

CoSO₄ 催化 H₂O₂-NaHSO₃ 引发合成聚羧酸减水剂

冯全祥, 刘才林*, 任先艳, 杨海君, 郝聪睿

(西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要:以双氧水(H₂O₂)与亚硫酸氢钠(NaHSO₃)为引发体系,硫酸钴(CoSO₄)为催化剂,异戊烯醇聚氧乙烯醚-2400(TPEG-2400)和丙烯酸(AA)为单体,二元共聚合合成聚羧酸减水剂(PCA)。通过单因素及正交试验优化的制备条件为: $n(\text{AA}) : n(\text{TPEG-2400}) = 4.4 : 1$, 巯基乙酸(TGA)质量分数为 0.39%, CoSO₄·7H₂O 质量分数为 0.1%, NaHSO₃ 质量分数为 0.4%, $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{NaHSO}_3) = 8 : 1$, 反应温度为 50℃, 反应时间为 3.5 h。与 H₂O₂-NaHSO₃ 引发体系合成的 PCA0 相比, H₂O₂-NaHSO₃-CoSO₄ 引发体系合成的 PCA1 具有较低的分子质量及较高的单体转化率; PCA1 折固掺量为 0.15%、水灰比为 0.29 时, 初始水泥净浆流动度超过 290 mm(较 PCA0 提高了 50 mm 以上), 具有更加优异的性能。

关键词:聚羧酸减水剂; 氧化还原体系; 硫酸钴; 催化; 分散性能

中图分类号: TU528.01

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)09-0157-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.09.033

Synthesis of polycarboxylic acid water reducer initiated by CoSO₄ and catalyzed by H₂O₂-NaHSO₃

FENG Quan-xiang, LIU Cai-lin*, REN Xian-yan, YANG Hai-jun, HAO Cong-rui

(School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology,
Mianyang 621010, China)

Abstract: A binary polycarboxylic acid water reducer (PCA) is gained through binary copolymerization between isopentenyl polyoxyethylene ether-2400 (TPEG-2400) and acrylic acid (AA) by using hydrogen peroxide (H₂O₂) and sodium bisulfite (NaHSO₃) as the initiating system, cobalt sulfate (CoSO₄) as the catalyst. The preparation conditions are optimized by single factor and orthogonal tests as follows: $n(\text{AA}) : n(\text{TPEG-2400}) = 4.4 : 1$, the mass fractions of thioglycollic acid (TGA), CoSO₄·7H₂O and NaHSO₃ are 0.39%, 0.1%, and 0.4% of the total monomer mass, respectively, $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{NaHSO}_3) = 8 : 1$, the reaction is carried out at 50℃ for 3.5 hours. Compared with PCA0 which is synthesized by H₂O₂-NaHSO₃ initiating system, PCA1 synthesized under the initiation of H₂O₂-NaHSO₃-CoSO₄ has smaller molecular weight and higher monomer conversion rate; When the solid content of PCA1 is 0.15% and the water-cement ratio is 0.29, the cement paste fluidity exceeds 290 mm, 50 mm more than that of PCA0, showing a superior performance.

Key words: polycarboxylic acid water reducer; redox system; cobalt sulfate; catalysis; dispersion properties

混凝土是目前最常见的人造建筑材料,其性能的变化主要基于使用的化学外加剂。梳型结构的聚羧酸减水剂(PCA)具有高减水、高保坍以及绿色环保等优点,已成为当今混凝土外加剂研究的主要方向^[1-2]。目前规模化生产 PCA 主要采用过硫酸铵[(NH₄)₂S₂O₈]、双氧水-抗坏血酸等引发体系,但前者合成反应温度较高、后者因抗坏血酸价格昂贵导致产品的生产成本较高^[3-4]。双氧水(H₂O₂)-亚硫酸氢钠(NaHSO₃)氧化还原引发体系因原材料成本较低、引发反应温度适中而受到广泛关注。苏晋升^[5]采用(NH₄)₂S₂O₈-NaHSO₃引发体系,在 60℃

