

文章编号:1007-9629(2024)12-1152-08

## 含不同酯基官能团 PCE 的缓释保塑效应及机理

孙振平<sup>1,2,3</sup>, 杨海静<sup>1,2,\*</sup>, 吴乐林<sup>1,2</sup>, 袁禁<sup>1,2</sup>, 邹爽<sup>1,2</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)

**摘要:** 利用丙烯酸甲酯、丙烯酸羟乙酯和丙烯酸羟丙酯合成了含不同酯基官能团的聚羧酸系减水剂 (PCE), 通过测试水泥净浆流动度、PCE 在水泥净浆中的吸附量和水解率, 研究了不同酯基官能团对 PCE 缓释保塑效应的影响及机理。结果表明: 含不同酯基官能团的 PCE 尽管在改善水泥净浆初始流动度方面效果有限, 却均能大幅提升水泥净浆的经时流动度; 不同酯基官能团在水泥净浆液相碱性环境下的水解速率不同, 其释放的羧酸基团数量存在差异, 进而影响了 PCE 在水泥颗粒表面的吸附量, 最终产生了不同的缓释保塑效应。

**关键词:** 聚羧酸系减水剂; 酯基官能团; 缓释保塑效应; 水解速率; 吸附量

中图分类号: TU521.3

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2024.12.010

## Slow Release and Plasticizing Retention Effect of PCE with Different Ester Functional Groups and Its Mechanism

SUN Zhenping<sup>1,2,3</sup>, YANG Haijing<sup>1,2,\*</sup>, WU Lelin<sup>1,2</sup>, YUAN Jin<sup>1,2</sup>, ZOU Shuang<sup>1,2</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)

**Abstract:** Polycarboxylate ether-based superplasticizers (PCE) with different ester functional groups were synthesized using methyl methacrylate, hydroxyethyl acrylate and hydroxypropyl acrylate. The influence and mechanism of different ester functional groups on the slow release and plasticizing retention effect of PCE were studied by testing the fluidity of cement paste as well as the adsorption amount and hydrolysis rate of PCE in cement paste. The results show that although the initial fluidity of cement paste mixed with PCE containing different ester functional groups does not increase obviously, the fluidity retention is improved significantly. Furthermore, due to the different hydrolysis rate of ester functional groups, the number of carboxylic acid groups release varies, which in turn affects the adsorption amount of PCE on cement particles, ultimately resulting in a different slow release and plasticizing retention effect.

**Key words:** polycarboxylate ether-based superplasticizer; ester functional group; slow release and plasticizing retention effect; hydrolysis rate; adsorption amount

收稿日期: 2024-05-14; 修订日期: 2024-06-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52278272, 52108240); 上海市科委科技项目 (23DZ1203500); 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); 云南省科技厅专家工作站项目 (202105AF150243)

第一作者: 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

通讯作者: 杨海静 (1991—), 女, 宁夏石嘴山人, 同济大学博士后, 博士. E-mail: yanghaijings@tongji.edu.cn

聚羧酸系减水剂(PCE)是由提供长侧链的不饱和大单体及提供吸附基团的不饱和小单体经水溶液自由基聚合反应得到的<sup>[1]</sup>.通过选择不同种类不饱和大单体、不饱和小单体与功能性单体,可合成具有特殊分子结构的PCE,从而实现优化PCE性能及赋予PCE某些特殊功能的目的<sup>[1-6]</sup>.在预拌混凝土领域,使用PCE大力改善混凝土拌和物的保塑性,防止在运输和浇筑过程中发生流动性损失,是永恒的主题<sup>[7-8]</sup>.研究发现,一些功能性单体可在水泥净浆液相碱性环境中缓慢水解,持续释放羧酸基团和磺酸基团等吸附基团.利用此类功能性单体制备缓释型PCE,可使PCE不断吸附于水泥颗粒表面,从而提高水泥净浆的流动保持性,PCE保塑性优良<sup>[2-4,9-15]</sup>.

目前,虽然已有学者利用含有酯基官能团的功能性单体制备了缓释型PCE,并对其吸附-分散行为开展了研究工作<sup>[16-17]</sup>,但关于不同种类酯基官能团对PCE缓释保塑效应的影响及机理研究尚十分缺乏,难以正确指导缓释型PCE的生产与应用.鉴

于此,本文合成了3种含酯基官能团的PCE,系统测试了PCE对水泥净浆初始流动度和经时流动度的影响,并探究了PCE在水泥净浆中的吸附量和水解率,以揭示不同酯基官能团对PCE缓释保塑效应的影响及机理,以期缓释型PCE的开发研制提供借鉴.

