

文章编号:1007-9629(2022)03-0263-07

聚羧酸系减水剂的缓释效应及机理

孙振平^{1,2,3,*}, 李祖悦^{1,2}, 庞敏^{1,2}, 吴乐林^{1,2}, 葛好升^{1,2}

(1. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804;

2. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804;

3. 上海市水务局城市管网智能评估与修复工程技术研究中心, 上海 201900)

摘要:通过水溶液自由基聚合法,利用丙烯酸羟乙酯、丙烯酰胺、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸和马来酸酐取代部分丙烯酸合成了含有不同官能团的聚羧酸系减水剂.通过测试水泥净浆流动度、减水剂在水泥净浆中的吸附量和水解行为,研究了官能团对减水剂缓释效应的影响机理.结果表明:含4种官能团的聚羧酸系减水剂对水泥净浆经时流动性均有不同程度的增强作用,含不同官能团的聚羧酸系减水剂在水泥净浆液相碱性环境下水解能力不同,从而影响减水剂在水泥颗粒表面的吸附量,最终导致缓释效应的差异,其中含酯基的聚羧酸系减水剂的缓释效应最为明显.

关键词:聚羧酸系减水剂;官能团;水解;缓释效应

中图分类号:TU528.042⁺.2

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2022.03.007

Slow-Release Effect of Polycarboxylate Superplasticizers with Various Functional Groups

SUN Zhenping^{1,2,3,*}, LI Zuyue^{1,2}, PANG Min^{1,2}, WU Lelin^{1,2}, GE Haosheng^{1,2}

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai

201804, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China;

3. Research Center of Intelligent Evaluation and Restoration Engineering Technology of Urban Pipe Network of Shanghai Water Bureau, Shanghai 201900, China)

Abstract: By replacing part of acrylic acid with hydroxyethyl acrylate(HEA), acrylamide(AM), 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid(AMPS) and maleic anhydride(MAH), a series of polycarboxylate superplasticizers (PCE) with different functional groups were synthesized through free radical polymerization. By testing the fluidity of the cement paste, the adsorption capacity and hydrolysis behavior of the PCE in the cement paste, the mechanism of functional groups affecting the slow-release effect of the PCE was investigated. According to the results, the PCE containing these four functional groups enhances the fluidity retention of cement paste separately. The different hydrolysis ability of PCE in the pore solution can affect the adsorption amount of PCE on cement particles, and finally lead to the difference in slow-release effect. PCE with ester group shows the most obvious slow-release effect.

Key words: polycarboxylate superplasticizer; functional groups; hydrolysis; slow release

随着现代科学技术的发展和工程质量要求的提高,建筑施工对混凝土拌和物的流变性能提出了越来越高的要求.即使当前普遍使用的聚羧酸系减水剂(PCE),仍然存在诸多性能方面的局限性,需要在

收稿日期:2020-12-01; 修订日期:2021-03-04

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51678441);上海市科委项目(19DZ1201404,19DZ1202702);上海市建委项目(2021-001-002);重庆市科技局专项项目(cstc2020kqjxsc-phxm1594);住建部项目(K20200988)

第一作者(通讯作者):孙振平(1969—),男,新疆奇台人,同济大学教授,博士生导师,博士.E-mail: grtshzp@163.com

合成技术和复配技术方面取得明显突破,才能满足建筑的新要求.其中,聚羧酸系减水剂的流动度保持性就是一项十分重要的性能.聚羧酸系减水剂只有具备较好的流动度保持性,才能更好地满足超高、超长泵送混凝土施工的需求.目前,可以通过物理搭载^[1]或化学改性^[2-3]的方式赋予聚羧酸系减水剂较好的缓释效应,从而改善其流动度保持性,减小混凝土拌和物的坍落度损失速率,满足混凝土的施工要求^[4-8].

基于羧基保护原理,缓释型聚羧酸系减水剂通过在分子结构中引入在碱性环境下可水解出羧基、磺酸基的官能团,使其可较长时间内不断水解释放出羧基、磺酸基,提高聚羧酸系减水剂后期的吸附-分散能力,从而减缓混凝土的坍落度损失,这样的缓释型聚羧酸系减水剂分子结构可设计性强,便于合成控制,但其相对分子质量、侧链长度与密度、官能团及其比例、分子结构等结构因素均会对其缓释效应产生明显的影响,业内学者已对上述影响因素开展了大量研究^[9-14].笔者在前期工作中发现,直接在聚羧酸系减水剂分子中引入酰胺基亦可得到较好的保坍效果^[11].此外,也有学者认为含酸酐基的聚羧酸系

减水剂具有缓释效应^[15-17].目前,已有研究关注了含不同官能团聚羧酸系减水剂的吸附-分散性能^[18],但官能团对聚羧酸系减水剂缓释效应的影响规律尚未完全明确.

