第 49 卷第 5 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 5
2021 年 5 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　May，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200669

聚膦酸减水剂的合成、表征及机理

钱珊珊[1,2]，姚　燕[1,3]，王子明[1]，崔素萍[1]，刘　晓[1]，郑春扬[2]

(1. 北京工业大学，材料与制造学部，北京 100124；2. 江苏奥莱特新材料股份有限公司，江苏省(奥莱特)混凝土高分子助剂工程技术研究中心，南京 211505；3. 中国建筑材料科学研究总院，绿色建筑材料国家重点实验室，北京 100124)

摘　要：以异丙烯膦酸(IPPA)和异戊烯醇聚氧乙烯-聚氧丙烯醚大单体(IPEPPG)为主要反应原料，在引发剂过硫酸铵(APS)和链转移剂次亚磷酸钠(SHP)作用下，进行自由基聚合反应，合成一种聚膦酸减水剂。对不同 *n*(IPPA):*n*(IPEPPG)的摩尔比、APS 用量、SHP 用量和不同 IPEPPG 的质均分子量等进行正交优化，获得制备最佳性能的工艺条件和原材料配比。并对该减水剂进行凝胶色谱，红外光谱和核磁氢谱测试获得合成产物的分子量及分子量分布等结构参数信息，同时比较了该减水剂与普通减水剂在表面张力、流体力学半径、蒙脱土表面的吸附量、水泥水化放热速率、水泥净浆流变性能及新拌混凝土应用性能方面的差异。结果表明：该减水剂具有良好的降黏、抗泥和缓凝效果。

关键词：聚膦酸减水剂；降黏；抗泥；缓凝；混凝土
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)05–0910–08
网络出版时间：2021–04–12



Synthesis and Mechanism of Polyphosphate Superplasticizer

QIAN Shanshan[1,2], *YAO Yan*[1,3], *WANG Ziming*[1], *CUI Suping*[1], *LIU Xiao*[1], *ZHENG Chunyang*[2]

(1. Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Jiangsu China Railway ARIT New Materials Co., Ltd, Jiangsu Province Engineering Research Center (ARIT) of concrete polymer additives, Nanjing 211505; 3. China Building Materials Academy, The state key laboratory of green building materials, Beijing 100124, China)

Abstract: Polyphosphate superplasticizer (PPS) was synthesized *via* free radical polymerization of isopropenyl-phosphonic acid (IPPA) and isopentenyl polyethylene-polypropylene glycol (IPEPPG) in the presence of ammonium persulphate (APS) as an intiator and sodium hypophosphite (SHP) as a chain transfer agent. The effects of *n*(IPPA):*n*(IPEPPG) molar ratio, APS amount, SHP amount and IPEPPG average molecular mass on the properties of polyphosphate superplasticizer were investigated to obtain the optimum parameters of technology and the appropriate proportion of raw materials. The molecular structure of polyphosphate superplasticizer was characterized by gel permeation chromatograph, Fourier transform infrared spectroscopy, and ^{1}H nuclear magnetic resonance, respectively. The surface tension, hydrodynamic radius, adsorption behavior on MMT, heat flow evolution over time during cement hydration, rheological behavior of cement pastes and application performance in concrete were determined. The results show that polyphosphate superplasticizer has viscosity-reducing effect, clay tolerance and retard cement hydration.

Keywords: polyphosphate superplasticizer; viscosity-reducing; clay tolerance; retard cement hydration; concrete

随着国家基础建设的快速发展，大量公路、铁路、桥梁等相关工程建设趋于轻量化，大跨度化，高层化，对高强混凝土需求和要求都越来越高[1]。聚羧酸减水剂因其掺量低、减水率高、绿色环保等特点，在实际工程中应用越来越广泛[2]。然而，大量的工程实例及研究表明，在高强混凝土应用过程中，黏度大，流速慢，是亟待解决的难题，造成这些问题的主要原因为：高强混凝土水灰比低，

收稿日期：2020–09–02。　修订日期：2020–10–12。
基金项目：国家自然科学基金项目(51578025)；北京市属高校高水平教师队伍建设支持计划青年拔尖人才培育计划项目(CIT&TCD201804008)；北京市教委科技计划面上项目(KM201510005003)。
第一作者：钱珊珊(1986—)，男，博士研究生，工程师。
通信作者：姚　燕(1957—)，女，教授级高工。

Received date: 2020–09–02.　**Revised date:** 2020–10–12.
First author: QIAN Shanshan(1986–), male, Doctoral candidate, Engineer.
E-mail: aritqss@163.com
Correspondent author: YAO Yan(1957–), female, Professor.
E-mail: yaoyan@cbmamail.com.cn

其拌合物黏度往往偏大，不利于高强混凝土的施工；对泥敏感，骨料中的泥会吸水膨胀和吸附聚羧酸减水剂，影响新拌混凝土分散和分散保持能力，使得本身黏度偏大的高强混凝土黏度更大，工作性大幅下降；水化快，高强混凝土采用高强度等级水泥、高胶凝材料用量和硅灰等，早期水泥水化速率快，加速对水的消耗，也导致混凝土损失加快而黏度增大，引发混凝土搅拌、运输、泵送等过程中出现一系列的施工问题。为了解决这些问题，常规方法是在聚羧酸减水剂复配时加入引气剂，保坍剂、缓凝剂及其他可以改善性能的助剂。这些方法虽然可以解决部分问题，但也会带来成本高、凝结时间延长及强度低等问题[3–6]，因此从减水剂分子结构出发，通过引入一些功能基团，开发出一款降黏型减水剂来解决因混凝土水灰比低、原材料含泥量高、水化快而导致的混凝土黏度大与施工难的问题，对建筑行业的发展具有重要的现实意义。