## 1 试验

### 1.1 原材料

水泥净浆的原材料为:山东鲁城水泥有限公司生产的基准水泥,其氧化物和矿物相组成(质量分数,文中涉及的掺量、水灰比等均为质量分数或质量比)以及基本物理性能见表1、2;饮用自来水.合成PCE的原料为:丙烯酸(AA)、丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酸羟乙酯(HEA)、丙烯酸羟丙酯(HPA)和巯基乙酸(TGA);化学纯试剂维生素C( $V_C$ )、过氧化氢溶液( $H_2O_2$ ,质量分数30%)和氢氧化钠(NaOH);北京联泓新材料科技股份有限公司提供的相对分子质量为2400的甲基烯丙基聚乙二醇醚(HPEG);去离子水.

表1 基准水泥的氧化物和矿物相组成

Table 1 Oxide and mineral phase composition (by mass) of reference cement

Unit: %

Oxide										Mineral phase			
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>	Other	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
62.03	20.89	4.18	3.45	2.27	0.64	2.93	0.35	1.46	1.80	58.94	15.31	6.71	11.58

表2 基准水泥的基本物理性能

Table 2 Basic physical properties of reference cement

Density/(kg·m <sup>-3</sup> )	Specific surface area/(m <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup> )	Setting time/min		Compressive strength/MPa		Flexural strength/MPa	
		Initial	Final	3 d	28 d	3 d	28 d
3 200	356	90	175	25.1	50.0	4.0	8.3

### 1.2 PCE的合成、提纯与表征

#### 1.2.1 PCE的合成

以HPEG为不饱和大单体,AA为不饱和小单体,分别以MA、HEA和HPA为功能性单体,以 $H_2O_2$ 溶液为引发剂氧化组分, $V_C$ 为引发剂还原组分,TGA为链转移剂,在45℃水浴条件下,采用水溶液自由基聚合法合成PCE.将HPEG与AA以摩尔比1:5共聚得到不含酯基官能团的PCE,记为PAA;将HPEG、AA分别与功能性单体MA、HEA、HPA以摩尔比1:1:4共聚得到含不同酯基官能团的PCE,分别记为PMA、PHEA和PHPA.

具体合成步骤为:在带有温度计和搅拌器的四口圆底烧瓶中加入称量好的HPEG和去离子水,并置于水浴锅中,充分搅拌至HPEG完全溶解,配制成

大单体溶液;将称量好的 $V_C$ 、TGA和去离子水配制成A溶液;将称量好的AA、MA/HEA/HPA和去离子水配制成B溶液;待四口圆底烧瓶内温度升至45℃后,一次性加入 $H_2O_2$ 溶液,然后使用恒速蠕动泵将A溶液和B溶液分别匀速滴加至大单体溶液中,A溶液的滴加时间为3.5 h,B溶液的滴加时间为3.0 h;滴加完毕后,继续保温0.5 h使其反应完全,利用质量分数为30%的NaOH溶液中和至pH值为7,冷却至室温后得到目标PCE.

#### 1.2.2 PCE的提纯

采用分子筛提纯法,使用截留相对分子质量为7000的透析袋将合成的PCE样品进行透析净化.具体步骤为:采用去离子水将合成的PCE稀释至质量分数为10%的溶液;取100 mL稀释液置于长度为

300 mm、直径为25 mm的透析袋中,将其完全浸没于去离子水中,持续搅拌;每隔3.0 h更换1次透析液,并采用瑞士MettlerToledo FE30型电导仪实时监测透析液的电导率;不断重复上述步骤,直至透析液的电导率降至30 S/cm左右且不再大幅变化,透析完成。

### 1.2.3 PCE的表征

(1)凝胶渗透色谱(GPC)表征.在25℃环境下,利用0.1 mol/L NaNO<sub>3</sub>溶液作为洗脱液,聚乙二醇(重均分子量 $M_w=32\,500$  g/mol,聚合物多分散性指数 $PDI<1.05$ )作为基准对照样,通过体积排阻色谱测试PCE的数均分子量( $M_n$ )、 $M_w$ 及PDI。