本文通过水溶液自由基聚合法,在聚羧酸系减水剂分子中引入不同类型的官能团,系统研究了聚羧酸系减水剂中官能团类型对其分散性和流动性的影响,分析其在水泥净浆中的吸附规律和在液相碱性环境下的水解行为,讨论了官能团类型对聚羧酸系减水剂缓释效应的作用效果,并进行了机理分析.

1 试验

1.1 原材料

采用山东鲁城水泥有限公司生产的基准水泥,其化学组成¹⁾见表1;丙烯酸(AA)、丙烯酸羟乙酯(HEA)、丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)、马来酸酐(MAH)、硫代乙醇酸(TGA)、维生素C(VC),均为化学纯试剂;过氧化氢(H_2O_2 ,质量分数为30%),分析纯;相对分子质量为2400的甲基丙烯醇聚氧乙醚(TPEG),由北京联泓新材料科技股份有限公司提供;去离子水.

表1 水泥的化学组成
Table 1 Chemical composition of cement

										w/%
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	f-CaO	SO ₃	Na ₂ O	TiO ₂	IL	
62.03	20.98	4.18	3.45	2.27	0.64	2.93	0.35	1.46	1.71	

1.2 聚羧酸系减水剂合成、提纯及表征

1.2.1 聚羧酸系减水剂的合成

采用水溶液自由基聚合法,以 H_2O_2 为引发剂氧化组分,VC为引发剂还原组分,TGA为链转移剂,将TPEG与AA以摩尔比1:5混合,共聚得到聚羧酸系减水剂PAA;将TPEG、AA及功能性单体(HEA、AM、AMPS、MAH)分别以摩尔比1:1:4混合,共聚得到含酯基的聚羧酸系减水剂PHEA、含酰胺基的聚羧酸系减水剂PAM、含磺酸基的聚羧酸系减水剂PAMPS和含酸酐基的聚羧酸系减水剂PMAH.

具体步骤为:在带有温度计、搅拌器的四口圆底烧瓶中加入称量好的TPEG和去离子水,充分搅拌至TPEG完全溶解,配制成大单体溶液;将称量好的VC、TGA和去离子水配制成A溶液,将称量好的AA、功能性单体和去离子水配制成B溶液;在45℃

水浴条件下,向四口圆底烧瓶大单体溶液中一次性加入 H_2O_2 ,之后使用恒速蠕动泵滴加A溶液和B溶液,A溶液滴加时间控制在3.5h,B溶液滴加时间控制在3.0h;滴加完毕后,继续保温0.5h,利用质量分数30%的NaOH溶液中和合成产物至pH值为7.

1.2.2 聚羧酸系减水剂的提纯

采用分子筛提纯法,使用截留相对分子质量为7000的半透膜将所得合成产物进行透析净化.具体步骤为:首先将合成产物稀释成质量分数为10%的混合液,取100mL置于长度为300mm、直径为25mm的透析袋中;然后将透析袋置于装有去离子水的容器中,使去离子水没过透析袋,持续搅拌;每隔3h更换一次去离子水,并采用瑞士Mettler Toledo公司的FE30型电导仪来实时监测透析液的电导率;不断重复上述步骤,直至电导率降至30 μ S/cm左右,且不再

1)文中涉及的组成、水灰比等除特别说明外均为质量分数或质量比.

发生变化时,完成透析.

1.2.3 聚羧酸系减水剂的表征

凝胶渗透色谱(GPC)测试:在25℃环境下,利用0.1 mol/L的NaNO₃溶液作为洗脱液,通过体积排阻色谱测试得到聚羧酸系减水剂的重均相对分子质量(M_w)及其多分散性指数(PDI, $PDI=M_w/M_n$,其中 M_n 表示数均相对分子质量).利用聚乙二醇(PEG, $M_w=32.50$ kg/mol, $PDI<1.05$)用作基准对照样. TPEG大单体的转化率(α)按照下式计算:

$$\alpha = \frac{m_{TPEG} - m_{total} \omega_{TPEG}}{m_{TPEG}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_{TPEG} 为TPEG大单体初始质量; m_{total} 为反应结束后反应体系的总质量, ω_{TPEG} 为反应结束后TPEG的质量分数(通过计算GPC积分面积比得出).

