

微波合成聚羧酸超塑化剂的自由基聚合竞聚率

王 芳¹, 王栋民¹, 张力冉², 王启宝¹, 于 杰¹, 张川川¹

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境学院, 北京 100083; 2. 清华大学土木工程系, 北京 100084)

摘 要: 运用微波法合成技术, 以丙烯酸(AA)、甲基烯基聚氧乙烯醚(TPEG)为主要原料, 微波合成超塑化剂(MAS-PC)。通过微波与传统加热体系下竞聚率的计算, 解释两种体系下合成聚羧酸超塑化剂系列结构的本质差异。运用化学滴定法测定共聚物组成, 通过 Yezreielv Brokhina Roskin (YBR)法、Kelen Tudos (K-T)法求得单体竞聚率值, 对比分析了 MAS-PC 与传统水浴加热法合成的聚羧酸超塑化剂(CHS-PC)的红外光谱、分子量及其分布、阴离子电荷密度及其竞聚率。结果表明: MAS-PC 的质均分子量大于 CHS-PC 的, 且 MAS-PC 的转化率更高; 与 CHS-PC 相比, MAS-PC 对新拌浆体絮凝结构拥有更好的分散性能; 采用 YBR 法及 K-T 法, MAS-PCE 的竞聚率分别为 0.170 与 0.155, 更接近于交替共聚, 均优于 CHS-PCE 的竞聚率 0.307 与 0.294。

关键词: 微波合成; 竞聚率; 聚羧酸超塑化剂; 分散性能

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2018)08-1103-08
网络出版时间: 2018-05-24



Free Radical Polymerization Reactivity Ratio of Polycarboxylate Superplasticizer by Microwave Synthesis

WANG Fang¹, WANG Dongmin¹, ZHANG Liran², WANG Qibao¹, YU Jie¹, ZHANG Chuanchuan¹

(1. China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China;

2. Department of Civil Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The microwave synthesized polycarboxylate superplasticizer (MAS-PC) was prepared by a microwave synthesis method using acrylic acid (AA) and methylene polyoxyethylene ether (TPEG) as main raw materials. The essential difference between the polycarboxylate superplasticizer structures in microwave and conventional heating systems was analyzed by calculating a reactivity ratio between the two systems. The composition of the copolymer was determined by a chemical titration method. The reactivity ratio of monomer was obtained by the Yezreielv Brokhina Roskin (YBR) and the Kelen Tudos (K-T) methods. The polycarboxylate superplasticizer (CHS-PC) synthesized *via* water bath heating and the MAS-PC were analyzed by means of infrared spectra, molecular mass, molecular mass distribution, and anion charge density, respectively. The results show that the mass average molecular mass (*i.e.*, 93 100 g/mol) of MAS-PC is greater than that of CHS-PC (*i.e.*, 78 270 g/mol). The conversion of MAS-PC is greater. The MAS-PC has a better dispersion performance rather than the CHS-PC for flocculated cement structure. By YBR and K-T, the reactivity rates of MAS-PCE were 0.170 and 0.155, which were superior to CHS-PCE (*i.e.*, 0.307 and 0.294). The synthesis of MAS-PCE is close to alternating copolymerization.

Keywords: microwave synthesis; reactivity ratio; polycarboxylate superplasticizer; dispersion performance

聚羧酸减水剂(PCE)因其分散性高、保坍性好、掺量低等优点, 成为新一代的绿色高性能减水剂。其最大的特点是分子结构的可设计性强, 高性能化空间大。聚羧酸减水剂主要通过聚氧乙烯(PEO)长侧链的空间位阻和静电斥力的作用对水泥颗粒起分散

作用^[1], 成为现代混凝土技术领域中的重要组成部分。然而, 由于自由基聚合 PCE 的传统水浴加热法存在合成产物不均一、反应时间长、能耗大等弊端, 而微波辅助合成(MAS)技术是一种快速选择性内加热、高效节能、可替代传统加热的一种合成方法^[2-5]。

收稿日期: 2017-09-11。 修订日期: 2018-03-20。

基金项目: 国家自然科学基金(51572293)资助。

第一作者: 王 芳(1991—), 女, 博士研究生。

通信作者: 王栋民(1965—), 男, 博士, 教授;

张力冉(1986—), 女, 博士。

Received date: 2017-09-11. Revised date: 2018-03-20.

First author: WANG Fang (1991-), female, Doctoral candidate.

E-mail: wangfang2599721@163.com

Correspondent author: WANG Dongmin (1965-), male, Ph.D., Professor;

ZHANG Liran (1986-), female, Ph.D.

E-mail: wangdongmin@cumtb.edu.cn; zlr0386@163.com

在过去的几十年，微波化学已经在有机与高分子合成化学领域得到了广泛关注。微波在分子合成领域已有大量文献报道^[6-9]，利用微波手段实现的高分子聚合反应，与传统的加热方法相比，微波反应速度可以快几十倍甚至上千倍，且具有操作简便、产率高及产品易纯化等特点。因此 MAS 技术辅助合成 PCE 极大地推动合成“绿色低碳”新型 PCE 进程^[10]。