(2)傅里叶转换红外光谱(FTIR)表征.PCE经提纯后,置于40℃真空烘箱内干燥24 h至恒重,冷却至室温后用KBr压片制样,采用Brucker公司的E-Quinox55型FTIR红外光谱仪进行红外光谱表征分析。

## 1.3 PCE的性能测试

### 1.3.1 水泥净浆的初始流动度和经时流动度

参照GB/T 8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》测定水泥净浆在拌和完成后0、30、60、90、120、180、240 min时的流动度.当探究PCE掺量 $w_{PCE}$ 对水泥净浆初始流动度的影响时,固定水灰比为0.28,设置 $w_{PCE}$ 为0.1%、0.2%、0.3%、0.4%和0.5%;当探究PCE对水泥净浆经时流动度的影响时,固定水灰比为0.28,PAA掺量为0.2%(此时水泥净浆的初始流动度为270 mm,无泌水现象),PMA、PHEA和PHPA掺量均为0.5%。

### 1.3.2 PCE在水泥颗粒表面的吸附量和经时变化

取一定量水泥净浆置于离心管中,在10 000 r/min下离心5 min,取上清液并经孔径为0.45 μm的滤膜过滤,采用去离子水稀释至适当浓度(此时PCE的质量分数记为 $w_0$ )。利用TOC V-CPN型总有机碳分析仪分别测定水泥净浆在拌和完成后0、30、60、90、120 min时上清液中PCE的质量分数 $w_1$ 。利用差量法计算各时刻PCE在水泥颗粒表面的吸附量 $Q$ 。

$$Q = \frac{m_w(w_0 - w_1)}{m_c} \quad (1)$$

式中: $m_w$ 为水泥净浆的用水量; $m_c$ 为水泥净浆中水泥的质量。

### 1.3.3 PCE在水泥净浆液相碱性环境下的水解率

采用真空抽滤法,分别获取水泥净浆拌和完成后0、30、60、90、120 min时的孔隙溶液,测定其pH

值,并经归一化处理得到PCE在水泥净浆液相碱性环境下的水解率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PCE的结构表征

PCE的GPC测试结果见表3.由表3可见:PCE的 $M_n$ 主要分布于34 000~38 000 g/mol, $M_w$ 主要分布于58 000~69 000 g/mol,处于PCE的常规分子量范围;PCE的多分散性指数PDI介于1.7~1.9,表明所合成PCE的分子量分布较集中,均质性良好。

表3 PCE的GPC测试结果  
Table 3 GPC test results of PCE

PCE	$M_n/(g \cdot mol^{-1})$	$M_w/(g \cdot mol^{-1})$	PDI
PAA	35 880	68 530	1.9
PMA	36 120	64 210	1.8
PHEA	37 550	66 870	1.8
PHPA	34 780	58 980	1.7

PCE的红外光谱见图1.由图1可见:PCE在2 880 cm<sup>-1</sup>处均有亚甲基—CH<sub>2</sub>—的特征吸收峰,在1 100 cm<sup>-1</sup>处均有醚键—C—O—C—的特征吸收峰,表明不饱和大单体HPEG成功发生了聚合反应;PCE在3 100~3 000 cm<sup>-1</sup>范围内均无不饱和C—H吸收峰的存在,在1 950 cm<sup>-1</sup>处未发现C=C吸收峰,表明所有单体的双键均已打开,成功发生了聚合反应;PMA、PHEA和PHPA在1 720 cm<sup>-1</sup>处有羰基—C=O的伸缩振动峰,且峰强与PAA基本相当,表明其分子结构中成功引入了酯基官能团.综上所述,本文成功合成了图2所示分子结构的PAA、PMA、PHEA和PHPA。

