

两种丙烯酸-不饱和聚醚共聚物的结构研究及性能验证

裴继凯¹, 刘冠杰², 王 越^{1*}, 武恩瑞², 王自为^{1, 2}, 任建国¹

(1. 山西大学化学化工学院, 太原 030006; 2. 山西山大合盛新材料股份有限公司, 太原 030006)

摘要: 丙烯酸-乙二醇单乙基基聚乙二醇醚共聚物 (Acrylic acid grafted ethylene glycol monovinyl polyethylene glycol ether, AA-g-EPEG) 是一种接枝梳状共聚物, 目前主要用作水泥等微粉物料的分散剂。本文采用小分子模拟法对该共聚物进行了共聚特性的研究, 理论计算中将丙烯酸-异丁基基聚乙二醇共聚物 (Acrylic acid grafted methallyl polyethylene glycol ether, AA-g-HPEG) 作为对照组, 共聚特性计算主要包括共聚单体竞聚率及单体活性、共聚物组成以及共聚物序列分布等, 最后对优化条件下合成的两种共聚物在混凝土中的应用性能进行了对比评测。试验结果表明, 共聚物理论结果与其性能试验有很大的正相关, 共聚物组成和共聚物序列分布是影响共聚物性能的最重要的因素。

关键词: 丙烯酸-乙二醇单乙基基聚乙二醇醚共聚物 (AA-g-EPEG); 丙烯酸-异丁基基聚乙二醇共聚物 (AA-g-HPEG); 单体活性; 共聚物组成; 共聚物序列分布; 混凝土

引言

共聚物的合成相对均聚物合成具有更大的难度和不确定性, 尤其共聚物结构测定难度较大且准确度低, 所以对共聚物的共聚理论计算研究具有非常重要的实际意义。共聚理论计算可以对共聚物的结构作出预测和推断, 结构明确后就能与共聚物性能建立联系。丙烯酸-聚乙二醇接枝共聚物 (Acrylic acid grafted polyethylene glycol ether, AA-g-PEG)^[1~4] 目前作为一种分散剂获得了很广泛的应用, 例如在无机硅酸盐材料、耐火材料、水煤浆、钻井固井水泥浆等领域, 尤其在水泥混凝土工程材料中得到大量应用^[5, 6]。

AA-g-PEG 的合成目前主要是大单体共聚接枝合成法, 根据合成所使用的大单体的不同, AA-g-PEG 现在可以分为酯类聚乙二醇接枝共聚物^[7~11]、烯醇类聚乙二醇接枝共聚物^[12, 13] 和乙烯醚类聚乙二醇接枝共聚物^[14], 其中酯类聚乙二醇接枝共聚物研究最早也最多, 从结构来看, 它是不饱和酸与聚乙二醇的酯化物, 聚合活性与不饱和酸很接近, 反应接近理想共聚, 但其大单体的合成控制难度大且成本较高, 现在使用很少。目前主流是烯醇类聚乙二醇接枝共聚物, 此类共聚物在工艺合成方面的工作已有大量报道。王子明等^[15]测试了 AA-g-HPEG 的竞聚率数据为 $r_1 = 1.7$, $r_2 = 0.017$, 且对共聚物的序列分布进行了计算分析。张照胜等^[16]测试了 AA-g-HPEG 的竞聚率数据为 $r_1 = 10.888$, $r_2 = 0.012$, 对共聚物做了一定的研究, 并结合水泥净浆测试。乙烯醚类聚乙二醇接枝共聚物是最新一代接枝共聚物, 目前还处于试验阶段。对于此类接枝共聚物, 刘冠杰等^[17]测试了 AA-g-EPEG 的竞聚率数据为 $r_1 = 4.5 \sim 4.6$, $r_2 = 0.0080 \sim 0.0140$ 。王子明等^[18]测试了丙烯酸与乙氧基乙烯基聚乙二醇醚 (结构同 EPEG) 共聚的竞聚率数据, $r_1 = 7.06$, $r_2 = 0.25$ 。现有的共聚研究中的竞聚率多是实验测试, 由于大分子的特殊性和测试方法的差异, 测试偏差较大, 需要对共聚理论进行更多的探究。针对 AA-g-EPEG 从高分子共聚理论及调整的研究还比较少, 制约了该共聚物合成的进一步优化, 此类共聚物性能还未得到充分的发挥。本文拟采用小分子模拟法对 AA-g-EPEG 进行共聚理论方面的研究, 并且结合实际混凝土应用性能来进行验证。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.11.007

