

Wpływ grup estrowych w łańcuchu bocznym superplastyfikatorów polikarboksylianowych na płynność zaczynu cementowego z montmorillonitem

Effect of ester group in side chain of polycarboxylate superplasticizer on fluidity of cement-montmorillonite paste

1. Wprowadzenie

Superplastyfikatory polikarboksylowe (PC) są dobrze znane jako jeden z niezbędnych składników betonu wysokowartościowego. Ze względu na dużą efektywność dyspersji i długie jej utrzymywanie, domieszki PC znalazły szerokie zastosowanie w betonach BWW o wysokiej płynności (1-2). Jednakże, coraz więcej użytkowników i badaczy twierdzi, że domieszki PC ulegają wpływowi minerałów ilastych wprowadzanych z kruszywem. Minerale ilaste (3-5), zanieczyszczające kruszywo, mogą silnie zmniejszać stopień dyspersji mieszanek modyfikowanych domieszkami PC i prowadzić do szybkiej utraty płynności zaczynu oraz mieszanki betonowej (6-7). Ogólnie przyjęło się, że montmorillonit (MMT) jest bardziej szkodliwy niż inne minerały ilaste na przykład kaolinit, a także muskowit (8-10). Wynika to z warstwowej struktury montmorillonitu, w której warstwa gipsytowa jest otoczona dwoma warstwami krzemotlenowymi, tworzącymi te warstwy. W obecności wody odległość pomiędzy pakietami zwiększa się i PC może łatwo ulegać absorpcji pomiędzy warstwami, tracąc zdolności dyspersyjne (11). Lei i Plank (12, 13) potwierdzili, że superplastyfikatory polikarboksylowe mogą wbudowywać się pomiędzy warstwy MMT, co znacznie zwiększa ich absorpcję. Stąd, mniej PC jest adsorbowane na ziarnach cementu. Prawdopodobnie jest to główna przyczyna szybkiej utraty płynności układu cement-MMT (12-13).

Badania strukturalne pokazały, że PC składa się z głównego anionowego łańcucha polimerowego z łańcuchami bocznymi z poli(tlenku etylenu) (PEO) (14). Łańcuchy główne są adsorbowane na powierzchni cząstek, a łańcuchy boczne - PEO pozostają w roztworze, wywołując efekt steryczny (15-17). Adsorpcja jest pierwszym krokiem dyspergującym działaniem PC na ziarna cementu (18-20). Stwierdzono, że PC wykazujące dużą zdolność do adsorpcji prowadzą do szybszej utraty płynności zaczynu cementowego zawierającego minerały ilaste, co spowodowane jest szybszą konsumpcją superplastyfikatora (21-22). Można wnioskować, że w celu uniknięcia szybkiej absorpcji przez MMT oraz poprawa tolerancji na minerały ilaste możliwe jest stosowanie superplastyfikatorów polikarboksyliowych cechujących się małą szybkością

1. Introduction

Polycarboxylate superplasticizer (PC) is well known as one of the indispensable materials of high performance concrete. Because of excellent dispersing ability and dispersing retention ability, PC has been widely employed in high fluidity concrete (1, 2). However, more and more scientists and technologists claim that PC admixtures are so sensitive to clays in aggregates that consistency of concrete incorporating PC cannot be controlled very well. Clay minerals (3-5), impurities in aggregate, can drastically decrease the dispersing ability of PC and lead to a quick fluidity loss in fresh concrete (6, 7). Generally, montmorillonite (MMT) was accepted to be more harmful than any other clay minerals such as kaolinite, muscovite and so on (8-10). The reason is that MMT is a multi-layer structure of silicon, aluminum and oxygen; when it encounters water, the water enters the interlayer space and increases the interlayer spacing. PC can be easily inserted between the layers and lose its high efficiency of dispersing ability (11). It has been proved that the intercalation of PC into MMT is the main reason for the high degree of absorption. Because of the intercalation, there are barely PC molecules in solution to adsorb onto the surface of cement particle, which may be the main reason for the fast fluidity loss of cement-MMT system (12, 13).

It has been reported that PC is an anionic polymer backbone with side chains of polyethylene oxide (PEO) (14). The main chain adsorbs onto the surface of particles, and the PEO side chains stretch into the solution and provide a steric hindrance effect for the particles suspended in water (15-17). Adsorbing onto the surface of cement particle is accepted as the first step of reaction between PC and cement particles (18-20), and superficial adsorption amount is closely related to its dispersing ability and dispersing retention ability. Because the strong adsorbing ability leads to the fast consumption of PC (21-22), it is possible to use PC with less adsorption ability to avoid the fast adsorption caused by MMT to improve the clay tolerance. It is critical that PC should be adsorbed slowly to cut down the initial adsorption on MMT particles in order to increase the adsorption on cement grains surface. Furthermore, the

absorpcji. Ważne znaczenie ma powolna adsorpcja superplastyfikatorów PC i zmniejszenie adsorpcji na ziarnach montmorillonitu, a jej zwiększenie na ziarnach cementu. Niektórzy starają się zmodyfikować strukturę cząsteczek superplastyfikatorów PC, w celu zmniejszenia wpływu minerałów ilastych. Są doniesienia, że minerały ilaste mają mniejszy wpływ na superplastyfikatory PC o zmienionej strukturze, otrzymywane z kwasu metakrylowego i estrów hydroksyetylometakrylanowych, ponieważ minerały ilaste nie mogą ich absorbować w przestrzeniach między pakietami, co przeciwdziała znacznej absorpcji (13, 23). Pokazuje to, że grupy estrowe w łańcuchu bocznym mogą zmniejszać wpływ minerałów ilastych na ten rodzaj PC. Równocześnie wyniki tych doświadczeń pomagają nam zrozumieć związek między strukturą cząsteczek, a efektywnością superplastyfikatorów PC.

Doświadczenia miały na celu zbadanie wpływu minerałów ilastych na dwa rodzaje superplastyfikatorów: PC1 bez grupy estrowej i PC2 z grupą estrową w łańcuchach bocznych. Domieszkę PC1 otrzymano z kwasu akrylowego (AA) i polieterów izoprenylowych (TPEG). Domieszkę PC2 syntetyzowano stosując kwas akrylowy, polieter izoprenylowy i akrylan hydroksyetylu (HEA). Reakcje tych domieszek z montmorillonitem badano za pomocą rentgenografii, elektronowego mikroskopu transmisyjnego i spektroskopii w podczerwieni. Rozkład grup estrowych w domieszce PC1 w środowisku zasadowym badano stosując pomiar pH oraz widmo ^1H za pomocą jądrowego rezonansu magnetycznego. Zbadano płynność i utratę płynności zaczynu cementowego z kaolinitem z dodatkiem domieszek PC1 i PC2 oraz ich mieszaniną PC1 i PC2. Badania te, miały dać odpowiedź jak poprawić zachowanie płynności zaczynu cementowego z dodatkiem MMT w czasie oraz sprawdzić nowy rodzaj domieszek PC pod kątem ich dłuższego utrzymywania dobrej konsystencji zaczynu.

2. Materiały i metody

2.1. Materiały

Cement

Stosowano cement portlandzki CEM I 42,5; produkcji Wuhan Yadong Cement Co., Ltd., który spełnia wymagania chińskiej normy GB8076. Skład chemiczny cementu i MMT oznaczone metodą fluorescencji rentgenowskiej przedstawiono w tablicy 1.

Superplastyfikatory polikarboksyylanowe

Do 50 ml okrągłodennej kolby czterosztykowej z mieszadłem wprowadzono TPEG i wodę. Następnie powoli podniesiono temperaturę

adsorbition ability depends on its structure, and the clay tolerance may be improved by adjusting the molecular structure of PC. It has been proved that a structurally modified PC synthesized by methacrylic acid and hydroxyethyl methacrylate esters has an excellent clay tolerance, because the polymers cannot be inserted into the layers of MMT and the intense adsorption is avoided (13, 23). The results illustrate that the presence of ester groups in side chain may enhance clay tolerance of PC significantly. All of those help us to understand the relationship between structure and clay tolerance of PC.

The aim of this study is to comparatively discuss the clay tolerance of PC in the presence and absence of ester group in side chain. PC1 has been synthesized by acrylic acid (AA) and isopentenol polyoxyethylene ether (TPEG); PC2 has been synthesized by AA, TPEG and hydroxyethyl acrylate (HEA). The intercalation of PC into MMT has been discussed by XRD, TEM and FTIR. Stability of ester group of PC2 under alkaline condition has been studied by pH measurements, $^1\text{H-NMR}$ and FTIR. The fluidity and fluidity loss of cement-MMT paste in the presence of PC1, PC2 or mixture of PC1 and PC2 have been tested comparatively to discuss the dispersing ability and dispersing retention ability of the superplasticizer system. From those studies, it is expected to obtain an explanation for how to improve fluidity loss of cement paste containing MMT and suggest a new method to enhance the clay tolerance of PC.

