研究开发

磷酸酯功能单体对聚羧酸减水剂抗泥性能的影响

张光华[1]，危静[1]，崔鸿跃[2]
（[1]陕西科技大学陕西省轻化工助剂重点实验室，陕西 西安 710021；[2]山西省运城市泓翔建材有限公司，山西 运城 044000）

摘要：通过水溶液自由基聚合法，以2-羟乙基甲基丙烯酸酯磷酸酯（HEMAP）为功能单体，以丙烯酸（AA）、甲基烯丙基聚氧乙烯醚（HPEG）为原料，过氧化氢（H_2O_2）/抗坏血酸（Vc）为引发剂，巯基乙酸为链转移剂，合成了一种含有磷酸酯基的聚羧酸减水剂。采用红外光谱（FTIR）、核磁共振氢谱对减水剂进行结构表征，通过水泥净浆流动度测定其减水性能，采用X射线衍射（XRD）测定蒙脱土吸附减水剂后的层间距，采用总有机碳（TOC）分析仪测定水泥和蒙脱土对减水剂的吸附量，探究磷酸酯功能单体对聚羧酸减水剂抗泥性能的影响。结果显示：当减水剂掺量为0.2%、蒙脱土掺量为1%时，水泥浆体2h流动度为275mm。与纯水处理蒙脱土的层间距相比，用含有磷酸酯基的聚羧酸减水剂处理过的蒙脱土的层间距变化不大，减水剂侧链未插入蒙脱土层间。蒙脱土吸附含磷酸酯基的聚羧酸减水剂的过程符合准二级吸附动力学方程，磷酸酯基与羧基存在竞争吸附，有效减弱了蒙脱土对羧基的吸附作用。

关键词：聚羧酸减水剂；磷酸酯；蒙脱土；净浆流动度；吸附
中图分类号：TU528.042 **文献标志码**：A **文章编号**：1000－6613（2018）06－2364－06
DOI：10.16085/j.issn.1000-6613.2017-1484

Effect of phosphate functional monomer on anti-clay properties of polycarboxylate superplasticizer

ZHANG Guanghua[1]，*WEI Jing*[1]，*CUI Hongyue*[2]
（[1]Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry，Shaanxi University of Science and Technology，Xi'an 710021，Shaanxi，China；[2]Shanxi Province Yuncheng Hongxiang Building Materials Co.，Ltd.，Yuncheng 044000，Shanxi，China）

Abstract：Polycarboxylate superplasticizer bearing phosphate group was synthesized by aqueous solution radical polymerization，using acrylic acid（AA），methyl allyl polyoxyethylene ether（HPEG）and 2-hydroxyethyl methacrylate phosphate（HEMAP）as monomers，hydrogen peroxide（H_2O_2）and ascorbic acid（Vc）as initiators，and thioglycolic acid as the chain transfer agent. The copolymer was characterized by FTIR and ^{1}H NMR. In order to investigate the effect of phosphate functional monomer on anti-clay properties of polycarboxylate superplasticizer，the water reduction performance of the superplasticizer was investigated by fluidity tests. The interlayer spacing of montmorillonite modified with superplasticizer was measured by X-ray diffraction（XRD）. Adsorption of water reducing agents on cement and montmorillonite were measured by Total Organic Carbon（TOC）analyzer. The results showed that the fluidity of cement paste can exceed 275mm after 2h，when the dosage of superplasticizer was 0.20% of cement mass and the content of montmorillonite was 2% of cement.

收稿日期：2017-07-18；**修改稿日期**：2017-09-18。
基金项目：国家自然科学基金项目（21176148）。

第一作者及通讯作者：张光华（1962—），男，教授，博士生导师，研究方向为水溶性高分子。E-mail：zhanggh@sust.edu.cn

万方数据

Compared with the interlayer spacing of montmorillonite treated with pure water, the interlayer spacing of montmorillonite treated with polycarboxylate superplasticizer containing phosphate did not change significantly and the side chains of the superplasticizer did not intercalate into the interlayer of montmorillonite. The adsorption process of polycarboxylate superplasticizer with phosphate group on montmorillonite was in accordance with the quasi-second-order adsorption kinetic equation. Phosphate ester group competed with carboxyl group for adsorption, which effectively weakened the adsorption of carboxyl group on montmorillonite.

