

聚羧酸系减水剂大分子单体的合成*

张智强¹, 丁晓川¹, 韦福海², 陈清³

(1. 重庆大学 材料学院, 重庆 400045; 2. 厦门市建筑科学研究院, 福建厦门 361004; 3. 厦门市华舫建筑工程有限公司, 福建厦门 361100)

摘要:以丙烯酸和甲氧基聚乙二醇为主要原料, 采用直接酯化法合成了聚羧酸系减水剂大分子单体(甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯)。探讨了丙烯酸与甲氧基聚乙二醇摩尔比、催化剂和阻聚剂的用量、反应温度及反应时间对酯化反应的影响。得出最佳合成条件: 丙烯酸与甲氧基聚乙二醇摩尔比为 1.5, 对甲苯磺酸的用量为甲氧基聚乙二醇质量分数的 3%, 对苯二酚的用量为丙烯酸质量分数的 1.5%, 甲苯用量为反应物总量的 30%, 反应温度为 130 °C, 反应时间为 6 h, 酯化率可达 96.8%。

关键词:聚羧酸减水剂; 甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯; 酯化

中图分类号: TU528 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-7329(2007)04-0111-03

Synthesis of Macromonomer for Polycarboxylic Acid Type Water-Reducers

ZHANG Zhi-qiang¹, DING Xiao-chuan¹, WEI Fu-hai², CHEN Qing³

(1. College of Materials, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. Xiamen Building Science Research Institute, Xiamen 361004, China; 3. Xiamen Huafang Construction Co. Ltd, Xiamen 361100, China)

Abstract: Macromonomer for polycarboxylic acid type water-reducers (polyethylene glycol acrylate) was synthesized by direct-etherification with methoxy polyethylene glycol and acrylic acid as primary materials. The effects of mole ratio of acrylic acid to methoxy polyethylene glycol, amount of catalyst and inhibitor, reaction temperature and the reaction time on esterification were investigated. The conversion of product reaches 96.8% under the optimal experiment condition; the mole ratio of acrylic acid and methoxy polyethylene glycol is 1.5, the amount of p-methyl benzene sulfonic acid is 3% according to the mass of methoxy polyethylene glycol, the amount of hydroquinol is 1.5% according to the mass of acrylic acid, the amount of toluene is 30% according to the mass of total reactant, the reaction temperature is 120 °C and the reaction time is 6 h.

Keywords: polycarboxylic type water-reducers; methoxy polyethylene glycol acrylate; esterification

聚羧酸系减水剂具有掺量低、减水率大、不离析、不泌水、保坍性能好等优点, 因此, 聚羧酸系减水剂已成为国内外的研究热点^[1~4]。目前, 大多数聚羧酸减水都是采用可聚合单体直接共聚而成, 减水剂合成的关键是要先制备具有聚合活性的大分子单体——甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯, 但这种大单体的合成还极少有文献报道, 本文通过丙烯酸与甲氧基聚乙二醇直接酯化, 制备了甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯, 研究了酸醇摩尔比、催化剂、带水剂、阻聚剂、反应温度及反应时间等工艺参数对酯化反应的影响。结果表明, 以这种大单体合成的聚羧酸系减水剂具有很强的分散性, 掺量为 0.25% 时, 水泥净浆流动度达 310 mm。

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

甲氧基聚乙二醇(MPEG), 工业级; 丙烯酸(AA), 分析纯; 对甲苯磺酸(P-TSA), 分析纯; 苯, 分析纯; 甲苯, 分析纯; 环己烷, 分析纯; 对苯二酚, 分析纯; 乙醇, 分析纯; 甲基丙烯磺酸钠(SMAS), 工业级; 过硫酸铵, 分析纯; KDH 型恒温电热套; 250 mL 三口烧瓶; 温度计; 分水器; 冷凝回流管。

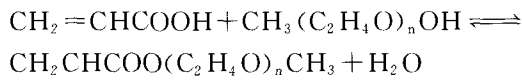
1.2 合成反应原理

甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯可以按合成丙烯酸高级醇酯^[1]的方法来制备。丙烯酸与甲氧基聚乙二醇合成

* 收稿日期: 2007-02-03

作者简介: 张智强(1962-), 男, 浙江绍兴人, 副教授, 主要从事化学建材研究。

甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯是一个可逆反应,其反应方程式为:



从反应方程式看,要增加产物的产率,需要增加反应物浓度。甲氧基聚乙二醇不具共聚活性,若以甲氧基聚乙二醇过量,残留的甲氧基聚乙二醇会影响下一步减水剂的合成;丙烯酸过量能加快酯化速率和提高产率,酯化产物中过量的丙烯酸可以进行下一步减水剂的合成,因此可采用丙烯酸过量的方式进行酯化反应;另外,加入带水剂甲苯将生成的水份不断除去也能促进酯化反应向右进行;在反应物中加入一定量的催化剂能增加反应速率,减少反应时间;丙烯酸和甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯都极易自聚,因此要加入一定量的对苯二酚作为阻聚剂。

