

建筑用化学品

衣康酸酯类聚羧酸系减水剂的制备及表征

苏瑜, 戴永强, 廖兵, 麦裕良, 高敏, 张磊*

(广东省石油与精细化工研究院 广东省工业表面活性剂重点实验室, 广东 广州 510665)

摘要: 以衣康酸聚乙二醇酯大分子单体 (IAPEG)、丙烯酸 (AA)、马来酸酐 (MA) 和甲基丙烯磺酸钠 (MAS) 为原料, 过硫酸铵为引发剂, 经水溶液聚合制备了一种聚羧酸系减水剂 (PC)。通过红外光谱对共聚物的结构进行了表征, 采用凝胶渗透色谱仪对共聚物的相对分子质量及其分布进行了测定, 讨论了聚合条件对减水剂性能的影响, 得到最佳反应条件为: $n(\text{IAPEG}) : n(\text{MA}) : n(\text{AA}) : n(\text{MAS}) = 1.5 : 4.0 : 6.0 : 3.0$, 引发剂用量为单体总质量的 10%, 反应温度 80 °C, 反应时间 5 h。在该条件下合成的减水剂可以降低溶液的表面张力, 促进水泥颗粒的分散, 使水泥浆体具有较好的流动性。添加减水剂混凝土的减水率为 39.2%, 7 d 抗压强度比 (添加减水剂混凝土抗压强度/基准混凝土抗压强度) 为 191.4%, 28 d 抗压强度比为 154.7%。

关键词: 减水剂; 聚羧酸系; 混凝土; 衣康酸; 建筑用化学品

中图分类号: TV528.042.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2019) 03-0527-07

Synthesis and Characterization of a Polycarboxylate Type Superplasticizer Containing Itaconic Ester

SU Yu, DAI Yong-qiang, LIAO Bing, MAI Yu-liang, GAO Min, ZHANG Lei*

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Industrial Surfactant, Guangdong Research Institute of Petrochemical and Fine Chemical Engineering, Guangzhou 510665, Guangdong, China)

Abstract: A polycarboxylate type superplasticizer (PC) was synthesized by water solution polymerization of itaconic acid polyethylene glycol ester (IAPEG), acrylic acid (AA), maleic anhydride (MA) and sodium methylacryl sulfonate (MAS) using ammonium persulfate as initiator. The copolymer was characterized by FTIR. Its molecular weight and molecular weight distribution were characterized by GPC. The influences of reaction conditions on the properties of the polycarboxylate type superplasticizer were discussed. The results showed that the optimal reaction conditions were as follows: $n(\text{IAPEG}) : n(\text{MA}) : n(\text{AA}) : n(\text{MAS}) = 1.5 : 4.0 : 6.0 : 3.0$, initiator dosage being 10% of the mass of all monomers, reaction temperature 80 °C, reaction time 5 h. Under the optimum conditions, adding the synthesized polycarboxylate type superplasticizer could reduce the surface tension of the solution, promote the dispersion of cement particles and make the fluidity of cement paste better. The water reducing ratio of PC in concrete was 39.2%. The compressive strength ratio (the compressive strength of concrete with water reducing agent/compressive strength of reference concrete) of the concrete could reach 191.4% at 7 d and 154.7% at 28 d, respectively.

Key words: superplasticizer; polycarboxylate type; concrete; itaconic acid; building chemicals

Foundation items: GDAS' Special Project of Science and Technology Development (2017GDASCX-0705, 2017GDASCX-0850)

具有梳形结构的聚羧酸系减水剂由于具有掺量低、减水率高、坍落度保持性好、分子结构可设计性强等优点, 已经成为综合性能最优、应用前景最

好的一类混凝土减水剂^[1]。

聚羧酸系减水剂的作用机理主要有两个方面: 羧基、磺酸基等强极性基团提供吸附点和静电

收稿日期: 2018-08-15; 定用日期: 2018-11-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180602

基金项目: 广东省科学院实施创新驱动发展能力建设专项 (2017GDASCX-0705, 2017GDASCX-0850)

作者简介: 苏瑜 (1987—), 女, 助理工程师, 硕士, E-mail: suyu0426@163.com。联系人: 张磊 (1985—), 男, 博士, 高级工程师, E-mail: 2004140233@163.com。

