

马来酸类聚羧酸减水剂的合成与性能研究*

靳 林^{1,2}, 卢 江¹, 徐文烈¹, 梁 晖¹, 陈峭卉³, 陈应钦³

- (1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;
2. 临沧师范高等专科学校数理系, 云南 临沧 677000;
3. 广东省建筑材料研究院, 广东 广州 510160)

摘 要: 研究合成了聚乙二醇单甲醚 (MPEG) 的马来酸单酯 (MAMPEG), 并将之与丙烯酸 (AA)、甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA)、乙烯基磺酸钠 (SVS) 等单体通过自由基水溶液共聚合得到了一系列聚羧酸减水剂, 研究了单体加料方式、MPEG 相对分子质量、单体组成、引发剂用量等对所得减水剂水泥净浆流动度的影响。结果表明, 采用先加 MAMPEG、后连续滴加其他单体的加料方式比 MAMPEG 和其他单体一起滴加的加料方式所得减水剂的性能更好, 两者的水泥净浆流动度分别为 310 mm 和 240 mm; 随着 MPEG 相对分子质量增大, 所得减水剂水泥净浆流动度先增大后减小, 以 MPEG-1000 为最佳; 随着单体组成中酸根离子单体与酯类单体比例的增加, 所得减水剂的水泥净浆流动度先增大后减小, 当 $(AA + SVS)/(MAMPEG - 1000 + HEMA) = 1.39$ (摩尔比) 时, 所得减水剂的水泥净浆流动度最大; 随着引发剂用量增加, 所得减水剂水泥净浆流动度先增大后减小, 适宜的引发剂用量为单体摩尔总量的 1.5% ~ 2.5%。

关键词: 聚乙二醇单甲醚; 马来酸单酯; 聚羧酸减水剂; 合成

中图分类号: O632.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2008) 02-0074-05

高性能减水剂的应用可有效减少混凝土的水灰比, 改善混凝土孔结构和密实程度, 提高混凝土的强度和耐久性, 对提高工程质量和使用寿命, 降低工程成本, 减少环境污染等方面具有重要意义^[1]。聚羧酸系高性能减水剂具有低掺量、高减水率、和水泥适应性好、混凝土坍落度损失小的特点, 适宜配制高强甚至超高强混凝土以及高流动性混凝土, 是一种安全的绿色环保型高性能减水剂, 具有良好的技术经济效益, 成为混凝土外加剂研究开发的热点^[2]。

高性能聚羧酸减水剂的分子结构具有如下特点^[3-5]: ①主链上含 $-COO^-$ 和 $-SO_3^-$ 等酸根离子, 减水剂分子吸附在水泥颗粒上使之带上负电荷, 产生静电排斥作用, 抑制水泥浆体的凝聚倾向, 使水泥颗粒高度分散具有良好的流动性; ②含有适当长度的聚乙二醇支链, 可使减水剂分子成“梳形”结构吸附在水泥颗粒表面, 形成较厚的吸附层, 产生空间位阻防止水泥初期凝聚结构的形成。

聚羧酸减水剂分子中聚乙二醇支链的引入可有三种基本方法^[6-7]: ①聚乙二醇大分子单体的直接共聚反应^[8-9], 即利用聚乙二醇大分子单体与其他单体进行自由基溶液共聚合而得, 其关键在于大分

子单体的合成与提纯; ②聚合物功能化改性^[10-12], 即利用现成的聚合物进行改性, 其不足在于现成的聚羧酸产品种类和规格有限, 调整其组成和相对分子质量比较困难; ③原位聚合与接枝法^[13], 将单羟基聚醚与不饱和羧酸单体一同加入聚合反应体系, 在进行聚合反应的同时进行单羟基聚醚与不饱和羧酸的酯化反应。比较而言, 共聚合对聚合物分子结构的可控性更好、更易进行分子设计, 所得产品的质量更可靠、更稳定, 因而也是最常采用的合成方法。

本文采用大分子单体共聚法, 先由马来酸酐与聚乙二醇单甲醚反应得到大分子单体, 再将之与其他单体共聚。首先考察了大分子单体的合成, 得到了几乎定量酯化的大分子单体, 所得产物不需经过分离提纯即可用于聚合反应, 并且考察了聚合反应条件包括加料方式、MPEG 长度、单体配比以及引发剂用量等对产物性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

马来酸酐, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 聚乙二醇单甲醚, 甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA), ($w \geq 99\%$), 广州靖诚贸易有限公司分装; 对甲苯