红外光谱(FTIR)表征:所得聚羧酸减水剂经提纯后,放置于真空烘箱内在40℃下干燥24 h至恒重,然后用KBr压片制样,采用Brucker公司的E-Quinox55FTIR红外光谱仪进行红外光谱表征分析.

1.3 减水剂性能测试

1.3.1 净浆初始流动度及经时损失

参照GB/T 8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》中水泥净浆流动度的测试方法,分别测定参加不同减水剂的水泥净浆初始和1、2、3 h时的流动度,并将水泥净浆的初始流动度控制在(260±10) mm.

1.3.2 减水剂吸附量及经时变化

固定水灰比为0.28,将已知浓度的减水剂溶液与水泥混合,充分搅拌后静置,取一定量浸出液,置于离心管中,在10 000 r/min下,离心5 min;取上清液透过孔径为0.45 μm微孔滤膜,并稀释至适当浓度,采用TOC-V CPN型总有机碳分析仪,测量0、30、60、90、120 min时的减水剂质量浓度,利用差量法计算减水剂的吸附量及其经时变化:

$$Q = \frac{V(\rho_0 - \rho)}{m_c} \quad (2)$$

式中:Q为减水剂的吸附量,mg/g;V为水泥净浆中的用水量,L; ρ_0 为上清液中减水剂的初始质量浓度,mg/L; ρ 为经过一段时间后上清液中减水剂的质量浓度,mg/L; m_c 为水泥净浆中所用水泥的质量,g.

1.3.3 减水剂的水解行为

通过参加减水剂的水泥净浆液相pH值变化量,来表征缓释型聚羧酸系减水剂的水解行为.制备参加不同减水剂的水泥净浆,水灰比固定为0.28,采用真空抽滤法,获取初始和30、60、90、120 min时新拌

净浆中的液相,测定其pH值.

2 结果与讨论

2.1 聚羧酸系减水剂的结构特征

含不同官能团的聚羧酸系减水剂红外光谱如图1所示.

由图1可见:各组PCE样品在2 880 cm⁻¹附近均有亚甲基(—CH₂—)的特征吸收峰,在1 120 cm⁻¹附近均有醚键(—C—O—C—)的特征吸收峰,这说明不同官能团结构的单体均成功引入了TPEG的主链结构;样品PAA、PHEA和PMAH在1 720 cm⁻¹附近有羰基(—C=O)的伸缩振动峰,对应功能性单体中羧基、酸酐以及酯类官能团;样品PAM和PAMPS则在1 690 cm⁻¹附近存在酰胺基的特征吸收峰,对应单体中酰胺基团;各组PCE样品在1 950 cm⁻¹处均未发现C=C吸收峰的存在,说明丙烯酸分子内部的双键均已打开,形成标准的梳型结构,并且全部样品在3 100~3 000 cm⁻¹范围内均无不饱和C—H吸收峰的存在.上述红外光谱结果表明,含不同官能团聚羧酸系减水剂的合成是成功的.

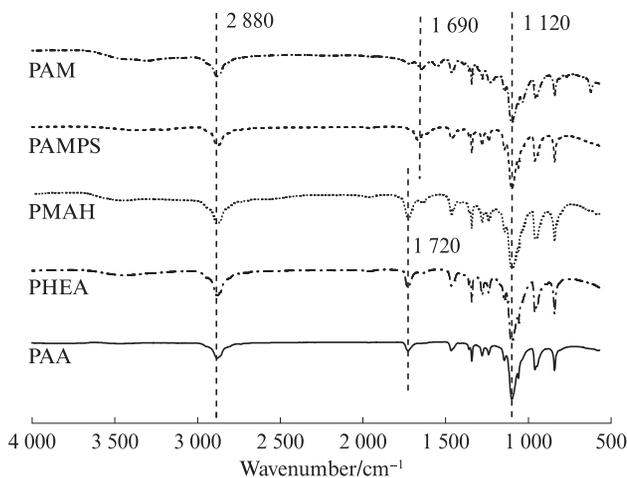


图1 含不同官能团的聚羧酸系减水剂红外光谱
Fig. 1 FTIR spectra of polycarboxylate superplasticizers with different functional groups

