

文章编号:1007-9629(2024)02-0132-07

# 反应条件对 PCEs 分子结构和分散性的影响及机理

赵雪松<sup>1,2</sup>, 孙振平<sup>1,2,3,\*</sup>, 杨海静<sup>1,2</sup>, 罗琼<sup>4</sup>, 马跃飞<sup>5</sup>

(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; 4. 卫星石化股份有限公司, 浙江 嘉兴 314004; 5. 乌兰浩特市圣益商砼有限公司, 内蒙古 乌兰浩特 137499)

**摘要:**采用水溶液自由基共聚法,将乙二醇单乙烯基聚乙二醇醚与丙烯酸共聚合成了聚羧酸系减水剂(PCEs),深入研究了反应温度、滴加时间和链转移剂用量3个主要因素对PCEs分子结构和分散性的影响及机理。结果表明,反应温度和链转移剂用量对乙二醇单乙烯基聚乙二醇醚的转化率、PCEs的相对分子质量及其分布影响较大,导致PCEs在水泥净浆中的分散性和分散保持性有明显的区别,而滴加时间的影响相对较小。

**关键词:**聚羧酸系减水剂; 乙烯醚类大单体; 反应条件; 分子结构; 分散性

中图分类号: TU528.042.2

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2024.02.005

## Effect and Mechanism of Reaction Conditions on Molecular Structure and Dispersion of PCEs

ZHAO Xuesong<sup>1,2</sup>, SUN Zhenping<sup>1,2,3,\*</sup>, YANG Haijing<sup>1,2</sup>, LUO Qiong<sup>4</sup>, MA Yuefei<sup>5</sup>

(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; 4. Satellite Chemical Co., Ltd., Jiaying 314004, China; 5. Ulanhot Shengyi Commercial Concrete Co., Ltd., Ulanhot 137499, China)

**Abstract:** Polycarboxylate superplasticizers (PCEs) were synthesized by free radical copolymerization of vinyl ethylene glycol monovinyl polyethylene glycol ether and acrylic acid in aqueous solution. The effects of reaction temperature, dropping time and chain transfer agent dosage on the molecular structure and dispersion of PCEs were investigated. The results show that the reaction temperature and chain transfer agent dosage have a great influence on the conversion rate of ethylene glycol monovinyl polyethylene glycol ether, the molecular weight and its distribution of PCEs, resulting in the significant differences in the dispersibility and retention of PCEs in cement paste, while the effect of dropping time is relatively small.

**Key words:** polycarboxylate superplasticizer; ethylene ether macromonomer; reaction condition; molecular structure; dispersion

收稿日期: 2023-02-28; 修订日期: 2023-06-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52278272); 上海市科委项目(19DZ1202702, 19DZ1201404); 上海市建委专项课题(住建管2021-001-002); 重庆市科技局专项项目(cstc2020kqjcx-phxm1594); 内蒙古自治区科技计划项目(2022YFDZ0063); 上海市科委外国专家项目(22WZ2502400); 云南省科技厅专家工作站项目(202105AF150243); 中铁上海工程局课题(SH-2020-重点-19)

第一作者: 赵雪松(1998—), 男, 黑龙江绥芬河人, 同济大学硕士生. E-mail: 2032936@tongji.edu.cn

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: szhp@tongji.edu.cn

聚羧酸系减水剂(PCEs)由小单体与大单体通过聚合反应制备而成,其合成通常采用氧化-还原引发体系生成自由基,进而引发单体发生共聚反应<sup>[1-2]</sup>.PCEs不仅生产工艺简便,而且性能优异,在极低掺量下便可使水泥基材料的流动性得到大幅度改善<sup>[3-4]</sup>.因此,PCEs自诞生以来,在混凝土和砂浆行业中就得到广泛应用和长足发展<sup>[5-6]</sup>.但如何通过合成大单体种类的创新,实现PCEs合成工艺的简化和产物应用性能的提高,一直是PCEs研究者的任务<sup>[7]</sup>.

乙二醇单乙烯基聚乙二醇醚(EPEG)作为新推出的一类乙烯醚类大单体,自出现以来便引起了广泛关注<sup>[8]</sup>.EPEG与现有的乙烯醇类大单体相比,反应活性大幅度提高<sup>[9-10]</sup>.前期研究主要集中在EPEG合成PCEs应用性能方面,而在各种反应条件对由EPEG合成PCEs性能的影响规律及机理方面涉及不多,再者也缺乏对EPEG合成的PCEs应用性能与其分子结构之间关联性的研究.

