



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101838122 B

(45) 授权公告日 2013. 08. 28

(21) 申请号 200910047858. 2

C08F 222/06(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 03. 20

C08F 222/04(2006. 01)

(73) 专利权人 上海彭浦特种耐火材料厂

C08F 216/20(2006. 01)

地址 200072 上海市闸北区沪太路 1183 弄
155 号

C08F 2/38(2006. 01)

专利权人 上海柯瑞冶金炉料有限公司

C04B 103/12(2006. 01)

(72) 发明人 高群 王礼玮 赵玲娣 杨玲

C04B 103/22(2006. 01)

(74) 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司
31002

(56) 对比文件

代理人 潘振甦

US 6352952 B1, 2002. 03. 05, 权利要求

(51) Int. Cl.

1-30.

C04B 24/26(2006. 01)

CN 1673162 A, 2005. 09. 28, 具体实施方式 .

C04B 24/16(2006. 01)

CN 1721361 A, 2006. 01. 18, 具体实施方式 .

C08F 220/06(2006. 01)

US 2007/0082979 A1, 2007. 04. 12, 权利要求

C08F 222/02(2006. 01)

1-17.

C08F 220/58(2006. 01)

审查员 扈春鹤

C08F 228/02(2006. 01)

权利要求书2页 说明书6页

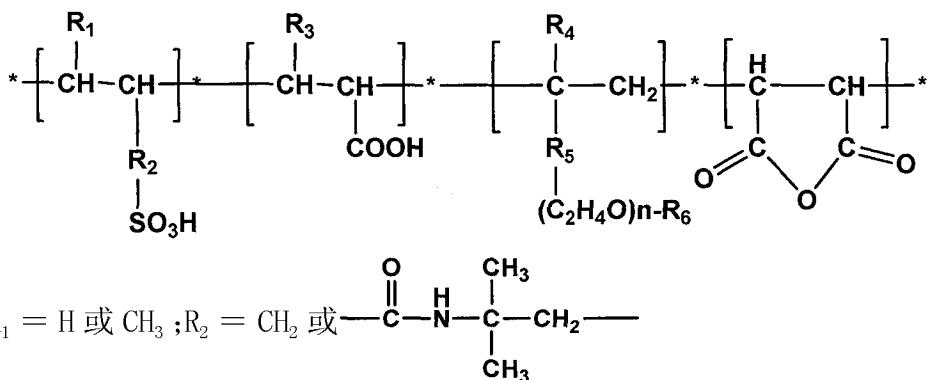
(54) 发明名称

不定形耐火材料体系的复合外加剂、制备方法及应用

(57) 摘要

本发明涉及一种不定形耐火材料多功能复合外加剂、制备方法及应用,适用于不含硅灰的不定形耐火材料体系。具体步骤为:(1) 将分别具有羧基、磺酸基、酸酐基团的不饱和双键的单体和大分子活性单体含双键的聚乙二醇酯或醚在 60~90℃ 的水溶液中进行自由基共聚,分子量调节剂巯基乙醇用量为单体重量 2~10% 和引发剂用量为单体重量 2~10%,反应时间 4~8h,单体中主要官能团磺酸基/羧基/酸酐基团的摩尔比为 1:1~5:1~3,聚乙二醇酯或醚与磺酸基摩尔比为 1:5~10。(2) 将上述合成产物分别与缓凝剂或促凝剂按照重量比 1:1~0.1 比例混合,然后喷雾干燥。本发明制备的复合外加剂具有较高的减水率,良好的流动性和流动度保持性能,可根据施工要求和环境温度变化调节凝结时间。

1. 一种不定形耐火材料体系的复合外加剂,其特征在于所述的复合外加剂由聚羧酸塑化剂与缓凝剂和 / 或促凝剂按质量比 1 : 1~0.1 比例混合而成;所述的聚羧酸塑化剂分子的结构通式为



$\text{R}_3 = \text{H}$ 或 CH_3 ;

$\text{R}_4 = \text{H}$ 或 CH_3 ; $\text{R}_5 =$ 聚乙二醇醚键 $-\text{O}-$ 或为聚乙二醇酯键 $-\text{COO}-$; $\text{R}_6 = \text{H}$ 或 CH_3 ,