Key words: polycarboxylate superplasticizer; phosphate; montmorillonite; cement paste fluidity; adsorption

聚羧酸减水剂是混凝土中一种重要的外加剂，因其减水率高、低掺量、绿色环保等优点，被广泛应用于混凝土行业[1]。但是，近年来砂石资源劣化，黏土含量较高，而聚羧酸减水剂对黏土十分敏感。研究发现，相比高岭土和伊利土而言，蒙脱土对聚羧酸减水剂的负面影响最大[2]。蒙脱土会强烈吸附聚羧酸减水剂和水泥浆料中的自由水，使水泥净浆流动度急剧下降。目前国内外主要研究了蒙脱土对聚羧酸减水剂的作用机理[3-8]，而对于减弱蒙脱土对聚羧酸减水剂负面影响的研究都不太成熟，如将聚羧酸减水剂与聚乙二醇复配使用，但这存在着添加顺序和与水泥的相容性问题[9]；合成的小分子抗泥剂与聚羧酸减水剂复配，但存在蒙脱土对抗泥剂与减水剂的竞争吸附问题[10]；在减水剂分子结构中引入环糊精，但环糊精水溶性较差，且合成路线较长，成本较高[11]。有专利报道，含磷酸酯基的聚羧酸减水剂对蒙脱土具有一定的抵抗能力[12]。故本文直接将磷酸酯功能基引入到聚羧酸减水剂分子中，合成了具有抗泥性能的聚羧酸减水剂，其合成工艺简单且与水泥的相容性较好。同时本实验采用水泥净浆流动度测试考察了磷酸酯功能单体的最佳用量，通过吸附量测试研究蒙脱土对磷酸酯基和羧基的竞争吸附作用。

1　实验部分

1.1　实验原料

甲基烯丙基聚氧乙烯醚（HPEG2400），工业级，辽宁奥克化学股份有限公司；2-羟乙基甲基丙烯酸酯磷酸酯（HEMAP），化学纯，广州精德化学材料有限公司；丙烯酸（AA）、过氧化氢（H_2O_2，30%）、抗坏血酸（Vc）、巯基乙酸、氢氧化钠（NaOH），均为分析纯，天津市大茂化学试剂厂；去离子水，普通聚羧酸减水剂（PCE），固含量 40%，自制；蒙脱土，白色粉体，灵寿县创龙矿产品加工厂；水泥，P·O42.5，冀东海德堡水泥厂。

1.2　合成方法

含磷酸酯基的聚羧酸减水剂 PCP 的合成方法如下：在装有搅拌器、恒压滴液漏斗的四口烧瓶中，加入一定量的 HPEG2400 和去离子水，待温度升至 65℃时加入 H_2O_2 水溶液，搅拌 10min 后，滴加巯基乙酸和抗环血酸的混合水溶液，待链转移剂和引发剂的混合物滴加 10min 左右，开始滴加丙烯酸及 2-羟乙基甲基丙烯酸酯磷酸酯的混合水溶液，单体和引发剂分别控制在 2.5h 和 3h 内滴完。滴加完之后恒温反应 2h，冷却至室温用 30%的 NaOH 水溶液调节其 pH 至 6～7，得到固含量约 40%的浅黄色黏稠液体。

普通聚羧酸减水剂 PCE 的制备方法参考 PCP 的制备方法。两种减水剂分子合成路线见图 1。

1.3　合成减水剂的结构表征

将合成的两种减水剂分别置于截留孔径为 8000～14000 的透析袋里透析 1 周，并采用真空冷冻干燥箱干燥，将干燥的样品用 KBr 压片，采用德国 Bruker 公司 VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪测定 400～4000cm^{-1} 的吸收波长。采用德国 Bruker 公司 ADVANCEⅢ 400MHz 核磁共振波谱仪，以重水（D_2O）为溶剂，测定聚合物的核磁共振氢谱。