近年来，国内外学者进行了大量的研究来克服这些问题。研究发现含磷酸基的聚合物能够有效降低高强混凝土黏度。如 Plank 等[7]将合成的新型聚膦酸酯减水剂与传统的聚羧酸减水剂相比，聚膦酸酯减水剂表现出优越的分散性能，能够大大提高低水灰比(<0.30)混凝土的流速，有效降低混凝土塑性黏度。Ran 等[8]发现合成的双端双膦酸氨基 EO/PO 嵌段聚合物中磷酸基的吸附能力强于羧基，有利于体系初始分散和降黏。Mosquet 等[9]发现单端双膦聚氧乙烯在水胶体悬浮液中能够强烈吸附在碳酸钙颗粒上，使水胶体悬浮液体系黏度急剧降低，同时也证实了单磷酸基团的吸附能力强于羧酸基和磺酸基。Tramaux 等[10]也研究证实，含有磷酸基的减水剂能够有效降低混凝土黏度。

研究发现含磷酸基的聚合物能够有效降低泥土对减水剂的吸附。Ran 等[8]发现：单端双膦酸氨基 EO/PO 嵌段聚合物不仅具有良好的减水性能，而且具有良好的抗泥性能。张光华等[11]发现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，且磷酸酯基与羧基在蒙脱土表面存在竞争吸附，有效减少了蒙脱土对羧基的吸附。Qian 等[12]通过 Arbuzov 反应合成了一种含有磷酸酯基的聚羧酸减水剂，能够抑制黏土膨胀从而减少对聚羧酸减水剂和拌合水的吸附。从以上研究结果可以发现，磷酸基的聚合物能够降低泥土对减水剂和水的吸附，有利于水泥颗粒分散和稳定，提高流动性，从而在一定程度上达到降低混凝土黏度的目的。

此外，还有研究发现含磷酸基的聚合物能够有效延缓水泥水化。Wang 等[13]通过吸附等温线和电导率测定发现，带有 2 个负电荷的磷酸基团能与更多的 Ca^{2+}离子配位，其络合吸附能力大大强于羧基。凝结时间分析和等温量热分析表明，以磷酸盐为吸附基团的减水剂具有明显的缓凝作用，能延缓水化过程，降低水化热。Qi[14]等研究发现聚合物主链中膦酸基团具有强烈阻滞作用，合成的含磷小分子超塑剂表现出长时间(6 h)的流动保持能力。通过改变膦酸酯基和聚醚链的比例发现，含磷酸根聚合物的聚醚侧链越短，含磷酸根数量越多，其保坍能力和缓凝能力越强。Ma 等[15]研究也发现带磷酸根的聚合物具有良好的流动性保持能力和缓凝作用。以上研究有效解决因水泥水化速率快，加速对水的消耗，导致混凝土黏度的增大问题，也为聚膦酸减水剂的分子结构设计的合理性，合成方法的可行性和作用机理研究提供理论支撑。

以异丙烯膦酸(IPPA)和异戊烯醇聚氧乙烯-聚氧丙烯醚大单体(IPEPPG)为聚合单体，合成一种聚膦酸减水剂，提高分散与吸附，降低泥土吸附，延缓水泥水化，解决混凝土塑性黏度大问题。一方面，利用膦酸基强吸附能力，有效降低体系塑性黏度；另一方面，利用膦酸基减水剂快速分散，占据泥土表面的吸附活性点抑制黏土膨胀，减少对减水剂和拌合水的吸附，提高分散性能和降低混凝土黏度；最后，利用磷酸基的缓凝作用，延缓水泥水化过程，解决因坍落损失大导致的混凝土黏度大问题。

1　实验

1.1　原材料

异戊烯醇聚氧乙烯-聚氧丙烯醚大单体(60%，IPEPPG，EO/PO 比=4∶1)质均分子量(M_w)为 800 g/mol，1 500 g/mol 和 2 900 g/mol，甲基烯丙基聚氧乙烯醚(60%，IPEG)，重均分子量 2 400 g/mol，工业级；异丙烯膦酸(IPPA)依据参考文献[16]制备，丙烯酸(AA)，工业级；次亚磷酸钠(SHP)，工业级；过硫酸铵(APS)，分析纯；氢氧化钠(32%，NaOH)，工业级。

基准水泥 P•I 42.5，化学与矿物成分见表 1；砂，细度模数 2.5；连续级配碎石，粒径 5~20 mm；蒙脱土(MMT)，工业级，河北石茂建材有限公司，化学成分和矿物成分如表 2 所示；自来水。

表 1 基准水泥化学与矿物成分

Table 1 Chemical and mineral compositions of reference cement *w*/%

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	N_2Oeq	f-CaO	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
22.91	4.29	2.89	66.23	1.93	0.34	0.71	0.63	58.68	21.48	6.49	8.79

w is mass fraction.