2. Experimental methods

2.1. Materials

Cement

An ordinary Portland cement (42.5, Wuhan Yadong Cement Co., Ltd.), which meets the requirements of GB 8076 Chinese standard, was used. The chemical composition of cement and MMT has been determined by XRF, and the results have been shown in table 1.

Polycarboxylate superplasticizer

The TPEG and water were added to a 500 mL four-neck round-bottom flask with a stirrer, and the temperature was slowly raised to approximately 50°C . And then, the temperature was kept constant. AA solution was added slowly and evenly. Meanwhile, the initiator and chain transfer agent solution were also added slowly and evenly. The adding time of the solution was about 3 hours. After it was finished, the temperature was kept constant and the system was stirred for 1 hour. Afterwards, NaOH was used to balance the pH of the polymer solution and neutralize the solution. The final product was PC1 solution (40 wt%).

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU I KAOLINITU

CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENT AND MMT

		Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Cement	wt%	3.82	24.08	4.72	2.46	2.31	58.24	1.95	1.02	0.27
MMT	wt%	10.53	63.78	15.19	2.91	0.021	2.17	4.33	0.6	0.14

Tablica 2 / Table 2

WŁAŚCIWOŚCI DOMIESZEK PC1 I PC2

PROPERTIES OF PC1 AND PC2 ADMIXTURES

Polymer sample	pH	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	PDI (M _w /M _n)
PC1	7.0	65.400	42.500	1.54
PC2	7.0	54.500	34.900	1.56

do 50°C. Powoli (w ciągu 3 godzin) i równomiernie wprowadzono roztwór kwasu akrylowego. W międzyczasie dodano inicjator i środek przenoszący łańcuch. Po wprowadzeniu kwasu mieszano roztwór przez kolejną godzinę. Następnie za pomocą NaOH zobojętniono roztwór. Produktem syntezy był roztwór domieszki PC1 o stężeniu 40%.

Domieszkę PC2 zsyntezowano z AA, HEA i TPEG w analogicznym procesie jak domieszkę PC1. HEA dodawany był razem z kwasem akrylowym. Produktem syntezy był roztwór domieszki PC2 o stężeniu 40%. Strukturę cząsteczek obu polimerów pokazano na rys. 1.

Masę cząsteczkową (M_w, M_n) i współczynnik polidispersyjności (PDI), wyznaczone w 25°C za pomocą detektora Agilent 1260-RID GPC, podano w tablicy 2. Eluentem był roztwór 0,1 mol/l NaNO₃; szybkość wynosiła 1.0 ml/min. Stężenie próbki wynosiło 0,5% mas.

2.2. Metody

Płynność zaczynu cementowego

Pewną ilość domieszki PC wymieszano z wodą. Następnie przygotowano zaczyn cementowy o stosunku masowym woda/cement równym 0,29 (woda: 87 g, mieszanka cementu z kaolinem: 295,5 g z MMT: 4,5 g), zgodnie z wymaganiami chińskiej normy GB 8077-2008. Stożek rozplwyowy (wysokość 60 mm, górna średnica 36 mm, dolna granica 60 mm) opisany w normie chińskiej GB 8077-2000 napełniono próbką. Po wypłynięciu próbki ze stożka, zmierzono maksymalną średnicę rozplwyu oraz maksymalną szerokość w kierunku prostopadłym do tej średnicy. Średnią z tych dwóch pomiarów wyznacza konsystencję. Pomiar wykonano w temperaturze 25°C.

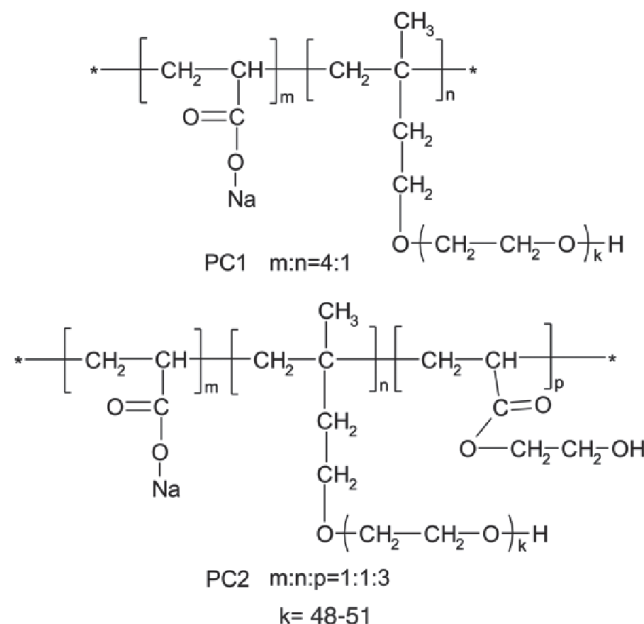
Adsorpcja domieszek

Cement lub MMT [1,0 g] i roztwór PC [20 g, 0,1~0,65 g/l] mieszano w mieszadle magnetycznym. Po mieszanii przez 5 min, 30 min, 60 min lub 120 min, fazę stałą mieszaniny odwirowano z prędkością 3000 obr/min, w ciągu 4 min. Następnie supernatant PC oznaczono na zawartość całkowitego węgla organicznego, za pomocą analizatora Multi N/C 2100. Wynik TOC posłużył do obliczenia zaadsorbowanej ilości domieszki PC. Każdy pomiar powtórzono trzykrotnie, a jako wynik końcowy podano średnią z tych pomiarów. Wszystkie oznaczenia wykonano w temperaturze 25°C.

Badanie hydrolizy grup estrowych

Roztwór domieszki PC2 [100 g, 20 % masowych] mieszano z roztworem NaOH [100 g, 0,2 g/dm³] i oznaczono pH. Po ustabilizowaniu się wartości pH, za pomocą roztworu kwasu solnego

PC2 was synthesized with AA, HEA and TPEG as the same process with PC1. The unique difference is that HEA was added with the AA solution together. The final product was PC2 solution (40 wt%). Molecular structures of PC1 and PC2 are shown in fig. 1.



Rys. 1. Wzory strukturalne domieszek PC1 i PC2

Fig. 1. Schematic diagram of chemical structure of PC1 and PC2

Molecular weight (M_w, M_n) and polydispersity index (PDI) were determined at 25°C on an Agilent 1260-RID GPC. Eluent was 0.1 mol/dm³ NaNO₃. Eluent flow rate was 1.0 ml/min. The concentration of sample was 0.5 wt%. Results are shown in table 2.

2.2. Methods

Fluidity of cement paste

Cement paste was prepared with a water/cement weight ratio of 0.29 (water: 87 g, mixture of cement: 295.5 g and MMT: 4.5 g), meeting the requirements of Chinese standard GB 8077-2008. A flow cone (60 mm height, 36 mm top diameter, 60 mm bottom diameter) specified in Chinese standard GB 8077-2000 was filled with a cement paste sample on a glass plate. The maximum diameter of the spread sample and the maximum width perpendicular to that diameter were measured. The average of these two values was defined as the flow value. All operations were made at 25°C.

Adsorption of PC

Cement or MMT (1.0 g) were mixed with the PC solution (20 g, 0.1~0.65 g/dm³) respectively and was stirred with magnetic stirrer for 5 min, 30 min, 60 min or 120 min. Then the mixture was separated by centrifugation at 3000 r/min for 4 min. The supernatant solution of PC was measured by Total Organic Carbon Analyzer (TOC, Multi N/C 2100, made in Jena, Germany). The TOC results were used to calculate the adsorbed amounts of PC as follow:

Amount of adsorbed PC (mg/g-cement or MMT) = V (C₀-C)/m,

zobojętniono roztwór do pH = 7. Następnie odparowano roztwór w suszarce próżniowej w 60°C. Osad przygotowano do pomiarów ¹H za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego. Widmo ¹H otrzymano metodą jądrowego rezonansu magnetycznego (Bruker Avance III HD 500 MHz) w temperaturze pokojowej. Na podstawie analizy tego widma wnioskowano o hydrolizie grup estrowych (-HOCH₂CH₂OH).

Analiza interkalacji struktury MMT domieszką PC

Zmieszano wodę [100 g] z domieszką PC [5,0 g, 40% masowych]. MMT zmieszano z roztworem w mieszadło magnetycznym, przez 10 min. Następnie oddzielono osad na sączku papierowym. Osad na sączku trzykrotnie przemyto wodą destylowaną i wysuszono w suszarce próżniowej w 105°C. Osad zmielono i przygotowano do pomiarów. Proszkowe próbki badano rentgenograficznie, za pomocą aparatu Rigaku D/Max-RB, wyposażonego w lampę Cu (K_α).