1.3 合成工艺

在装有温度计,冷凝回流管,搅拌器,分水器的250 mL三口烧瓶中加入一定量的甲氧基聚乙二醇、带水剂、对甲苯磺酸和对苯二酚,加热使其全部溶解,在80℃时加入丙烯酸搅拌1~2 min,测出体系的起始酸值,然后升温到130℃继续反应,每隔1 h测一次体系酸价,直到酸值不再降低为止;酯化反应结束后,减压蒸馏出甲苯,得到酯化大单体。

将制得的甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、丙烯酸和甲基丙烯酸磺酸钠等按一定比例混合,在水溶液中,以过硫酸铵引发,经自由基聚合,制得聚羧酸减水剂。

1.4 实验方法

1.4.1 体系酸值及酯化率的测定 称取1 g试样加入少量蒸馏水稀释,滴加指示剂溶液(一份0.1%中性红乙醇溶液和一份0.1%次甲基蓝乙醇溶液混合而成)3~4滴,用氢氧化钠标准溶液进行滴定,直到体系开始变绿为止,记录消耗的氢氧化钠标准溶液体积,用公式(1)计算出体系的酸值。

$$K=40\times N\times V/G \quad (1)$$

式中: K 为酸值,mg NaOH/g; N 为氢氧化钠标准溶液, N ; V 为消耗的氢氧化钠标准溶液体积,mL; G 为试样质量,g。

酯化率=(1-反应后体系酸值/反应前体系酸值) $\times 100\%$

1.4.2 水泥净浆流动度的测试 按照GB 8077-2000《混凝土外加剂匀质性试验方法》测定水泥净浆流动度。

2 结果与讨论

2.1 酸醇摩尔比对酯化反应的影响

以甲氧基聚乙二醇1 200与丙烯酸进行酯化反应,其中对甲苯磺酸为甲氧基聚乙二醇1 200的3%,对苯二酚为丙烯酸质量分数的1.5%,带水剂甲苯为反应物总量的30%,温度为130℃,不同酸醇比对酯化反应的影响见图1。

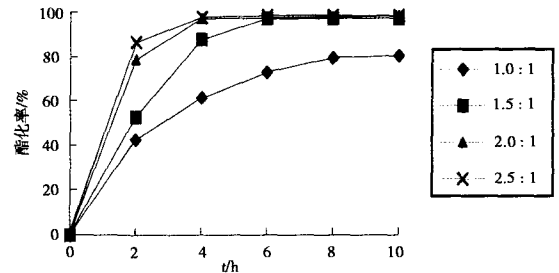


图1 酸醇摩尔比对酯化反应的影响

由图1可知,当酸醇比为1:1时,酯化速度较慢,酯化率也较低,随着酸醇摩尔比的增大,酯化速度加快,酯化率不断增加;当酸醇摩尔比增加到1.5:1时,酯化率在6 h达到96.8%,再往后增加不明显;酸醇摩尔比大于2:1时,尽管能加快反应速度,但酯化率也没明显提高,而且酸醇摩尔比过大,丙烯酸浓度增加,也就增加了丙烯酸及甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯自聚的可能,必须要添加更多的阻聚剂,由于酯化产物未经分离提纯直接进行减水剂的合成,过多的阻聚剂会影响到减水剂的合成,因此酸醇比以1.5:1为宜。

2.2 甲氧基聚乙二醇的分子量对酯化反应的影响

以酸醇比为1.5:1,对甲苯磺酸用量为甲氧基聚乙二醇质量的3%,对苯二酚用量为丙烯酸质量分数的1.5%,带水剂用量为反应物总量的30%,甲氧基聚乙二醇的分子量对酯化反应的影响见图2。从图2可以看出,在相同时间内,分子量越小,酯化速率越快,酯化率越高;反之,分子量越大,在相同时间内,酯化速率越慢,酯化率越低。主要是因为,随着分子量的增加,位阻增大,酯化反应越难进行,而且分子量增加,相同质量的甲氧基聚乙二醇的摩尔数减小,相应的丙烯酸用量减少,浓度降低,也使得酯化反应的速率降低。

