



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107188448 A

(43)申请公布日 2017.09.22

(21)申请号 201710378508.9

C04B 103/30(2006.01)

(22)申请日 2017.05.25

(71)申请人 辽宁省建设科学研究院有限责任公司

地址 110005 辽宁省沈阳市和平区和平南大街88号

(72)发明人 范文涛

(74)专利代理机构 沈阳维特专利商标事务所
(普通合伙) 21229

代理人 陈福昌

(51)Int.Cl.

C04B 24/26(2006.01)

C08F 283/06(2006.01)

C08F 220/06(2006.01)

C08F 222/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

一种纳米材料改性粉体聚羧酸高性能减水剂的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种纳米材料改性粉体聚羧酸高性能减水剂的制备方法,包括如下步骤:1)、合成聚羧酸减水剂母液;2)、改性聚羧酸减水剂母液;3)、将改性后的聚羧酸减水剂母液采用辊筒干燥至块状,再与挥发型冷冻剂按比例混合后,在低温条件下破碎成粉末;其中,聚羧酸减水剂母液采用滴加聚合的生产工艺合成,改性聚羧酸减水剂母液时,将纳米钙、纳米铝、纳米硅和纳米碳进行混合作为改性剂。该纳米材料改性粉体聚羧酸高性能减水剂的制备方法降低了生产难度和生产成本,有利于产业化推广,通过该方法制备出来的减水剂减水效果好。

1. 一种纳米材料改性粉体聚羧酸高性能减水剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

1)、合成聚羧酸减水剂母液

11)、准备改性聚醚大单体、共聚单体、引发剂和链转移剂,并分别配制成改性聚醚大单体水溶液、共聚单体水溶液、引发剂水溶液和链转移剂水溶液,其中,共聚单体由丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸按质量比1:1:1混合配制而成,共聚单体与改性聚醚大单体的物质的量比为3.5~6:1,引发剂由过氧化氢和抗坏血酸按质量比3~6:1混合配制而成,引发剂的质量为改性聚醚大单体质量的1%~3%,链转移剂由巯基丙酸、巯基乙酸、多元醇按质量比1:1:1混合配制而成,链转移剂的质量为改性聚醚大单体质量的1%~3%;

12)、将共聚单体水溶液、引发剂水溶液和链转移剂水溶液分别滴加到改性聚醚大单体水溶液中,滴加反应3~5小时后,保温1~1.5小时,得混合溶液;

13)、向混合溶液中加入碱或三乙醇胺中和,补水调节至得到40%含固量的聚羧酸减水剂母液;

2)、改性步骤1)制得的聚羧酸减水剂母液

21) 制备改性剂:取各占步骤1)中制得的聚羧酸减水剂母液质量1%~5%的纳米钙、纳米铝、纳米硅和纳米碳进行混合至均匀,得到改性剂;

22) 在40℃~50℃条件下,将步骤21)得到的改性剂加入聚羧酸减水剂母液中,通过分散机搅拌均匀,反应30~40分钟,得到改性后的聚羧酸减水剂母液;

3)、将改性后的聚羧酸减水剂母液采用辊筒干燥,干燥温度为110℃~150℃,转速为6r/min~15r/min,直至将其烘干成块状,再与挥发型冷冻剂按质量比10~20:1混合后,在低温条件-5~-10℃下破碎成粉末。

2. 按照权利要求1所述纳米材料改性粉体聚羧酸高性能减水剂的制备方法,其特征在于:步骤12)中,将共聚单体水溶液、引发剂水溶液和链转移剂水溶液分别滴加到改性聚醚大单体水溶液中,滴加反应3~5小时后,保温1小时,得混合溶液。

3. 按照权利要求1所述纳米材料改性粉体聚羧酸高性能减水剂的制备方法,其特征在于:步骤22)中,在40℃~50℃条件下,将步骤21)得到的改性剂加入聚羧酸减水剂母液中,通过分散机搅拌均匀,反应30分钟,得到改性后的聚羧酸减水剂母液。

