

文章编号:1007-9629(2023)03-0317-07

# 干燥条件对缓释型粉体聚羧酸减水剂性能的影响

关文勋, 程冠之\*, 李旺, 栗少清, 谢永江  
(中国铁道科学研究院集团有限公司 铁道建筑研究所, 北京 100081)

**摘要:**对含有不同缓释功能基团的液体聚羧酸减水剂进行干燥处理,得到了相应的缓释型粉体聚羧酸减水剂,通过净浆流动度经时损失、红外光谱等方法研究了不同干燥条件对于缓释型粉体聚羧酸减水剂的性能影响规律及其作用机理.结果表明:干燥温度是影响缓释型粉体聚羧酸减水剂产物性能的主要因素;由于不同缓释型聚羧酸减水剂含有的缓释功能基团的水解活性不同,其可耐受的最高干燥温度不同;高真空干燥条件及调节液体减水剂 pH 值至 8.5 以上均有利于改善干燥产物的性能.

**关键词:**聚羧酸减水剂;缓释;干燥条件;水解

中图分类号:TU528.042.2

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2023.03.013

## Effect of Drying Condition on Properties of Slow-Release Powder Polycarboxylate Superplasticizers

GUAN Wenxun, CHENG Guanzhi\*, LI Wang, LI Shaoqing, XIE Yongjiang

(Railway Engineering Research Institute, China Academy of Railway Sciences Co., Ltd., Beijing 100081, China)

**Abstract:** The slow-release powder polycarboxylate superplasticizers (PCEs) containing different slow-release functional groups were obtained by drying the corresponding liquid PCEs at different conditions. The effect of drying condition on the properties of slow-release powder PCE and its mechanism were studied by fluidity retention of cement paste, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), etc. The results show that drying temperature is the main factor affecting the properties of the slow-release powder PCE, and the maximum drying temperature of different kinds of slow-release PCEs depends on the hydrolysis reactivities of slow-release functional groups in their molecules. The high vacuum drying condition and the adjustment of the pH value of liquid PCE above 8.5 are beneficial to improve the properties of the dried products.

**Key words:** polycarboxylate superplasticizer; slow-release; drying condition; hydrolysis

聚羧酸减水剂(PCE)由于其性能好、改性潜力大等优点,已被广泛应用于高性能混凝土中<sup>[1-4]</sup>.随着工程建设要求的不断提升,对混凝土保坍能力的要求也逐步提高<sup>[5-7]</sup>,具有缓释性能的聚羧酸减水剂逐渐成为高性能混凝土制备的重要组分<sup>[8]</sup>.通过在分子中引入可水解为羧基的基团,缓释型聚羧酸减水剂可以在混凝土水化中后期提高其在水泥颗粒表面的吸附-分散能力<sup>[9]</sup>.缓释型聚羧酸减水剂设计性强,业内学者在官能团比例、分子结构等方面对其缓释性能的影响开展

了大量研究<sup>[10-14]</sup>,并将其广泛应用于实际工程中.目前,聚羧酸减水剂主要以溶液形式使用,这导致其在包装、运输及仓储环节的成本高昂,也难以将其应用于灌浆料、干混砂浆中.此外,缓释型聚羧酸减水剂含有较多水解基团,易在储存过程中水解失效<sup>[15]</sup>.因此,开发聚羧酸减水剂的粉体化技术是十分必要的.通过喷雾干燥或本体聚合可获得粉体聚羧酸减水剂<sup>[16-20]</sup>,但喷雾干燥过程中易发生高温链转移,本体聚合则不易控制,这2种方法制备的产物性能均不佳,而缓释型

收稿日期:2022-03-06; 修订日期:2022-06-26

基金项目:铁科院集团公司科研开发基金(2020YJ164)

第一作者:关文勋(1993—),男,内蒙古赤峰人,中国铁道科学研究院集团有限公司铁道建筑研究所助理研究员,博士. E-mail: thu-guanwx@qq.com

通讯作者:程冠之(1987—),男,河南商丘人,中国铁道科学研究院集团有限公司铁道建筑研究所副研究员,博士. E-mail: chengguanzhi@163.com

聚羧酸减水剂由于含有活性较高的水解基团,其干燥产物性能更加难以控制。

基于此,本文通过干燥处理制备了含有不同缓释基团的粉体聚羧酸减水剂,从分子结构和宏观性能等方面研究了干燥过程中温度、真空度及pH值等因素对干燥产物性能的影响,并分析了其影响机理。