收稿: 2021-08-16; 修回: 2022-03-11;

基金项目: 山西省教育厅高等学校科技成果转化培育项目 (2020CG004);

* 通讯联系人: 王越 (1988-), 男, 山西太原人, 实验师, 博士, 主要从事有机小分子材料研究。Tel: 13935159017, E-mail: wangyue@sxu.edu.cn.

2 结果与讨论

2.1 单体竞聚率与单体活性

为了更加深入地了解丙烯酸与两种大单体的共聚行为,需要知道两组单体的竞聚率,每一对单体都可由实验测得一对竞聚率 r ,小分子单体测试相对容易,但大分子单体测试比较困难,所以在等活性理论假设下,采用小分子模拟法对两种大单体 HPEG 和 EPEG 共聚活性进行研究。依据现有文献资料,查阅了相关物质的 Q, e 值^[19],按照 Alfrey-Price 的 Q, e 公式计算出两组单体的竞聚率(见表 1),丙烯酸($Q=0.83, e=0.88$),以异丁烯($Q=0.04, e=-2.08$)模拟 HPEG 大单体,以乙基乙烯基醚($Q=0.005, e=-1.48$)模拟 EPEG 大单体,根据下面的竞聚率公式,可以计算出两组竞聚率。

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$

(1)

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)]$$

(2)

式中 Q_1, Q_2 为自由基和单体活性的共轭效应度量; e_1, e_2 为自由基和单体活性的极性度量^[20]。

表 1 单体和共聚单体的 Q, e 值和竞聚率 r

Table 1 Q, e values and reactivity ratio r of monomers and comonomers

	Q	e
M_1 : Acrylic acid	0.83	0.88
M_2 : Isobutylene	0.023	-1.20
M_2 : Ethyl vinyl ether	0.018	-1.80
AA-g-HPEG	$r_1=5.7865, r_2=0.0023$	
AA-g-EPEG	$r_1=4.3608, r_2=0.0002$	

根据小分子模拟法计算出的两组竞聚率数据,与引言中引用的已发表的实验测试值相比差异较大,但活性趋势一致,都属于 $r_1 r_2 < 1$ 而 $r_1 > 1, r_2 < 1$ 的非理想共聚。竞聚率的倒数 $1/r_1 = k_{12}/k_{11}$,表示同一自由基和异种单体的交叉增长速率常数与同种单体的自增长速率常数之比,可用来衡量两单体的相对活性^[20]。从表 1 数据计算得出:丙烯酸-异丁烯($1/r_1=0.1728$),丙烯酸-乙基乙烯基醚($1/r_1=0.2293$),所以可以得出对同一自由基反应来说,大单体 EPEG 的共聚活性>HPEG 的共聚活性。

2.2 两种共聚物的共聚组成

图 3 为根据竞聚率作出的 AA-g-HPEG 共聚物组成曲线图(黑实线为共聚曲线,虚线对角线为理想恒比共聚),属于 $r_1 r_2 < 1$ 而 $r_1 > 1, r_2 < 1$ 的非理想共聚曲线,从图 3 可以看出共聚曲线位于对角线的上方,且与另一对角线不对称。从共聚组成曲线可以看出,在聚合反应刚开始,仅有少量丙烯酸(M_1 单体)存在时,共聚物组成中大部分由丙烯酸(M_1 单体)构成。

AA-g-EPEG 的模拟共聚物曲线(见图 4),与 AA-g-HPEG 模拟共聚物组成曲线很接近,同样属于 $r_1 r_2 < 1$ 而 $r_1 > 1, r_2 < 1$ 的非理想共聚曲线,规律类似。

AA-g-HPEG 和 AA-g-EPEG 的模拟共聚物组成曲线(图 3 和图 4)中,控制丙烯酸的加入量时,理论上丙烯酸在共聚物的占比最低可以降到小于 60%,对 AA-g-HPEG 和 AA-g-EPEG 两种共聚物来说就是理论上可以获得较高的侧链接枝率。