4. 按照权利要求1所述纳米材料改性粉体聚羧酸高性能减水剂的制备方法,其特征在于:步骤31)中,干燥温度为120℃~145℃,转速为8r/min~12r/min。

一种纳米材料改性粉体聚羧酸高性能减水剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制备砂浆和混凝土用外加剂的方法,特别提供了一种纳米材料改性粉体聚羧酸高性能减水剂的制备方法。

背景技术

[0002] 随着减水剂向高性能化、多功能化发展,聚羧酸高性能减水剂以其良好的减水性能,较好的保坍性能,较低的收缩率等优点迅速占据了绝大部分市场。近几年来,聚羧酸系高性能减水剂在铁路、桥梁、水利水电等混凝土工程建设领域得到了快速发展并成功推广应用,产生了巨大的技术、经济和社会效益。

[0003] 目前聚羧酸系减水剂大部分以液体的形式在市场上销售,对于长距离运输显然不经济,且无法应用于自流平砂浆、高强灌浆料、保温砂浆等方面。相关的粉体聚羧酸产品的报道中大多采用喷雾干燥的技术生产粉体聚羧酸高性能减水剂,但在生产过程中受到高温及材料本身特性的影响,减水剂分子发生链转移反应,部分转化成高分子量聚合物,导致固体聚羧酸高效减水剂中起减水作用的有效成分降低,从而使减水剂的掺量增加,甚至在生产过程中就发生结块现象。

[0004] 国内相关机构对粉体聚羧酸减水剂进行了研究。专利号CN103214208A的专利介绍了一种粉状聚羧酸减水剂的制造方法,其特征在于,所述粉状聚羧酸减水剂的制造方法包括以下步骤:采用人工的方法,制作聚羧酸减水剂底料;将底料放入干燥制粒机处理;对聚羧酸颗粒进行粉碎;计量称重包装。专利CN102477160A介绍了一种聚羧酸高性能减水剂干粉的制备方法,其特征是在于:在高压泵的压力作用下,将聚羧酸减水剂溶液雾化后与热风平行进入干燥室;然后,经负压吸料、冷却、分离而收集包装成产品。专利CN1919772介绍了一种粉体聚羧酸减水剂的制备方法:其特征是在于将聚羧酸减水剂溶液通过雾化器形成雾滴,喷射进入干燥室,进入干燥室的热空气气流与物料流向相同,干燥室进风温度为120~200℃,出风温度为50~110℃,经干燥、沉降获得粉体聚羧酸减水剂。专利CN101824125A介绍了一种粉体聚羧酸高性能减水剂的制备方法,在引发剂和链转移剂存在的条件下,由一定摩尔比的大分子量单体和小分子量单体,在一定温度的水溶液中搅拌,进行聚合反应,聚合反应结束后,向反应液加入碱性化合物,调整PH值为7±1,喷雾干燥而获得的粉体聚羧酸高性能减水剂,其特征是在于,所述的引发剂为过硫酸铵,所述的链转移剂为十二烷基硫醇或巯基丙酸,所述的大分子量单体与小分子量单体的摩尔比控制在1:2.5~5,所述的温度为75~85℃。

[0005] 综上所述,制备粉体聚羧酸高性能减水剂存在减水率损失、在喷雾干燥过程中容易出现粘度高、易粘壁、易燃烧、不耐高温等现象,而且在喷粉过程中有爆燃的危险,对设备要求高等问题,依然没有得到完全解决。

发明内容

[0006] 鉴于此,本发明的目的在于提供一种纳米材料改性粉体聚羧酸高性能减水剂的制

备方法,通过纳米材料改进聚羧酸减水剂的粘结性、分散性和稳定性能,以解决通过喷雾干燥工艺生产粉体聚羧酸减水剂过程中存在的问题。

[0007] 本发明提供的技术方案是:一种纳米材料改性粉体聚羧酸高性能减水剂的制备方法,包括如下步骤:

[0008] 1)、合成聚羧酸减水剂母液

[0009] 11)、准备改性聚醚大单体、共聚单体、引发剂和链转移剂,并分别配制成改性聚醚大单体水溶液、共聚单体水溶液、引发剂水溶液和链转移剂水溶液,其中,共聚单体由丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸按质量比1:1:1混合配制而成,共聚单体与改性聚醚大单体的物质的量比为3.5~6:1,引发剂由过氧化氢和抗坏血酸按质量比3~6:1混合配制而成,引发剂的质量为改性聚醚大单体质量的1%~3%,链转移剂由巯基丙酸、巯基乙酸、多元醇按质量比1:1:1混合配制而成,链转移剂的质量为改性聚醚大单体质量的1%~3%;

[0010] 12)、将共聚单体水溶液、引发剂水溶液和链转移剂水溶液分别滴加到改性聚醚大单体水溶液中,滴加反应3~5小时后,保温1~1.5小时,得混合溶液;

[0011] 13)、向混合溶液中加碱或三乙醇胺中和,补水调节至得到40%含固量的聚羧酸减水剂母液;

[0012] 2)、改性步骤1)制得的聚羧酸减水剂母液

[0013] 21)制备改性剂:取各占步骤1)中制得的聚羧酸减水剂母液质量1%~5%的纳米钙、纳米铝、纳米硅和纳米碳进行混合至均匀,得到改性剂;

[0014] 22)在40℃~50℃条件下,将步骤21)得到的改性剂加入聚羧酸减水剂母液中,通过分散机搅拌均匀,反应30~40分钟,得到改性后的聚羧酸减水剂母液;

[0015] 3)、将改性后的聚羧酸减水剂母液采用辊筒干燥,干燥温度为110℃~150℃,转速为6r/min~15r/min,直至将其烘干成块状,再与挥发型冷冻剂按质量比10~20:1混合后,在低温条件-5℃~-10℃下破碎成粉末,得到纳米材料改性粉体聚羧酸高性能减水剂。

[0016] 优选,步骤12)中,将共聚单体水溶液、引发剂水溶液和链转移剂水溶液分别滴加到改性聚醚大单体水溶液中,滴加反应3~5小时后,保温1小时,得混合溶液。

[0017] 进一步优选,步骤22)中,在40℃~50℃条件下,将步骤21)得到的改性剂加入聚羧酸减水剂母液中,通过分散机搅拌均匀,反应30分钟,得到改性后的聚羧酸减水剂母液。

[0018] 进一步优选,步骤31)中,干燥温度为120℃~145℃,转速为8r/min~12r/min。

[0019] 本发明提供的纳米材料改性粉体聚羧酸高性能减水剂的制备方法采用滴加聚合的生产工艺合成聚羧酸减水剂母液,将纳米钙、纳米铝、纳米硅和纳米碳进行混合作为改性剂,通过辊筒烘干工艺,将改性后的聚羧酸减水剂母液烘干成块状,再与挥发型冷冻剂按比例混合后,在低温条件下破碎成粉末,解决了当前普遍采用喷雾干燥法生产粉体聚羧酸高性能减水剂在生产过程容易出现的问题,降低了生产难度和生产成本,有利于产业化推广。

具体实施方式

[0020] 下面将结合具体的实施方案对本发明进行进一步的解释,但并不局限本发明。

[0021] 实施例1

[0022] 纳米材料改性粉体聚羧酸高性能减水剂的制备方法包括如下步骤:

[0023] 1)、合成聚羧酸减水剂母液

[0024] 11)、准备改性聚醚大单体 ($\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$) 330g,加水220g,配制成改性聚醚大单体水溶液,共聚单体共35g,由丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸按质量比1:1:1混合,加水65g,配制成共聚单体水溶液,引发剂共9.9g,由过氧化氢和抗坏血酸按质量比3:1混合,加水40.1g,配制成引发剂水溶液,链转移剂共3.3g,由巯基丙酸、巯基乙酸、多元醇按质量比1:1:1混合,加水46.7g,配制成链转移剂水溶液;

[0025] 12)、将共聚单体水溶液、引发剂水溶液和链转移剂水溶液分别滴加到改性聚醚大单体水溶液中,滴加反应3小时后,保温1小时,得混合溶液;

[0026] 13)、向混合溶液中加入碱(NaOH) 21.7g中和,补水调节,得到40%含固量的聚羧酸减水剂母液1000g;

[0027] 2)、改性步骤1)制得的聚羧酸减水剂母液

[0028] 21)制备改性剂:取纳米钙20g、纳米铝15g、纳米硅25g和纳米碳20g进行混合至均匀,得到改性剂;

[0029] 22)在40℃条件下,将步骤21)得到的改性剂加入聚羧酸减水剂母液中,通过分散机搅拌均匀,反应40分钟,得到改性后的聚羧酸减水剂母液;

[0030] 3)、将改性后的聚羧酸减水剂母液采用辊筒干燥,干燥温度为110℃,转速为15r/min,直至将其烘干成块状,再与挥发型冷冻剂按质量比10:1混合后,在低温条件-5℃下破碎成粉末,得到纳米材料改性粉体聚羧酸高性能减水剂。

[0031] 实施例2

[0032] 纳米材料改性粉体聚羧酸高性能减水剂的制备方法包括如下步骤:

[0033] 1)、合成聚羧酸减水剂母液

[0034] 11)、准备改性聚醚大单体 ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$) 320g,加水220g,配制成改性聚醚大单体水溶液,共聚单体共45g,由丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸按质量比1:1:1混合,加水55g,配制成共聚单体水溶液,引发剂共3.2g,由过氧化氢和抗坏血酸按质量比6:1混合,加水46.8g,配制成引发剂水溶液,链转移剂共9.6g,由巯基丙酸、巯基乙酸、多元醇按质量比1:1:1混合,加水40.4g,配制成链转移剂水溶液;

[0035] 12)、将共聚单体水溶液、引发剂水溶液和链转移剂水溶液分别滴加到改性聚醚大单体水溶液中,滴加反应3小时后,保温1.5小时,得混合溶液;

[0036] 13)、向混合溶液中加入三乙醇胺21g中和,补水调节,得到40%含固量的聚羧酸减水剂母液1000g;

[0037] 2)、改性步骤1)制得的聚羧酸减水剂母液

[0038] 21)制备改性剂:取纳米钙20g、纳米铝20g、纳米硅20g和纳米碳30g进行混合至均匀,得到改性剂;

[0039] 22)在45℃条件下,将步骤21)得到的改性剂加入聚羧酸减水剂母液中,通过分散机搅拌均匀,反应30分钟,得到改性后的聚羧酸减水剂母液;

[0040] 3)、将改性后的聚羧酸减水剂母液采用辊筒干燥,干燥温度为150℃,转速为6r/min,直至将其烘干成块状,再与挥发型冷冻剂按质量比20:1混合后,在低温条件-10℃下破碎成粉末,得到纳米材料改性粉体聚羧酸高性能减水剂。

[0041] 实施例3

[0042] 纳米材料改性粉体聚羧酸高性能减水剂的制备方法包括如下步骤:

[0043] 1)、合成聚羧酸减水剂母液

[0044] 11)、准备改性聚醚大单体 $(\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 330g,加水200g,配制成改性聚醚大单体水溶液,共聚单体共30g,由丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸按质量比1:1:1混合,加水70g,配制成共聚单体水溶液,引发剂共6.6g,由过氧化氢和抗坏血酸按质量比5:1混合,加水43.4g,配制成引发剂水溶液,链转移剂共6.6g,由巯基丙酸、巯基乙酸、多元醇按质量比1:1:1混合,加水43.4g,配制成链转移剂水溶液;