条件下合成了 PCA,但其分散及保持性能不太理想;张智强等^[6]采用(NH₄)₂S₂O₈-NaHSO₃、(NH₄)₂S₂O₈-NaHSO₃-FeSO₄和 H₂O₂-NaHSO₃-FeSO₄ 3 种引发体系在 60℃合成了 PCA,但其分散及保持性能仍欠佳。

笔者将钴盐的催化与配位作用应用于 PCA 的合成,在 H₂O₂-NaHSO₃ 引发体系合成聚羧酸减水剂(PCA0)的基础上,进一步采用 H₂O₂-NaHSO₃-CoSO₄ 引发体系合成聚羧酸减水剂(PCA1),并比较 PCA0 与 PCA1 的结构与性能,分析钴盐的作用机理。

收稿日期:2018-12-18;修回日期:2019-07-05

作者简介:冯全祥(1991-),男,硕士研究生,主要从事聚羧酸减水剂的合成与应用研究,1401782440@qq.com;刘才林(1964-),男,博士,教授,主要从事水泥基材料研究,通讯联系人,liucailin2013@163.com。

1 实验部分

1.1 主要实验原料

丙烯酸 (AA)、巯基乙酸 (TGA)、双氧水 (H_2O_2)、亚硫酸氢钠 ($NaHSO_3$)、硫酸钴 ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$), 均为 AR 级, 成都市科龙试剂厂生产; 异戊烯醇聚氧乙烯醚 (TPEG-2400), 辽宁奥克化学股份有限公司生产; 水泥, 中联 P·O42.5R 级水泥。

1.2 PCA 的合成

H_2O_2 - $NaHSO_3$ 引发合成 PCA0: 在 250 mL 带有搅拌器、控温装置的三口烧瓶中加入一定量的 TPEG-2400 和蒸馏水, 搅拌并升温至 $50^\circ C$, 待大单体完全溶解后加入 H_2O_2 搅拌均匀, 同时分别滴加 A 液 (AA 和蒸馏水) 和 B 液 (TGA、 $NaHSO_3$ 和蒸馏水), 控制 B 液在 A 液之后的 0.5 h 滴完, 滴加完毕后保温 2 h, 冷却至室温制得 PCA0。

H_2O_2 - $NaHSO_3$ - $CoSO_4$ 引发合成 PCA1: 在合成 PCA0 的基础上, 向 B 液中加入一定量的 $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, 合成 PCA1。

1.3 测试分析

1.3.1 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 分析

利用美国尼高力仪器公司生产的 Nicolet-5700 型傅里叶变换红外光谱仪表征合成的 PCA 结构。

1.3.2 凝胶渗透色谱 (GPC) 分析

利用美国安捷伦公司生产的 Agilent 1200 凝胶渗透色谱仪测定 PCA 的分子质量及其分布。

1.3.3 高效液相色谱 (HPLC) 分析

利用美国安捷伦公司生产的 HP1200 型高效液相色谱仪测试 PCA 样品组成。

1.3.4 Zeta 电位测试

利用英国马尔文公司生产的 Zeta sizer 3000HS 型电位测试仪测掺 PCA 水泥浆的 Zeta 电位, PCA 的质量浓度分别为 0、0.4、0.8、1.2、1.6、2.0 g/L; 先搅拌 5 min, 静置取上清液。

1.3.5 水泥净浆流动度测试

参照 GB 8077-2000《混凝土外加剂匀质性试验方法》测试水泥净浆流动度, 固定水灰比为 0.29, PCA 折固掺量为 0.15%。

1.3.6 X 射线衍射 (XRD) 分析

取水灰比 (W/C) = 0.29、PCA 折固掺量为 0.15% 时的净浆试块, 养护 1 d, 乙醇终止水化后干燥、研磨, 利用 X'Per PRO 型 X 射线衍射仪进行表征, 测试条件为: 铜靶, $2\theta = 3 \sim 80^\circ$ 。

