**文章编号:**1007-9629(2021)06-1328-07

# 连续 RAFT 光聚合法合成聚羧酸减水剂

彭荩影<sup>1</sup>, 钱珊珊<sup>1,2</sup>, 姚 燕<sup>2,3</sup>, 王子明<sup>2</sup>, 郑春扬<sup>1</sup> (1.江苏奥莱特新材料股份有限公司 江苏省(奥莱特)混凝土高分子助剂工程技术研究中心,江苏 南京 211505; 2.北京工业大学 材料科学与工程学院,北京 100124; 3.中国建筑材料科学研究总院 绿色建筑材料国家重点实验室,北京 100124)

摘要:以甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯和丙烯酸为主要原料,通过光调控水相可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合,在连续管式反应器中成功合成了聚羧酸减水剂,并采用核磁共振仪(NMR)、傅里 叶红外光谱仪(FTIR)、凝胶渗透色谱仪(GPC)和动态光散射仪(DLS)等表征了减水剂的结构.结果 表明:RAFT聚合聚羧酸减水剂的相对分子质量分布更集中,分散性和分散保持性更好;连续RAFT 聚合工艺可以实现可控聚合物的连续化生产,连续管式反应器中有限的氧含量使得RAFT聚合可 以在不预先除氧的情况下成功进行,为聚羧酸减水剂的可控合成提供了新的思路. 关键词:连续管式反应器;光调控;可逆加成-断裂链转移聚合;聚羧酸减水剂 **中图分类号:**TU528.042.2 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2021.06.027

## Preparation of Polycarboxylate-Based Superplasticizer by Continuous Photo-Mediated RAFT Polymerization

PENG Jinying<sup>1</sup>, QIAN Shanshan<sup>1,2</sup>, YAO Yan<sup>2,3</sup>, WANG Ziming<sup>2</sup>, ZHENG Chunyang<sup>1</sup>
 (1. Jiangsu Province Engineering Research Center (ARIT) of Concrete Polymer Additives, Jiangsu China Railway
 ARIT New Materials Co., Ltd., Nanjing 211505, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Beijing
 University of Technology, Beijing 100124, China; 3. Sate Key Laboratory of Green Building Materials, China
 Building Materials Academy, Beijing 100124, China)

**Abstract:** A kind of polycarboxylate-based superplasticizer(PCE) was successfully synthesized by photo-mediated reversible addition-fragmentation chain transfer(RAFT) polymerization with poly(ethylene glycol)methyl ether methacrylate(PEGMA) and acrylic acid(AA) as the main material. The molecular structure of the products was characterized by nuclear magnetic resonance(NMR), gel permeation chromatography(GPC), infra-red spectrum (IR) and dynamic light scattering(DLS). The results show that the product has narrow distribution of the relative molecular mass, the advantages of strong disperse ability and excellent slump retention. Moreover, continuous RAFT process can realize continuous production of controlled polymers. The limited oxygen content in the continuous tubular reactor allows RAFT polymerization to be successfully carried out without prior deoxygenation process, which can provide a new idea for controlled synthesis of polycarboxylate-based superplasticizer.

**Key words:** continuous tubular reactor; photo-mediated; reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization(RAFT); polycarboxylate-based superplasticizer

收稿日期:2020-03-25;修订日期:2020-04-27

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51578025);北京市属高校高水平教师队伍建设支持计划青年拔尖人才培育计划项目 (CIT&TCD201804008)

第一作者:彭荩影(1993—),女,安徽宣城人,江苏奥莱特新材料股份有限公司研发工程师,硕士.E-mail:aritpjy@163.com 通讯作者:钱珊珊(1987—),男,安徽安庆人,江苏奥莱特新材料股份有限公司研发总监,北京工业大学博士生.E-mail:aritqss@163.com