表2为各聚羧酸系减水剂的GPC测试结果.由表2可见:所合成的聚羧酸系减水剂数均相对分子质量为35 880~40 150 g/mol;其多分散性指数PDI在1.73~1.98之间,相对分子质量分布较为集中,说明合成的聚羧酸系减水剂匀质性良好;就大单体转化率 α 而言,使用功能单体合成的聚羧酸系减水剂PHEA、PAM、PAMPS和PMAH的转化率均小于仅使用丙烯酸合成的PAA,其中PHEA的转化率最小,PMAH的转化率与PAA接近.

表2 各聚羧酸系减水剂的GPC测试结果

PCE	$M_n/(g \cdot mol^{-1})$	$M_w/(g \cdot mol^{-1})$	PDI	$\alpha/\%$
PAA	35 880	68 530	1.91	86.1
PHEA	37 550	66 870	1.85	80.2
PAM	40 150	79 550	1.98	83.9
PAMPS	36 650	63 340	1.73	81.4
PMAH	38 010	67 720	1.78	84.7

2.2 含不同官能团聚羧酸系减水剂对水泥净浆流动性的影响

聚羧酸系减水剂对水泥净浆的初始流动性和经时流动性的改善,与其分子结构关联密切.图2为含不同官能团的聚羧酸系减水剂对水泥净浆初始流动度的影响.

由图2可见,分别引入酯基、酰胺基、磺酸基和酸酐基官能团后,聚羧酸系减水剂对水泥净浆的分散性出现不同程度的减弱;相对于PAA,含酯基的PHEA水泥净浆初始流动度下降最为显著,即使减水剂掺量(w_{PCE} ,减水剂的折固质量与水泥质量之比)增至0.50%时,净浆初始流动度仍低于100 mm;含酰胺基的PAM也使水泥净浆初始流动度有明显下降趋势,随着减水剂掺量的增加,净浆流动度小幅增加;含磺酸基的PAMPS对水泥净浆的分散作用优于含酰胺基的PAM;含酸酐基的PMAH对水泥净浆初始流动度的削弱程度最小,当其掺量为0.50%时,与相同掺量的PAA作用效果相当,水泥净浆初始流动度可达270 mm左右.

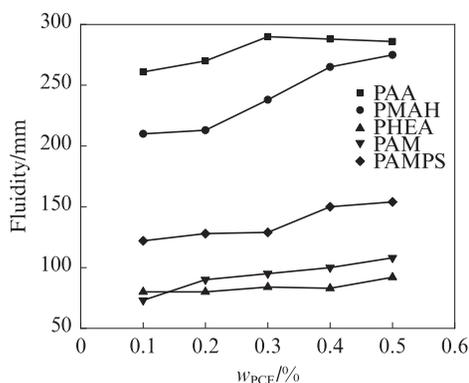


图2 含不同官能团聚羧酸系减水剂对水泥净浆初始流动度的影响

Fig. 2 Initial fluidity of cement pastes mixed with different kinds of modified polycarboxylate superplasticizers

当减水剂掺量均为0.15%时,含不同官能团聚羧酸系减水剂对水泥净浆经时流动度的影响如图3所示.由图3可见,掺加未引入其他官能团的PAA时,水泥净浆流动度经时损失最快,至240 min时,流

动度由初始的260 mm降至100 mm左右;掺加含酸酐基的PMAH时,水泥净浆流动度损失也非常迅速,至240 min时,流动度由初始的270 mm降低至145 mm;而对于含酯基的PHEA,情况则与PAA和PMAH明显不同,随着静置时间的延长,掺PHEA的水泥净浆流动度不断增加,至90 min时流动度增至277 mm,随后稍有下降,但至240 min时仍保持在250 mm;掺加含酰胺基的PAM时,水泥净浆流动度在60 min时由初始的110 mm增至170 mm,但在60 min之后则开始缓慢下降,至240 min时稳定在125 mm;掺加含磺酸基的PAMPS时,水泥净浆流动度经时变化与掺加PAM时类似.

