

碳六型聚羧酸减水剂的制备与性能研究

许峰,牛德民,房延凤,马健岩

(沈阳建筑大学材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110168)

摘要 目的 确定碳六型聚羧酸减水剂的最佳制备工艺,解决碳六型聚羧酸减水剂随存放时间延长保塑性下降的问题。方法 以丙烯酸(AA)、乙二醇单乙烯基聚乙二醇醚(EPEG)及次亚磷酸钠(SHP)等为主要原材料,通过自由基共聚反应,制备得到了碳六型聚羧酸减水剂。通过水化热、SEM、XRD等测试方法,研究碳六型聚羧酸减水剂的性能。结果 当聚醚单体分子量为3 000、酸醚摩尔比为5:1、起始反应温度为15~20℃时,碳六型聚羧酸减水剂的分散性及保塑性最佳。结论 碳六型聚羧酸减水剂在分散性及保塑性方面均优于甲基烯丙基聚氧乙烯醚(HPEG)型减水剂;加入稳定剂后,碳六型聚羧酸减水剂的保塑性得到了明显提升。

关键词 聚羧酸减水剂;乙二醇单乙烯基聚乙二醇醚;次亚磷酸钠;常温合成

中图分类号 TU528

文献标志码 A

引用格式:许峰,牛德民,房延凤,等.碳六型聚羧酸减水剂的制备与性能研究[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2024,40(3):513-520.(XU feng,NIU Demin,FANG Yanfeng,et al. Preparation and properties of carbon VI polycarboxylate superplasticizer[J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science),2024,40(3):513-520.)

Preparation and Properties of Carbon VI Polycarboxylate Superplasticizer

XU feng,NIU Demin,FANG Yanfeng,MA Jianyan

(School of Material Science and Engineering,Shenyang Jianzhu University,Shenyang,China,110168)

Abstract: To determine the best preparation process of C-6 Polycarboxylate superplasticizer and solve the problem of plastic decline with the extension of storage time. Using acrylic acid(AA), ethylene glycol monovinyl polyethylene glycol ether(EPEG) and sodium hypophosphite(SHP) as main raw materials, C-6 Polycarboxylate superplasticizer was prepared by free radical copolymerization. The properties of C-6 Polycarboxylate superplasticizer were studied by heat of hydration,SEM and XRD. When the molecular weight of the polyether monomer was 3 000, the ratio of acid to ether was 5:1, and the initial reaction temperature was 15℃ to 20℃, the dispersion and plasticity of C-6 Polycarboxylate superplasticizer were the best. C-6 Polycarboxylate superplasticizer is better than HPEG superplasticizer in dispersibility and plasticity. After adding

收稿日期:2023-04-01

基金项目:国家自然科学基金项目(52378252)

作者简介:许峰(1975—),男,副教授,主要从事混凝土外加剂的制备与性能等方面研究。

stabilizer, the plasticity of C-6 Polycarboxylate superplasticizer was improved obviously.

Key words: polycarboxylate superplasticizer; ethylene glycol monovinyl polyethylene glycol ether; sodium hypophosphite; room temperature synthesis

聚羧酸系减水剂(PCE)是新一代高性能减水剂,与传统的萘系减水剂相比,聚羧酸减水剂具有更高的减水率,且功能可调、掺量低^[1]。同时,聚羧酸减水剂的生产过程中无工艺性废水和废气产生,属于绿色环保型材料^[2-3]。目前聚羧酸减水剂已经成为减水剂市场中的主流,在工程中有着广泛的应用^[4]。

当前国内制备聚羧酸减水剂使用最广泛的聚醚单体是甲基烯丙基聚氧乙烯醚(HPEG)和异戊烯基聚氧乙烯醚(TPEG),该类聚醚大单体由于活性高,制备的聚羧酸减水剂具有良好的减水率与保坍性,已经成为市场上的主流^[5-7]。目前使用此类大单体制备聚羧酸减水剂的研究已经比较成熟,并且开发出了常温合成工艺,但仍然存在合成时间较长的问题^[8-9]。随着聚羧酸减水剂行业的快速发展,国内开发出以乙二醇单乙烷基聚乙二醇醚(EPEG)为代表的新型聚醚大单体。此类单体能够在低温环境下合成聚羧酸减水剂,具有双键活性高、合成过程耗时短、制备的聚羧酸减水剂适应性良好的特点^[10-12]。