## 1 试验

### 1.1 原材料

甲基丙烯酸醇聚氧乙烯醚(TPEG)由上海台界化工有限公司提供,其相对分子质量为2400;丙烯酸(AA)、丙烯酸羟乙酯(HEA)、丙烯酰胺(AM)、马来酸酐(MAH)、巯基丙酸(THA)、抗坏血酸(Vc)均由阿拉丁生物技术有限公司提供,分析纯;甲基丙烯酸酒石酸单酯(MAME)由徐州昭通生物技术有限公司提供,质量分数为90%;过氧化氢由北京化工厂提供,质量分数为30%;氢氧化钠由北京化工厂提供,分析纯;水为去离子水。

### 1.2 聚羧酸减水剂的制备

聚羧酸减水剂的合成步骤如下:在四口烧瓶中加入去离子水和TPEG,在机械搅拌下使其溶解完全,再向其中加入过氧化氢;将AA、缓释功能单体和去离子水配制成溶液A,THA、Vc和去离子水配制成溶液B;使用蠕动泵将溶液A、B分别滴入四口烧瓶中,滴加时长分别为2.5h和3.0h;滴加完毕后保温2.5h,用氢氧化钠溶液将产物中和至合适的pH值。

使用截留分子量为5000的透析袋和乙醚对所合成的聚羧酸减水剂溶液进行纯化,经过3次沉淀、抽滤、洗涤步骤后,在30℃下真空干燥24h,得到代表聚羧酸减水剂本体的纯化产物溶液。

将纯化产物溶液在25、50、80、105℃下干燥至恒重,得到不同温度条件下干燥的聚羧酸减水剂固体样品。将纯化产物溶液在25、50℃的常压及真空(100Pa)条件下干燥至恒重,得到不同真空度条件下干燥的聚羧酸减水剂固体样品。将纯化产物溶液pH值分别调节至4.0、7.0、8.5和10.0,并在50℃真空条件下干燥至恒重,得到不同液体减水剂pH值条件下干燥的聚羧酸减水剂固体样品。

### 1.3 试验方法

将聚羧酸减水剂固体样品与KBr研磨制成透明薄片,进行红外光谱(FTIR)测试,扫描范围为4000~400 $\text{cm}^{-1}$ 。

将聚羧酸减水剂固体样品铺在载玻片上,用盖玻片压平后放置于显微熔点测试仪上进行熔点测试,观察晶粒融化的温度区间。

参照GB/T 8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》进行水泥净浆流动度测试。

对水化2h内的水泥净浆抽取孔溶液滤液,用pH计测试其pH值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 缓释型液体聚羧酸减水剂的结构

通过引入具有不同水解活性的缓释功能单体合成了5种具有不同缓释性能的液体聚羧酸减水剂,其合成配方如表1所示。试件编号以“PCE-缓释基团”记,如不含缓释基团的PCE-N,含酸酐基团的PCE-MAH,含酯基的PCE-MAME和PCE-HEA,含酰胺基团的PCE-AM。

表1 缓释型液体聚羧酸减水剂的合成配方  
Table 1 Formulas of slow-release liquid polycarboxylate superplasticizers

Sample No.	TPEG	AA	MAH	MAME	HEA	AM	mol
PCE-N	1.0	4.3	0	0	0	0	
PCE-MAH	1.0	1.5	3.0	0	0	0	
PCE-MAME	1.0	1.5	0	3.0	0	0	
PCE-HEA	1.0	1.5	0	0	3.0	0	
PCE-AM	1.0	1.5	0	0	0	3.0	

对含有不同缓释功能基团的液体聚羧酸减水剂进行透析纯化后制得的纯化产物溶液进行FTIR测试,结果如图1所示。由图1可见:所有样品均在2860 $\text{cm}^{-1}$ 处出现明显的亚甲基伸缩振动特征峰,在1105 $\text{cm}^{-1}$ 处出现醚基C—O键的不对称伸缩振动特征峰,表明含有聚氧醚结构的TPEG在各个样品中均被成功聚合;对于PCE-N,3300~3400 $\text{cm}^{-1}$ 为羧基中O—H键的伸缩振动特征峰,1720 $\text{cm}^{-1}$ 为羧基中C=O键的特征峰,1450 $\text{cm}^{-1}$ 和1235 $\text{cm}^{-1}$ 分别为羧基中O—H键的弯曲振动特征峰和C—O键的伸缩振动特征峰,表明AA单体被成功聚合;对于PCE-MAH,1170 $\text{cm}^{-1}$ 为酸酐基团中C—O键的特征吸收峰,1740 $\text{cm}^{-1}$ 和1840 $\text{cm}^{-1}$ 的双峰代表了酸酐基团中C=O键的振动耦合特征峰,表明酸酐基团被成功引入PCE-MAH分子中;对于PCE-MAME和PCE-HEA,3600 $\text{cm}^{-1}$ 为醇中O—H键的特征峰,1730 $\text{cm}^{-1}$ 为酯基中C=O键的特征峰,表明具有醇羟基和酯基的MAME和HEA单体被成功引入聚羧酸减水剂分子中;对于PCE-AM,3300 $\text{cm}^{-1}$ 为酰胺基团中N—H键的伸缩振动特征峰,1530 $\text{cm}^{-1}$ 和1230 $\text{cm}^{-1}$ 分别为酰胺基团的II谱带和III谱带,1680 $\text{cm}^{-1}$ 为酰胺基团中C=O键的特征峰,这些均验证了酰胺基团的存在,表明AM单体被成功聚合。

