚、7.35g甲基丙烯酰胺、6.15g甲基丙烯酸和0.3g聚氧烷烯二烯丙基醚溶于156g去离子水中,得到单体混合溶液,将该溶液转移至带有搅拌装置、温度计、恒压滴液漏斗及氮气入口的1000mL四口烧瓶中,加热搅拌(180r/min)且通入

氮气；

[0049] (2) 称取7.35g甲基丙烯酰胺、6.15g甲基丙烯酸溶于27g去离子水中，混合均匀记为A液；

[0050] (3) 称取0.24g偶氮二异丁基脒盐酸盐完全溶于40g去离子水，作为引发剂溶液，在N<sub>2</sub>和50℃条件下，将引发剂溶液和A液在1.5h内分别缓慢滴加于上述单体混合溶液中，滴加完毕后，在70℃下保温持续搅拌反应5h，加入32%质量百分浓度的氢氧化钾溶液调整其pH值至7.0，向体系中补加728g去离子水混合均匀，自然冷却至室温，得到固含量为3.5%的增粘型粘度调节剂。

[0051] 本实施例制备得到的混凝土增粘型粘度调节剂，其重均分子量为232万，室温放置6个月、9个月、12个月，无分层现象，说明本实施例混凝土增粘型粘度调节剂稳定性好。

[0052] 实施例3

[0053] 一种混凝土增粘型粘度调节剂的制备方法，包括以下步骤：

[0054] (1) 称取4.76g4-羟丁基乙烯基聚氧乙烯醚、8.33gN-异丙基丙烯酰胺、6.07g丙烯酸和1.0g聚乙二醇二烯丙基醚溶于168g去离子水中，得到单体混合溶液，将该溶液转移至带有搅拌装置、温度计、恒压滴液漏斗及氮气入口的1000mL四口烧瓶中，加热搅拌(200r/min)且通入氮气；

[0055] (2) 称取8.33gN-异丙基丙烯酰胺、6.07g丙烯酸溶于29g去离子水中，混合均匀记为A液；

[0056] (3) 称取0.34g偶氮二异丁基咪唑啉盐酸盐完全溶于66g去离子水，作为引发剂溶液，在N<sub>2</sub>和55℃条件下，将引发剂溶液和A液在2h内分别缓慢滴加于上述单体混合溶液中，滴加完毕后，在80℃下保温持续搅拌反应3h，加入32%质量百分浓度的氢氧化钾溶液调整其pH值至6.0，向体系中补加683g去离子水混合均匀，自然冷却至室温，得到固含量为4.1%的增粘型粘度调节剂。

[0057] 本实施例制备得到的混凝土增粘型粘度调节剂，其重均分子量为254万，室温放置6个月、9个月、12个月，无分层现象，说明本实施例混凝土增粘型粘度调节剂稳定性好。

[0058] 实施例4

[0059] 一种混凝土增粘型粘度调节剂的制备方法，包括以下步骤：

[0060] (1) 称取3.0g端烯基烷撑双尾聚氧乙烯醚、7.35gN-异丙基甲基丙烯酰胺、7.45g反丁烯二酸和1.2g聚乙二醇二烯丙基醚溶于185g去离子水中，得到单体混合溶液，将该溶液转移至带有搅拌装置、温度计、恒压滴液漏斗及氮气入口的1000mL四口烧瓶中，加热搅拌(150r/min)且通入氮气；

[0061] (2) 称取7.35gN-异丙基甲基丙烯酰胺、7.45g反丁烯二酸溶于30g去离子水中，混合均匀记为A液；

[0062] (3) 称取0.196g过硫酸铵完全溶于39g去离子水，作为引发剂溶液，在N<sub>2</sub>和50℃条件下，将引发剂溶液和A液在2h内分别缓慢滴加于上述单体混合溶液中，滴加完毕后，在60℃下保温持续搅拌反应6h，加入32%质量百分浓度的氢氧化钾溶液调整其pH值至6.0，向体系中补加653g去离子水混合均匀，自然冷却至室温，得到固含量为4.5%的增粘型粘度调节剂。