1.4　性能测试

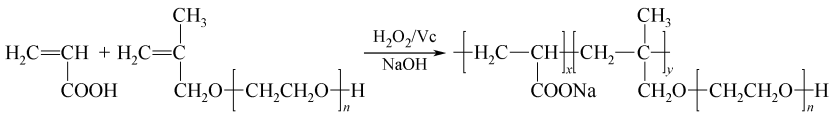
1.4.1　水泥净浆流动度测试

按照 GBT8077—2012 混凝土外加剂匀质性实验方法，采用冀东 P·O42.5 水泥测定其净浆流动度，测试条件为水灰比 0.29，减水剂折固掺量为水泥质量的 0.2%。分别测定水化时间为 5min、30min、60min、90min 和 120min 的水泥净浆在玻璃板上 30s 时的流动度，测量时用直尺量取流淌部分相互垂直两个方向的最大直径，取平均值作为水泥净浆流动度。

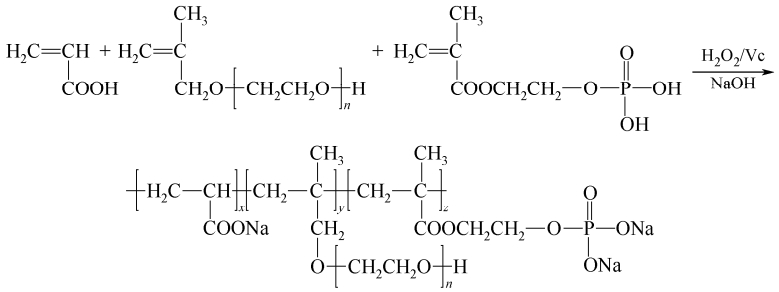
1.4.2　蒙脱土层间距测试

分别将 2.5g 蒙脱土加入到 50g 纯水和 50g

万方数据



(a) 普通减水剂PCE



(b) 含磷酸酯基减水剂PCP

图 1　减水剂分子的合成路线

0.8%的减水剂水溶液中，置于 25℃的恒温水浴振荡 1h，过滤得滤饼并用纯水洗涤，将滤饼烘干，研磨后过 200 目筛。采用 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪，测定处理后的蒙脱土的层间距。测试条件：Cu 靶 K_α 线，石墨单色器，管压为 40kV，管电流为 20mA，扫描范围 2°～10°。

1.4.3　吸附量测试

称取 0.5g 水泥或蒙脱土加入到 50mL 的质量浓度为 100mg/L 的减水剂溶液中，封闭后置于 30℃的恒温水浴振荡一定时间，并静置 10min，取上层悬浊液用高速离心机分离，收集离心管中的上层清液并稀释至符合总有机碳分析仪的测量范围，采用总有机碳（TOC）分析仪测定上层清液中聚羧酸减水剂的有机碳含量。通过公式(1)计算水泥或蒙脱土对减水剂的吸附量 Q_{ad}（mg/g）。

$$Q_{ad}=\frac{(C_0-C_t)}{C_0}\times\frac{M}{m} \tag{1}$$

式中，C_0 为初始浓度为 100mg/L 的减水剂溶液的有机碳含量，mg/L；C_t 为吸附一定时间后的减水剂溶液的有机碳含量，mg/L；M 为吸附前减水剂溶液中减水剂的质量，mg；m 为水泥或蒙脱土的质量，g。

2　结果与讨论

2.1　减水剂的结构表征

图 2 为含磷酸酯基减水剂 PCP 的红外光谱图。由图 2 可知 3456cm^{-1} 为聚合物分子长侧链末端羟基的伸缩振动峰，2918cm^{-1} 和 2880cm^{-1} 为聚合物分子的亚甲基和甲基的伸缩振动峰，1724cm^{-1} 处为减水剂 PCP 分子中磷酸酯侧链上羧酸酯的伸缩振动吸