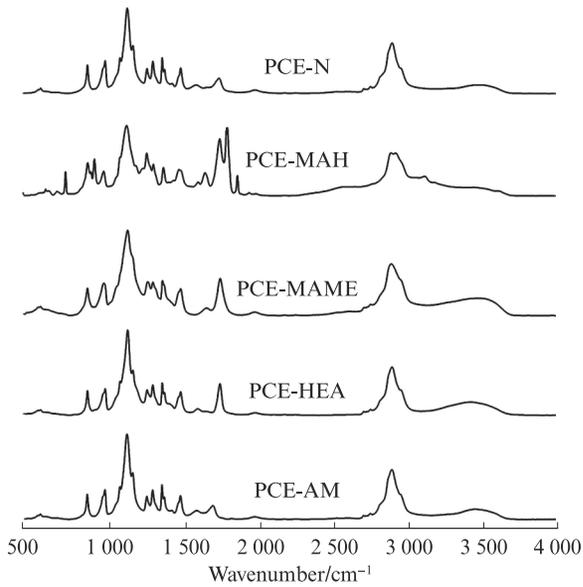


图1 含不同缓释功能基团的液体聚羧酸减水剂的FTIR图谱

Fig. 1 FTIR spectra of liquid PCEs containing different slow-release functional groups

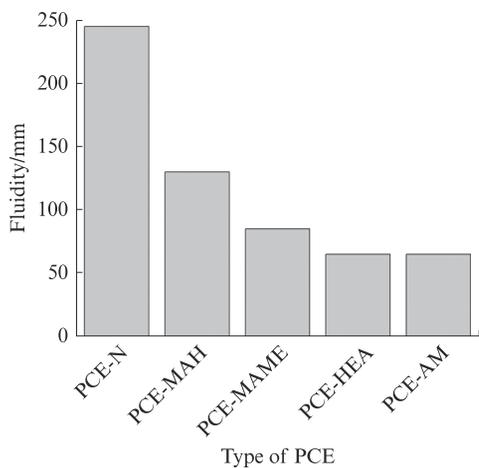
### 2.2 缓释型液体聚羧酸减水剂的性能

目前,众多研究成果<sup>[6]</sup>表明,聚羧酸减水剂主要

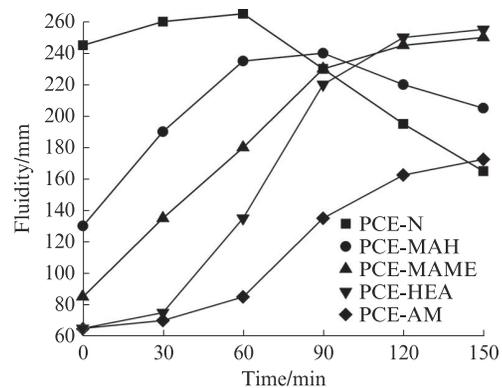
通过其带有负电荷的羧基吸附在水泥颗粒表面,并将亲水性较强的聚氧乙烯醚侧链伸入水相中,通过体积位阻作用使水泥颗粒保持分离和稳定,以此改善水泥浆体的流动性.因此,聚羧酸减水剂分子链中的离子基团含量及分布与其在水泥浆体中的分散状态密切相关.

含有缓释型液体聚羧酸减水剂的水泥净浆的出机流动性如图2(a)所示.由图2(a)可见:PCE-N含有大量羧基,在拌和时就可以被大量吸附在水泥颗粒表面,因此水泥净浆出机流动性较大;其余缓释型液体聚羧酸减水剂使用缓释功能基团取代羧基,在拌和初期均无法被较好吸附,水泥净浆出机流动性较小;含有PCE-MAH的水泥净浆出机流动性相对较大,可能是由于酸酐基团在合成存放过程中出现部分水解.

