第 48 卷第 2 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 2
2020 年 2 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　February，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190261

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

李慧群[1]，姚　燕[1,2]，王子明[1,3]，崔素萍[1,3]

(1. 北京工业大学材料科学与工程学院，北京 100124；2. 中国建筑材料科学研究总院，北京 100024；
3. 工业大数据应用技术国家工程实验室，北京 100124)

摘　要：为研究羧酸酯单体对缓释型聚羧酸超塑化剂(PCE)缓释及其分散性能的影响，首先系统测定了不同结构的羧酸酯单体在 pH=12.0 的氢氧化钠溶液中水解率随反应时间的变化趋势，通过线性拟合得到羧酸酯的水解反应速率常数。以不同结构的不饱和羧酸酯作为功能单体制备缓释型聚羧酸超塑化剂，测定掺加缓释型聚羧酸超塑化剂水泥净浆流动度随时间的变化趋势。分析了羧酸酯的水解速率对超塑化剂的分散及缓释效果的影响。结果表明：丙烯酸甲酯和亚甲基丁二酸二甲酯各代替 33.3%和 25.0%的丙烯酸使 PCE 分散性能增强明显，水泥净浆流动度在 2 h 内分别从 149 mm 和 104 mm 增加到 223 mm 和 212 mm；羧酸酯水解速率越快，所制备的 PCE 的缓释速率越快，达到最高分散性能所需的时间越短；所制备的 PCE 所含酯基越多，得到的 PCE 缓释能力越强，分散性能随时间增加越明显。聚羧酸超塑化剂的缓释效果不仅与所含羧酸酯的水解反应速率和可释放的羧基数量有关，还取决于其羧酸酯单体聚合活性与聚合反应体系的匹配程度。

关键词：聚羧酸超塑化剂；缓释；不饱和羧酸酯；水解速率；净浆流动度
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)02–0246–07
网络出版时间：2019–12–13



Influence of Hydrolysis Rate of Carboxylates on Dispersion Performance of Slow-release PolycarboxylateSuperplasticizer

LI Huiqun[1], *YAO Yan*[1,2], *WANG Ziming*[1,3], *CUI Suping*[1,3]
(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;
2. China Building Materials Academy, Beijing 100024, China;
3. National Engineering Labaratory for Industrial Big-data Application Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: To study the influence of unsaturated carboxylate on the dispersing and flow releasing ability of slow-release polycarboxylate superplasticizer(PCE) ,the hydrolysis behaviors of carboxylates in sodium hydroxide solution at pH value of 12.0 was investigated, and the constants of hydrolysis rate were derived *via* a linear fitting. Mini slump was used to examine the variation of flow of cement pastes containing the synthesized slow releasing PCE over time, and the results were compared and analyzed to coordinate the relationship of hydrolysis behaviors of carboxylates and slow-release effectiveness of PCE. The results indicate that PCE with the substitution of acrylic acid with 33.3% methyl acrylate and 25.0% dimethyl itaconite showed significant slow-release effect, the initial fluidity of cement paste was 149 mm and 104 mm afterwards increased to 223 mm and 212 mm after 2 h respectively. PCE with carboxylate monomer of faster hydrolysis rate exhibited quicker flow releasing property, and PCE with carboxylate monomer containing more ester grouped manifested stronger flow releasing ability, but need longer time. The flow releasing property of PCE not only depended on the hydrolysis rate and ester group amount of monomer, but also related to its reactivity of monomer to match the copolymerization system.

Keywords: polycarboxylate superplasticizer; slow-release; unsaturated carboxylate; hydrolysis rate; cement fluidity

收稿日期：2019–04–18。　修订日期：2019–09–27。
基金项目：工业大数据应用技术国家工程实验室建设项目(312000522303)；
国家自然科学基金项目(51578025)。
第一作者：李慧群(1986—)，女，博士。
通信作者：王子明(1963—)，男，博士，教授。

Received date: 2019–04–18.　**Revised date:** 2019–09–27.
First author: LI Huiqun (1986–), female, Ph.D.
E-mail: lihuiquncbm@sina.com
Correspondent author: WANG Ziming (1963–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: wangziming@bjut.edu.cn

随着我国建筑行业的高速发展，工程上对聚羧酸超塑化剂(PCE)系列化的要求日益增强。聚羧酸超塑化剂具有功能可设计优势，通过引入不同官能团可实现目标性能[1–4]。根据应用特征聚羧酸超塑化剂可分为：保坍型、早强型、抗减缩型、缓释型等种类。缓释型 PCE 对水泥浆体初始阶段的分散性能较弱，随着时间的推移水泥浆体的流动性能会逐渐提高。缓释型 PCE 的主要用途包括：防止商品混凝土远距离运输造成的坍落度损失；防止高温环境下水泥水化速度过快导致的混凝土工作性能降低；满足特殊工程需要，例如水力工程中要求的低坍落度、长时间工作性保持的混凝土。国内很多高校和科研机构都对缓释型 PCE 进行了相关研究[5–8]。这些研究中多将不饱和羧酸酯引入到 PCE 中，其中丙烯酸羟乙酯最为常用。制备得到的缓释型 PCE 多与保坍型或高分散型 PCE 混合使用，以降低高温或长距离运输对混凝土坍落度损失的影响。反应工艺也从最初的高温热分解引发体系发展为常温氧化-还原体系，或者将缓释型 PCE 处理为固体粉状。