目前对碳六型聚羧酸减水剂的制备已有一些研究^[13-15],但对于其分散性能的探究仍

然很少,而且碳六型聚羧酸减水剂的合成工艺及储存工艺还不够完善,在存放过程中有保塑性下降的问题^[16-17]。为了解决上述问题,笔者研究了不同起始反应温度对于碳六型聚羧酸减水剂分散性能的影响,并提出了一种可以改善碳六型聚羧酸减水剂随存放时间延长、保塑性下降的办法,从而优化了碳六型聚羧酸减水剂的制备工艺及分散性能保持方法,为拓展碳六型聚羧酸减水剂的深入开发与应用提供了新的思路。

1 实验

1.1 实验材料

聚羧酸减水剂制备材料:乙二醇单乙烷基聚乙二醇醚(EPEG-1800、3000、4800)、次亚磷酸钠(SHP)、丙烯酸(AA)、双氧水(H₂O₂)、维生素C、硫酸亚铁,均为工业级。水:实验室自制去离子水。

其他材料:采用辽宁恒威水泥集团有限公司生产的P·O42.5水泥,主要化学成分见表1,物理力学性能指标见表2。砂:细度模数2.7;水:自来水;普通HPEG型聚羧酸减水剂:固含量38.5%,减水率30%。

表1 水泥的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of cement							%
水泥种类	w(CaO)	w(SiO ₂)	w(Fe ₂ O ₃)	w(Al ₂ O ₃)	w(MgO)	w(SO ₃)	w(其他)
P·O42.5	56.88	23.5	3.34	5.44	3.54	2.11	5.19

表2 水泥的物理力学性能

Table 2 Physical and mechanical properties of cement						
水泥种类	凝结时间/min		抗压强度/MPa		抗折强度/MPa	
	初凝	终凝	1 d	3 d	1 d	3 d
P·O42.5	225	346	—	28	—	5.4

1.2 碳六型聚羧酸减水剂的制备

称取90 g EPEG聚醚单体和一定量的SHP溶于80 g水中,开启搅拌至完全溶解,

制备成底料溶液。将一定量的丙烯酸(AA)和维生素C溶解于水中,配置为滴料溶液。

底料温度升至预设温度时,加入H₂O₂,

搅拌 3 ~ 5 min,用恒流泵将滴料开始加入底料中,待滴加完成后,继续反应 60 min,反应结束后补水,将固含量调节至 40%。

1.3 测试与表征

将冷冻干燥后的碳六型聚羧酸减水剂样品与溴化钾 (KBr) 混合研磨成粉末,压片制成试样,采用德国 Bruker 公司 VERTEX70 型傅里叶红外光谱仪进行测试分析。

水泥净浆流动度参照《混凝土外加剂匀质性试验方法》(GB/T 8077—2012) 进行测试。砂浆拌合物性能参照《水泥胶砂流动度试验方法》(GB/T 2419—2005) 和《水泥胶砂强度试验方法》(GB/T 17671—1999) 进行测试。

2 结果与分析

2.1 红外光谱分析结果

对合成的碳六型聚羧酸减水剂进行红外光谱分析,结果如图 1 所示。

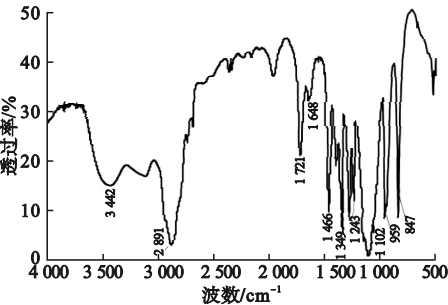


图 1 碳六型聚羧酸减水剂的红外光谱

Fig. 1 FTIR spectra of carbon VI polycarboxylate superplasticizer

由图 1 可以看出,在 3 442 cm⁻¹处有羟基的伸缩振动峰,在 2 891 cm⁻¹处出现了亚基和亚甲基 C-H 的伸缩振动峰;在 1 721 cm⁻¹处出现了羧酸的 C = O 的伸缩振动峰;在 1 02 cm⁻¹处出现了二烷基醚 C-O-C的特征吸收峰,证明了聚氧乙烯基的存在。由此可见,合成的聚羧酸减水剂分子结构与预期结构组成相符。