这是由于自由基聚合本身对纯度并不敏感，单体之间的化学结构导致的聚合活性差异会造成共聚物组成与原料单体组成的不一致^[11]。共聚结构不仅依赖于构建单体单元，还取决于这些单体在分子链上的分布，并且该聚合物的分子序列对其性能影响显著^[12-13]。单体的相对活性决定了反应体系中聚合物的结构，并且不同的反应体系中各单体的相对活性差异较大^[14]。而微波技术 MAS 的非热效应可以增加分子碰撞几率与反应活性位点的数目，弥补传统加热合成产物均一性差的不足，故将 MAS 用于 PCE 的合成成为可预期的必然选择。

作为共聚反应中最为关键的参数，竞聚率表示为在共聚反应中不同单体的相对活性。这是由于竞聚率不仅提供了最终聚合物的组成与转化率，也对聚合速率与共聚物单体分布的测定是必不可少的^[15]。因此，竞聚率有助于合成聚合物的物理和化学性质的调控。在目前的工作中，我们深入研究了在微波与常温两种不同体系中的 TPEG-AA 的共聚活性差

异。对于众多共聚单体，竞聚率计算方法有了很大程度上的改进^[16]。Fineman Ross(F-R)法是学者 Fineman 和 Ross 于 1950 年，利用微分法发展的一种简单的计算方法。但是，该法中方程缺乏对称性，两种单体经过倒置后，计算所得的竞聚率与原竞聚率值相差甚远，计算结果并不十分准确。Kelen Tudos(K-T)法是在 F-R 法的基础上发展起来的，为了克服 F-R 法的缺点，使得当把单体 1 和单体 2 倒置设定后，计算所得竞聚率与原计算值差距甚小。在 1969 年梅奥-刘易斯通过一系列数学处理，提出了 Yezreielv Brokhina Roskin(YBR)，进而弥补了 F-R 法缺乏对称性的不足。

目前尚无对微波体系下 TPEG-AA 竞聚率的研究报道。采用化学滴定法测定共聚物组成通过 YBR 法、K-T 法求得两种体系下的单体竞聚率值。阐明微波与传统加热体系下合成 PCE 结构的本质差异，进而揭示微波的非热效应。同时，对影响共聚物 TPEG-AA 序列结构的体系的研究，可以提高 TPEG-AA 结构的可控性，可为改善聚羧酸超塑化剂 PCE 与混凝土的相互作用提供良好基础。

1 实验

1.1 原材料

采用 P·I 42.5 普通硅酸盐水泥，其性能满足国标 GB 8076 基准水泥的要求。其主要化学及矿物组成见表 1。

表 1 水泥的化学与矿物组成

Table 1 The chemical and mineral composition of cement

Chemical composition w/%										Mineral composition w/%				
SO ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	f-CaO	Cl ⁻	LOI	Total	C ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF	C ₃ A
2.83	21.58	3.46	4.03	61.49	2.60	0.62	0.84	0.007	1.98	99.44	56.00	21.14	11.05	6.45

w is mass fraction.

1.2 MAS-PC, CHS-PC 制备

使用的单体丙烯酸(AA)为分析纯。工业级甲基烯丙基聚氧乙烯醚(TPEG)，为辽宁奥克化学股份有限公司所提供(分子量 2 400，聚合度 $n=53$ ，纯度 >90%)。引发剂双氧水(H₂O₂)，链转移剂 3-巯基乙酸，还原剂 Vc 均为分析纯。

1.3 MAS-PC, CHS-PC 制备

以丙烯酸(AA)、甲基烯丙基聚氧乙烯醚(TPEG)为单体，采用水溶液自由基聚合制备 MAS-PC、CHS-PC。MAS-PC、CHS-PC 聚合物分子设计中的单体摩尔比如表 2(W-1,2,3.....代表微波合成；C-1,2,3.....代表常规合成)；合成温度均为 50 °C，

微波合成功率 600 W。AA、TPEG 如图 1a、图 1b；微波法合成聚羧酸超塑化剂的方程式如图 1c。

表 2 MAS-PC/CHS-PC 聚合物中分子中的合成配比
Table 2 Synthesis ratio in synthesis of MAS-PC/CHS-PC polymers

No	$n(\text{AA}):n(\text{TPEG})$	$m(3\text{-MPA})/\text{g}$	$m(\text{H}_2\text{O}_2)/\text{g}$	$m(\text{Vc})/\text{g}$
W-1/C-1	4:1	0.149 7	0.708 3	0.118
W-2/C-2	3:1	0.119 8	0.566 7	0.094
W-3/C-3	2:1	0.089 8	0.425 0	0.071
W-4/C-4	1:1	0.059 9	0.283 3	0.047
W-5/C-5	1:2	0.044 9	0.212 5	0.035
W-6/C-6	1:3	0.037 4	0.177 1	0.030
W-7/C-7	1:4	0.033 7	0.159 3	0.027

n is in mole; m is mass.