引入羧酸酯部分或者全部取代具有锚固作用的羧酸基团，可降低 PCE 分子主链上的电荷密度，抑制 PCE 在水泥颗粒表面的吸附速率，通过对其吸附控制达到分散作用缓慢释放的目的，从而制得具有缓释功能的 PCE[9–10]。与酯基相连接的官能团类型对羧酸衍生物水解速率具有重要的影响，含不同官能团的羧酸酯水解反应速率由快到慢的顺序为：酰卤、酸酐、羧酸酯、酰胺和腈。常温下低级羧酸酯在酸或碱的催化下可进行水解生成相应的羧酸，而水泥浆体水化过程正是在强碱性环境(pH>12.0)中进行的，为羧酸酯水解提供了必要且充分条件。

1　实验

1.1　原材料

所用大单体为分子量为 2 400 的异戊烯基聚醚(TPEG)，其中乙二醇的聚合度为 52，由辽宁奥克化学股份有限公司提供。合成缓释型超塑化剂所用小单体包括丙烯酸(AA)、丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酸乙酯(EA)、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸羟乙酯(HEA)、丙烯酸羟丙酯(HPA)和反丁烯二酸二甲酯(DMF)，均为分析纯，购自福晨(天津)化学试剂有限公司。顺丁烯二酸二甲酯(DMM)、顺丁烯二酸二乙酯(DEM)和亚甲基丁二酸二甲酯(DMI)为分析纯，购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。测量净浆流动度所用水泥为中国联合水泥生产的基准水泥，批次为 QJ023，其化学组成见表 1。

表 1　基准水泥化学组成

Table 1　Chemical compositions of standard cement

w/%

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2Oeq	f-CaO	Loss	Cl^-
25.10	6.38	4.19	54.87	2.61	2.66	0.56	0.79	2.18	0.009

w is mass fraction.

1.2　羧酸酯水解速率的测定

在 pH=12.0 的氢氧化钠水溶液中，加入与氢氧根离子比例为 1:2，1:1 或 2:1 的羧酸酯，并以 pH 值为 13.0 的氢氧化钠水溶液滴定至 pH 为 7.0，以排除羧酸酯中氢离子对氢氧根的消耗。不易溶于水的羧酸酯样品则加入 5~10 mL 的乙醇进行增溶。具体水解实验过程如下：锥形瓶中加入 200 mL、pH=12.0 的氢氧化钠水溶液，放入恒温水浴槽中，控制温度为(20±0.2) ℃，温度恒定后加入羧酸酯的水溶液，过程中不断摇晃锥形瓶。每 15 min 对上述溶液的 pH 值进行测定，并用 pH=13.0 的氢氧化钠溶液中和至 pH=12.0，后继续放入恒温水浴槽中进行反应。记录每次消耗的 pH=13.0 的液碱量 V_t，并由 V_t 计算出锥形瓶中未反应的羧酸酯各时刻浓度 c_t。

1.3　缓释型聚羧酸超塑化剂的合成

聚羧酸超塑化剂的合成采用水溶性自由基聚合。首先选取 TPEG 为大单体、丙烯酸(AA)为活性单体、过硫酸铵(APS)为引发剂、甲基丙烯磺酸钠为链转移剂，制备具有良好分散性能的 PCE 基础体系，反应温度为 60 ℃。其次，以羧酸酯代替不同摩尔分数的 AA 制备得到缓释型 PCE。反丁烯二酸二甲酯在水中的溶解度较低，只能采取一次性加料的方式进行反应，且需要乙醇增溶。甲基丙烯酸甲酯及亚甲基丁二酸二甲酯的活性较高，聚合时大单体采用一次性加料方式，其它反应物均采用滴加方式加入到反应体系中。

1.4　净浆流动度测定

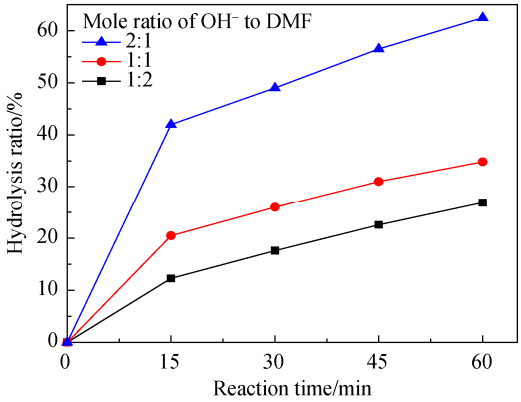
净浆流动度的测定根据标准 GB/T 8077—2000《混凝土外加剂匀质性试验方法》进行，其中水泥净浆的水灰比为 0.29，聚羧酸超塑化剂的折固掺量为 0.2%。

2　结果与讨论

2.1　羧酸酯的水解反应速率

羧酸酯在碱性环境中的水解反应为可逆反应，其消耗量受氢氧根及羧酸酯浓度的影响。实验中固

定初始 OH^-离子的量，调节其与羧酸酯的摩尔比(1:2，1:1，2:1)进行测试。由图 1 可见，反丁烯二酸二甲酯的比例越高，其水解百分率越低，这符合可逆反应的一般规律。



pH=12.0, the same below.