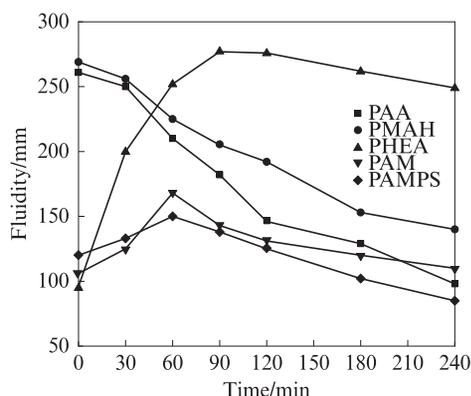


图3 含不同官能团聚羧酸系减水剂对水泥净浆经时流动度的影响

Fig. 3 Fluidity retention of cement pastes mixed with different kinds of polycarboxylate superplasticizers

综上所述,含酸酐基的PMAH对水泥净浆初始流动度的影响最小;含酯基、酰胺基和磺酸基的PHEA、PAM和PAMPS在初始阶段对水泥净浆的分散能力非常差,但随着静置时间的延长,水泥净浆流动度却出现增大现象,尤其是含酯基的PHEA,对水泥净浆经时流动度的增幅最大.本文酯基和酰胺基官能团对聚羧酸系减水剂初始分散性的试验结果,与文献[18]中的表述十分相符.

2.3 含不同官能团聚羧酸系减水剂对水泥净浆的缓释效应

为探索含不同官能团聚羧酸系减水剂在水泥净浆中的缓释效应,本节针对含不同官能团的聚羧酸系减水剂分子在水泥颗粒表面的吸附行为,以及聚羧酸系减水剂在水泥净浆液相中的水解行为开展研究,得到掺聚羧酸系减水剂的水泥净浆液相pH值和聚羧酸系减水剂吸附量,如图4、5所示.

由图4、5可见:掺加聚羧酸系减水剂PAA和PMAH的净浆液相pH值变化不明显,基本可以确定

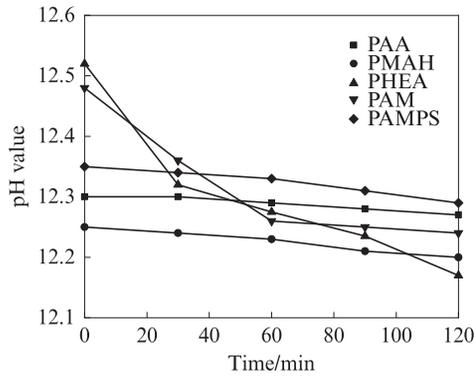


图4 掺聚羧酸系减水剂的水泥净浆液相pH值

Fig. 4 pH value of the cement paste solution with different kinds of polycarboxylate superplasticizers

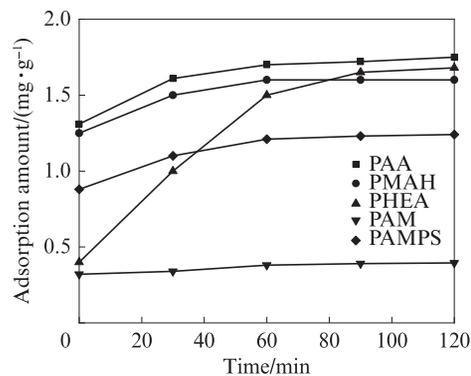


图5 聚羧酸系减水剂吸附量

Fig. 5 Adsorption amount of polycarboxylate superplasticizer

PAA和PMAH分子在碱性环境中没有水解行为;而吸附曲线表明,两者的初始吸附量相对较高,前30 min内两者的吸附量增加明显,在60 min后逐渐趋于平稳,图3中掺加PAA和PMAH的净浆流动度则随时间延长而不断降低.这是因为,随着水泥水化的进行,水泥颗粒表面的减水剂分子不断被水化产物包裹,抑或嵌入水泥水化产物内部,吸附在水泥颗粒表面起分散作用的有效减水剂分子减少,导致水泥净浆流动度损失量越来越大.在聚羧酸系减水剂分子中引入酸酐基官能团,虽能稍微改善净浆的流动度保持性,但由于它不具备缓释效应,因此改善净浆流动度保持性的效果十分有限.