Próbki proszkowe badano za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego JEM-2100F STEM / EDS, JEOL. Rozdzielczość punktowa pomiaru TEM wynosiła 0,23nm, rozdzielczość liniowa TEM: 0,102 nm; rozdzielczość liniowa na obrazie TEM 0,20 nm; minimalna wielkość plamki wynosiła 0,5 nm.

Widma spektralne w podczerwieni próbek uzyskano za pomocą spektrometru z transformatą fourierowską (Nexus, Thermo Nicolet, USA). Widma próbek rejestrowano w pełnym zakresie spektralnym od 4000 do 400 cm⁻¹.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Charakterystyka PC

Analizę wyników FTIR przeprowadzono w wybranych zakresach widmowych dla określonych częstotliwości drgań rozciągających następujących grup: alifatycznych (-CH-, -CH₂-, -CH₃, 3200–2500 cm⁻¹), estrowych (-COOCH₂-, 1700-1750 cm⁻¹), karboksylanowych (-COONa, 1550-1650 cm⁻¹) i polioksyetylenowych (-CH₂-O-CH₂-, 1100-1112 cm⁻¹). Uzyskane wyniki pokazano na rysunku 1. W widmie superplastyfikatorów PC1 i PC2 widoczne są drgania grup: alifatycznych (-CH-, -CH₂-, -CH₃, 2916 cm⁻¹), estrowych (-COOCH₂-, 1726 cm⁻¹), karboksylanowych z kationem sodu (-COONa, 1580 cm⁻¹) i polioksyetylenowych (-CH₂-O-CH₂-, 1106 cm⁻¹). Drgania typowe dla grup estrowych (-COOCH₂-, 1726 cm⁻¹) występują wyłącznie w domieszce PC2, a nie ma ich w PC1.

Wiadomo, że zaczyn cementowy ma odczyn zasadowy, a pH wynosi około 13. Zachodzi więc prawdopodobieństwo hydrolizy grup estrowych podczas hydratacji cementu. Aby to wyjaśnić zbadano zmiany pH roztworu zawierającego domieszkę PC2 i NaOH [pH = 13]. Zużycie NaOH obliczono na podstawie zmiany pH roztworu. Ubytek NaOH świadczy o rozkładzie grup estrowych. Z krzywych pokazanych na rysunku 3 wynika, że początkowo pH roztworu wynosiło około 13, a z upływem czasu malało i po około 60 min wynosiło 12,71. Obliczony stopień hydrolizy domieszki PC2 wyniósł 36%. Wskazuje to na rozkład grup estrowych w środowisku zasadowym.

where: C₀ is the initial concentration (g/dm³) of PC before adsorption, C is the residual concentration (g/dm³) after adsorption, V is volume of the solution (ml), m is the mass of the cement or MMT (g).

Measurements were generally repeated three times and the average was the result. All operation was made at 25°C.

Decomposition of ester group

PC2 solution (100 g, 20 wt%) and NaOH solution (100 g, 0.2 g/dm³) were mixed together and stirred quickly. Then pH meter was used to test the pH value. After the pH value did not vary at all, hydrochloric acid was used to adjust the pH value to be 7.0. Next, the solution was dried in a vacuum drier at about 60°C, and the solid was prepared for the measure of ¹H-NMR spectra.

Decomposition ratio of ester groups in PC2 was calculated according to the fact that one mole of ester group can be hydrolyzed by one mole of NaOH. Amount of NaOH used for hydrolysis of PC2 was determined on the basis of pH measurements. The total content of ester groups was known on the basis of molecular structure of PC2. Obtained results were used to calculate the decomposition ratio of hydrolysis of ester groups in PC2.

The ¹H-NMR spectra were obtained at room temperature using Avance III HD 500 MHz NMR apparatus made by Bruker, Germany. Under the alkaline condition, if the ester group (-COOCH₂CH₂OH) were not decomposed to form carboxyl group (COOH) and glycol (HOCH₂CH₂OH), no obvious difference would be shown in ¹H-NMR spectra, which indicated the decomposition of ester group.

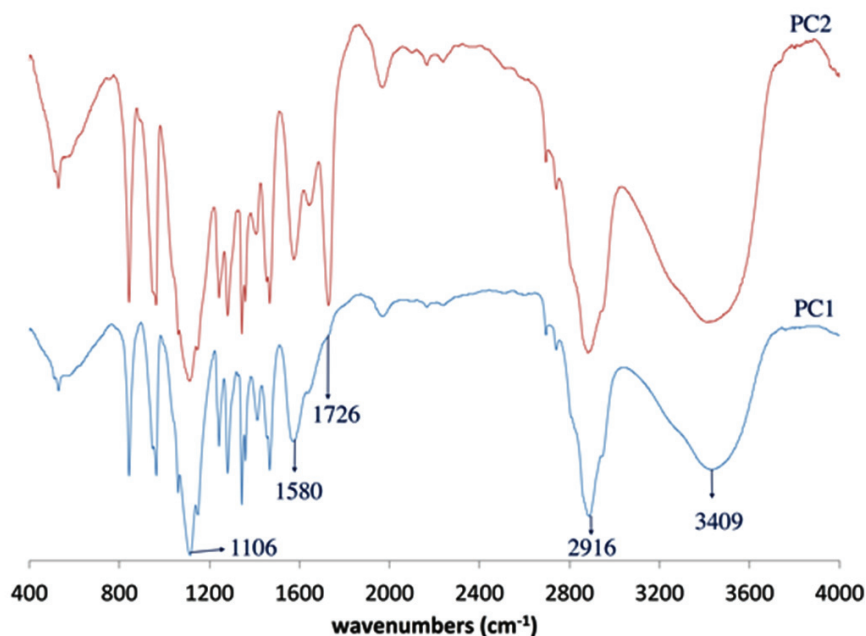
Structure of intercalated MMT

Water (100g) and PC solution (5.0g, 40 wt%) were mixed together. MMT were mixed with the resulting solution and stirred by magnetic stirrer for 10 min. After that, the solid was separated by filtering on filter paper. Then the solid residue was redispersed in distilled water and again separated on filter paper, which was repeated three times. Next, the solid was dried in a vacuum drier at 105°C. Finally, the solid was ground and prepared for the measurement.

The powder samples were tested by X-ray diffractometer (XRD, D/Max-RB, made by Rigaku, Japan) with Cu (K_α) radiation. Beam parameters were 40mA and 40kV. Patterns were collected in the range 4° to 60° 2θ at a rate of 4°/min and a step of 0.02°. Interlayer distance (d₀₀₁) was calculated, according to Bragg equation (2dsinθ = nλ).

The powder samples were tested by transmission electron microscope (TEM, JEM-2100F STEM/EDS, made by JEOL, Japan). TEM point resolution was 0.23 nm; lattice resolution was 0.102 nm; lattice resolution on TEM Image was 0.20 nm; minimum spot size was 0.5 nm; accelerating voltage was 160-200 kV; magnification was 50~1100k. Interlayer distance (d₀₀₁) can be shown in the TEM images.

The FTIR spectra of the samples were recorded with Fourier-transform infrared spectrometer (FTIR, Nexus, made by Thermo



Rys. 2. Widma w podczerwieni domieszek PC1 i PC2

Fig. 2. FTIR spectra of PC1 and PC2

Rozkład grup estrowych może prowadzić do powstawania grup karboksylowych (-COO-) i glikolu (HOCH₂CH₂OH) oraz do wzrostu zawartości grup hydroksylowych (-OH). W celu potwierdzenia tego przypuszczenia przeprowadzono analizę ¹H i grup (-OH) w tym układzie za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego. Na rysunku 4 pokazano uzyskane widma domieszek PC2 i PC2 po hydrolizie w roztworze NaOH (pH = 13). Na widmie NMR domieszki PC2 występują grupy -CH (δ = 3.0~4.0), -CH₂- (δ = 3.0~4.0), -CH₃ (δ = 1.0~1.3) i -OH (δ = 4.50 ~ 4.60). Można zauważyć, że dodatek NaOH powoduje zwiększenie intensywności pasma grup -OH (δ = 4.50 ~ 4.60). Wskazuje to na możliwość rozkładu grup estrowych (-COOCH₂CH₂OH) z utworzeniem grup karboksylowych (-COO-) i glikolu (HOCH₂CH₂OH). Równocześnie glikol powoduje wzmocnienie pasma związanego z grupą -OH (δ = 4.50 ~ 4.60). Na tej podstawie można wnioskować, że grupy estrowe w domieszce PC2 rozkładają się w środowisku zasadowym, typowym dla fazy ciekłej w zaczynie cementowym.