直接用于性能测试。

1.3.1 水泥净浆流动度测试

水泥净浆流动度测试参照 GB/T8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》。采用海螺牌 P.O42.5R 级普通硅酸盐水泥, 水灰质量比 $W/C=0.29$, 减水剂掺量(以水泥质量为基准, 下同)为折固掺量(按固含量折算后的量添加)。

水泥净浆经时流动度的测定方法如下: 水灰比 $W/C=0.29$, 减水剂掺量为水泥质量的 0.5% (折固掺量, 下同), 分别测试了放置 0、30、60、90、120 min 后的净浆流动度, 每次测量后用湿毛巾覆盖装水泥浆体的容器, 测试前人工搅拌 1 min。

1.3.2 红外光谱表征

用溴化钾压片法测得聚合物的红外光谱图。

1.3.3 减水剂固含量测定

减水剂固含量测试参照 GB/T8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》, 采用电热恒温鼓风干燥箱进行测试。

1.3.4 减水剂相对分子质量及其分布测定

采用 GPC 测定减水剂相对分子质量及其分布。Waters 410 示差检测器, Ultrahydrogel 250 Column 色谱柱, 柱温 40 °C, 流动相: 0.1 mol/L NaCl, 流速: 0.6 mL/min, 标样: 聚乙二醇。

1.3.5 减水剂表面张力测定

将聚羧酸系减水剂样品配制为不同浓度的溶液, 在室温下测定聚羧酸系减水剂溶液的表面张力。

1.3.6 水泥胶砂减水率测定

水泥胶砂减水率测试参照 GB/T8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》, 采用水泥胶砂搅拌机进行测定。

采用海螺牌 P.O42.5R 级水泥及中国 ISO 标准砂, 减水剂添加量为水泥质量的 0.5%。

1.3.7 混凝土性能测定

混凝土坍落度、减水率、抗压强度及抗压强度比参照 GB/T8076—2008《混凝土外加剂》, 采用 P. II 42.5 级硅酸盐水泥、江西河沙及惠州市博罗石材厂供应的石料进行测定。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对减水剂水泥净浆流动度的影响

2.1.1 大分子单体添加量

保持 $n(\text{MA}) : n(\text{AA}) : n(\text{MAS}) = 8.0 : 6.0 : 2.0$, 引发剂 APS 用量为 7% (以单体总质量为基准, 下同), 反应温度 80 °C, 反应时间 5 h, 考察了不同大分子单体添加量对所合成减水剂性能的影响, 结果见图 1。

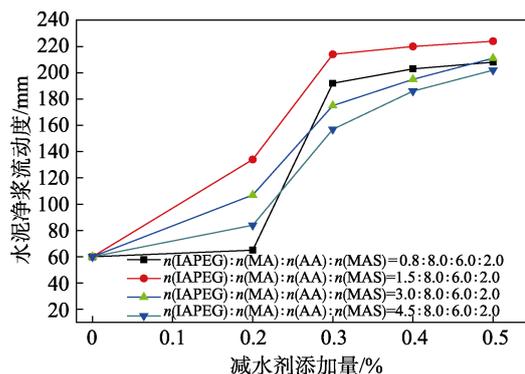


图 1 大分子单体添加量对水泥净浆流动度的影响
Fig. 1 Effect of dosage of macromonomer on the cement paste flow

加入大分子单体的目的主要是能在减水剂分子结构上引入聚醚长侧链。当减水剂分子吸附于水泥颗粒表面时, 聚醚长侧链可以提供空间位阻作用, 使水泥颗粒相互分离, 提高水泥浆体的流动性。由图 1 可以看出, 相同减水剂掺量下的水泥净浆流动度随大分子单体添加量的增加先增大后减小。当大分子单体加入量太少时, 减水剂分子结构上引入的聚醚长侧链太少, 空间位阻作用不明显, 使得水泥浆体流动度不好; 大分子单体添加量过多时, 减水剂分子结构上会引入过多的聚醚长侧链, 使得主链上的羧基、磺酸基等基团被屏蔽, 不利于减水剂分子在水泥颗粒上的吸附。另外, 由于所使用聚乙二醇为二元醇、衣康酸为二元酸, 使得制备的大分子单体中可能含有双酯。大分子单体加入量过多时, 双酯结构引入过多, 减水剂分子结构中交联结构会增多, 含有交联结构的减水剂分子可能会吸附在两个或多个水泥颗粒上, 使得水泥颗粒缠结在一起, 影响水泥颗粒的分散性, 从而导致水泥净浆流动度变差。综上, 当 $n(\text{IAPEG}) : n(\text{MA}) : n(\text{AA}) : n(\text{MAS}) = 1.5 : 8.0 : 6.0 : 2.0$ 时, 所合成的减水剂性能最佳。