从图4还可看出:掺加含酯基官能团PHEA减水剂的水泥净浆液相pH值随时间延长产生的下降十分明显,在最初30 min内,pH值由12.5下降至12.3左右,随后在120 min时降至12.1,说明PHEA减水剂分子存在明显的水解行为;与此同时,PHEA减水剂分子在水泥颗粒表面的吸附量显著提高,吸附量由初始的0.4 mg/g,增加到60 min时的1.6 mg/g,再增加到120 min时的1.7 mg/g左右.聚羧酸系减水剂分子

中酯基官能团的引入,降低了水泥净浆液相中初始的 COOH^- 浓度,从而抑制了减水剂分子在水泥颗粒表面的吸附,正如PHEA减水剂在水泥净浆中的初始吸附量仅为0.5 mg/g,还不足PAA减水剂的1/2,因此净浆的初始流动度也相应非常低(见图2).随着水泥水化的进行,PHEA减水剂分子在液相碱性环境中发生水解,并逐渐释放大量的 COOH^- ,减水剂分子不断吸附在水泥颗粒表面,随着减水剂吸附量的增加,净浆流动度增大,至90 min时增大到277 mm,240 min时仍然能维持在250 mm.由此可见,酯基官能团的引入,虽降低了减水剂在水泥颗粒表面初始的吸附量,但缓释效应明显,为水泥净浆后期的流动度保持性带来很大益处.

观察含酰胺基官能团的PAM减水剂的测试结果可知,在最初的60 min内,净浆液相的pH值有一定程度的降低,但60 min之后,pH值基本平稳,变化不明显,说明PAM减水剂分子在液相碱性环境中发生一定的水解反应.但酰胺基官能团的引入,显著降低了聚羧酸系减水剂在水泥颗粒表面的吸附量:PAM减水剂的初始吸附量仅为0.3 mg/g,随着PAM减水剂分子的水解,液相中 COOH^- 增多,其在水泥颗粒表面的吸附量也有相应的增加,60 min时增至0.4 mg/g,净浆的流动度相应提高了70 mm左右.由此可见,酰胺基官能团的引入,显著降低了聚羧酸系减水剂在水泥颗粒表面的初始吸附量,但它具有一定的缓释效应,保持流动性效果较好.

观察含磺酸基官能团的PAMPS减水剂的测试结果可知,水泥净浆液相的pH值变化不明显,说明PAMPS减水剂分子在液相碱性环境中几乎没有水解行为.磺酸基官能团的引入,也降低了聚羧酸系减水剂初始的吸附量(只有0.8 mg/g),但随着静置时间的延长,PAMPS减水剂分子的吸附量在60 min时增至1.2 mg/g左右.尽管这样,净浆流动度仅增加了30 mm左右.由此推断,磺酸基的引入,对聚羧酸系减水剂在水泥颗粒表面的吸附影响不明显,但在后期磺酸基作用下,减水剂吸附量增加明显,净浆的流动性才有所增加.总体来看,PAMPS减水剂的缓释效应不明显.

聚羧酸系减水剂在水泥颗粒表面的吸附呈马赛克式的不均匀分布,其主要吸附在水泥颗粒表面的铝酸盐矿物相或其水化产物钙矾石(Aft)等带正电的水化产物表面^[19].在水化初期大约1 min时净浆中就开始生成钙矾石,在随后的几小时,钙矾石大量生成,导致净浆中固相的比表面积明显增大,加剧了对

减水剂分子的吸附和消耗(将先前吸附的减水剂分子覆盖了),造成液相中减水剂分子的储备不足,降低了水泥净浆中颗粒的分散性,水泥净浆因而出现了流动度经时损失^[20-21].酯基和酰胺基官能团的引入,减少了聚羧酸系减水剂分子主链中的COOH⁻含量,在初期降低了减水剂分子在水泥颗粒表面的吸附量,更多的减水剂分子滞留在净浆液相环境中.随着水泥水化的进行,酯基在液相碱性环境中不断发生水解,使液相中的COOH⁻不断增多,减水剂分子在新生成的水化产物表面持续被吸附,提高了水泥颗粒间的分散性,且进一步阻碍了水化产物钙矾石的快速生成,从而明显减小了水泥净浆流动度的经时损失.

磺酸基和酸酐基的引入,对聚羧酸系减水剂分子在水泥颗粒表面的吸附量影响不明显,且在液相碱性环境中几乎不存在水解行为,尽管它们对聚羧酸系减水剂的流动性保持性有一定提升效果,但缓释效应不明显.究其原因,在于AMPS中磺酸基的引入,提高了聚羧酸系减水剂分子在水泥颗粒表面的初始吸附量^[18],从而改善了其流动性保持性;而酸酐基官能团的引入,主要在于增加了聚羧酸系减水剂分子中的COOH⁻含量,相对于未引入者,在初期水化阶段,其吸附量持续增加,从而减少了流动度的损失.