图 5 是 AA-g-HPEG 和 AA-g-EPEG 两种共聚物组成曲线的重叠对比,两种共聚物的组成曲线很相似,但还是可以看出明显的不同,在同一丙烯酸浓度下,AA-g-EPEG 共聚物中丙烯酸含量在可见范围内均低于 AA-g-HPEG 共聚物,AA-g-EPEG 共聚物曲线更接近理想共聚曲线,所以丙烯酸与 EPEG 共聚

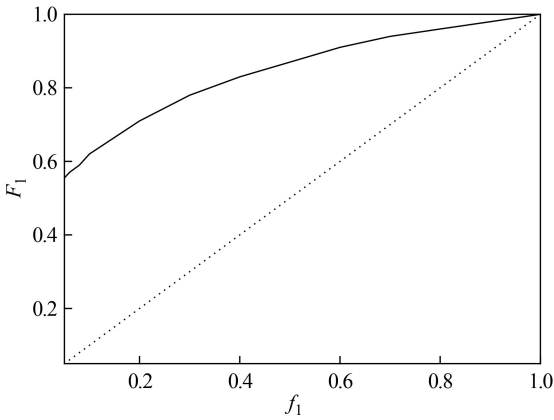


图 3 AA-g-HPEG 的共聚物模拟曲线

Figure 3 Copolymer simulation curve of AA-g-HPEG

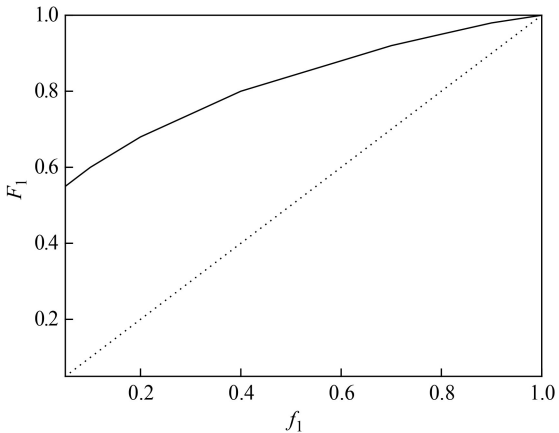


图 4 AA-g-EPEG 的共聚物模拟曲线

Figure 4 Copolymer simulation curve of AA-g-EPEG

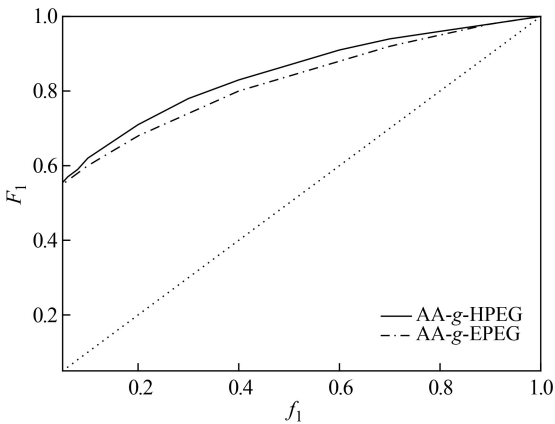


图 5 AA-g-HPEG 和 AA-g-EPEG 的共聚物模拟曲线对比

Figure 5 Comparison of simulation curves of copolymers of AA-g-HPEG and AA-g-EPEG

可以获得更高的 EPEG 组分含量,对聚羧酸梳状共聚物来说,即可以获得更高的侧链接枝率。

2.3 共聚物序列分布

对共聚物性能影响的另一个重要因素就是共聚物的序列分布,链段分布有点类似聚合度分布,可以使用概率法导出分布函数^[20]。自由基 $M_1 \cdot$ 与单体 M_1 、 M_2 加聚是一对竞争反应,形成 $M_1 M_1 \cdot$ 和 $M_1 M_2 \cdot$ 的概率分别为 p_{11} 和 p_{12} 。

$$p_{11}=1-p_{12}=\frac{r_1[M_1]}{r_1[M_1]+[M_1]} \tag{3}$$

形成 xM_1 段 $[(M_1)_xM_2]$ 的概率 $(p_{M_1})_x$ 为:

$$(p_{M_1})_x=p_{11}^{x-1}p_{12}=p_{11}^{x-1}(1-p_{11}) \tag{4}$$

式(4)称作数量链段序列分布函数。

xM_1 段的长度 $\overline{N_{M_1}}$ 按照数均聚合度求得:

$$\overline{N_{M_1}}=\frac{1}{1-p_{11}} \tag{5}$$

xM_1 段中的 M_1 单元数占 M_1 单元总数的百分比可由式(6)表示:

$$\frac{x(p_{M_1})_x}{\sum x(p_{M_1})_x}=xp_{11}^{x-1}(1-p_{11})^2 \tag{6}$$

2.3.1 AA-*g*-HPEG 共聚物序列分布 根据公式(3)~(6),计算出 AA-*g*-HPEG 共聚物的链段概率、单元数和单元数占比,表 2 和图 6 分别为计算的数据和画出的图表。

表 2 AA-*g*-HPEG 共聚物的链段序列分布概率($r_1=5.7806, r_2=0.0023, [M_1]/[M_2]=4$)

M ₁ Unit chain length		x M ₁ Chain segment	Number of M ₁ units	
N _{M₁}		probability(p_{M_1}) _x /%	in x M ₁ segment	$x(p_{M_1})_x/\sum x(p_{M_1})_x$
1		4.1415	4.1415	0.1715
2		3.9699	7.9399	0.3288
3		3.8055	11.4166	0.4728
4		3.6479	14.5917	0.6043
5		3.4968	17.4842	0.7241
6		3.3520	20.1122	0.8329
7		3.2132	22.4924	0.9315
8		3.0801	24.6410	1.0205
9		2.9526	26.5731	1.1005
10		2.8303	28.3029	1.1722
20		1.8541	37.0825	1.5358
30		1.2146	36.4392	1.5091
40		0.7957	31.8284	1.3182
50		0.5213	26.0635	1.0794
...		...	...	...
		$\sum (p_{M_1})_x=100\%$	$\sum x(p_{M_1})_x=2414\%=24.14$	100%

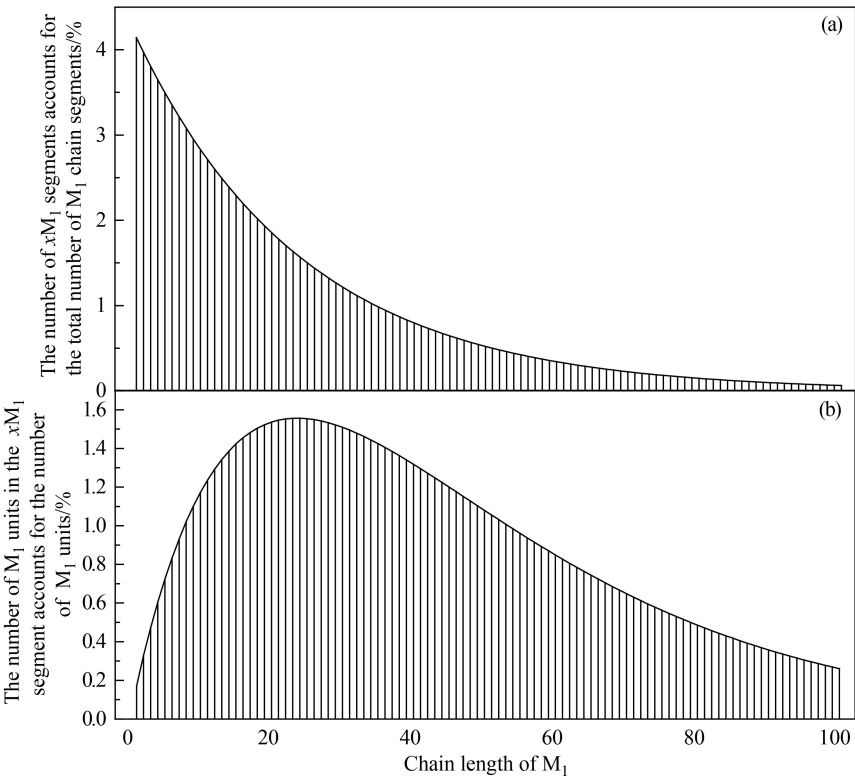


图 6 AA-*g*-HPEG 二元共聚物链段序列分布(a)和链节分布(b)