图 1 反丁烯二酸二甲酯水解率随反应时间的变化趋势

Fig. 1 Variation trend of hydrolysis of dimethyl fumarate (DMF) with reaction time

如图 2 所示，羧酸单酯的水解率在 1 h 后均高达 80%以上。丙烯酸丁酯及丙烯酸甲酯在 1 h 内已经完全水解。丙烯酸羟乙酯水解速率明显低于其它样品。受酯基和羰基所连接基团的吸电子效应、供电子效应及共轭效应的影响，羧酸单酯的水解速率由快到慢顺序为：丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸羟乙酯。

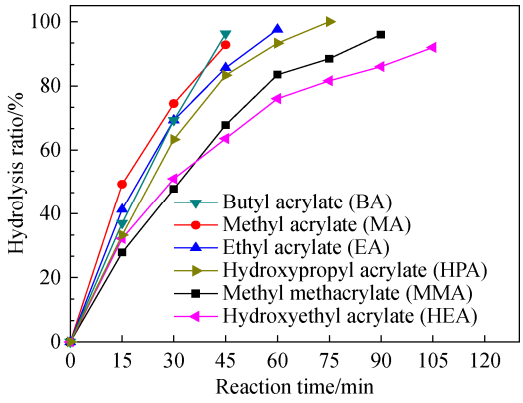


图 2 羧酸单酯水解率随反应时间的变化趋势

Fig. 2 Variation trend of hydrolysis of monocarboxylates with reaction time

受双键共轭效应及酯基浓度的影响，羧酸双酯的水解速率较单酯低。丁烯二甲酯中顺式酯的共轭效应大于反式酯的共轭效应，提高了羧酸酯的水解速率；亚甲基丁二酸二甲酯的酯基与双键之间增加了一个 CH_2 基团，降低了羧酸酯的水解速率。如图 3 所示，羧酸双酯的水解反应速率由高到低顺序为：顺丁烯二酸二乙酯、顺丁烯二酸二甲酯、反丁烯二酸二甲酯、亚甲基丁二酸二甲酯。不同羧酸双酯水解速率的增长趋势相似，随时间平稳增长。2 h 内亚甲基丁二酸二甲酯的水解速率最慢，水解率为 37%；顺丁烯二酸二乙酯水解速率最快，水解率为 58%，低于单酯中水解速率最慢的丙烯酸羟乙酯。

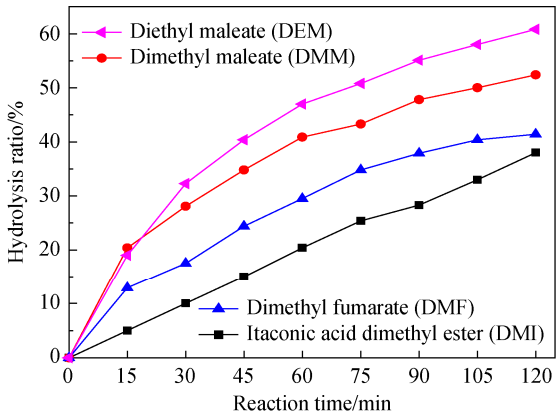


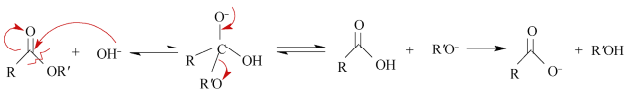
图 3 羧酸单酯水解率随反应时间的变化趋势

Fig. 3 Variation trend of hydrolysis of dicarboxylates with reaction time

虽然不同羧酸双酯单位时间内的水解率低于羧酸单酯，但等摩尔量下，羧酸双酯可释放的羧酸基团的总量是羧酸单酯的两倍。羧酸酯释放羧酸基团的速率和数量直接影响到 PCE 的缓释效果。假设羧酸酯的引入不影响 PCE 基础体系的分子结构。酯基全部水解后，羧酸单酯可使 PCE 完全恢复基础体系的电荷密度；羧酸双酯可提高基础体系中的电荷密度，增强 PCE 在水泥颗粒表面的吸附能力[11–14]。羧酸双酯对 PCE 电荷密度的增强程度，取决于其参与聚合反应的量。