聚羧酸减水剂自20世纪80年代初问世以来,经 过不断地探索,关于其聚合机理、分子结构与性能关 系等方面的研究已日趋成熟.目前,普遍认为聚羧酸 减水剂的相对分子质量存在最佳范围,且处于这一 范围的相对分子质量分布越集中越好,即聚羧酸盐 (PCE)的相对分子质量分布越窄,性能越优<sup>11</sup>.但是, 目前聚羧酸减水剂的合成大多采用普通自由基聚合 方法,得到的聚合物相对分子质量分布相对较宽 (PDI>1.5).可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合作 为一种"活性"自由基聚合方法,可以很好地解决这 一问题.目前已有部分关于RAFT聚合在聚羧酸减 水剂中应用的研究报道:Yu等<sup>[2]</sup>、李东旭等<sup>[3]</sup>在70℃ 下通过RAFT聚合合成了一系列不同单体比例的嵌 段型聚羧酸减水剂;Ezzat等<sup>[4]</sup>在70~80℃下通过 RAFT聚合制备了PCE和聚磺酸盐(PSE)2种梳型 无规聚合物.以上研究采用的都是热引发RAFT聚 合,其他引发方式几乎未见报道.

RAFT聚合的主要引发方式包括热、光、电压及 超声等.其中,光聚合由于可在常温下进行,且具有环 境友好、操作简单的优点,因而备受人们的青睐.目 前,光调控RAFT聚合主要可以分为以下3种类型: (1)加入额外的自由基光引发剂引发聚合<sup>[5]</sup>;(2)加入 光氧化还原催化剂活化RAFT试剂产生自由基,即光 电子转移 RAFT 聚合(PET-RAFT)<sup>[6]</sup>;(3) RAFT 试 剂 离 去 基 团 R 在 一 定 刺 激 下 断 裂 产 生 自 由 基 ("iniferter"机理)<sup>[7]</sup>.由于光在溶液中的衰减(朗伯-比尔定律),使得光聚合反应难以实现大规模的工业 化生产[8].连续管式反应器的应用能够很好地解决这 个问题.管式反应器直径相对较小,能够有效减少光 衰减带来的不利影响,这不仅促进了光反应的进行, 而且为聚合产品的稳定性提供了保障<sup>[9]</sup>.此外,管式 反应器在原料供给不间断的条件下,可以实现连续 化的稳定生产,避免由于装料卸料等操作带来的间 歇时间,提高产能<sup>[10-11]</sup>.

因此,本文采用光调控RAFT聚合,在连续管式 反应器中合成相对分子质量分布较窄的聚羧酸减水 剂,以期为聚羧酸减水剂的可控合成提供新的思路.

## 1 试验

#### 1.1 试验材料

甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯(PEGMA,数均相 对分子质量*M*<sub>a</sub>=500 g/mol),分析纯,Sigma-Aldrich 公司提供;丙烯酸(AA),分析纯,国药集团化学试剂有 限公司提供;偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐(AIBI),分析 纯,安耐吉化学提供;4-氰基-4-(乙基三硫代碳酸 酯基)戊酸(CETP),参考文献[12]合成;水泥为P.I
42.5基准水泥;粉煤灰比表面积为440 m²/kg;河砂
细度模数2.63,表观密度2635 kg/m³;碎石表观密
度2705 kg/m³,符合连续级配5~25 mm.

#### 1.2 连续管式反应器

采用石英盘管(外径5mm,内径3mm,螺旋直径68mm,20圈,体积30.2mL)、光源(LED灯带,波长391nm,功率14.4W,环绕于石英盘管外侧,距离15mm)和高压恒流泵(P230II型,大连依利特分析仪器有限公司生产)搭建了实验室规模的适用于光反应的连续管式反应器.

#### 1.3 连续管式反应器中聚羧酸减水剂的制备

以CETP为链转移剂,AIBI作为引发剂,摩尔比 n(PEGMA):n(AA):n(CETP):n(AIBI)=25.0: 75.0:1.0:0.2,采用光调控RAFT聚合法在连续管式 反应器(见图1)中制备聚羧酸减水剂,具体操作如 下:(1)将 20.00 g PEGMA、8.64 g AA、0.42 g CETP、0.10 g AIBI和 30 mL水加入干净的烧杯中, 搅拌混合均匀.(2)开启高压恒流泵,使溶液以一定的 流速进入石英管,同时打开光源.通过控制流速来控 制反应停留时间(即反应时间),例如当流速设定为 0.168 mL/min时,停留时间为3h.达到设定时间后, 在盘管末端收集聚羧酸减水剂样品.