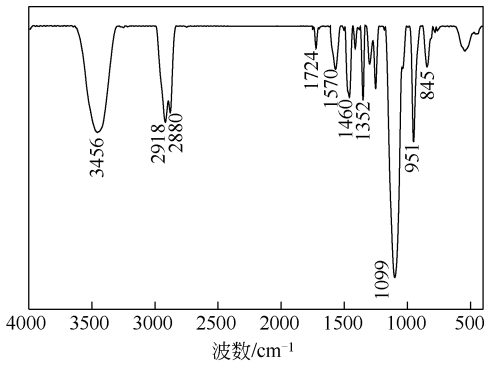


图 2　减水剂 PCP 的红外光谱图

收峰。1650cm^{-1} 左右碳碳双键的伸缩振动峰消失，说明所有单体基本参与聚合反应。1570cm^{-1} 和 1460cm^{-1} 处分别为羧酸盐的反对称伸缩振动和对称伸缩振动峰，1352cm^{-1} 为甲基的对称变形振动峰。1099cm^{-1} 为聚合物长侧链重复单元 C—O—C 的伸缩振动吸收峰，951cm^{-1} 为—CH_2CH_2O—亚甲基的摇摆振动，845cm^{-1} 为—CH_2CH_2O—的变形振动吸收峰。

图 3 为减水剂 PCP 的核磁共振氢谱图。由图 3

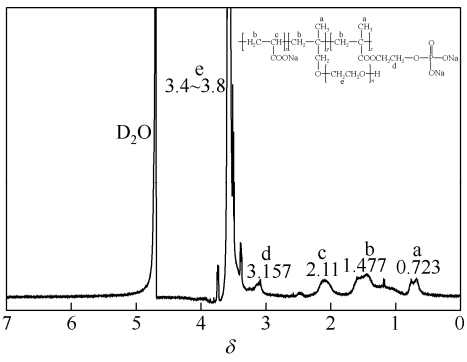


图 3　减水剂 PCP 的核磁共振氢谱图

万方数据

可知，减水剂 PCP 在化学位移 δ=5～6 处的不饱和碳上的氢质子信号消失，表明所有单体基本参与了聚合反应。δ=0.723 处为减水剂分子的甲基氢的化学位移，δ=1.477 处为减水剂主链上亚甲基氢的化学位移，δ=2.11 处为主链上次甲基氢的化学位移，δ=3.157 处为减水剂的磷酸酯侧链上亚甲基氢的化学位移，δ=3.4～3.8 处为减水剂 PCP 分子长侧链—OCH_2CH_2O—重复单元亚甲基氢的化学位移。

2.2　减水剂的分散性能测试

2.2.1　2-羟乙基甲基丙烯酸酯磷酸酯（HEMAP）的用量对水泥净浆流动度的影响

固定反应温度为65℃，滴加时间为3h，AA和HPEG摩尔比为4∶1，链转移剂和引发剂的用量等反应条件不变，考察磷酸酯用量对水泥净浆流动度的影响，实验结果如图4所示。从图4中可以看出，当磷酸酯的用量分别为0、1%、2%时，随着磷酸酯用量的增加，减水剂的分散性能和保持性能有一定的提高；当磷酸酯的用量为丙烯酸和HPEG单体总质量的2%时，减水剂对水泥的分散效果最好，在2h内水泥净浆流动度保持在280mm以上。这是因为减水剂PCP分子中的磷酸酯基在水泥表面形成致密的磷酸盐薄层，抑制水分子的进入，阻碍水泥水化的进行，使得水泥体系自由水含量增加，从而提高了其对水泥的分散性能[13]。当磷酸酯的用量大于2%时，水泥净浆流动度反而降低，这可能是因为过量的磷酸酯基具有一定的链转移作用，使得减水剂的分子结构和分子量不易被准确控制，从而导致减水剂的分散性能减弱[12]。

