

文章编号: 1000-5013(2012)04-0420-05

聚羧酸类减水剂活性大单体合成工艺

张德亮, 王维德, 赵鹏, 闫瑞晶

(华侨大学 化工学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 以聚乙二醇单甲醚-1200(MPEG 1200)与甲基丙烯酸(MAA)为原料,通过直接酯化反应制得聚羧酸类减水剂活性大单体聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯(MPEGMA 1200).通过正交实验,评价酸醇摩尔比、反应温度、催化剂质量分数(以聚乙二醇单甲醚质量计)、携水剂质量分数(以反应总质量计)、阻聚剂质量分数(以甲基丙烯酸质量计)、酯化时间对酯化率和双键摩尔分数的影响,确定合成 MPEGMA 1200 的最佳工艺条件,即酸醇摩尔比为 2.0:1,阻聚剂质量分数为 2.5%,催化剂质量分数为 4%,携水剂质量分数为 40%,反应温度为 130 ℃,反应时间为 6 h.在此条件下,其酯化率达到 98.9%,双键摩尔分数为 91.1%.

关键词: 聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯;酯化反应;减水剂;酯化率;双键摩尔分数

中图分类号: TU 528.042

文献标志码: A

聚羧酸类减水剂是 20 世纪 80 年代中期由日本率先发明并应用的新型混凝土外加剂,是继木质素磺酸类、萘系之后的第 3 代减水剂.它具有减水率高、保坍性能好、掺量低和绿色环保等性能,是配置高强、自密实、高耐久性等高性能混凝土的首选减水剂^[1-3].聚羧酸系高性能减水剂分子结构为含羧基接枝共聚物的表面活性剂,主链系由含羧基的活性单体聚合而成,侧链系由含功能性官能团的活性单体与主链接枝共聚而成^[4].其中合成具有聚合活性的功能性大单体是制备聚羧酸类高性能减水剂的关键,以聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯(MPEGMA 1200)最为常见^[5].酯化率和双键摩尔分数是合成活性单体的重要指标,目前把两者综合考虑的报道不是很多.实际反应过程中,增大酯化率往往会降低活性单体双键的摩尔分数,因此,在提高酯化率的同时需要保持较高的双键摩尔分数.本文考察酯化率和双键摩尔分数的同时,对两者进行综合评价,确保在最优工艺条件下反应具有较高酯化率和双键摩尔分数.

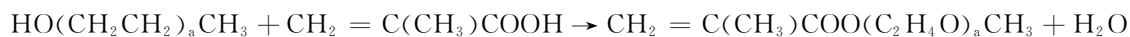
1 材料与方法

1.1 材料

聚乙二醇单甲醚-1200(MPEG 1200)(上海台界化工有限公司);甲基丙烯酸(MAA)、对苯二酚、对甲苯磺酸、无水乙醇、甲醇、溴、二氯甲烷、氯仿(上海国药集团化学试剂有限公司);甲苯(天津文达稀贵试剂化工厂);溴化钠、氢氧化钾(广东汕头西陇化工股份有限公司).

1.2 合成方法

MPEGMA 1200 分子单体的合成反应方程式为



在装有搅拌器、冷凝管、分水器、温度计和蠕动泵导管的 250 mL 四口烧瓶中加入一定量的 MPEG 1200,加热至 100 ℃使其融化,再加入阻聚剂(质量分数为 0.5%~3.0%的对苯二酚),催化剂(质量分数为 2.5%~4.0%的对甲苯磺酸),携水剂(质量分数为 20%~50%的甲苯),搅拌 5 min 使其混合均匀,加热至 130 ℃.然后,向四口烧瓶中逐滴加入甲基丙烯酸,用蠕动泵控制流速,滴加时间控制在 1 h 左右.滴加完毕后,保温反应至一定时间,减压蒸馏除去甲苯和剩余的甲基丙烯酸,即可以得到甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(MPEGMA 1200)大分子单体的粗产品.

收稿日期: 2011-11-21

通信作者: 王维德(1958-),男,教授,主要从事精细化工的研究. E-mail: wangwd@hqu.edu.cn.

将制得的产物溶解于二氯甲烷中,用 5% 的 NaOH 溶液洗涤、分液,重复 5~6 次,洗至水层为无色,以除去过量的甲基丙烯酸、对甲苯磺酸和对苯二酚;再用饱和 NaCl 溶液洗涤、分液,重复 3~5 次,以除去未反应的聚乙二醇单甲醚,蒸馏除去溶剂,得到较为纯净的 MPEGMA 1200 大分子单体^[6].

