



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103275264 A

(43) 申请公布日 2013.09.04

(21) 申请号 201310167220.9

C04B 35/634 (2006.01)

(22) 申请日 2013.05.08

(71) 申请人 中科院广州化学有限公司

地址 510000 广东省广州市天河区兴科路
368 号

(72) 发明人 廖兵 周守发 庞浩 邓理

刘海露 郑景新 黄健恒

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有

限公司 44245

代理人 裘晖

(51) Int. Cl.

C08F 220/06 (2006.01)

C08F 220/58 (2006.01)

C08F 222/02 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种降低料浆粘度的减水剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于减水剂制备技术领域,公开了一种降低料浆粘度的减水剂及其制备方法和应用。该方法包含以下步骤:把丙烯酸、不饱和亲水性单体加入水中,再加入 RAFT 试剂,加热搅拌溶解,加入引发剂,恒温反应 3~5h;冷却至 50~60℃,调节 pH,得到降低料浆粘度的减水剂。本发明制备的减水剂应用于陶瓷料浆中,可使料浆含水率在 30wt% 以下,陶瓷料浆体系粘度降到 0.18Pa*s 以下,同时,保持料浆具有较好的流动性。本发明方法制备减水剂反应过程可控,后处理工艺简单,可促进陶瓷工业向高质量、高水平和低能耗的方向发展。

1. 一种降低料浆粘度的减水剂的制备方法,其特征在于具体包含以下步骤:把丙烯酸、不饱和亲水性单体加入水中,再加入 RAFT 试剂,加热搅拌溶解,加入引发剂,恒温反应 3 ~ 5h ;冷却至 50 ~ 60℃,调节 pH,得到降低料浆粘度的减水剂。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所用丙烯酸的量为每 100mL 水使用 15 ~ 30g 丙烯酸。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的不饱和单体指 2- 丙烯酰胺-2- 甲基丙磺酸和衣康酸中的至少一种;所用 2- 丙烯酰胺-2- 甲基丙磺酸的量为丙烯酸质量的 5 ~ 15%;所用衣康酸的量为丙烯酸质量的 5 ~ 10%。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的 RAFT 试剂具有双硫酯或者三硫酯结构,包括 S, S' - 二(α, α' - 甲基-α'' - 乙酸)三硫代碳酸酯、S-1- 十二烷基-S' -(α, α' - 二甲基-α'' - 乙酸)三硫代碳酸酯和 2-[[(乙基硫烷基) 硫代酰基]]- 硫烷基丁酸中的至少一种;所述的引发剂指过硫酸铵和偶氮二异氰基戊酸中的至少一种。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所用 RAFT 试剂的量为丙烯酸质量的 1 ~ 10%;所用引发剂的量为丙烯酸质量的 0.5 ~ 1.5%。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的加热指加热至 70 ~ 90℃;所述的调节 pH 指利用碱液调节 pH 值为 8 ~ 10。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于:所述的碱液指氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液或氨水。

8. 根据权利要求 1 ~ 7 任一项所述方法制备得到的降低料浆粘度的减水剂。

9. 根据权利要求 8 所述减水剂在陶瓷生产中的应用。

一种降低料浆粘度的减水剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于减水剂制备技术领域,特别涉及一种降低料浆粘度的减水剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 陶瓷行业是一个高能耗行业,其能源损耗的 80% 以上都在于烧结和干燥工序,而湿法成型技术已成为生产陶瓷制品的首选工艺,因此,该行业面临的一个关键技术问题就是在降低陶瓷浆料含水率的同时,保持料浆体系合适的流动性和粘度。陶瓷减水剂是陶瓷添加剂的一种,亦称解凝剂、分散剂、稀释剂或者解胶剂,广泛应用于陶瓷工业磨浆、制釉等工艺过程。

[0003] 陶瓷减水剂是用来改善陶瓷料浆的流动性、稳定性及原料颗粒的分散性和相互作用,使其在低含水量的情况下,粘度适当,减少干燥能耗,提高工作效率,改善产品性能。因此,减水性能良好的陶瓷减水剂能促进陶瓷产业向低能耗、高质量、高效益的方向发展。

[0004] 目前我国陶瓷行业普遍使用水玻璃、碳酸钠、三聚磷酸钠、腐植酸钠等无机盐类作为陶瓷减水剂。如杨淑金(中国陶瓷,2008,44(2):23-25.)研究发现通过将碳酸钠和硅酸钠作为复合减水剂可以降低黑泥泥浆的粘度。但无机类减水剂受其分子结构、相对分子质量等因素的影响,降低陶瓷料浆体系粘度有限,而且用量较大,影响了料浆性能。高分子减水剂由于其亲水基、疏水基位置和大小可调,可实现多种功能化结构,对陶瓷料浆的颗粒表面覆盖及包覆效果较无机类减水剂好,且其分散体系更易于稳定、流动性较好。因此,高分子减水剂已经成为陶瓷减水剂行业很有发展前景的一类减水剂。