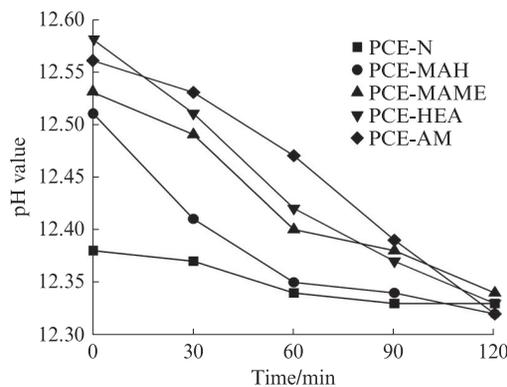
含有缓释型液体聚羧酸减水剂的水泥净浆的流动性经时变化如图2(b)所示.由图2(b)可见:含有PCE-N的水泥净浆流动性在出机至60 min时维持在240 mm以上,之后逐渐下降,在150 min时下降到160 mm左右,这是由于初始的聚羧酸减水剂分子被



(a) Fluidities of cement pastes pouring out of the machine



(b) Fluidity retentions of cement pastes



(c) Time-dependent pH values of filtered pore solutions

图2 含有缓释型液体聚羧酸减水剂的水泥净浆性能

Fig. 2 Properties of cement pastes containing slow-release liquid PCEs

水化产物逐渐覆盖失去分散作用,且后续无其他聚羧酸减水剂分子补充所致;使用缓释型液体聚羧酸减水剂的水泥净浆出机流动度较低,但随放置时间延长,流动度逐渐增加;由于缓释基团在水泥净浆中的水解活性存在差异,不同水泥净浆的流动度增加速率有所区别,其中使用含有酸酐基团的PCE-MAH的水泥净浆增长最快,30 min时其流动度就有明显增加,使用含有酯基的PCE-MAME和PCE-HEA的水泥净浆在30~60 min时流动度有明显增加,使用含有酰胺基团的PCE-AM的水泥净浆则在90 min时流动度有明显增加;使用PCE-AM的水泥净浆流动度比使用其他减水剂的水泥净浆低,这可能是酰胺基团的水解活性较低所致;在测试时间范围内,使用PCE-MAME、PCE-HEA和PCE-AM的水泥净浆均没有出现明显的流动度经时损失。

含有缓释型液体聚羧酸减水剂的水泥净浆的孔溶液滤液pH值随时间的变化如图2(c)所示。由图2(c)可见,尽管5种掺有缓释型液体聚羧酸减水剂的水泥净浆的孔溶液滤液pH值下降速率有差异,但均随时间延长逐渐降低,表明缓释型液体聚羧酸减水剂通过其缓释基团的水解提高了水泥净浆的保坍能力。

### 2.3 干燥条件对缓释型粉体聚羧酸减水剂性能及结构的影响

干燥过程中,缓释型液体聚羧酸减水剂中的缓释基团易发生水解,使粉体产物性能产生损失,因此干燥条件是影响缓释型粉体聚羧酸减水剂性能的关键因素之一。本文将5种缓释型液体聚羧酸减水剂在25、50、80、105℃下进行常压干燥,并对25、50℃下的PCE-MAME采用常压干燥和真空干燥2种方式进行对比,测试了分别含有干燥前的缓释型液体聚羧酸减水剂和干燥后的缓释型粉体聚羧酸减水剂的水泥净浆流动度及相应减水剂的FTIR图谱。

含有缓释型液体聚羧酸减水剂和不同温度下常压干燥后的缓释型粉体聚羧酸减水剂的水泥净浆流动度经时变化如图3所示。由图3(a)可见,PCE-N不含缓释基团,其干燥产物均不具备缓释性能,缓释型粉体聚羧酸减水剂的减水性能和保坍性能随干燥温度升高均有所下降,这可能是较高温度干燥条件下大分子链转移和羧基部分分解所致。由图3(b)可见:25℃干燥条件下获得的PCE-MAH具有一定的缓释效果,水泥净浆出机流动度明显增大;50、80、105℃干燥条件下获得的PCE-MAH均没有明显的缓释效果,减水效果逐渐变差。由图3(c)可见:25℃干燥条件下获得的PCE-MAME具有较好的缓释保坍能力;