[0063] 本实施例制备得到的混凝土增粘型粘度调节剂，其重均分子量为283万，室温放置

6个月、9个月、12个月,无分层现象,说明本实施例混凝土增粘型粘度调节剂稳定性好。

[0064] 实施例5

[0065] 一种混凝土增粘型粘度调节剂的制备方法,包括以下步骤:

[0066] (1) 称取3.0g烯丙基聚氧烷基环氧基醚、7.35gN,N-二乙基丙烯酰胺、5.80g顺丁烯二酸和0.6g聚氧烷烯二烯丙基醚溶于132g去离子水中,得到单体混合溶液,将该溶液转移至带有搅拌装置、温度计、恒压滴液漏斗及氮气入口的1000mL四口烧瓶中,加热搅拌(200r/min)且通入氮气;

[0067] (2) 称取7.35gN,N-二乙基丙烯酰胺、5.80g顺丁烯二酸溶于26g去离子水中,混合均匀记为A液;

[0068] (3) 称取0.352g过硫酸钾完全溶于70g去离子水,作为引发剂溶液,在N<sub>2</sub>和60℃条件下,将引发剂溶液和A液在1h内分别缓慢滴加于上述单体混合溶液中,滴加完毕后,在90℃下保温持续搅拌反应2h,加入32%质量百分浓度的氢氧化钾溶液调整其pH值至7.0,向体系中补加691g去离子水混合均匀,自然冷却至室温,得到固含量为4.0%的增粘型粘度调节剂。

[0069] 本实施例制备得到的混凝土增粘型粘度调节剂,其重均分子量为217万,室温放置6个月、9个月、12个月,无分层现象,说明本实施例混凝土增粘型粘度调节剂稳定性好。

[0070] 实施例6

[0071] 一种混凝土增粘型粘度调节剂的制备方法,包括以下步骤:

[0072] (1) 称取8.0g烯丙醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚、10.6g丙烯酰胺、12.8g甲基丙烯酸和2.8g聚氧烷烯二烯丙基醚溶于264g去离子水中,得到单体混合溶液,将该溶液转移至带有搅拌装置、温度计、恒压滴液漏斗及氮气入口的1000mL四口烧瓶中,加热搅拌(200r/min)且通入氮气;

[0073] (2) 称取14.8gN,N-二甲基丙烯酰胺、12.8g甲基丙烯酸溶于56g去离子水中,混合均匀记为A液;

[0074] (3) 称取0.588g偶氮二氰基戊酸完全溶于117g去离子水,作为引发剂溶液,在N<sub>2</sub>和40℃条件下,将引发剂溶液和A液在2h内分别缓慢滴加于上述单体混合溶液中,滴加完毕后,在80℃下保温持续搅拌反应4h,加入32%质量百分浓度的氢氧化钾溶液调整其pH值至8.0,向体系中补加462g去离子水混合均匀,自然冷却至室温,得到固含量为7.5%的增粘型粘度调节剂。

[0075] 本实施例制备得到的混凝土增粘型粘度调节剂,其重均分子量为292万,室温放置6个月、9个月、12个月,无分层现象,说明本实施例混凝土增粘型粘度调节剂稳定性好。

[0076] 实施例7

[0077] 一种混凝土增粘型粘度调节剂的制备方法,包括以下步骤:

[0078] (1) 称取4.5g异戊烯醇聚氧乙烯醚、9.65g二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺、8.45g丙烯酸和0.5g聚乙二醇二烯丙基醚溶于185g去离子水中,得到单体混合溶液,将该溶液转移至带有搅拌装置、温度计、恒压滴液漏斗及氮气入口的1000mL四口烧瓶中,加热搅拌(150r/min)且通入氮气;