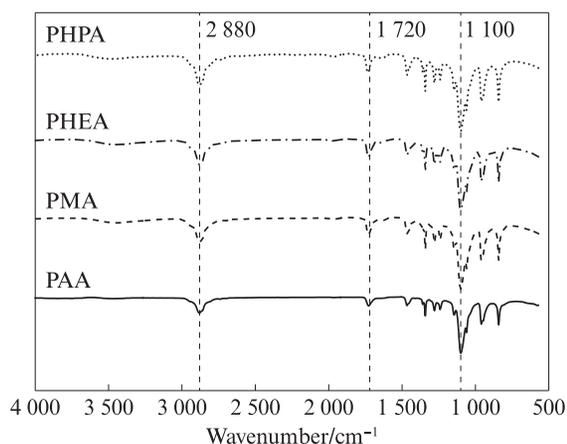


图1 PCE的红外光谱

Fig. 1 FTIR spectra of PCE

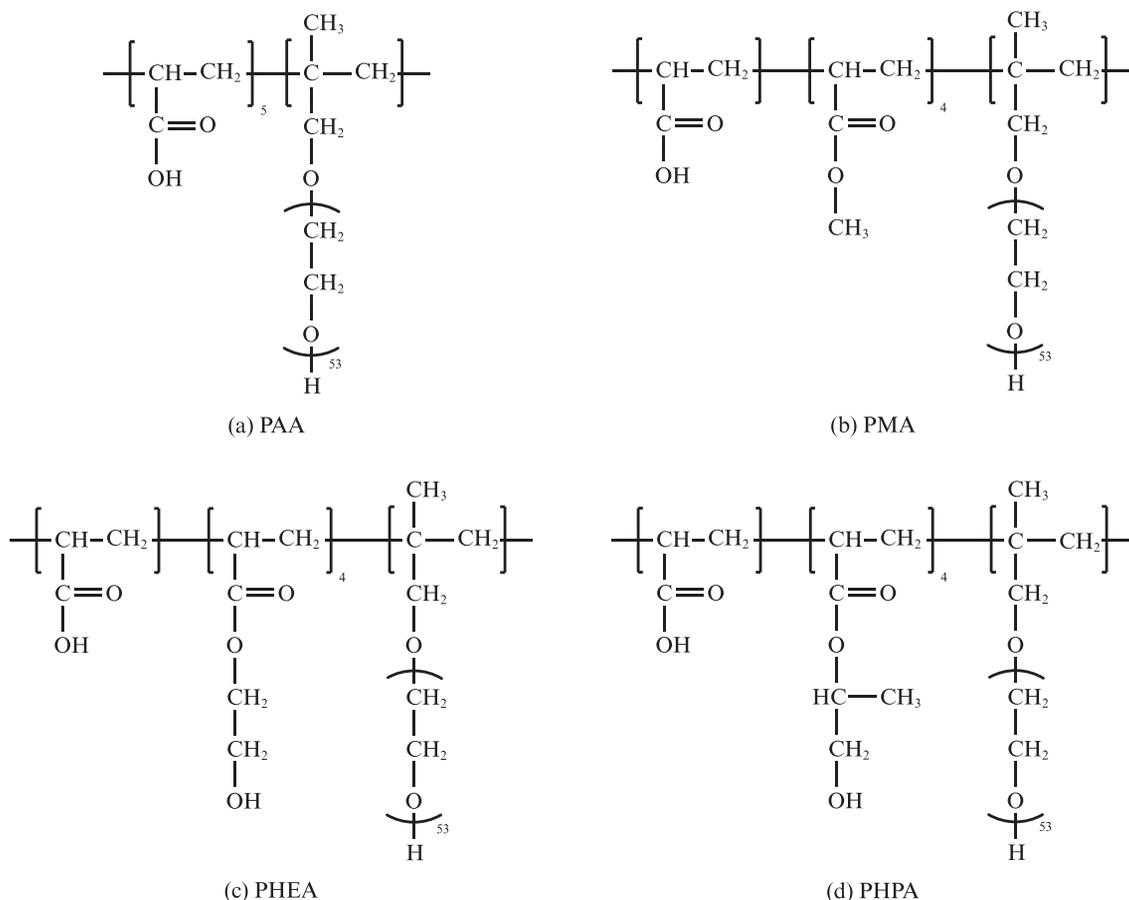


图2 PCE的分子结构示意图  
Fig. 2 Molecular structures of PCE

### 2.2 含不同酯基官能团PCE对水泥净浆流动性的影响

含不同酯基官能团PCE对水泥净浆初始流动度和经时流动度的影响见图3.由图3(a)可见:(1)不含酯基官能团的PAA在0.1%掺量下便可使水泥净浆的初始流动度达到260 mm;当PAA掺量为0.3%时,水泥净浆的流动度达到最大;继续增加PAA的掺量,水泥净浆的流动度反而减

小,且出现泌水现象.(2)掺加含酯基官能团的PMA、PHEA和PHPA后,水泥净浆的初始流动度并未显著提升,即使将其掺量增加至0.5%,水泥净浆的初始流动度也未发生显著变化;当PCE掺量较低( $w_{PCE} \leq 0.3\%$ )时,含酯基官能团的PCE分散性优劣顺序为PMA>PHEA>PHPA;当PCE掺量达到0.5%时,PHPA的分散性相对较好,PMA的分散性最差.