1.3 酯化率的测定

采用碱滴定法测定出反应体系的酸值,然后根据体系酸值反应前后的变化计算出反应的酯化率.称取 1 g 试样,加入 30 mL 的蒸馏水稀释,滴加 3~4 滴 1% 的酚酞指示剂,用 0.1 mol · L⁻¹ 的氢氧化钾-乙醇标准液滴定至微红,30 s 内不退色为终点.记录消耗的氢氧化钾-乙醇标准液的体积,计算体系的酸值(*K*)和酯化率(γ),即

$$K = \frac{C \cdot V \cdot 56.11}{m}, \quad \gamma = \frac{K_0 m_0 - K_1 m_1}{(N_0 \cdot 56.11)} \times 100\%,$$

上式中:*C* 为氢氧化钾-乙醇标准液的摩尔浓度;*V* 为消耗的氢氧化钾-乙醇标准液的体积;*m* 为所称取试样的质量;*K*₀ 为初始酸值;*K*₁ 为检测时的酸值;*m*₀ 为反应物初始总质量;*m*₁ 为检测时产物的总质量;*N*₀ 为初始聚乙二醇单甲醚物质的摩尔量.

1.4 双键摩尔分数的测定^[7]

采用三溴络合物的溴加成法测定双键摩尔分数.称取适量试样置于 250 mL 的碘量瓶中,加入 10 mL 氯仿使其溶解;然后,用移液管定量加入 20 mL 的三溴络合的甲醇溶液混合均匀,加塞,放置暗处静置反应 2 h.最后加入 2 g 碘化钾,用硫代硫酸钠标准液滴定析出的碘,并计算双键摩尔分数(*x*),即

$$x = \frac{(0.02 \cdot C_1 - 0.5C_2 \cdot V_2) \cdot m_0}{m_1 \cdot x_{tot}} \cdot 100\%.$$

上式中:*C*₁ 为三溴络合的甲醇溶液摩尔浓度;*C*₂ 为硫代硫酸钠标准液的摩尔浓度;*V*₂ 为硫代硫酸钠标准液的体积;*m*₀ 为反应物的初始质量;*m*₁ 为所取试样的质量;*x*_{tot} 为总的双键摩尔分数.

1.5 红外光谱表征

将所得 MPEGMA 1200 经纯化和干燥后,用 FTIR-8400S 型傅里叶红外光谱仪(日本岛津公司),以 KBr 涂膜法进行表征.

2 结果与讨论

2.1 正交实验

影响酯化反应的因素主要有反应时间、反应温度、酸醇摩尔比、催化剂质量分数(以聚乙二醇单甲醚质量计,下同)、携水剂质量分数(以反应总质量计,下同)、阻聚剂质量分数(以甲基丙烯酸质量计,下同)和加料方式等.综合考虑实验室的条件并参考相关文献,以酸醇摩尔比(A)、催化剂质量分数(B)、携水剂质量分数(C)、反应温度(D)和反应时间(E)为因素.在确定反应方式和阻聚剂质量分数(甲基丙烯酸质量的 2.5%)的条件下,考察因素对反应的酯化率(γ)及双键摩尔分数(*x*)的影响,选用 *L*₁₆(4⁵) 正交实验表(表 1)设计正交实验.

表 1 *L*₁₆(4⁵)水平因素表
Tab.1 Table of levels and factors of *L*₁₆(4⁵)

水平	因素				
	A (<i>n</i> (酸) : <i>n</i> (醇))	B (<i>w</i> (催化剂) / %)	C (<i>w</i> (携水剂) / %)	D (<i>θ</i> / °C)	E (<i>t</i> / h)
1	1.5 : 1	2.5	20	120	5
2	2.0 : 1	3.0	30	125	6
3	2.5 : 1	3.5	40	130	7
4	3.0 : 1	4.0	50	135	8

2.2 正交实验结果与分析

酯化反应既要考察反应的酯化程度,也要考虑到酯化反应进行后的双键摩尔分数.综合考察酯化率和双键摩尔分数的综合指数(*I*),其正交实验结果及其分析,如表 2,3 所示.