* 收稿日期: 2007-10-12

基金项目: 广东省自然科学基金团队资助项目 (039184); 广东省科技计划资助项目 (2006B14401003)

作者简介: 靳 林 (1981 年生), 男, 助教; 通讯联系人: 梁 晖; E-mail: ceslhui@mail.sysu.edu.cn

磺酸, 分析纯, 广东汕头西陇化工厂; 甲基丙烯酸 (MAA)、丙烯酸 (AA), AR, 天津市化学试剂研究所; 过硫酸钾 (KPS), AR, 广州化学试剂厂; 乙烯基磺酸钠 (SVS), $\rho = 25\%$ 水溶液, 广州双键贸易有限公司分装。高纯氮, $w \geq 99.999\%$, 广州气体厂。

1.2 聚乙二醇单甲醚马来酸单酯的合成

在一带有电动搅拌器和磨口三通活塞的 250 mL 三口烧瓶中加入定量的 MPEG, 升温加热至 100 $^{\circ}\text{C}$ 抽真空 30 min 以除去 MPEG 吸附的水分。通入氮气, 在氮气保护下加入定量的马来酸酐 (马来酸酐:MPEG = 1.1:1, 摩尔比), 加或不加催化剂对甲苯磺酸, 在 N_2 保护下进行酯化反应 3 h, 得到大分子单体聚乙二醇单甲醚马来酸单酯 (MALMPEG)。产物用 ^1H NMR 表征, 并根据特征峰面积的积分比计算酯化率, 将所得的 MALMPEG 配成 $\rho = 50\%$ 的水溶液备用。

1.3 聚羧酸减水剂的合成

将上述所得的 MALMPEG 与 AA、HEMA 和 SVS 在过硫酸钾引发下进行自由基水溶液共聚合, 考察了两种不同的加料方式。

加料方式 A: 设计聚合产物的固含量为 20%, 先在反应瓶中加入约总量的 15% ~ 20% 的水, 用剩余的水分别将引发剂和共聚单体 (包括 MALMPEG) 溶解配成引发剂溶液和单体溶液, 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 氮气保护下于 3 h 左右将单体溶液和 90% 的引发剂溶液滴入反应瓶进行聚合反应, 剩余的 10% 引发剂溶液于 0.5 h 内滴完, 然后升温至 90 $^{\circ}\text{C}$ 继续反应 1.5 h, 降温至 50 $^{\circ}\text{C}$ 以下滴加 $\rho = 30\%$ 的 NaOH 水溶液调节 pH = 7 得到聚羧酸减水剂溶液。

加料方式 B: 与方式 A 不同之处在于将 MALMPEG 水溶液一次性加入反应瓶, 然后在反应过程中分别滴加引发剂溶液和其他共聚单体溶液。

1.4 表征与流动度测试

所得 MPEG 马来酸单酯的 ^1H NMR 在 Varian Mercury-Plus 300 核磁共振谱仪上测定, 溶剂为 D_2O 。水泥净浆流动度的测定按照 GB/T8077-2000 的方法进行, 所用截锥圆模规格为上口直径 56 mm, 下口直径 60 mm, 高度为 80 mm, 内壁光滑无接缝的不锈钢制品。

2 结果与讨论

2.1 大分子单体 MALMPEG 的合成

采用大分子单体直接共聚法制备减水剂需解决的关键问题之一是聚乙二醇大分子单体的制备, 由于聚乙二醇单甲醚与其酯化产物性质相近, 分离非

常困难, 因此在制备大分子单体时要求酯化率高, 最好能定量反应, 所得产物纯度高, 不需要经过分离提纯处理即可用于后续的聚合反应。

为防止反应体系的水将马来酸酐水解成马来酸, 降低其酯化反应活性, 在进行合成反应之前需将聚乙二醇单甲醚在加热情况下抽真空将其吸附的水分彻底除去。进行酯化反应时, 考察了加或者不加催化剂——对甲苯磺酸对酯化反应的影响, 所得酯化产物的 ^1H NMR 谱见图 1。