表 2 蒙脱土化学与矿物成分

Table 2 Chemical compositions of clay *w*/%

Clay	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	SO_3	Loss
MMT	77.09	10.76	2.83	0.95	4.27	0.27	1.55	0	0	15.69

所用自密实混凝土配合比如表 3 所示。

表 3 自密实混凝土配合比

Table 3 Mix proportion of SCC kg/m^3

Cement	Sand	Coarse aggregate	PCE	Water
520	826	894	5.2	165

1.2 聚膦酸减水剂的制备

按表 4 设计实验方案，采用水溶液自由基聚合法，将 IPPA、IPEPPG(不同质均分子量)、引发剂 APS 及链转移剂 SHP 按照不同单体比例共聚得到无规共聚物。将 IPEPPG、APS 和一定量水倒入 500 mL 四口烧瓶中，搅拌 20 min，升温至 65 ℃后，分别滴加 IPPA 溶液和 SHP 溶液，滴加时间为 3.5 h，然后保温 1.5 h 后用 32% NaOH 溶液调节 pH 值为 6~7，即得聚膦酸减水剂，反应方程式如图 1 所示。

表 4 $L_9(3^4)$水平因素表

Table 4 Table of level and factors of $L_9(3^4)$

Level	Factor			
	n(IPPA):*n*(IPEPPG)	*x*(APS)/%	*x*(SHP)/%	M_w (IPEPPG)/(g·mol^{-1})
1	3.5:1	3	8	800
2	4.0:1	4	10	1 500
3	4.5:1	5	12	2 900

x is molar fraction.

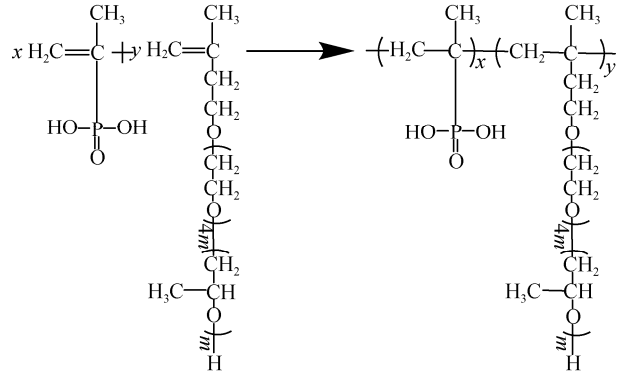


图 1 聚膦酸减水剂反应方程式

Fig. 1 Reaction equation of PPS

1.3 聚羧酸减水剂的制备

采用水溶液自由基聚合法，将 AA、IPEG(质均分子量 2 400 g/mol)、引发剂 APS 及链转移剂 MPC 按照聚膦酸减水剂合成的最优工艺参数共聚得到无规共聚物。将 IPEG、APS 和一定量水倒入 500 mL 四口烧瓶中，搅拌 20 min，升温至 65 ℃后，分别滴加 AA 溶液和 MPC 溶液，滴加时间为 3.5 h，然后保温 1.5 h 后用 32% NaOH 溶液调节 pH 值为 6~7，即得聚羧酸减水剂。

1.4 结构表征与性能测试

模拟水泥孔隙溶液的 pH 值为 12.8，由 1.720 g $CaSO_4·2H_2O$、6.959 g Na_2SO_4、4.757 g K_2SO_4 和 7.120 g KOH 溶于 1 L 去离子水中组成[17]。

将样品烘干至质量恒定，与 KBr 粉末混合压片，置于德国 Bruker 公司的 VERTEX70 型 Fourier 红外光谱仪中记录红外光谱。将样品烘干至质量恒定，溶于重水中待完全溶解后，倒入核磁管中，置于德国 Bruker 公司的 ARX-400 型核磁共振波谱仪中记录 ^{1}HNMR 谱。用美国 Waters 公司的 Waters1515 型凝胶渗透色谱仪测定合成样品的分子量及其分布。流动相为 0.1 mol/L $NaNO_3$ 溶液，流速为 1.0 mL/min，固定相为凝胶状多孔性填充剂。

表面张力试验按照 GB/T8077–2000 进行，采用德国 Dataphysics 公司的 OCA40 Micro 型表面接触角测试仪测定聚羧酸减水剂溶液的表面张力。

采用马尔文纳米粒度仪(Malvern Nano2S90)通过减水剂分子在悬浮液中发生 Brown 运动原理测试聚膦酸减水剂在模拟孔隙溶液中的流体力学半径 R_h。

德国 Elementar 公司的 TOC-II 全有机碳测定仪测定出减水剂原溶液与吸附平衡后溶液的浓度，再根据浓度差计算出蒙脱土对其的吸附量。

采用德国 Toni Technik 公司生产的 Toni CAL7399 水泥水化热测定仪。称量 2 g 基准水泥样品于安瓿瓶中，按水灰比=0.5 加入减水剂(折固 0.05%)搅拌均匀，用铝箔密封盖密封后置于仪器的盛样器中，随后开始测量。通过电脑软件每 60 s 自动记录并输出测量矿物的水化放热数据，得到水化放热曲线。