2.2.2　磷酸酯基减水剂对含蒙脱土的水泥体系的净浆流动度的影响

图5考察了磷酸酯基减水剂对含蒙脱土的水泥体系的净浆流动度的影响，其中普通减水剂PCE中不含磷酸酯，减水剂 PCP 中磷酸酯的含量为 2%。由图 5 可知，当蒙脱土含量为 1%时，减水剂 PCP 的初始分散性能和经时分散保持性能都比减水剂 PCE 有一定的提高，用减水剂 PCE 分散的水泥的初始净浆流动度为 265mm，2h 流动度为 190mm，损失率为 28.30%；而用减水剂 PCP 分散的水泥初始流动度为 285mm，2h 流动度仍保持为 275mm，损失率为 3.51%。当蒙脱土含量增大到 2%时，减水剂 PCE 和 PCP 的经时分散性能都受到一定的影响，掺 PCE 的水泥初始流动度为 230mm，0.5h 流动度降为 135mm，损失率为 41.30%；而掺 PCP 的水泥初始流动度为 270mm，0.5h 流动度为 180mm，损失率为 33.33%。减水剂 PCP 对含量为 1%的蒙脱土的抵抗能力较好，主要因为 PCP 中的磷酸酯基阻碍了水泥的水化作用，使得水泥浆体的自由水增加，有利于分散含蒙脱土的水泥体系。减水剂 PCP 对 2%的蒙脱土的抵抗能力一般，这主要是由于蒙脱土矿物具有强吸水膨胀性，当蒙脱土的含量较多时，水泥浆体的自由水迅速变少，浆料变黏，流动度急剧降低[14]。

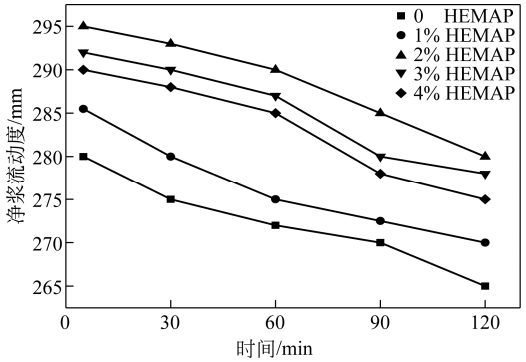


图 4　减水剂 PCP 中 2-羟乙基甲基丙烯酸酯磷酸酯（HEMAP）的用量对水泥净浆流动度的影响

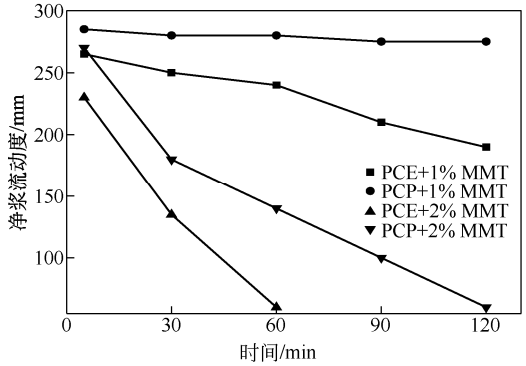


图 5　磷酸酯基减水剂对含蒙脱土的水泥体系的净浆流动度的影响

2.3　XRD 层间距

图 6 是分别用纯水、减水剂 PCE 和减水剂 PCP 处理过的蒙脱土的 XRD 图。由图 6 可以看出，与水作用后蒙脱土的 001 晶面衍射峰 2θ 为 6.35°，根据 Bragg 方程 $n\lambda$=2dsinθ，测得层间距为 1.39nm。用减水剂PCE 处理过的蒙脱土的001 晶面衍射峰2θ 为 5.76°，层间距为 1.53nm。用减水剂 PCP 处理过的蒙脱土的 001 晶面衍射峰 2θ 为 6.42°，层间距为 1.38nm。由此说明，减水剂 PCP 通过表面吸附作用在蒙脱土表面形成致密的磷酸盐薄层，抑制了水分子进入蒙脱土层间，使得用减水剂 PCP 处理的