2.2 羧酸酯的水解反应速率常数

羧酸酯的碱性水解为可逆反应，其反应过程如下：



羧酸酯的碱性水解会形成 1 个四面中间体的负离子，空间比较拥挤。因此，羰基附近的碳上有吸电子基团可以使负离子稳定而促进反应；空间位阻越小也越利于加成反应。羧酸的 α 碳上空间位阻越大，或酯基中与氧连接的烷基碳上取代基越多，反应速率也就越慢。在一定温度下，一般碱催化反应的反应速率表达式如下：

$$-\mathrm{d}c/\mathrm{d}t = K[\mathrm{OH}^-]c \quad (1)$$

其中：c 为反应物浓度；t 为反应时间；K 为碱催化反应速率。

总反应速率常数 $k = K[\mathrm{OH}^-]$，K 为碱催化反应速率常数，与溶液中的氢氧根离子浓度无关。当反应物浓度很低，且在缓冲溶液或强碱性介质中时，则 k 可视为常数，水化反应可视为假一级反应。则

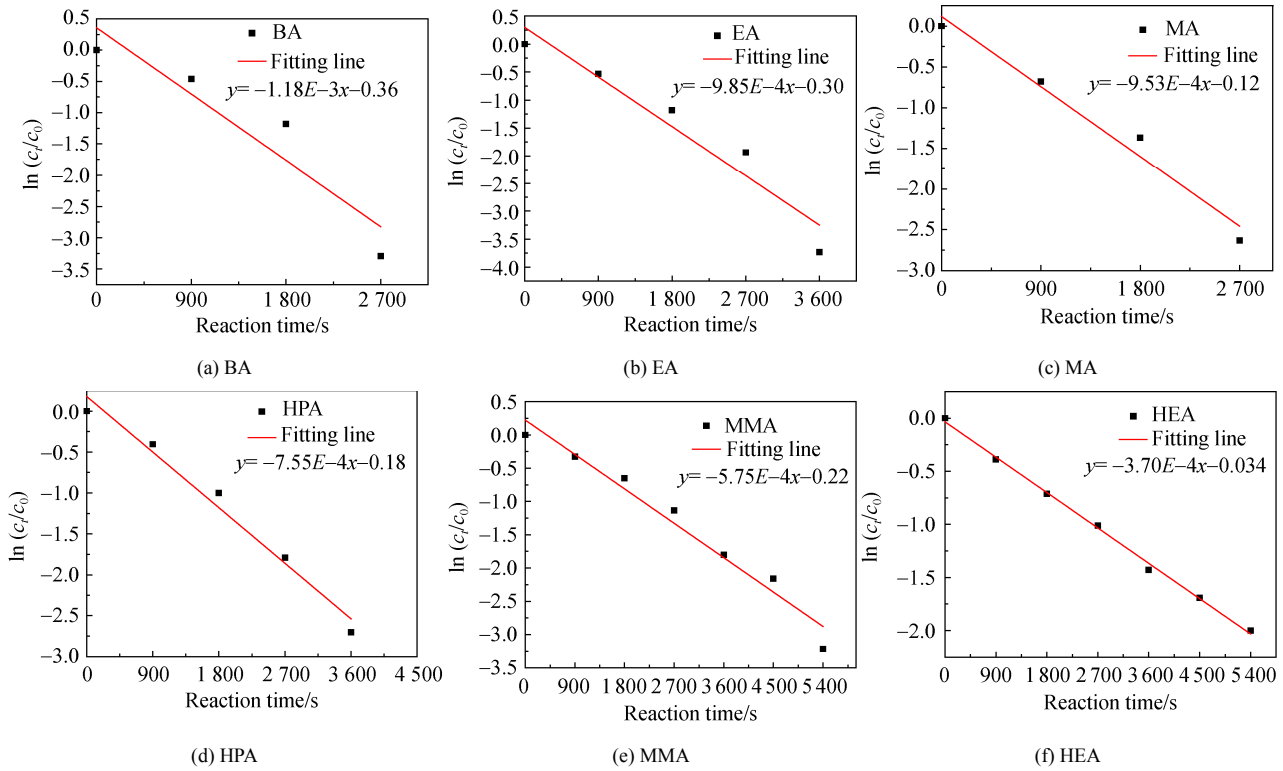
$$-\mathrm{d}c/\mathrm{d}t = kc \quad (2)$$

$$c = c_0 \mathrm{e}^{-kt} \quad (3)$$

$$\ln\frac{c}{c_0} = -kt \quad (4)$$

式(2)~式(4)代表水解过程中反应物浓度随时间变化的定量关系式。实验中固定反应温度，测定不同时刻 t 的羧酸酯的浓度变化，以 $\ln(c_t/c_0)$对 t 作图，进行线性拟合(图 4)，其斜率的绝对值即为该酯的水解反应速率常数 k，从而对各羧酸酯的水解速率进行量化。水解速率拟合直线与 $\ln(c_t/c_0)$–t 点的重合程度反应了水解实验的稳定性。羧酸单酯水解速率快，以 15 min 为时间间隔可取的时间 t 点较少，则系统误差较大。羧酸双酯水解速率慢，可以取较多的时间点进行线性拟合，得到的水解反应速率常数的结果更准确。