2.2 与市售聚羧酸减水剂性能对比

将合成的碳六型聚羧酸减水剂与市售普

通 HPEG 型聚羧酸减水剂,按照相同掺量进行净浆实验,比较二者的分散性和保塑性,结果见表 3。

表 3 聚羧酸减水剂性能对比

Table 3 Comparison of properties of PCE				
减水剂 编号	聚醚单 体类型	水泥净浆流动度/mm		
		初始	1 h	2 h
PCE-H	HPEG	178	160	130
PCE-E	EPEG	190	180	160

从表 3 可以看出,HPEG 型聚羧酸减水剂 PCE-H 的 2 h 经时流动度损失了 48 mm,而碳六型聚羧酸减水剂 PCE-E 的 2 h 经时流动度损失了 30 mm,损失较小。表明碳六型聚羧酸减水剂的分散性及保塑性均优于普通 HPEG 型聚羧酸减水剂。

2.3 碳六型聚羧酸减水剂合成工艺

2.3.1 不同分子量聚醚对聚羧酸减水剂性能的影响

不同分子量的聚醚单体合成的 PCE 具有不同的侧链长度,而 PCE 的侧链长度会影响水泥颗粒的分散性能。为考察 EPEG 单体分子量对 PCE 分散性能的影响,选择 3 种不同分子量的 EPEG 单体,合成出不同分子量的聚羧酸减水剂进行水泥净浆流动度实验。不同分子量对聚羧酸减水剂性能的影响如图 2 所示。

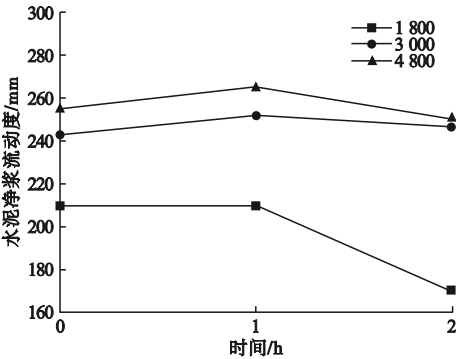


图 2 EPEG 分子量对聚羧酸减水剂性能的影响

Fig. 2 Influence of molecular weight of EPEG monomer on the dispersion performance of PCE

从图2可以看出,随着 EPEG 聚醚单体分子量增大,PCE 的初始流动度呈上升趋势;而在保塑性方面,使用分子量为 3 000 的聚醚单体合成的碳六型聚羧酸减水剂具有更好的分散保持性。低分子量合成的聚羧酸减水剂分散保持性最差。侧链长度主要影响聚羧酸减水剂的空间位阻效应,侧链越长,则空间位阻效应效果越强。但侧链过长会导致侧链之间相互缠绕,从而影响聚羧酸减水剂的分散保持性能。因此,在后续实验中使用分子量为 3 000 的 EPEG 单体进行研究。

2.3.2 酸醚摩尔比对聚羧酸减水剂性能的影响

酸醚摩尔比决定了 PCE 的侧链密度,而侧链密度不但会影响 PCE 的吸附性能,也会影响空间位阻效应的发挥。保持其他条件不变,控制丙烯酸的用量,合成出不同酸醚摩尔比的聚羧酸减水剂。比较不同酸醚摩尔比对减水剂分散性能的影响,结果如图3所示。

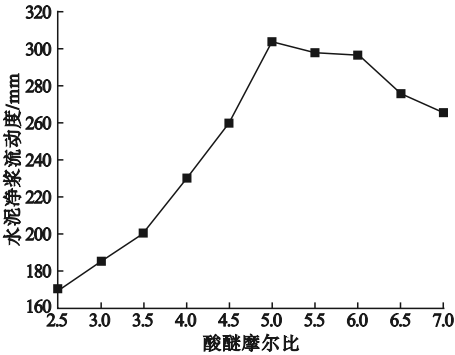


图3 酸醚摩尔比对聚羧酸减水剂的初始分散性能影响

Fig.3 Influence of acid-ether ratio on the initial dispersion performance of PCE

从图3可以看出,在相同掺量下,水泥净浆初始流动度随着酸醚摩尔比的增加,呈先上升后下降的趋势。当酸醚摩尔比为 5:1 时,聚羧酸减水剂的分散性达到最大。为进一步考察酸醚摩尔比对水泥净浆分散保持性的影响,将酸醚摩尔比 3:1 ~ 6:1 的聚羧酸减水剂,按照相同掺量做水泥净浆实验,测试其初始流动度及经时 1 h 流动度,实验结果如