2.1.2 丙烯酸添加量

保持 $n(\text{IAPEG}) : n(\text{MA}) : n(\text{MAS}) = 1.5 : 8.0 : 2.0$, 引发剂 APS 加入量为 7%, 反应温度 80 °C, 反应时间 5 h, 考察了不同丙烯酸添加量对所合成减水剂性能的影响, 结果见图 2。

由图 2 可知, 在相同减水剂掺量下水泥净浆流动度随丙烯酸添加量的增加呈现先增大后减小的趋势。加入丙烯酸能在减水剂结构上引入具有减水作用的羧基。当丙烯酸添加量太少时, 减水剂分子结构上引入羧基太少, 影响减水剂在水泥颗粒上的吸附, 也使得水泥颗粒间的静电斥力较小。另外, 丙烯酸添加量的减小会使大分子单体含量相对增加, 导致减水剂上引入过多的聚醚长侧链, 使水泥净浆

流动度变差；当丙烯酸添加量过多时，大分子单体相对含量减少，使减水剂分子结构上引入聚醚长侧链过少，空间位阻不明显，导致水泥净浆流动度不好。所以，当 $n(\text{IAPEG}) : n(\text{MA}) : n(\text{AA}) : n(\text{MAS}) = 1.5 : 8.0 : 6.0 : 2.0$ 时，所合成的减水剂性能最好。

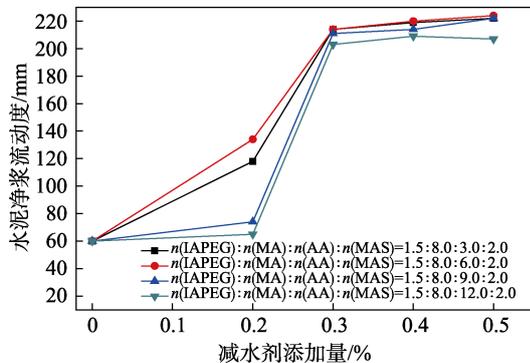


图 2 丙烯酸添加量对水泥净浆流动度的影响
Fig. 2 Effect of AA dosage on the cement paste flow

2.1.3 马来酸酐添加量

保持 $n(\text{IAPEG}) : n(\text{AA}) : n(\text{MAS}) = 1.5 : 6.0 : 2.0$ ，引发剂 APS 加入量为 7%，反应温度 80 °C，反应时间 5 h，考察了不同马来酸酐添加量对所合成减水剂性能的影响，结果见图 3。

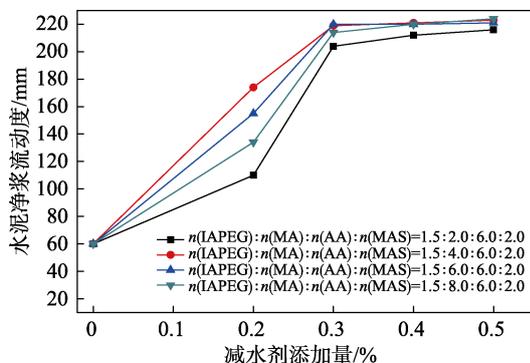


图 3 马来酸酐添加量对水泥净浆流动度的影响
Fig. 3 Effect of MA dosage on the cement paste flow

加入马来酸酐能增加减水剂分子结构上的羧基含量。由图 3 可知，水泥净浆流动度随马来酸酐添加量的增加呈先增加后降低的趋势。这是因为当马来酸酐添加量过多时，聚合活性差的马来酸酐会有一部分没有聚合而剩余，剩余的已开环的马来酸酐会与减水剂形成竞争吸附，影响减水剂在水泥颗粒上的吸附，导致水泥净浆流动度变差。当 $n(\text{IAPEG}) : n(\text{MA}) : n(\text{AA}) : n(\text{MAS}) = 1.5 : 4.0 : 6.0 : 2.0$ 时，所合成的减水剂性能最佳。

2.1.4 甲基丙烯磺酸钠添加量

保持 $n(\text{IAPEG}) : n(\text{MA}) : n(\text{AA}) = 1.5 : 4.0 : 6.0$ ，引发剂 APS 加入量为 7%，反应温度 80 °C，