3.2. Absorpcja domieszek PC przez montmorillonit

Ze względu na warstwową strukturę montmorillonitu woda może zwiększać przestrzeń między warstwami i dzięki temu możliwa jest absorpcja domieszek PC w tej przestrzeni (11). W celu potwierdzenia tej hipotezy zastosowano wiele metod, między innymi rentgenografię, elektronową mikroskopię skaningową i spektroskopię w podczerwieni. Rentgenograficznie oznaczono odległość międzypłaszczyznową (d₀₀₁) montmorillonitu, bowiem absorpcja domieszki w przestrzeni międzypakietowej, powinna zwiększyć tę odległość. Uzyskane wyniki dla montmorillonitu nasyconego wodą z dodatkiem domieszek PC przedstawiono na rysunku 4. Uzyskane wyniki pokazują, że odległość międzypłaszczyznowa (d₀₀₁) MMT wynosi około 1,50 nm [2θ = 5,89°], a z domieszkami PC1 lub PC2

Nicolet, USA). FTIR spectra of samples were taken over the whole spectral range (4000-400 cm⁻¹). The intercalation of the polymers into MMT can be inferred from the FTIR results.

3. Results and discussion

3.1. Characterizations of PC

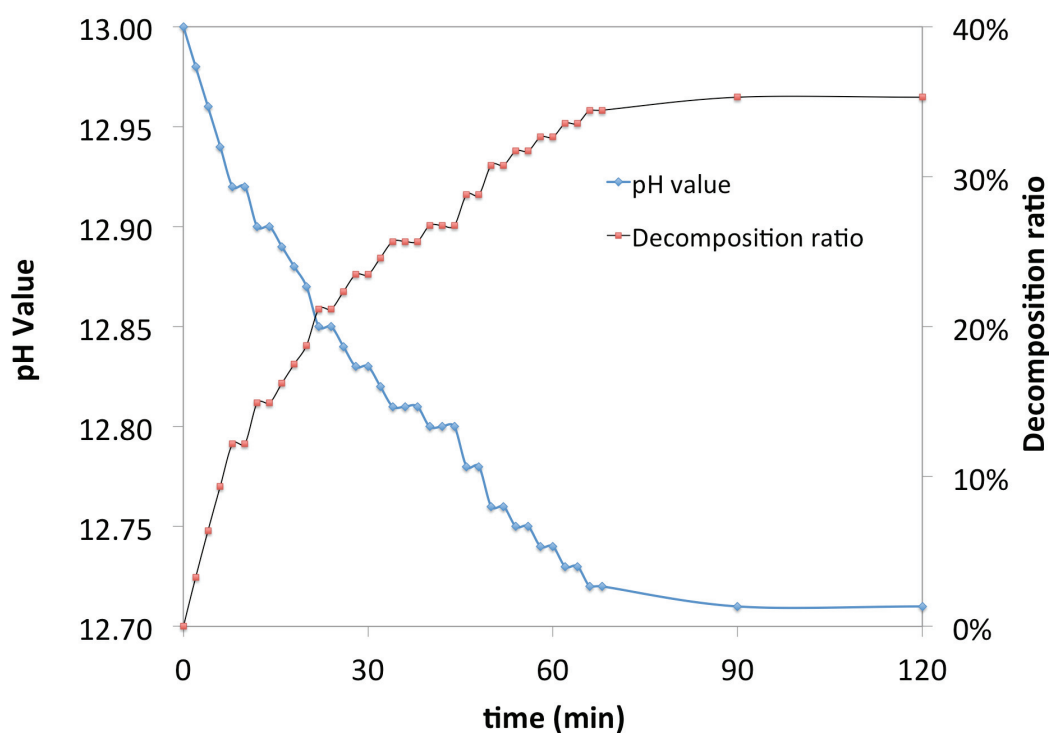
The FTIR analysis was taken over the selected spectral ranges for aliphatic groups (-CH-, -CH₂-, -CH₃, 3200-2500 cm⁻¹), ester groups (-COOCH₂-, 1700-1750 cm⁻¹), sodium carboxylate (-COONa, 1550-1650 cm⁻¹) and polyethylene oxide groups (-CH₂-O-CH₂-, 1100-1112 cm⁻¹). The results have been shown in Fig. 2. Aliphatic groups (-CH-, -CH₂-, -CH₃, 2916 cm⁻¹), ester groups (-COOCH₂-, 1726 cm⁻¹), sodium carboxylate (-COONa, 1580 cm⁻¹) and polyethylene oxide groups (-CH₂-O-CH₂-, 1106 cm⁻¹) can be seen in FTIR spectra of PC1 or PC2. The band for ester groups (-COOCH₂-, 1726 cm⁻¹) has revealed the presence of ester group only in PC2, while there is no ester group in PC1.

It is well known that cement hydration provides an alkaline environment and the pH value can reach approximately 13. The ester group is probable to be decomposed in cement hydration process. To verify this, pH value of the PC2 solution was tested over time. The decomposition ratio of ester groups was inferred from the NaOH consumption that was calculated from the change of pH value. The results have been shown in Fig. 3. It can be seen that initial pH value of the solution is about 13, and the pH value is decreasing over time. After about 60 min, it is 12.71, and the decomposition ratio of ester group is about 35%. Obviously, ester groups can be decomposed easily in alkaline environment.

Hydrolysis of ester group releases carboxylate (-COO⁻) groups and glycol (HOCH₂CH₂OH), and increases the content of alcohol hydroxyl groups (-OH). Hence, the decomposition can be indicated from the difference in ¹H-NMR spectra of PC2 and PC2 after treatment in NaOH solution (pH = 13). The results have been shown in Fig. 4. The peaks of C-CH₂-C (δ = 1.0-2.0 ppm), -C-O-CH₂- (δ = 3.0~4.0 ppm), -CH₃ (δ = 0.8~1.0 ppm) and -OH (δ = 4.50 ~ 4.60 ppm) can be seen in the Fig.4. It is easily found that under alkaline condition, the peak of -OH (δ = 4.50 ~ 4.60) originating from glycol (HOCH₂CH₂OH) is enhanced. It indicates that the ester groups (-COOCH₂CH₂OH) have been decomposed to be carboxylate (-COO⁻) and glycol (HOCH₂CH₂OH), which enhances the peak of -OH (δ = 4.50 ~ 4.60). Thus, it is evident that ester groups in PC2 can be decomposed during cement hydration process.

3.2. Intercalation of PC into MMT

Because of multi-layer structure of MMT, the interlayer distance can be easily varied by exchange of interlayer water and cations.



Rys. 3. Zmiany pH i stopień rozkładu domieszki PC2 w roztworze NaOH (pH = 13)

Fig. 3. pH value and decomposition ratio of PC2 in NaOH solution (pH = 13)

około 1,77 nm [$2\theta = 4,98^\circ$], co wskazuje na absorpcję cząsteczek domieszki w przestrzeni międzypakietowej MMT.

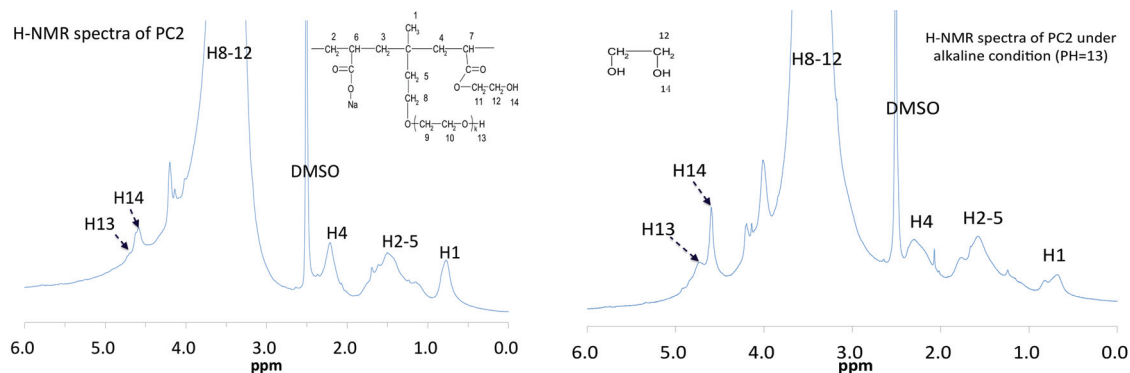
Następnie przeprowadzono obserwacje za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego. Badano wartości odległości międzyplaszczynami montmorillonitu nasyconego wodą. Na podstawie tych pomiarów [rysunek 5] można stwierdzić, że wartości odległości międzyplaszczynowych MMT są bardzo zbliżone do tych uzyskanych rentgenograficznie.

Na koniec przeprowadzono badania za pomocą spektroskopii w podczerwieni próbki MMT, po jej nasyceniu w wodnym roztworze domieszek PC. Przed badaniami próbki montmorillonitu trzykrotnie przemywano wodą destylowaną, w celu usunięcia zaadsorbowanych powierzchniowo cząsteczek domieszek. W próbkach pozostały więc tylko cząsteczki domieszek w przestrzeni międzypakietowej MMT. Widma spektroskopowe analizowano w zakre-

It is possible for PC to enter the interlayer space with the water (11). In order to verify this, several methods, such as XRD, TEM and FTIR, have been used.