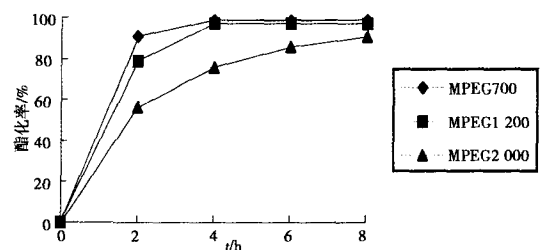


图2 甲氧基聚乙二醇的分子量对酯化反应的影响

2.3 催化剂用量对酯化反应的影响

在酯化反应中,通常都要加入催化剂来加快反应速度,催化剂选用的原则是既能加快反应速度,提高酯

化率,且对下一步反应无影响。因此,本试验选择了催化活性较好,并且对下一步减水剂的合成无影响的对甲苯磺酸作为催化剂。图 3 是酸醇摩尔比为 1.5 : 1,对苯二酚为丙烯酸质量分数的 1.5%,带水剂用量为反应物总量的 30%,温度为 130 °C 时,不同催化剂用量对酯化反应的影响。由图 3 可知,在无催化剂的条件下,酯化反应很难进行,反应 10 h 后酯化率仍很低,酯化反应难以进行,随着催化剂用量增加,酯化反应速度明显加快,酯化率也不断增加,当催化剂用量反应物总量的 3% 时,反应 6 h 酯化率达到 96.8%,再增加催化剂用量,尽管反应速度略有加快,但酯化率却没有明显变化,因此,催化剂用量为反应物总量的 3% 为宜。

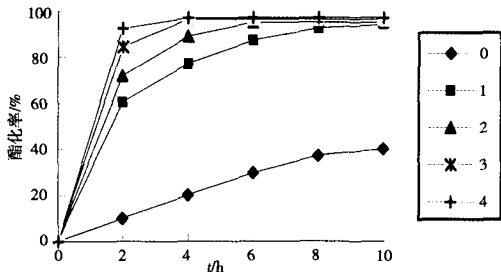


图 3 催化剂对酯化反应的影响

2.4 带水剂对酯化反应的影响

表 1 带水剂对酯化率的影响/%

用量/%	带水剂种类		
	苯	甲苯	环己烷
0	75.6	75.6	75.6
15	90.5	94.2	84.3
30	92.6	96.8	87.6
45	90.8	95.9	78.5

加入甲苯作带水剂,酯化反应生成的水与甲苯在 85°C 时形成共沸物,经过冷凝回流不断的去除酯化水,使反应向右进行,有利于提高酯化率。表 1 为酸醇摩尔比为 1.5 : 1,对甲苯磺酸用量为 MPEG1200 的 3%,对苯二酚为丙烯酸质量分数的 1.5%,反应时间为 6 h,带水剂在不同用量时对酯化反应的影响。由表 1 可知,用甲苯做带水剂,酯化率最高,苯次之,环己烷最低。分析认为,苯的沸点较低,反应体系温度难以升高,使得在体系一定的反应时间内的酯化率较低;环己烷同甲苯一样,沸点也较低,而且不是反应的良溶剂,因此用环己烷做带水剂使得酯化率也不够高;同时,带水剂的用量也会影响体系的酯化率。用量太少,则不能很好的起到溶剂和带水的作用;用量太多,则导致反应物的浓度降低,使体系的温度升高困难,不利于酯化反应的进行。因此,带水剂以甲苯为反应物总量的 30% 为宜。

2.5 温度对酯化反应的影响

尽管提高酸醇摩尔比,加入催化剂都能加速酯化

反应,但温度对酯化反应速率也有很大影响。图 4 是在保持其它条件不变的情况下,温度对酯化反应的影响。从图 4 可以看出,温度较低时,酯化反应难以进行,随着温度的升高,在一定的时间内,酯化速度和酯化率都有很大的提高,但温度过高,容易发生副反应,因此,较适合的温度为 130 °C。

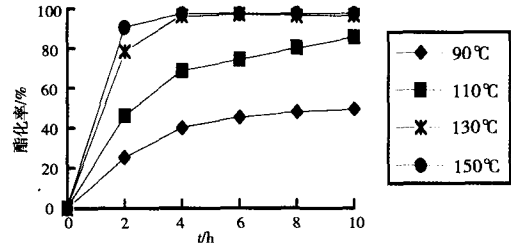


图 4 温度对酯化反应的影响

2.6 阻聚剂用量对酯化反应的影响

丙烯酸及甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯在高温下都容易发生自聚反应,这不但会影响酯化反应,而且会影响减水剂的合成,本实验采用对苯二酚为阻聚剂。对苯二酚的阻聚机理是,对苯二酚在氧气存在的条件下,先被氧化成对苯醌,从而起到阻聚的作用^[2]。表 2 为不同阻聚剂用量对酯化反应的影响。由表 2 可以看出,在不加阻聚剂或阻聚剂不足的情况下,丙烯酸及其酯化产物容易发生自聚反应和相互之间的共聚反应,但过多的阻聚剂可能会影响到下一步减水剂的合成,而且也造成不必要的浪费,因此,阻聚剂的用量为丙烯酸质量的 1.5% 为宜。