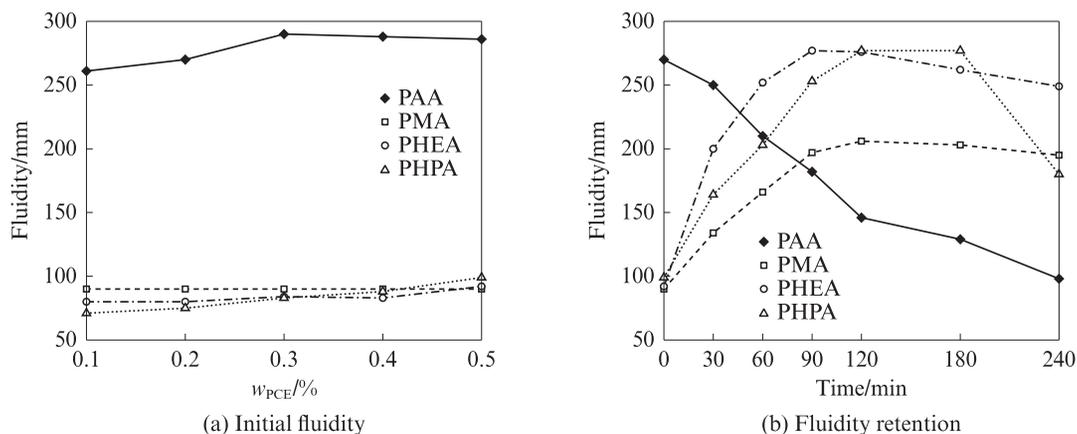


图3 含不同酯基官能团PCE对水泥净浆初始流动度和经时流动度的影响  
Fig. 3 PCE with different ester functional groups on initial fluidity and fluidity retention of cement pastes

由图3(b)可见:对于掺入不含酯基官能团PAA的水泥净浆,其流动度在前30 min内保持得较好,但30 min后开始持续降低,到240 min时只有90 mm,发生了显著的流动度“损失”现象;对于掺入含酯基官能团PMA、PHEA和PHPA的水泥净浆,虽然其初始流动度均不足100 mm,但30、60、120 min时的流动度分别增加至120、160、200 mm以上,表现出明显的流动度“倒大”现象.也就是说,向PCE分子结构中引入酯基官能团,不仅能使水泥净浆的流动度随时间延长而不出现损失,甚至可以使流动度随时间延长而增大.

由图3(b)还可以看出,引入不同酯基官能团的PCE,其对水泥净浆经时流动度的影响规律亦存在差异.掺PHEA水泥净浆的流动度达到最大值所需时间最短,在初始流动度为95 mm的情况下,经过90 min就达到最大流动度值277 mm,然后以很小的幅度降低.掺PHPA的水泥净浆流动度在120 min时才达到最大值,保持到180 min后出现了明显的下降.试验中观察到掺PHEA和PHPA两组水泥净浆的状态存在显著差别:掺PHPA的水泥净浆状态一直保持良好的,未出现泌水现象,而掺PHEA的水泥净浆在120 min时出现了泌水现象.掺PMA的水泥净浆流动度在120 min时达到最大值200 mm,该最大值低于掺PHEA和PHPA的水泥净浆,但在整个静置阶段,掺PMA水泥净浆的状态保持良好的,未出现泌水现象.

### 2.3 含不同酯基官能团PCE的缓释保塑效应机理

基于掺PMA、PHEA和PHPA水泥净浆的流动度由初始的非常小到后来的显著“倒大”现象,猜测这是由于3种PCE在水泥净浆中的缓释保塑效应所引起.为进一步探讨不同酯基官能团对PCE缓释保塑效应的影响机理,本节针对PMA、PHEA和PHPA在水泥净浆液相碱性环境中的吸附行为和水解行为开展研究.