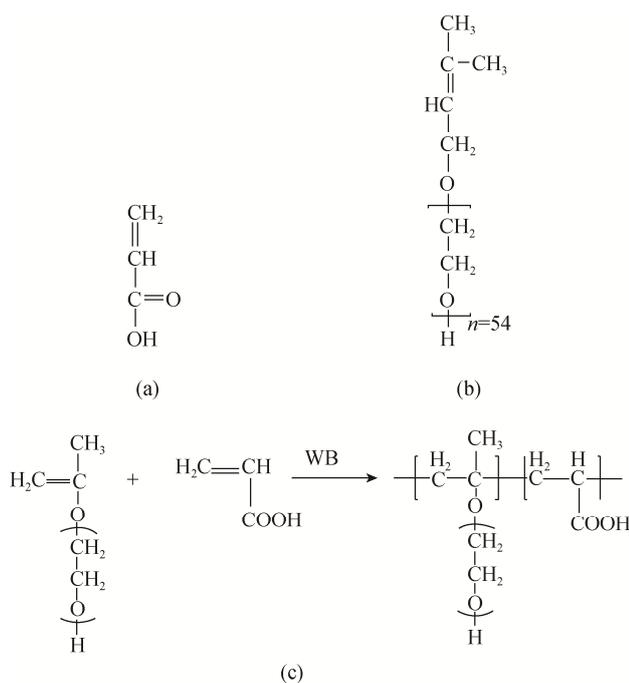


图 1 (a) AA (b)TPEG 的化学结构与(c) 微波法合成聚羧酸超塑化剂的方程式

Fig. 1 Chemical structure of each monomer (a) AA (b) TPEG and (c) chemical reaction equation of polycarboxylate superplasticizer synthesized by microwave

1.4 方法

1.4.1 聚合物表征

(1) 合成聚合物的透析

合成的聚合物中常含有低聚物组分与未反应的单体。实验使用截留分子量为 7 000 的半透膜(北京瑞达恒辉科技有限公司)可透析排除分子量小于 7 000 的分子。首先将合成聚合物稀释成 10% (质量分数), 取 100 mL 置于长度为 300 mm, 直径为 25 mm 的透析袋中。将装有聚合物的透析袋置于去离子水的容器中, 每 3 h 更换 1 次去离子水, 采用电导仪(FE30, Mettler Toledo, 瑞士)实时监测透析液中的电导率, 直至降到 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 完成透析。

(2) 红外光谱分析

将少量聚合物的提纯物烘干后与 KBr 研磨混合均匀, 然后置于磨具中压成薄片, 在红外光谱仪中进行扫描, 红外光谱数为 400~4 000 cm^{-1} 。

(3) 聚合物分子量及分布测定

通过多角激光散射装置(DAWN HELEOS II, Wyatt Technology, USA)和折射率装置(Optilabr EX, Wyatt Technology, USA)尺寸排阻色谱法测得 PC、PCHEA、PCHPA 的分子量及其分布。洗脱液为 0.1 mol/L NaNO_3 水溶液, 流速为 0.5 mL/min, 25 $^\circ\text{C}$ 。

(4) 电荷密度测试

采用粒子电荷检测器 PCD 03 pH (Mütek Analytic, Herrsching, Germany)测定提纯后的 PCE 聚合物的阴离子电荷密度^[17]。该方法通过测量吸附在一个移动表面的带电聚合物分子产生的电流, 用具有相反电荷的聚电解质溶液滴定中和待测电荷, 来得到待测聚合物的电荷含量。通过测量 MAS-PC 与 CHS-PC 的电荷密度的变化, 初步判断两种体系下合成的共聚物 PCE 中 $n(\text{AA}):n(\text{TPEG})$ 的比值。

1.4.2 分散性能 水泥净浆分散性能测试参照 GB8077 《混凝土外加剂匀质性质试验方法》。表征减水剂对水泥净浆的分散效果。水灰比为 0.29。比较了不同掺量, 两种体系下合成的 PCE 对水泥净浆的分散性能。

1.4.3 竞聚率的测试和计算方法 竞聚率是指单体均聚和共聚链增长反应速率之比, 揭示了与同一种链自由基反应时两种单体的活性之比。 $r_1=k_{11}/k_{12}$, $r_2=k_{22}/k_{21}$, 当 $r_1 \cdot r_2=1$ 时, 可进行理想共聚, 当 $r_1<1$, $r_2<1$ 时, 可进行有恒比点的共聚, 当 $r_1=0$, $r_2=0$ 时, 可进行交替共聚。单体竞聚率可以用来判断共聚行为, 是由于其对共聚物组成与分布有着至关重要的影响。共聚物的反应时间要控制在 1 min 内(传统水浴加热反应时间控制在 5 min 内), 保证转化率低于 10%, 终止聚合反应。将待测样品取出置于烧杯中冷却, 待用。

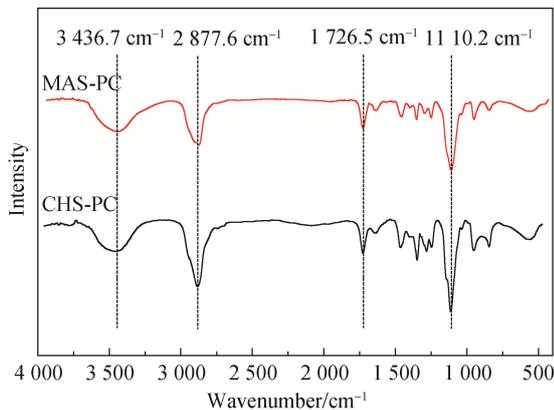
低转化率(<10%)的条件下, 准确称取用 2 种体系下制备的不同配比的共聚物于烧杯中, 并置于真空干燥箱 105 $^\circ\text{C}$ 干燥至质量恒定, 称量。加入过量无水乙醇使混合物沉淀, 真空抽滤机抽滤静置后得到 AA-TPEG/TPEG 固体混合物, 并将其均分为 2 份。实验以氢氧化钠作为标准溶液来滴定其中 1 份平行共聚物产物。通过滴定终点对应的氢氧化钠用量计算共聚物中单体 AA 的含量(摩尔分数)。采用碘量法, 以硫代硫酸钠标准溶液滴定混合物溶液。通过滴定终点对应的硫代硫酸钠与溴标液的用量求得另一平行共聚物中单体 TPEG 的含量。通过酸碱滴定法, 测定不同酸醚比条件下的共聚物组成, 准确得到 1 组聚合物产物单体组成-投料单体组成 F_1-f_1 数据。利用共聚物组成通过 YBR 法于 K-T 法求得两种体系下的单体竞聚率值。