万方数据

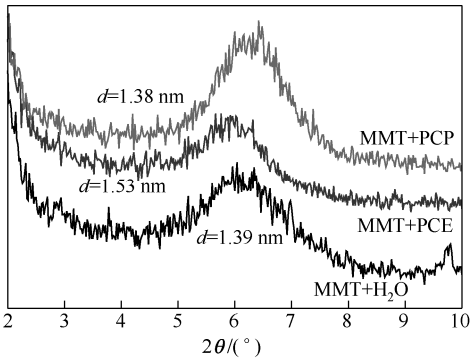


图 6　水和减水剂处理蒙脱土的 XRD 图

蒙脱土的层间距略有变小。用减水剂 PCE 处理过的蒙脱土的层间距变大，可能是因为大量的水分子进入蒙脱土层间，减水剂 PCE 的部分侧链与层间水分子形成氢键，水分子又通过氧原子与蒙脱土层间的—OH 形成氢键[3,15]，从而导致蒙脱土的层间距增加 0.14nm。

2.4　水泥和蒙脱土对减水剂的吸附量

减水剂 PCE 和 PCP 在水泥或蒙脱土上的吸附动力学曲线如图 7 所示。从图 7 可以看出，PCP 分别在水泥和蒙脱土上的吸附平衡时间均为 15min，PCE 分别在水泥和蒙脱土上的吸附平衡时间均为 30min，PCP 分别在水泥和蒙脱土上的吸附速率和吸附量都大于 PCE，说明减水剂 PCP 在水泥或蒙脱土表面的吸附能力都强于 PCE。这可能是因为减水剂 PCP 分子结构中的磷酸基所带负电荷多于 PCE 分子中的羧酸基团，磷酸基比羧酸基团更易与水泥或者蒙脱土表面的 Ca^{2+}形成静电吸引作用，使得磷酸基团与羧酸基团在水泥或者蒙脱土表面存在竞争吸附，且磷酸基比羧酸基团优先吸附在水泥或蒙脱土表面。

减水剂在水泥或蒙脱土上的吸附动力学曲线

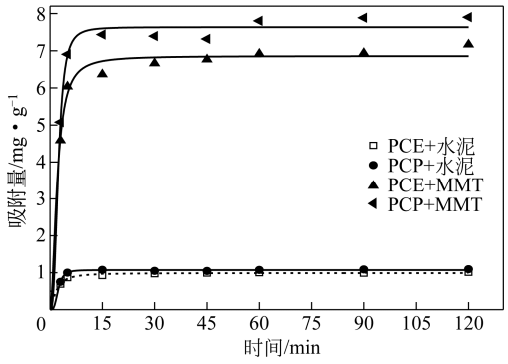


图 7　减水剂 PCE 和 PCP 在水泥或蒙脱土上的吸附动力学曲线
（减水剂初始浓度为 100mg/L）

用准二级吸附动力学方程拟合[16]，拟合方程如公式(2)所示。

$$\frac{t}{q_t}=\frac{1}{q_e}t+\frac{1}{k_2 q_e^{\ 2}} \tag{2}$$

式(2)中 q_t 为水泥或蒙脱土吸附减水剂 t 时间后的吸附量，mg/g；q_e 为减水剂的平衡吸附量，mg/g；k_2 为准二级吸附速率常数，g/(mg·min)。

从图 8 可以看出，水泥或蒙脱土对聚羧酸减水剂的吸附动力学过程用准二级吸附动力学方程拟合成线性关系，且相关性较好，说明水泥和蒙脱土对聚羧酸减水剂的吸附过程符合准二级吸附动力学方程；由式(2)计算出的吸附动力学参数如表 1 所示。

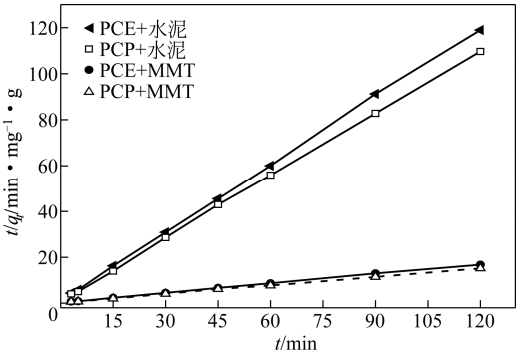


图 8　减水剂在水泥或蒙脱土上的准二级吸附动力学拟合曲线

表 1　水泥和蒙脱土吸附聚羧酸减水剂的准二级动力学拟合参数

原料	减水剂	准二级吸附动力学线性方程	q_e /mg·g^{-1}	k_2 /g·mg^{-1}·min^{-1}	R^2
水泥	PCE	y=0.9865x+1.2533	1.0137	0.7764	0.9998
水泥	PCP	y=0.9089x+1.0449	1.1002	0.7906	0.9997
蒙脱土	PCE	y=0.1390x+0.2788	7.1948	0.0693	0.9994
蒙脱土	PCP	y=0.1250x +0.2273	7.9987	0.0688	0.9992