从表 3 可知:对于反应的酯化率,各因素的影响大小依次:酸醇摩尔比>反应温度>催化剂质量分

数>携水剂质量分数>反应时间;最佳酯化条件为 $A_2B_3C_4D_4E_4$,即酸醇摩尔比为 2.0 : 1,催化剂质量分数为 3.5%,携水剂质量分数为 50%,反应温度为 135 ℃,反应时间为 8 h. 在此最佳工艺条件下,酯化反应的酯化率为 97.8%,双键摩尔分数为 83.1%. 各因素对双键剩余率的影响大小依次:酸醇摩尔比>反应温度>携水剂质量分数>反应时间>催化剂质量分数. 最佳工艺条件为 $A_1B_4C_1D_2E_2$,即酸醇比为 1.5 : 1,催化剂质量分数为 4%,携水剂质量分数为 20%,反应温度为 125 ℃,反应时间为 6 h. 在此最佳工艺条件下,反应的酯化率为 80.6%,双键摩尔分数为 95.6%.

表 2 正交实验结果
Tab. 2 Results of orthogonal test

水平	A ($n(\text{酸}) : n(\text{醇})$)	B ($w(\text{催化剂})/\%$)	C ($w(\text{携水剂})/\%$)	D ($\theta/^\circ\text{C}$)	E (t/h)	$\gamma/\%$	$x/\%$	综合指数
1	1.5 : 1	2.5	20	120	5	58.8	96.0	154.8
2	1.5 : 1	3.0	30	125	6	78.4	94.5	172.9
3	1.5 : 1	3.5	40	130	7	89.8	90.4	180.2
4	1.5 : 1	4.0	50	135	8	93.1	89.8	182.9
5	2.0 : 1	2.5	30	130	8	97.8	82.0	179.8
6	2.0 : 1	3.0	20	135	7	96.3	89.0	185.3
7	2.0 : 1	3.5	50	120	6	93.6	90.3	183.9
8	2.0 : 1	4.0	40	125	5	96.0	93.7	189.7
9	2.5 : 1	2.5	40	135	6	97.3	80.8	178.1
10	2.5 : 1	3.0	50	130	5	98.9	73.6	172.5
11	2.5 : 1	3.5	20	125	8	88.4	81.6	170.0
12	2.5 : 1	4.0	30	120	7	85.1	77.8	162.9
13	3.0 : 1	2.5	50	125	7	84.0	84.9	168.9
14	3.0 : 1	3.0	40	120	8	86.3	80.9	167.2
15	3.0 : 1	3.5	30	135	5	98.8	74.5	173.3
16	3.0 : 1	4.0	20	130	6	96.1	85.3	181.4

表 3 正交实验结果分析
Tab. 3 Result analysis of orthogonal test

水平	A	B	C	D	E
k_1	80.025	84.475	84.900	80.950	88.125
k_2	95.925	89.975	90.025	86.700	91.350
k_3	92.425	92.650	92.350	95.650	88.800
k_4	91.300	92.575	92.400	96.375	91.400
$R_{\text{酯化}}$	15.900	8.175	7.500	15.425	3.275
k'_1	92.675	85.925	87.975	86.250	84.450
k'_2	88.750	84.500	82.200	88.675	87.725
k'_3	78.450	84.200	86.450	82.825	85.525
k'_4	81.400	86.650	84.650	83.525	83.575
$R_{\text{双键}}$	14.225	2.450	5.775	5.850	4.150
k''_1	172.700	170.400	172.875	167.200	172.575
k''_2	184.675	174.475	172.225	175.375	179.075
k''_3	170.875	176.850	178.800	178.475	174.325
k''_4	172.700	179.225	177.050	165.775	174.975
$R_{\text{综合}}$	13.800	8.825	6.575	12.700	6.500

由以上的结果分析可知:分别单独考察酯化率和双键摩尔分数时,所得到的最优工艺条件有较大差异,结果差别也比较大. 单独考察酯化率时得到的最优条件虽然有较高的酯化率,但是有很大的双键损失;单独考察双键摩尔分数时,所得到的酯化率又很低. 即各因素对两者有不同的影响. 较高酸醇摩尔比和反应温度可以破坏化学平衡,促进反应向着酯化的方向进行,从而增大反应的酯化率. 但是增加酸醇摩尔比相当于增加甲基丙烯酸(MAA)的用量,随着 MAA 用量的增加和反应温度的升高,容易导致

MAA 与 MPEGMA 1200 自聚,从而降低了双键的质量分数;提高携水剂的用量可以将酯化反应产生的水带出反应体系,增大反应的酯化率,同时随着甲苯用量的增加,少量 MAA 与 MPEGMA 1200 容易被甲苯带出反应体系,增加双键的损失;延长反应时间有助于提高反应的酯化率,且当反应体系达到平衡状态后酯化率不再发生变化,但随着反应时间的延长,MAA 和 MPEGMA 1200 容易发生自聚或被甲苯带出反应体系,降低了双键的质量分数. 所以,综合评价酯化率和双键摩尔分数显得非常必要.