3 结论

(1)相对于以TPEG和AA共聚合成的聚羧酸系减水剂,引入酯基官能团会降低聚羧酸系减水剂在水泥颗粒表面的初始吸附量,但随着这种减水剂在液相碱性环境中不断水解,其在水泥颗粒表面的吸附量不断增加,水泥净浆的流动度也随之显著增大,说明含酯基官能团的聚羧酸系减水剂缓释效应明显.

(2)引入酰胺基和磺酸基官能团后,会显著降低聚羧酸系减水剂在水泥颗粒表面的初始吸附量,导致净浆初始流动度较低.二者的区别在于:含酰胺基的聚羧酸系减水剂在液相碱性环境中存在水解行为,随着静置时间的延长,水泥颗粒表面的减水剂吸附量相应有所增加,净浆流动度随之有所增大,因此含酰胺基的聚羧酸系减水剂有一定缓释效应,流动性保持性较好.而磺酸基团在净浆液相碱性环境中水解不明显,但随着水泥水化的进行,水泥颗粒表面减水剂的吸附量有所增加,净浆流动度也有所增大.尽管含磺酸基的聚羧酸系减水剂缓释效应不明显,但仍具有一定的流动性保持性.

(3)引入酸酐基官能团后,对聚羧酸系减水剂在

水泥颗粒表面的初始吸附量无明显影响,因此净浆初始流动度很大.这种减水剂在液相碱性环境中亦未发生明显的水解现象,但吸附量随着水泥水化的进行有所增加,净浆流动性损失相对较小.酸酐基的引入,主要在于增加了聚羧酸系减水剂分子中的COOH⁻含量,相对于未引入者,在初期水化阶段,其吸附量持续增加,从而减少了流动度的损失.

参考文献:

- [1] CHEN P Y, WANG J L, LIU F J, et al. Converting hollow fly ash into admixture carrier for concrete [J]. Construction and Building Materials, 2018, 159:431-439.
- [2] 张帆.缓释型聚羧酸减水剂对混凝土性能影响的研究[D].重庆:重庆大学,2017.
ZHANG Fan. Research on the effect of sustained-release polycarboxylate superplasticizer on concrete performance [D]. Chongqing:Chongqing University, 2017. (in Chinese)
- [3] PLANK J, SAKAI E, MIAO C W, et al. Chemical admixtures-Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 78:81-99.
- [4] 王芳,张力冉,孔祥明,等.聚羧酸减水剂分子结构中丙烯酸酯单元的缓释机理及其温度敏感性[J].硅酸盐学报,2018,46(2):173-180.
WANG Fang, ZHANG Liran, KONG Xiangming, et al. Mechanism and temperature sensitivity of slow releasing polycarboxylate superplasticizer by copolymerizing acrylate monomers[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2018, 46(2):173-180. (in Chinese)
- [5] 宋作宝,姚燕,李婷,等.缓释型聚羧酸减水剂的分子结构设计及制备[J].建筑材料学报,2017,20(4):563-568,574.
SONG Zuobao, YAO Yan, LI Ting, et al. Molecular structure design and preparation of slow release polycarboxylic superplasticizer[J]. Journal of Building Materials, 2017, 20(4):563-568, 574. (in Chinese)
- [6] 刘金芝,周栋梁,江姜,等.具有缓释作用的聚羧酸分散剂的制备及机理研究[J].功能材料,2013,44(增刊2):277-279.
LIU Jinzhi, ZHOU Dongliang, JIANG Jiang, et al. Preparation and mechanism research of polycarboxylate dispersant with slow-release effect[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(Suppl 2):277-279. (in Chinese)
- [7] 孙振平,赵磊.聚羧酸系减水剂的合成研究[J].建筑材料学报,2009,12(2):127-131,167.
SUN Zhenping, ZHAO Lei. Study of synthesis of polycarboxylate based superplasticizer[J]. Journal of Building Materials, 2009, 12(2):127-131, 167. (in Chinese)
- [8] 宋涛文,王栋民,王启宝.缓释高保坍型聚羧酸高性能减水剂的合成及流变特性研究[C]//中国硅酸盐学会水泥分会首届学术年会论文集.焦作:中国硅酸盐学会,2009:673-681.
SONG Taowen, WANG Dongmin, WANG Qibao. Synthesize