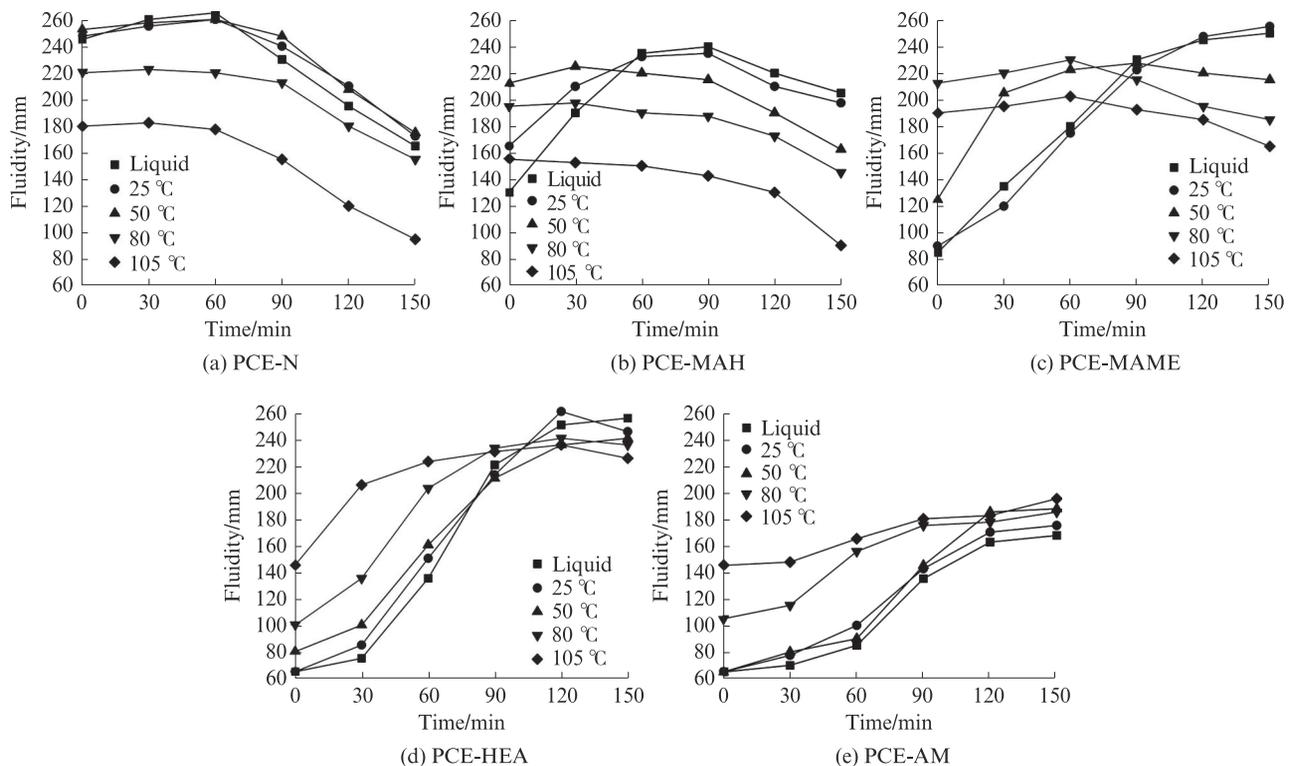


图3 含有缓释型液体聚羧酸减水剂和不同温度下干燥后的缓释型粉体聚羧酸减水剂的水泥净浆流动度经时变化  
Fig. 3 Fluidity retentions of cement pastes containing slow-release liquid PCEs and slow-release powder PCEs dried at different temperatures

50 °C干燥条件下获得的PCE-MAME缓释保坍能力有所下降;80、105 °C干燥条件下获得的PCE-MAME没有明显的缓释效果;含有粉体PCE-MAME的水泥净浆流动度比含有液体PCE-MAME的水泥净浆流动度有所降低.由图3(d)可见:25、50 °C常压干燥条件下获得的PCE-HEA的缓释性能良好;80 °C干燥条件下获得的PCE-HEA的缓释性能有所下降;105 °C干燥条件下获得的PCE-HEA制备的水泥净浆的出机流动度明显增大,其缓释能力明显降低.由图3(e)可见:25、50、80 °C干燥条件下获得的PCE-AM具有与液体减水剂相近的缓释保坍能力;105 °C干燥条件下获得的PCE-AM缓释效果降低,水泥净浆整体流动度较低.

不同温度下常压干燥获得的粉体PCE-MAME的FTIR图谱如图4所示.由图4可见:PCE-MAME中的酯基在25 °C下干燥时基本保持不变,未发生水解反应,在50、80 °C下干燥时则会发生水解反应;随着干燥温度升高,1720 cm<sup>-1</sup>处的酯基中C=O的吸收峰逐渐降低,1560 cm<sup>-1</sup>处的羧酸盐中C=O的吸收峰逐渐升高,因此在相应温度下干燥后的减水剂的缓释性能有所损失;在105 °C下干燥时,1720 cm<sup>-1</sup>和1560 cm<sup>-1</sup>处的峰值均有所降低,表明此时羧基出现一定程度的分解,因此粉体减水剂的缓释性能和减水能力均较相应的液体减水剂有明显损失.