PCE在水泥净浆中的吸附量见图4.由图4可见:(1)PAA的初始吸附量最高,随着时间的延长,其吸附量不再显著增加.结合图3(b)中水泥净浆流动度测试结果分析可知,一开始大量吸附于水泥颗粒表面的PAA分子起到了良好的分散作用,水泥净浆初始流动度最大.随着时间的延长,水化产物将部分PAA分子覆盖,抑或有部分PAA分子嵌入水化产物内部,水泥净浆液相中游离的PAA分子数量减少,能被吸附在水泥颗粒表面的PAA分子越来越少,水泥净浆的流动度开始快速损失.(2)PMA、PHEA和PHPA的初始吸附量极低,随着时间的延长,3种含酯基官能团的

PCE在水泥颗粒表面的吸附量显著增加,这一结果与图3(b)中水泥净浆流动度的变化规律具有极高的相关性.由于PMA、PHEA和PHPA在水泥颗粒表面的初始吸附量极低,其所能提供的分散能力十分有限,导致掺PMA、PHEA和PHPA的水泥净浆初始流动度非常小;至拌和后90 min内,PMA、PHEA和PHPA在水泥颗粒表面的吸附量大幅增加,分散能力持续增强,水泥净浆的流动度也快速提升.

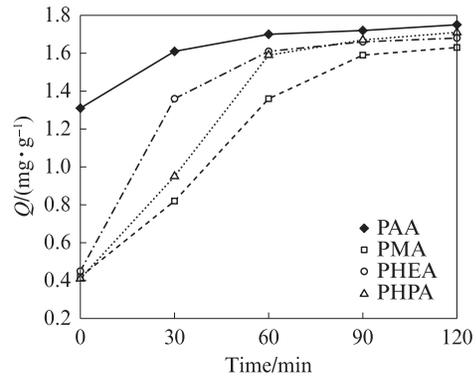


图4 PCE在水泥净浆中的吸附量

Fig. 4 Adsorption amount of PCE on cement particles

掺PCE水泥净浆液相的pH值见图5.由图5可见:当掺不含酯基官能团的PAA时,水泥净浆液相的pH值基本没有发生变化;掺含酯基官能团PCE的水泥净浆液相pH值随着时间的延长发生了显著变化.产生这一现象的原因在于PMA、PHEA和PHPA中的酯基官能团在水泥浆液相碱性环境中发生了水解反应(见图6),消耗了大量 $\text{OH}^-$ ,而PAA中不含酯基官能团,未发生水解反应.

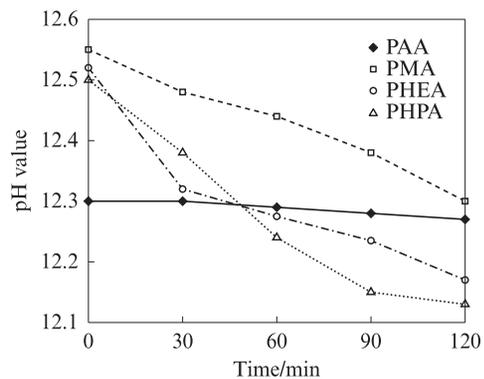


图5 掺PCE水泥净浆液相的pH值

Fig. 5 pH value of cement paste slurry phase mixed with PCE

对图5中掺PMA、PHEA和PHPA水泥净浆液相的pH值作归一化处理,可以得到PMA、PHEA和PHPA在水泥净浆中的水解率,结果见图7.由图7可见:水解最快的是PHEA,其次是PHPA,最慢的是PMA;PHEA和PHPA在60 min时的水解率