Figure 6 AA-*g*-HPEG binary copolymer segment sequence distribution (a) and chain segment distribution (b)

从表 2 和图 6 可以看出, xM_1 段的概率随段长增加而递减, 根据公式计算 xM_1 段数均 $\overline{N_{M_1}}$ 为 24.14。AA-g-HPEG 共聚物链节分布, 约 24 M_1 段中 M_1 单元数占整个链段中单元总数的百分比最大, 达到约 1.56%。

2.3.2 AA-g-EPEG 共聚物序列分布 根据公式(3)~(6), 同样计算出 AA-g-EPEG 共聚物的链段概率、单元数和单元数占比, 表 3 和图 7 分别为计算得到的数据和画出的图表。

表 3 AA-g-EPEG 共聚物的链段序列分布概率($r_1=4.3608, r_2=0.0002, [M_1]/[M_2]=4$)

Table 3 Segment sequence distribution probability of AA-g-EPEG copolymers ($r_1=5.7806, r_2=0.0023, [M_1]/[M_2]=4$)

M_1 Unit chain length N_{M_1}	xM_1 Chain segment probability(p_{M_1}) _x /%	Number of M_1 units in xM_1 segment $x(p_{M_1})_x$ /%	$x(p_{M_1})_x/\sum x(p_{M_1})_x$
1	5.4221	5.4221	0.2940
2	5.1281	10.2561	0.5561
3	4.8500	14.5501	0.7889
4	4.5871	18.3482	0.9949
5	4.3383	21.6917	1.1761
6	4.1031	24.6187	1.3348
7	3.8806	27.1645	1.4729
8	3.6702	29.3618	1.5920
9	3.4712	31.2411	1.6939
10	3.2830	32.8302	1.7801
20	1.8801	37.6012	2.0388
30	1.0766	32.2992	1.7513
40	0.6166	24.6620	1.3372
50	0.3531	17.6537	0.9572
...	...	...	...
$\sum (p_{M_1})_x=100\%$		$\sum x(p_{M_1})_x=1844\%=18.44$	100%

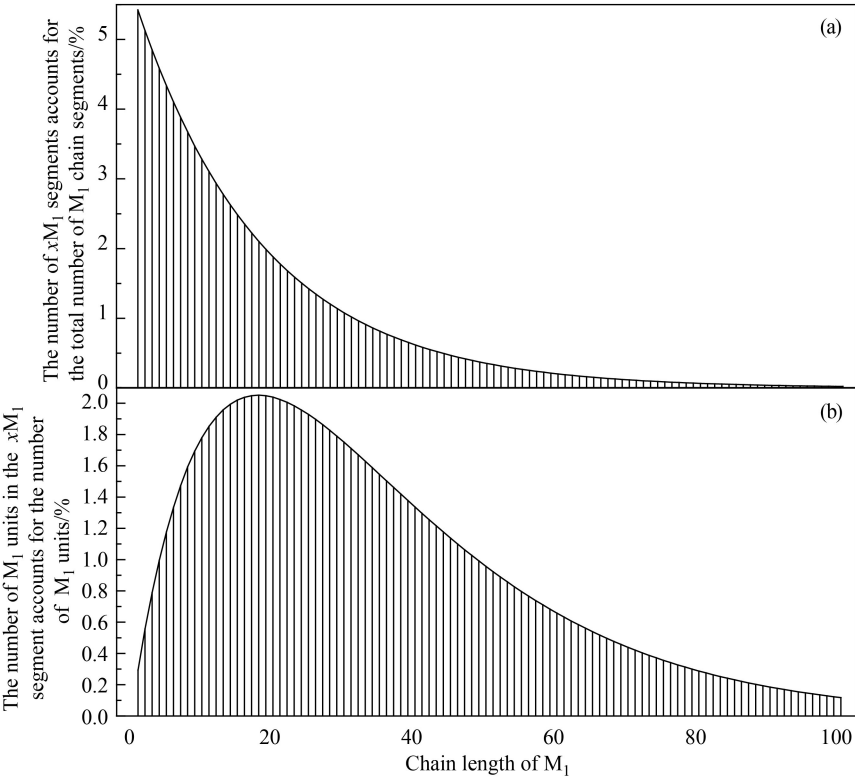


图 7 AA-g-EPEG 二元共聚物链段序列分布(a)和链节分布(b)

