

Wpływ opóźniaczy węglowodanowych na ograniczenie złego wpływu minerałów ilastych na właściwości dyspergujące superplastyfikatorów polikarboksylianowych

Effect of carbohydrate retarders on clay tolerance of the polycarboxylate superplasticizer

Słowa kluczowe: montmorillonit, superplastyfikator polikarboksylianowy, interkalacja, wiązanie wodorowe, oddziaływanie minerałów ilastych na właściwości upłynniające

Keywords: montmorillonite; polycarboxylate superplasticizer; intercalation; hydrogen bond; clay tolerance

1. Wstęp

Superplastyfikatory polikarboksylianowe [PCE] są w chwili obecnej powszechnie stosowane w mieszankach cementowych o dużej płynności. Domieszki te są również głównym kierunkiem rozwoju superplastyfikatorów, ze względu na doskonałą dyspersyjność oraz zachowanie właściwości reologicznych mieszanek betonowych (1). Złej jakości kruszywa mogą zawierać minerały ilaste, szczególnie montmorillonit [Mt], co często zmniejsza efektywność działania PCE powodując szybkie zwiększenie lepkości plastycznej mieszanki betonowej (2-6). Dotyczy to superplastyfikatorów polikarboksylianowych, gdyż minerały ilaste mają zły wpływ na właściwości upłynniające tych domieszek (7). Pomimo, że zawartość Mt w kruszywach jest przeważnie mała, to duża ilość kruszywa w betonie [70% masy], stwarza możliwość przekroczenia 0,5% udziału Mt w betonie w stosunku do masy cementu. Nawet tak mała ilość Mt w betonie może doprowadzić do bardzo szybkiego zmniejszenia płynności mieszanki betonowej, powodującego z kolei poważne problemy na placu budowy (8).

Stwierdzono, że interkalacja części łańcucha bocznego PCE przez Mt ma ten zły wpływ na właściwości dyspergujące domieszki PCE (9-10). Zmniejszenie złego wpływu minerałów ilastych na działanie PCE powinno opierać się na utrudnieniu interkalacji długiego łańcucha między warstwami w strukturze Mt. Można to osiągnąć modyfikacją struktury molekularnej PCE lub interkalacją innych związków między warstwami Mt. Drugie rozwiązanie jest łatwiejsze do osiągnięcia w betonie, gdyż domieszki PCE dostępne na rynku są produktami wieloskładnikowymi a nie jednoskładnikowymi, a ponadto substancje chemiczne bardzo łatwo wprowadzić do

1. Introduction

Currently, polycarboxylate superplasticizer [PCE] has been widely employed in high fluidity cement-based materials. This tendency is attributed to the superior dispersion and dispersion retention of PCE (1). However, poor quality aggregates, containing clay minerals, especially montmorillonite [Mt], often make PCE ineffective and cause fast loss of the fluidity of the fresh concrete (2-6). This phenomenon is referred to poor clay tolerance of PCE (7). Although the content of Mt in aggregates is usually low, due to the fact, that aggregates share is higher than 70% mass of concrete, hence possibly bringing more than 0.5% by mass of cement of Mt in concrete. As reported, it is this small amount of Mt that can lead to a very fast loss of the fluidity of the fresh concrete, which might result in a very serious problem on construction site (8).

It has been confirmed that the intercalation of the long side chain of PCE by Mt is responsible for the poor clay tolerance (9-10), and the valid way to enhance the clay tolerance of PCE is to hinder the long side chain from being intercalated into the interlayer spaces. This hindrance can be achieved by the modification of the molecular structure of PCE or preferential intercalation of some chemicals between the layers. Obviously, the latter is more acceptable in real concrete, because the commercially available PCE is a multiple-component system rather than a single-component system, and the chemicals are very easy to be incorporated into PCE system (11). If some chemicals could be intercalated between the Mt layers before the intercalation of PCE, those intercalated chemicals would possibly inhibit the intercalation of the long side chain of PCE, hence enhancing the clay tolerance. This possibility was suggested by the experience of the oil well industry. As reported,

* Autor do korespondencji: Hongbo Tan, Email: thbwhut@whut.edu.cn

* Corresponding author: Hongbo Tan, Email: thbwhut@whut.edu.cn

układu PCE (11). W przypadku, gdy interkalacja innych cząsteczek pomiędzy warstwami Mt nastąpi przed interkalacją PCE, zahamuje to interkalację łańcuchów bocznych PCE, tym samym zmniejszając zły wpływ minerałów ilastych na właściwości dyspergujące PCE. Rozwiązanie to zostało zaproponowane dzięki doświadczeniom uzyskanym w przemyśle wiertniczym – interkalacja inhibitorów pomiędzy warstwami minerałów ilastych spowodowała zmniejszenie pęcznienia ilów (12). Korzystne wyniki uzyskano również stosując interkalację poliglikoli, co powodowało zmniejszenie złego wpływu minerałów ilastych na właściwości dyspergujące PCE (13-14). Badania te pokazały, iż wprowadzanie dodatkowych domieszek do PCE wpływa na ich interkalację.

Węglowodany są powszechnie dodawane do PCE w celu wydłużenia czasu wiązania i zwiększania czasu urabialności mieszanki betonowej (15). Działanie takie przypisywane jest ograniczeniu ubytku wody oraz PCE w czasie na skutek zmniejszenia szybkości hydratacji jak również opóźnienia tworzenia się produktów hydratacji (16-18). Niemniej jednak, nieznanym jest wpływ węglowodanów w układzie z PCE na wpływ minerałów ilastych na właściwości dyspergujące PCE. Wpływ węglowodanów na interkalację PCE nie był bowiem badany. W związku z tym, celem doświadczeń jest zbadanie wpływu dwóch opóźniaczy węglowodanowych [cukru i maltodekstryny] na niekorzystne oddziaływanie minerałów ilastych na właściwości upłynniające PCE. W tym celu zbadano zmiany rozplwy zaczynu cement-Mt z węglowodanami. Zastosowano analizator zawartości węgla organicznego [TOC] w celu określenia adsorpcji PCE i węglowodanów w zawieszynie Mt. Zbadano zależności pomiędzy układami PCE-węglowodany, a PCE-Mt przy użyciu dyfraktometrii rentgenowskiej [XRD], spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni [FTIR] i analizy termogravimetrycznej [TGA]. Na podstawie uzyskanych wyników przedstawiono model adsorpcyjny, mający obrazować korzystny wpływ węglowodanów na zmniejszenie złego wpływu minerałów ilastych na właściwości upłynniające PCE. Uzyskane wyniki pozwolą dostarczyć wytycznych odnośnie do doboru opóźniaczy zmniejszających niekorzystne oddziaływanie minerałów ilastych na skuteczność PCE w praktyce inżynierskiej.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały

Do badań zastosowano cement portlandzki CEM I 42.5, wyprodukowany przez Wuhan Yadong Cement Co., Ltd. [Chiny], zgodny z chińską normą GB175-2007.

Przygotowano naturalny, wysuszony montmorillonit, zmielony do ziaren mniejszych od 0,074 mm. Skład chemiczny oznaczono metodą fluorescencji rentgenowskiej [Axios Advanced, PANalytical B.V.]. Wyniki przedstawiono w tablicy 1.