2 结果与讨论

2.1 MAS-PC 和 CHS-PC 的表征

2.1.1 红外光谱 经纯化的 MAS-PC 和 CHS-PC

的红外光谱特征峰，如图 2 所示。1 110.2 cm^{-1} 附近的吸收峰为 C—O—C 的不对称峰，来自单体 TPEG；1 726.5 cm^{-1} 附近的吸收峰为羧酸 C—O 对应的收缩震动峰，来自单体 AA；2 877.6 cm^{-1} 附近的尖峰与 3 436.7 cm^{-1} 附近较宽的吸收峰分别对应 O—H 与 C—H 的伸缩震动峰；二者在大于 3 500.0 cm^{-1} 的分子量范围内各单体的特征峰均在红外光谱中出现，表明聚合成功。



MAS-PC, CHS-PC are superplasticizers synthesized by microwave and water bath heating, respectively.

图 2 MAS-PC 和 CHS-PC 的 FTIR 光谱

Fig. 2 FTIR spectra of MAS-PC and CHS-PC

2.1.2 分子量及其分布 减水剂的性能在很大程度上受其分子量及分子量分布的影响，MAS-PC、CHS-PC 的分子量(质均分子量 M_w 、数均分子量 M_n)及多分散指数(I)测试结果如表 3 所示。MAS-PC、CHS-PC 聚合物 M_n 与 I 的范围分别为 81 380 和 78 270, 1.144 和 1.341。与 CHS-PC 聚合物转化率^[18] (69.6%)相比，MAS-PC 的转化率为 71.6%，聚合物体系残余的反应物或低分子量产物少。说明聚合物体系残余的反应物或低分子量产物少，从而说明微波加热提高了聚合反应的转化率/聚合速率，表现出微波热效应的突出优势，较好地控制了反应进程。

表 4 MAS-PC 和 CHS-PC 共聚物的化学组成
Table 4 Monomer composition of MAS-PC and CHS-PC

Sample No.	$f_i/\%$	$F_1/\%$	x	y	Sample No.	$f_i/\%$	$F_1/\%$	x	y
M-1	0.80	0.64	4.00	3.96	C-1	0.80	0.77	4.00	3.41
M-2	0.75	0.59	3.00	2.56	C-2	0.75	0.69	3.00	2.25
M-3	0.67	0.53	2.00	2.07	C-3	0.67	0.59	2.00	1.44
M-4	0.50	0.37	1.00	0.95	C-4	0.50	0.53	1.00	0.95
M-5	0.33	0.32	0.50	0.66	C-5	0.33	0.42	0.50	0.59
M-6	0.25	0.28	0.33	0.39	C-6	0.25	0.30	0.33	0.38
M-7	0.20	0.24	0.25	0.27	C-7	0.20	0.27	0.25	0.26

Conversion rate is less than 10%; f_i is mole fraction of AA in monomer mixture; F_1 is mole fraction of AA in polymers; x is mole ratio of AA to TPEG in raw materials; y is mole ratio of AA to TPEG in polymers.

2.1.3 电荷密度 上述聚合物的阴离子电荷密度由 COO^- 数量决定的。在 $\text{pH}=11$ 的高碱水泥浆体中，羧基可以完全去质子化^[19]。MAS-PC 的阴离子电荷密度(3 025 $\mu\text{eq/g}$)大于 CHS-PC 的阴离子电荷密度(2 525 $\mu\text{eq/g}$)。进一步验证了 MAS-PC 的转化率高于 CHS-PC 的。

2.2 微波合成 MAS-PC 与常规 CHS-PC 竞聚率

单体本身独特的化学结构会导致其聚合活性存在差异性。因此，一般来说，最终共聚物产物的组成与单体投料组成并不一致。竞聚率可以用来表示这种差异性，其数值可以通过同一种链自由基中均聚与共聚增长速率常数之比来计算。同时，该比值也反映两种单体与同一种链自由基反应时的相对活性。当转化率大于 10%时，聚合反应会出现自加速效应。因此，在转化率控制为 10%以内的条件下，改变单体 TPEG 与 AA 的投料配比进行一系列聚合反应，采用酸碱滴定法测定所得到的聚合物中 AA 单元的含量，采用碘量法确定共聚物 TPEG2400 的含量。采用酸碱滴定法，测定了不同投料比条件下共聚物的组成，准确得到聚合物组成-单体组成 F_1-f 数据。通过 YBR 法、K-T 法代替 F-R 法求得两种体系下的单体竞聚率值。单体 AA 在单体混合物中的摩尔分数为 f_1 ；某一瞬间共聚物中 AA 单元的摩尔分数为 F_1 ；AA 单元与 TPEG 单元在原料中的摩尔浓度的比值为 x ；共聚物中 AA 单元的含量与 TPEG 单元的摩尔浓度的比值为 y ，结果如表 4 所示。