[0005] 目前研究较多的高分子减水剂是聚羧酸类高分子减水剂,而聚羧酸类高分子陶瓷减水剂主要采用自由基聚合得到,其分子量大小及其分布和分子结构等不可控制,影响陶瓷泥浆的流动性和粘度。采用活性可控的可逆加成-断裂链转移自由基(RAFT)聚合方法制备结构规整、分子量大小及分布可控的陶瓷减水剂,可以在降低泥浆体系含水率的情况下,保持陶瓷料浆体系粘度适当,使其具有很好的流动性,对于陶瓷行业的节能降耗具有显著意义。

发明内容

[0006] 为了克服上述现有技术的缺点与不足,本发明的首要目的在于提供一种降低料浆粘度的减水剂的制备方法。

[0007] 本发明另一目的在于提供上述方法制备得到的降低料浆粘度的减水剂。

[0008] 本发明再一目的在于提供上述减水剂在陶瓷生产中的应用。

[0009] 本发明的目的通过下述方案实现:

[0010] 一种降低料浆粘度的减水剂的制备方法,具体包含以下步骤:

[0011] 把丙烯酸、不饱和亲水性单体加入水中,再加入 RAFT 试剂,加热搅拌溶解,加入引发剂,恒温反应 3 ~ 5h;冷却至 50 ~ 60℃,调节 pH,得到降低料浆粘度的减水剂。

- [0012] 所用丙烯酸量为每 100mL 水使用 15 ~ 30g 丙烯酸。
- [0013] 所述的不饱和单体指 2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙磺酸和衣康酸中的至少一种。
- [0014] 所选用的衣康酸的离子化的阴离子数目较多, 2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙磺酸的亲水性强, 制备得到减水剂用于陶瓷生产中, 可以和陶瓷料浆中的阳离子形成更稳定的静电稳定层, 并形成一定的水化层, 有利于料浆体系分散。
- [0015] 所用 2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙磺酸的量为丙烯酸质量的 5 ~ 15%。
- [0016] 所用衣康酸的量为丙烯酸质量的 5 ~ 10%。
- [0017] 所述的加热指加热温度至 70 ~ 90℃。温度低时, 引发剂分解速度慢, 反应时间长, 且反应不完全; 反应温度高, 则会引起爆聚, 使产物分子量变大, 粘度增大, 甚至产生凝胶, 降低减水效果。
- [0018] 所述的 RAFT 试剂具有双硫酯或者三硫酯结构, 包括 S, S' - 二 (α, α' - 甲基 - α'' - 乙酸) 三硫代碳酸酯、S-1- 十二烷基 -S' - (α, α' - 二甲基 - α'' - 乙酸) 三硫代碳酸酯和 2-[(乙基硫烷基) 硫代酰基] - 硫烷基丁酸中的至少一种, 优选为 S, S' - 二 (α, α' - 甲基 - α'' - 乙酸) 三硫代碳酸酯。
- [0019] 所用 RAFT 试剂的量为丙烯酸质量的 1 ~ 10%。
- [0020] 所述的引发剂指过硫酸铵和偶氮二异氰基戊酸中的至少一种, 优选为偶氮二氰基戊酸。
- [0021] 所用引发剂的量为丙烯酸质量的 0.5 ~ 1.5%。
- [0022] 所述的调节 pH 指利用碱液调节 pH 值为 8 ~ 10。碱性条件下, 减水剂电离的阴离子数量增多, 可以和粘土中的阳离子形成更好的静电稳定层结构, 有利于降低陶瓷料浆体系粘度, 而 pH 值大于 10, 或是更高, 又会降低陶瓷制品的性能。
- [0023] 所述的碱液指氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液或氨水, 优选质量分数为 20 ~ 50% 的氢氧化钠溶液。
- [0024] 所述反应过程中使用氩气保护。
- [0025] 上述方法得到的降低料浆粘度的减水剂。
- [0026] 上述减水剂为淡黄色粘稠性液体, 产品不挥发, 无刺激性气味。
- [0027] 所述减水剂在陶瓷生产中的应用。
- [0028] 本发明的机理为:
- [0029] RAFT 聚合制备的减水剂分子量分布更为均匀, 加入到陶瓷料浆体系中, 陶瓷颗粒表面吸附羧酸根阴离子后, 形成的静电稳定层更加稳定, 使陶瓷粒子成为更为均匀的带电粒子, 减少大小不同的带电粒子间的相互作用, 使料浆体系分散稳定, 降低料浆体系粘度。
- [0030] 本发明相对于现有技术具有如下的优点及有益效果:
- [0031] (1) 本发明制备的减水剂应用于陶瓷料浆中, 可使料浆含水率在 30wt% 以下, 陶瓷料浆体系粘度降到 0.18Pa*s 以下。
- [0032] (2) 本发明制备的减水剂在降低陶瓷料浆体系含水率的同时, 保持其具有较好的流动性。
- [0033] (3) 本发明方法制备减水剂反应过程可控, 后处理工艺简单, 可促进陶瓷工业向高质量、高水平和低能耗的方向发展。