①所述的聚羧酸塑化剂的分子量介于 3000~10000 之间,具有梳形分子结构;

②所述的缓凝剂为柠檬酸、酒石酸、葡萄糖酸、乙二醇、甘油、淀粉、磷酸盐或木质磺酸盐;

③不同的结合剂要使用不同性质的促凝剂,其中以铝酸钙水泥结合的浇注料所用的促凝剂为碱性化合物中的 NaOH 、 KOH 、 Ca(OH)_2 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Na_2SiO_3 、 K_2SiO_3 或三乙醇胺;以磷酸和磷酸二氢铝结合的浇注料使用的促凝剂为活性氢氧化铝、滑石、氧化镁、铝酸钙水泥或碱式氯化铝;以水玻璃结合的浇注料使用的促凝剂为氟硅酸钠、磷酸铝、磷酸钠、金属硅、石灰、硅酸二钙、聚合氯化铝或乙二醛。

2. 按权利要求 1 所述的复合外加剂,其特征在于所述的聚羧酸塑化剂的分子量是通过作为分子量调节剂的巯基乙醇的加入量控制的。

3. 制备如权利要求 1 或 2 所述的复合外加剂的方法,其特征在于制备过程包括以下两步:

(1) 首先制备聚羧酸塑化剂;

(2) 将步骤(1)制备的塑化剂与缓凝剂和 / 或促凝剂按照重量比 1 : 1~0.1 比例混合,然后喷雾干燥;

所述的聚羧酸塑化剂的制备步骤是①首先将分别具有羧基、磺酸基和酸酐基团的含不饱和双键的单体和大分子活性单体溶于水中,所述的大分子活性单体即为含双键的聚乙二醇酯或聚乙二醇醚;②在氮气气氛下,在分子量调节剂和引发剂的作用下进行自由基共聚,溶液的反应温度为 60~90°C;其中,分子量调节剂为巯基乙醇,引发剂为过硫酸盐或过硫酸盐 - 亚硫酸氢钠,巯基乙醇的加入量为单体总质量的 2~10%,引发剂的加入量为单体总质量的 2~10%,具有磺酸基的单体、具有羧基的单体、具有酸酐基团的单体的摩尔比为 1 : 1~5 : 1~3,聚乙二醇酯或聚乙二醇醚与具有磺酸基物质的摩尔比为 1 : 5~10;单体与水的重量比为 1 : 1~3。

4. 按权利要求 3 所述的不定形耐火材料体系的复合外加剂的制备方法,其特征在于:

(1) 所述的具有羟基的含不饱和双键的单体为丙烯酸、甲基丙烯酸或衣康酸;

(2) 所述的具有磺酸基的单体为 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、甲基丙烯磺酸钠或丙烯

磺酸钠；

(3) 所述的具有酸酐基团的单体为马来酸酐或衣康酸酐；

5. 按权利要求 3 所述的方法，其特征在于：

a) 步骤(1)所述的大分子活性单体的分子量为 500–3000；

b) 步骤(2)中自由基共聚的反应时间为 4–8h；

c) 所述的引发剂加入量为单体总质量的 2–4%；

d) 磺酸基与羟基的摩尔比为 1：2–3；

e) 疏基乙醇的加入量为单体总质量的 3–6%。

6. 按权利要求 5 所述的方法，其特征在于步骤(1)所述的大分子活性单体的分子量为 1000–2000。

7. 按权利要求 3 所述的方法，其特征在于溶液的反应温度分为二个阶段：在单体滴加阶段控制在 60–70℃，保温反应阶段提高到 80–90℃。

8. 按权利要求 1 或 2 所述的复合外加剂的应用，其特征在于适用于不含硅灰的不定形耐火材料体系。

9. 按权利要求 8 所述的应用，其特征在于通过缓凝剂和 / 或促凝剂选择，调节凝结时间。

不定形耐火材料体系的复合外加剂、制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种不含硅灰的不定形耐火材料多功能复合外加剂、制备方法及应用，属于耐火材料外加剂技术领域。