表 2 对苯二酚对酯化反应的影响

对苯二酚用量/%	0	1.0	1.5	2
自聚现象	有大量聚合	有少量聚合	无	无

3 水泥净浆性能测试结果

试验减水剂是分子量为 1 200 的甲氧基聚乙二醇合成的酯化单体经自由基聚合制得,实验水泥采用重庆拉法基 P · O425,水灰比 0.29,减水剂掺量为水泥质量 0.25% (以固含量计),测试结果见表 3。

表 3 减水剂对水泥净浆流动度影响

减水剂种类	减水剂掺量/%	水泥净浆流动度/mm		
		0 min	60 min	120 min
自制	0.25	310	310	305
萘系	0.6	255	135	—

从表 3 可以看出,以上述工艺合成的甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯制得的减水剂,在掺量很低的情况下,水泥净浆初始流动度达 315 mm,而且有很强的保持分散性的能力,在两个小时内几乎没有流动度损失,而萘系减水剂在掺量 0.6% 时,初始流动度只有 255 mm,

(下转第 139 页)

目标之一。然而,在商品房买卖中,开发商与购房者之间永远是强者和弱者的利益之争,是实际实力悬殊的双方利益冲突,具有天然的利益失衡倾向^[10]。因此,针对房地产开发商的欺诈行为,除了在全社会营造、建设一种诚信的经营环境之外,更为重要的是采取民商法和经济法等一系列综合法律对策来防范、治理房地产开发商的欺诈行为,以加强对购房者权益的法律保护。

参考文献:

- [1] 中国消费者报编辑部. 房地产黑洞全方位扫描—商品房销售“七大黑幕”[N]. 中国消费者报, 2004-02-18.
- [2] 中国消费者协会. 保护消费者权益案例选编[Z]. 北京: 中国工商出版社, 1998.
- [3] 程信和, 刘国臻. 房地产法学[M]. 北京: 北京大学出版社, 2001.

- [4] 关永宏. 商品房交易中的欺诈行为与防止对策[J]. 经济问题, 2004, (9): 17-19.
- [5] 中国经营报编辑部. 国务院 18 号文件打住“唱衰风”: 房地产业支柱地位获得首肯[N]. 中国经营报, 2003-09-08.
- [6] 杨立新. 关于商品房买卖中的惩罚性赔偿金问题[C]. 侵权司法对策. 北京: 法律出版社, 2003.
- [7] 吴清旺, 贺丹青. 房地产开发中的利益冲突与衡平[M]. 北京: 法律出版社, 2005.
- [8] 高瑾. 挥动商品房买卖合同中的平衡杠杆[J]. 法制与社会, 2005, (5): 46.
- [9] 南方金融评论员. 落实“房地产新政”亟需提高市场信息透明度[N]. 南方金融报, 2006-05.
- [10] 曹振良, 高晓慧. 中国房地产业发展与管理研究[M]. 北京: 北京大学出版社, 2002.

(编辑 陈 蓉)

(上接第 113 页)

两个小时几乎没有流动度。

4 结论

1) 甲氧基聚乙二醇(1 200)丙烯酸酯的最佳合成工艺为: 酸醇摩尔比为 1.5 : 1、对甲苯磺酸用量为甲氧基聚乙二醇质量分数的 3%、对苯二酚的用量为丙烯酸质量分数的 1.5%、带水剂甲苯用量为反应物总量的 30%、温度 130 °C、反应时间为 6 h。

2) 在此工艺条件下合成的甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯和丙烯酸、甲基丙烯磺酸钠共聚反应、制得的聚羧酸减水剂、在掺量为 0.25% (以固含量计) 时, 具有很高的分散性、初始流动度达 310 mm, 水泥净浆在 2 h 内几乎没有流动度流动度损失。

参考文献:

- [1] KAZUO YAMADA. Effects of the chemical structure on

the properties of polycarboxylate-type superplasticizer [J]. Cement and Concrete Research, 2000, 1972, 30 (2): 197-208.

- [2] GYE-GYU LIM, YOUN D. HASSANALI M. Slump loss, control of cement paste by adding polycarboxylic-type slump-releasing dispersant [J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29 (2): 223-229.
- [3] 李崇智, 冯乃谦, 汪栋民等. 梳形聚羧酸系减水剂的制备、表征及其作用机理 [J]. 硅酸盐学报, 2005, (1): 87-92.
- [4] 刘治猛, 罗远芳, 刘煜平等. 新型聚羧酸类高效减水剂的合成及其性能研究 [J]. 化学建材, 2004, (4): 15-18.
- [5] 杨英杰, 罗志臣等, 成乐琴. 丙烯酸高级醇酯合成工艺的研究 [J]. 精细石油化工, 1999, (5): 40-42.

(编辑 胡 玲)