Figure 7 AA-g-HPEG binary copolymer segment sequence distribution (a) and chain segment distribution (b)

从表 3 和图 7 可以看出, xM_1 段的概率随段长增加而递减, 根据公式计算 xM_1 段数均 $\overline{N_{M_1}}$ 为 18.44。AA-g-HPEG 共聚物链节分布, 约 18 M_1 段中 M_1 单元数占整个链段中单元总数的百分比最大, 达到约 2.05%。

2.3.3 两种共聚物的序列分布对比 将 AA-g-HPEG 和 AA-g-EPEG 两种共聚物的链段序列分布和链节分布重叠放置以作对比, 图 8 中实线为 AA-g-EPEG 共聚物的序列分布, 虚线为 AA-g-HPEG 共聚物的序列分布趋势图, 可以很明显看出, AA-g-EPEG 共聚物具有比 AA-g-HPEG 更好的序列分布, AA-g-EPEG 共聚后可以达到更好的结构均匀性和更高的大单体接枝率。

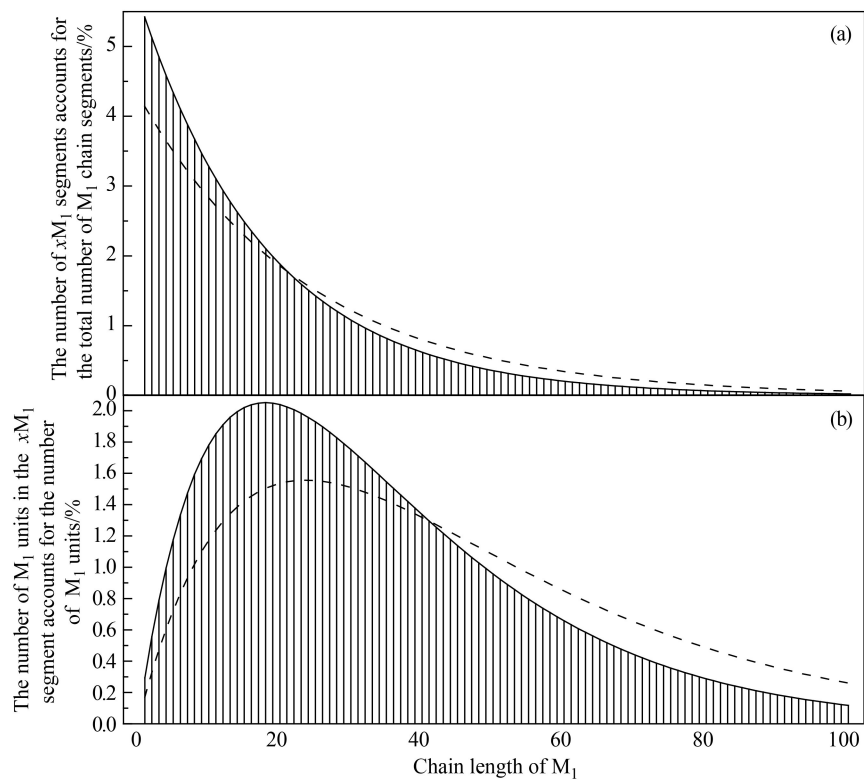


图 8 AA-g-EPEG 和 AA-g-HPEG 二元共聚物链段序列分布(a)和链节分布(b)对比(虚线为 AA-g-HPEG)

Figure 8 Comparison of segment sequence distribution (a) and segment distribution (b) of AA-g-EPEG and AA-g-HPEG binary copolymers (the dotted line is AA-g-HPEG)

2.4 共聚物应用性能测试与理论分析

2.4.1 共聚物对混凝土工作性影响 在相同摩尔比和一定工艺下合成 AA-g-EPEG 和 AA-g-HPEG 两种共聚物, 测试其在常见的 C30 混凝土中的工作性(见表 4), 包括坍落度和扩展度、倒流时间以及和易性。