背景技术

[0002] 近年来，由于优质、高性能原料包括结合剂的采用，超细粉和分散技术的应用，高效添加剂的引入，粒度分布全范围的优化，引入某些非氧化物制成氧化物-非氧化物复合材料，采用新型的先进施工方法以及基础研究的加强等，不定形耐火材料在材质、品种、性能、施工、应用等方面的发展十分活跃。

[0003] 不定形耐火材料要求结合剂具有对耐火颗粒料的分散性、润滑性，同时从维持填充组织的意义上讲，需要硬化强度。而且不定形耐火材料由于采用低压力，或者利用自重或振动的流动来填充成型，所以结合剂的好坏决定成型体的致密性乃至耐火材料的性能。结合剂的使用技术已成为决定不定形耐火材料性能的最重要的因素之一。

[0004] 不定形耐火材料的结合体系主要包括水泥结合剂和塑化剂（高分子结合剂）。1960年出现了高铝水泥为结合剂的浇注料，80年代以后出现了低水泥和超低水泥浇注料，所用水泥的主要成分已被高分散性或超高分散性细粉如硅灰、活性氧化铝等和超塑化剂所取代。

[0005] 不定形耐火材料用高分子外加剂则是近几年发展起来的一种集分散性、流动性、减水性于一体的新型的结合体系，它的主要作用包括两点：(1) 塑化作用。用于提高不定形耐火材料的流动性，从而提高其可工作性、可泵送性。(2) 减水作用：通过减少水的用量来提高耐火材料的物理性能、机械强度，延长使用寿命。

[0006] 不定形耐火材料使用高分子外加剂始于20世纪90年代，它是以第三代混凝土聚羧酸减水剂为基础发展起来的。混凝土减水剂的发展分为以下三个阶段：以木钙为代表的第一代普通减水剂阶段；以萘系为代表的第二代高效减水剂阶段和以聚羧酸系为代表的第三代高性能减水剂阶段。聚羧酸系列混凝土高效减水剂是国内外公认的新型、绿色环保型高性能减水剂，这类减水剂的最大优点是减水率高，混凝土坍落度经时损失小，混凝土的强度高、对水泥的适应性好。目前国内外对聚羧酸减水剂已经进行了多年大量的基础理论研究和应用研究，国内也已经工业化，国外聚羧酸减水剂已经占减水剂总重量的40-50%，国内的应用也逐渐增加。

[0007] 由于混凝土和不定形耐火材料在组成上有着本质的不同，因此聚羧酸减水剂不能直接应用于不定形耐火材料。国内不定形耐火材料的生产厂家大部分还是应用传统的三聚磷酸钠或六偏磷酸钠等磷酸盐结合体系，虽然，所述的磷酸盐结合体系存在着高温强度低和流动度损失较大等方面的缺陷，但价格便宜。少量厂家应用国外公司的高分子外加剂体系，虽然添加用量不大，但价格昂贵，明显的增加了产品成本，因此限制了这类产品在国内的应用和推广。

[0008] 除了不定形耐火材料中常见的磷酸盐外加剂外，聚丙烯酸酯也已经应用于不定形

耐火材料体系 (N. Bunt, et al., LAFARGE, UNITECR; Vol. 3, p. 1347, 1997, New Orleans), 它的主要成分是丙烯酸或甲基丙烯酸和各种丙烯酸酯类的共聚产物,但是它的流动性同磷酸盐相比无明显优势,坍落度较大,无法满足目前越来越高的对耐火材料工作性能和高温强度的要求。US5739212 提出了一种主链和侧链都是聚氧乙烯和聚氧丙烯接枝共聚得到的耐火材料塑化剂,可应用于自流浇注料,对于不含硅灰的耐火材料体系具有较高的流动性和较小的坍落度损失。然而由于合成原料反应活性低,制备工艺需要两步完成,反应温度高,工艺复杂,同时它具有较高的保气性,导致耐火材料高温性能降低。