图4所示。

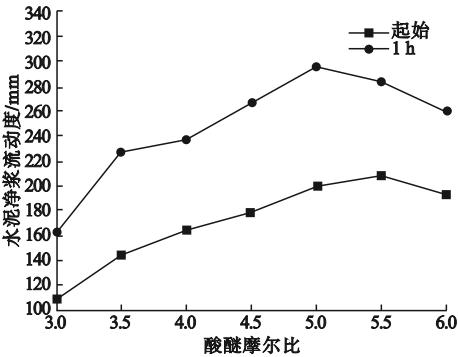


图4 酸醚摩尔比对聚羧酸减水剂的分散保持性影响
Fig.4 Influence of acid-ether ratio on the dispersion retention performance of PCE

从图4可以看出,水泥净浆经时 1 h 流动度差值变化呈先增长后下降趋势,酸醚摩尔比在 4:1 ~ 5:1 都具有不错的增长效果,说明碳六型聚羧酸减水剂具有良好的保塑性。羧基带的电荷可以附着在水泥颗粒表面,起到锚定作用,所以侧链密度会影响 PCE 对水泥颗粒的吸附能力,从而影响分散性能。当酸醚摩尔比较大时,PCE 主链变长而侧链密度减小,影响空间位阻效应的发挥;当酸醚摩尔比较小时,PCE 的侧链密度增大,但是羧基密度降低,对水泥颗粒吸附能力差。只有酸醚摩尔比在合适范围内 PCE 的性能才会达到最理想效果。由实验结果可以得出,碳六型聚羧酸减水剂的最佳酸醚摩尔比为 5:1。

2.3.3 起始反应温度对聚羧酸减水剂性能的影响

相较于 HPEG 和 TPEG,EPEG 具有更高的反应活性,碳六型聚羧酸减水剂的制备可以在常温甚至低温条件下进行,但是不同起始反应温度对减水剂的性能有着不同的影响。为了研究起始反应温度对聚羧酸减水剂性能的影响,保持其他条件不变,设置不同起始反应温度,合成碳六型聚羧酸减水剂,按照相同掺量做净浆实验。实验结果如图5所示。

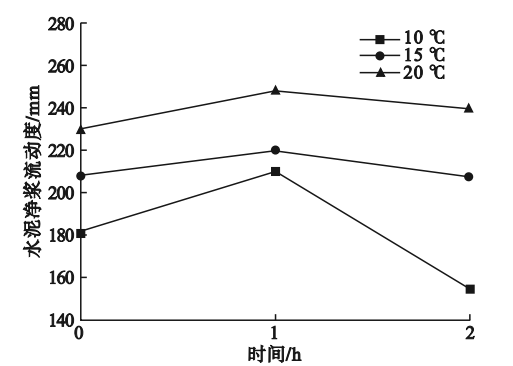


图5 起始反应温度对聚羧酸减水剂性能的影响

Fig. 5 Influence of initial temperature on the properties of PCE

从图5可以看出,起始温度为10℃时,合成的聚羧酸减水剂初始流动度及保塑性较差,起始温度为15℃、20℃时,聚羧酸减水剂均具有较好的分散性及分散保持性能。当温度低于15℃时,引发剂活性较低,虽然大单体的活性高,自由基共聚反应速率仍然很慢,合成的聚羧酸减水剂性能较差;随着温度升高,引发剂活性增强,与大单体聚合反应速率加快,减水剂性能逐渐提高。当温度过高时,引发剂分解速率过大,并且会影响单体的活性,导致性能下降。分析结果表明,合成碳六型聚羧酸减水剂的最佳起始温度应在15~20℃。

2.4 存放时间对聚羧酸减水剂性能的影响

在实验过程中发现,所合成的碳六型聚羧酸减水剂的保塑性随着存放时间增长而有所下降。考虑聚羧酸减水剂在存放过程中继续发生反应,可以加入稳定剂改善这种变化。选取酸酐摩尔比5:1、聚醚分子量3 000的聚羧酸减水剂记为PCE-01;取部分减水剂加入一定量稳定剂,记为PCE-02;每隔3 d按相同工艺条件合成减水剂,作为标样记作PCE-00,进行一次净浆实验,以考察存放时间对聚羧酸减水剂性能的影响。通常聚羧酸减水剂从生产到使用不超过30 d,所以本次实验测试天数为30 d。实验结果如图6和图7所示。