1.3.7 扫描电镜 (SEM) 分析

取掺 PCA 养护 1 d 的净浆试块进行喷金处理, 利用 Ultra 55 型扫描电子显微镜观测水化产物形貌。

2 结果与讨论

2.1 B 液滴加时间对 PCA1 的水泥分散及保持性能的影响

参照 PCA0 的制备方法, 固定 $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 质量分数为 0.1%, B 液滴加时间对 PCA1 分散及保持性能的影响如图 1 所示。由图 1 可以看出, 当 B 液滴加时间为 1.5 h 时, 初始、1 h 的流动度分别为 296、182 mm, 分散效果最好。当 B 液滴加时间较短时, 反应进程不易控制, 导致分子质量分布不均; 当 B 液滴加时间过长时, 体系中产生的自由基浓度太小, 引发效率降低, 不利于单体聚合, 使得分散及保持性能呈现下降趋势。

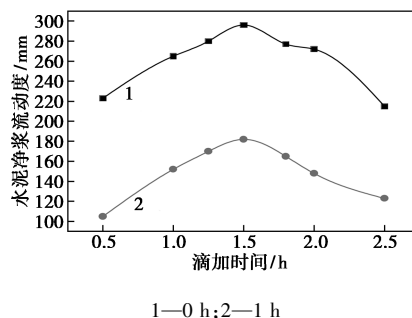


图 1 B 液滴加时间对水泥净浆流动度及经时损失的影响

2.2 保温时间对 PCA1 的水泥分散及保持性能的影响

保温时间对 PCA1 分散及保持性能的影响如图 2 所示。由图 2 可以看出, 当保温时间为 2 h 时, PCA1 的水泥净浆流动度达到最大, 初始、1 h 的净浆流动度分别为 298、217 mm。保温时间较短时, 聚合反应不够完全, 单体转化率较低; 保温时间过长,

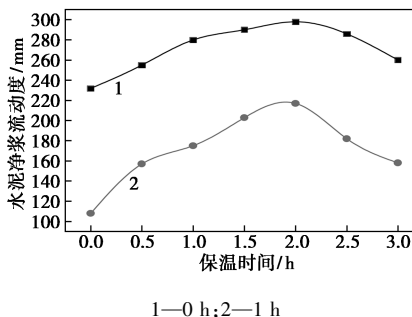


图 2 保温时间对水泥净浆流动度及经时损失的影响

长时间的机械搅拌会造成 PCA1 的部分链段被破坏^[7],从而使得其分散及保持性能降低。

2.3 TGA 质量分数对 PCA1 的水泥分散及保持性能的影响

TGA 质量分数对 PCA1 的分散及保持性能的影响如图 3 所示。由图 3 可以看出,当 TGA 质量分数为 0.4% 时,PCA1 分散及保持效果最好,初始、1 h 的水泥净浆流动度分别为 295、196 mm。TGA 用量太少,PCA1 的分子质量过大,主链太长易形成絮凝;TGA 用量过大,PCA1 主链过短,导致所带电性的基团太少,静电斥力降低^[8]。

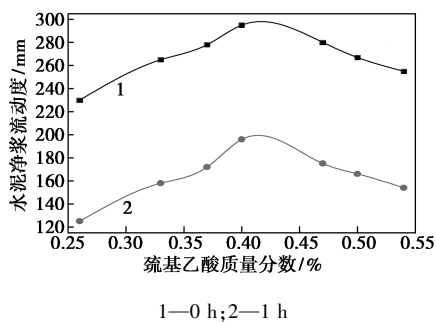


图 3 TGA 质量分数对水泥净浆流动度及经时损失的影响

2.4 CoSO₄·7H₂O 质量分数对 PCA1 的水泥分散及保持性能的影响

CoSO₄·7H₂O 质量分数对 PCA1 的分散及保持性能的影响如图 4 所示。由图 4 可以看出,当 CoSO₄·7H₂O 质量分数为 0.1% 时,PCA1 分散及保持效果最好,初始、1 h 水泥净浆流动度分别为 300、230 mm;相比 PCA0 (初始、1 h 分别为 245、150 mm),PCA1 的初始和 1 h 水泥净浆流动度均提高了 50 mm 以上,表明在 H₂O₂-NaHSO₃ 引发体系中加入 CoSO₄·7H₂O 能显著提高制备的 PCA1 的分散及保持性能。