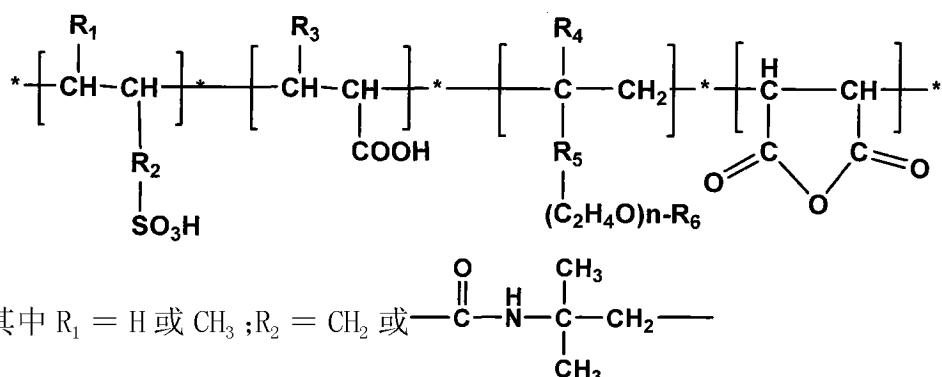
[0009] 不定形耐火材料复合外加剂在国内的研究尚是个空白,特别是凝结时间可控的多功能复合外加剂在国内外还没有相关专利的申请。随着国内不定形耐火材料的迅速发展,对结合剂的需求日益增多。此项产品的研制对于促进国内不定形耐火材料的发展和技术水平的提高具有重要的意义。

[0010] 发明内容

[0011] 为了克服目前所用的不定形耐火材料塑化剂的缺点,本发明的目的在于提供一种用于不含硅灰的不定形耐火材料的多功能复合外加剂、制备方法及应用。其特征在于所述的复合外加剂是由聚羧酸塑化剂与缓凝剂和 / 或促凝剂按质量比 1 : 1-0.1 比例混合而成:

[0012] 所述的聚羧酸塑化剂分子具有如下结构：

[0013]



[0014] 其中 $R_1 = H$ 或 CH_3 ; $R_2 = CH_2$ 或 $\text{---C---N---C---CH}_2\text{---}$
 CH_2

[0015] $R_3 = H$ 或 CH_3 ;

[0016] $R_4 \equiv H$ 或 CH_3 ; $R_5 \equiv -O-$ 或 $-COO-$; R_6H 或 CH_3

[0017] 所述的复合外加剂的制备过程包括以下两步：

[0018] (1) 首先制备一种聚羧酸塑化剂：

[0019] (2) 将上述合成产物分别与缓凝剂和 / 或促凝剂按照重量比 1 : 1 ~ 0.1 比例混合, 然后喷雾干燥。

[0020] 具体步骤如下：将分别具有羧基、磺酸基和酸酐基团的含不饱和双键的单体和大分子活性单体含双键的聚乙二醇酯或聚乙二醇醚（MPEG）溶于水中，在氮气气氛下，在分子量调节剂和引发剂的作用下进行自由基共聚，溶液的反应温度为60~90℃，总的反应时间为4~8h，其中，分子量调节剂为巯基乙醇，引发剂为过硫酸盐或过硫酸盐-亚硫酸氢钠，巯基乙醇的加入量为单体总重量的2~10%，引发剂的加入量为单体总重量的2~10%，具有磺酸基的单体、具有羧基的单体、具有酸酐基团的单体的摩尔比为1:1~5:1~3，聚乙二醇酯或聚乙二醇醚与具有磺酸基的摩尔比为1:5~10。单体与水的重量比为1:1~