[0079] (2) 称取9.65g二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺、8.45g丙烯酸溶于36g去离子水中,混合均匀记为A液;

[0080] (3) 称取0.325g偶氮二异丁基脒盐酸盐完全溶于65g去离子水,作为引发剂溶液,在N<sub>2</sub>和60℃条件下,将引发剂溶液和A液在0.5h内分别缓慢滴加于上述单体混合溶液中,滴加完毕后,在80℃下保温持续搅拌反应5h,加入32%质量百分浓度的氢氧化钾溶液调整其pH值至7.0,向体系中补加643g去离子水混合均匀,自然冷却至室温,得到固含量为5.1%的增粘型粘度调节剂。

[0081] 本实施例制备得到的混凝土增粘型粘度调节剂,其重均分子量为238万,室温放置6个月、9个月、12个月,无分层现象,说明本实施例混凝土增粘型粘度调节剂稳定性好。

[0082] 实施例8

[0083] 一种混凝土增粘型粘度调节剂的制备方法,包括以下步骤:

[0084] (1) 称取1.2g异戊烯醇聚氧乙烯醚、18.85g丙烯酰胺、12.55g丙烯酸和1.2g聚乙二醇二烯丙基醚溶于185g去离子水中,得到单体混合溶液,将该溶液转移至带有搅拌装置、温度计、恒压滴液漏斗及氮气入口的1000mL四口烧瓶中,加热搅拌(150r/min)且通入氮气;

[0085] (2) 称取18.85g丙烯酰胺、12.55g丙烯酸溶于36g去离子水中,混合均匀记为A液;

[0086] (3) 称取0.325g偶氮二异丁基脒盐酸盐完全溶于65g去离子水,作为引发剂溶液,在N<sub>2</sub>和60℃条件下,将引发剂溶液和A液在0.5h内分别缓慢滴加于上述单体混合溶液中,滴加完毕后,在80℃下保温持续搅拌反应5h,加入32%质量百分浓度的氢氧化钾溶液调整其pH值至7.0,向体系中补加643g去离子水混合均匀,自然冷却至室温,得到固含量为5.1%的增粘型粘度调节剂。

[0087] 本实施例制备得到的混凝土增粘型粘度调节剂,其重均分子量为118万,室温放置6个月、9个月、12个月,无分层现象,说明本实施例混凝土增粘型粘度调节剂稳定性好。

[0088] 对比例1

[0089] 一种混凝土增粘型粘度调节剂的制备方法,包括以下步骤:分别称取175g甲基烯丙基聚氧乙烯醚、50g甲基烯丙基聚氧乙烯醚衣康酸酯、50g丙烯酸、25g丙烯酰胺和647g去离子水置于带搅拌器、温度计、滴加装置的1L四口烧瓶中,搅拌升温至30℃,加入2.5g过硫酸铵,然后加入50.5g维生素C水溶液(由0.5g维生素C溶于50g去离子水中得到),继续搅拌5min,停止搅拌,并在30~50℃下保温4h后,得到固含量为29.6%的增粘型粘度调节剂。

[0090] 本对比例制备得到的混凝土增粘型粘度调节剂,其重均分子量为96万,室温放置6个月、9个月、12个月,6个月时无分层现象,而9个月时开始出现分层,12个月时分层尤其明显,说明本对比例混凝土增粘型粘度调节剂的稳定性较差。

[0091] 对比例2

[0092] 一种混凝土增粘型粘度调节剂的制备方法,包括以下步骤:

[0093] (1) 称取2.6g异戊烯醇聚氧乙烯醚、12.8gN,N-二甲基丙烯酰胺、9.3g丙烯酸和0.5g聚氧烷烯二烯丙基醚溶于155g去离子水中,得到单体混合溶液,将该溶液转移至带有搅拌装置、温度计、恒压滴液漏斗及氮气入口的1000mL四口烧瓶中,加热搅拌(180r/min)且通入氮气;