表 3 MAS-PC 和 CHS-PC 的分子量及其分布
Table 3 Molecular mass and polydispersity index I of MAS-PC and CHS-PC superplasticizer

Superplasticizer	$M_w/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$M_n/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	I	Mass fraction/%
MAS-PC	93 100	81 380	1.144	71.7
CHS-PC	78 270	58 350	1.341	69.6

从 Mayo-Lewis 共聚方程式出发，具体处理过程如下：

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] [M_1] + r_2 [M_2]} \quad (1)$$

式中： $[M_1]$ 为原料中单体 AA 的摩尔浓度； $[M_2]$ 为原料中单体 TPEG 的摩尔浓度； $d[M_1]$ 为单体 AA 的瞬时摩尔浓度； $d[M_2]$ 为单体 TPEG 的瞬时摩尔浓度。

$$\text{若令 } x = \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad y = \frac{d[M_1]}{d[M_2]}$$

$$\left(\frac{x}{\sqrt{y}}\right)r_1 - \left(\frac{\sqrt{y}}{x}\right)r_2 + \left(\frac{1}{\sqrt{y}} - \sqrt{y}\right) = 0 \quad (2)$$

对式(2)按最小二乘法处理，可改写为：

$$r_1 = \frac{A_2 c_1 + n c_2}{A_1 A_2 - n^2} \quad r_2 = \frac{A_1 c_2 + n c_1}{A_1 A_2 - n^2} \quad (3)$$

$$\text{式中：} A_1 = \sum_1^n \left(\frac{x_i^2}{y_i}\right) \quad A_2 = \sum_1^n \left(\frac{y_i}{x_i^2}\right) \quad C_1 = \sum_1^n x_i \left(1 - \frac{1}{y_i}\right)$$

$$C_2 = \sum_1^n \frac{y_i}{x_i} \left(\frac{1}{y_i} - 1\right)$$

利用 YBR 法，计算得到微波法合成中的 AA 单体与 TPEG 单体竞聚率分别为： $r_1=0.244$ ， $r_2=0.698$ ；常规水浴法合成共聚反应的 AA 单体与 TPEG 单体竞聚率分别为： $r_1=0.591$ ， $r_2=0.519$ 。常温水浴与微波合成下的两种单体在共聚反应和均聚反应时的相对活性均不同，共聚比均聚表现出更高的反应活性。并且微波对单体 AA 的共聚活性提高明显。

由 F 和 f 数据，可得到 MAS-PC 与 CHS-PC 共聚物组成曲线，见图 3。对角线代表 $r_1=r_2=1$ ，是一种极端情况，表明两链自由基均聚和共聚增长几率完全相等。当改变原料投料比，共聚物生成物与初始投料单体组成仍保持一致，则称为理想恒比共聚，即对角线代表恒比共聚线。以 AA 为参考标准，共聚物生成物的组成曲线呈反“S”时与对角线的交点定义为恒比点。通过下式计算恒比点：

$$(F_1)_p = (f_1)_p = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2} \quad (4)$$

在 $r_1=0.244 < r_2=0.698$ 时，计算微波合成共聚物的恒比点 $(F_1)_p=0.285 < 0.5$ ，说明 MAS-PC 共聚物组成曲线不对称。当 $r_1 < 1$ ， $r_2 < 1$ 时，在反应过程中 $F_1 > f_1$ 时，与单体 TPEG 相比，单体 AA 的相对活性较高，因此消耗更快。随聚合反应的进行，沿 f_1 坐标向右移动，相应共聚物组成向右移动；单体 TPEG 和 AA 的消耗量接近，此时生成产物为均一的交替共聚物。当进行到 $f_1 > 0.3$ 时，相对活性较高的单体 AA 先消耗完，剩下的相对活性较低的单体 TPEG 进行自聚反应。为生成的交替聚合物趋，有必要在聚合反应后期二次加入单体 AA。由图 3b 可以看出，常规水浴法合成共聚物组成曲线也属于有恒比点共聚，由式(4)计算恒比点为 $(F_1)_p=0.540 > 0.5$ 。与传统方法合成共聚物相比，微波聚合反应过程中的恒比点大于常规法合成的恒比点。从 $r_1=0.591 > r_2=0.519$ 可以看出，两种单体的共聚能力均大于其均聚能力，共聚物产物中单体组成与原料单体投料组成不一致。由图 4 可以看出，共聚物组成曲线与实际实验点重合度较好，说明计算所得竞聚率较为准确。