为探索反应条件对EPEG制备PCEs分子结构的影响,厘清PCEs结构参数与其性能之间的关系,本文选用EPEG与丙烯酸(AA)二元共聚合成了PCEs,系统对比研究了反应条件中的几个主要影响因素,并分析了其对PCEs分子结构和分散性能的影响,对促进EPEG合成PCEs性能的提高和应用领域的扩展具有一定的意义.

## 1 试验

### 1.1 原材料

抚顺水泥股份有限公司生产的基准水泥,其化学组成(质量分数,文中涉及的掺量、水灰比等除特殊说明外均为质量分数或质量比)见表1.AA、次亚磷酸钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ )、琥珀酸二辛酯磺基钠(E51)、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 含量为8%的过氧化氢、质量分数为32%的NaOH溶液、七水合硫酸亚铁(分析纯)、相对分子质量为3 000的EPEG均由卫星化学股份有限公司提供.试验用水为去离子水.

表1 水泥的化学组成

Table 1 Chemical composition (by mass) of cement

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

### 1.2 PCEs的制备

采用水溶液自由基共聚法及氧化-还原引发体系,以 $\text{H}_2\text{O}_2$ 为氧化组分,E51为还原组分, $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ 为链转移剂,通过前期的探索试验,得到了合成PCEs的基本工艺参数:AA和EPEG的摩尔比为4:1;引发剂 $\text{H}_2\text{O}_2$ 和E51的总用量为EPEG质量的2.5%;链转移剂 $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ 用量为EPEG质量的1.5%;反应温度为20℃.反应过程为:将AA和定量去离子水配制成A液,将E51和定量去离子水配制成B液;将A、B液通过蠕动泵滴加到四口烧瓶中,滴加时间为60 min;保温1 h后再用NaOH溶液中和合成产物,至其pH值为7.

EPEG在较低温度下和较短时间内即可完成合成反应,合成产物PCEs的结构对反应条件非常敏感<sup>[11]</sup>.本文主要考察反应温度 $T$ 、链转移剂用量 $w$ (以EPEG的质量计)以及滴加时间 $t$ 这3个主要因素对PCEs的分子结构和分散性的影响.反应条件设计为:(1)固定 $w=1.0\%$ 、 $t=60$  min,设置 $T$ 为0~30℃,每10℃为1个梯度,共4组;(2)固定 $T=20$ ℃、 $t=60$  min,设置 $w$ 为0.5%~2.0%,每0.5%为1个梯度,共4组;(3)固定 $w=1.0\%$ 、 $T=20$ ℃,设置 $t$ 为40~100 min,每20 min为1个梯度,共4组.

### 1.3 表征与性能测试

#### 1.3.1 凝胶渗透色谱分析

将PCEs配制成质量分数为1%的待测样品,使用Agilent公司生产的液相凝胶渗透色谱仪进行凝胶色谱分析.流动相为0.1 mol/L的 $\text{NaNO}_3$ 水溶液,流速为1.0 mL/min,测试温度为40℃.用流动相将样品溶解,测试PCEs的数均分子量 $\bar{M}_n$ 、重均分子量 $\bar{M}_w$ 、EPEG的双键转化率和聚合物的多分散指数PDI.

#### 1.3.2 水泥净浆流动度测试

按照GB 8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》测试掺PCEs水泥浆体的流动度.水泥浆体中含基准水泥300 g、水87 g,水灰比为0.29,减水剂含固量为0.1%.另外,制备了未掺加PCEs的水泥浆体作为对照组.

## 2 结果与讨论

### 2.1 凝胶渗透色谱分析

不同反应条件下PCEs的凝胶渗透色谱图见图1.由图1可见:随着反应温度的升高,主峰的出峰时间延后,说明PCEs的相对分子质量逐渐降低;肩峰的占比也随着反应温度的升高而逐渐降低,说明PCEs的分子量分布更加均匀,相对分子质量较大的分子占比降

低;随着链转移剂用量的增大,主峰的出峰时间明显延后,说明PCEs的相对分子质量有了显著降低,且在 $w=0.5\%$ 时,色谱图中有2个较高的峰,出峰时间较早的峰经过计算得到其重均分子量为 $1.45\times 10^5$  Da,表明当链转移剂用量不足时,产生了超高分子量共聚

物,EPEG的双键转化率降低;延长滴加时间对PCEs的影响并不显著,仅发现主峰出峰时间稍稍提前,相对分子质量缓慢增大.综上,只改变单一因素的情况下,升高反应温度、增加链转移剂用量和缩短滴加时间,PCEs的相对分子质量均会降低.