反应时间 5 h，考察了不同甲基丙烯磺酸钠添加量对所合成减水剂性能的影响，结果见图 4。

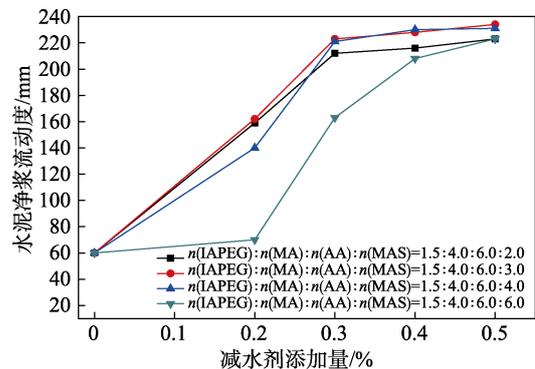


图 4 甲基丙烯磺酸钠添加量对水泥净浆流动度的影响
Fig. 4 Effect of MAS dosage on the cement paste flow

添加甲基丙烯磺酸钠的目的是在减水剂分子结构上引入磺酸基团，在减水剂分子结构中增加磺酸基团的含量，可提高减水剂的分散性能^[13]。由图 4 可知，水泥净浆流动度随甲基丙烯磺酸钠添加量的增加而先增加后降低。当甲基丙烯磺酸钠添加量过多时，过量的未参与反应的甲基丙烯磺酸钠会与减水剂形成竞争吸附，且甲基丙烯磺酸钠优先吸附于水泥颗粒上^[14]，从而影响减水剂在水泥颗粒上的吸附，导致水泥净浆流动度变差。另外，甲基丙烯磺酸钠在体系中有链转移作用，其添加量会影响减水剂的相对分子质量，而减水剂的相对分子质量对减水剂的性能也有影响^[7]。当甲基丙烯磺酸钠添加到一定量后，水泥净浆流动度随甲基丙烯磺酸钠添加量的增加而降低。因此，当 $n(\text{IAPEG}) : n(\text{MA}) : n(\text{AA}) : n(\text{MAS}) = 1.5 : 4.0 : 6.0 : 3.0$ 时，所合成的减水剂性能最好。

2.1.5 过硫酸铵添加量

保持 $n(\text{IAPEG}) : n(\text{MA}) : n(\text{AA}) : n(\text{MAS}) = 1.5 : 4.0 : 6.0 : 3.0$ ，反应温度 80 °C，反应时间 5 h，考察了过硫酸铵添加量（以所有单体总质量为基准，下同）对所合成减水剂性能的影响，结果如图 5 所示。

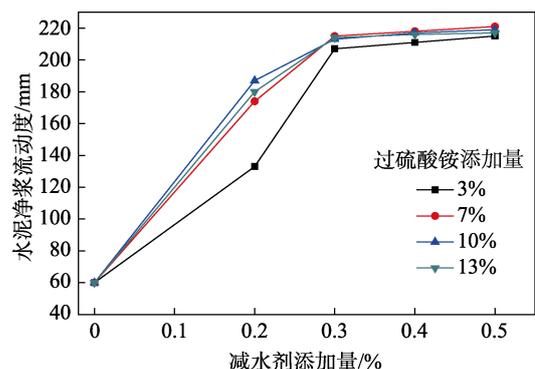


图 5 过硫酸铵添加量对水泥净浆流动度的影响
Fig. 5 Effect of APS dosage on the cement paste flow

由于采用自由基聚合方法制备减水剂, 在其他条件不变时, 引发剂添加量的多少直接影响所合成减水剂相对分子质量大小, 而减水剂相对分子质量对减水剂的性能有直接影响^[7]。由图 5 可知, 在减水剂掺量相同的条件下, 水泥净浆流动度随过硫酸铵添加量的增加呈现先增大后减小的趋势。过硫酸铵添加量太少, 会导致减水剂相对分子质量太大, 分子链太长, 使得一个减水剂分子吸附于几个水泥颗粒上, 导致水泥颗粒分散不好, 表现为水泥净浆流动度不好; 过硫酸铵添加量过多, 使减水剂相对分子质量过小, 分子链过短, 引入活性基团过少, 导致减水剂在水泥颗粒上吸附能力弱, 水泥净浆流动度较差。所以, 当过硫酸铵添加量在 10% 时合成的减水剂性能最好。