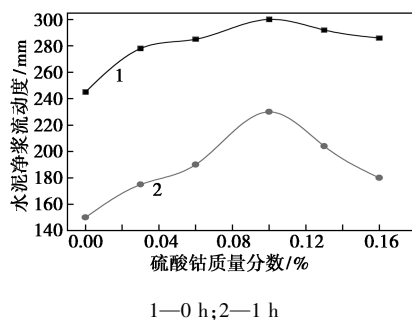


图 4 CoSO₄·7H₂O 质量分数对水泥净浆流动度及经时损失的影响

2.5 正交实验

为进一步优化 PCA1 的合成条件,以酸醚摩尔

比(A)、H₂O₂ 与 NaHSO₃ 摩尔比(B)、NaHSO₃ 质量分数(C)、反应温度(D)和 CoSO₄·7H₂O 质量分数(E) 5 个因素设计正交试验(L₁₆4⁵),因素水平如表 1 所示,正交试验设计及结果如表 2 所示。以水泥初始净浆流动度为评定指标,考察不同因素对 PCA1 分散性能的影响。

表 1 正交试验因素水平表(L₁₆4⁵)

水平	因素				
	A	B	C/%	D	E/%
1	4:1	6	0.38	44	0.07
2	4.2:1	7	0.39	47	0.10
3	4.4:1	8	0.40	50	0.13
4	4.6:1	9	0.41	53	0.16

表 2 正交实验设计及结果

项目	A	B	C	D	E	水泥净浆流动度/mm
1	1	1	1	1	1	220
2	1	2	2	2	2	267
3	1	3	3	3	3	268
4	1	4	4	4	4	252
5	2	1	2	3	4	273
6	2	2	1	4	3	240
7	2	3	4	1	2	269
8	2	4	3	2	1	227
9	3	1	3	4	2	270
10	3	2	4	3	1	278
11	3	3	1	2	4	281
12	3	4	2	1	3	255
13	4	1	4	2	3	237
14	4	2	3	1	4	235
15	4	3	2	4	1	243
16	4	4	1	3	2	236
k ₁	252	250	244	245	242	
k ₂	252	255	260	253	261	
k ₃	271	265	250	264	250	
k ₄	238	243	259	251	260	
R	33	22	16	21	19	

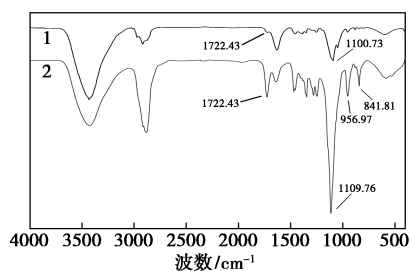
由表 1、表 2 可以看出,各因素对 PCA1 分散性能影响程度的顺序为:A>B>D>E>C,即酸醚摩尔比对 PCA1 的水泥分散性能影响最大,其他依次为氧化剂与还原剂摩尔比、反应温度、CoSO₄·7H₂O 质量分数、NaHSO₃ 质量分数。将正交优选方案 A₃B₃C₂D₃E₂ 与单因素结合,进一步确定的优化条件为:n(AA):n(TPEG-2400)=4.4:1,氧化还原摩尔

比 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{NaHSO}_3) = 8 : 1$, NaHSO_3 、TGA 和 CoSO_4 质量分数分别为 0.4%、0.39% 和 0.1%, 反应温度为 50℃。A 液滴加时间为 1 h, B 液滴加时间为 1.5 h, 保温 2 h。在折固掺量为 0.15% 时, 按最佳制备条件合成的 PCA1 的初始、1 h 水泥净浆流动度分别为 298、237 mm, 对应的此前 PCA0 的最佳效果分别 236、142 mm。

2.6 测试分析

2.6.1 FT-IR 分析

PCA0 和 PCA1 的红外光谱如图 5 所示。由图 5 可以看出, 1722.43 cm^{-1} 处为羧基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰; 1109.76 、 956.97 cm^{-1} 和 841.81 cm^{-1} 处的吸收峰是长侧链聚氧乙烯醚的特征吸收峰^[9], 且 PCA0 和 PCA1 的吸收峰位置基本一致, 表明 Co 盐加入引发体系并不改变 PCA 分子链的官能团状况。