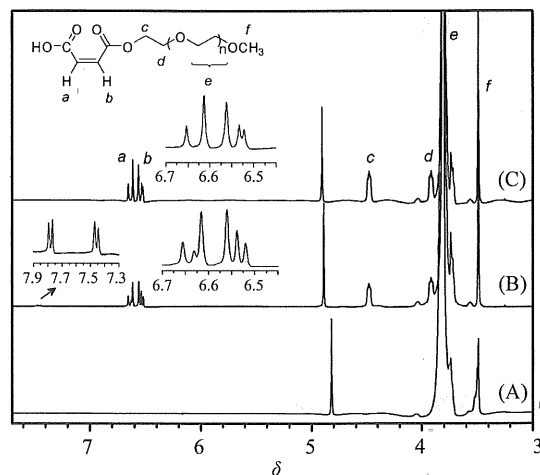


图1 酯化产物的 ^1H NMR 谱图

Fig. 1 ^1H NMR spectra of MPEG-1000 (A), MALMPEG-1000 with (B) and without (C) TsOH
(A) 原料 MPEG-1000; (B) 对甲苯磺酸催化酯化产物;
(C) 直接酯化产物

与 MPEG-1000 的 ^1H NMR 谱 (图 1A) 比较, 酯化产物 MALMPEG 在 δ 6.63 和 6.54 出现两组双重峰, 可分别归属为马来酸单酯双键上的两个 H (a 和 b), 且该两组双峰的耦合常数为 12 Hz, 为顺式烯烃, 说明马来酸酐的顺式结构在反应过程中并没有发生改变; 同时在 δ 4.43 ~ 4.52 和 3.87 ~ 3.95 处出现了两组新峰, 可分别归属为 $-\text{COOCH}_2-$ (c) 和 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-\text{O}$ (d) 的质子峰。此外, 在两种酯化产物的 ^1H NMR 谱上都可在 δ 6.53 处观察到一单峰, 此峰应是过量的未反应马来酸酐双键的质子峰; 与未加催化剂的 MALMPEG 相比 (图 1C), 加了催化剂对甲苯磺酸所得的 MALMPEG 在 δ 6.3 处有一单峰, 可能是马来酸双酯的双键质子峰, 且在 7.3 ~ 7.9 处还可观察到催化剂对甲苯磺酸的苯环质子峰 (见图 1B 中的插图), 此外产物中未反应马来酸酐也相对较多。由 MALMPEG 的 ^1H NMR 谱中的特征峰 a、c 和 f 的面积积分比可计算产物的酯化率。图 1B 中该三组峰的面积积分比为 1:2.3:3.7, 双键上 H 的

比例与单酯相比过低,说明产物中可能有双酯生成;而未加催化剂所得的 MAMPEG 的¹H NMR 谱(图 1C)中并没有双酯峰出现,且 a、c、f 的面积积分比为 1:2:3,与单酯比例相符,说明体系中的聚乙二醇单甲醚已定量地转化为马来酸单酯。

单酯的生成反应为酸酐和羟基之间的反应,反应活性高,而双酯中第二个酯基的生成反应为羧酸与羟基之间的反应,活性较低,必须在催化剂存在下才可顺利进行,因此在未加催化剂的情形下只选择性发生单酯化反应;加入催化剂后,在提高酸酐和羟基之间反应活性的同时,也增加了羧酸与羟基之间的酯化反应活性,使得在反应条件下双酯化反应也可进行,降低了单酯化反应和双酯化反应之间的选择性,难以避免双酯产物生成。综上所述,不加催化剂的反应产物更纯、而且酯化反应定量进行,反应产物不需要经过分离提纯处理即可应用于下一步的聚合反应,因此本论文中聚乙二醇单甲醚马来酸单酯的合成都不加催化剂。

2.2 马来酸类聚羧酸减水剂性能的影响因素

减水剂的性能与其分子结构之间有着密切的联系,而减水剂的分子结构取决于其合成条件,因此考察了聚羧酸减水剂合成反应中单体滴加方式、侧链 MPEG 链长、单体组成以及引发剂用量等反应条件对所得减水剂的水泥净浆流动度的影响。

2.2.1 单体加料方式的影响 众所周知,为获得性能优良的共聚物必须控制其组成及组成分布,为此,考察了两种不同的单体加料方式,两种方法的共聚单体组成都是 $w(\text{MALMPEG-1000}) = 65\%$, $w(\text{AA}) = 15\%$, $w(\text{HEMA}) = 15\%$, $w(\text{SVS}) = 5\%$,而方式 A 中马来酸单酯大分子单体与其他单体一起混合滴加,方式 B 中则将马来酸单酯大分子单体一次性加入聚合反应瓶,在聚合反应过程中不断地补加其他单体。两种方式所得减水剂的水泥净浆流动度,方式 A 为 240 mm,方式 B 为 310 mm,可见采用方式 B 所得减水剂的流动度明显大于方式 A 所得减水剂。