由图 4 可知，丙烯酸丁酯的水解速率常数最高，k 值为 11.8×10^{-4} mol/(L·s)，略高于丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯。甲基丙烯酸甲酯的供电子效应降低了其水解反应速率，是丙烯酸丁酯的约 1/2。丙烯酸羟丙酯和丙烯酸羟乙酯受羟基供电子基团的影响，水解反应速率有不同程度的降低。



(a) BA　(b) EA　(c) MA

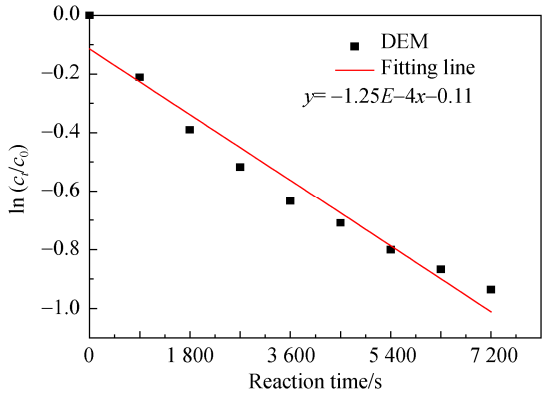
(d) HPA　(e) MMA　(f) HEA

图 4　羧酸单酯 $\ln(c_t/c_0)$–t 的线性拟合曲线

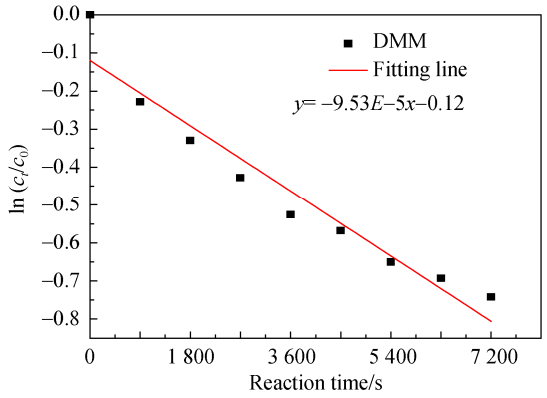
Fig. 4　Linear fitting of $\ln(c_t/c_0)$–t points of monocarboxylates

由图 4 及图 5 可知，羧酸双酯的水解速率普遍较单酯低约 1 个数量级。顺丁烯二酸二乙酯的水解反应速率常数最高，约为亚甲基丁二酸二甲酯的 2 倍。以羧酸单酯为目标官能团制备的 PCE 分子上的羧基离子的增长速率快，可使水泥浆体的流动度达到最大值的时间短。相反，掺加以羧酸双酯制备的 PCE 的水泥浆体净浆流动度达到最大值的时间长[15]。水泥净浆流动度的变化并不能完全反应 PCE 缓释效果的趋势，还需考虑水泥水化对流动度降低的影响[16]。

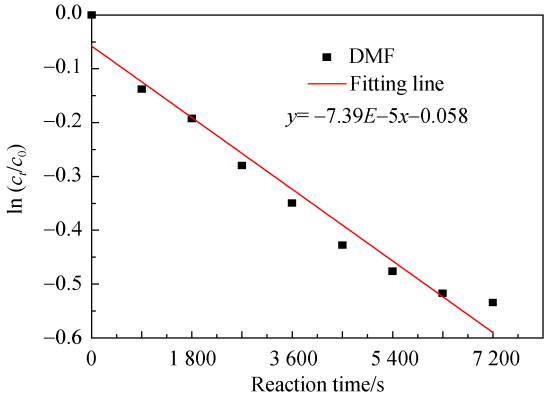
水解反应速率常数是对羧酸酯可释放羧酸基团速率的表征，也反应了 PCE 对水泥颗粒缓慢分散作用的效果[17–19]。通过对图 4 及图 5 中各点的线性拟合得到羧酸酯水解反应速率方程及水解反应速率常数，见表 2。水解反应速率常数决定了羧酸酯释放羧基的速率，即可制备的 PCE 的缓释效果的潜力。



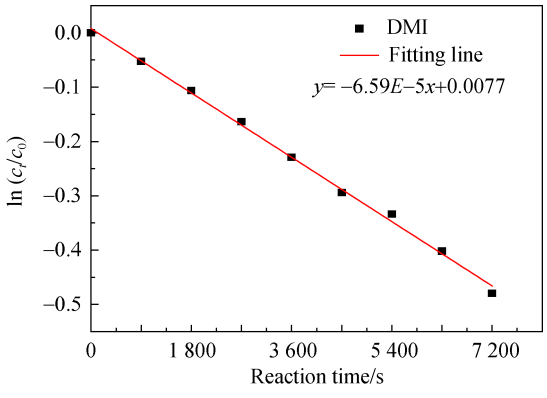
(a) DEM



(b) DMM



(c) DMF



(d) DMI

图 5 羧酸双酯 $\ln(c_t/c_0)$–t 的线性拟合曲线

Fig. 5 Linear fitting of $\ln(c_t/c_0)$–points of dicarboxylates

表 2 羧酸酯水解反应速率方程式

Table 2 Equation of hydrolysis reaction and hydrolysis rate constants of carboxylates