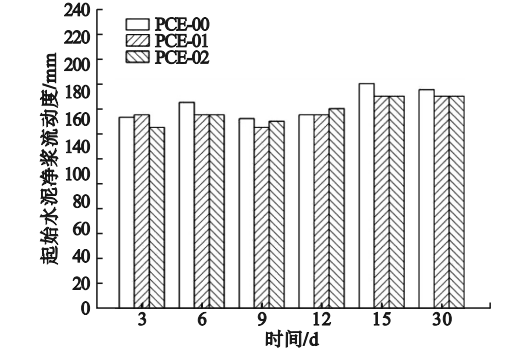


图6 水泥初始净浆流动度随存放时间变化

Fig. 6 Change of initial cement paste fluidity with storage time

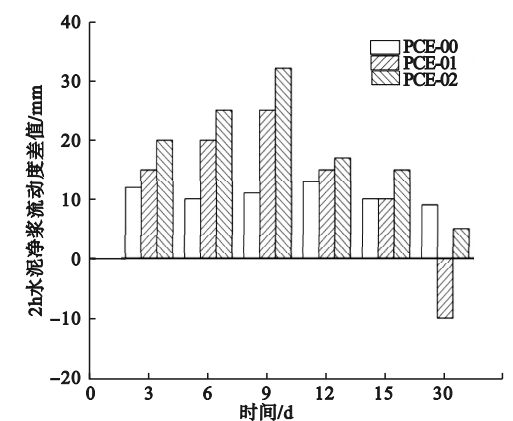


图7 存放时间对聚羧酸减水剂分散保持性的影响

Fig. 7 Influence of storage time on the dispersion retention performance of PCE

从图6和图7可以看出,存放时间对碳六型聚羧酸减水剂的起始分散性没有显著影响,但分散保持性随存放时间的延长,呈先增长后下降的趋势。在第9天时,减水剂的分散保持性达到最佳,在第15天时,减水剂的分散保持性已经与刚合成时的性能持平,在第30天时分散保持性严重下降。而加入稳定剂后的PCE-02,分散保持性能下降缓慢,在第30天时仍然具有一定的保塑性。目前EPEG单体的合成工艺仍不稳定,加入稳定剂后,聚羧酸减水剂的分散保持性能有明显改善。

将存放30 d的PCE-01和PCE-02与新合成相同工艺聚羧酸减水剂标样PCE-00进行砂浆应用性能测试,进一步考察存放时间

对聚羧酸减水剂性能影响。砂浆配合比见表4,实验结果见表5。

表4 C30 砂浆配合比
Table 4 C30 mortar mix ratio g

m(水泥)	m(砂)	m(水)	m(减水剂)
760	1 580	300	5

表5 掺不同聚羧酸系减水剂的砂浆实验
Table 5 The experimental result of mortar with addition of different PEC

减水剂编号	砂浆流动度/mm			抗压强度/MPa	
	初始	1 h	2 h	7 d	28 d
PCE-00	285	280	248	34.6	47.3
PCE-01	280	270	235	32.4	46.3
PCE-02	295	285	267	31	42.4

从表5可以看出,相较于标样,掺PCE-01或PCE-02的砂浆初始流动度与抗压

强度差别不大,略低于新合成减水剂,但掺PCE-01的砂浆经时2 h流动度损失明显,而掺PCE-02的砂浆经时2 h仍具有较好的流动性。实验表明,碳六型聚羧酸减水剂的分散保持性会随着存放时间的增长出现明显下降,在加入稳定剂后,碳六型聚羧酸减水剂的分散保持性得到了显著改善。掺PCE-02的砂浆28 d抗压强度略低于PCE-01,考虑加入的稳定剂具有一定的缓凝作用,相关作用机理仍有待研究。

2.5 扫描电镜显微镜分析

对不同龄期水泥浆体进行扫描电镜测试,测试结果如图8所示。其中图8(a)和图8(b)为龄期1 d的空白样和掺碳六型聚羧酸减水剂的试样,图8(c)和图8(d)为龄期7 d的空白样和掺碳六型聚羧酸减水剂的试样。