采用 Brookfield LVDV-S 旋转流变仪测定水泥净浆流变性能，水灰比为 0.29。按 GB/T 8077–2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》中规定的方法测定水泥净浆流动度，水灰比为 0.29，以减水剂掺量(折固 0.08%)检测的水泥净浆流动度。混凝土试验参照 GB/T 8076–2008《混凝土外加剂》、GB/T 50080–2002《普通混凝土拌合物性能试验方法标

准》、GB/T 50081–2002《普通混凝土力学性能试验方法标准》、JGJ 55–2011 《普通混凝土配合比设计规程》规定进行。

2　结果与讨论

2.1　聚膦酸减水剂的工艺优化及结构表征

为了研究反应体系主要因素对聚膦酸减水剂性能的影响，采用正交设计方法，获得最佳合成工艺：固定初始反应温度为 65 ℃，IPPA 溶液和 SHP 溶液分别滴加时间 3.5 h，保温反应时间为 1.5 h。选取 4 个因素：*n*(IPPA):*n*(IPEPPG)、APS 用量、SHP 用量和 IPEPPG 分子量，其中 APS 用量为 IPEPPG 的摩尔分数，SHP 用量为 IPEPPG 的摩尔分数。在每个因素上选取 3 个水平，采用 $L_9(3^4)$正交实验设计(见表 4)，以水泥净浆初始和 0.5 h 流动度为考察标准，实验结果见表 5。通过正交实验探索，确定基本合成工艺。

表 5　主要因素对聚膦酸减水剂合成的正交实验设计方案和结果

Table 5　Orthogonal optimization design scheme and results for PPS synthesis process considering the key factors

Sample	*n*(IPPA):*n*(IPEPPG)	*x* (APS)/%	*x* (SHP)/%	M_w (IPEPPG)/(g·mol^{-1})	Fluidity/mm	
					Initial	0.5 h
1	3.5:1	3	8	800	185	165
2	3.5:1	4	10	1500	220	193
3	3.5:1	5	12	2900	215	190
4	4:1	3	10	2900	215	185
5	4:1	4	12	800	206	190
6	4:1	5	8	1500	220	208
7	4.5:1	3	12	1500	208	185
8	4.5:1	4	8	2900	220	195
9	4.5:1	5	10	800	210	180

Factor	Initial	0.5 h	Initial	0.5 h	Initial	0.5 h	Initial	0.5 h
*K*1	207	183	203	178	208	189	200	178
*K*2	214	194	215	193	215	186	216	195
*K*3	213	187	215	193	210	188	217	190
R	7	11	2	15	7	3	17	17

从表 5 可以看出，当单体 IPPA 与 IPEPPG 摩尔比为 4:1，APS 用量为 IPEPPG 摩尔分数的 5%，SHP 用量为 IPEPPG 摩尔分数的 8%，IPEPPG 的质均分子量为 1 500 g/mol 时，合成的聚膦酸减水剂具有良好的初始和保坍性能。

2.2　聚膦酸减水剂的凝胶渗透色谱

按照合成最优性能的 PPS 配比及工艺合成普通聚羧酸减水剂(其中聚醚由 IPEPPG 换为 IPEG，链转移剂由 SHP 换为 MPC)，为了便于对比，合成的普通聚羧酸减水剂(PCS)与聚膦酸减水剂(PPS)有相同的酸醚比和主链长度，分子量及其分子量分布系数如图 2 所示。

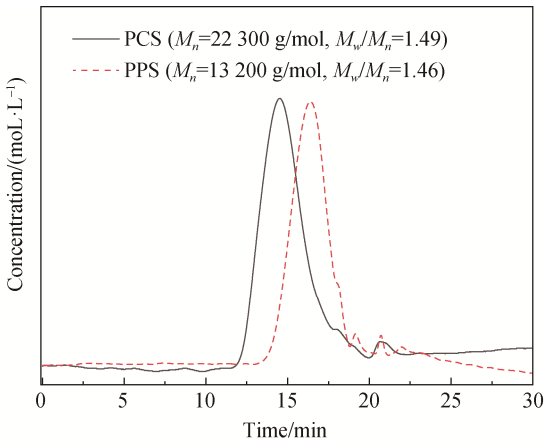


图 2　聚膦酸减水剂的 GPC 谱

Fig. 2　GPC spectrum of PPS

从图 2 中 GPC 流出曲线上几乎观察不到聚醚峰，说明转化率高，体系内残余反应物或低分子量产物较少。

2.3　聚膦酸减水剂的红外光谱分析

图 3 为 PPS 的 IR 光谱。依据参考文献[8]、[15]、[18]和图 3 可知，所合成 PPS 在 1 037 cm^{-1} 处为 P—O 伸缩振动峰，2 300 cm^{-1} 处为 P—OH 的伸缩振动峰，1 252 cm^{-1} 处为 P=O 的伸缩振动峰，1 093 cm^{-1} 处为大分子聚醚侧链聚氧化乙烯长链上的 C—O—C 醚键的吸收峰，其伸缩振动峰出现在 2 866 cm^{-1} 处，1 370 cm^{-1} 处为结构中主链和侧链上甲基中的 C—H 振动峰。通过红外光谱的分析可以看出，所合成的 PPS 包含磷酸根、甲基、醚基等功能基团，证明了合成产物具有预期设计的分子结构。