表 4 两种共聚物的混凝土工作性指标				
Table 4 Concrete workability index of two copolymers				
	Initial slump/expansion (mm)	60 min slump/expansion (mm)	Back time (s)	Concrete workability
AA-g-EPEG-1 h	220/560	190/450	3	Good cohesion and good water retention
AA-g-HPEG-3 h	210/530	100/360	15	Poor cohesion and poor water retention

从表 4 中可以看出, AA-g-EPEG 配制混凝土的流动度更好, 包括初始和 60 min 时的流动度, 说明 AA-g-EPEG 比 AA-g-HPEG 具有更好的分散性; 在流动速度方面, AA-g-EPEG 共聚物的倒流时间仅是 AA-g-HPEG 共聚物的 1/5; 感官和易性也是 AA-g-EPEG 共聚物的更好。

两种共聚物在混凝土中的力学性能,从图 9 中可以看出,二者均大于空白混凝土的抗压强度,但 AA-g-EPEG 共聚物混凝土各龄期的抗压强度均明显大于 AA-g-HPEG 共聚物的,说明 AA-g-EPEG 配制的混凝土在早期和后期强度均有明显提高。从混凝土试块定性的观察,在表面光洁度方面,AA-g-EPEG 配制的混凝土也优于 AA-g-HPEG 共聚物的。

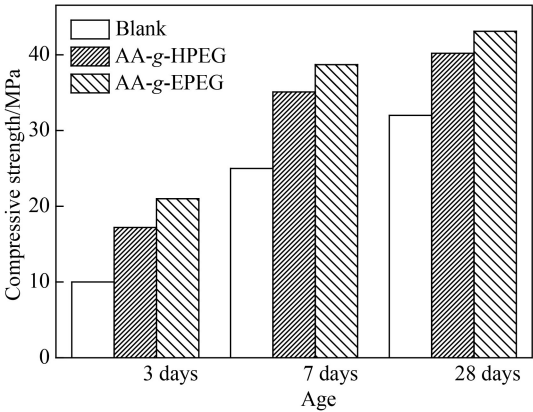


图 9 两种共聚物在混凝土中的抗压强度对比

Figure 9 Comparison of compressive strength of two copolymers in concrete

2.4.2 共聚物应用性能分析 从混凝土性能指标可以看出,AA-g-EPEG 共聚物在水泥混凝土中的流动度、流动速度均明显优于 AA-g-HPEG 共聚物的。从两种共聚物的组成曲线分析,AA-g-EPEG 共聚物更接近理想共聚物,而 AA-g-HPEG 共聚物则偏向丙烯酸嵌段共聚物性能,较多的丙烯酸嵌段出现会导致共聚物在混凝土中起到增稠的效果,进而影响宏观的混凝土性能。再结合两种聚合物的序列分布数据,AA-g-EPEG 中的 AA 平均链长 $\overline{N_{M_1}}$ 为 18.44,AA-g-HPEG 中的 AA 平均链长 $\overline{N_{M_1}}$ 为 24.14,可以明显看出,AA-g-EPEG 的平均链长更接近理论设计的平均链长,共聚物的结构均一性更好,大单体的接枝率更高,所以 AA-g-EPEG 在混凝土中的分散性更好,尤其在流动速度表现尤为明显,同时更高的大单体接枝率使得混凝土的整体和易性表现更优,在硬化混凝土的抗压强度方面也表现出更好的效果。

3 结论

- (1)从两组竞聚率的倒数可以看出 EPEG 大单体的共聚活性更高,表现在宏观方面就是反应所需时间更短,AA-g-EPEG 共聚反应时间是 AA-g-HPEG 的 1/3;
- (2)AA-g-EPEG 共聚物组成和序列分布更接近理想共聚,AA-g-EPEG 在混凝土工作性能方面如流动度、流动速度以及和易性均优于 AA-g-HPEG 共聚物,在混凝土力学方面,抗压强度、表面状态也均优于 AA-g-HPEG 共聚物;
- (3)小分子模拟法进行共聚反应的研究具有一定的指导意义。本文研究的两种大分子共聚物性能与模拟法结果表现出了较好的一致性,共聚物的性能与共聚物组成和序列分布具有很大的相关性,对这两方面的充分研究可以很好地指导聚羧酸共聚物的开发和应用,但该方法与实际还存在一定的偏差。为了与实际共聚活性更接近,还需要采用一些方法手段例如物质分子结构模拟计算以及核磁测试等进一步修正完善。

致谢:感谢山西省教育厅高等学校科技成果转化培育项目(2020CG004)经费资助和山西山大合盛新材料股份有限公司的试验场地和试验材料的支持。

参考文献：

[1] Werani M, Lei L. Constr Build Mater, 2021, 281:122621.