At first, the interlayer distance (d_{001}) of MMT has been measured by XRD. If PC was not inserted into the layer structure in solution, the interlayer distance (d_{001}) would be unchanged after drying. The hydrated MMT with and without PC have been tested by XRD, and the results have been shown in Fig. 5. Interlayer distance (d_{001}) of the hydrated MMT without PC is about 1.50 nm ($2\theta = 5.89^\circ$). However, in the presence of PC1 or PC2, it becomes about 1.77nm ($2\theta = 4.98^\circ$), which is obviously increased by about 2.8 nm. It is evident that PC has been inserted into the layer structure of MMT, and the presence of ester group cannot inhibit the intercalation of PC.

Secondly, TEM has been used to analyze the interlayer distance (d_{001}) of hydrated MMT, and the results have been shown in Fig.6.



Rys. 4. Widma $^1\text{H-NMR}$ domieszki PC2 i PC2 w roztworze NaOH (pH = 13)

Fig. 4. $^1\text{H-NMR}$ spectra of PC2 and PC2 treated in NaOH (pH = 13)

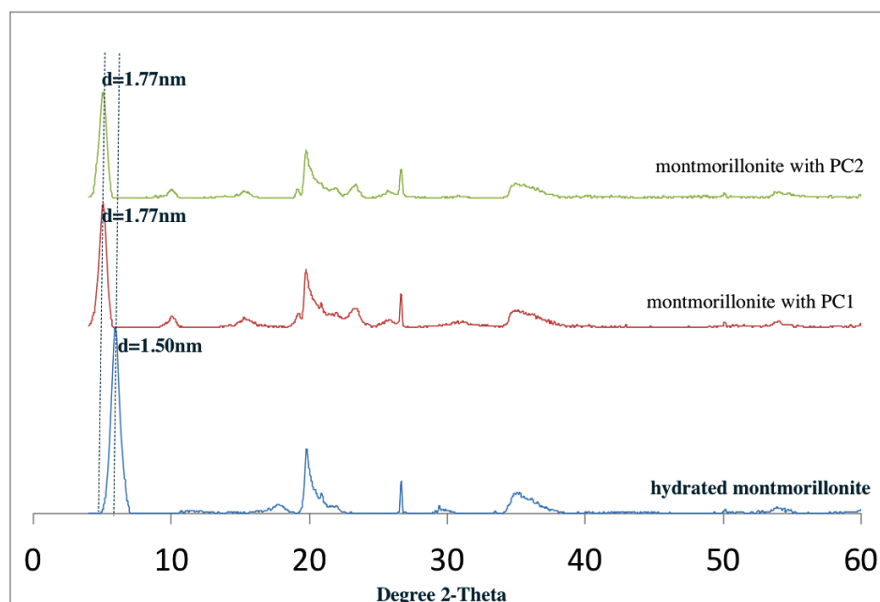
się częstotliwości charakterystycznych dla drgań rozciągających -OH ($3650\sim 3600\text{ cm}^{-1}$), -Si-O- ($1020\sim 1040\text{ cm}^{-1}$, $400\sim 600\text{ cm}^{-1}$) i -Al-O- ($400\sim 600\text{ cm}^{-1}$). W widmach pokazanych na rysunku 6 występują wszystkie te pasma. W porównaniu z próbkami montmorillonitu nasyconego wodą, jednak bez domieszek PC, na widmach próbek MMT z domieszkami PC1 lub PC2 występują pasma od drgań rozciągających -CH-, -CH₂- i -CH₃ ($2950\sim 2850\text{ cm}^{-1}$), które świadczą o obecności domieszek PC. Widma w podczerwieni potwierdzają zatem absorpcję domieszek PC w przestrzeni międzypakietowej MMT, analogicznie do wyników uzyskanych rentgenograficznie i za pomocą elektronowego mikroskopu transmisyjnego.

Przeprowadzone doświadczenia stanowią dowód, że cząsteczki domieszek PC1 i PC2 mogą ulegać absorpcji w przestrzeniach międzypakietowych montmorillonitu, zwiększając odległości pomiędzy pakietami.

W zaczynie cementowym z dodatkiem montmorillonitu może zachodzić nie tylko powierzchniowa adsorpcja cząsteczek domieszek, ale również warstwowa struktura minerału ilastego może powodować absorpcję cząsteczek PC. Stanowi to główną przyczynę dużo większej adsorpcji domieszek w przypadku zanieczyszczenia betonu minerałami ilastymi. Przeprowadzone doświadczenia wykazują również, że grupa estrowa w łańcuchu bocznym domieszki ma stosunkowo mały wpływ na jej adsorpcję przez montmorillonit, w porównaniu do domieszki, w której brak tych grup. Szczególnie wyraźnie zaznacza się to na rysunku 7.

3.3. Adsorpcja PC na ziarnach cementu i montmorillonitu

Wyniki pokazane na rysunku 7 wykazują, że adsorpcja domieszek przez montmorillonit jest od około pięciokrotnie do około dziesięciokrotnie większa niż w przypadku cementu. Równocześnie zachodzi ona bardzo szybko, w związku z czym czas nie ma większego wpływu i wyniki po 5 minutach są zbliżone do tych po 60 minutach. Podczas mieszania montmorillonitu z wodą, woda i cząsteczki ulegają absorpcji w przestrzeni międzypakietowej i przestrzeń ta ulega zwiększeniu (11). Tak więc obok adsorpcji powierzchniowej, struktura warstwowa montmorillonitu znacznie zwiększa sorpcję polimerów, co w sumie powoduje, że jest ona znacznie większa niż w przypadku cementu; ten sam wynik uzyskali Lei i Plank (13). Sorpcja domieszki PC2 na ziarnach cementu i MMT jest mniejsza niż domieszki PC1, przy czym czas w przedziale od 5 minut do 60 minut nie ma większego wpływu. Uważa się, że grupy karboksylowe decydują o zdolności sorpcyjnej domieszek PC; co więcej większa zawartość tych grup prowadzi do lepszej zdolności sorpcyjnej (19, 24-25). Ze względu na występowanie grup estrowych w łańcuchach bocznych, domieszka PC2 ma mniejszy udział grup karboksylowych w tych łańcuchach niż PC1.



Rys. 5. Rentgenogramy montmorillonitu z domieszkami PC

Fig. 5. XRD pattern of MMT with PC

From the TEM mages, it can be seen that interlayer distance (d_{001}) of hydrated MMT without PC is smaller, comparing to the MMT with PC1 or PC2, which remains agreement with the XRD results.

Finally, FTIR was used to analyze the intercalation of PC into MMT. After samples were washed in distilled water three times, the superficially adsorbed PC has been cleansed thoroughly, and it was assumed, that the rest polymers are in the interlayer space. From Fig. 7, the band of -OH ($3650\sim 3600\text{ cm}^{-1}$), -Si-O- ($1020\sim 1040\text{ cm}^{-1}$, $400\sim 600\text{ cm}^{-1}$) and -Al-O- ($400\sim 600\text{ cm}^{-1}$) that belongs to MMT can be seen clearly. We are particularly interested in existence of -CH-, -CH₂- and -CH₃ ($2950\sim 2850\text{ cm}^{-1}$) that belongs to PC. Compared with the hydrated MMT without PC, the peaks of -CH-, -CH₂- and -CH₃ ($2950\sim 2850\text{ cm}^{-1}$) can be seen obviously in the spectra of MMT with PC1 or PC2. The presence of the aliphatic groups in FTIR spectra provides evidence that PC has been inserted into the layer structure, and ester groups in side chain cannot impede the intercalation of PC, which is in accordance with XRD and TEM results.