马来酸单酯为 1,2-二取代乙烯基单体,由于取代基的空间位阻,1,2-二取代乙烯基单体通常不具有均聚反应活性,只能与其他单取代单体进行共聚反应,且其聚合反应活性较低。当采用方式 A 时,由于 MAMPEG 与其他单体的聚合反应活性相差较大,随着聚合反应的进行,共聚产物的组成也随之不断发生变化。在反应初期,共聚产物中其他高活性单体含量较高,而 MAMPEG 单体的含量偏低,随着反应的进行,共聚产物中其他高活性单体含量逐渐减少,而低活性的 MAMPEG 单体含量则逐渐

增大,甚至可能在聚合反应后期,随着其他活泼单体的完全转化,当只剩下 MAMPEG 时,由于其不具备均聚反应活性,聚合反应随即停止,因而所加入的 MAMPEG 可能并不能完全参与共聚物组成。而方式 B 则在反应过程中持续补加活泼单体,从而能控制共聚产物组成在较小的范围内变化,并且即使在反应后期,聚合体系中仍然保持有相对较高的活泼单体含量,有利于 MAMPEG 单体完全转化参与共聚物组成。这两方面的因素使得方式 B 所得减水剂的性能明显优于方式 A 所得减水剂。因此减水剂合成反应皆采用单体加料方式 B。

2.2.2 MPEG 链长的影响 减水剂分子中 MPEG 支链的作用是起空间阻碍作用,即当减水剂分子吸附在水泥粒子上,其主链通过分子中的 $-\text{COO}^-$ 和/或 $-\text{SO}_3^-$ 与水泥粒子相连,而 MPEG 支链则延伸进入液相从而在水泥粒子表面形成较厚的隔离层,产生空间阻碍作用,防止水泥粒子凝聚。显然, MPEG 支链的这种空间阻碍作用应与 MPEG 支链的含量及其链长密切相关。为了考察 MPEG 链长对所得减水剂性能的影响,在保持 MALMPEG 含量不变(共聚单体质量百分比不变或共聚单体摩尔比不变)的前提下合成了系列 MPEG 支链链长不同的减水剂, MPEG 链长对所得减水剂的水泥净浆流动度的影响分别见图 2。

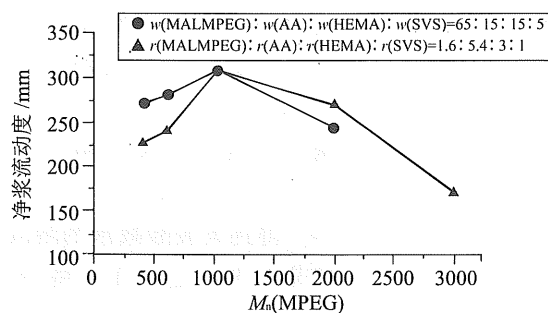


图2 共聚单体质量和摩尔百分比不变情况下,
 M_n (MPEG) 对水泥净浆流动度的影响

Fig. 2 Effect of the M_n of MPEG on the fluidity of cement paste mixed with the obtained water reducer under constant weight and mole ratio of the monomers

由图 2 可见,不管是保持共聚单体质量比不变还是保持共聚单体摩尔比不变,所得减水剂的水泥净浆流动度都具有相似的趋势,即随着 MPEG 相对分子质量的增大,净浆流动度先增大后降低,其中以 MPEG-1000 的效果最好,当掺量为水泥质量的 0.5% 时,其净浆流动度达 310 mm。根据空间阻碍理论, MPEG 支链越长,空间位阻越大,应越有利于水泥粒子的分散,但是当 MPEG 链长超过一定

值后,其分子链长可能远大于分散质粒子的大小,反而容易产生絮凝作用,降低分散作用,而且支链之间也容易发生缠结从而在水泥颗粒间形成桥接,反而影响了流动性;其次,当保持共聚单体摩尔比不变时,随着 MPEG 相对分子质量增大,酸根离子等其他功能基在分子中的质量百分比变小,且由于 MPEG 支链之间的距离不变,支链越长对分子链上其他功能基的屏蔽作用越大,两方面因素都不利于减水剂分子在水泥粒子表面的吸附。