[0094] (2) 称取0.2g偶氮二异丁基脒盐酸盐完全溶于40g去离子水,作为引发剂溶液,在N<sub>2</sub>和50℃条件下,将引发剂溶液在1h内缓慢滴加于上述单体混合溶液中,滴加完毕后,在80℃下保温持续搅拌反应5h,加入32%质量百分浓度的氢氧化钠溶液调整其pH值至7.0,向体系中补加761.5g去离子水混合均匀,自然冷却至室温,得到固含量为3%的增粘型粘度调节剂。

剂。

[0095] 本对比例制备得到的混凝土增粘型粘度调节剂,其重均分子量为185万,室温放置6个月、9个月、12个月,6个月时无分层现象,而9个月时开始出现分层,12个月时分层尤其明显,说明本对比例混凝土增粘型粘度调节剂的稳定性较差。

[0096] 采用市售的聚羧酸减水剂专用增粘剂、纤维素醚粘度调节剂(分子量为40000)和麦芽糊精粘度调节剂分别作为对比例3、对比例4和对比例5。

[0097] 应用实例1

[0098] 将实施例1~8和对比例1~5的混凝土增粘型粘度调节剂应用于混凝土中,按照《普通混凝土力学性能试验方法标准》GB/T50081-2002对混凝土的工作性能、粘度及抗压强度的影响进行测试。混凝土工作性通过坍落度、扩展度进行表征;混凝土粘度用混凝土通过倒坍落筒的时间(倒坍时间)来表征,倒坍时间越长,混凝土粘度越大。

[0099] 表1 C30和C50混凝土配合比

序号	标号	混凝土中各材料用量, kg/m <sup>3</sup>					减水剂掺量(占胶材总质量分数), %
		水泥	粉煤灰	砂	石	水	
[0100] 1	C30	280	100	768	1060	172	1.60
2	C50	420	75	647	1101	160	1.92

[0101] 注:水泥为海螺P.042.5水泥;粉煤灰为Ⅱ级粉煤灰,细度为15.0;砂为细度模数2.7的河沙,含泥量小于2%;石为5~20mm连续级配的碎石,含泥量小于1%;减水剂为源锦建材科技有限公司生产的高性能聚羧酸减水剂,有效固含量为10%。

[0102] 混凝土性能评价结果如下:

[0103] 表2不同组别对C30混凝土各项性能的影响

序号	组别	掺量, %	坍落度, mm		扩展度, mm		倒坍时间, s	抗压强度, MPa			混凝土状态
			初始	1h	初始	1h		3d	7d	28d	
[0104] 1	空白	—	210	190	550	365	6.1	23.90	32.04	41.80	泌水、包裹性差、露骨
2	实施例1	1	220	215	565	560	6.6	24.64	33.74	41.72	正常、包裹性好
3	实施例1	2	220	220	565	560	7.8	24.44	33.55	42.75	正常、包裹性好

[0105]

4	实施例 1	3	215	210	555	540	9.2	24.64	33.97	41.67	正常、包裹性好
5	实施例 1	4	210	200	545	530	9.5	24.62	33.74	42.26	正常、包裹性好
6	实施例 2	2	220	215	560	550	7.6	24.56	33.48	41.72	正常、包裹性好
7	实施例 3	2	215	215	555	550	8.3	24.84	34.12	43.11	正常、包裹性好
8	实施例 4	2	220	210	560	545	7.8	24.02	33.89	42.05	正常、包裹性好
9	实施例 5	2	220	210	560	550	6.9	24.21	34.26	42.89	正常、包裹性好
10	实施例 6	2	215	210	550	530	9.4	24.76	34.02	40.58	正常、包裹性好
11	实施例 7	2	220	220	565	550	8.8	25.64	35.92	43.56	正常、包裹性好
12	实施例 8	2	220	210	560	545	8.3	24.21	33.89	42.05	正常、包裹性好
13	对比例 1	1	220	205	560	525	10.6	22.86	32.12	40.25	正常、包裹性好
14	对比例 1	2	205	165	550	505	18.8	21.24	30.68	39.84	正常、包裹性好
15	对比例 2	1	220	220	565	550	8.8	24.21	35.92	42.05	微泌、包裹性不好
16	对比例 2	2	220	215	560	545	8.3	25.64	33.89	43.56	正常、包裹性好
17	对比例 3	3	220	210	535	515	7.1	22.41	32.96	35.63	微泌、包裹性不好
18	对比例 3	4	215	190	520	500	8.0	21.66	32.75	34.50	正常、包裹性好
19	对比例 4	0.1	225	210	590	465	11.2	22.48	34.87	42.00	正常、包裹性好
20	对比例 5	1.5	200	195	535	455	8.1	23.19	34.88	38.63	正常、包裹性好