真空度同样是干燥过程中的重要条件之一,较高的真空度可以有效缩短干燥时间,并防止产物与空气中的氧气接触反应.真空度对PCE-MAME干燥时间和水泥净浆流动度经时变化的影响如图5所示.由图5可见:真空干燥可以显著加快液体减水剂

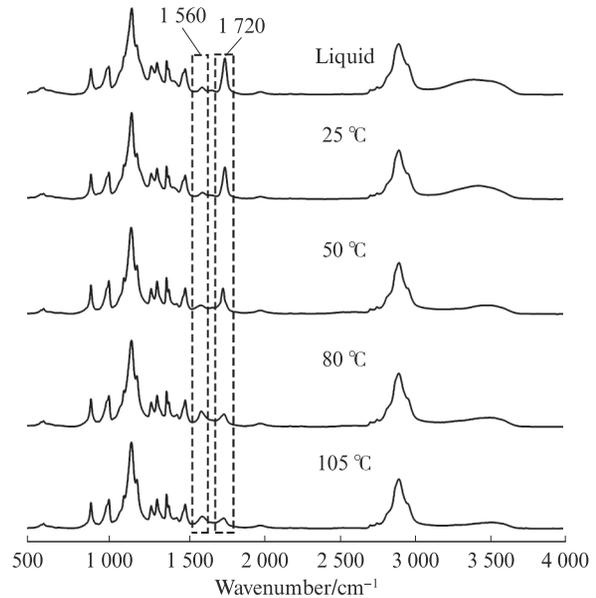
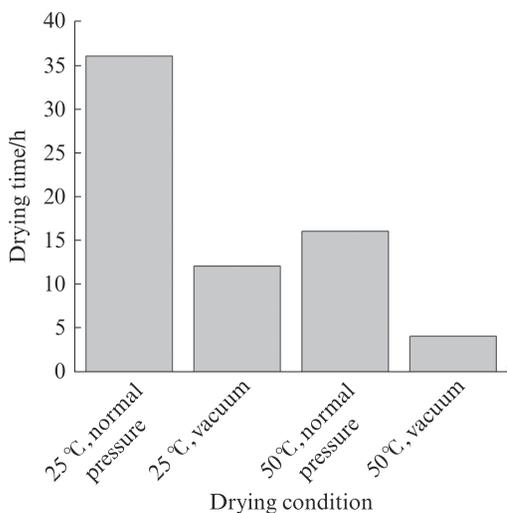


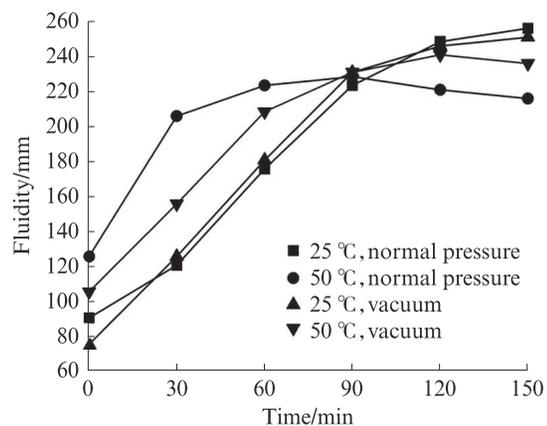
图4 不同温度下常压干燥获得的粉体PCE-MAME的FTIR图谱  
Fig. 4 FTIR spectra of powder PCE-MAMEs dried at different temperatures and normal pressure

的干燥速率,缩短其干燥时间,有效提高减水剂的生产效率,防止缓释基团水解;25 °C时,真空干燥后的PCE-MAME与常压干燥后的PCE-MAME的缓释性能相差不大,50 °C时,真空干燥后的PCE-MAME比常压干燥后的PCE-MAME的缓释性能略有提升,这可能是干燥时间减少所致.