图1 连续光调控 RAFT 聚合法制备聚羧酸减水剂示 意图



#### 1.4 测试与表征

采用 Bruker 300 MHz 型核磁共振仪(NMR)分析聚羧酸减水剂结构,以 D<sub>2</sub>O 为溶剂.采用 Bruker TENSOR-27 型傅里叶红外光谱仪(FTIR)测试聚 羧酸减水剂的红外吸收谱图,扫描范围4000~

400 cm<sup>-1</sup>. 采用 Waters 1515 型凝胶渗透色谱仪 (GPC)测试聚羧酸减水剂的 $M_n$ 、重均相对分子质量 ( $M_w$ )和相对分子质量分布(PDI),流动相采用浓度 为 0.1 mol/L的 NaNO<sub>3</sub>水溶液,流速为 1.0 mL/min. 采用 NanoBrook 90Plus型动态光散射仪(DLS)测定 水溶液中聚羧酸减水剂分子的粒径和粒径分布.

参照 GB/T 8077—2012《混凝土外加剂匀质性 试验方法》进行净浆检测.参照 GB 8076—2008《混凝 土外加剂》进行混凝土检测.

### 2 结果与讨论

#### 2.1 傅里叶红外光谱分析

采用普通自由基聚合制备了聚羧酸减水剂 PCE-1,光调控RAFT聚合在史莱克瓶和连续管式 反应器中分别制备了聚羧酸减水剂PCE-2和PCE-3. 图 2为3种聚羧酸减水剂的FTIR图谱.由图 2可见: 3 480 cm<sup>-1</sup>附近出现的吸收峰是由于检测样品含水 造成的,该峰主要是—OH的伸缩振动峰;2 887 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是由 CH<sub>2</sub>的伸缩振动产生的,1 460 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是由 CH<sub>2</sub>的弯曲振动产生的,1 733 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为C=O的伸缩振动峰,1 110 cm<sup>-1</sup>处吸 收峰为C-O-C的伸缩振动峰.



Fig. 2 FTIR spectra of 3 kinds of PCE

#### 2.2 核磁共振分析

采用<sup>1</sup>H NMR 表征了 3 种聚羧酸减水剂的结构,结果如图 3 所示.由图 3 可见:化学位移 $\delta$ 为 4.2 处的峰(peak a)对应侧链上与酯键相连的-CH<sub>2</sub>-的氢,化学位移 $\delta$ 为 3.6 处的峰(peak b)对应侧链 上-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-的氢,化学位移 $\delta$ 为 3.3 处的峰 (peak c)对应侧链末端-OCH<sub>3</sub>的氢,化学位移 $\delta$ 为 0.7~1.2 区域的峰对应主链上-CH<sub>3</sub>的氢(peak d),化 学位移 $\delta$ 为 1.5~2.5 区域的峰对应主链上-CH<sub>2</sub>-的氢(peak e),化学位移 $\delta$ 为 2.7 处的峰对应主链 上-CH(COOH)-的氢(peak f).所有峰均有明确归 属,表明聚羧酸减水剂成功合成.

FTIR和'HNMR结果表明,采用不同聚合方式制备的3种聚羧酸减水剂在化学结构上并无明显区别,都是PEGMA和AA的无规共聚物.



#### 2.3 凝胶渗透色谱分析

3种聚羧酸减水剂的GPC测试数据如表1和 图 4 所示.由表1 和图 4 可见: PCE-2 和 PCE-3 的 相对分子质量分布都较窄(PDI<1.3),表明聚合 过程是可控的, PCE-1的相对分子质量分布则相 对较宽(PDI>1.5).这主要是因为传统自由基聚合具有 慢引发、快增长、速终止和易转移的特点,使得聚合过程 难以控制.随着聚合的进行,单体浓度降低,每个自由基 形成时周围单体的浓度都不相同,从而导致形成聚合物 的相对分子质量相差较大.此外,双基终止现象的存在 也会导致聚合物的相对分子质量分布变宽.RAFT聚合 得以实现"活性"聚合的关键在于增长链自由基和链转 移剂(S=C(Z)S-R)之间有效地蜕化转移,引发剂分 解产生初级自由基后引发单体聚合形成链增长自由基, 链增长自由基向RAFT试剂转移形成中间体自由基,随 后中间体自由基中的S-R键断裂,形成休眠的大分子 RAFT试剂和新的活性种(R·).其中,R·自由基能够再 引发单体聚合,形成新的链增长自由基.活性的链增长 自由基和休眠的大分子RAFT试剂之间快速的加成断 裂平衡,使得所有链增长自由基对单体有着相同的加成