Sample	Hydrolysis rate constant $\times10^4$/(mol·L^{-1}·s^{-1})	Equation of the fitting line of $\ln(c/c_0)$–t
BA	11.80	y=–1.18 E–3 x–0.36
EA	9.85	y =–9.85 E–4 x–0.30
MA	9.53	y=–9.53 E–4 x–0.12
HPA	7.55	y=–7.55 E–4 x– 0.15
MMA	5.75	y=–5.75 E–4 x–0.22
HEA	3.70	y=–3.70 E–4 x–0.034
DEM	1.25	y=–1.25 E–4 x–0.11
DMM	0.95	y=–9.53 E–5 x–0.12
DMF	0.74	y=–7.39 E–5 x–0.0058
DMZ	0.66	y=–6.59 E–5 x+ 0.0077

羧酸单酯水解速率快，羧基释放量小，适合制备对水泥浆体流动度增加快、增长量小的 PCE 产品。羧酸双酯水解速率慢、羧基释放量较大，适合制备对水泥浆体流动度增加慢、增长量大的 PCE[20–21]。可根据表 2 中各羧酸酯的水解速率常数的大小，设计所需制备的 PCE 的缓释效果。

2.3 羧酸酯含量及水解速率对 PCE 缓释及分散性能的影响

不饱和羧酸酯代替部分丙烯酸制备的聚羧酸超塑化剂会降低其在水泥颗粒的初始吸附量，降低其初始分散效果。但随着羧酸酯逐步水解释放出羧基，其吸附量和分散性能会缓慢提高，宏观上表现出水泥浆体流动度随时间延长逐渐增加的特性，即缓释性能。理论上，高含量的羧酸酯可以使 PCE 具备更强的缓释能力；水解反应速率快的羧酸酯可以使 PCE 的分散能力在较短的时间内释放，水解反应速率慢的羧酸酯可以使 PCE 的缓释效果持续更长的时间。

图 6 为丙烯酸甲酯对水泥净浆流动性的影响。由图 6 可见，掺加基础体系 PCE 的水泥浆体的流动性能随时间延长逐渐降低。丙烯酸甲酯代替丙烯酸的摩尔分数低于 25%时，并未表现出对水泥颗粒分散的缓释效果。丙烯酸甲酯替代比例提高至 28.6%时，水泥净浆流动度出现缓释现象，在 1 h 及 2 h 后均有 30 mm 左右的增长。丙烯酸甲酯替代比例提高至 33.3%比例时，水泥净浆的初始流动性很小，但 1 h 后可增长高达 90 mm，2 h 后继续增长达到 186 mm。丙烯酸甲酯替代比例超过 40.0%后，水泥净浆初始及 2 h 后均不具有流动性能。说明该聚合体系中丙烯酸甲酯的最佳替代量在 33.3%~40.0%范围内。

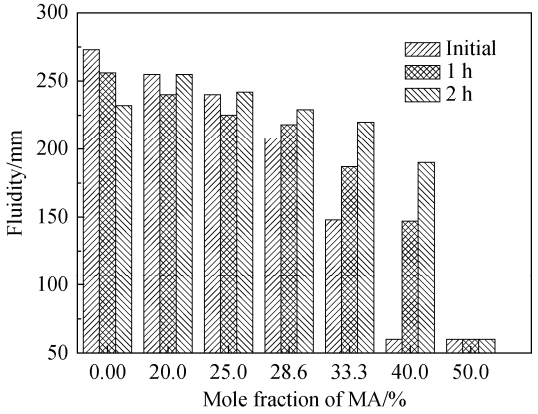


图 6　丙烯酸甲酯比例对水泥净浆流动度的影响

Fig. 6　Effect of mole fraction of MA on fluidity of cement paste

丙烯酸羟乙酯替代 40%丙烯酸时表现出轻微的缓释效果。增加至 50%时水泥净浆流度在 1 h 及 2 h 具有明显增长，与丙烯酸甲酯 40.0%比例的缓释效果相当(图 7)。这与水解实验中丙烯酸羟乙酯的缓释速率低于丙烯酸甲酯的数据相符。也说明丙烯酸甲酯和丙烯酸羟乙酯的反应活性与该基础配方中各反应物相匹配，可以充分参与 PCE 分子的聚合。由于甲基丙烯酸甲酯活性较高，且释放羧基的速率较慢，在该聚合体系中，即使采用滴加的加料方式也无法制备出具有缓释效果的 PCE。