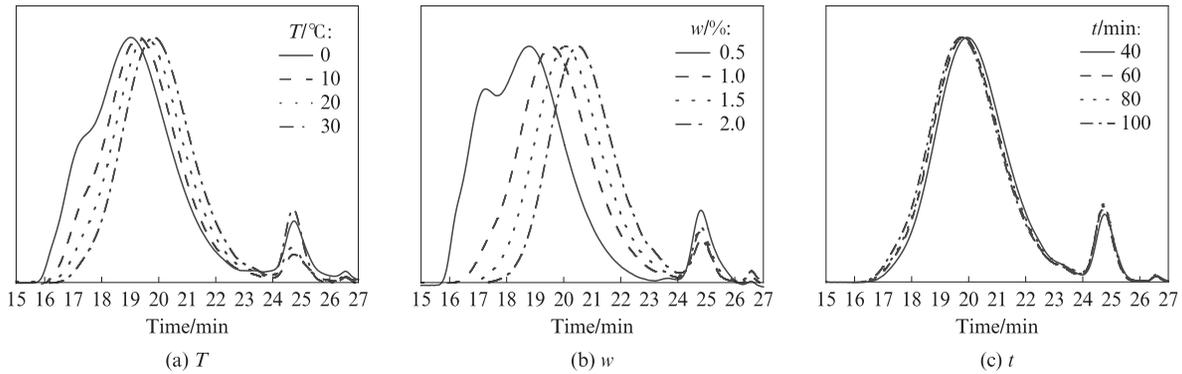


图1 不同反应条件下PCEs的凝胶渗透色谱图

Fig. 1 Gel permeation chromatograms of PCEs under different reaction conditions

### 2.1.1 数均分子量和重均分子量

图2、3分别为不同反应条件下PCEs的数均分子量 $\bar{M}_n$ 和重均分子量 $\bar{M}_w$ .由图2、3可见:(1)反应温度和链转移剂用量对 $\bar{M}_n$ 和 $\bar{M}_w$ 的影响较大,当反应温度从 $0^\circ\text{C}$ 升高至 $30^\circ\text{C}$ 时,PCEs的 $\bar{M}_n$ 由 $3.94\times 10^4$  Da持续降低至 $2.68\times 10^4$  Da,说明相对分子质量较小的分子数量增加.反应温度对PCEs的 $\bar{M}_n$ 和 $\bar{M}_w$ 影响趋势基本一致.(2)链转移剂用量从 $0.5\%$ 增大至 $1.0\%$ 时,PCEs的 $\bar{M}_n$ 从 $3.91\times 10^4$  Da大幅降低至 $2.93\times 10^4$  Da,而 $\bar{M}_w$ 是从 $5.12\times 10^4$  Da大幅降低至 $4.39\times 10^4$  Da,下降幅度不同,说明计算 $\bar{M}_n$ 时样品的总质量涵盖了由于链转移剂用量不足而生成的超高分子量聚合物,从而影响了结果.(3)滴加时间对PCEs的 $\bar{M}_n$ 和 $\bar{M}_w$ 的影响较小,随着滴加时间的延长, $\bar{M}_n$ 和 $\bar{M}_w$ 均呈缓慢增大的趋势.

自由基聚合过程包含链引发、链增长和链转移3个阶段<sup>[12]</sup>.温度对自由基聚合的影响机理示意图见图

4.由图4可见:当温度较低时,初级自由基数量较少,因而增长链较少,在链转移剂用量相同的情况下,发生链转移反应的概率较低,因此PCEs的相对分子质量较大,且分布不均匀;随着反应温度的升高,分子的平均动能增加,分子之间的碰撞频率和能量也增加,反应速率加快,初级自由基数量增加,增长链数量增多,发生链转移反应的概率会增大,因此PCEs的相对分子质量随温度升高呈下降趋势.

链转移剂用量仅仅影响增长链发生链转移反应的概率,因此增大链转移剂用量,PCEs的相对分子质量降低.随着滴加时间的延长,单体、还原剂浓度均降低,初级自由基数量减少,链转移概率降低导致PCEs的相对分子质量增大.但通过调整滴加时间,反应体系中的单体与还原剂浓度变化不大,因此对于PCEs相对分子质量的影响较小.