1—PCA0; 2—PCA1

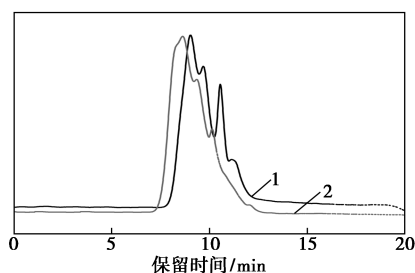
图 5 PCA0 和 PCA1 的红外光谱图

2.6.2 GPC 分析

PCA0 和 PCA1 的分子质量及其分布情况如表 3 和图 6 所示。由表 3、图 6 可以看出, 与 PCA0 相比, 加入 CoSO_4 合成的 PCA1 的分子质量较小。通常合适的 PCA 分子质量有利于提高其分散性能及分散保持能力^[10]。

表 3 PCA0 和 PCA1 的分子质量及其分布

	M_n	M_w	M_w/M_n
PCA0	2.4549×10^4	6.9733×10^4	2.841
PCA1	2.0638×10^4	3.5923×10^4	1.741

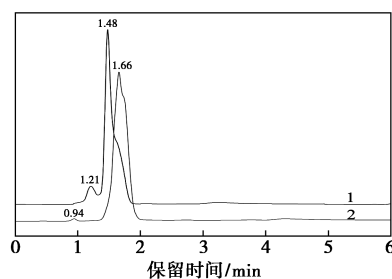


1—PCA0; 2—PCA1

图 6 PCA0 和 PCA1 的凝胶渗透色谱图

2.6.3 HPLC 分析

PCA0 和 PCA1 的 HPLC 分析结果如图 7 所示。由图 7 可以看出, PCA0 和 PCA1 样品溶液主峰的出峰位置基本一致, 除主峰外均有 1 个次吸收峰, 说明均含有未反应单体, 其质量分数分别为 7.03%、1.21%, PCA1 的残余单体显著减少, 亦即单体转化率更高^[11]。

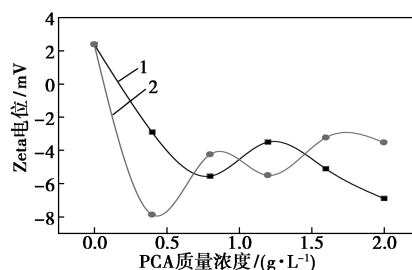


1—PCA0; 2—PCA1

图 7 PCA0 和 PCA1 的高效液相色谱图

2.6.4 Zeta 电位对比

掺入不同质量浓度 PCA0 和 PCA1 的水泥颗粒表面的 Zeta 电位如图 8 所示。硅酸盐水泥的主要矿物组成为硅酸二钙 (C_2S)、硅酸三钙 (C_3S)、铝酸三钙 (C_3A) 和铁铝酸四钙 (C_4AF), 其中 C_2S 和 C_3S 的水化产物带负电, C_3A 和 C_4AF 的水化产物带正电, 水化速度最快的是 C_3A 和 C_4AF , 因而测得的未掺加 PCA 的 Zeta 电位为正^[12]。加入 PCA 后, 其分子中的 $-\text{COO}^-$ 锚固在水泥颗粒表面, Zeta 电位由正变负, 且 PCA1 的 Zeta 电位下降幅度更大, 说明 PCA1 的静电斥力更为显著; 但随着 PCA 的掺量增加, PCA0 的 Zeta 电位下降趋势减缓, 这与水泥对 PCA0 的吸附逐渐达到饱和有关, 相反 PCA1 的 Zeta 电位略有上升趋势, 这与 PCA1 的羧基被聚醚长侧链包裹导致水泥颗粒的吸附量降低有关^[13-14]。