W badaniach zastosowano dostępny na rynku superplastyfikator polikarboksylanowy [PCE] jednoskładnikowy, o zawartości substancji stałych wynoszącej 40% masy. Dodatek przeliczono na substancję stałą.

the intercalation of inhibitors into the interlayer space of the clay minerals could inhibit clay swelling (12). A successful experience of the preferential intercalation to enhance the clay tolerance was also gained by incorporation of polyglycols utilized as sacrificial agents (13-14). Those researches indicate that incorporating chemicals might obviously affect the intercalation of PCE.

Carbohydrates are commonly used with PCE as supplementary materials to prolong the setting time and extend the workability (15). The generally accepted reason for this is attributed to the reduced consumption of free water and PCE as well as the delayed formation of hydration products (16-18). However, it is uncertain about whether the presence of carbohydrate in PCE system has negative or positive effect on the clay tolerance. The essential reason for this uncertainty is because the effect of those carbohydrates on intercalation of PCE has not been confirmed until now. The objective of this study is, therefore, to investigate the effect of two kinds of carbohydrate retarders i.e. sugar and maltodextrin on clay tolerance of PCE. The fluidity loss of cement-Mt paste was tested to assess the clay tolerance. Total Organic Carbon Analyzer [TOC] was used to analyze the adsorption behavior of PCE and carbohydrates in Mt suspension. The interaction between PCE-carbohydrate and Mt was studied with X-ray Diffractometry [XRD], Fourier-transform Infrared Spectroscopy [FTIR], and Thermo Gravimetric Analysis [TGA]. An adsorption model was then proposed to illustrate the mechanism behind the positive effect of carbohydrates on the clay tolerance. The results are expected to provide guidance on how to choose retarders to enhance the clay tolerance of PCE system in real engineering practice.

2. Experimental

2.1. Materials

An ordinary Portland cement [42.5, Wuhan Yadong Cement Co., Ltd., China] in accordance with the requirements of GB175-2007 Chinese standard was used.

Natural, dry ground Mt, with particle size smaller than 200-mesh sieve, was prepared. Experimental measurement of X-ray Fluorescence [Axios Advanced, PANalytical B.V., Holland] revealed the chemical composition of cement and Mt, as shown in Table 1

A commercially available PCE [single-component system] was used in this study. The solid content is 40.0 mass %. The added dosage was recorded as solid content.

Industrial-grade sugar [sucrose], and industrial-grade maltodextrin were used. Their molecular structures are shown in Fig. 1.

2.2. Test methods

2.2.1. Fluidity of cement and cement-Mt paste

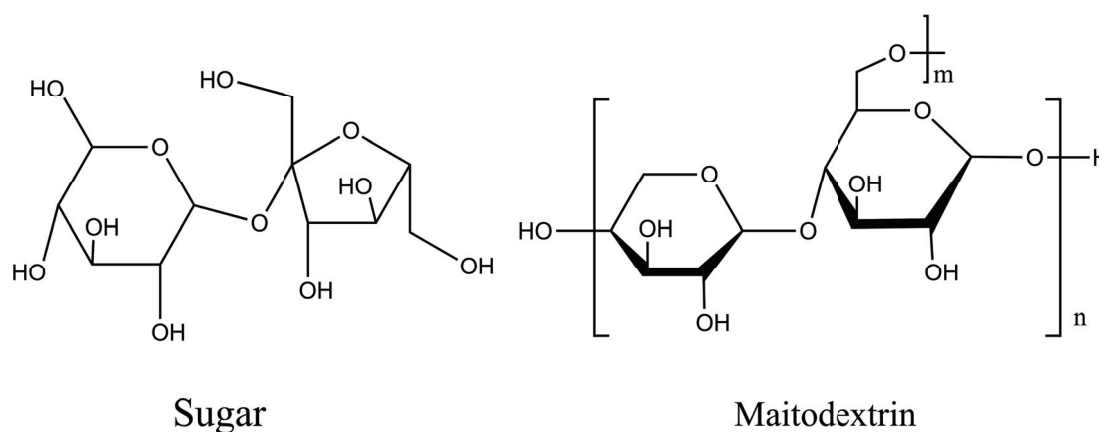
Chemical admixtures were mixed with water in advance. Cement paste was prepared with a water/cement weight ratio of 0.29:1 [water: 87 g; mixture of cement: 297.0 g and Mt: 3.0 g] in accordance with the requirements of Chinese standard GB 8076-2008. A flow

TABLICA 1 / TABLE 1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU I MONTMORILLONITU

CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENT AND MT

Składnik	LOI / Strata prażenia	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
	mass % / % masowy								
Cement,	3.72	22.79	7.03	3.14	3.76	55.05	2.90	0.57	0.14
Mt	9.10	64.80	16.53	2.58	0.02	2.03	4.04	0.55	0.16



Rys. 1. Struktury cząsteczek węglowodanów

Fig. 1. Schematic illustration of molecular structure of carbohydrates

Zastosowano cukier przemysłowy, którego głównym składnikiem jest sacharoza oraz maltodekstrynę przemysłową. Wzory strukturalne tych związków przedstawiono na rysunku 1.

2.2. Metody badawcze

2.2.1. Rozpływ zaczynu cementowego i cementowo-montmorillonitowego

Przed przygotowaniem zaczynów zmieszano domieszki chemiczne z wodą. Przygotowano zaczyny o współczynniku wodno-cementowym 0,29 [woda: 87 g; cement: 297 g, Mt: 3 g] zgodnie z chińską normą GB 8076-2008. Następnie stożek rozptywowy [60 mm wysokości, 36 mm górna średnica, 60 mm dolna średnica] zgodny z chińską normą GB 8077-2000 napełniono zaczynem. Po podniesieniu stożka zmierzono maksymalną średnicę rozptywu oraz średnicę rozptywu zaprawy prostopadłą do średnicy maksymalnej. Wartość średnią z tych dwóch pomiarów przyjęto jako rozptyw. Wszystkie badania przeprowadzono w temperaturze 25°C. Dodatek PCE stosowany w badaniach przeliczono na substancję stałą.