### 2.1.2 EPEG的双键转化率和PCEs的多分散指数

在色谱图中通过大单体合成聚合物的峰面积占

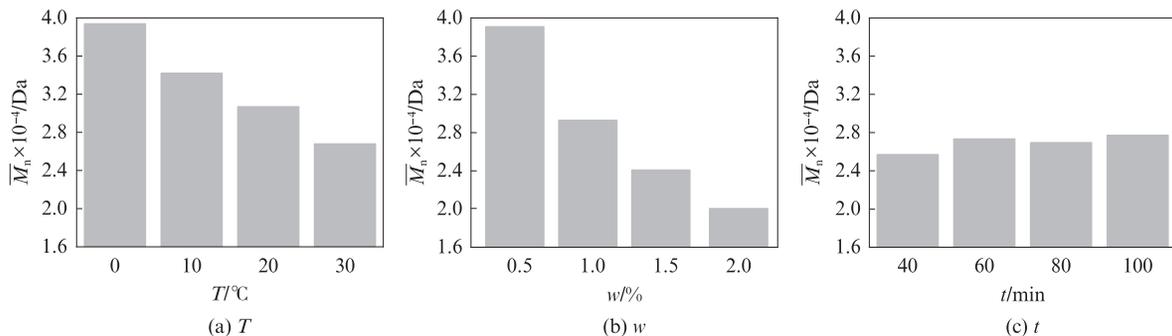


图2 不同反应条件下PCEs的数均分子量

Fig. 2  $\bar{M}_n$  of PCEs under different reaction conditions

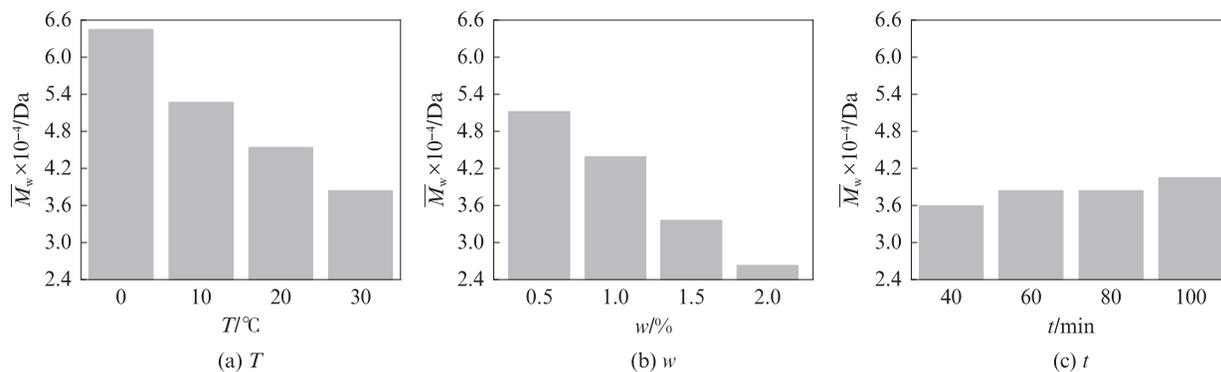


图3 不同反应条件下PCEs的重均分子量

Fig. 3  $\bar{M}_w$  of PCEs under different reaction conditions

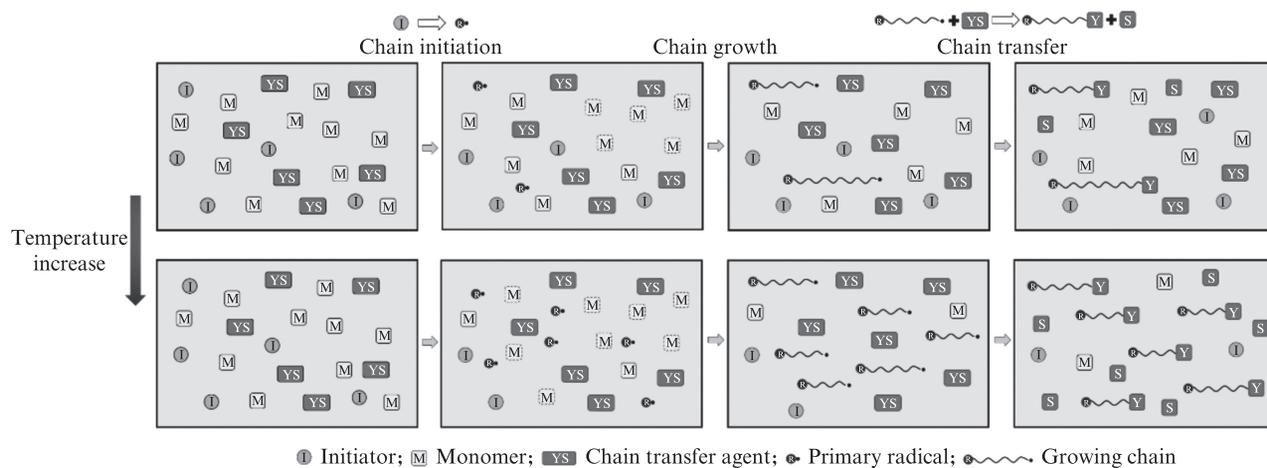


图4 温度对自由基聚合的影响机理示意图

Fig. 4 Effect mechanism diagrams of temperature on free radical polymerization

总面积的百分比可以计算出大单体EPEG的双键转化率,从而可以判断合成过程中大单体的反应率.一般情况下,双键转化率越高,PCEs的分散性越优异,这主要是由于较多的大单体参与聚合,其进入PCEs分子结构中并起到提供空间位阻的作用.相同掺量条件下,较高的双键转化率也就意味着较高的有效掺量,从而提高PCEs的分散性.