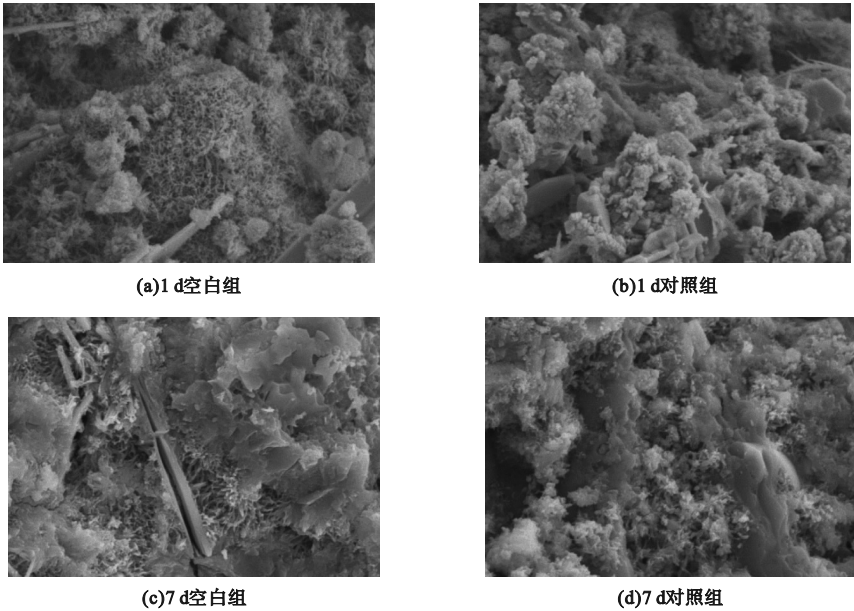


图8 水泥浆体 SEM 图片

Fig. 8 SEM picture of cement slurry

对比图8中1 d的水化结果可知,空白水泥试样中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 已经被C-S-H凝胶包裹成为块状,且出现大量针状产物,而掺减水剂的试样中,还有一些六方板状的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以及少量颗粒状硅酸钙凝胶,存在较大空隙。这说明掺入碳六型聚羧酸减水剂会延缓水泥的早期水化。对比7 d的水化结果可知,不

掺减水剂的空白试样中,晶体结构多为致密的层状结构,水泥水化产物较少,而掺聚羧酸减水剂的试样,水泥颗粒表面还附着一些钙矾石水化产物。由此可以得出,碳六型聚羧酸减水剂对水泥水化的延缓作用较为明显。

2.6 X射线衍射分析

不同龄期的水泥浆体XRD图谱如图9

所示。其中图 9(a) 为龄期 1 d 的空白试样和掺碳六型聚羧酸减水剂的试样,图 9(b) 为龄期 7 d 的空白试样和掺碳六型聚羧酸减水剂试样。从图中可以看出,空白水泥样品中

的 CH 特征衍射峰明显强于掺入聚羧酸减水剂的试样,说明碳六型聚羧酸减水剂可以明显延缓水泥水化进程。

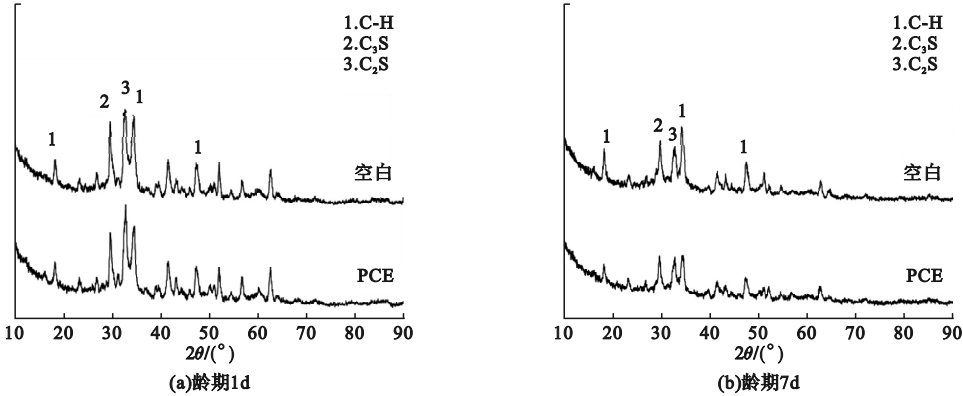


图 9 水泥浆体 XRD 图谱
Fig. 9 XRD pattern of cement slurry

2.7 水化热分析

减水剂掺量为 0.2% 的水泥浆体和空白水泥浆体的 3 d 水化热曲线如图 10 所示,其中图 10(a) 为水化放热速率图,图 10(b) 为水泥浆体累计水化放热图。从图 10(a) 可以看出,相较于空白水泥浆体,掺碳六型聚羧酸减水剂的水泥浆体两个放热峰出现较晚,且