2.1.6 反应温度

保持 $n(\text{IAPEG}) : n(\text{MA}) : n(\text{AA}) : n(\text{MAS}) = 1.5 : 4.0 : 6.0 : 3.0$, 引发剂 APS 加入量为 10%, 反应时间 5 h, 考察了反应温度对所合成减水剂性能的影响, 结果见图 6。

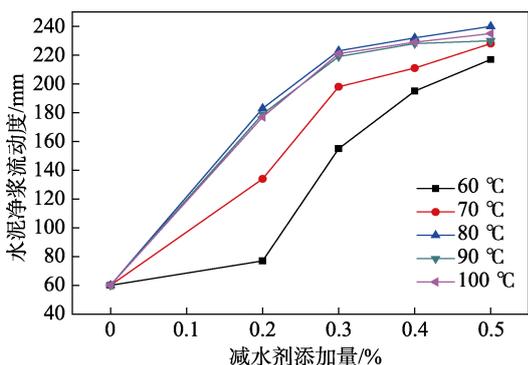


图 6 反应温度对减水剂性能的影响

Fig. 6 Effect of reaction temperature on the performance of superplasticizer

采用过硫酸铵为引发剂, 属于中温类热分解型引发剂, 因此反应温度会对反应产生影响。由图 6 可知, 在一定反应温度内, 在相同减水剂添加量下, 水泥净浆流动度随反应温度的增加呈现先增加后基本不变的趋势。反应温度过低, 反应不完全, 减水剂分子链过短使减水剂性能不好。大分子单体合成过程中加入了阻聚剂, 在使用大分子单体时并没有经过进一步提纯, 因此聚合体系中可能含有残留的阻聚剂, 而且体系中还含有具有链转移作用的甲基丙烯酸酸钠、聚合活性较低的马来酸酐, 所以, 随着温度的增加并没有造成产物相对分子质量过大的情况出现。因此, 最佳反应温度为 80 °C。

2.1.7 反应时间

保持 $n(\text{IAPEG}) : n(\text{MA}) : n(\text{AA}) : n(\text{MAS}) = 1.5 : 4.0 : 6.0 : 3.0$, 引发剂 APS 加入量为 10%,

反应温度 80 °C, 考察了反应时间对所合成减水剂性能的影响, 结果见图 7。

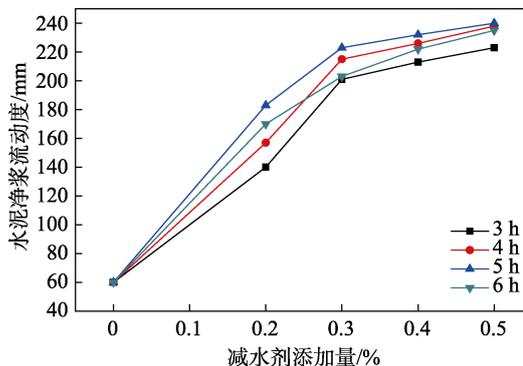


图 7 反应时间对减水剂性能的影响

Fig. 7 Effect of reaction time on the performance of superplasticizer

由图 7 可以看出, 在相同减水剂添加量下, 水泥净浆流动度随反应时间的增长呈现先增大后减小的趋势。随着反应时间的增加, 产物逐渐形成带长侧链的共聚物分子结构, 逐渐显现出减水剂作用, 小分子单体含量减少, 竞争吸附减少, 使水泥净浆流动度随反应时间的增加而增加。但随着反应时间继续增加, 减水剂相对分子质量进一步增大, 而且由于大分子单体上可能存在双酯结构, 减水剂分子结构上交联结构增加, 对减水剂性能产生不利影响, 从而使水泥净浆流动度减小。因此, 控制反应时间 5 h 较为合适。

2.2 减水剂的表征

2.2.1 红外光谱表征

最佳条件下 [$n(\text{IAPEG}) : n(\text{MA}) : n(\text{AA}) : n(\text{MAS}) = 1.5 : 4.0 : 6.0 : 3.0$, 引发剂用量为单体总质量的 10%, 反应时间 5 h, 反应温度 80 °C] 合成减水剂的红外光谱图见图 8。图中 1640.00 cm^{-1} 左右没有出现 $\text{C}=\text{C}$ 的特征吸收峰, 说明双键被消耗, 各单体已经发生共聚反应。在 3447.79 cm^{-1} 处为一 OH 的伸缩振动峰, 2873.08 cm^{-1} 处为 C—H 的伸缩