不同反应条件下EPEG的双键转化率见图5.由图5可见:反应温度和滴加时间对EPEG双键转化率

的影响较小,其值在91%~96%之间;当链转移剂用量由0.5%增加至1.0%时,EPEG的双键转化率大幅增加,而进一步增加链转移剂用量,其值不再增加;当反应温度为10、20℃,链转移剂用量为1.0%时,EPEG的双键转化率提高至95%以上,而当温度提高到30℃时,其值有所降低,说明EPEG在10~20℃下合成时其双键转化率较高.

多分散指数PDI是重均分子量与数均分子量的比值,常被用以表征聚合物相对分子质量的分布

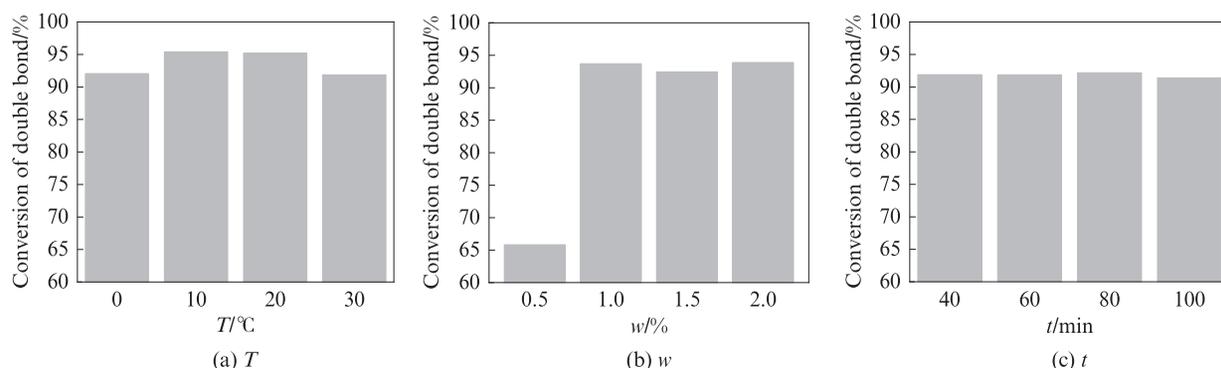


图5 不同反应条件下EPEG的双键转化率

Fig. 5 Conversion of double bond of EPEG under different reaction conditions

情况, PDI越接近1, 表明相对分子质量分布越窄, 相对分子质量越集中. 不同反应条件下PCEs的多分散指数见图6. 由图6可见, 不同反应条件下PCEs的PDI在1.30~1.65之间, 其中反应温度和链转移剂用量对其影响较为显著; 随着反应温度的升高, PCEs的PDI降低, 相对分子质量分布变窄, 当温度为0~10℃时, 链引发速率较低, 初级自由基较少, 增长链较少, 发生链转移反应的概率较低, 而链

增长的速率较快, 导致相对分子质量不均一, 温度升高链引发和链转移反应速率加快, 相对分子质量分布变得更窄; 随着链转移剂用量的增加, PCEs的PDI呈现出先上升后下降的趋势, 这是因为当链转移剂用量为0.5%时, 凝胶色谱仪系统只计算了主峰相对分子质量的PDI, 因此PDI较小; 在反应温度相同的情况下, 链转移剂用量增加使得链转移反应概率增加, 从而使PCEs的相对分子质量分布更窄.