具体实施方式

[0034] 下面结合实施例对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0035] 实施例 1

[0036] 在三口烧瓶中加入 30g 丙烯酸、1.5g 衣康酸和 200mL 去离子水,再加入 0.3g S, S' - 二(α, α' - 甲基 - α'' - 乙酸)三硫代碳酸酯,升温至 90℃,待溶液搅拌溶解后,溶液排除空气,在氩气保护下,将 0.15g 偶氮二异氰基戊酸加入溶液中,恒温反应 3h;冷却体系至 50℃,用质量分数为 50% 的 NaOH 溶液调节体系 pH 值为 10,得到具有减水性能的陶瓷减水剂。

[0037] 性能测试:

[0038] 减水剂的使用按常规方法,陶瓷料浆粘度通过旋转粘度计测试表征。减水剂的添加量为陶瓷坯料 0.3wt%,水料比为 3:7 时,陶瓷料浆体系的粘度是 0.18pa*s。

[0039] 实施例 2

[0040] 在三口烧瓶中加入 30g 丙烯酸、3g 2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙磺酸和 200mL 去离子水,再加入 0.5g S-1- 十二烷基 -S' - (α, α' - 二甲基 - α'' - 乙酸)三硫代碳酸酯,升温至 90℃,待溶液搅拌溶解后,溶液排除空气,在氩气保护下,将 0.15g 过硫酸铵加入溶液中,恒温反应 3h;冷却体系至 50℃,用质量分数为 40% 的氢氧化钾溶液调节体系 pH 值为 10,得到具有减水性能的陶瓷减水剂。

[0041] 性能测试:

[0042] 减水剂的使用按常规方法,陶瓷料浆粘度通过旋转粘度计测试表征。减水剂的添加量为陶瓷坯料 0.3wt%,水料比为 3:7 时,陶瓷料浆体系的粘度是 0.175pa*s。

[0043] 实施例 3

[0044] 在三口烧瓶中加入 60g 丙烯酸、3g 2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙磺酸、6g 衣康酸丙烯酸和 200mL 去离子水,再加入 6g 2- [(乙基硫烷基) 硫代酰基] - 硫烷基丁酸,升温至 70℃,待溶液搅拌溶解后,溶液排除空气,在氩气保护下,将 0.9g 偶氮二异氰基戊酸加入溶液中,恒温反应 4h;冷却体系至 60℃,用氨水调节体系 pH 值为 8,得到具有减水性能的陶瓷减水剂。

[0045] 性能测试:

[0046] 减水剂的使用按常规方法,陶瓷料浆粘度通过旋转粘度计测试表征。减水剂的添加量为陶瓷坯料 0.3wt%,水料比为 3:7 时,陶瓷料浆体系的粘度是 0.168pa*s。

[0047] 实施例 4

[0048] 在三口烧瓶中加入 60g 丙烯酸、9g 2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙磺酸、3g 衣康酸和 200mL 去离子水,再加入 3g S, S' - 二(α, α' - 甲基 - α'' - 乙酸)三硫代碳酸酯,升温至 75℃,待溶液搅拌溶解后,溶液排除空气,在氩气保护下,将 0.6g 偶氮二异氰基戊酸加入溶液中,恒温反应 5h;冷却体系至 55℃,用质量分数为 30% 的 NaOH 溶液调节体系 pH 值为 8,得到具有减水性能的陶瓷减水剂。

[0049] 性能测试:

[0050] 减水剂的使用按常规方法,陶瓷料浆粘度通过旋转粘度计测试表征。减水剂的添加量为陶瓷坯料 0.3wt%,水料比为 3:7 时,陶瓷料浆体系的粘度是 0.165pa*s。

[0051] 实施例 5

[0052] 在三口烧瓶中加入 45g 丙烯酸、4.5g 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、3.6g 衣康酸和 200mL 去离子水,再加入 3g S,S'-二(α , α' -甲基- α'' -乙酸)三硫代碳酸酯,升温至 75℃,待溶液搅拌溶解后,溶液排除空气,在氩气保护下,将 0.6g 偶氮二异氰基戊酸加入溶液中,恒温反应 3h;冷却体系至 60℃,用质量分数为 30%的 NaOH 溶液调节体系 pH 值为 8,得到具有减水性能的陶瓷减水剂。

[0053] 性能测试:

[0054] 减水剂的使用按常规方法,陶瓷料浆粘度通过旋转粘度计测试表征。减水剂的添加量为陶瓷坯料 0.3wt%,水料比为 3:7 时,陶瓷料浆体系的粘度是 0.171pa*s。

[0055] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。