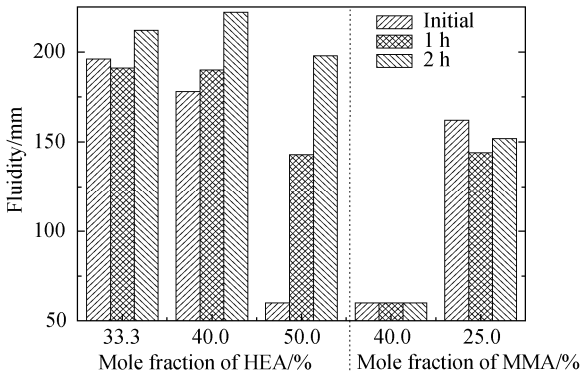


图 7　丙烯酸羟乙酯与甲基丙烯酸比例对水泥净浆流动度的影响

Fig. 7　Effect of the mole fraction of HEA and MMA on fluidity of cement paste

由图 8 可知，顺丁烯二酸二甲酯在 40%及 50%的高替代比例时才具有一定的缓释效果。提高至 58.8%时，1 h 及 2 h 的流动度增幅较大，与丙烯酸羟乙酯 50%比例相近。反丁烯二酸二甲酯在 40%比例下具有一定的缓释效果，但 2 h 后水泥浆体未表现出较高的流动性能。单位摩尔顺丁烯二酸二甲酯和反丁烯二酸二甲酯具有的酯基量是丙烯酸羟乙酯的 2 倍，但同等替代量下并未表现出更明显的缓释效果，说明该反应体系中这两种双酯的缓释能力并未得到充分发挥，反应活性与该基础体系不匹配[22]。综上，羧酸酯的水解反应速率常数 k、羧酸酯含量以及水泥净浆流动度及其随时间的增加量是判定所选不饱和羧酸酯的缓释效果是否得到充分发挥的依据。

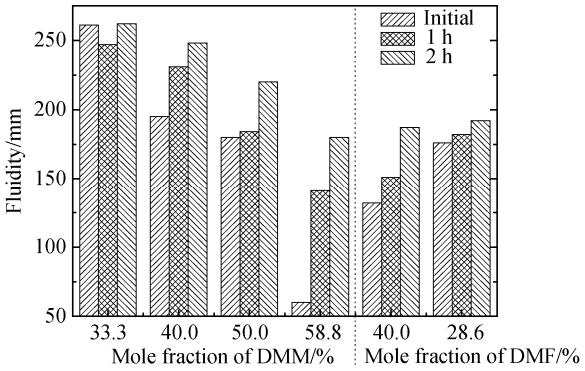


图 8　顺丁烯二酸二甲酯与反丁烯二酸二甲酯比例对水泥净浆流动度的影响

Fig. 8　Effect of mole fraction of DMM and DMF on the fluidity of cement paste

由图 9 可知，亚甲基丁二酸二甲酯在 25%的比例下即具有较强的缓释能力，且随着时间的延长水泥净浆流动性能上升幅度较大。在 33.3%比例下，1 h 后流动度未增加，但在 2 h 后有约 80 mm 的增长。一方面是由于单位摩尔的亚甲基丁二酸二甲酯具有较高的酯基含量；另一方面则是其水解反应速率较慢，可以在较长时间内不断提供羧基，使得制备的 PCE 发挥更长的缓释效能时间。净浆流动度结果表明，亚甲基丁二酸二甲酯的聚合活性与该基础反应体系基本匹配，其缓释能力得到了较为充分的发挥。

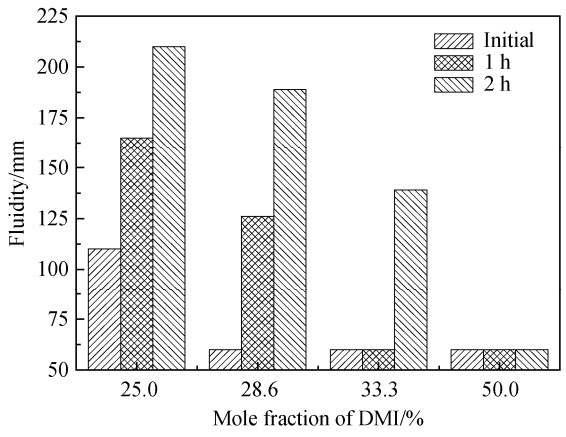


图 9　亚甲基丁二酸二甲酯比例对水泥净浆流动度的影响

Fig. 9　Effect of the mole fraction of DMI on the fluidity of cement paste

3 结论

1) 所选羧酸单酯的水解速率高于羧酸双酯，羧酸单酯在 1 h 内的水解率基本达到 100%；2 h 后羧酸双酯还有 40%以上的剩余。在本研究的羧酸单酯中，丙烯酸丁酯水解速率最快，丙烯酸羟乙酯的水解速率最慢。在本研究的羧酸双酯中，马来酸二乙酯水解速率最快，亚甲基丁二酸二甲酯的水解速率最慢。