[2] Schmid M, Plank J. Constr Build Mater, 2020, 258:119576.

[3] Chomyn C, Plank J. Cement Concrete Res, 2019, 119:113~125.

[4] Liu G J, Wei X H, Wang Z W, Ren J G. J Appl Polym Sci, 2020, 137(26), 48844.

[5] 水亮亮, 杨海静, 孙振平, 何燕, 曾文波. 建筑材料学报, 2019, 22(6):853~859.

[6] Plank J, Sakai E, Miao C W, Yu C, Hong J X. Cement Concrete Res, 2015, 78:81~99.

[7] 熊洁, 王建祖, 冉千平, 安英丽, 张珍坤, 史林启. 高分子学报, 2013, (6):750~754.

[8] 冉千平, 吴石山, 张云灿, 吴汾. 高分子通报, 2014, (2):68~77.

[9] Zhang, Y R, Kong X M. Cement Concrete Res, 2015, 69:1~9.

[10] Zhang Y R, Kong X M, Gao L, Wang J X. 武汉理工大学学报:材料科学英文版, 2016, 31(2):286~299.

[11] 椿本恒雄. 水泥分散剂:日本特许公报(日),JP, 58074552A. 1983.

[12] 椿本恒雄. セメント分散剂:日本特许公报(日),JP, 5711 8058. 1982.

[13] 椿本恒雄. 水泥分散剂:日本特许公报(日),JP, 58032051. 1983.

[14] 刘冠杰, 王自为, 任建国, 裴继凯. 日用化学品科学, 2018, 41(10):13~16, 28.

[15] 王子明, 尹东杰, 毛倩瑾. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(2):19~23.

[16] Zhang Z S, Wang Z W, Ren J G, Pei J K. Iran Polym J, 2016, 25:549~557.

[17] Liu G J, Qin X, Wei X H, Wang Z W, Ren J G. J Macromol Sci, 2020, 57(9):646~653.

[18] 王子明, 张琳, 刘晓, 毛倩瑾. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(10):32~38.

[19] Brandrup J, Immergut E H, Grulke E A. Polym Handbook. Fourth Edition, New York: Wiley, 1999, 309~319.

[20] 潘祖仁. 高分子化学. 增强版. 北京: 化学工业出版社, 2021, 139~143.

Structure Study and Performance Verification of Two
Acrylic-unsaturated Polyether Copolymers

PEI Ji-kai¹, LIU Guan-jie², WANG Yue^{1*}, WU En-rui², WANG Zi-wei^{1, 2}, REN Jian-guo¹
(1, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China;
2, Shanxi Shanda Hesheng New Materials Inc., Taiyuan 030006, China)

Abstract: Acrylic acid-ethylene glycol monovinyl polyglycol ether copolymer (AA-*g*-EPEG) is a graft copolymer, which is currently mainly used as a dispersant for cement concrete and other powder materials. This copolymer has been evaluated using a small molecule simulation method that concludes the calculation and analysis of copolymerization performance. Acrylic acid-isobutenyl polyethylene glycol copolymer (AA-*g*-HPEG) is used as the control group. The calculation of copolymerization performance mainly includes comonomer reactivity ratio and monomer activity, copolymer composition, as well as the sequence distribution of copolymers. A comparative test was conducted for the effect of the two copolymers synthesized under optimized conditions on the performance of concrete. The results show that the theoretical results of the copolymers have a great positive correlation with the performance tests. Copolymer composition and copolymer sequence distribution are the most important factor affecting copolymer performance.

Key words: AA-*g*-EPEG; AA-*g*-HPEG; Monomer activity; Copolymer composition; Copolymer sequence distribution; Concrete