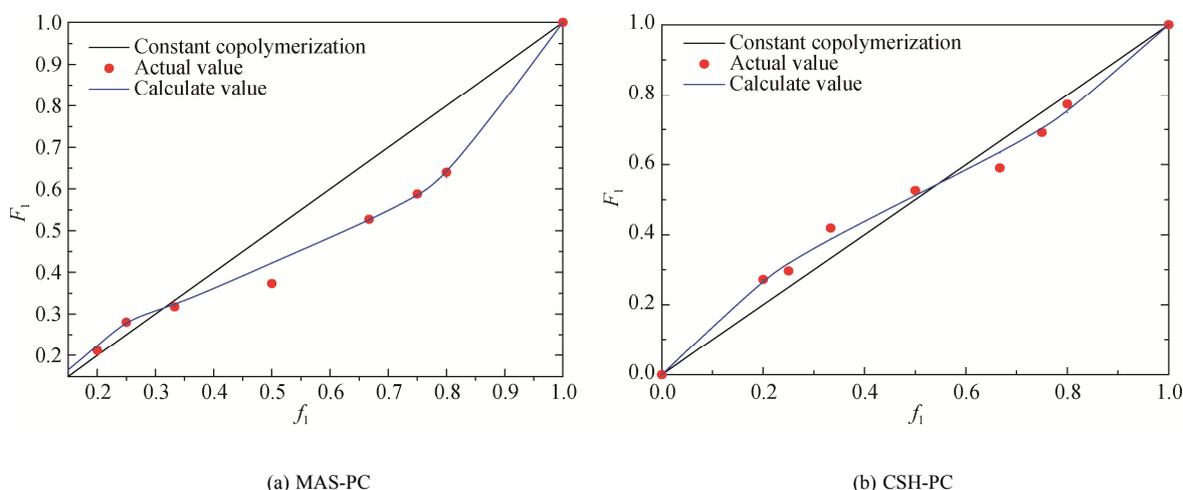


图 3 MAS-PC 与 CSH-PC 共聚物组成曲线(YBR 法)
Fig. 3 Composition curves of MAS-PC and CSH-PC copolymers (YBR method)

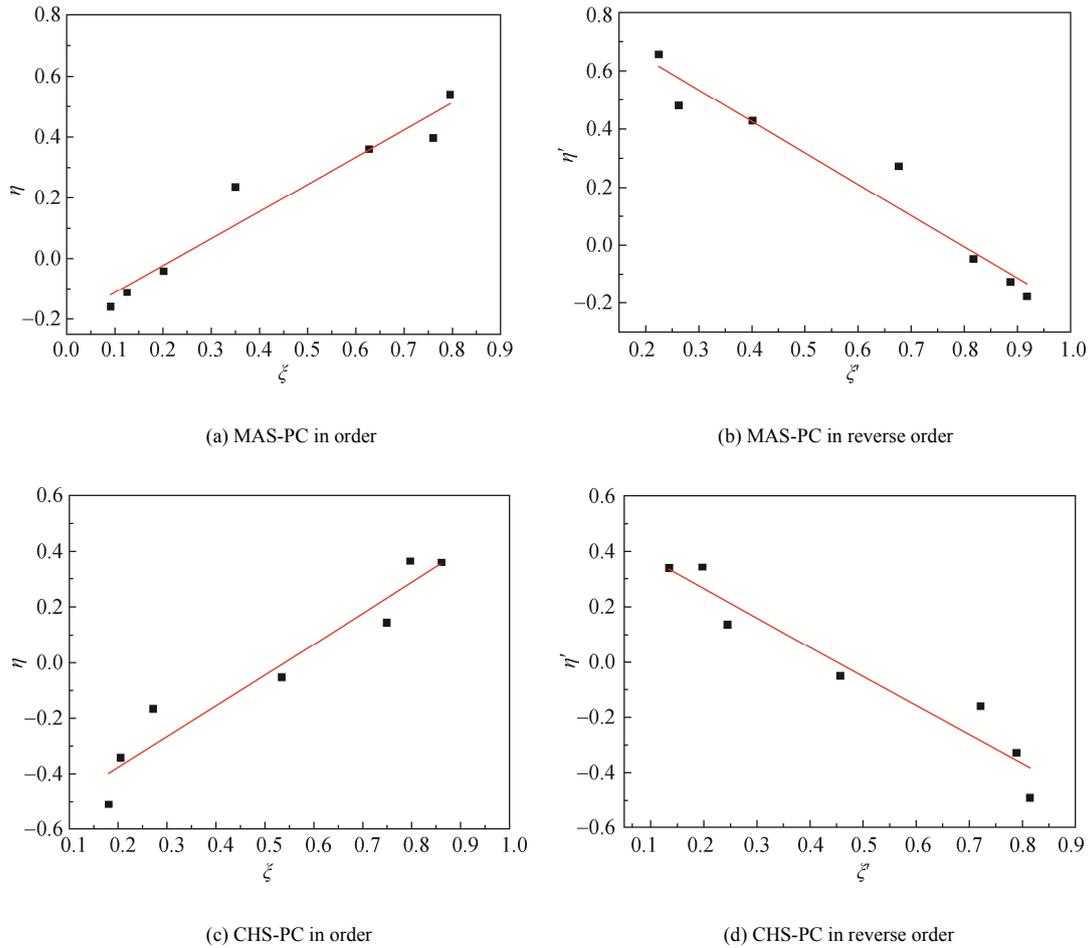


图4 K-T法测定共聚反应竞聚率
Fig. 4 Determination of reactivity ratio of copolymerization

在 Fineman-Ross 方程基础上, 利用 K-T 法计算竞聚率的方法。

$$\eta = r_2 + \frac{r_1}{a}\zeta - \frac{r_1}{a} \quad (5)$$

式中: $\eta = \frac{G}{a+F}$ $\zeta = \frac{F}{a+F}$ $G = \frac{x(1-y)}{y}$ $F = \frac{x^2}{y}$

$$a = \sqrt{F_{\min} \cdot F_{\max}}$$

当 $x' = \frac{1}{x}$, $y' = \frac{1}{y}$ 时, 式(5)变成

$$\eta' = \frac{r_2'}{a} - \left(r_1' + \frac{r_2'}{a} \right) \zeta' \quad (6)$$