2.2.3 共聚单体组成的影响 聚羧酸减水剂的作用机理是空间阻碍作用与静电排斥作用的综合协同作用,空间阻碍作用取决于减水剂分子中 MPEG 支链的含量及其链长,而静电排斥作用则取决于减水剂分子所含酸根离子如 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 等的含量,此外,减水剂分子中加入适量的酯类单体如丙烯酸羟乙酯等,可改变减水剂分子的亲水亲油值,影响减水剂的分散性能。因此,为了获得综合优良性能,酸根离子单体以及酯类单体(包括 MALMPEG)的相对含量之间存在协同作用。为了了解这种协同作用,考察了酸根离子单体与酯类单体比例对所得减水剂性能的影响,实验结果见表1。

可见,减水剂的净浆流动度随着减水剂分子中酸根离子单体含量的增大,其趋势为先增大,后减小,说明酸根离子单体与酯类单体之间存在最适宜的相对比例,从本实验来看,酸根离子单体与酯类单体的适宜比例为 $(\text{AA} + \text{SVS}) / (\text{MPEG} + \text{HEMA}) = 1.39$ (摩尔比)。

表1 共聚单体组成对减水剂分散性能的影响¹⁾

Tab. 1 Effect of the monomer composition on the fluidity of cement paste mixed with the obtained water reducer

序号	MAL-MPEG	共聚单体组成, r/%				净浆流动度/mm
		AA	HEMA	SVS	$(\text{AA} + \text{SVS}) / (\text{MPEG} + \text{HEMA})$	
1	1	1.30	3.91	0.62	0.39	190
2	1	1.68	3.54	0.62	0.51	190
3	1	2.61	2.61	0.62	0.89	225
4	1	3.36	1.86	0.62	1.39	310
5	1	3.91	1.30	0.62	1.97	185
6	1	4.43	0.78	0.62	2.84	180

1) MALMPEG: MALMPEG-1000; 引发剂 KPS 用量为单体摩尔总量的 3.5%; 减水剂掺量为水泥质量的 0.5%

2.2.4 引发剂用量的影响 保持其它聚合反应条件不变,改变引发剂用量对所得减水剂性能的影响见图3。可见在一定范围内随着引发剂用量的增加,减水剂的净浆流动性也随之增加,但当引发剂的用量进一步增加时,所得减水剂的净浆流动度反而

稍有下降。

当其它聚合反应条件不变时,引发剂用量的改变主要影响减水剂分子主链的聚合度,当引发剂用量较低时,所得聚合物的主链聚合度相对较高,其净浆流动度偏低的原因可能是所得减水剂分子的主链聚合度偏高,导致减水剂分子可同时吸附在不同的水泥粒子上,即在水泥粒子之间形成桥接,反而使水泥粒子容易凝聚,流动性变差;而当引发剂用量过高时,所得减水剂分子的主链聚合度过低,分子中所含的酸根离子偏少,即减水剂分子所含的对水泥粒子的锚固点偏少,减水剂分子在水泥粒子表面的吸附不够牢固,从而影响减水剂性能导致其净浆流动度下降。从实验结果来看,引发剂用量以单体摩尔量的 1.5% ~ 2.5% 为佳。

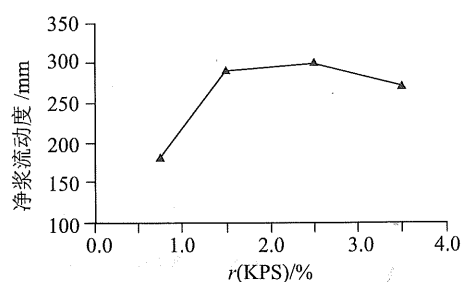


图3 引发剂 KPS 的用量对减水剂性能的影响

Fig. 3 Effect of the amount of initiator on the fluidity of cement paste mixed with the obtained water reducer $w(\text{MALMPEG-2000}) : w(\text{AA}) : w(\text{HEMA}) : w(\text{SVS}) = 65 : 15 : 15 : 5$; 减水剂掺量为水泥质量的 0.5%

参考文献:

- [1] 卞荣兵, 沈健. 聚羧酸混凝土高效减水剂的合成和研究现状[J]. 精细化工, 2006, 23(2): 179-182.
BIAN Rong-bin, SHEN Jian. Review of polycarboxylate superplasticizer: synthetic methods and research[J]. Fine Chemicals, 2006, 23(2): 179-182.
- [2] 刘俊元, 王子明. 聚羧酸高性能减水剂的制备、性能与应用现状[J]. 商品混凝土, 2005(1): 20-25.
LIU Jun-yuan, WANG Zi-ming. Preparations, properties and applications of polycarboxylic water-reducing agents with high performance [J]. Beton Chinese Edition-Ready-mixed Concrete, 2005(1): 20-25.
- [3] 游长江, 丁超, 胡国栋, 等. 聚羧酸类高效减水剂的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(2): 34-38.
YOU Chang-jinag, DING Chao, HU Guo-dong, et al. The progress of research on polycarboxylic acid high efficiency water reducing agent [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2003, 19(2): 34-38.
- [4] 李崇智, 李永德, 冯乃谦. 21 世纪的高性能减水剂