2.2.2. Adsorpcja domieszek

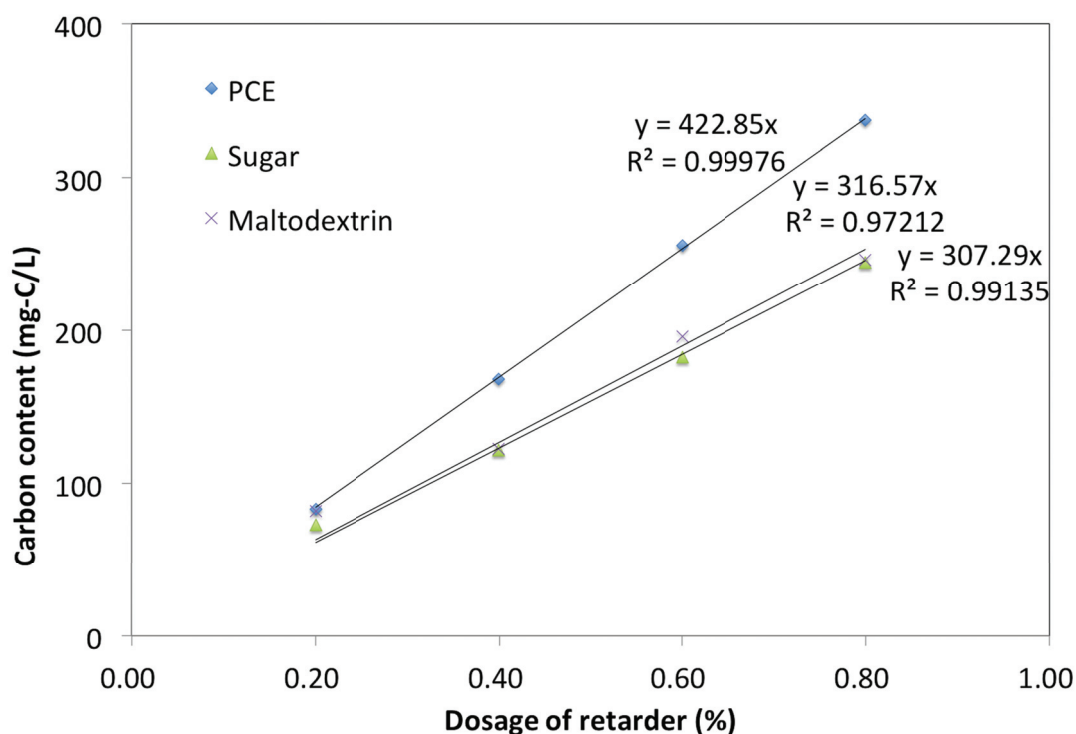
Przygotowano roztwory PCE oraz węglowodanów [0.20 g/dm³, 0.40 g/dm³, 0.60 g/dm³ i 0.80 g/dm³], a następnie oznaczono zawartość węgla w roztworach za pomocą analizatora zawartości węgla organicznego TOC [Liquid TOC II, Elementar]. Wyniki przedstawione na rysunku 2 wskazują na proporcjonalną zależność

cone [60 mm height, 36 mm top diameter, 60 mm bottom diameter] specified in Chinese standard GB 8077-2000 was filled with the paste on a glass plate. After the cone was vertically removed from the sample, 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 fluidity value. All operations were carried out at 25°C. The added dosage of PCE in experiment was recorded as solid content.

2.2.2. Adsorption amount

Solutions [0.20 g/dm³, 0.40 g/dm³, 0.60 g/dm³, and 0.80 g/dm³] of PCE and carbohydrates were prepared in advance, respectively, and the carbon content of the solution was tested with Total Organic Carbon Analyzer [TOC, Liquid TOC II, Elementar, Germany]. The results, shown in Fig. 2, indicate the relationship between dosage and carbon content of organics. Based on this relationship, dosage of those chemicals in solution can be calculated with the measured carbon content in solution by TOC.

Mt [1.0 g] was mixed with PCE or carbohydrates solutions [0.2 g/dm³, 0.4 g/dm³, 0.6 g/dm³, and 0.8 g/dm³] and stirred for 5 min, respectively. The mixture was then separated by centrifugation at 3000 r/min for 4 min. TOC was used for the carbon content in the supernatant liquid determination. Based on the relationship shown in Fig. 2, the residual concentration of PCE or carbohydrates in supernatant liquid was obtained. The adsorption amount of PCE or carbohydrates [mg/g-Mt] was calculated as follows:



Rys. 2. Zależność zawartości węgla organicznego od dodatku superplastyfikatora oraz węglowodanów

Fig. 2. Relationship of organic carbon content and addition of PCE and carbohydrates

dodatku domieszki i zawartości węgla organicznego. Na podstawie tej zależności możliwe jest obliczenie zawartości domieszki w oparciu na zmierzonej zawartości węgla w roztworze.

Następnie dodano Mt [1 g] do roztworów PCE i węglowodanów [0.2 g/dm³, 0.4 g/dm³, 0.6 g/dm³ i 0.8 g/dm³] i mieszano przez 5 minut. Z kolei rozdzielono zawiesinę przez odwirowanie przy prędkości 3000 obr/min przez 4 minuty. Oznaczono zawartość węgla organicznego w górnej warstwie klarownej cieczy. W oparciu o zależności przedstawione na rysunku 2 określono stężenie PCE oraz węglowodanów w górnej warstwie klarownej cieczy. Następnie obliczono ilość zaadsorbowanego PCE i węglowodanów [mg/g-Mt] zgodnie z następującym wzorem:

$$\text{Ilość zaadsorbowana} = V (C_0 - C) / m$$

gdzie C_0 to pierwotne stężenie PCE [g/dm³] przed adsorpcją; C to stężenie w górnej warstwie klarownej cieczy [g/dm³] po adsorpcji; V to objętość roztworu [ml]; m to masa cementu lub Mt [g]. Oznaczenia wykonano trzykrotnie, a jako wynik podano średnią z trzech pomiarów. Wszystkie operacje przeprowadzono w temperaturze 25°C.

2.2.3. Próbkki Mt po interkalacji

Przygotowano roztwory PCE [100ml, 20 g/dm³], węglowodanów [100ml, 20 g/dm³], oraz PCE i węglowodanów [100ml, 20 g/dm³ PCE oraz 20 g/dm³ węglowodanów], a następnie dodano 5 g Mt do roztworu i mieszano przez 10 minut. Zawiesinę przefiltrowano, a stały osad wysuszone w suszarce próżniowej w temperaturze 105°C. Następnie wysuszony osad utarło na proszek w młynku. Próbkki do badań rentgenograficznych, spektroskopii

$$\text{Adsorption amount} = V (C_0 - C) / m$$

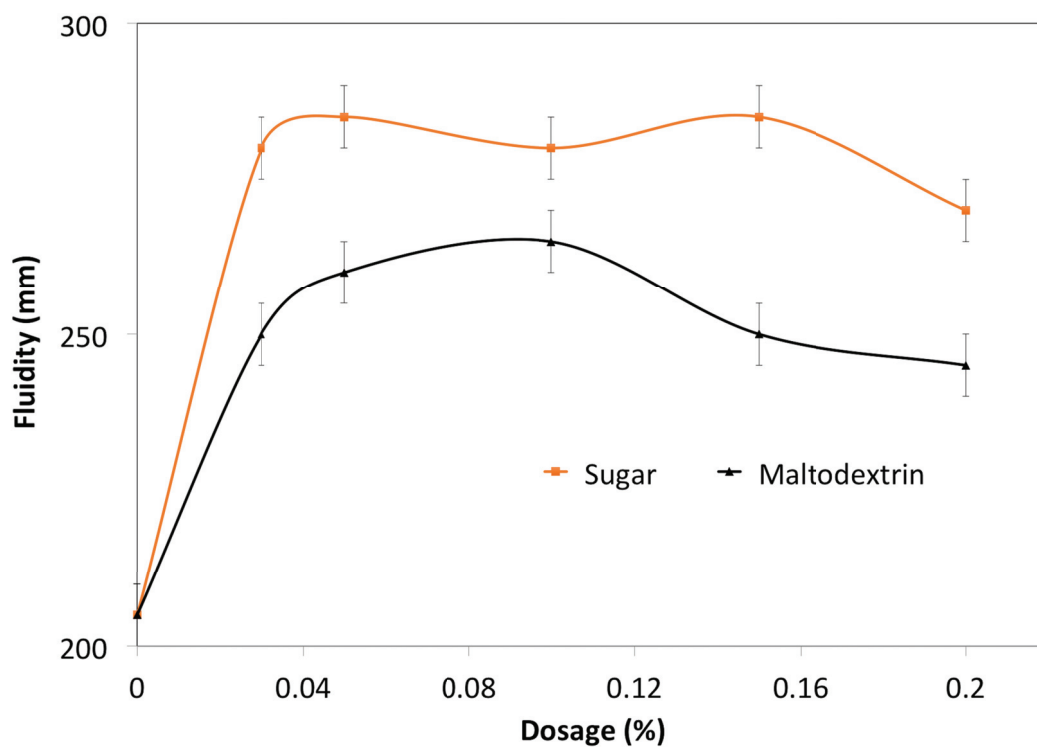
where C_0 is the initial concentration [g/dm³] of PCE before adsorption; C is the residual concentration [g/dm³] after adsorption; V is volume of the solution [ml]; m is the mass of the cement or Mt [g]. Measurements were repeated three times, and the average was the result. All operations were made at 25°C.