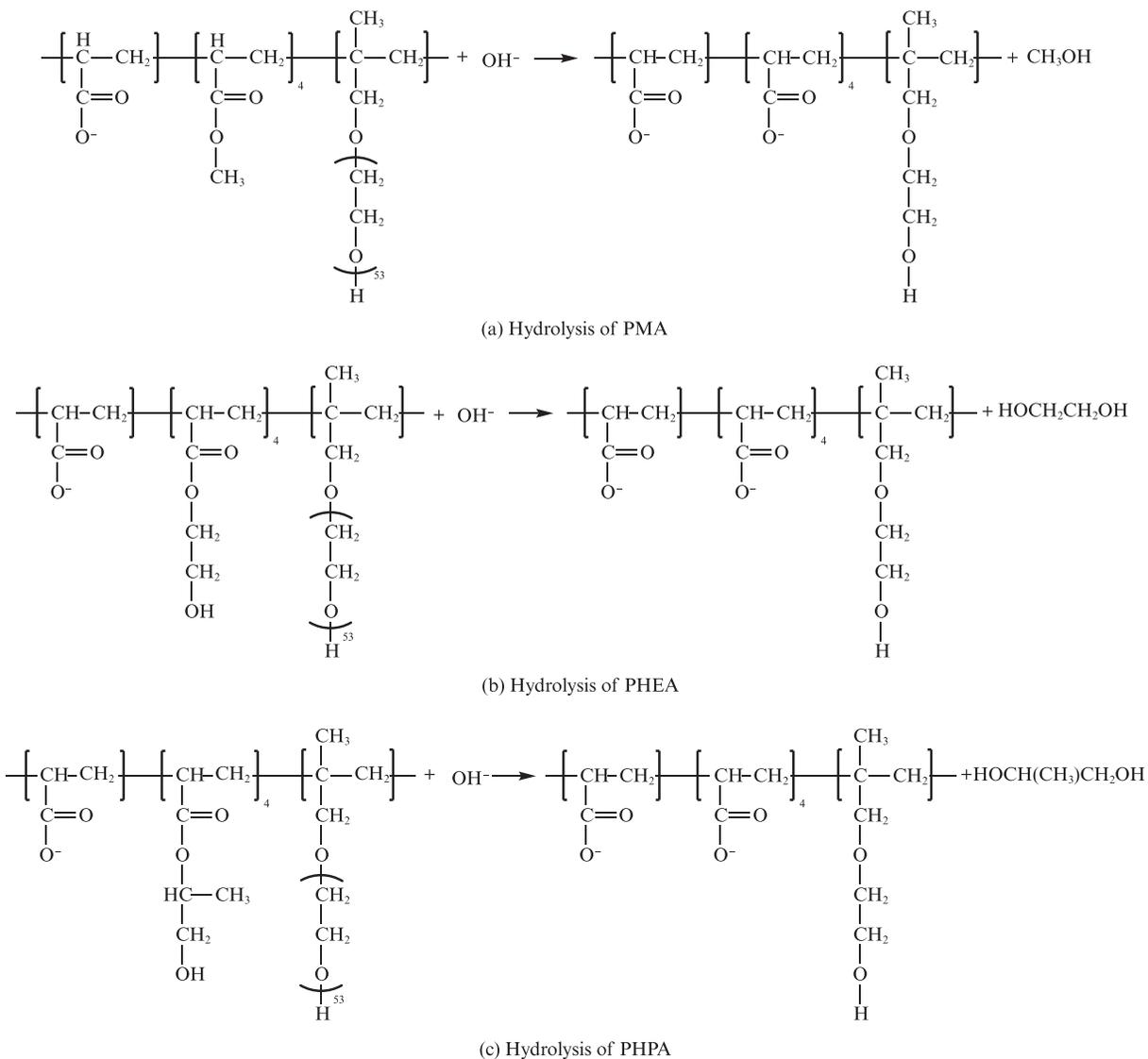


图6 含不同酯基官能团PCE的水解反应式

Fig. 6 Hydrolysis reaction formula of PCE containing ester groups

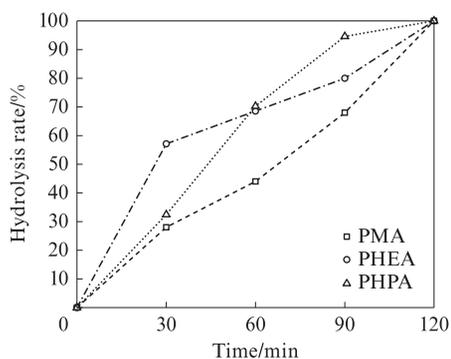


图7 PCE在水泥净浆中的水解率

Fig. 7 Hydrolysis rate of PCE in cement pastes

就已经超过 60%，在 90 min 时达到 80% 左右；PMA 在 60 min 时的水解率仅为 40%，90 min 时的水解率刚刚超过 60%，在接近 120 min 时其水解率曲线斜率仍然较大，表明此时 PMA 还没有完全水解，PMA 完全水解所需的时间比 PHEA 和 PHPA