综上所述,干燥过程中,液体减水剂中缓释基团的稳定性是影响产物性能的关键因素.PCE-MAH中酸酐基团稳定性较差,在较低温度下发生水解导致产物性能下降,而PCE-MAME、PCE-HEA和PCE-AM中基团的稳定性逐渐提高,在干燥过程中



(a) Drying time



(b) Fluidity retentions

图5 真空度对PCE-MAME干燥时间和水泥净浆流动度经时变化的影响

Fig. 5 Effects of vacuum degree on drying time of PCE-MAMEs and fluidity retentions of cement pastes

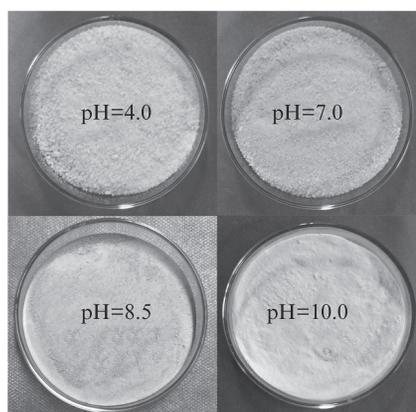
发生大量水解的温度不断提升,可用最高干燥温度也随之提升.真空条件可以有效提升干燥效率,因此真空干燥耗时较短且所得产物性能较好.

#### 2.4 液体减水剂 pH 值对缓释型粉体聚羧酸减水剂性能的影响

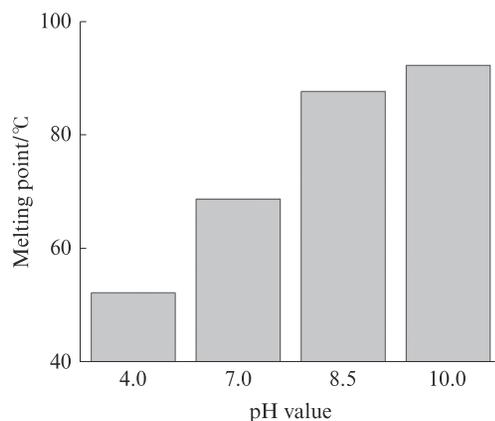
由于缓释型聚羧酸减水剂中含有大量柔性亲水链段,且使用缓释基团代替羧酸基团,其熔点通常较低,这在实际应用中会对其性能造成不利影响.通过控制液体聚羧酸减水剂溶液的 pH 值,有望优化粉体聚羧酸减水剂的干燥过程及产物性能.

当液体减水剂 pH 值不同时,在较高真空度及 50 °C 条件下将其干燥可得粉末产物.图 6 为不同 pH 值下干燥后粉体 PCE-MAME 的性状、融化温度、

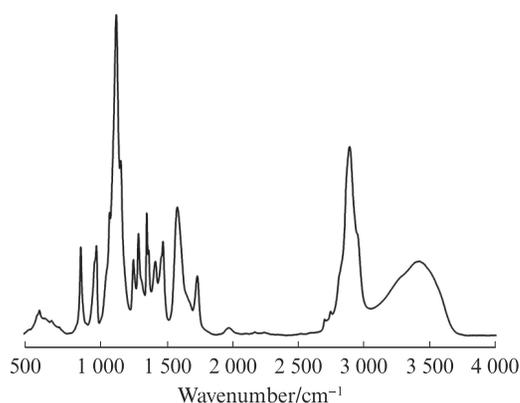
FTIR 图谱及水泥净浆流动度经时变化.由图 6(a)和 (b)可见,随液体减水剂 pH 值从 4.0 升高到 10.0,产物制粉容易,结块减少,熔点升高.由图 6(c)可见,pH 值为 10.0 时,粉体减水剂的 FTIR 图谱中 1560  $\text{cm}^{-1}$  处存在明显的羧酸盐羰基峰,表明减水剂中的羧酸基团被大量中和成羧酸盐,因而熔点得以提升.由图 6(d)可见:液体减水剂溶液 pH 值为 4.0~8.5 时,水泥净浆流动度经时变化相似,表明所制备的粉体减水剂具有相近的缓释性能;液体减水剂 pH 值为 10.0 时,水泥净浆的出机流动度明显升高,其缓释性能明显下降,这是由于碱性较强有利于 PCE-MAME 中 MAME 酯基的水解,导致粉体减水剂中缓释基团的含量大幅下降,其缓释性能降低.