根据反应的综合指数,最优工艺条件为 $A_2B_4C_3D_3E_2$,即酸醇摩尔比为 2.0 : 1,催化剂质量分数为 4%,携水剂质量分数为 40%,反应温度为 130 ℃,反应时间为 6 h. 在此最优条件下,酯化反应的酯化率为 98.9%,双键摩尔分数为 91.1%. 两者都在一个较高的水平,且综合指数为 190,优于其他实验条件下的结果. 由此可见,上述条件在提高酯化率的同时也提高的双键摩尔分数,弥补了单独考察酯化率或双键摩尔分数的不足,故确定为最优工艺条件.

2.3 阻聚剂质量分数对酯化率及双键摩尔分数的影响

甲基丙烯酸为不饱和羧酸,性质较为活泼,在酯化反应过程中极易自聚,所以要加入适量的阻聚剂,加入的量过小,达不到阻聚的效果;加入的量过多,会影响下一步的聚合反应^[8]. 在最优工艺条件下,研究了阻聚剂质量分数对反应酯化率、双键摩尔分数的影响,结果如图 1 所示.

由图 1 可知:随着阻聚剂加入量的增加,酯化率逐渐增加;当阻聚剂质量分数为 2.0% 时,酯化率达到最大;继续增加阻聚剂的量,酯化率逐渐减少. 究其原因可能是阻聚剂加入的量过多增大了副反应,从而降低了酯化率^[9]. 由图 1 还可知:当阻聚剂的用量较少时,部分双键遭到破坏,双键摩尔分数较低;随着阻聚剂量的增加,双键摩尔分数逐渐增大,当阻聚剂质量分数为 2.5% 时趋于平稳. 可见阻聚剂的加入,有效地阻止了甲基丙烯酸之间或者甲基丙烯酸与生成的活性单体之间的聚合反应. 观察两者的综合指数,确定阻聚剂质量分数为 2.5%.

2.4 红外光谱分析

为了确定反应所得为目标产物,对 MPEG 1200 与制得大分子单体 MPEGMA 1200 进行红外光谱表征,如图 2 所示.

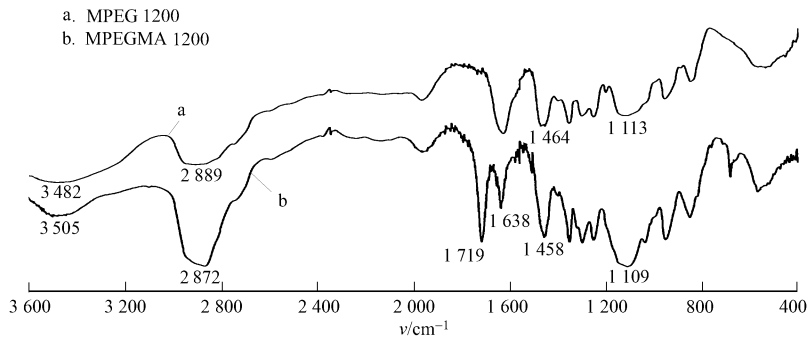


图 2 目标产物的红外光谱图
Fig. 2 IR spectrum of target product

由图 2 可知:曲线 a 的 3 482 cm^{-1} 附近出现 -OH 的伸缩振动峰,2 889 cm^{-1} 附近出现 -CH_3 对称伸缩振动峰,1 113 cm^{-1} 附近出现 C-O-C 的伸缩振动峰,表明分子中存在羟基、甲基和醚基等基团. 曲线 b 与曲线 a 在大多数相同的波数上有相似的弯曲和伸缩振动峰. 由图 2 还可知:曲线 b 在 1 638 cm^{-1} 处是 C=C 键的伸缩振动峰,表明酯化产物中含有双键;在 1 719 cm^{-1} 附近出现酯羰基 C=O 的伸缩振动峰,比曲线 a 增加了酯键,说明发生了酯化反应. 这表明聚乙二醇单甲醚与甲基丙烯酸在充分反应的条件下,生成了含有碳碳双键和酯羰基的聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯大单体.