1—PCA0; 2—PCA1

图 8 掺不同质量浓度 PCA0 和 PCA1 后水泥颗粒表面的 Zeta 电位值

2.6.5 水化产物 XRD 分析

掺 PCA0 和 PCA1 的水泥试块水化 1 d 的 XRD

谱图如图9所示。由图9可以看出,两者的1d水化产物类似,除未完全水化的C₃S之外,还产生了钙矾石(Aft)、氢氧化钙(Ca(OH)₂)和水化硅酸钙(C—S—H);掺PCA1的水泥水化产物中,Ca(OH)₂和C—S—H的衍射峰强度更高,而Aft的衍射峰强度较低,表明其水化较快、密实度更高^[15-16]。

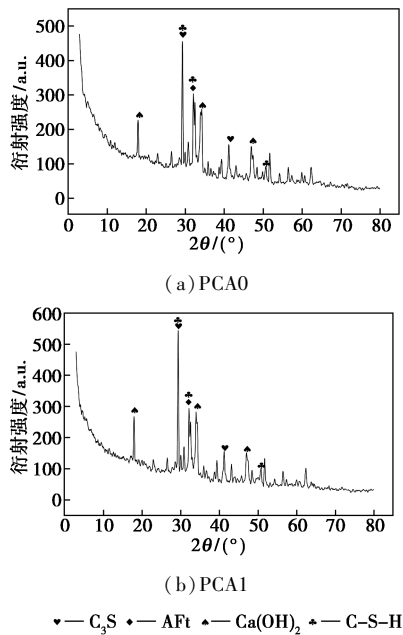


图9 掺PCA0和PCA1的水泥水化1d的产物的XRD图

2.6.6 水化产物SEM分析

掺PCA0和PCA1的水泥试块水化1d的SEM图如图10所示。由图10可以看出,掺PCA0、PCA1的水泥试块均存在针状的Aft、片状的Ca(OH)₂以及絮状C—S—H凝胶体;掺PCA1较掺PCA0的水泥试块Aft较少,Ca(OH)₂较多且与絮状C—S—H凝胶体结合更致密^[17-18],因而掺PCA1更有利于促进水泥的早期水化,这与XRD的测试结果相符。

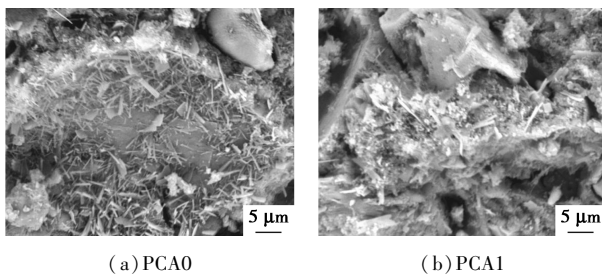


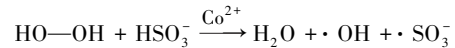
图10 掺PCA0和PCA1的水泥水化1d的产物的SEM图

2.7 CoSO₄作用机理分析

与合成PCA0的H₂O₂-NaHSO₃引发体系相比,引发体系中掺加CoSO₄合成的PCA1具有较低的分

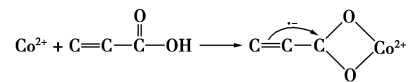
子质量和更高的单体转化率,其作用机理主要体现在以下2个方面:

(1)CoSO₄能降低H₂O₂分解的活化能,有利于加快产生自由基,从而更容易形成单体自由基^[19]。反应式如下:



引发体系中掺加CoSO₄有利于生成链自由基,链增长速度更快,从而导致合成的聚羧酸减水剂分子质量较低,这与通常的自由基聚合反应引发剂浓度增加,聚合物分子质量下降的情况相符。

(2)Co²⁺与AA的羧基(-COO⁻)发生配位作用,使单体中碳碳双键共轭电子云向羰基碳偏移,导致原本的共轭效应能量升高,双键活性增强,促进聚合反应的进行,有利于提高单体转化率^[20-21],反应式如下:



3 结论

(1)与H₂O₂-NaHSO₃引发合成的PCA0相比,H₂O₂-NaHSO₃-CoSO₄引发合成的PCA1具有较低的分子质量、更高的单体转化率、更好的水泥分散及保持性能,且更有利于提高水泥试块的密实度。