3。

[0021] 本发明中,所述具有羧基的含不饱和双键的单体为丙烯酸、甲基丙烯酸或衣康酸中任一种。

[0022] 本发明中,所述具有磺酸基的单体为 2-丙烯酰胺 -2- 甲基丙磺酸、甲基丙烯磺酸钠或丙烯磺酸钠中任一种。

[0023] 聚羧酸塑化剂所带的极性阴离子活性基团如 SO_3^- 、 COO^- 等通过离子键、共价键、氢键及范德华力等相互作用紧紧地吸附在强极性的水泥颗粒表面,从而使水泥颗粒带电,同性电荷相斥,阻止了相邻水泥颗粒的相互接近,增大了水泥与水的接触面积,使水泥充分水化,并且在水泥颗粒扩散的过程中,释放出凝聚体所包含的游离水,改善了和易性,减少了拌水量。 R-COO^- 与 Ca^{2+} 离子作用形成络合物,降低溶液中的 Ca^{2+} 离子浓度,延缓 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 形成结晶,减少 C-H-S 凝胶的形成,延缓了水泥水化,因此羧基具有显著的缓凝作用,这种缓凝效果对水泥浆体的流动性及其保持性是有利的。研究表明,磺酸基团有利于流动度的增加,而羧酸具有明显的缓凝作用,基于以上认识,因此在本发明的合成产物中这两个基团是作为主要的官能团,磺酸基团和羧基团的摩尔比对产物的流动性和保持性具有重要的影响,故选择两者的摩尔比(磺酸基 / 羧基) = 1 : 1 ~ 5。较适宜的摩尔比为磺酸基 / 羧基 = 1 : 2 ~ 3。

[0024] 本发明中,所述的具有酸酐基团的单体为马来酸酐或衣康酸酐。水泥是一种具有水化活性的物质,新拌水泥浆料坍落度随时间减小,是水泥凝结硬化过程中的正常现象。水泥浆体的初始流动性取决于塑化剂在水泥颗粒表面单位面积上的初始吸附量,初始释放量越大,则水泥浆体的初始流动性越好;而水泥浆体的流动性保持效果则取决于一段时间后水泥浆体溶液中塑化剂的浓度,浓度越大,则水泥浆体的流动性保持的效果越好。马来酸酐和衣康酸酐所具有的酸酐基团,在耐火微粉和高铝水泥的碱性水性浆体中,会发生缓慢的水解,产生更多的羧基,因此不断的补充水化过程中被消耗掉的极性基团,从而提高聚合物的流动度保持性能。

[0025] 本发明中,所述的双键大分子活性单体包括聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯、烯丙基聚乙二醇醚之任一种,大分子活性单体的分子量控制在 500 ~ 3000。在分子结构中引入了侧链,主要作用是提供空间位阻效应,当吸附有聚羧酸减水剂大分子的水泥颗粒靠近时,聚羧酸中聚醚的侧链越长,大分子吸附层就越厚,空间位阻越大,体系越趋于稳定,分散性也越好。具有短接枝侧链的梳形共聚物由于空间位阻效应较弱,其分散性能较低,但分散保持性很好。而具有较长接枝侧链的共聚物,由于空间位阻效应很强对早期流动性能有利。大分子量的 MPEG 可起到减水作用,小分子量的 MPEG 可起到控制坍落度损失的作用。较适宜选用的大分子活性单体的分子量为 1000 ~ 2000。

[0026] 本发明中,所合成的塑化剂的分子量在 3000~10000 之间,水溶液 pH 值为 4~6。溶液通过喷雾干燥可以得到黄色或棕色固体粉末。聚合物的相对分子质量及其分布对分散剂的分散性能具有十分重要的影响。因为合成产物含有大量羧基、磺酸基等亲水基。如果相对分子质量过大,聚合物分散性能不好。相对分子质量太小,则聚合物维持坍落度能力不高。本发明中,采用巯基乙醇作为分子量调节剂—链转移剂,通过它的加入量来控制聚合物的分子量。巯基乙醇用量为单体重量 2 ~ 10%,较适宜的用量 3 ~ 6%。控制分子量在较低的范围内,有利于采用喷雾干燥法制备固体的塑化剂,因为对于不定形耐火材料体系来说,

含有大量水的液态塑化剂不利于施工过程的应用。

[0027] 本发明中,所采用的主要原料都是含有双键的水溶性单体。反应是在水溶液中进行的,因此采用水溶性的自由基引发剂,常见的就是过硫酸盐(如过硫酸铵),也可采用低温聚合的氧化还原引发剂:如过硫酸盐-亚硫酸氢钠等。引发剂用量增加,分子量变小,体系粘度下降。引发剂的加入量对产物的流动度有一定的影响。用量少于2%,反应不完全,用量大于10%,由于残余硫酸盐的影响使流动度降低。较为适宜用量为2-4%。所述的溶液的反应温度分为2个阶段:在单体滴加阶段控制在60-70℃,保温反应阶段提高到80-90℃,总反应时间为4-8h。