从表 1 可知，减水剂 PCP 和 PCE 在水泥上的平衡吸附量分别为 1.1002mg/g 和 1.0137mg/g，减水剂 PCP 和 PCE 在蒙脱土上的平衡吸附量分别为 7.9987mg/g 和 7.1948mg/g。蒙脱土对聚羧酸减水剂的平衡吸附量约为水泥对减水剂吸附量的 7 倍，由于蒙脱土强烈吸附聚羧酸减水剂，使得用于分散水泥的减水剂大大减少，导致浆体黏度增大，水泥净浆流动度迅速降低。减水剂 PCP 可以在一定程度上抵抗蒙脱土的负面影响，主要原因一方面是减水剂 PCP 分子结构中的磷酸基团和水泥表面的 Ca^{2+}络合，可以延迟水泥水化，减少了水泥对浆体自由水的消耗；另一方面是磷酸基与聚羧酸减水剂中的羧

万方数据

基在蒙脱土表面存在竞争吸附，磷酸基比羧基优先吸附在蒙脱土表面，减少了蒙脱土对羧基的吸附，使得更多的羧基与水泥表面的 Ca^{2+}相互作用，从而提高了聚羧酸减水剂对水泥的分散性能。

3　结论

（1）FTIR 和 ^{1}H NMR 图谱分析结果表明，实验中所有单体自由基聚合基本反应完全，并且成功将磷酸酯基接枝于聚羧酸减水剂分子中。当磷酸酯功能单体的用量为丙烯酸和 HPEG 单体总质量的 2%时，减水剂 PCP 对水泥的分散效果最好，2h 内的水泥净浆流动度保持在 280mm 以上。当蒙脱土含量为 1%时，减水剂 PCP 的分散性能和保持性能良好，水泥净浆初始流动度为 285mm，2h 流动度仍保持为 275mm。

（2）与纯水处理蒙脱土的层间距相比，含磷酸酯基的减水剂 PCP 处理蒙脱土的层间距变化不大，表明减水剂 PCP 的侧链没有插进蒙脱土层间。不含磷酸酯基的减水剂 PCE 处理蒙脱土的层间距增大 0.14nm，说明减水剂 PCE 的部分侧链插进蒙脱土层间。

（3）水泥和蒙脱土对聚羧酸减水剂的吸附过程符合准二级吸附动力学方程，吸附平衡时间为 15～30min。磷酸酯基与羧基在蒙脱土表面存在竞争吸附，其有效减少了蒙脱土对羧基的吸附。

参考文献

[1] YAMADA K，TAKAHASHI T，HANEHARA S，et al. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer[J]. Cement & Concrete Research，2000，30（2）：197-207.

[2] 王林. 黏土矿物对聚羧酸减水剂性能的影响及机理研究[D]. 北京：中国矿业大学，2014.
WANG Lin. Effect of clay minerals on the performance of polycarboxylate superplasticizer and mechanism research[D]. Beijing：China University of Mining，2014.

[3] NG S，PLANK J. Interaction mechanisms between Na montmorillonite clay and MPEG-based polycarboxylate superplasticizers[J]. Cement & Concrete Research，2012，42（6）：847-854.

[4] BLOCKHAUS F，SEQUARIS J，NARRES H D，et al. Adsorption-desorption behavior of acrylic-maleic acid copolymer at clay minerals[J]. Journal of Colloid & Interface Science，1997，186（2）：234-247.