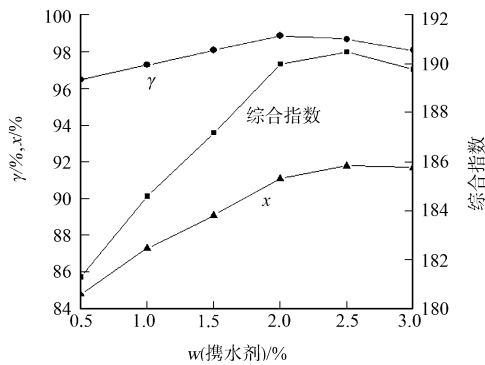


图 1 阻聚剂质量分数对酯化率和双键摩尔分数的影响
Fig. 1 Effects of mass fraction of polymerization inhibitor on the esterification rate and double bond mol fraction

3 结论

1) 通过直接酯化法制备了聚羧酸类减水剂活性大单体聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯,并通过红外光谱对所得实验产物进行结构表征,确定为目标产物。

2) 通过比较单独考察酯化率和双键摩尔分数,以及综合评价各因素对酯化率和双键摩尔分数的影响,确定了合成 MPEGMA 1200 的最优工艺条件。即醇酸摩尔比为 2.0 : 1,阻聚剂质量分数(以甲基丙烯酸质量计)为 2.5%,催化剂质量分数(以聚乙二醇单甲醚质量计)为 4%,携水剂质量分数(以反应总质量计)为 40%,反应温度为 130 ℃,反应时间为 6 h。在此条件下,酯化反应的酯化率为 98.9%,双键摩尔分数为 91.1%。

参考文献:

- [1] 张桂祥,黄建国. 聚羧酸系高性能减水剂及其发展趋势[J]. 山西建筑,2010,36(12):160-161.
- [2] 孙振平,赵磊. 聚羧酸系减水剂大单体 MPEGMA 的制备[J]. 建筑材料学报,2009,12(1):101-105.
- [3] PLANK J,PÖLLMANN K,ZOUAOUI N,et al. Synthesis and performance of methacrylic ester based polycarboxylate superplasticizers possessing hydroxy terminated poly (ethylene glycol) side chains[J]. Cement and Concrete Research,2008,38(10):1210-1216.
- [4] LI Chong-zhi,FENG Nai-qian,LI Yong-de,et al. Effects of polyethylene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water-reducers[J]. Cement and Concrete Research,2005,35(5):867-873.
- [5] 李崇智,冯乃谦,牛全林. 聚羧酸系减水剂结构模型与高性能化分子设计[J]. 建筑材料学报,2004,7(2):194-201.
- [6] 王国建,魏敬亮. 聚羧酸盐高效减水剂的研制(I):大分子单体的合成与表征[J]. 建筑材料学报,2010,9(3):312-316.
- [7] 张志贤. 有机官能团定量分析[M]. 北京:化学工业出版社,1990:575-577.
- [8] PAPAYIANNI I,TSOHOS G,OIKONOMOU N,et al. Influence of superplasticizer type and mix design parameters on the performance of them in concrete mixtures[J]. Cement and Concrete Composites,2005,27(2):217-222.
- [9] 罗策,张小伟,李春新,等. 溶剂酯化法制备甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚-750 酯[J]. 西北师范大学学报:自然科学版,2008,44(1):64-68.

Research of the Synthesis Process of Polycarboxylate Water-Reducer Active Macromonomer

ZHANG De-liang, WANG Wei-de, ZHAO Peng, YAN Rui-jing

(College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: The active macromonomer, methoxy polyethylene glycol methacrylate-1200(MPEGMA 1200), used for polycarboxylate high performance water-reducer, was synthesized by direct esterification taking methacrylic acid (MAA) and methoxy polyethylene glycol-1200 (MPEG 1200) as raw materials. Through the orthogonal experiments, comprehensive evaluation of mole ratio of MAA to MPEG, dosage of catalyst, polymerization inhibitor and water-carrying agent, reaction temperature and time on esterification were investigated with the esterification rate and double bond mol fraction as measurement indexes. The optimum conditions of synthesizing MPEGMA 1200 were confirmed as follows: mole ratio of MAA to MPEG was 2.0 : 1, dosage of polymerization inhibitor was 2.5% of MAA quality, dosage of catalyst was 4% of MPEG quality, dosage of water-carrying agent was 40% of the total reactant quality, the reaction time was 6 h, and reaction temperature was 130 ℃. Under these conditions, the esterification rate was 98.9% and the double bond mol fraction was 91.1%.

Keywords: methoxy polyethylene glycol methacrylate; esterification; water-reducer; esterification rate; double bond mol fraction