[0028] 在本发明中,所用的缓凝剂能延缓耐火浇注料凝结和硬化时间,缓凝剂的作用机理也是随所用的结合剂和缓凝剂的性质差异而不同。一般有如下两种主要作用机理:(1)形成络合物抑制了水化物的生成,即缓凝剂与结合剂解离出的正离子形成络合物,抑制了水化物的生成或反应产物结晶析出,或抑制晶粒生长;(2)形成薄膜吸附和包裹了水泥颗粒,即缓凝剂吸附于水泥粒子表面并形成薄膜,阻止了水泥粒子与水接触,抑制了水化反应速度。缓凝剂主要用在含快硬矿物的铝酸钙水泥结合的浇注料中,所用的缓凝剂有柠檬酸、酒石酸、葡萄糖酸、乙二醇、甘油、淀粉、磷酸盐、木质磺酸盐等。

[0029] 在本发明中,促凝剂是能缩短耐火浇注料凝结和硬化时间的物质。促凝剂的作用机理是比较复杂的,随所用的结合剂和促凝剂的性质差异而不同。不同的结合剂要使用不同性质的促凝剂。如以铝酸钙水泥结合的浇注料所用的促凝剂多数为碱性化合物:NaOH、KOH、Ca(OH)₂、Na₂CO₃、K₂CO₃、Na₂SiO₃、K₂SiO₃、三乙醇胺;以磷酸和磷酸二氢铝结合的浇注料使用的促凝剂有:活性氢氧化铝、滑石、氧化镁、铝酸钙水泥、碱式氯化铝等;而以水玻璃(硅酸钠)结合的浇注料使用的促凝剂有氟硅酸钠、磷酸铝、磷酸钠、金属硅、石灰、硅酸二钙、聚合氯化铝、乙二醛等。促凝剂除了同结合剂有关外,还同耐火材料体系选用的分散剂有关,如选用六偏磷酸钠、三聚磷酸钠为分散剂时,钙盐促凝剂是通过快速消耗磷酸根离子使流动性丧失。硅酸钠和碳酸钠是通过和耐火材料体系中的钙离子形成凝胶体系,从而使流动体系稠化,它们对分散剂的影响较小,对于不含水泥的体系,几乎无促凝作用。铝酸钠是通过本身遇到水形成凝胶体系,增大体系的粘度起促凝作用。本发明适用的耐火材料是以铝酸钙水泥为结合剂,聚羧酸为分散剂,因此应该选择与聚羧酸相容性,通过促进水泥水化缩短凝结和硬化时间。因此可以选择聚合氯化铝、氯化镁、磷酸二氢铝或碳酸钠。

[0030] 本发明所合成的高性能不定形耐火材料体系复合外加剂,适用于不含硅灰的不定形耐火材料体系,其中聚羧酸塑化剂具有梳型的分子结构,羧基、磺酸基和酰胺基团提供短期和长期静电斥力,长的聚乙二醇侧链提供空间排斥作用,使体系具有较高的减水率和流动度,流动度保持性能优异,通过缓凝剂和/或促凝剂的选择以满足根据施工要求和环境温度变化调节凝结时间的要求。(详见实施例)

具体实施方式

[0031] 下面用实施例给出了对本发明更详细的说明,有助于理解本发明。然而,不应将此解释为对本发明范围的限制。

[0032] 实施例 1

[0033] 称取2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸41.4g(0.2mol),丙烯酸14.4g(0.2mol),马来酸

酐 19.6g(0.2mol), 大分子活性单体聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯 32.5g(0.025mol) 全部溶于 250ml 水中, 同时加入过硫酸铵 2.7g(2.5%), 疏基乙醇 5.4g(5%), 搅拌均匀后取 1/5 加入到三口反应瓶中, 保持瓶内温度 70℃, 开搅拌器, 通入 N₂, 反应约 30 分钟; 将剩余 4/5 混合溶液在两个小时内滴加完。升温至 90℃, 补加 0.5% 的引发剂, 再反应 4h, 降温。样品溶液通过旋转蒸发器把样品的水分抽干, 得到黄棕色粉末。不含硅灰的耐火微粉体系的净浆流动度测定结果为 215mm。

[0034] 测试净浆流动度的不含硅灰的不定形耐火材料主要组成如下表所示。

[0035]