- [J]. 混凝土, 2001(5): 326.
- LI Chong-zhi, LI Yong-de, FENG Nai-qian. High performance water-reducer in the 21st century [J]. Concrete, 2001(5): 326.
- [5] SHUNSUKE H, KAZUO Y. Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture, and paste rheology [J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(8): 1159 - 1165.
- [6] 汪海平, 陈正国. 聚羧酸类高效减水剂的研究现状与发展方向[J]. 胶体与聚合物, 2004, 23(4): 31 - 33.
- WANG Hai-ping, CHEN Zheng-guo. Status and development of polycarboxylate type Superplasticizer [J]. Chinese J Colloid & Polymer, 2004, 23(4): 31 - 33.
- [7] 王立久, 卞利军, 曹永民. 聚羧酸系高效减水剂的研究现状与展望[J]. 材料导报, 2003, 17(2): 43 - 45.
- WANG Li-jiu, BIAN Li-jun, CAO Yong-min. Present status and prospects for polycarboxylic high performance water-reducing agent research [J]. Materials Review, 2003, 17(2): 43 - 45.
- [8] AKIMOTO S I, HONDA S, YASUKOHCHI T. Polyoxo-alkylene alkenyl ether-maleic ester copolymer and use thereof [P]. U. S. 5142036, 1992.
- [9] TANAKA Y, OHTA A, TAHARA H, et al. Fluidity control of cementitious compositions [P]. U. S. 5661206, 1997.
- [10] OHTA A, SUGIYAMA T, TANAKA Y. Cement dispersing agent [P]. U. S. 5660626, 1997.
- [11] VALENTI S. Chemically treated anhydride copolymers and cementitious mixtures containing the copolymers [P]. U. S. 5158996, 1992.
- [12] OHTSU K, ENOMOTO N, NAMSE Y, et al. Dispersant and cement admixture [P]. WO 9012642, 1993.
- [13] 吴绍祖, 郭新秋. 带聚亚烷基二醇醚侧链的共聚羧酸类高效混凝土减水剂[P]. CN 1600735A, 2005.

Synthesis and Properties of Polycarboxylic Water-Reducing Agents Based on the Monoester of Maleic Acid with Monomethoxyl Polyethylene Glycol

JIN Lin^{1,2}, LU Jiang¹, XU Wen-lie¹, LIANG Hui¹, CHEN Qiao-hui³, CHEN Ying-qin³

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Science Depart of Lincang Teachers' College, Lincang 677000, China;

3. Guangdong Scientific Research Institute of Building Materials, Guangzhou 510160, China)

Abstract: The synthesis and properties of polycarboxylic water-reducing agents based on the monoester (MALMPEG) of maleic acid with monomethoxyl polyethylene glycol (MPEG) were investigated. Firstly, MALMPEG was synthesized by the esterification of maleic anhydride and MPEG with or without toluenesulfonic acid catalyst. The result showed that pure MALMPEG could be obtained almost quantitatively without the catalyst. Then, the synthesis and properties of polycarboxylic water-reducing agents by the copolymerization of the obtained MALMPEG monomer with acrylic acid (AA), hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and sodium vinylsulfonate (SVS) were investigated by the monomer addition method, chain length of MPEG, composition of co-monomers and amount of initiator (potassium persulfate, KPS). In monomer addition method A, MALMPEG and other monomers were added dropwise together during the polymerization. In monomer addition method B, MALMPEG was added entirely into the reaction flask while the other monomers were added dropwise during the polymerization. The water reducer obtained by method B showed higher fluidity of cement paste than that obtained by method A (310 mm vs 240 mm). The chain length of MPEG, ratio of acid/ionic monomers to ester monomers, namely (AA + SVS) / (MALMPEG + HEMA) (mole ratio) and amount of initiator showed significant effects on the fluidity of cement paste mixed with the obtained water reducer. The optimal conditions were given in the following: M_n of MPEG was 1000, (AA + SVS) / (MALMPEG + HEMA) = 1.39, amount of initiator was between 1.5% ~ 2.5% of total monomers.

Key words: monomethoxyl polyethylene glycol; monoester of maleic acid; agents; synthesis