2.2.3. Characterization of the intercalated Mt samples

PCE [100ml, 20 g/dm³], carbohydrate solution [100ml, 20 g/dm³], and PCE-carbohydrate solution [100ml, 20 g/dm³ PCE and 20 g/dm³ carbohydrate] were prepared, respectively, and then Mt [5.0 g] was added into the solution and stirred for 10 min. The suspension was filtered, and the solid was dried in a vacuum drier at 105°C. After that, the dried solid was ground into powder in the mortar. The powder, whose particle size was less than 200-mesh, was prepared for the measurements of XRD, FTIR, and TGA. The powder samples were tested by XRD [D/Max-RB, Rigaku, Japan] with Cu K α radiation at 40 mA, 40 kV, at a speed of 4°/min and a step of 0.02° in the range from 4° to 60° 2 theta.

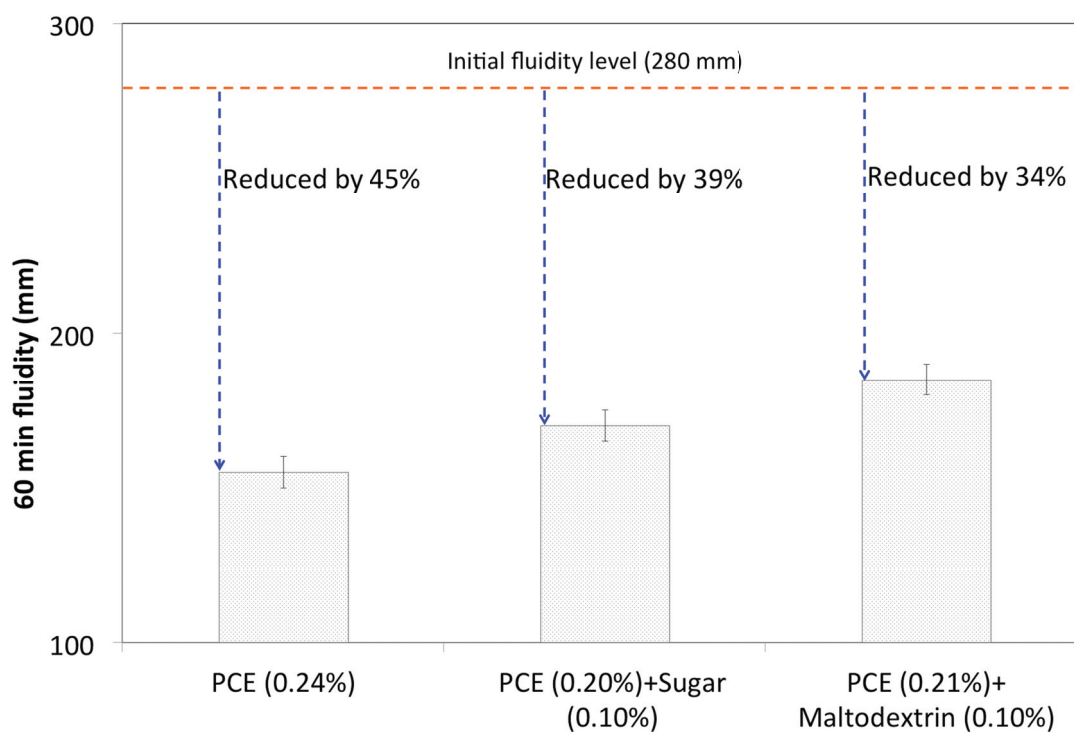
The transparent sheet was prepared for FTIR measurement. 1-2 mg of Mt was ground together with 200 mg of pure KBr to be uniform. Next the powder was placed in a mold and pressed into a transparent sheet with (5-10) x10⁷Pa pressure in the hydraulic machine. The FTIR spectra of the samples were recorded within the range 400 cm⁻¹ to 4000cm⁻¹ [Nexus, Thermo Nicolet, USA].

The powder sample was prepared for the TGA measurement [STA449c/3/G, NETZSCH, Germany]. Temperature range was from ambient to 1000°C under an atmosphere of flowing air. The heating rate was 10°C /min.



Rys. 3. Rozpływ początkowy zaczynów cement-Mt zawierających PCE i węglowodany [PCE: 0,2% mas.]

Fig. 3. Initial fluidity of cement-Mt paste with PCE-carbohydrate [PCE: 0.20 mass%]



Rys. 4. Wpływ węglowodanów na zmniejszenie rozplywu w czasie

Fig. 4. Influence of carbohydrates on flow loss

w podczerwieni i termogravimetrii rozdrobniono do uziarnienia mniejszego od 0,074 mm. Badania rentgenograficzne za pomocą aparatu D/Max-RB, Rigaku przeprowadzono stosując promieniowanie Cu K α , przy szybkości pomiaru 4°/min i kroku 0.02° w zakresie od 4° do 60°.

3. Results and discussion

3.1. Fluidity of cement-Mt paste

The effect of carbohydrates on the initial fluidity of cement-Mt paste with PCE [0.20wt%] was depicted in Fig. 3. As shown in the figure,

Próbkę 1-2 mg Mt utarto razem z 200 mg czystego KBr aż do uzyskania jednorodnej mieszaniny. Następnie proszek umieszczono w formie i sprasowano pod ciśnieniem $(5-10) \cdot 10^7$ Pa w prasie hydraulicznej do uzyskania przezroczystej folii. Tak przygotowaną próbkę zbadano metodą spektroskopii w podczerwieni. Widma zarejestrowano za pomocą aparatu Nexus, Thermo Nicolet.

Przygotowaną próbkę proszku badano metodą TGA w aparacie STA449c/3/G, NETZSCH w zakresie od 20°C do 1000°C w atmosferze powietrza, przy szybkości wzrostu temperatury 10°C/min.

3. Omówienie wyników

3.1. Rozpływ zaczynów cement-Mt

Wpływ węglowodanów na rozpływ początkowy zaczynów cement-Mt z dodatkiem 0,2% masy PCE pokazano na rysunku 3. Obydwa związki wpływają na zwiększenie rozpływu zaczynu cementowego. Wyniki te wykazują, że węglowodany zwiększają początkową dyspersję zaczynu spowodowaną przez PCE. Możliwą przyczyną jest ograniczone zmniejszenie wody wolnej i PCE, oraz wpływ węglowodanów na interkalację PCE.