材 料	用 量 g
混合微粉(刚玉、矾土)	112.5
高铝水泥	19.5
水	25
塑化剂	0.36

[0036] 实施例 2

[0037] 称取甲基丙烯磺酸钠 0.2mol, 甲基丙烯酸 0.5mol, 衣康酸酐 0.3mol, 大分子活性单体丙烯基聚乙二醇醚 0.04mol, 全部溶于 250ml 水中, 然后加入过硫酸铵重量为单体总重量的 5.0%, 疏基乙醇 2%, 搅拌均匀后取 1/5 加入到三口反应瓶中, 保持瓶内温度 60℃, 开搅拌器, 通入 N₂, 反应约 30 分钟; 将剩余 4/5 混合溶液在两个小时内滴加完。升温至 80℃, 补加 0.5% 的引发剂, 再反应 6h, 降温。样品溶液通过旋转蒸发器把样品的水分抽干, 得到黄棕色粉末。测定不含硅灰的耐火微粉体系的净浆流动度为 170mm。

[0038] 实施例 3

[0039] 称取丙烯磺酸钠 0.2mol, 丙烯酸 1.0mol, 衣康酸 0.3mol, 马来酸酐 0.6mol, 大分子活性单体聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯 0.02mol, 全部溶于 250ml 水中, 然后加入过硫酸铵重量为单体总重量的 9%, 疏基乙醇 10%, 搅拌均匀后取 1/5 加入到三口反应瓶中, 保持瓶内温度 80℃, 开搅拌器, 通入 N₂, 反应约 30 分钟; 将剩余 4/5 混合溶液在两个小时内滴加完。升温至 90℃, 补加 0.5% 的引发剂, 再反应 2h, 降温。样品溶液通过旋转蒸发器把样品的水分抽干, 得到黄棕色粉末。测定不含硅灰的耐火微粉体系的净浆流动度为 190mm。

[0040] 实施例 4

[0041] 称取 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 0.2mol, 丙烯酸 0.4mol, 大分子活性单体聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯 0.025mol, 全部溶于 200ml 水中, 加入过硫酸铵重量为单体总重量 2.5%, 疏基乙醇 5%, 搅拌均匀后取 1/5 加入到三口反应瓶中, 保持瓶内温度 70℃, 开搅拌器, 通入 N₂, 反应约 30 分钟; 将剩余 4/5 混合溶液在两个小时内滴加完。升温至 90℃, 补加 0.5% 的引发剂, 再反应 4h, 降温。样品溶液通过旋转蒸发器把样品的水分抽干, 得到黄棕色粉末。测定不含硅灰的耐火微粉体系的净浆流动度为 205mm。

[0042] 实施例 5-8

[0043] 塑化剂的制备过程与实施例 1 相同, 仅改变聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯(MPEG)的加入量, 它的加入量分别为 0.0125mol、0.01875mol、0.0375mol 和 0.05mol。测定所合成产物的流动度如下表所示。

[0044]

	实施例 5	实施例 6	实施例 1	实施例 7	实施例 8
MPEG/mol	0.0125	0.01875	0.025	0.0375	0.05
净浆流动度 /mm	185	195	215	190	145

[0045] 实施例 9-11

[0046] 分别称取实施例 1 合成的聚羧酸塑化剂 10g(固含量 30%)，加入三聚磷酸钠 0.3g、1.5g、3g，混合均匀后真空干燥，得到淡黄色固体粉末。按照实施例 1 中不定形耐火材料组成配料，测定耐火微粉体系的净浆流动度和凝结时间。

[0047]

	实施例 9	实施例 10	实施例 11
净浆流动度 /mm	175	185	190
初凝 /h	3	5	8

[0048] 实施例 12-14

[0049] 分别称取实施例 1 合成的聚羧酸塑化剂 10g(固含量 30%)，加入碳酸钠 0.3g、1.5g、3g，混合均匀后真空干燥，得到淡黄色固体粉末。按照实施例 1 中不定形耐火材料组成配料，测定耐火微粉体系的净浆流动度和凝结时间。

[0050]

	实施例 12	实施例 13	实施例 14
净浆流动度 /mm	175	185	190
初凝 /h	2.5	2	0.5