其中: $\eta' = \frac{G'}{a'+F'}$ $\zeta' = \frac{F'}{a'+F'}$ $G' = \frac{x'(1-y')}{y'}$

$$F' = \frac{x'^2}{y'} \quad a' = \sqrt{F'_{\min} \cdot F'_{\max}}$$

根据式(5)和式(6), 分别对正序法 $\eta-\zeta$, 倒序法 $\eta'-\zeta'$ 作图, 求得共聚单体的竞聚率。

通过 YBR 法和 K-T 法计算竞聚率, 结果如表 5 所示。采用化学滴定法, 利用 YBR 法和 K-T 法进行自由基聚合竞聚率的计算, 且两种方法下的正序 r_1 、 r_2 值与倒序 r_1 、 r_2 值分别接近, 计算结果均较为准确。算得 MAS-PC 的 YBR 法和 K-T 法的 $r_1 \cdot r_2$ 分别为 0.170, 0.155; CHS-PC 的 YBR 法和 K-T 法的 $r_1 \cdot r_2$ 分别为 0.307、0.294。微波合成超塑化剂的 $r_1 \cdot r_2 = 0.170(0.155)$ 均小于常规水浴加热 $r_1 \cdot r_2 = 0.307(0.294)$ 更接近于 0, 即更接近于交替共聚。

作为共聚反应中最重要的参数, 竞聚率揭示了不同分子结构的单体在聚合反应过程中的相对活性。根据 YBR 与 F-T 法, 计算求得两种单体 TPEG 与 AA 的竞聚率。可以发现, 微波与常规共聚反应中, 丙烯酸 AA 的自聚能力均大于其与单体 TPEG 的共聚能力。因此, 可以利用竞聚率来实现合成聚

合物的物理和化学性质的调控。反应活性较高的单体 AA 在聚合反应初期消耗较快, 进入聚合物 TPEG-AA 的 AA 单元较多, 而活性低的单体 TPEG 占共聚物的比例相对较少。因此, 通过在聚合反应

选择对 AA 的二次加入的方式, 即在反应后期对活性较高的单体 AA 进行补加, 可以提高满足性能要求的交替型共聚产物的转化率。同时降低 TPEG 的残留率, 提高共聚物对水泥浆体的分散性能。

表 5 MAS-PC 与 CHS-PC 竞聚率结果
Table 5 Comparison of the reactivity ratio between MAS-PC and CHS-PC

Sample	Reactivity ratio			Positive sequence			Reverse order		
	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
MAS-PC	0.244	0.698	0.170	0.223	0.692	0.155	0.221	0.689	0.153
CHS-PC	0.591	0.519	0.307	0.578	0.509	0.294	0.578	0.509	0.294

2.3 MAS-PC 与 CHS-PC 对浆体的分散性能的影响

超塑化剂的吸附性能决定了水泥浆体的初始分散性能。超塑化剂中锚固基团 COO^- 吸附在水泥颗粒表面, 水泥颗粒之间通过空间位阻作用实现分散。因此, 初始分散性能与分子中的锚固官能团 COO^- 的数量密不可分。不同掺量下 MAS-PC(W-1、W-2、W-3)与 CHS-PC(C-1、C-2、C-3)的初始分散性能如图 5 所示。从图 5 可以看出, 随酸醚比的增大, 常规合成与微波合成超塑化剂的初始分散性能越优异, 验证了 COO^- 的数量决定了水泥浆体的初始分散性能。而且, 在同一酸醚比与同一掺量下, MAS-PC 的初始分散性能始终优于 CHS-PC 的。这进一步验证了微波合成超塑化剂更接近于交替共聚, 转化率更高。

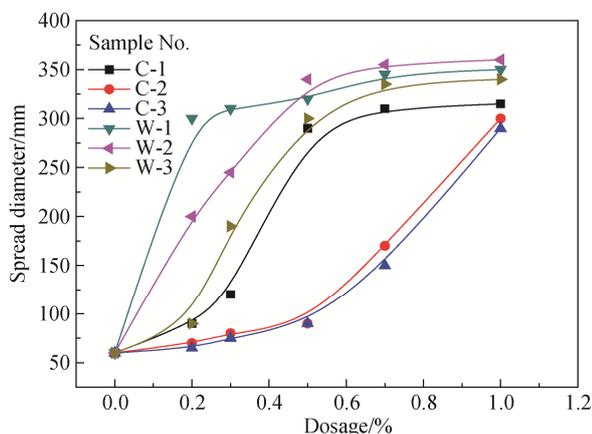


图 5 不同掺量 MAS-PC 与 CHS-PC 对水泥浆体的初始分散性的影响

Fig. 5 Initial fluidity of cement pastes containing different MAS-PC and CHS-PC samples

3 结论

1) 为阐述微波合成超塑化剂 MAS-PC 与常规合成超塑化剂 CHS-PC 的不同, 分别对 MAS-PC 与 CHS-PC 进行表征和分散性能测试。与 CHS-PC

的分子量(58 350 g/mol)相比, MAS-PC 的分子量(81 380 g/mol)较大, 且分子量分布较窄, 转化率更高; 微波法合成超塑化剂的电荷密度大于传统水浴加热合成 PC, 进一步验证了 MAS-PC 的转化率更大。通过比较聚羧酸超塑化剂对初始流动度的影响, MAS-PC 具有优异的分散性能, 对水泥浆体絮凝结构的分散效果优于 CHS-PC。