(2)CoSO₄能加快H₂O₂-NaHSO₃产生自由基的速率,制得的PCA1分子质量较小,且Co²⁺可与-COO⁻发生配位作用有利于提高单体转化率,但详细的作用机理尚需进一步证实。

参考文献

- [1] Xiao L, Guan J A, Lai G H, *et al.* Performances and working mechanism of a novel polycarboxylate superplasticizer synthesized through changing molecular topological structure[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 504: 12-24.
- [2] Zhao S, Fan J, Sun W. Utilization of iron ore tailings as fine aggregate in ultra-high performance concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 50: 540-548.
- [3] Chen G, Lei J H, Du Y, *et al.* A polycarboxylate as a superplasticizer for montmorillonite clay in cement: Adsorption and tolerance studies[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, 12(28): 1-9.
- [4] Lv X, Qi W Y, Yu C B. Preparation and cement fluidity of slow-release polycarboxylate-type superplasticizer[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 399-401: 1307-1311.
- [5] 苏晋升. 亚硫酸氢钠复合引发体系在聚羧酸减水剂中的应用[J]. *新型建筑材料*, 2014, 7: 39-43.
- [6] 张智强, 胡向博, 李凌峰, 等. 氧化还原引发体系合成聚羧酸系高效减水剂[J]. *实验与研究*, 2010, 3: 53-57.

(下转第167页)