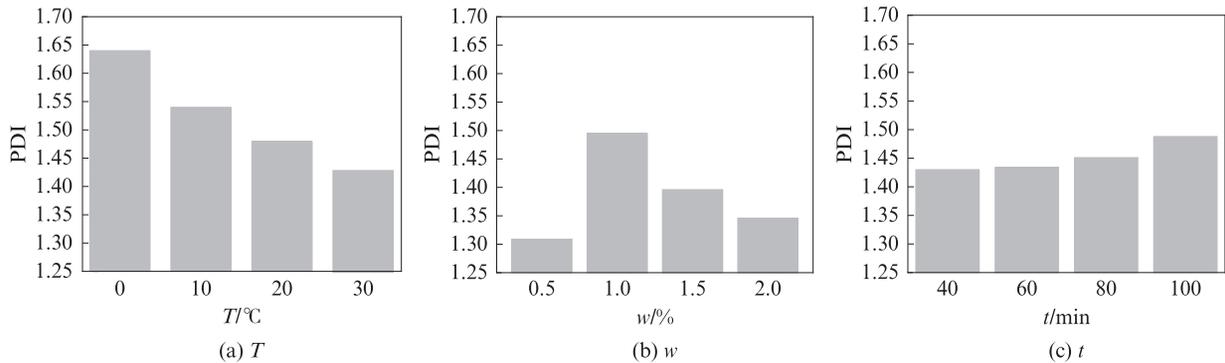


图6 不同反应条件下PCEs的多分散指数

Fig. 6 PDI of PCEs under different reaction conditions

## 2.2 PCEs在水泥净浆中的分散性

分散性包括指掺加PCEs水泥浆体的初始分散性和分散保持性, 水泥浆体的流动度越大, PCEs的分散性越强. 在相同试验条件下, 未掺加减水剂水泥浆体的初始流动度为80 mm, 30 min后流动度保持不变, 说明未掺加减水剂的水泥浆体基本没有流动性. 掺加PCEs水泥浆体的流动度见图7. 由图7可见: 当反应温度为0℃时, PCEs对水泥浆体的分散效果最好, 随着反应温度的升高, 水泥浆体流动度降低; 30 min后水泥浆体的流动度随着反应温度的升高呈先上升后下降的趋势, 当反应温度为20℃时, 水泥浆体30 min后的流动度为233 mm, 说明在20℃下合成的PCEs具有较好的分散保持性; 增加链转移剂用量对水泥浆体初始流动度影响较小, 而其30 min后流

动度呈先上升后下降的趋势, 当链转移剂用量为1.5%时, 水泥浆体初始流动度为259 mm, 其30 min后流动度损失了9 mm, 说明在这个条件下合成的PCEs对水泥浆体的分散性与分散保持性作用最佳; 随着滴加时间的延长, 水泥浆体的初始流动度先上升后保持恒定, 说明PCEs在水泥浆体中的分散保持性相近.

结合图1与图7可见, 反应条件对PCEs分散性影响较大. 不同反应温度下PCEs对水泥浆体分散性的影响对比示意图见图8. 由图8可见: 当反应温度较低时(如 $T \leq 10^\circ\text{C}$ ), 会降低引发剂的作用效果, 导致链转移反应概率降低, PCEs的相对分子质量较大且分布不均匀, 从而使PCEs分子的主链较长, 侧链较多. 由于主链上的羧酸基团含量较高, 可以牢固地吸