[0045] 12)、将共聚单体水溶液、引发剂水溶液和链转移剂水溶液分别滴加到改性聚醚大单体水溶液中,滴加反应4小时后,保温1小时,得混合溶液;

[0046] 13)、向混合溶液中加入碱(NaOH) 20g中和,补水调节,得到40%含固量的聚羧酸减水剂母液1000g;

[0047] 2)、改性步骤1)制得的聚羧酸减水剂母液

[0048] 21)制备改性剂:取纳米钙30g、纳米铝10g、纳米硅10g和纳米碳20g进行混合至均匀,得到改性剂;

[0049] 22)在50℃条件下,将步骤21)得到的改性剂加入聚羧酸减水剂母液中,通过分散机搅拌均匀,反应30分钟,得到改性后的聚羧酸减水剂母液;

[0050] 3)、将改性后的聚羧酸减水剂母液采用辊筒干燥,干燥温度为145℃,转速为8r/min,直至将其烘干成块状,再与挥发型冷冻剂按质量比15:1混合后,在低温条件-8℃下破碎成粉末,得到纳米材料改性粉体聚羧酸高性能减水剂。

[0051] 实施例4

[0052] 纳米材料改性粉体聚羧酸高性能减水剂的制备方法包括如下步骤:

[0053] 1)、合成聚羧酸减水剂母液

[0054] 11)、准备改性聚醚大单体 $(\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 335g,加水200g,配制成改性聚醚大单体水溶液,共聚单体共28g,由丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸按质量比1:1:1混合,加水72g,配制成共聚单体水溶液,引发剂共6.7g,由过氧化氢和抗坏血酸按质量比6:1混合,加水43.3g,配制成引发剂水溶液,链转移剂共10g,由巯基丙酸、巯基乙酸、多元醇按质量比1:1:1混合,加水40g,配制成链转移剂水溶液;

[0055] 12)、将共聚单体水溶液、引发剂水溶液和链转移剂水溶液分别滴加到改性聚醚大单体水溶液中,滴加反应4小时后,保温1小时,得混合溶液;

[0056] 13)、向混合溶液中加入三乙醇胺21g中和,补水调节,得到40%含固量的聚羧酸减水剂母液1000g;

[0057] 2)、改性步骤1)制得的聚羧酸减水剂母液

[0058] 21)制备改性剂:取纳米钙20g、纳米铝20g、纳米硅20g和纳米碳20g进行混合至均匀,得到改性剂;

[0059] 22)在47℃条件下,将步骤21)得到的改性剂加入聚羧酸减水剂母液中,通过分散机搅拌均匀,反应35分钟,得到改性后的聚羧酸减水剂母液;

[0060] 3)、将改性后的聚羧酸减水剂母液采用辊筒干燥,干燥温度为120℃,转速为15r/min,直至将其烘干成块状,再与挥发型冷冻剂按质量比12:1混合后,在低温条件-7℃下破碎成粉末,得到纳米材料改性粉体聚羧酸高性能减水剂。

[0061] 实施例5

[0062] 纳米材料改性粉体聚羧酸高性能减水剂的制备方法包括如下步骤:

[0063] 1)、合成聚羧酸减水剂母液

[0064] 11)、准备改性聚醚大单体 $(\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H})$ 330g,加水170g,配制成改性聚醚大单体水溶液,共聚单体共30g,由丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸按质量比1:1:1混合,加水70g,配制成共聚单体水溶液,引发剂共6.6g,由过氧化氢和抗坏血酸按质量比4:1混合,加水43.4g,配制成引发剂水溶液,链转移剂共3.3g,由巯基丙酸、巯基乙酸、多元醇按质量比1:1:1混合,加水46.7g,配制成链转移剂水溶液;