3.3. Adsorption behavior on cement and MMT

Adsorption of PC on MMT and cement is summarized in Fig. 8. As shown in the figure, adsorption on MMT is about 5-10 times of cement, no matter at 5 min or 60 min. In cement suspension, the polymer mainly adsorbs onto the surface of the cement particles. However, in MMT suspension, there are two adsorption mechanisms between PC and MMT: (1) superficial adsorption via electrostatic interaction; (2) intercalation of PC into interlayer space. Interlayer adsorption caused by the multi-layer structure increases adsorption of PC significantly, which is the main reason for its huge adsorption amount (13). Furthermore, it can be seen from the figure that adsorption of PC2 on cement or MMT is less than that of PC1, no matter at 5 min or 60 min. The main reason is

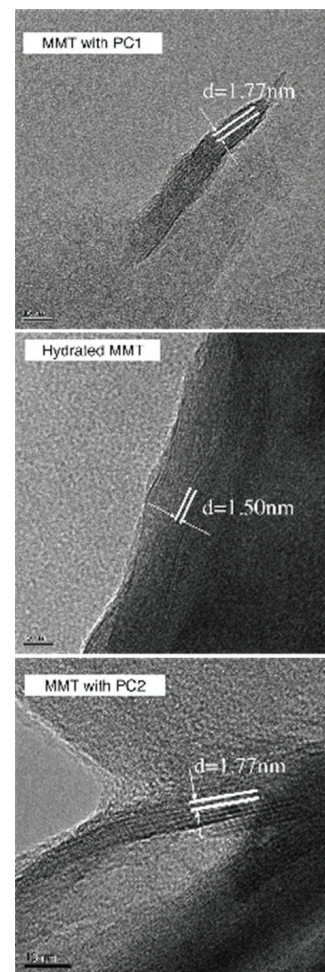
Z kolei cząsteczki domieszki PC1 mogą łatwiej ulegać adsorpcji na powierzchni ziarn cementu lub MMT. Stąd, aby zmniejszyć początkową zdolność sorpcyjną i uniknąć szybkiej adsorpcji na ziarnach montmorillonitu, można stosować domieszkę zawierającą grupy estrowe w łańcuchach bocznych

3.4. Konsystencja zaczynu cementowego z dodatkiem montmorillonitu i PC

W celu oceny stopnia dyspersji ziaren cementu oraz zachowania w czasie właściwości reologicznych zaczynu cementowego z MMT z dodatkiem domieszki PC, zbadano konsystencję i jej utrzymanie w czasie. Jak wynika z danych pokazanych na rysunku 8, wraz z rosnącą zawartością domieszki PC1, początkowa konsystencja zaczynu cementowego z MMT wzrasta, ale jej utrzymanie w czasie nie ulega poprawie. Stwierdzono również, że początkowa konsystencja jest dużo bardziej płynna niż po 60 minutach. Gdy dodatek domieszki PC1 wynosi 1,0 g, konsystencja początkowa osiąga 200 mm na początku i jest równa 120 mm po 60 min.; różnica wynosi więc 80 mm. Gdy dodatek domieszki PC1 zwiększono do 1,8 g, konsystencja początkowa wynosi 340 mm, a po 60 min. 200mm; utrata płynności wynosi 140 mm. Tak więc zwiększenie dodatku PC1 zapewnia jedynie większą konsystencję początkową, lecz nie ma wpływu na jej zmniejszenie po 60 minutach.

Wyniki pomiarów konsystencji zaczynu cementowego z domieszką PC2 [rysunek 9] pokazują, że konsystencja po 60 min. jest większa niż po 5 min, co różni się zasadniczo od przypadku domieszki PC1. Kiedy dodatek domieszki PC2 wynosi 2,0 g, konsystencja po 5 min. wynosi 165 mm, a po 60 min. 200 mm; daje to 35 mm wzrostu. Zwiększenie ilości domieszki do 3,0 g daje wzrost konsystencji wnoszący po 60 min 40 mm. Główną przyczyną lepszej konsystencji po 60min jest zmniejszenie adsorpcji na kryształach MMT przez grupy estrowe zawarte w domieszce PC2. Ponadto grupy estrowe w domieszce PC2, mogą ulegać rozkładowi z utworzeniem grup karboksylowych w środowisku zasadowym, typowym dla zaczynu cementowego. Grupy karboksylowe mogą zwiększać adsorpcję domieszki PC2. Z czasem, zdolności adsorpcyjne domieszki wzrastają i coraz więcej jej cząsteczek może ulegać adsorpcji na ziarnach cementu, powodując poprawę konsystencji zaczynu. W związku z tym, celowe jest stosowanie domieszek PC z grupą estrową w celu zmniejszenia początkowej adsorpcji przez MMT i zwiększenia właściwości przez superplastyfikatory w zaczynie cement-MMT.

Uzyskane wyniki wykazują, że domieszka PC1 zapewnia dobrą deflokulację ziaren cementu już po 5 minutach, natomiast domieszka PC2 pozwala na zachowanie korzystnych właściwości reologicznych w ciągu 60 minut. Stąd nasuwa się przypuszczenie, że równoczesny dodatek tych dwu domieszek PC1 i PC2 może pozwolić na uzyskanie obu tych korzystnych właściwości reologicznych zaczynu cementowego, pomimo niekorzystnego wpływu montmorillonitu. Wyniki równoczesnego dodatku obu domieszek w ilości sumarycznej 1,8 g przedstawiono na rysunku 10. Różne proporcje domieszek PC1 i PC2 dały różne wyniki. Większy udział PC1 w mieszaniu powoduje zwiększenie płynności zaczynu,



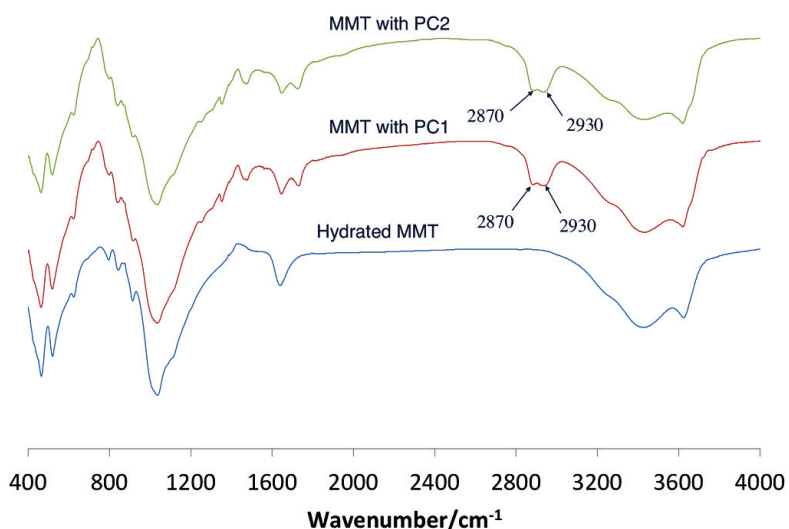
Rys. 6. Zdjęcie TEM montmorillonitu z PC

Fig. 6. TEM image of MMT with PC

as follows: carboxyl groups are accepted as the adsorbing group in PC structure, and more grafting density of carboxyl groups leads to stronger adsorbing ability (19, 24-25). Because the presence of ester group in side chain makes grafting density of carboxyl groups of PC2 less than that of PC1, PC1 has a stronger initial adsorbing ability than that of PC2. It is to say that PC1 is easier to adsorb onto the cement or MMT particles. Hence, grafting ester groups in side chain may reduce the initial adsorbing ability to avoid the intense adsorption caused by clay.

3.4. Fluidity of cement-MMT paste

The fluidity and fluidity loss of cement-MMT paste containing PC has been tested in order to discuss the dispersing ability and dispersing retention ability of PC. As can be seen from Fig. 9, with increasing dosage of PC1, the initial fluidity of the cement-MMT paste increases, but the fluidity loss cannot be improved. When the dosage of PC1 is 1.0 g, the fluidity is 200 mm at the beginning, and it becomes 120 mm after 60 min. There is an 80 mm fluidity loss. When the dosage of PC1 is 1.8 g, the initial fluidity is 340 mm, and fluidity at 60 min later is 200 mm. There is a 140 mm fluidity loss, which is greater than that of 1.0 g. It is obvious that increased



Rys. 7. Widma w podczerwieni montmorillonitu z domieszkami PC

Fig. 7. FTIR spectra of MMT with PC

jednak zmniejsza okres zachowania tej korzystnej konsystencji. Z kolei mniejszy udział PC2 prowadzi do zmniejszenia początkowej konsystencji i zwiększenia zdolności do jej utrzymania w dłuższym okresie. Udziały PC1 do PC2 utrzymujące się w zakresie od około 4:6 do około 6:4 powodują, że zaczyn szybko uzyskuje korzystne właściwości reologiczne i zachowuje je przez dłuższy okres. Wynika stąd, że jest możliwe stosowanie PC z grupami estrowymi w celu uzyskania zaczynu cementowego w dodatkiem montmorillonitu o korzystnej konsystencji po krótkim czasie i jej utrzymania przez dłuższy okres. Wykazuje to również, że można stosować mieszaniny domieszek PC o różnej strukturze, które pozwolą uzyskać dobre właściwości reologiczne zaczynów cementowych, pomimo zawartości minerałów ilastych. Uzyskane wyniki pokazują, że metodą taką jest wprowadzenie grupy estrowej do łańcuchów bocznych domieszek PC.