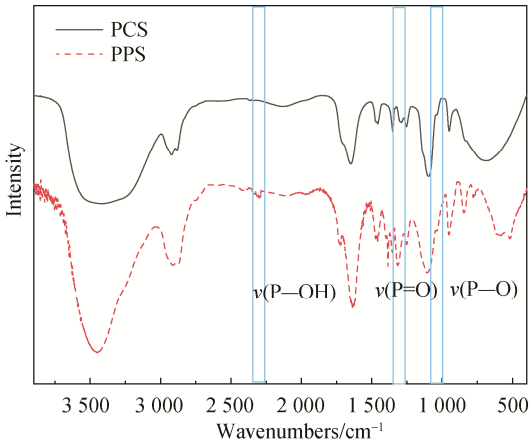


图 3　聚膦酸减水剂的红外谱

Fig. 3　IR spectra of PPS

2.4　聚膦酸减水剂的核磁氢谱

图 4 为 PPS 的核磁共振波谱。依据参考文献[8]、[18]和图 4 可知，所合成 PPS 化学位移峰值在 1.2 左右的是主链上甲基所带的氢，化学位移峰值在 1.5 至 2.0 之间的为主链上亚甲基的氢，化学位移峰值在 2.0 至 2.5 之间的为主链上次亚甲基的氢，该峰值也证明各类单体已经合成进入聚羧酸减水剂大分子结构中。处于 3.6 附近的最高峰为聚氧化乙烯长侧链中亚甲基的氢，因此其结构中包含了大量的亚甲基。连着磷酸酯上的甲基的氢峰值在 3.6 左右，并且部分与聚氧化乙烯中亚甲基上的氢发生了重叠。通过上述分析，证明了合成产物的分子结构同预期设计相符，也与上述红外谱图分析的结果相一致。

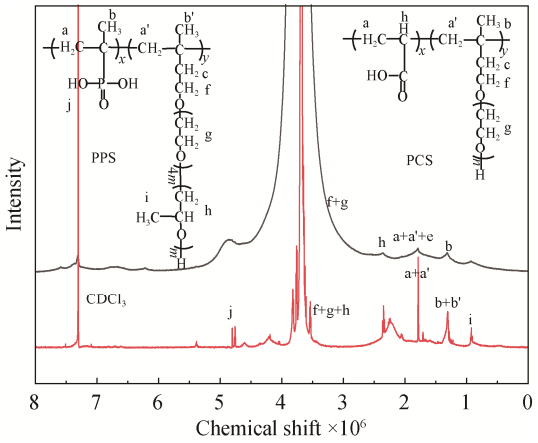


图 4　聚膦酸减水剂的核磁氢谱

Fig. 4　^{1}H Nuclear magnetic resonance spectroscopy of PPS

GPC、IR 和 ^{1}H NMR 的测试结果表明，PPS 成功合成且分子结构符合预期设计。

2.5　聚膦酸减水剂的表面张力

在模拟水泥孔隙溶液中不同浓度 PPS 的表面张力，结果如图 5 所示。从图 5 可以看出，在不加任何外加剂的条件下，水泥孔隙溶液中的表面张力为 71.07 mN/m，随着减水剂浓度增加，表面张力呈下降趋势。当 PPS 加入的浓度为 10%的时候，溶液的表面张力为 38.68 mN/m，降趋势更为明显，这是由于 PPS 分子结构中的侧链含有一定比例的憎水基团 PO，改善了减水剂的亲水亲油性平衡值(HLB)。表面张力降低，易降低气-液界面表面能，减水剂吸附到气-液界面上，形成比较牢固的液膜，加之分子结构中磷酸基的强吸附作用，使液膜带上负电，形成稳定、致密的气泡。带负电的空气泡间以及气泡与水泥颗粒间隙具有静电斥力而分散，使 PPS 具备优异的分散和分散保持性能[19]。

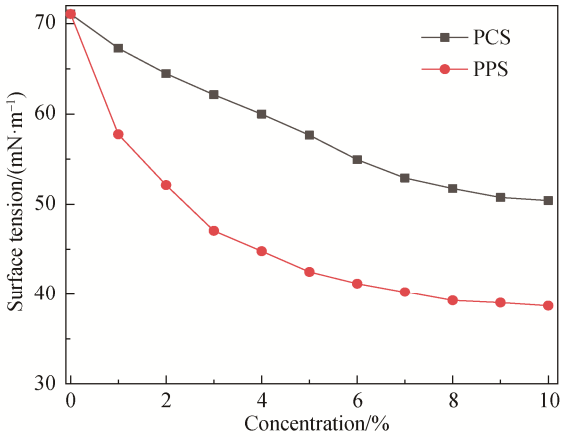


图 5　不同浓度聚膦酸减水剂溶液的表面张力

Fig. 5　Surface tension of PPS at different concentration

2.6　聚膦酸减水剂的流体力学半径

不同分子结构的减水剂，在水泥孔隙溶液中的离子的作用大小不同，影响其在水泥孔隙溶液中的微观形态，从而在水泥环境中会表现出不同的应用性能。为了研究合成的 PPS 分子结构与流体力学半径之间的关系，测试了其在水泥孔隙溶液中的流体力学半径。