要长得多。

结合图 3、4 与图 7 可以发现，含不同酯基官能团的 PCE 在水泥净浆中的水解率、吸附量与水泥净浆流动度紧密相关：(1) PHEA 的水解速率最快，其分子中的羧酸基团数量在早期得以大幅增加；PHEA 的吸附能力也随之增强，早期吸附量增加速率最快，在 30 min 时达到了 1.36 mg/g，与初始吸附量 0.45 mg/g 相比，增加了约 2 倍，因此掺 PHEA 的水泥净浆流动度“倒大”的速率也最快，甚至会由于 PHEA 吸附量增加速率过快而引起泌水。(2) PHPA 在 0~30 min 的水解速率不及 PHEA，但 30 min 后其水解速率显著加快；PHPA 在水泥颗粒表面的吸附量也大幅提升，从而使水泥净浆的经时流动度不断增大，表现出最优的缓释保塑效应。(3) PMA 的水解速率最慢，其吸附量增加速率当然是三者中最慢的，因此掺 PMA 的水泥净浆流动度“倒大”的速率也最

慢,其缓释保塑效应最差.综上所述,掺不同酯基官能团PCE水泥净浆的流动度变化完全受其在水泥净浆液相碱性环境中的水解速率以及在水泥净浆中的吸附量控制.

### 3 结论

(1)与不含酯基官能团的PAA相比,3种含酯基官能团的PCE由于初始主链上的羧基团密度大幅降低,使其在水泥颗粒表面的吸附量较少,导致水泥净浆的初始流动性极差.

(2)随着含酯基官能团的PCE在水泥净浆碱性环境中不断发生水解,PCE在水泥颗粒表面的吸附量逐渐增加,水泥净浆的流动度也随之明显增大,出现了水泥净浆流动度随着时间的延长而逐渐“倒大”的现象.

(3)由于酯基官能团的水解速率不同,3种含酯基官能团PCE的缓释保塑效应也存在差别:PHEA的水解速率最快,30 min即达到较高的吸附量,掺PHEA水泥净浆流动度“倒大”的速率最快;PMA的水解速率最慢,60 min才达到较高的吸附量,掺PMA水泥净浆流动度“倒大”的速率也最慢.

### 参考文献:

- [ 1 ] LI M, ZHENG D D, ZHU Y. Effect of carboxylate content in comb-like AA-IPEG copolymer as a dispersant for cement-based systems[J]. *Advances in Cement Research*, 2017, 29(9): 387-396.
- [ 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 ] AGARWAL W K, MASOOD I, MALHOTRA S K. Compatibility of superplasticizers with different cements[J]. *Construction and Building Materials*, 2005, 18(1):253-259.
- [ 4 ] OUATTARA D, YAHIA A, MBONIMPA M, et al. Effects of superplasticizer on rheological properties of cemented paste backfills[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2017, 161:28-40.
- [ 5 ] 赵雪松, 孙振平, 杨海静, 等. 反应条件对PCEs分子结构和分散性的影响及机理[J]. *建筑材料学报*, 2024, 27(2):132-138. ZHAO Xuesong, SUN Zhenping, YANG Haijing, et al. Effect and mechanism of reaction conditions on molecular structure and dispersion of PCEs[J]. *Journal of Building Materials*, 2024, 27(2):132-138. (in Chinese)
- [ 6 ] 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)
- [ 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 ] 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, 60. 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, 60. (in Chinese)
- [ 9 ] 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)
- [ 10 ] 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)
- [ 11 ] 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)
- [ 12 ] 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 effects of sustained-release polycarboxylate superplasticizer on concrete performance [D]. Chongqing:Chongqing University, 2017. (in Chinese)
- [ 13 ] PLANK J, PÖLLMANN P, ZOUAOU N, et al. Synthesis and performance of methacrylic ester based polycarboxylate superplasticizers possessing hydroxy terminated poly(ethylene glycol) side chain[J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(10):1210-1216.
- [ 14 ] TAN H B, GUO Y L, MA B G. Adsorbing behavior of polycarboxylate superplasticizer in the presence of ester group in side chain[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2017, 38(5):743-749.
- [ 15 ] 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)