峰值较低,说明碳六型聚羧酸减水剂降低了水泥水化放热速率。从图 10(b) 可以看出,掺入碳六型聚羧酸减水剂的累计放热量低于空白水泥浆体,说明碳六型聚羧酸减水剂可以抑制水泥水化放热。由此得出,碳六型聚羧酸减水剂对水泥浆体水化过程具有延缓作用。

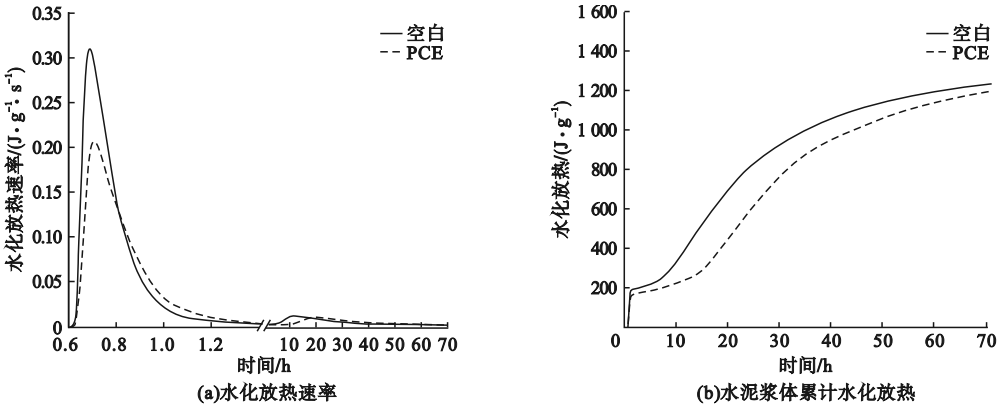


图 10 水泥浆体水化热曲线
Fig. 10 Heat of hydration curves of cement slurry

3 结 论

(1)用 EPEG 单体和丙烯酸制备了碳六型聚羧酸减水剂,最佳合成工艺:聚醚单体分子量 3 000,酸醚摩尔比 5:1,起始反应温度 15 ~ 20 ℃。

(2)净浆实验表明,相较于 HPEG 型减水剂,碳六型聚羧酸减水剂具有更好的分散性及分散保持性,经时 2 h 仍然具有良好的分散性能。

(3)碳六型聚羧酸减水剂的保塑性会随着存放时间的延长而下降,加入稳定剂后聚

羧酸减水剂的保塑性得到明显提升。

参考文献

- [1] PLANK J P, SAKAI E, MIAO Changwen, et al. Chemical admixtures chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability [J]. Cement and concrete research, 2015(78):81-99.
- [2] 李雪峰,张楠,周立明,等.国内聚羧酸聚醚大单体生产与市场现状[J].日用化学品科学, 2014,37(7):5-8.
(LI Xuefeng, ZHANG Nan, ZHOU Liming, et al. Current situation of domestic poly carboxylic and polyether monomer [J]. Detergent & cosmetics, 2014,37(7):5-8.)
- [3] ZHANG Yanrong, KONG Xiangming, LU Zhenbao, et al. Effects of the charge characteristics of polycarboxylate superplasticizer on the adsorption and the retardation in cement pastes [J]. Cement and concrete research, 2015, 67: 184-196.
- [4] 王玲,赵霞,高瑞军,等.我国混凝土外加剂行业发展动态分析[J].新型建筑材料, 2021,48(3):122-127.
(WANG Ling, ZHAO Xia, GAO Ruijun, et al. Analysis of the development trend of China's concrete admixture industry [J]. New building materials, 2021,48(3):122-127.)
- [5] 刘冠杰,王自为,任建国,等.聚羧酸减水剂聚醚大单体的应用研究进展[J].日用化学品科学, 2018,41(10):13-16.
(LIU Guanjie, WANG Ziwei, REN Jianguo, et al. Research progress in application of polycarboxylate superplasticizer polyether macromonomer [J]. Detergent & cosmetics, 2018,41(10):13-16.)
- [6] 李晓春,司宏振.聚醚大单体合成工艺的研究进展[J].化工技术与开发, 2020,49(8):39-41.
(LI Xiaochun, SI Hongzhen. Research progress of polyether macromonomer synthesis process [J]. Technology & development of chemical industry, 2020,49(8):39-41.)
- [7] 蒋卓君,尤仁良,官梦芹.不同类型醚类聚羧酸减水剂的性能对比研究[J].新型建筑材料, 2021,48(9):9-12.
(JIANG Zhuojun, YOU Renliang, GUAN Mengqin. Comparative study on the performance of different types of ether polycarboxylate water reducing agents [J]. New building materials, 2021,48(9):9-12.)
- [8] 程玄,宋健民,熊旭峰,等.保坍型聚羧酸系减水剂的合成及性能评价[J].新型建筑材料, 2017,44(12):66-69.
(CHENG Xuan, SONG Jianmin, XIONG Xufeng, et al. Synthesis and performance evaluation of a polycarboxylate superplasticizer with slump retention [J]. New building materials, 2017,44(12):66-69.)