Zmniejszenie rozpływu zaczynów w czasie określano dla takiego samego rozpływu początkowego [280±5 mm], co pokazano na rysunku 4. W przypadku zaczynów zawierających jedynie PCE [0,24%], węglowodany zmniejszają dodatek PCE niezbędnego do osiągnięcia tego samego rozpływu do 0,20% i 0,21%, odpowiednio dla cukru i maltodekstryny, z powodu zwiększenia początkowej dyspersji układu. W porównaniu z zaczynem bez węglowodanów, zawierającym jedynie PCE, spadek rozpływu zaczynu jest nieznacznie zmniejszony. Dodatek węglowodanów nie tylko zmniejsza dodatek PCE niezbędny do otrzymania odpowiedniego rozpływu początkowego, ale również ogranicza jego zmniejszenie z upływem czasu. Wyniki te wykazują, iż węglowodany mają niewielki, korzystny wpływ na zmniejszenie niekorzystnego wpływu minerałów ilastych na właściwości dyspergujące PCE. Prawdopodobnie jest to spowodowane przez opóźnienie hydratacji cementu przez węglowodany oraz być może, ze względu na interkalację węglowodanów przez Mt.

Badania pokazały, że niekorzystny wpływ minerałów ilastych na upłynniające działanie PCE wynika z interkalacji ich łańcuchów bocznych w Mt, co z kolei ogranicza główne oddziaływanie dyspersyjne PCE, którym jest efekt steryczny wynikający z występowania długich łańcuchów bocznych (10, 13). Występowanie interkalacji powinno wywołać zmiany adsorpcyjności oraz struktury Mt. W związku z tym, w celu wyjaśnienia zależności między PCE, węglowodanami i Mt, w następnych punktach opisano badania stopnia adsorpcji węglowodanów w zawiesinach Mt oraz zmian pakietów Mt w wyniku wpływu PCE oraz węglowodanów.

3.2. Adsorpcja węglowodanów w zawiesinach Mt

Występują dwa mechanizmy adsorpcji PCE w zawiesinach Mt: adsorpcja powierzchniowa oraz interkalacja między pakietami.

both two kinds of carbohydrates can increase the fluidity of cement paste. This result demonstrates that the presence of carbohydrate can enhance the initial dispersion of PCE. The possible reason for this is attributed to the reduced consumption of free water and PCE and the effect of carbohydrate on the intercalation of PCE.

The fluidity loss of the paste was assessed with the same initial fluidity level [280±5 mm], as shown in Fig. 4. In comparison to the paste with PCE only [0.24%], carbohydrates reduce the dosage of PCE [to reach the same initial fluidity level] from 0.24% to 0.20% and 0.21% respectively, because the presence of carbohydrate in PCE system can increase the initial dispersion. Compared with the paste without carbohydrate [i.e. with PCE only], the fluidity loss of the paste with sugar or maltodextrin is slightly reduced. The presence of carbohydrate in PCE system not only reduces the dosage of PCE added to reach the same initial fluidity level, but also reduces the fluidity loss. This result implies that carbohydrate has a little positive effect on improvement of clay tolerance in PCE system. One of the reasons is due to the retarding effect of carbohydrate on the formation of hydration products, and another probable reason is attributed to the effect of carbohydrate on the intercalation of PCE into Mt.

It has been reported that poor clay tolerance of PCE is due to the intercalation of the long side chain into Mt, because this intercalation can immediately invalid the main dispersion force of PCE [i.e. steric hindrance] provided by the long side chain (10, 13). If this intercalation took place, adsorption behavior and structure of the intercalated Mt would be altered. Therefore, to clarify the interaction between PCE-carbohydrate and Mt, the adsorption behavior of carbohydrates in Mt suspension and the structure of Mt with PCE-carbohydrate have been investigated in the following paragraphs.

3.2. Adsorption behavior of carbohydrates in Mt suspension

Two adsorption mechanisms of PCE in Mt suspension can be found: superficial adsorption [adsorption on the surface of Mt particles] and interlayer intercalation. The latter has been proved to be the main reason for the high adsorption amount of PCE in Mt suspension (10). To confirm whether carbohydrates could be intercalated into Mt or not, adsorption amount of carbohydrates in Mt suspension was evaluated with TOC, and the results were shown in Fig. 5. It can be seen that PCE can adsorb onto Mt particles and the adsorption rate can reach 98%, while the opposite phenomenon can be found with carbohydrates: almost no adsorption amount can be detected. This result indicates that almost no carbohydrates can adsorb onto Mt particles. It can be inferred that those carbohydrates may not be intercalated into the Mt layer, and they may have no significant effect on the intercalation of PCE, which would be confirmed in the following text.

3.3. Interaction between carbohydrates and Mt

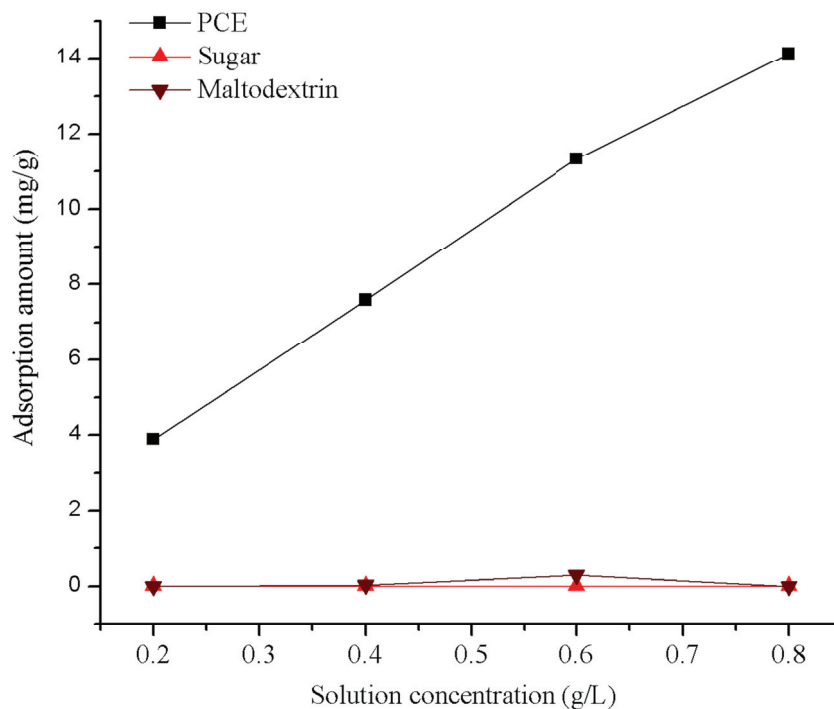
To further prove whether those carbohydrates were intercalated or not, structure of Mt with carbohydrates was investigated. If organics were intercalated between Mt layers, the interlayer spacing of Mt

Drugi mechanizm jest głównym powodem dużej ilości zaadsorbowanego PCE w zawiesinie Mt (10). W celu potwierdzenia czy węglowodany mogą wchodzić w interkalację z Mt, zbadano ilość zaadsorbowanych węglowodanów w zawiesinie Mt przy użyciu TOC, a wyniki przedstawiono na rysunku 5. Stopień adsorpcji PCE na cząstkach Mt wynosi 98%. W przypadku węglowodanów był on bliski zeru. Pozwala to wywnioskować, iż badane węglowodany nie ulegają adsorpcji jak również interkalacji pomiędzy pakietami Mt, a ponad to nie mają one wyraźnego wpływu na interkalację PCE, co potwierdzono w dalszych częściach pracy.