由图 6 可以看出，PPS 表现出更低的流体力学半径，主要原因为：1)PPS 的侧链 IPEPPG 的分子量 1 500 g/mol 低于 PCS 侧链 IPEG 分子量 2 400 g/mol，空间位阻小，表现出低的流体力学半径；2)分子结构中磷酸根与水泥孔隙溶液中的 Ca^{2+} 等阳离子发生络合，形成螯合物，导致孔隙溶液中阳离子强度降低，从而减小了相邻单体之间的排斥力，表现出较低的流体力学半径，与 Villetti 等[20]和 Schartl 等[21]描述相一致。PPS 在水泥孔隙溶液中有着更小的流体力学半径和更高的自由度，能够快速分散和吸附在水泥颗粒表面。

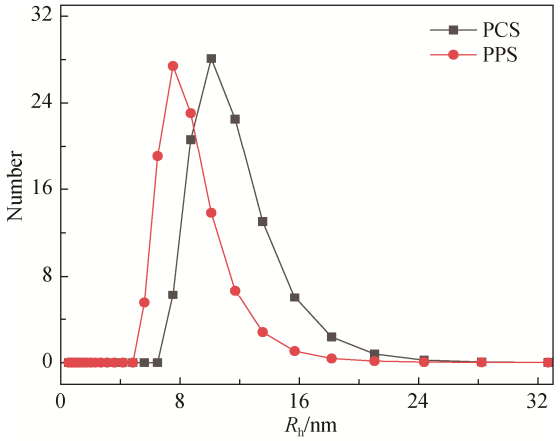


图 6　膦酸减水剂溶液的流体力学半径

Fig. 6　Hydrodynamic radius of PPS

2.7　聚膦酸减水剂在蒙脱土表面的吸附量

图 7 为聚膦酸减水剂在水泥和蒙脱土表面的吸附曲线。由图 7 可以看出，在浓度相同时，吸附量大小依次为 PCS-MMT、PPS-MMT、PPS-cement、PCS-cement，蒙脱土对 PCS 的吸附量大约是水泥中吸附量的 4.5 倍，蒙脱土对 PPS 的吸附量大约仅为水泥吸附量的 2.6 倍。主要原因是：1) 同是梳形结构，PPS-cement 的吸附量大于 PCS-cement，是因为 PPS 侧链长度小于 PCS，空间位阻小，弯曲较为容易。再者，磷酸基的吸附能力强于羧基，而且磷酸基团带有 2 个负电荷，与水泥表面发生吸附的概率更高；2) PCS-MMT 的吸附量大于 PPS-MMT，是因为 PPS 的流体力学半径小与 PCS，自由度更高，且 PPS 分子结构中含有大量的磷酸基，使其能够优先吸附到蒙脱土表面，占据吸附活性点，抑制蒙脱土与水分子的接触膨胀得到层间距增大或者细化成比表面积更大的微粒，减小蒙脱土对减水剂和拌合水的吸附。

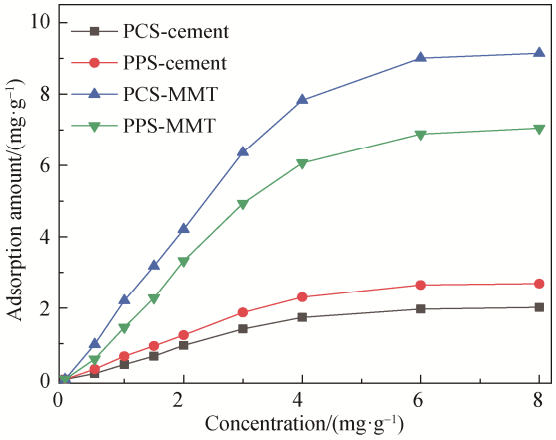


图 7　聚膦酸减水剂在水泥和蒙脱土表面的吸附

Fig. 7　Adsorption of PPS on cement and MMT

2.8　聚膦酸减水剂对水泥水化放热速率的影响

图 8 中显示 PPS 在 300s 处的最大放热速率大于 PCS，且 PCS 与 PPS 均高于空白样。原因为：1) PPS 分子结构中含有大量膦酸基，易与溶液中的 Ca^{2+} 离子螯合，通过络合作用降低溶液中 Ca^{2+} 离子浓度，抑制 $Ca(OH)_2$ 的结晶，减少 C–S–H 凝胶的形成，从而延缓 C_3S 的水化；2) 聚醚长侧链、羟基能够与水形成氢键，产生水化膜，大大增加了水化层的厚度，从而最终使 C_3S 的水化诱导期延长，具有缓凝作用，提高分散保持性能；3) PPS 在第 1 阶段促进水泥水化，有利于钙矾石成核，使得钙矾石包裹在水泥颗粒表面，延缓第 2、第 3 阶段水化，减少自由水量的消耗，与 Dalas 等[22]研究结果相一致。PPS 能够延缓水泥水化，减少对自由水的消耗，表现出良好的分散和分散保持性能，从而有效降低水泥净浆黏度。