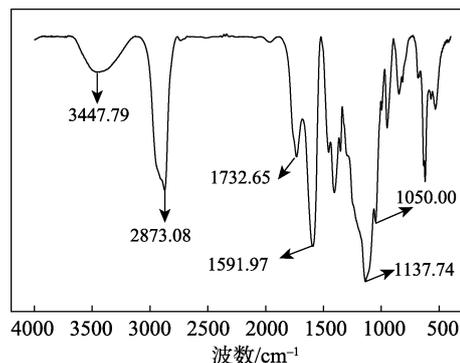


图 8 减水剂的红外光谱图

Fig. 8 FTIR spectrum of superplasticizer

振动峰, 1732.65 cm^{-1} 处为酯羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 的伸缩振动峰, 1591.97 cm^{-1} 处为羧酸盐羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 的伸缩振动峰, 1137.74 cm^{-1} 处为饱和脂肪醚 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) 的伸缩振动峰, 1050.00 cm^{-1} 处为磺酸盐 ($\text{R}-\text{SO}_3\text{M}^+$) 的特征吸收峰, 说明聚合物中含有羟基、酯基、羧基、聚醚长侧链、磺酸基等基团。由此可以看出, 所得产物的分子结构与分子设计的预期结构基本一致。

2.2.2 减水剂固含量、相对分子质量及其分布测定

最佳条件下合成的减水剂固含量、相对分子质量及其分布如表 1 所示。减水剂固含量约为 22.3%, 数均相对分子质量为 2538, 重均相对分子质量为 6623, 相对分子质量分布指数为 2.61。根据减水剂相对分子质量可以看出, 聚合反应已经发生, 由于制备大分子单体时采用的聚乙二醇的相对分子质量为 1000, 而减水剂相对分子质量为 2538, 可推测产物具有长侧链短主链的特征。

表 1 减水剂的固含量及相对分子质量

	固含量/%	M_n	M_w	PDI
自制减水剂 PC	22.3	2538	6623	2.61

2.2.3 减水剂表面张力测试

水泥颗粒分散时, 体系的比表面积增加, 使体系的自由能增加, 分散的颗粒要获得相对稳定性, 就必须降低体系自由能, 大部分减水剂均为表面活性剂, 减水剂的加入可以有效地降低“水泥-水”体系界面张力, 使水泥颗粒有效分散。另外, 在水泥浆体或混凝土中适当引入一些小气泡, 可在体系中形成微气泡作用, 增加水泥颗粒间的分散与滑动, 提高混凝土的和易性, 而减水剂溶液的表面张力与减水剂的引气性有一定关系, 引气作用小的减水剂几乎不会降低水的表面张力^[15]。不同浓度 PC 溶液的表面张力见图 9。由图 9 可知, 随着减水剂

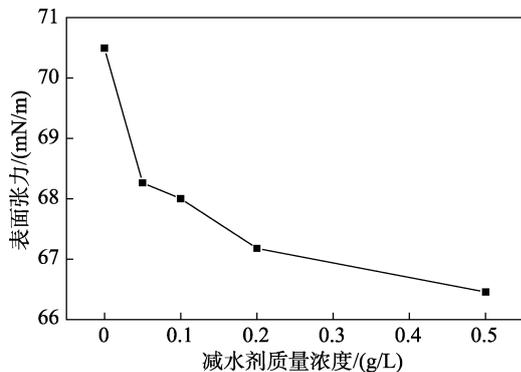


图 9 不同质量浓度减水剂的表面张力

Fig. 9 Surface tension of the solutions containing different mass concentration of superplasticizer

质量浓度的增加, 溶液的表面张力下降, 说明所制备的减水剂具有降低“水泥-水”体系界面张力的作用, 有助于水泥颗粒的有效分散, 并具备一定的引气性能。

2.3 减水剂应用性能测试

2.3.1 水泥净浆经时流动度及胶砂减水率测定

根据以上研究结果, 采用最佳配方下合成的减水剂, 在添加量为 0.5% (以水泥质量为基准, 下同) 的条件下, 测定了水泥净浆的经时流动度及胶砂减水率, 结果如表 2 所示。