- 3620-3630.
- [12] Gardner S T, Wood A T, Lester R, *et al.* Assessing differences in toxicity and teratogenicity of three phthalates, Diethyl phthalate, Di-*n*-propyl phthalate, and Di-*n*-butyl phthalate, using *Xenopus laevis* embryos[J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 2016, 79(2): 71-82.
- [13] Erickson B E. Pressure on plasticizers[J]. *Chem Eng News*, 2015, 93(25): 11-15.
- [14] Xu J M, Jiang J C, Zuo Z Y, *et al.* Synthesis of tributyl citrate using acid ionic liquid as catalyst[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2010, 88(1): 28-30.
- [15] Hara M, Yoshida T, Takagaki A, *et al.* A carbon material as a strong protonic acid[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 43(22): 2955-2958.
- [16] Okamura M, Takagaki A, Toda M, *et al.* Acid-catalyzed reactions on flexible polycyclic aromatic carbon in amorphous carbon[J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(13): 3039-3045.
- [17] Toda M, Takagaki A, Okamura M, *et al.* Green chemistry: Biodiesel made with sugar catalyst[J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 178.
- [18] Fraile J M, García-Bordejé E, Roldán L. Deactivation of sulfonated hydrothermal carbons in the presence of alcohols: Evidences for sulfonic esters formation[J]. *Journal of catalysis*, 2012, 289: 73-79.
- [19] Arancon R A, Barros Jr H R, Balu A M, *et al.* Valorisation of corncob residues to functionalised porous carbonaceous materials for the simultaneous esterification/transesterification of waste oils[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(11): 3162-3167.
- [20] Fadhil A B, Aziz A M, Al-Tamer M H. Biodiesel production from *Silybum marianum* L. seed oil with high FFA content using sulfonated carbon catalyst for esterification and base catalyst for transesterification[J]. *Energy conversion and management*, 2016, 108: 255-265.
- [21] Katsoulidis A P, Dyar S M, Carmieli R, *et al.* Copolymerization of terephthalaldehyde with pyrrole, indole and carbazole gives microporous POFs functionalized with unpaired electrons[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(35): 10465-10473.
- [22] Puthiaraj P, Ahn W S. Facile synthesis of microporous carbonaceous materials derived from a covalent triazine polymer for CO₂ capture[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 26(5): 965-971.
- [23] 李梦天, 蒋平平, 张萍波, 等. 碳基固体酸催化剂的制备及其催化油酸甲酯合成[J]. *精细化工*, 2018, 35(4): 638-644.
- [24] Jia R, Ren J, Liu X, *et al.* Design and synthesis of sulfonated carbons with amphiphilic properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(29): 11195-11201.
- [25] 李梦天. 磺酸基碳基固体酸催化剂的制备及其催化酯化研究[D]. 无锡: 江南大学, 2018.
- [26] Upare P P, Yoon J W, Kim M Y, *et al.* Chemical conversion of biomass-derived hexose sugars to levulinic acid over sulfonic acid-functionalized graphene oxide catalysts[J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(10): 2935-2943.
- [27] Liu F, Li B, Liu C, *et al.* Template-free synthesis of porous carbonaceous solid acids with controllable acid sites and their excellent activity for catalyzing the synthesis of biofuels and fine chemicals[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(9): 2995-3007.
- [28] Wang J, Zhang Z, Jin S, *et al.* Efficient conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural and 5-ethoxymethylfurfural over sulfonic acid-functionalized mesoporous carbon catalyst[J]. *Fuel*, 2017, 192: 102-107.
- [29] 王吉林, 王璐璐, 刘小静, 等. 吗啡咪碱性离子液体催化合成油酸甲酯[J]. *燃料化学学报*, 2013, 41(1): 85-90.
- [30] Yu H, Niu S, Lu C, *et al.* Sulfonated coal-based solid acid catalyst synthesis and esterification intensification under ultrasound irradiation[J]. *Fuel*, 2017, 208: 101-110. ■
-
- (上接第 161 页)
- [7] 鲜芳燕. 氰基及酯基改性聚羧酸减水剂的合成研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2015.
- [8] 裴继凯, 郭国龙, 王自为, 等. 超长侧链星形聚羧酸减水剂的合成及应用[J]. *现代化工*, 2018, 38(10): 166-170.
- [9] 马振珠, 岳汉威. 聚羧酸系高性能减水剂的作用机理及分子结构[J]. *中国建材科技*, 2009, 31(2): 17-19.
- [10] Kiran K K, Pierre L, Jhansi R S, *et al.* Synthesis and performance evaluation of linear polycarboxylate dispersant of glacial acrylic acid-maleic acid-sodium methallyl disulfonate for ceramics[J]. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 2018, 55(2): 126-134.
- [11] 赖华珍, 赖广兴, 方云辉, 等. 低敏感型聚羧酸减水剂的制备及性能评价[J]. *新型建筑材料*, 2017, 8: 34-36.
- [12] 向顺成, 史才军, 吴林妹, 等. 不同长度侧链的梳状结构聚羧酸盐的合成及其对新拌水泥浆体性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(5): 570-578.
- [13] Feng W, Xu J X, Chen P, *et al.* Influence of polycarboxylate superplasticizer on chloride binding in cement paste[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, (158): 847-854.
- [14] Li Y W, Yang C L, Zhang Y F, *et al.* Study on dispersion, adsorption and flow retaining behaviors of cement mortars with TPEG-type polyether kind polycarboxylate superplasticizers[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 64: 324-332.
- [15] 陈宝璠. 聚羧酸高效陶瓷减水剂的合成及性能[J]. *精细化工*, 2013, 30(12): 1435-1440.
- [16] 杨锦杰. 非氯型两性聚羧酸减水剂的合成及其性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [17] 高瑞军. 聚羧酸系减水剂的合成及其结构与性能相关性研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2012.
- [18] 蒋亚清. 掺梳形减水剂水泥浆体早期水化产物形貌研究[J]. *中国工程科学*, 2011, 11(9): 69-74.
- [19] Beatriz A R, Marina D N, Antonio E M, *et al.* Synthesis of cobalt(II)-a-diimines complexes and their activity as mediators in organometallic mediated radical polymerization of vinyl acetate[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2018, 471(2): 620-629.
- [20] Wu C H, Lin J T, Lin K Y. Magnetic cobaltic nanoparticle-anchored carbon nanocomposite derived from cobalt-dipicolinic acid coordination polymer: An enhanced catalyst for environmental oxidative and reductive reactions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 517(5): 124-133.
- [21] 李迪, 李春春, 钟国清, 等. 室温固相法合成 2-吡啶甲酸钴、镍配合物[J]. *精细化工*, 2013, 30(3): 320-323. ■