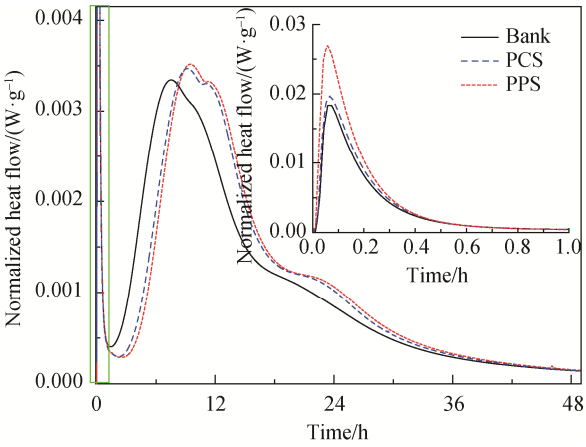


图 8　聚膦酸减水剂对水泥水化放热速率的影响

Fig. 8　Heat flow evolution over time during cement hydration in presence of PPS

2.9　聚膦酸减水剂对水泥净浆塑性黏度的影响

图 9 为 PPS 对纯水泥和含蒙脱土(蒙脱土替代水泥用量的 3%)的水泥净浆塑性黏度的影响。

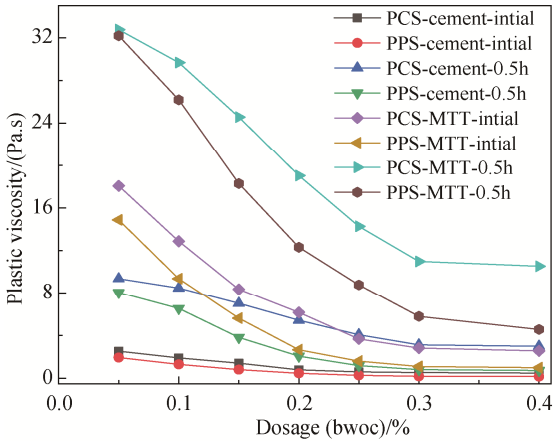


图 9　不同浓度聚膦酸减水剂对水泥净浆塑性黏度的影响

Fig. 9　Influence of different concentration of PPS on plastic viscosity of cement paste

由图 9 可以看出，随着掺量增加聚膦酸减水剂能够有效降低水泥净浆和蒙脱土的塑性黏度，初始和 0.5 h 的塑性黏度都呈现先下降后平缓的趋势，但 PPS 下降趋势更加明显。主要原因为：1) 分子结构中的磷酸基的吸附能力强于羧酸。磷酸基带有 2 个负电荷，能够快速吸附在水泥颗粒表面形成了一层致密而薄的吸附层，当水泥颗粒相互靠近时，致密而薄的吸附层具有更强的抵抗力，减少絮凝结构的形成，使未被絮凝结构包裹的部分自由水参与流动，有效降低水泥净浆塑性黏度；2) 聚膦酸减水剂中聚

醚侧链 IPEPPG 结构中带有憎水基团，能够有效减少侧链的醚键与自由水形成氢键，相比较侧链形成氢键的数量减少，结合的自由水也相对减少，未被结合的自由水也能增加水泥净浆流动性能，降低塑性黏度；3) 聚膦酸减水剂中聚醚侧链 IPEPPG 重均分子量为 1 500 g/mol，聚羧酸型减水剂侧链 IPEG 重均分子量为 2 400 g/mol，侧链 IPEPPG 的醚键数量少于侧链 IPEG，故与自由水形成氢键的数量相对也减少，相当于增加了自由水，降低塑性黏度；4) 分子结构中的膦酸基能够有效延缓水泥水化，减少对自由水的消耗，表现出长时间的流动保持能力。

2.10 混凝土性能测试

表 6 为掺蒙脱土时的混凝土性能对比试验，蒙脱土的用量为水泥用量的 3%。

表 6 聚膦酸减水剂对掺 3%蒙脱土的混凝土性能影响

Table 6 PPS influent on properties of concrete mixed 3% MMT

Superplasticizer	*V* funnel/s		T_{50}/s		Slump flow/mm	
	Initial	0.5 h	Initial	0.5 h	Initial	1 h
PPS	6.5	9.2	3.5	5.8	630	610
PCS	9	12	8.5	11	610	585
PPS	10	13	7.5	10	595	525
PCS	19				495	

从表 6 可以看出，在 3% MMT 的情况下，PPS 也显示良好的流动性能。归因于其分子结构：1) 侧链上引入部分甲基，降低了 HLB 值，减少对自由水的束缚，促进分散，同时降低了体系塑性黏度。2) PPS 流体力学半径小，有着更高的自由度，能够在混凝土中快速分散，降低黏度，提高流动性；3) PPS 分子中磷酸基带有 2 个负电荷，其吸附能力较—COO^-也更强，优先吸附到泥土表面，且磷酸基空间位阻大，占据黏土表面的其他吸附活性点，能够降低减水剂分子与黏土表面发生吸附的概率。

3 结论

1) 红合成产物具有预期设计的分子结构。GPC 结果表明，合成产物的分子量分布窄，反应物转化率高，生成的产物具有理想的分子结构。

2) 聚膦酸减水剂能够解决混凝土因水胶比低、材料含泥和水泥早强水化快导致的坍落损失快，黏度大问题。

3) 聚膦酸型减水剂具有良好的降黏、抗泥和缓凝效果，其作用机理为：PPS 分子结构中引入了憎水基团来降低 HLB 值，会减少结合水的产生，可以释放出一定量的自由水；PPS 流体半径小，有着更高的自由度，能够在混凝土中快速分散和吸附，表现出较低的黏度和较高的流动性；PPS 分子结构中的磷酸基吸附能力强于—COO^-，优先吸附到泥土表面，且磷酸基空间位阻大，占据黏土表面的其他吸附活性点，能够降低减水剂分子与黏土表面发生吸附的概率。

参考文献:

[1] 朱卫东. 混凝土超高强化制备及机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
ZHU Weidong. Research on preparation and mechanisms of super high strength concrete(in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2010.