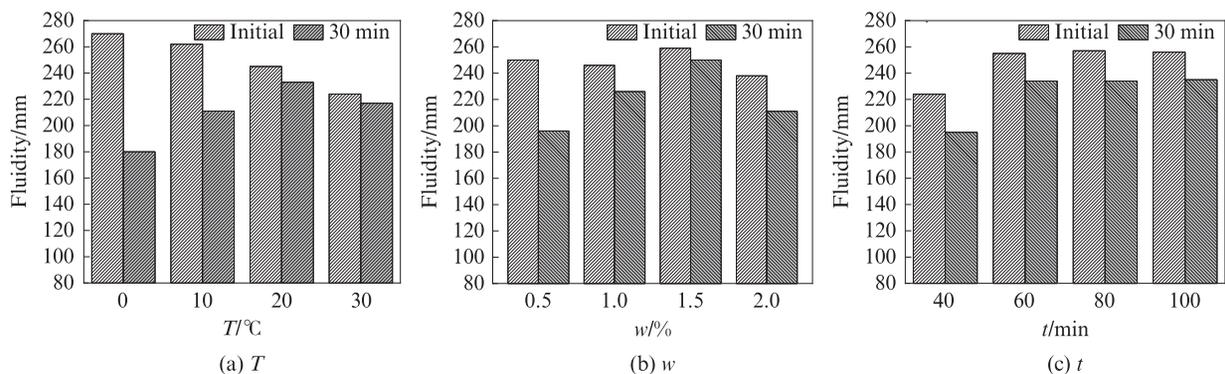


图7 掺加PCEs水泥浆体的流动度

Fig. 7 Fluidity of cement pastes added with PCEs

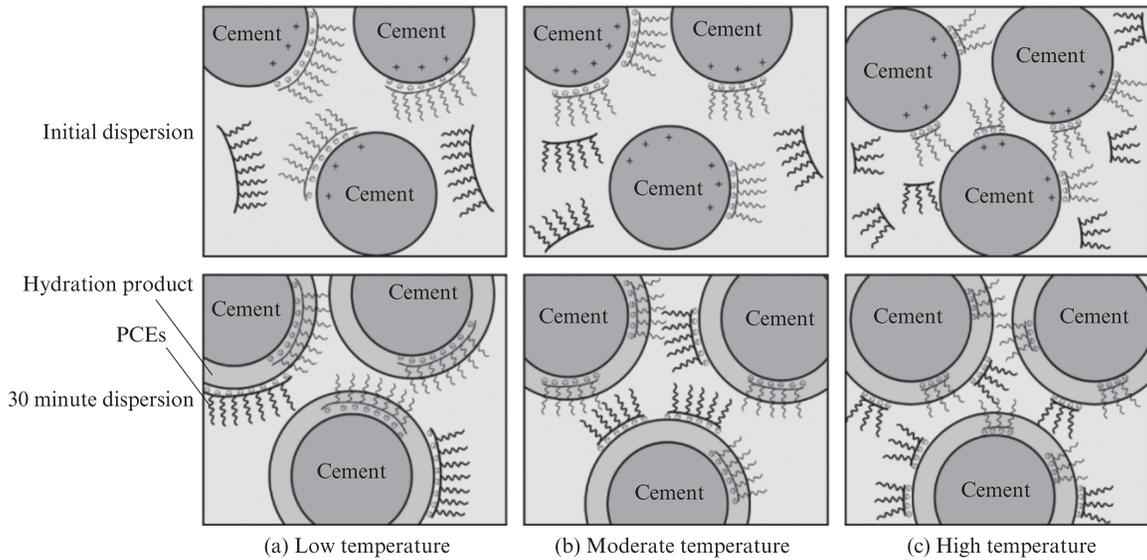


图8 不同反应温度下合成的PCEs对水泥浆体分散性的影响对比示意图

Fig. 8 Comparison diagrams of influence of synthetic products on dispersibility of cement paste under different reaction temperatures

附在水泥颗粒表面的正电荷区域,同时由于侧链的空间位阻作用使得PCEs在水泥浆体中的初始分散性很强,但PCEs分子初始的大量吸附会导致浆体中游离的分子数量减少,从而使净浆的分散保持性变差<sup>[13-14]</sup>.随着反应温度的升高,PCEs分子主链链长缩短,主链上的羧基团含量降低,PCEs可以部分吸附在水泥颗粒表面,并发挥分散水泥颗粒的作用<sup>[15-16]</sup>.

由于合成过程中原料的用量相同,若PCEs分子量小,则其分子数量较多,因而仍有大部分游离的PCEs存在于水泥浆体中,使得水泥浆体的分散保持性提升.当反应温度 $T \geq 30^\circ\text{C}$ 时,引发速率过快,导致反应高速进行.AA与EPEG的共聚活性有一定差异,当反应速率过快时,AA之间更容易发生自聚,而PCEs分子主链上AA和EPEG的分布不均匀,分散性能下降从而导致水泥浆体流动度减小.另外,结合图1(a)可知,出峰时间在24~26 min的为低聚物副产物,且含量较高,大单体EPEG的双键转化率降低,也会导致水泥浆体的流动度降低.

改变链转移剂用量并不会影响链引发反应速率,但会增大链转移反应的概率.当链转移剂用量为0.5%时,EPEG的双键转化率较低,PCEs分子中有一部分相对分子质量过大,但水泥浆体的初始流动度为250 mm,说明这一部分PCEs可以发挥分散水泥颗粒的作用,这意味着只有少部分PCEs留在水泥浆体中,导致水泥浆体流动性保持性较差.当链转移剂用量为2.0%时,PCEs分子的主链长度过短,羧基团含量和侧链较少,因此吸附能力和空间位阻减小,对水泥浆体的分散性与分散保持性下降<sup>[17]</sup>.当链转移剂用量为1.5%时,水泥浆体的初始流动度最

大,流动保持性最好.综上,最佳链转移剂用量为1.5%.

滴加时间对PCEs性能的影响较小,改变滴加时间会影响反应体系中单体与引发剂的浓度.当滴加时间很短( $t=40\text{ min}$ )时,反应体系中单体和引发剂的浓度过高,使反应速率加快,PCEs链段结构中小单体占比增多,空间位阻作用减小,导致其在水泥浆体中初始分散性和分散保持性较差.

### 3 结论

(1)在合成PCEs的反应体系中,PCEs在水泥浆体中的初始分散性和分散保持性受合成过程中反应温度和链转移剂用量的影响较大,而受滴加时间的影响较小.当反应温度为 $20^\circ\text{C}$ 、链转移剂用量为1.5%、滴加时间为60 min时,掺入PCEs的水泥浆体具有较高的初始流动度与优异的分散保持性.

(2)在PCEs的合成过程中,升高反应温度和增大链转移剂用量都会增加增长链发生链转移反应的概率,从而使PCEs的相对分子质量降低,其分布范围变窄.延长滴加时间则会降低链转移反应的概率,导致PCEs的相对分子质量增大,其分布范围变宽.