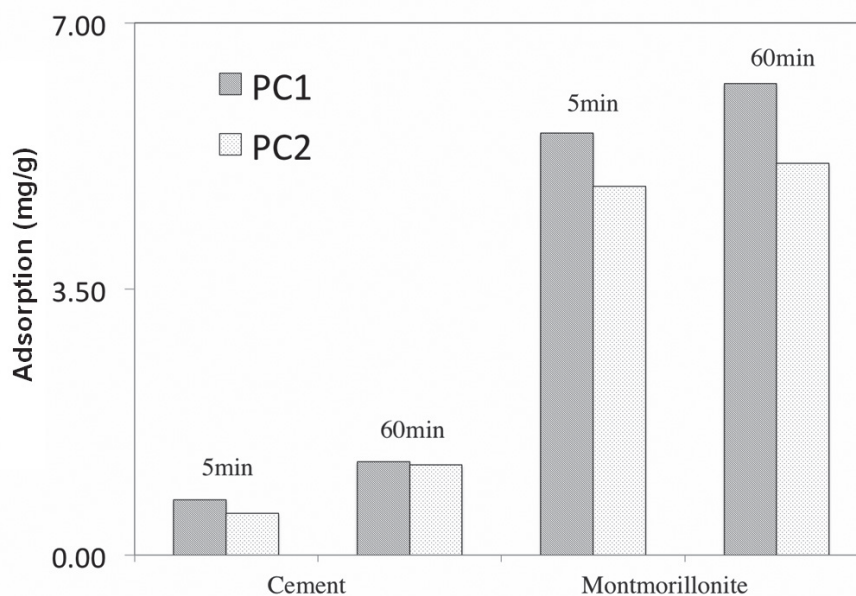
4. Podsumowanie

1. W środowisku zasadowym grupy estrowe w strukturze domieszek PC mogą hydrolizować z utworzeniem grup karboksylowych. Prowadzi to początkowo do zmniejszenia adsorpcji, a więc i płynności spowodowanej dodatkiem PC. Domieszki PC mogą reagować z montmorillonitem i ulegać adsorpcji w przestrzeni pomiędzy pakietami, co jest główną przyczyną wiązania dużej ilości cząsteczek domieszki PC. Grupy estrowe wprowadzone do struktury domieszek PC nie zmniejszają tej adsorpcji, jednak mogą zapobiegać początkowej szybkiej adsorpcji cząsteczek domieszki na ziarnach montmorillonitu, co zmniejsza utratę płynności zaczynu cementowego z montmorillonitem po dłuższym okresie.

dosage of PC1 can only increase the initial fluidity but cannot reduce the loss of fluidity of cement-MMT paste.

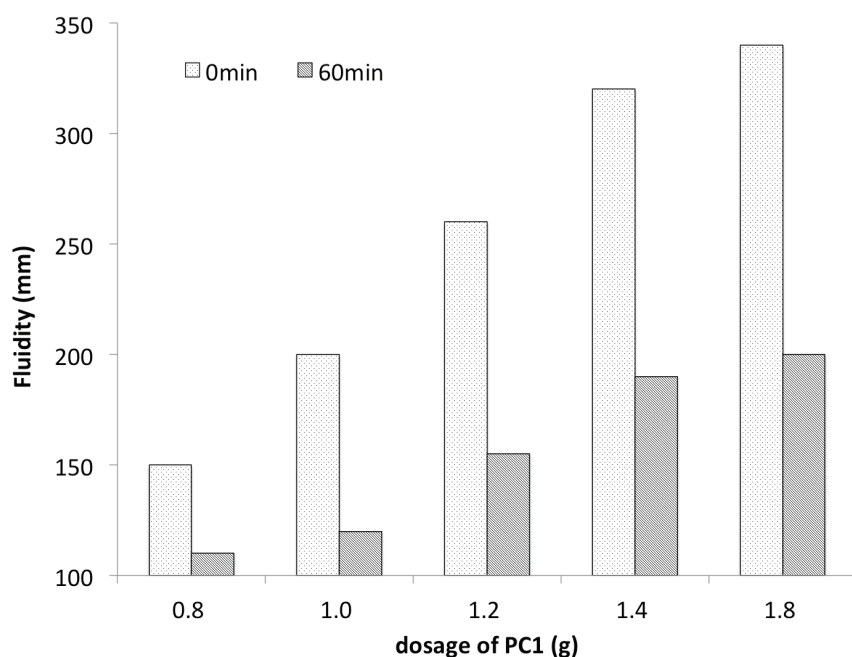
The fluidity of cement-MMT paste with PC2 at the beginning and 60 min has been summarized in Fig. 10. It can be seen that the initial fluidity is lower than that after 60 min, which is completely different from the paste with PC1. When the dosage is 2.0 g, the initial fluidity is 165 mm, and the fluidity at 60 min is 200 mm; there is 35 mm increase in fluidity. When the dosage is 3.0 g, the increase in fluidity at 60 min is 40 mm. The main reason for the fact that the fluidity after 60 min is higher than initial fluidity is as follows: at first, the presence of ester group in PC2 reduces the initial adsorption rate and avoids fast adsorption caused by MMT. In this way, PC in solution has been increased, and there are more PC waiting for the later adsorption. Secondly, low adsorbing ability can weaken the dispersing ability of PC. More dosage should be needed to reach the same dispersing level. It makes the suspension system more stable, and the dispersing ability retention of PC can be improved. Moreover, ester groups in PC2 can be decomposed to release carboxyl groups in cement hydration process. The released carboxyl group can enhance adsorbing ability of the PC and accelerate the adsorbing process. With time going on, the adsorbing ability of PC2 becomes stronger and stronger, and more and more PC in solution can adsorb onto the surface of cement particles, which provides the dispersing ability to improve the fluidity loss of the paste. Therefore, it suggests a possibility that those PC with ester group in side chain can be used to avoid fast adsorption caused by MMT to enhance the dispersing retention ability of superplasticizer system.

From discussion above, it is easy to find that PC1 has good dispersing ability and PC2 has good dispersing retention ability.



Rys. 8. Adsorpcja domieszek PC przez montmorillonit i cement

Fig. 8. Adsorption of PC on MMT and cement



Rys. 9. Konsystencja zaczynu cementowego z domieszką PC1, ciemniejsze słupki pomiar po 60 minutach

Fig. 9. Fluidity of cement-MMT paste with PC1

- Zastosowanie domieszki mieszanej, zawierającej cząsteczki PC z grupami i bez grup estrowych umożliwia uzyskanie dobrej konsystencji zaczynu zawierającego montmorylonit w krótkim czasie jak również utrzymanie jej w dłuższym okresie. Źródłem tego efektu jest zmiana szybkości sorpcji domieszek na ziarnach cementu montmorylonitu.
- Niektóre rodzaje domieszek PC, szczególnie zawierające grupy estrowe, mogą być stosowane w celu zmniejszenia wpływu minerałów ilastych na superplastyfikatory.

Podziękowania

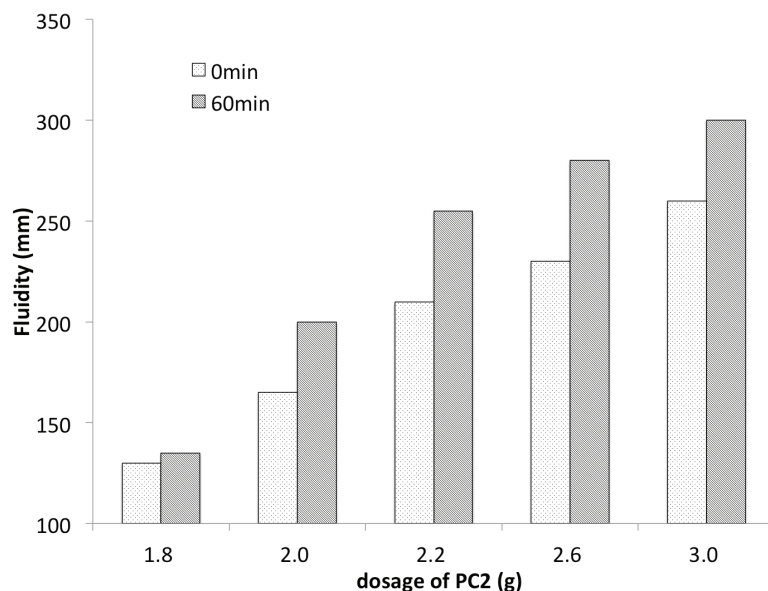
Jesteśmy wdzięczni Chińskiej Narodowej Fundacji Nauki (51408448) oraz Chińskiej Prowincji Hubei (2015BAA084) za wsparcie finansowe tych badań.

Literatura / References

- O. Burgos-Montes, M. Palacios, P. Rivilla, "Compatibility between superplasticizer admixtures and cements with mineral additions", *Constr. Build. Mater.*, **31**, 300-309 (2012).
- B. Felekoglu, H. Sarikahya, "Effect of chemical structure of polycarboxylate-based superplasticizers on workability retention of self-compacting concrete", *Constr. Build. Mater.*, **22**, 1972-1980 (2008).
- A. Tfraoui, G. Escadeillas, S. Lebailli, "Metakaolin in the formulation of UHPC", *Constr. Build. Mater.*, **23**, 669-674 (2009).
- M. L. Nehdi, "Clay in cement-based materials: Critical overview of state-of-the-art", *Constr. Build. Mater.*, **51**, 372-382 (2014).