3.3. Interakcje węglowodanów przez Mt

Zbadano strukturę Mt zawierającego węglowodany w celu dokładniejszego określenia, czy zaszła interkalacja węglowodanów. Gdyby cząsteczki organiczne uległy interkalacji pomiędzy pakietami Mt w zawiesinie, wtedy odległości międzypłaszczyznowe w wysuszonym Mt uległyby zwiększeniu. Zwiększone odległości międzypłaszczyznowe w stosunku do wyjściowego Mt, świadczyłyby o interkalacji substancji organicznej. Odległości międzypłaszczyznowe (d_{001}) Mt z węglowodanami zostały zbadane rentgenograficznie, a wyniki przedstawione na rysunku 6. Jak widać, odległości międzypłaszczyznowe Mt z cukrem lub maltodekstryną były niemal identyczne z referencyjnym Mt. Wyniki te pokazują, iż węglowodany nie ulegają interkalacji pomiędzy pakietami Mt.

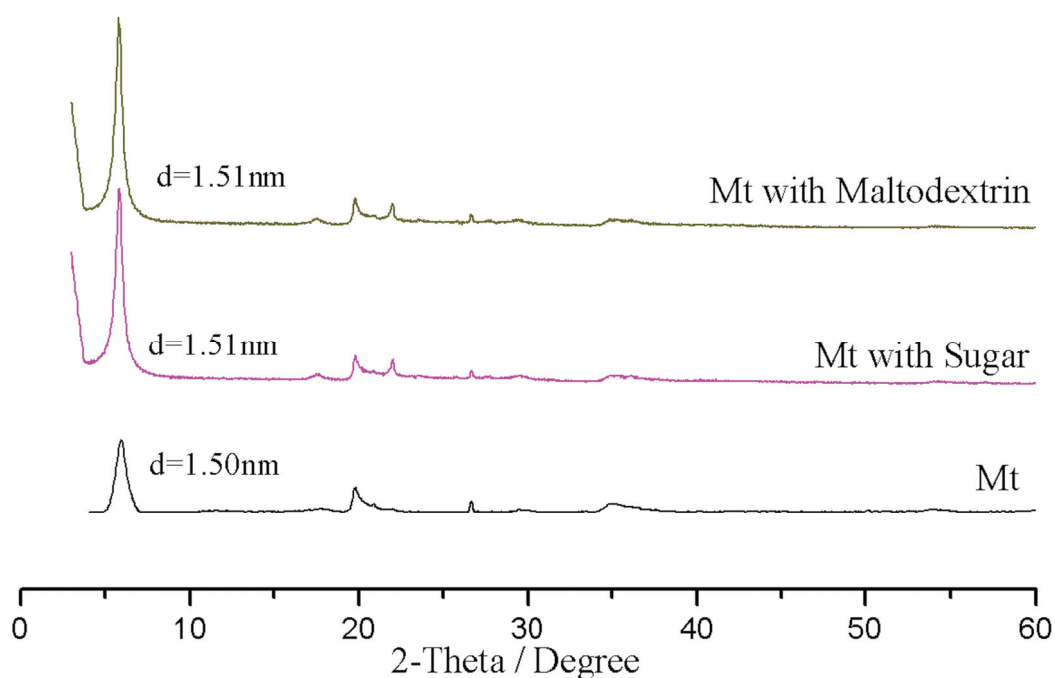
Jeśli domieszki organiczne uległyby adsorpcji na powierzchni Mt bądź interkalacji międzypakietowej, powinna pojawić się wyraź-



Rys. 5. Ilość zaadsorbowanego PCE i węglowodanów w zawiesinie Mt

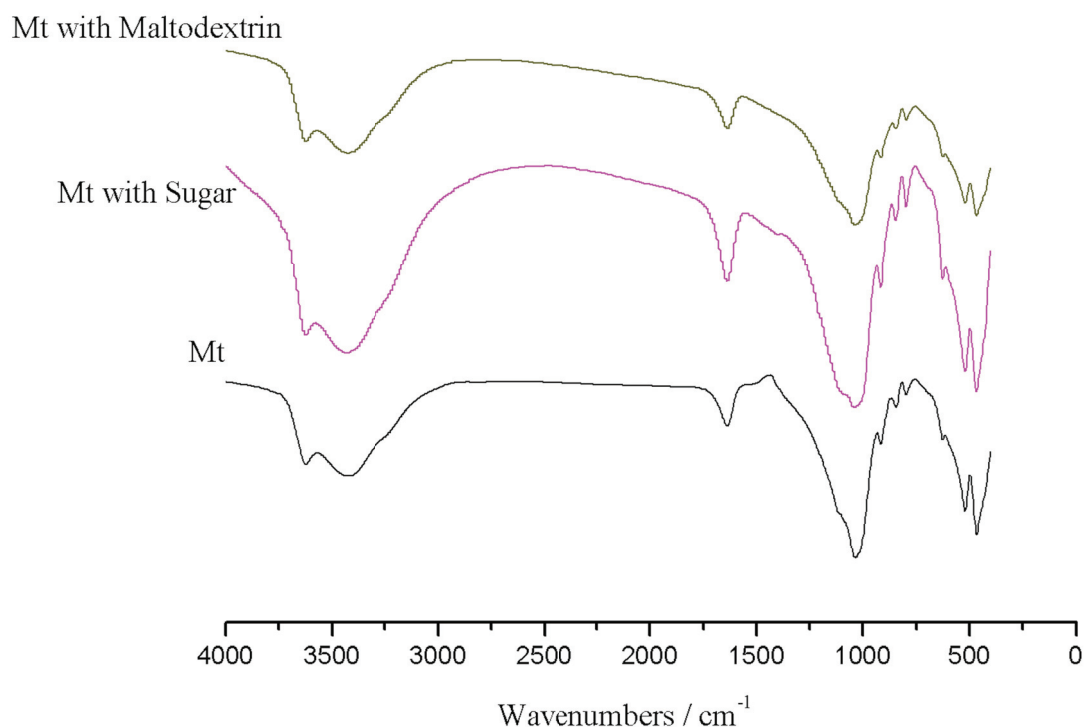
Fig. 5. Adsorption amount of PCE and carbohydrates in Mt suspension

would be increased after Mt was completely dried. As a consequence, in comparison to the blank Mt, the increased interlayer spacing can demonstrate the intercalation of the organics. The interlayer spacing (d_{001}) of Mt with carbohydrate was evaluated with XRD, and the results are shown in Fig. 6. The interlayer spacing of Mt with sugar or maltodextrin was almost the same as for the blank Mt. This result provides an evidence to prove that those carbohydrates cannot be intercalated between Mt layers.