表1 3种 PCE的 GPC 数据 Table 1 GPC results of 3 kinds of PCE

Sample	$M_{\rm n}/({\rm g}{\cdot}{ m mol}^{-1})$	$M_{ m w}/({ m g}{ m \cdot}{ m mol}^{-1})$	PDI
PCE-1	17 500	26 400	1.51
PCE-2	22 600	26 800	1.18
PCE-3	22 900	27 900	1.22



图 4 3种聚羧酸减水剂的GPC流出曲线 Fig. 4 GPC traces of 3 kinds of PCE

机率,从而得到相对分子质量分布较窄的聚合物.

#### 2.4 动态光散射分析

表 2为3种聚羧酸减水剂的粒径及粒径分布,其 中D为聚羧酸减水剂分子在稀溶液中的粒径,ε为粒 径分散系数.由表2可见:3种聚羧酸减水剂分子在稀 溶液中的粒径都在5nm左右,但粒径分散系数有明 显差别;PCE-1的粒径分散系数最大(ε=0.665), PCE-2的粒径分散系数最小(ε=0.443).这是因为 RAFT聚合聚羧酸减水剂的相对分子质量分布更集 中,相应单分子聚集体的粒径分布更均一.

表 2 3种聚羧酸减水剂的粒径及粒径分布 Table 5 Size and size distribution of 3 kinds of PCE

Sample	$D/\mathrm{nm}$	ε
PCE-1	5.1	0.665
PCE-2	5.0	0.443
PCE-3	5.4	0.510

#### 2.5 聚合动力学分析

在连续体系中,可以通过控制泵的流速来控制

反应停留时间,从而对聚合过程中单体转化率、聚羧 酸减水剂相对分子质量和相对分子质量分布的变化 趋势进行监控.图5为在不同停留时间收集的一系 列聚羧酸减水剂样品的<sup>1</sup>H NMR 谱图.由图5可见, 由于 PEGMA 单体末端甲氧基上氢出峰的位置在聚 合前后并不发生变化,而双键的峰会在聚合后消失, 可以以此来计算2种单体的转化率(*C*).计算公式 如下:



图 5 不同停留时间聚羧酸减水剂的<sup>1</sup>H NMR 图谱 Fig. 5 <sup>1</sup>H NMR spectra of PCE for different polymerization times

$$C(AA) = \frac{H_c - 3H_e}{H_c} \tag{1}$$

$$C(\text{PEGMA}) = \frac{H_{c} - 3H_{a}}{H_{c}}$$
(2)

式中:H<sub>a</sub>、H<sub>e</sub>和H<sub>e</sub>分别代表相应峰的积分面积.具体转化率数据如表3所示.

No.	Retention time/h	$C(AA)/\frac{6}{6}$	<i>C</i> (PEGMA)/%	$M_{ m n}/$ (g·mol <sup>-1</sup> )	$M_{ m w}/$ (g•mol <sup>-1</sup> )	PDI
1	0.33	0	7.7			
2	0.67	28.4	63.2	9 400	13 400	1.42
3	1.00	43.8	80.8	15 000	20 000	1.33
4	1.50	76.6	95.0	20 900	27 000	1.29
5	2.00	86.6	99.0	22 200	27 800	1.25

表 3 不同停留时间聚羧酸减水剂的转化率及 GPC 数据 Table 3 Conversion and GPC results of PCE for different polymerization times

根据不同停留时间(即反应时间)下聚羧酸减水剂 样品转化率的相应数据,绘制了动力学曲线,结果如图 6(a)所示.由图6(a)可见:2种单体的ln([*M*]<sub>0</sub>/[*M*]<sub>0</sub>)值 都随着聚合时间的延长线性增长,表明聚合具有"活 性"特征;聚合存在一个明显的诱导期(约25 min),这 可能是由于聚合前期部分自由基被体系中的溶解氧 泯灭所致; PEGMA的聚合速率明显快于AA,表明 PEGMA的聚合活性比AA更高,这一结果也与 Abdollahi等<sup>[13]</sup>的研究结果相一致.