There is a possibility that PC1 and PC2 can be mixed together to balance the dispersing ability and dispersing retention ability. The results have been shown in Fig. 11. The total dosage of PC1 and PC2 is 1.8 g, and the different proportions of PC1 and PC2 give different results. Higher amount of PC1 in mixture provide stronger dispersing ability and worse dispersing retention ability. However, higher amount of PC2 provides low dispersing ability and stronger dispersing retention ability. When the proportion of PC1 and PC2 is within the range 4:6~6:4, mixed PC system reaches the balance, which makes cement-MMT paste little fluidity loss. Therefore, it is feasible to use PC containing ester group in side chain to improve the fluidity loss of the cement paste and fresh concrete. It also indicates that the balance of the dispersing ability and dispersing retention ability is critical to the clay tolerance of superplasticizer.

The results suggest a possibility that ester group in side chain can enhance clay tolerance of PC. It also provides feasibility that PC with different



Rys. 10. Konsystencja zaczynu cementowego z MMT, z dodatkiem domieszki PC2

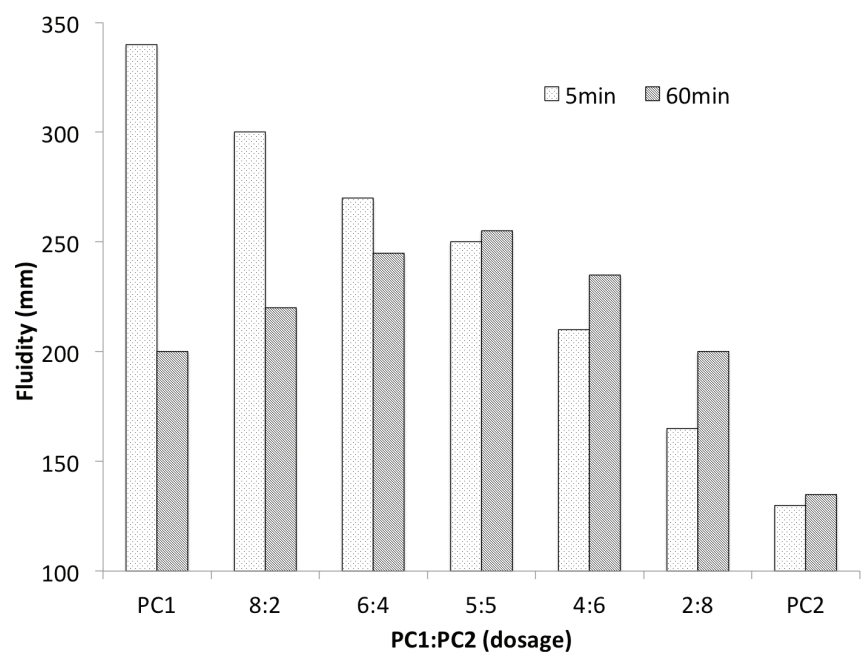
Fig. 10. Fluidity of cement-MMT paste with PC2

structures containing ester groups can be employed to balance the dispersing ability and dispersing retention ability and improve the clay tolerance of superplasticizer system.

4. Conclusion

- Ester groups in PC structure can be decomposed to release carboxyl groups during cement hydration process. The presence of ester group in side chain leads to reduction of initial adsorption and initial dispersing ability of PC, but it can

5. E. Sakai, D. Atarashi, M. Daimon, „Interaction between superplasticizers and clay minerals”, Proc of the 6th Int. Symposium on Cement & Concrete and CANMET/ACI Int. Symposium on Concrete Technology for Sustainable Development, Vol 1 and 2. 1560-1566 (2006).
6. W. S. Wang, B. C. Zheng, Z. J. Feng, „Adsorption of Polycarboxylate-based Superplasticizer onto Natural Bentonite”, J. Adv. Concr. Tech., **10**, 323-331 (2012).
7. H. Tan, C. Qi, B. Ma, „Effect of polycarboxylate superplasticiser adsorption on fluidity of cement-clay system”, Mater. Res. Innov., **19**, 423-428 (2015).
8. H. B. Tan, C. L. Lin, H. Yang, „Effect of clay minerals on the properties of cement paste with the addition of sodium naphthalene sulphonate superplasticizer”, Cement Wapno Beton, **82**, 3, 193-200 (2015).
9. P. G. Stampino, L. Zampori, G. Dotelli, „Use of admixtures in organic-contaminated cement-clay pastes, J. Hazard Mater., **161**, 862-870 (2009).
10. K. L. Konan, C. Peyratout, M. Cerbelaud, „Influence of two dispersants on the rheological behavior of kaolin and illite in concentrated calcium hydroxide dispersions”, Appl. Clay Sci., **42**, 252-257 (2008).
11. R. Ait-Akbour, P. Boustingorry, F. Leroux, „Adsorption of PolyCarboxylate Poly(ethylene glycol) (PCP) esters on Montmorillonite (Mmt): Effect of exchangeable cations (Na⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺) and PCP molecular structure”, J. Colloid Interface Sci., **437**, 227-234 (2015).
12. L. Lei, J. Plank, „Synthesis and Properties of a Vinyl Ether-Based Polycarboxylate Superplasticizer for Concrete Possessing Clay Tolerance”, Ind. Eng. Chem. Res., **53**, 1048-1055 (2014).
13. L. Lei, J. Plank, „A study on the impact of different clay minerals on the dispersing force of conventional and modified vinyl ether based polycarboxylate superplasticizers”, Cem. Concr. Res., **60**, 1-10 (2014).
14. E. Janowska-Renkas, „The effect of superplasticizers' chemical structure on their efficiency in cement pastes”. Constr. Build. Mater., **38**, 1204-1210 (2013).
15. K. Yamada, T. Takahashi, S. Hanehara, „Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer”, Cem. Concr. Res., **30**, 197-207 (2000).
16. F. Winnefeld, S. Becker, J. Pakusch, „Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems”, Cem. Concr. Compos., **29**, 251-262 (2007).
17. R. Zhang, H. Guo, J. Lei, „Effect of molecular structure on the performance of polyacrylic acid superplasticizer”, Journal of Wuhan University of Technology-Material Sci., **22**, 245-249 (2007).
18. J. Liu, Q. Ran, C. Miao, „Synthesis and Characterization of Comb-Like Copolymer Dispersant with Methoxy Poly (Ethylene Oxide) Side Chains”, Polym.-Plast. Technol., **50**, 59-66 (2011).
19. Q. P. Ran, P. Somasundaran, C. W. Miao, „Adsorption Mechanism of Comb Polymer Dispersants at the Cement/Water Interface”, J. Dispersion Sci. Technol., **31**, 790-798 (2010).
20. J. Liu, Q. Ran, C. Miao, „Effects of Grafting Densities of Comb-Like Copolymer on the Dispersion Properties of Concentrated Cement Suspensions”, Mater. Trans., **53**, 553-558 (2012).
21. M. M. Alonso, M. Palados, F. Puertas, „Effect of polycarboxylate admixture structure on cement paste rheology”, Mater. Construcc., **57**, 65-81 (2007).



Rys. 11. Konsystencja zaczynu cementowego z MMT i dodatkiem mieszaniny domieszek PC1 i PC2 [PC1+PC2 = 1,8 g]

Fig. 11. Fluidity of cement-MMT paste with the mixture of PC1 and PC2 [PC1+PC2 = 1.8 g]

increase later adsorbing ability and the dispersing retention ability. It can make the fluidity of cement-MMT paste at 60min higher than the initial fluidity.

2. PC can be intercalated into interlayer space of MMT, which is the main reason for the high adsorption degree. Ester group in PC structure cannot restrict the intercalation of PC, but can reduce the initial fast adsorption caused by MMT and reduce the fluidity loss of cement-MMT paste.
3. The balance between dispersing ability and dispersing retention ability of PC is critical to the fluidity and fluidity loss of cement paste containing MMT. It is also suggested that several types of PC with different structures containing ester groups can be used to enhance clay tolerance of superplasticizer system.

Acknowledgment

We are grateful to the financial supports of National Natural Science Foundation of China (51408448) and Science and Technology Support of Hubei Province of China (2015BAA084).

22. R. J. Flatt, I. Schober, E. Raphael, "Conformation of Adsorbed Comb Copolymer Dispersants", *Langmuir*, **25**, 2, 845-855 (2009).
23. L. Lei, J. Plank, "A concept for a polycarboxylate superplasticizer possessing enhanced clay tolerance", *Cem. Concr. Res.*, **42**, 1299-1306 (2012).
24. S. Lv, H. Ju, C. Qiu, „Effects of connection mode between carboxyl groups and main chains on polycarboxylate superplasticizer properties“, *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**, 3925-3932 (2013).
25. X. Peng, X. Li, D. Chen, "Effect of side chains on the dispersing properties of polycarboxylate-type superplasticizers in cement systems", *Mag. Concrete. Res.*, **65**, 422-429 (2013).