[2] 苏亚林. 功能性聚羧酸减水剂的合成与性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学，2019.
SU Yalin. Synthesis and performances study of functional polycarboxylate superplasticizer(in Chinese, dissertation). Hefei: Heifei University of Technology, 2019.

[3] 程勋. 混凝土原材料对聚羧酸减水剂应用性能的影响[D]. 北京: 北京工业大学, 2010.
CHENG Xun. Effect of raw material on application performances of superplasticizer(in Chinese, dissertation). Beijing: Beijing University of Technology, 2010.

[4] 黄建. 混凝土原材料对聚羧酸系减水剂应用性能的影响[D]. 重庆: 重庆大学, 2013.
HUANG Jian. The impact of raw materials of concrete on application performance of superplasticizer(in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University, 2013.

[5] 王智, 胡倩文, 王应, 等. 蒙脱石对聚羧酸减水剂的层间吸附特性[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(8): 1100–1104.
WANG Zhi, HU Qianwen, WANG Ying, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(8): 1100–1104.

[6] CHEN Yonggui, YE Weimin, ZHAN Kening. Strength of copolymer grouting material based on orthogonal experiment[J]. J Cent South Univ T, 2009, 16(1): 143–148.

[7] STECHER J, PLANK J. Novel concrete superplasticizers based on phosphate esters[J]. Cem Concr Res, 2019, 119: 36–43.

[8] RAN Q P, MA J F, WANG T, et al. Synthesis, characterization and dispersion properties of a series of bi (phosphonic acid) amino-terminated polymers[J]. Colloid Polym Sci, 2016, 294: 189–198.

[9] MOSQUET M, CHEVALIER Y, BRUNEL S, et al. Polyoxyethylene di-phosphonates as efficient dispersing polymers for aqueous suspensions[J]. J Appl Polym Sci, 1997, 65(12): 2545–2555.

[10] TRAMAUX A, AZEMA N, DAVID G, et al. Synthesis of phosphonated comb-like copolymers and evaluation of their dispersion efficiency on $CaCO_3$ suspensions. Part I: Effect of an increasing phosphonic acid content[J]. Pow Tech, 2018, 333: 19–29.

[11] 张光华, 危静, 崔鸿跃. 磷酸酯功能单体对聚羧酸减水剂抗泥性能的影响[J]. 化工进展, 2018, 37(6): 339–344.
ZHANG Guanghua, WEI Jing, CUI Hongyue. Chem Ind Eng (in Chinese), 2018, 37(6): 339–344.

[12] QIAN S S, YAO Y, CUI S P, et.al. Research on synthesis and

performances of phosphate-based polycarboxylate superplasticizer[J]. ACI, ACI Special Pub, 2018, 329: 103–115.

[13] WANG B, QI S, FAN S, et al. Synthesis and properties of a novel structure of phosphated superplasticizer[J]. J Disper Sci Technol, 2020, 41(5): 742–750.

[14] QI S, WANG T, FAN S et al. Dispersion, adsorption and retardation effects of phosphonated small molecule superplasticisers in cement hydration[J]. Adv Cem Res, 2018, 31(9): 399–410.

[15] MA J, WANG T, QI S, et al. Effects of structure on the properties of low-molecular-weight superplasticizer using phosphonate as the adsorption group[J]. Colloid Polym Sci, 2018, 296: 503–514.

[16] 赵彦生, 李万捷, 温亚龙, 等. 异丙烯膦酸的合成及表征[J]. 太原工业大学学报, 1996, 27(2): 11–14.
ZHAO Yansheng, LI Wanjie, WEN Yalong, et al. J Taiyuan Univ Technol(in Chinese), 1996, 27(2): 11–14.

[17] ILG M, PLANK J. Synthesis and properties of a polycarboxylate superplasticizer with a jellyfish-like structure comprising hyperbranched polyglycerols[J]. Ind Eng Chem Res, 2019, 58(29): 12913–12926.

[18] STECHER J, PLANK J. Adsorbed layer thickness of polycarboxylate and polyphosphate superplasticizers on polystyrene nanoparticles measured via dynamic light scattering[J]. J Colloid Interface Sci, 2020, 562(7): 204–212.

[19] NORVELL J K., STEWART J G, MARIA C. et al. Influence of clays and clay-sized particles on concrete performance[J]. J Mate Civ Eng, 2007, 19(12): 1053–1059.

[20] VILLETTI M A, BORSALI R, CRESPO J S, et al. Static and dynamic light scattering of polyelectrolyte/surfactant solutions: the Na-Hyaluronate/(C_{10}TAB) system[J]. Macromol Chem Phys, 2004, 205(7): 907–917.

[21] SCHARTL W. Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions[M]. Berlin: Springer, 2007.

[22] DALAS F, POURCHET S, RINALD D, et al. Modification of the rate of formation and surface area of ettringite by polycarboxylate ether superplasticizers during early C_3A–$CaSO_4$ hydration[J]. Cem Concr Res, 2015, 69: 105–113.