[5] 王子明，吴昊，徐莹，等. 黏土对聚羧酸减水剂应用性能的抑制机理[J]. 建筑材料学报，2014，17（2）：234-238.
WANG Ziming，WU Hao，XU Ying，et al. Inhibition mechanism of clays on applying performances of polycarboxylate superplasticizer[J]. Journal of Building Materials，2014，17（2）：234-238.

[6] AIT-AKBOUR R，BOUSTINGORRY P，LEROUX F，et al. Adsortion of polycarboxylate poly(ethylene glycol)（PCP）esters on montmorillonite(Mmt)： effect of exchangeable cations（Na^{+}，Mg^{2+}，and Ca^{2+}）and PCP molecular structure[J]. J. Colloid Interface Sci.，2015，437：227-234.

[7] TAN Hongbo，GU Benqing，MA Baoguo，et al. Mechanism of intercalation of polycarboxylate superplasticizer into montmorillonite[J]. Applied Clay Science，2016，129：40-46.

[8] LEI L，PLANK J. A concept for a polycarboxylate superplasticizer possessing enhanced clay tolerance[J]. Cement & Concrete Research，2012，42（10）：1299-1306.

[9] 王林龙. 抑制黏土对聚羧酸减水剂负效应的添加剂及其作用机理[D]. 重庆：重庆大学，2015.
WANG Linlong. Additive and mechanism with the suppression of clay negative effects on polycarboxylate superplasticizer[D]. Chongqing：Chongqing University，2015.

[10] 王方刚，郭飞，陆加越，等. 低品质砂对聚羧酸减水剂性能影响及改善措施研究[J]. 混凝土与水泥制品，2016（1）：18-22.
WANG Fanggang，GUO Fei，LU Jiayue，et al. Study on the effect of low quality sand on the performance of polycarboxylate superplasticizer and the improvement measures[J]. China Concrete and Cement Products，2016（1）：18-22.

[11] XU Haijun，SUN Shenmei，WEI Jiangxiong. et al. β-Cyclodextrin as pendant groups of a polycarboxylate superplasticizer for enhancing clay tolerance[J]. Ind. Eng. Chem. Res.，2015，54（37）：9081-9088.

[12] 王涛，范士敏，冉千平，等. 含磷酸酯基的聚羧酸减水剂的制备方法及应用：105418857A[P]. 2016-03-23.
WANG Tao，FAN Shimin，RAN Qianping，et al. Preparation and application of polycarboxylate superplasticizer containing phosphate：CN105418857A[P]. 2016-03-23.

[13] 于连林，蔡庆杰，范雷，等. 含有磷酸官能团的聚羧酸减水剂的研究[C]// 中国建材联合会混凝土外加剂分会第十三次会员代表大会，江门，2012：108-113.
YU Lianlin，CAI Qingjie，FAN Lei，et al. Study on polycarboxylate superplasticizer containing phosphoric acid functional groups [C]// China Building Materials Federation Concrete Admixture Branch of the Thirteenth Member of the General Assembly，Jiangmen，2012：108-113.

[14] 朱红姣，张光华，何志琴，等. 抗泥型聚羧酸减水剂的制备及性能[J]. 化工进展，2016，35（9）：2920-2925.
ZHU Hongjiao，ZHANG Guanghua，HE Zhiqin，et al. Preparation and properties of polycarboxylic superplasticizer with high tolerance to clay [J]. Chemical Industry and Engineering Progress，2016，35（9）：2920-2925.

[15] 谭洪波，李信，马保国，等. 蒙脱石与聚羧酸减水剂的插层反应机理[J]. 武汉理工大学学报，2015，37（11）：26-31.
TAN Hongbo，LI Xin，MA Baoguo，et al. The Intercalation reaction mechanism between montmorillonite and polycarboxylate[J]. Journal of Wuhan University of Technology，2015，37（11）：26-31.

[16] LI Xiaokang，ZHENG Dafeng，ZHENG Tao，et al. Enhancement clay tolerance of PCE by lignin-based polyoxyethylene ether in montmorillonite- contained paste[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry，2017，49：168-175.

万方数据