图 6(b)为不同反应时间下聚羧酸减水剂的 GPC 谱图.由图 6(b)可见:随着停留时间的延长,聚羧酸 减水剂的相对分子质量逐渐增大,说明反应过程中





图 6 聚合过程分析 Fig. 6 Analysis of polymerization steps

聚合物链具有"活性",进一步证明该体系的"活性" 特征.

#### 2.6 水泥净浆流动度的测定

减水剂主要起到分散水泥颗粒、改善拌合物工 作性能的作用,通常采用净浆流动度试验来检验减 水剂的有效性.图7为聚羧酸减水剂聚合方式对水泥 净浆流动度的影响.由图7可见:在掺量相同的条件 下,掺加PCE-2和PCE-3的净浆流动度相对更高且 分散保持性能较好,这主要是因为RAFT聚合聚羧 酸减水剂的相对分子质量分布较窄,聚合物主要集 中在某一相对分子质量范围,能够起到分散效果的 有效成分含量较高.





#### 2.7 混凝土性能测试

将采用不同聚合方式制备的聚羧酸减水剂进行 混凝土应用性能测试,混凝土配比(kg/m<sup>3</sup>)为m(水 泥):m(粉煤灰):m(砂):m(小石):m(大石):m(水)= 304:76:741:422:634:160,结果如表4所示.由表4 PCE-3 混凝土的坍落度和扩展度基本相当;与掺加 PCE-1 的混凝土相比,掺加 PCE-2 和 PCE-3 混凝土 的减水率更高;3 种混凝土的强度基本相当.

可见:在折固掺量相同的条件下,掺加PCE-2和

表 4 3种 PCE 在混凝土中应用性能对比 Table 4 Performance comparison of 3 kinds of PCE in concrete

PCE type	w/%	(Slump/ Extensibility)/mm		Compressive strength/MPa		
		Initial	1 h	3 d	7 d	28 d
PCE-1		215/530	200/460	32.1	39.3	41.2
PCE-2	0.18	225/585	205/530	34.1	39.5	42.4
PCE-3		220/570	205/510	33.5	39.7	41.6

#### 2.8 聚合机理分析

无须预先除氧,采用光调控RAFT聚合成功在 连续管式反应器中合成了相对分子质量分布相对 较窄的聚羧酸减水剂 PCE-3,对该聚合过程进行 分析.

"活性"自由基虽然能对聚合物的相对分子质量 和相对分子质量分布进行控制,但也存在一个明显 的缺点,聚合前必须严格除去体系中的氧气.氧气的 存在会导致聚合难以有效进行,出现较长的诱导期, 甚至导致聚合过程失控<sup>[14-15]</sup>.除氧过程的繁琐使得 "活性"自由基聚合难以进行工业化生产,而管式反 应器能够很好地规避这个问题,反应溶液充满整个 管路,使得聚合体系中仅存在少量溶解氧(见图8). AIBI常用作水溶性低温引发剂,不过它也可以充当 光引发剂<sup>[9]</sup>,在一定波长光源照射下产生自由基.一 部分自由基被用来消耗连续体系中溶解氧,而另一 部分则能够引发聚合并最终形成了相对分子质量分 布较窄的聚羧酸减水剂.



图 8 连续管式反应器中的 RAFT 聚合示意图 Fig. 8 Diagram of RART polymerization in continuous tubular reactor

## 3 结论

(1)采用光调控 RAFT 聚合在连续管式反应器 中成功制备了聚羧酸减水剂,并通过动力学研究探 讨了该聚合体系的"活性"特征.