- [9] 王生辉,赵伟,李耀,等.基于高分子量聚醚大单体常温合成聚羧酸减水剂试验研究[J].水泥工程, 2022(4):5-7.
(WANG Shenghui, ZHAO Wei, LI Yao, et al. Room temperature synthesis based on high molecular weight polyether macromonomer experimental study on polycarboxylate superplasticizer [J]. Cement engineering, 2022(4):5-7.)
- [10] FENG Hui, FENG Zhongjun, MAO Yucheng, et al. Study on the polymerization process and monomer reactivity of EPEG-type polycarboxylate superplasticizer [J]. Journal of applied polymer science, 2022, 139(30): 52697.
- [11] FANG Yunhui, KE Yuliang, LAI Huazhen, et al. Study on the synthesis, properties and characterization of EPEG slump retaining typed polycarboxylate superplasticizer [J]. Key engineering materials, 2022, 6363:325-330.
- [12] LIU Guanjie, QIN Xin, WEI Xuehong, et al. Study on the monomer reactivity ratio and performance of EPEG-AA (ethylene-glycol monovinyl polyethylene glycol-acrylic acid) copolymerization system [J]. Journal of macromolecular science, part A, 2020, 57(9): 646-653.
- [13] 周普玉.新型聚醚 EPEG 常温制备聚羧酸系高性能减水剂及其性能研究[J].新型建筑材料, 2019,46(4):113-116.
(ZHOU Puyu. Preparation of polycarboxylate superplasticizer and its performance at room temperature using novel polyether EPEG [J]. New building materials, 2019,46(4):113-116.)
- [14] 潘阳,汪源,汪苏平,等. EPEG 型聚羧酸减水剂的合成及性能研究[J].新型建筑材料, 2021,48(12):56-58.
(PAN Yang, WANG Yuan, WANG Suping, et al. Study on dispersion properties of EPEG polycarboxylate superplasticizer [J]. New building materials, 2021,48(12):56-58.)
- [15] 陈玉超,卢采梦,陈绍伟,等. EPEG 型聚羧酸减水剂的合成及应用性能研究[J].新型建筑材料, 2021,48(6):78-82.
(CHEN Yuchao, LU Caimeng, CHEN Shaowei, et al. Study on the synthesis and application performance of EPEG type polycarboxylate superplasticizer [J]. New building materials, 2021,48(6):78-82.)
- [16] 倪琳.聚羧酸减水剂的应用现状及存在的问题[J].辽宁化工, 2020,49(12):1548-1549.
(NI Lin. Application status and existing problems of polycarboxylic acid water reducer [J]. Liaoning chemical industry, 2020, 49(12): 1548-1549.)
- [17] ZHANG Hengtong, LIU Cailin, REN Xianyan, et al. Synthesis of polycarboxylic ether superplasticizers based on the high conversion of EPEG in a transition metal oxide heterogeneous catalytic system [J]. Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects, 2022, 643:128780.
(责任编辑:杨永生 英文审校:刘永军)