Rys. 6. Dyfraktogramy próbek Mt z węglowodanami

Fig. 6. XRD patterns of Mt with carbohydrates



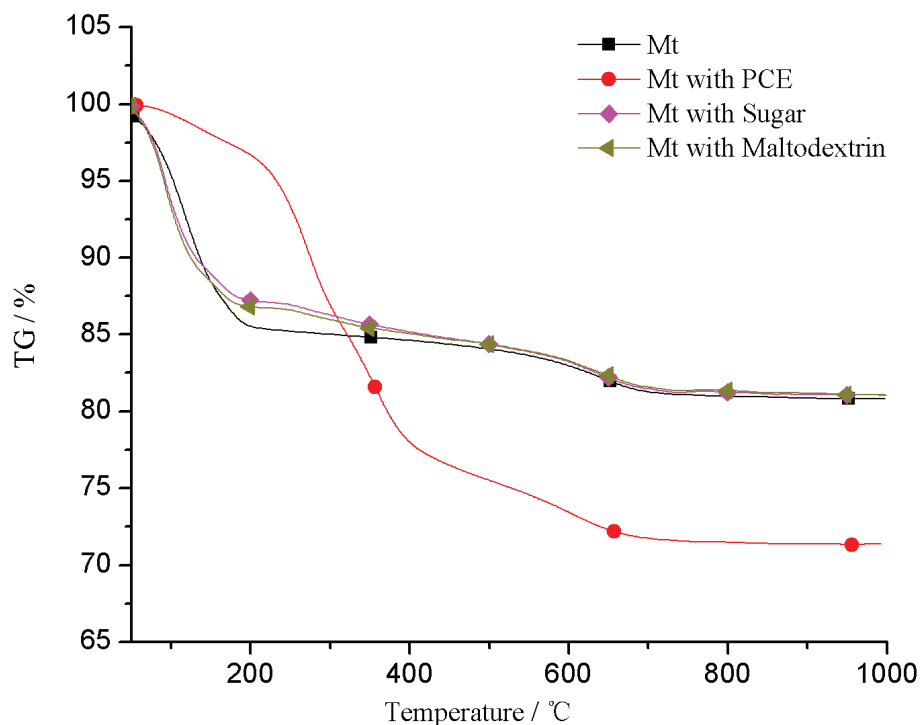
Rys. 7. Widma FTIR próbek Mt z węglowodanami

Fig. 7. FTIR spectra of Mt with carbohydrates

na różnica w widmach FTIR w stosunku do Mt referencyjnego a Mt z domieszkami organicznymi. Jak pokazano na rysunku 7, widma FTIR Mt z domieszką cukru lub maltodekstryny są niemal identyczne z widmami Mt referencyjnego, co oznacza, że te węglowodany nie ulegają adsorpcji powierzchniowej ani interkalacji. Wyniki te są zbieżne z wynikami dyfrakcji rentgenowskiej.

Cząsteczki organiczne ulegają rozkładowi w przedziale temperatur 250-600°C, co może prowadzić do znacznego ubytku masy. W przypadku interkalacji substancji organicznej, występowałaby znaczna różnica w stracie masy na wykresie TGA w porównaniu z referencyjnym Mt. Wyniki TGA przedstawiono na rysunku 8, a utratę masy w przedziale temperatur 250-600°C przedstawiono w tabelicy 2. Nie zauważono znacznej różnicy pomiędzy próbkami z dodatkiem węglowodanów i Mt referencyjnego, zmierzono natomiast znaczną utratę masy w przypadku próbki Mt zawierającej PCE, co wynika z interkalacji PCE. Co więcej, z danych przedstawionych w tabelicy 2 wynika, iż dla przedziału temperatury 250-600°C, utrata masy jest znacznie większa w przypadku próbki Mt, w której zaszła interkalacja PCE, niż w przypadku próbki referencyjnej Mt, której utrata masy z kolei jest zbliżona do próbek z węglowodanami. Możliwą przy-

If the organics were adsorbed on the surface of Mt or were intercalated between the layers, an obvious difference between Mt with organics and the blank Mt would be found in FTIR spectra. Otherwise, no intercalation would take place. As shown in Fig. 7, it can be seen that the FTIR spectra of Mt with sugar or maltodextrin



Rys. 8. Krzywe TGA dla Mt zawierającego PCE i węglowodany

Fig. 8. TGA curves of Mt with PCE and carbohydrates

czyną tej różnicy jest różna zawartość wody międzywarstwowej. Jeżeli węglowodany uległyby interkalacji pomiędzy pakietami Mt, utrata masy byłaby znacznie większa niż w przypadku Mt referencyjnego, a zbliżona do utraty masy Mt z PCE. Potwierdza to wyniki uzyskane rentgenograficznie i widma FTIR, które wskazywały na brak interkalacji węglowodanów pomiędzy pakietami Mt.

Uzyskane wyniki wykazują, że węglowodany nie ulegają interkalacji pomiędzy pakietami lub adsorpcji na powierzchni Mt. Wyniki te wyjaśniają brak adsorpcji tych węglowodanów w zawieszynie Mt.

3.4. Wpływ węglowodanów na interkalację PCE

Pomimo braku interkalacji węglowodanów w przestrzeni międzypakietowej Mt, nie rozpoznano ich wpływu na interkalację PCE. W celu wyjaśnienia tego problemu zbadano rentgenograficznie i za pomocą FTIR próbki Mt w przypadku równoczesnego dodatku PCE oraz węglowodanów.

Wyniki badań rentgenograficznych pokazano na rysunku 9. W porównaniu z dyfraktogramem referencyjnego Mt, przedstawionego na rysunku 6, odległości międzypakietowe Mt z dodatkiem PCE lub PCE i węglowodanów powiększyły się. Dla układu zawierającego jedynie PCE, zwiększony odstęp międzypakietowy wskazuje na interkalację łańcuchów PCE. Dodatkowe pasmo odpowiadające grupom alkilowym [-CH-, -CH₂- i -CH₃, 3000~2800 cm⁻¹] na widmie Mt z dodatkiem PCE, pokazane na rysunku 10, również wskazują na interkalację łańcuchów PCE. Dla układów PCE-węglowodany zwiększone odległości międzypakietowe wskazują na interkalację PCE lub węglowodanów pomiędzy warstwami Mt. Jak wykaza-

TABLICA 2 / TABLE 2

UTRATA MASY MT ZAWIERAJĄCEGO PCE I WĘGLOWODANY [250-600°C]

THE WEIGHT LOSS OF MT WITH PCE AND CARBOHYDRATES [250-600°C]