表 2 添加减水剂的水泥净浆经时流动度及胶砂减水率
Table 2 Cement paste flow over time and water reducing rate with superplasticizer

	水泥净浆经时流动度/mm					胶砂减水率/%
	0 min	30 min	60 min	90 min	120 min	
PC	247	250	253	260	264	30.4

由表 2 可以看出, 所制备的减水剂胶砂减水率可以达到 30.4%, 具有良好的减水性能。添加减水剂的水泥净浆流动度随着时间的增加不仅没有减小, 反而有所增加。可能是由于减水剂结构中可能含有交联结构, 在水泥溶液中的强碱性条件下, 部分酯键水解, 交联结构解体, 释放的羧基吸附于水泥颗粒上, 增加了水泥颗粒的分散性能, 使得水泥净浆流动度更好。

2.3.2 减水剂对混凝土应用性能的影响

将制备得到的减水剂样品进行混凝土性能测试, 混凝土配合比为 m (水泥) : m (河砂) : m (石) = 360 : 815 : 966, 用水量为使混凝土拌合物坍落度达到 (210±10) mm 时所需的量, 结果如表 3 所示。

表 3 混凝土性能参数
Table 3 Performance parameters of concrete

	水/(kg/m^3)	PC/(kg/m^3)	坍落度/mm	减水率/%	抗压强度/MPa	
					7 d	28 d
基准混凝土	199	0	200	—	27.35	36.34
添加减水剂混凝土	121	8.07	210	39.2	52.35	56.23

由表 3 可知, 加入减水剂后, 达到相同坍落度的混凝土用水量减少, 混凝土减水率达到 39.2%, 7 d 和 28 d 混凝土抗压强度比分别为 191.4% 和 154.7%, 说明制备的减水剂具有优异的减水和增强效果。

3 结论

(1) 以自制的衣康酸聚乙二醇酯大分子单体

(IAPEG)、AA、MA 和 MAS 为原料、过硫酸铵为引发剂, 经水溶液聚合合成出一种聚羧酸系减水剂。得出最佳反应条件为: 单体的物质的量比为 $n(\text{IAPEG}) : n(\text{MA}) : n(\text{AA}) : n(\text{MAS}) = 1.5 : 4.0 : 6.0 : 3.0$, 引发剂用量为单体总质量的 10%, 反应时间 5 h, 反应温度 80 °C。

(2) 采用红外光谱表征聚合产物的结构, 表明聚合产物含有预先设计的羟基、酯基、羧基、聚醚长侧链、磺酸基等基团, 说明聚合产物即为目标产物; 采用 GPC 表征聚合产物的相对分子质量及其分布, 证明产物为长侧链短主链的聚合物; 聚合产物可使溶液表面张力下降, 有助于降低“水泥-水”界面张力, 促进水泥颗粒的分散。

(3) 自制的减水剂具有良好的应用性能, 添加减水剂 (添加量 0.5%) 的水泥净浆流动度为 247 mm, 随着时间的增加, 流动度增加, 2 h 后的水泥净浆流动度可达 264 mm。添加减水剂的混凝土减水率为 39.2%, 7 d 和 28 d 的混凝土抗压强度比分别为 191.4% 和 154.7%。

参考文献:

- [1] Wang Ziming (王子明). High performance polycarboxylate type superplasticizer-preparation, properties and applications[M]. Beijing: China Architecture & Building Press (中国建筑工业出版社), 2009: 1-5.
- [2] Yan Handong (严捍东), Zhong Guocai (钟国才). Research status and development direction of polycarboxylate superplasticizer[J]. Journal of Guizhou University (Natural Sciences) (贵州大学学报: 自然科学版), 2017, 34(1): 23-28.
- [3] Uchikawa, Hanehara, Sawaki. The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture[J]. Cement and Concrete Research, 1997, 27(1): 37-50.
- [4] Yuan Jingzhe (袁靖喆), Du Zhiguang (杜治光), Pan Lisha (潘莉莎), *et al.* Present study on structural effects of properties of high efficiency polycarboxylate superplasticizer[J]. Concrete (混凝土), 2014, 12: 105-110.
- [5] Li Chongzhi (李崇智), Feng Naiqian (冯乃谦), Niu Quanlin (牛全林). Model for molecular structure of polycarboxylic acid type water-reducer and its high performance designing[J]. Journal of Building Materials (建筑材料学报), 2004, 7(2): 194-201.
- [6] He Yan (何燕), Zhang Xiong (张雄), Zhang Yongjuan (张永娟), *et al.* Adsorption and dispersing capability of polycarboxylate superplasticizers with various functional groups[J]. Journal of Tongji University (Natural Science) (同济大学学报: 自然科学版), 2017, 45(2): 244-248.
- [7] Wang X, Ran Q, Shu X. Impact of molecular weight of block polycarboxylate superplasticizers on the dispersion of cement paste[J]. Advances in Cement Research, 2016, 28(6): 1-7.
- [8] Yang Chunhui (杨春晖), Li Piwu (李丕武). The pressure of development and research on the application of itaconic acid[J]. Shandong Food Fermentation (山东食品发酵), 2009, 153(2): 18-20.
- [9] He Minchao (何敏超), Zhang Yu (张宇), Xu Jingliang (许敬亮), *et al.* Current situation and future development of itaconic acid production[J]. China Brewing (中国酿造), 2012, 31(11): 8-11.
- [10] Plank J, Pöllmann K, Zouaoui N, *et al.* Synthesis and performance of methacrylic ester based polycarboxylate superplasticizers possessing hydroxy terminated poly(ethylene glycol) side chains[J]. Cement and Concrete Research, 2008, 38: 1210-1216.
- [11] Zhang Jianfeng (张建锋), Wang Jiafeng (王家丰), Song Yongliang (宋永良), *et al.* A multi-branched chain polycarboxylate type superplasticizer with excellent slump retention performance and a preparation method thereof: CN201010185714. 6[P]. 2010-10-06.
- [12] Su Yu (苏瑜), Pang Hao (庞浩), Wang Bin (王斌), *et al.* A new polycarboxylate type superplasticizers—Preparation and characterization of macromonomer[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2012, 29(2): 187-191.
- [13] Yamada, Takahashi, Hanehara, *et al.* Effect of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30: 197-207.
- [14] Plank J, Winter Ch. Competitive adsorption between superplasticizer and retarder molecules on mineral binder surface[J]. Cement and Concrete Research, 2008, 38: 599-605.
- [15] Jiang Yu (姜玉), Pang Hao (庞浩), Liao Bing (廖兵). Study of polycarboxylate-type superplasticizer with poly(ethylene oxide) graft chains[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2008, 27(5): 733-735.
- [16] Standardization Research Institute of Petroleum Industry. Field test of drilling fluid for petroleum and gas industry second parts: oil-based drilling fluid: GB/T16783. 2-2012 [S]. 2012-12-31.
- [17] Cao J, Meng L, Yang Y, *et al.* Novel acrylamide/2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid/4-vinylpyridine terpolymer as an anti-calcium contamination fluid-loss additive for water-based drilling fluids[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(11): 11963-11970.
- [18] Ma Xiping (马喜平), Zhou Youzhen (周有祯), Han Guotong (韩国彤), *et al.* Synthesis and performance evaluation of a fluid loss additive for drilling fluid[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2015, 32(7): 799-805.
- [19] Chen Lin (陈林), Shi Tiejun (史铁钧). Synthesis of temperature and salt tolerate flooding acrylamide-sodium styrene sulfonate copolymer by dispersion copolymerization[J]. Petrochemical Technology (石油化工), 2011(4): 419-424.
- [20] Jiang S, Sudol E D, Dimonic V L, *et al.* Seeding as a means of controlling particle size in dispersion polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108(6): 4096-4107.
- [21] Liu Wang (刘旺). Preparation of raspberry-like particles by two step dispersion polymerization[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2015.
- [22] Huang Qishan (黄岐善), Weng Zhixue (翁志学), Huang Zhiming (黄志明), *et al.* Microscopic kinetic interpretation for "cage effect" of initiator[J]. Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 1999, 20(5): 160-164.
- [23] Huang Qishan (黄岐善), Liu Qing (刘青), Weng Zhixue (翁志学), *et al.* The effect of diffusion on radical polymerization[J]. Polymer Bulletin (高分子通报), 2001, (6): 66-71.
- [24] Fang Zhaowei (房兆伟). The preparation and application of network cationic polyacrylamide[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University (南京林业大学), 2009.
- [25] Bhatt P A, Pratap A, Jha P K. Study of size-dependent glass transition and Kauzmann temperatures of tin dioxide nanoparticles[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012, 110(2): 535-538.

(上接第 526 页)