[0065] 12)、将共聚单体水溶液、引发剂水溶液和链转移剂水溶液分别滴加到改性聚醚大单体水溶液中,滴加反应3小时后,保温1.5小时,得混合溶液;

[0066] 13)、向混合溶液中加入碱(NaOH) 21.7g中和,补水调节,得到40%含固量的聚羧酸减水剂母液1000g;

[0067] 2)、改性步骤1)制得的聚羧酸减水剂母液

[0068] 21)制备改性剂:取纳米钙20g、纳米铝15g、纳米硅25g和纳米碳20g进行混合至均匀,得到改性剂;

[0069] 22)在42℃条件下,将步骤21)得到的改性剂加入聚羧酸减水剂母液中,通过分散机搅拌均匀,反应30分钟,得到改性后的聚羧酸减水剂母液;

[0070] 3)、将改性后的聚羧酸减水剂母液采用辊筒干燥,干燥温度为150℃,转速为10r/min,直至将其烘干成块状,再与挥发型冷冻剂按质量比18:1混合后,在低温条件-5℃下破碎成粉末,得到纳米材料改性粉体聚羧酸高性能减水剂。

[0071] 实施例6

[0072] 采用常规喷雾干燥工艺制取粉体聚羧酸高性能减水剂,其中,常规喷雾干燥条件为干燥室进风温度为120℃~180℃,出风温度为70℃~90℃。

[0073] 实施例7

[0074] 取实施例1~6中制取的样品,依次编号为样品1~6,分别将样品1~6按水泥重量的0.2%掺入同样的水泥中,得试验品1~6,按GB8076《混凝土外加剂》标准和正常使用状态下的使用要求进行性能测试,试验结果见表1。

[0075] 表1样品性能检验结果

[0076]

检验项目	标准/使用要求	检验结果					
		样品1	样品2	样品3	样品4	样品5	样品6
含水率, %	≤1.0	0.55	0.45	0.6	0.50	0.55	0.86
水泥净浆流动度, mm	≥300	335	330	340	330	330	325
形状	球形或颗粒状	球形	球形	球形	球形	球形	球形
软化温度, 度	≥55	60	58	62	60	58	56
水溶性, s	0.5g样品溶于100ml水中, 500r/min搅拌, 完全溶解≤60秒	55	54	53	55	54	58
吸湿性, %	20度湿度40%, 7天、	4,	3,	2,	2,	4,	6,

[0077]

		28天增重 ≤15%	6	5	4	4	5	10
细度, %		80μm筛, 筛 余≤10	1.9	2.0	1.5	2.0	1.6	2.2
防堵塞性		20度湿度 40%, 5kg重 量压在样品 上, 无结块.	无结 块。	无结 块。	无结 块。	无结 块。	无结 块。	无结 块。
减水率, 不小于, %		25	29	28	30	28	29	27
泌水率比, 不大 于, %		60	20	25	18	20	22	26
含气量, 不大于, %		6.0	3.0	3.2	2.6	2.8	2.9	3.5
凝结时间 差, min	初凝	-90~+120	+20	+25	+20	-10	+25	+15
	终凝		+40	+15	+15	+30	+10	-15
1h经时变化量坍落 度, mm		≤80	25	24	20	24	22	30
抗压强度 比, 不小 于, %	1d	170	220	225	225	220	223	210
	3d	160	200	210	215	216	210	200
	7d	150	185	190	195	192	190	180
	28d	140	170	185	190	180	175	170
收缩率 比, %	28d	≤110	105	105	102	103	105	107

[0078] 上述性能测试可以证明,采用本发明的方法制造的纳米材料改性粉体聚羧酸高性能减水剂符合GB8076《混凝土外加剂》国家标准中标准型高性能减水剂技术指标要求,技术性能指标均优于喷雾干燥工艺生产的产品。