- of the slow-release retarding polycarboxylate high-range water reducer and study on rheological properties[C]//Proceedings of the First Annual Conference of the Cement Branch of the Chinese Ceramic Society. Jiaozuo: Chinese Ceramic Society, 2009: 673-681. (in Chinese)
- [9] JANOWSKA-RENKAS E. The effect of superplasticizers' chemical structure on their efficiency in cement pastes [J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 38:1204-1210.
- [10] 李慧群,姚燕,王子明,等. 羧酸酯水解速率对缓释型聚羧酸超塑化剂分散性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(2): 246-252, 41.
- LI Huiqun, YAO Yan, WANG Ziming, et al. Influence of hydrolysis rate of carboxylates on dispersion performance of slow-release polycarboxylate superplasticizer[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2020, 48(2): 246-252, 41. (in Chinese)
- [11] 孙振平,罗琼. 酰胺类聚羧酸系减水剂的合成工艺及性能研究[J]. *建筑材料学报*, 2012, 15(1):22-26, 41.
- SUN Zhenping, LUO Qiong. Study on systems technique and properties of amide type polycarboxylate based superplasticizer[J]. *Journal of Building Materials*, 2012, 15(1): 22-26, 41. (in Chinese)
- [12] 刘晓,王子明,朱洁,等. 新型酰胺结构聚羧酸高性能减水剂的制备与表征[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(8):1079-1086.
- LIU Xiao, WANG Ziming, ZHU Jie, et al. Preparation and characterization of new type amide-structural polycarboxylate superplasticizer [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2013, 41(8):1079-1086. (in Chinese)
- [13] KONG F R, PAN L S, WANG C M, et al. Effects of polycarboxylate superplasticizers with different molecular structure on the hydration behavior of cement paste [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 105:545-553.
- [14] JANOWSKA-RENKAS E. The influence of the chemical structure of polycarboxylic superplasticizers on their effectiveness in cement pastes[J]. *Procedia Engineering*, 2015, 108:575-583.
- [15] 欧阳艳,徐迅. 缓释型聚羧酸减水剂的合成及其对水泥净浆流动性的影响[J]. *混凝土与水泥制品*, 2016(8):5-7.
- OUYANG Yan, XU Xun. Synthesis of slow-release polycarboxylic acid water-reducing agent and its effect on the fluidity of cement paste[J]. *China Concrete and Cement Products*, 2016(8):5-7. (in Chinese)
- [16] 崔子亮,王艳岭,陈义兴,等. 缓释型聚羧酸减水剂的合成和性能研究[J]. *三峡大学学报(自然科学版)*, 2014, 36(1):64-67.
- CUI Ziliang, WANG Yanling, CHEN Yixing, et al. Research on systems and performance of sustained-release polycarboxylate superplasticizer[J]. *Journal of China Three Gorges University (Natural Sciences)*, 2014, 36(1):64-67. (in Chinese)
- [17] 王栋民,张川川,张力冉,等. 马来酸酐聚羧酸减水剂的合成、表征与缓释机理[J]. *化工进展*, 2018, 37(8):3045-3050.
- WANG Dongmin, ZHANG Chuanchuan, ZHANG Liran, et al. Synthesis, characterization and slow-release mechanism of maleic anhydride polycarboxylate-type superplasticizers [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(8):3045-3050. (in Chinese)
- [18] 何燕,张雄,张永娟,等. 含不同官能团聚羧酸减水剂的吸附-分散性能[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2017, 45(2):244-248.
- HE Yan, ZHANG Xiong, ZHANG Yongjuan, et al. Adsorption and dispersing capability of polycarboxylate superplasticizers with various functional groups [J]. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, 2017, 45(2):244-248. (in Chinese)
- [19] PLANK J, HIRSCH C. Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption[J]. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37(4):537-542.
- [20] FLATT R J, HOUST Y F. A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers[J]. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31(8):1169-1176.
- [21] 水亮亮,杨海静,孙振平,等. 聚羧酸系减水剂作用机理的研究进展[J]. *建筑材料学报*, 2020, 23(1):64-69, 76.
- SHUI Liangliang, YANG Haijing, SUN Zhenping, et al. Research progress on working mechanism of polycarboxylate superplasticizer[J]. *Journal of Building Materials*, 2020, 23(1): 64-69, 76. (in Chinese)