2) 羧酸酯水解速率越快，所制备的 PCE 的缓释速率越快，达到最高分散性能所需的时间越短；所制备的 PCE 含酯基越多，得到的 PCE 缓释能力越强，分散性能随时间增加越明显。代替基础体系中的丙烯酸制备缓释型 PCE 时，丙烯酸甲酯、丙烯酸羟乙酯、顺丁烯二酸二甲酯及亚甲基丁二酸二甲酯较佳的摩尔分数分别为：33.3%、50%、58.8%和 28.6%。

3) 聚羧酸超塑化剂的缓释效果不仅与所含羧酸酯的水解反应速率和羧酸酯的数量有关，还取决于羧酸酯单体聚合活性与聚合反应体系的匹配程度。

参考文献:

[1] ZHANG Yanrong, KONG Xiangming, LU Zhenbao. Effects of the charge characteristics of polycarboxylatesuperplasticizers on the adsorption and the retardation in cement pastes[J]. Cem Concr Res，2015, 67(1): 184–196.

[2] 刘晓, 王子明, 朱洁. 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. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(8): 1079–1086.

[3] 孔祥明, 刘辉, 蒋凌飞, 等. 含硅烷官能团聚羧酸减水剂对水泥浆体流动性和力学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(5): 635–641.
KONG Xiangming, LIU Huijiang, LING Fei, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(5): 635–641.

[4] 卢子臣. 不同官能团有机外加剂对水泥水化的影响规律及机理分析[D]. 北京: 清华大学, 2017.
LU Zichen. Effect of chemical admixtures with different functional groups on cement hydration and the mechanisms (in Chinese, dissertation), Beijing: Tsinghua University, 2017.

[5] 王子明, 李慧群, 郑付营, 等. 一种缓释型聚羧酸减水剂的制备方法[P]. CN Patent, 201010033828.9. 2010–06–16.
WANG Ziming, LI Huiqun, ZHENG Fuying, et al. Prepare method of slow-release superplasticizer (in Chinese). CN Patent, 201010033828.9. 2010–06–16.

[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): 277–279.
LIU Jingzhi, ZHOU Dongliang, JIANG Jiang, et al. J Funct Mater (in Chinese), 2013(44): 277–279.

[7] 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. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(2): 173–180.

[8] 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(4): 563–568.
SONG Zuobao, YAO Yan, LI Ting, et al. J Build Mater (in Chinese), 2017(4): 563–568.

[9] 李慧群. 缓释型聚羧酸减水剂的研究与制备[M]. 北京: 北京工业大学, 2010.

[10] LIU X. Mechanism and application performance of slow-release polycarboxylate superplasticizer[J]. Adv Mater Res, 2012(8): 574–579.

[11] DALAS F, NONAT A, POURCHET S. Tailoring the anionic function and the superplasticizers to improve their adsorption[J]. Cem Concr Res, 2015(67): 21–30.

[12] PLANK J, HIRSCH C. Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizeradsorption[J]. Cem Concr Res, 2007, 37: 537–542.

[13] ZINGG A, WINNEFELD F, HOLZER L, et al. Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases[J]. J Colloid Interface Sci, 2008(323): 301–312.

[14] PLANK J, SACHSENHAUSER B, REESE J. Experimental determination of the thermodynamic parameters affecting the adsorption behaviour and dispersion effectiveness of PCE superplasticizers[J]. Cem Concr Res, 2012(40): 699–709.

[15] COHEN STUART M A , SCHEUTJEN J M H M, FLEER G J. Polydispersity effects and the interpretation of polymer adsorption isotherms[J]. J Polym Sci(Part B: Polym Phys),1980(18): 559–573.

[16] PLANK J, SACHSENHAUSER B. Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylatesuperplasticizers in cement pore solution[J]. Cem Concr Res, 2009, 39: 1–5.

[17] COHEN STUART M A, SCHEUTJEN J M H M, FLEER G J. Polydispersity effects and the interpretation of polymer adsorption isotherms[J]. J Polym Sci (Part B: Polym Phys), 1980(18): 559-573.

[18] ANNIKA K, KARIN M, ANDERSSON L B. Probing the effect of superplasticizer adsorption on the surface forces using the colloidal probe AFM technique[J]. Cem Concr Res, 2005(35): 133–140.

[19] DALAS F, POURCHET S, NONATA A. Fluidizing efficiency of comb-like superplasticizers: The effect of the anionic function, the side chain length and the grafting degree[J]. Cem Concr Res, 2015(71): 115–123.

[20] 王子明, 卢子臣, 路芳. 梳形结构聚羧酸系减水剂主链长度对性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(11): 1534–1539.
WANG Ziming, LU Zichen, LU Fang. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(11): 1534–1539.

[21] YAMADA K, OGAWA S, HANEHARA S. Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase[J]. Cem Concr Res, 2001, 31: 375–383.

[22] FLATT R J, ZIMMERMANN J, HAMPEL C, et al. The role of adsorption energy in the sulfate-polycarboxylate competition[A]//V.M. Malhotra (Ed.), 9th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete[C], A.C.I., 200: 153–164.