2) 为解释微波与传统加热体系下合成 PCE 结构的本质差异在于共聚物 TPEG-AA 序列结构的不同。通过分析 YBR 法, K-T 法两种方法计算的竞聚率, MAS-PC 的 YBR 法和 K-T 法的 $r_1 \cdot r_2$ 分别为 0.170, 0.155; CHS-PC 的 YBR 法和 K-T 法的 $r_1 \cdot r_2$ 分别为 0.307、0.294。微波合成超塑化剂的 $r_1 \cdot r_2 = 0.170(0.155)$ 均小于常规水浴加热 $r_1 \cdot r_2 = 0.307(0.294)$ 更接近于 0, 即更接近于交替共聚。

3) 通过两种体系下竞聚率的计算, 明确了聚合物中单体的序列分布与性能之间的联系。反应活性相对较高的单体 AA 在聚合反应初期消耗较快, 进入聚合物 TPEG-AA 的 AA 单元较多, 而活性低的单体 TPEG 占共聚物的比例相对较少。因此, 通过在聚合前期对 AA 的部分引入, 在聚合反应后期对剩余活性较高的单体 AA 进行二次补加, 可以提高满足性能要求的交替型共聚产物的转化率。同时降低 TPEG 的残留率, 提高共聚物对水泥浆体的分散性能。

参考文献:

- [1] SAKAI E, KASUGA T, SUGIYAMA T, et al. Influence of superplasticizers on the hydration of cement and the pore structure of hardened cement[J]. Cem Concr Res, 2006, 36(11): 2049–2053.
- [2] 金钦汉. 微波化学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
JIN Qinhan., Microwave Chemistry (in Chinese). Beijing: Science Press, 2001.
- [3] TIERNEY J P, LIDSTRÖM P. Microwave Assisted Organic Synthesis[M]. UK: Blackwell Publishing Ltd, 2009.

- [4] NADENDLA R R, SREENIVASA B P, NARENDRA A, et al. Microwave assisted organic synthesis[J]. Chem Inform, 2004, 35(35): 44–74.
- [5] KAPPE C O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis[J]. Angew Chem, 2004, 43(46): 6250–84.
- [6] MADRAS G, KARMORE V. Evolution to similarity solutions for polymerization and depolymerization with microwave radiation[J]. Polym Int, 2001, 50(12): 1324–1330.
- [7] 王志, 沈家瑞. 微波技术在高分子材料加工中的应用[J]. 高分子通报, 1997(2): 113–117.
WANG Zhi, SHEN Jiarui. Bull Polym (in Chinese), 1997, (2): 113–117.
- [8] MALLAKPOUR S, RAFIEE Z. Application of microwave-assisted reactions in step-growth polymerization: A Review[J]. Iran Poly J, 2008, 17(12): 907–935.
- [9] ZHANG C, LIAO L, GONG S S. Recent developments in microwave-assisted polymerization with a focus on ring-opening polymerization[J]. Green Chem, 2007, 9(4): 303–314.
- [10] 张力冉. 微波合成聚羧酸超塑化剂性能/热—非热效应研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2015.
ZHANG Liran. Study on the performance /thermal-athermal effect of microwave synthesis of polycarboxylic ether superplasticizer[D]. Beijing: China University of Mining and Technology (Beijing), 2015
- [11] FARAGUNA F, SIUC V, VIDOVIĆ E, et al. Reactivity ratios and properties of copolymers of 2-ethoxyethyl methacrylate with dodecyl methacrylate or styrene[J]. J Polym Res, 2015, 22(12): 1–11.
- [12] SILVA M A D, GALLAND G B. Synthesis and characterization of ethylene-propylene-1-pentene terpolymers[J]. Polym Sci Part A: Polym Chem, 2008, 46(3): 947–957.
- [13] PASICH M, HENZEL N, MATLENGIEWICZ M. Sequence Distribution of Poly(methyl acrylate) by Incremental Calculation[J]. Int J Polym An Charact, 2013, 18(2): 105–118.
- [14] SIOLEK M, MATLENGIEWICZ M. Reactivity ratios of butyl acrylates in radical copolymerization with methacrylates[J]. Int J Polym Anal Charact, 2014, 19(3): 222–233.
- [15] BOAKYE G, STUCK R, GEREMIA K, et al. Functionalized poly(ether ether ketone) analogs via reactivity ratio controlled polycondensation[J]. Polymer, 2015, 72(9): 264–270.
- [16] 李慧慧, 李传宝, 韩娜, 等. 溶液聚合体系中丙烯酸和 N-乙烯基咪唑单体竞聚率的测定[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(1): 37–40.
LI Huihui, LI Chuanbao, HAN Na. Polym Mater Sci Eng (in Chinese), 2015, 31(1): 37–40.
- [17] 刘晓, 王子明, 朱洁, 等. 新型酰胺结构聚羧酸高性能减水剂的制备与表征[J]. 硅酸盐学报, 2013(8): 1079–1086.
LIU Xiao, WANG Ziming, ZHU Jie. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(8): 1079–1086.
- [18] LEI L, PLANK J. Synthesis and Properties of a Vinyl Ether-Based Polycarboxylate Superplasticizer for Concrete Possessing Clay Tolerance[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(3): 1048–1055.
- [19] PLANK J, SACHSENHAUSER B. Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution[J]. Cem Concr Res, 2009, 39(1): 1–5.