[0106] 注：增粘型粘度调节剂采用外掺法与高性能聚羧酸减水剂复配混溶后直接使用，掺量为占减水剂产品的质量百分比。

[0107] 由表2并结合发明人其它实验数据可知，实施例1~8可明显改善离析混凝土的工作状态，提高混凝土保坍性能以及对混凝土强度发展有利，其中，实施例5采用烯丙基聚氧烷基环氧基醚作为改性聚醚单体，对混凝土的粘度影响最小，实施例7因体系中引入二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺而使混凝土抗压强度提高较为明显；此外，本发明增粘型粘度调节剂掺量敏感性弱，不会因稍微过掺而严重影响混凝土的工作性能。然而，对比例1~5对混凝土经时1h的工作性能影响较大，其中，由于对比例4和对比例5属于不同类别的粘度调节剂，故其掺量为产品标示的最佳掺量，对比例1的掺量敏感性较强，稍微过掺会导致混凝土发粘；对比例2掺量低时包裹性较差；对比例3使混凝土抗压强度明显降低；对比例4对混凝土早期抗压强度影响较大，而对后期强度发展基本无影响；对比例5对混凝土早期抗压强度基本无影响，但对后期抗压强度影响较大。因此，本发明的实施例1~8综合性能明显优于对比例1~5。

[0108] 表3不同组别对C50混凝土各项性能的影响

序号	组别	掺量 , %	坍落度, mm		扩展度, mm		倒坍时间 , s	抗压强度, MPa			混凝土状态	
			初始	1h	初始	1h		3d	7d	28d		
[0109]	1	空白	—	247	240	585	585	18.3	37.93	50.83	55.06	微泛黄浆
	2	实施例1	2	240	230	575	560	23.4	49.06	56.24	63.70	无黄浆、正常
	3	对比例1	2	240	215	580	535	28.6	38.42	50.60	56.35	微泛黄浆

[0110] 由表3可知,相较于对比例1,本发明的实施例1可明显改善C50混凝土因胶材含量高而提高减水剂掺量所导致的泛黄浆现象,该增粘型粘度调节剂增粘保水效果显著,对混凝土经时工作性影响较小,且可使C50混凝土3d、7d和28d抗压强度分别提高了29.34%、10.64%和15.69%,故其对后期抗压强度发展有利。

[0111] 综上所述,本发明的增粘型粘度调节剂与聚羧酸减水剂相容性非常好,可有效调节混凝土粘聚性,解决混凝土离析、泌水问题,而不影响混凝土的保坍性能、凝结时间以及对混凝土抗压强度发展有利。同时,本发明的增粘型粘度调节剂可降低聚羧酸减水剂对混凝土原材料、用水量和掺量的敏感性,用其配制的混凝土外加剂能够获得更宽泛的工作窗口,降低混凝土企业生产和质量控制人员的工作难度。本发明的混凝土增粘型粘度调节剂在低标号混凝土、自密实混凝土、大流动度混凝土及喷射混凝土等技术中具有良好的应用前景。

[0112] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,对于本领域的普通技术人员而言,可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变形,本发明的范围由所附权利要求及其等同物限定。