(2) RAFT 聚合聚羧酸减水剂的相对分子质量 分布更集中,其中连续 RAFT 聚合聚羧酸减水剂的 相对分子质量分布略高于常规 RAFT 聚合,但分布 系数仍可控制在1.3以下.

(3) RAFT 聚合制备的聚羧酸减水剂的分散性 能和坍落度保持性能更好.

(4)连续管式反应器中有限的氧气含量,使得 RAFT聚合可以在不预先除氧的条件下成功进行, 不仅简化了聚合的操作步骤,同时降低了反应设备 对气密性的要求.

## 参考文献:

- [1] 余文志.RAFT法合成聚羧酸减水剂及相对分子质量参数对 其应用性能影响的研究[D].广州:华南理工大学,2015.
   YU Wenzhi. Synthesis of polycarboxylate superplasticizer by RAFT polymerization and research on the effects of molecular weight parameters on its application perfprmance[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015. (in Chinese)
- [2] YU B, ZENG Z, REN Q, et al. Study on the performance of polycarboxylate-based superplasticizers synthesized by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization[J]. Journal of Molecular Structure, 2016, 1120:171-179.
- [3] 李东旭,陈洋,周生态,等.RAFT法制备嵌段型聚羧酸减 水剂及其水化性能[J].合成化学,2019,27(7):513-517.
  LI Dongxu, CHEN Yang, ZHOU Shengtai, et al. Preparation of block polycarboxylic by RAFT and its hydration properties [J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2019, 27 (7):513-517. (in Chinese)

- [4] EZZAT M, XU X, CHEIKH K, et al. Structure-property relationships for polycarboxylate ether superplasticizers by means of RAFT polymerization [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 553:788-797.
- [5] LU L, ZHANG H, YANG N, et al. Toward rapid and well-controlled ambient temperature RAFT polymerization under UV-Vis radiation: Effect of radiation wave range[J]. Macromolecules, 2006, 39(11):3770-3776.
- [6] XU J, JUNG K, ATME A, et al. A robust and versatile photoinduced living polymerization of conjugated and unconjugated monomers and its oxygen tolerance [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(14):5508-5519.
- MCKENZIE T, FU Q, WONG E, et al. Visible light mediated controlled radical polymerization in the absence of exogenous radical sources or catalysts [J]. Macromolecules, 2015, 48(12):3864-3872.
- [8] CAMBIE D, BOTTECCHIA C, STRAATHOF N, et al. Applications of continuous-flow photochemistry in organic synthesis, material science, and water treatment [J]. Chemical Reviews, 2016, 116(17):10276-10341.
- [9] PENG J, XU Q, NI Y, et al. Visible light controlled aqueous RAFT continuous flow polymerization with oxygen tolerance
   [J]. Polymer Chemistry, 2019, 10(16):2064-2072.
- [10] WILMS D, KLOS J, FREY H. Microstructured reactors for polymer synthesis: A renaissance of continuous flow processes for tailor-made macromolecules? [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2008, 209(4):343-356.
- [11] TAO L, LIU J, DAVIS T. Branched polymer-protein conjugates made from mid-chain-functional P(HPMA)[J]. Biomacromolecules, 2009, 10(10):2847-2851.
- [12] TRUONG N, DUSSERT M, WHITTAKER M, et al. Rapid synthesis of ultrahigh molecular weight and low polydispersity polystyrene diblock copolymers by RAFT-mediated emulsion polymerization [J]. Polymer Chemistry, 2015 (6) : 3865-3874.
- [13] ABDOLLAHI H, NAJAFI V, ZIAEE F, et al. Radical copolymerization of acrylic acid and OEGMA475: Monomer reactivity ratios and structural parameters of the copolymer [J].

Macromolecular Research, 2014, 22(12):1330-1336.

- [14] DECKER C, JENKINS A. Kinetic approach of oxygen inhibition in ultraviolet- and laser-induced polymerizations [J]. Macromolecules, 1985, 18(6):1241-1244.
- [15] O'BRIEN A, CRAMER N, BOWMAN C. Oxygen inhibition in thiol-acrylate photopolymerizations[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2006, 44 (6) : 2007-2014.