### 参考文献:

- [1] 杨海静,孙振平,PLANK Johann,等.聚羧酸系减水剂作为助磨剂使用的构效关系研究[J].建筑材料学报,2022,25(1):54-60. YANG Haijing, SUN Zhenping, PLANK Johann, et al. Relationship between structure and performance of using polycarboxylate-based superplasticizer as cement grinding aid[J].

- Journal of Building Materials, 2022, 25(1):54-60. (in Chinese)
- [ 2 ] 孔祥明, 侯珊珊, 史志花. 功能单体对聚羧酸减水剂性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2014, 17(1):1-8.  
KONG Xiangming, HOU Shanshan, SHI Zhihua. Influences of functional monomers on performance of polycarboxylate superplasticizers[J]. Journal of Building Materials, 2014, 17(1):1-8. (in Chinese)
- [ 3 ] ERZENGIN S, KAYA K, PERÇIN O, et al. The properties of cement systems superplasticized with methacrylic ester-based polycarboxylates[J]. Construction and Building Materials, 2018, 166:96-109.
- [ 4 ] 孙振平, 李祖悦, 庞敏, 等. 聚羧酸系减水剂的缓释效应及机理[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(3):263-269.  
SUN Zhenping, LI Zuyue, PANG Min, et al. Slow-release effect of polycarboxylate superplasticizers with various functional groups [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(3):263-269. (in Chinese)
- [ 5 ] PLANK J, SAKAI E, MIAO C, et al. Chemical admixtures—Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 78:81-99.
- [ 6 ] 瞿金东, 彭家惠, 陈明凤, 等. 减水剂在水泥颗粒表面的吸附特性研究进展[J]. 建筑材料学报, 2005, 8(4):410-416.  
QU Jindong, PENG Jiahui, CHEN Mingfeng, et al. Review on the adsorption characteristics of superplasticizers on the surface of cement particles[J]. Journal of Building Materials, 2005, 8(4):410-416. (in Chinese)
- [ 7 ] 孙振平. 聚羧酸系减水剂研究亟待解决的6大难题[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(1):128-129.  
SUN Zhenping. Six urgent problems in the further study on polycarboxylate based plasticizers [J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(1):128-129. (in Chinese)
- [ 8 ] LEI L, PLANK J. A concept for a polycarboxylate superplasticizer possessing enhanced clay tolerance[J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(10):1299-1306.
- [ 9 ] YAMADA K, TAKAHASHI T, HANEHARA S, et al. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(2):197-207.
- [ 10 ] 李慧群, 姚燕, 王子明. 异戊烯基聚氧乙烯醚分子量对聚羧酸超塑化剂单体序列结构的影响[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(2):201-206.  
LI Huiqun, YAO Yan, WANG Ziming. Influence of molecular mass of isoprenyloxy polyethylene glycol on monomer sequence in polycarboxylate superplasticizers[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2019, 47(2):201-206. (in Chinese)
- [ 11 ] CHOMYN C, PLANK J. Impact of different synthesis methods on the dispersing effectiveness of isoprenol ether-based zwitterionic and anionic polycarboxylate (PCE) superplasticizers [J]. Cement and Concrete Research, 2019, 119:113-125.
- [ 12 ] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 5版. 北京:化学工业出版社, 2011:73-74.  
PAN Zuren. Polymer chemistry[M]. 5th ed. Beijing:Chemical Industry Press, 2011:73-74. (in Chinese)
- [ 13 ] SCHMID M, PLANK J. Dispersing performance of different kinds of polycarboxylate (PCE) superplasticizers in cement blended with a calcined clay [J]. Construction and Building Materials, 2020, 258:119576.
- [ 14 ] 孙振平, 吴乐林, 胡匡艺, 等. 保坍型聚羧酸系减水剂的研究现状与作用机理[J]. 混凝土, 2019(6):51-54.  
SUN Zhenping, WU Lelin, HU Kuangyi, et al. Research status and acting mechanism of slump retention type polycarboxylate plasticizer[J]. Concrete, 2019(6):51-54. (in Chinese)
- [ 15 ] RAN Q P, SOMASUNDARAN P, MIAO C W, et al. Effect of the length of the side chains of comb-like copolymer dispersants on dispersion and rheological properties of concentrated cement suspensions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 336(2):624-633.
- [ 16 ] 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.
- [ 17 ] SHA S N, WANG M, SHI C J, et al. Influence of the structures of polycarboxylate superplasticizer on its performance in cement-based materials—A review[J]. Construction and Building Materials, 2020, 233:117257.