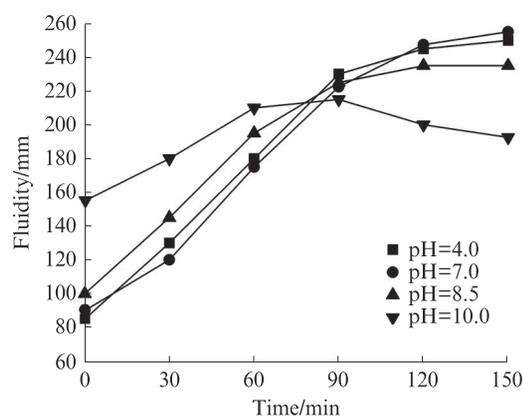
(a) Appearances of powder PCE-MAMEs



(b) Melting points of powder PCE-MAMEs



(c) FTIR spectrum of powder PCE-MAME dried at pH=10.0



(d) Fluidity retentions of cement pastes

图 6 不同 pH 值下干燥后粉体 PCE-MAME 的性状、融化温度、FTIR 图谱及水泥净浆流动度经时变化

Fig. 6 Appearances, melting points and FTIR spectrum of powder PCE-MAMEs dried at different pH values and fluidity retentions of cement pastes

### 3 结论

(1) 干燥温度是影响液体减水剂干燥产物性能的主要因素,温度过高会导致聚羧酸减水剂分子中的缓释功能基团大量水解,造成干燥产物性能损失甚至完全失效.

(2) 不同聚羧酸减水剂对温度的耐受性主要取决于其所含有的缓释功能基团的水解稳定性,如含有酸酐基团的 PCE-MAH,在 50 °C 下干燥时会有明显的性能损失,而含有酯基的 PCE-HEA,在 80 °C 下干燥时才有明显的性能损失.

(3) 较高真空度下的干燥有利于降低缓释基团

在干燥过程中的水解程度,将pH值调至8.5以上可以有效改善干燥产物的性状和性能。

#### 参考文献:

- [1] 冷发光,周永祥,王祖琦,等.高性能混凝土发展与应用[J].建筑科学,2018,34(9):76-81.  
LENG Faguang, ZHOU Yongxiang, WANG Zuqi, et al. Development and application of high performance concrete[J]. Building Science, 2018, 34(9):76-81. (in Chinese)
- [2] PLANK J, SAKAIE, 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.
- [3] 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.
- [4] ZHANG Y R, KONG X M. Correlations of the dispersing capability of NSF and PCE types of superplasticizer and their impacts on cement hydration with the adsorption in fresh cement pastes[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 69:1-9.
- [5] HAN S, YAN P Y, KONG X M. Study on the compatibility of cement-superplasticizer system based on the amount of free solution[J]. Science China-Technological Sciences, 2011, 54(1):183-189.
- [6] 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)
- [7] 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)
- [8] 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.  
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. (in Chinese)
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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)
- [14] 戴民,季宏妍.缓释单体对羧基保护型聚羧酸减水剂性能的影响[J].新型建筑材料,2020,47(11):69-73.  
DAI Min, JI Hongyan. Effect of slow release monomers on the properties of polycarboxylate water reducer[J]. New Building Materials, 2020,47(11):69-73. (in Chinese)
- [15] ROWAN S J, CANTRILL S J, COUSINS G R L, et al. Dynamic covalent chemistry[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2002, 41(6):898-952.
- [16] 王健康,宋爱英,李实军,等.沉淀法制备的固体聚羧酸减水剂性能研究[J].硅酸盐通报,2018,37(6):1856-1860,1867.  
WANG Jiankang, SONG Aiyong, LI Shijun, et al. Properties of solid polycarboxylate superplasticizer prepared by precipitation method[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018,37(6):1856-1860,1867. (in Chinese)
- [17] 麻秀星,钱觉时,李苑,等.聚羧酸减水剂粉体制备工艺研究[J].建筑材料学报,2011,14(6):829-833.  
MA Xiuxing, QIAN Jueshi, LI Yuan, et al. Preparation of powder polycarboxylate superplasticizer[J]. Journal of Building Materials, 2011,14(6):829-833. (in Chinese)
- [18] LIU X, LAI G H, GUAN J A, et al. Technical optimization and life cycle assessment of environment-friendly superplasticizer for concrete engineering[J]. Chemosphere, 2021, 281:130955.
- [19] 陶俊,倪涛,夏亮亮,等.本体聚合法合成固体聚羧酸减水剂的研究及性能评价[J].化工进展,2017,36(8):3013-3018.  
TAO Jun, NI Tao, XIA Liangliang, et al. Synthesis of solid polycarboxylate superplasticizer through bulk polymerization and its performance evaluation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017,36(8):3013-3018. (in Chinese)
- [20] 柯余良,方云辉,于飞宇,等.干燥温度对粉末状聚羧酸系减水剂性能的影响[J].中国粉体技术,2011,17(5):22-24.  
KE Yuliang, FANG Yunhui, YU Feiyu, et al. Influence of drying temperature on performance of polycarboxylate superplasticizer powders [J]. China Powder Science and Technology, 2011,17(5):22-24. (in Chinese)