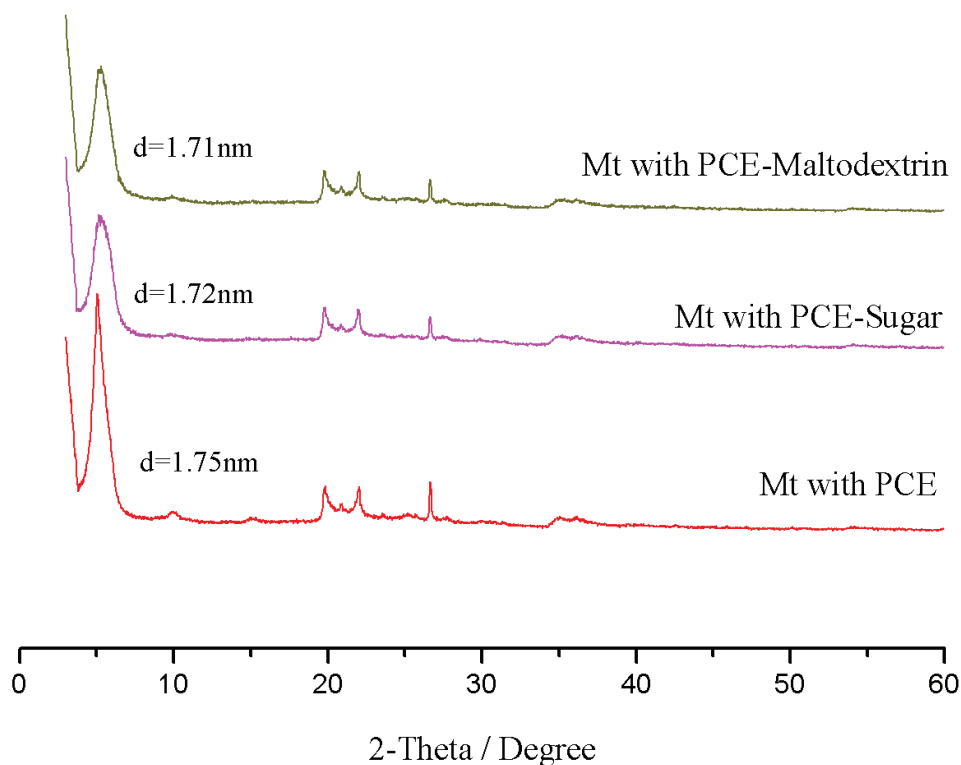
	Ref. Blank	PCE	Cukier Sugar	Maltodekstryna Maltodextrin
Utrata masy Weight loss, %	2.24	19.86	3.7	3.29

are almost the same as for blank Mt, which indicates that those carbohydrates cannot adsorb on the surface of the Mt particles or be intercalated into Mt layer. This result is in agreement with the results of XRD.

Organics can be decomposed at the temperature range of 250-600°C, what can bring about a significant mass loss. If the organics had been intercalated into interlayer space, there would have been an obvious difference in mass loss in TGA in comparison with the blank Mt. The results of TGA are summarized in Fig. 8 and the mass losses at the temperature range from 250 to 600°C are shown in Table 2. As shown in the Fig. 8, no obvious difference can be found between those two kinds of carbohydrates and the blank Mt, but a considerable greater weight loss of Mt with PCE can be observed, due to the intercalated PCE. Furthermore, from the data in the Table 2, it can be seen that in the temperature range of 250-600°C, the mass loss of the Mt intercalated by PCE

is considerably greater than that of the blank Mt, while the mass loss of Mt with carbohydrates have a slight difference from the blank Mt. The possible reason for this difference is attributed to the different content of interlayer water. If the carbohydrate were intercalated into Mt, the mass loss would be much greater than that of the blank Mt, similarity to the mass loss of Mt with PCE. Therefore, the TGA results suggest that carbohydrates cannot be intercalated between Mt layer, which is in agreement with the results of XRD and FTIR.

From discussion above, it can be concluded that neither of the two kinds of carbohydrates can be intercalated between the Mt layers nor adsorb on the surface of the Mt particles. This result can convincingly explain why no adsorption amount of those carbohydrates in Mt suspension can be observed.



Rys. 9. Dyfraktogram Mt zawierającego PCE i węglowodany

Fig. 9. XRD pattern of Mt with binary system of PCE and carbohydrates

no wcześniej, węglowodany nie ulegają interkalacji, a więc to PCE odpowiada za zwiększone odstęp międzyplaszczynowe w układach zawierających PCE i węglowodany. Co więcej, dodatkowe pasma pochodzące od grup alkilowych [-CH-, -CH₂- i -CH₃, 3000~2800 cm⁻¹] dla widma Mt poddanego działaniu roztworu PCE i węglowodanów, przedstawione na rysunku 10, również świadczą o interkalacji łańcuchów PCE.

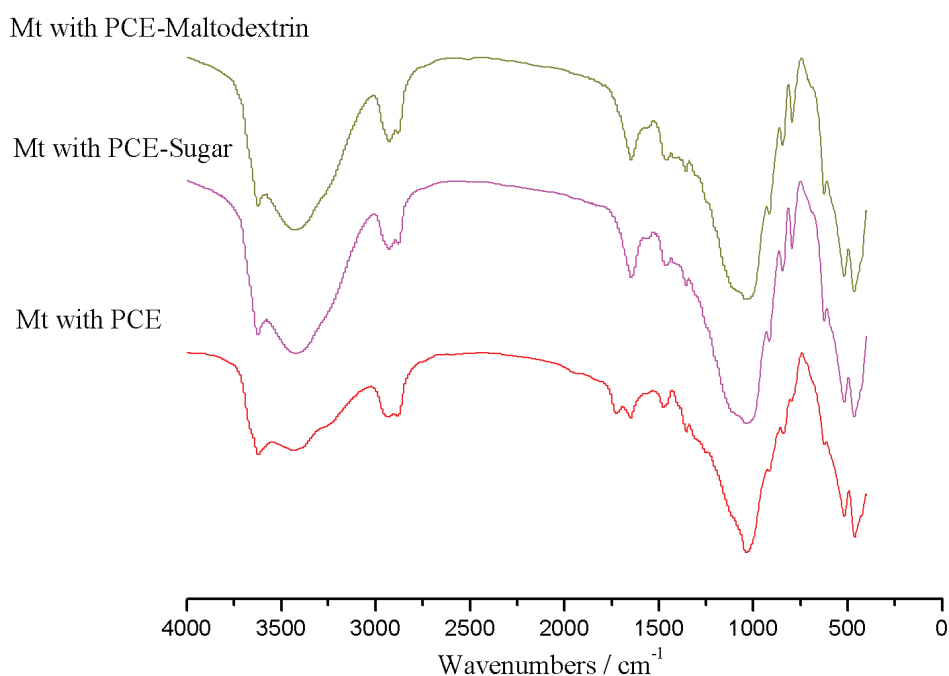
Odległość międzypakietowa dla układów PCE-węglowodany jest nieznacznie mniejsza, niż w przypadku Mt z dodatkiem samego PCE. Ta różnica wykazuje, iż zawartość węglowodanów w roztworze ma pewien wpływ na zahamowanie interkalacji PCE. W innym przypadku, odległości międzyplaszczynowe dla tych próbek powinny być takie same. Możliwą przyczyną tej różnicy jest pojawienie się wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczką wody a atomem tlenu [-CH₂-O-CH₂-] w węglowodanach lub PCE. Długie łańcuchy boczne w cząsteczce PCE [tlenek polietylenu, PEO] tworzą wiązania wodorowe z cząsteczkami wody (19), podczas gdy tlen [-CH₂-O-CH₂-] w węglowodanach również może wytworzyć wiązanie wodorowe z cząsteczkami wody. Jedna cząsteczka wody może połączyć się z jednym łańcuchem PEO oraz jedną cząsteczką węglowodanu, natomiast jeden łańcuch PEO może połączyć kilka cząsteczek węglowodanów przez kilka cząsteczek wody, jak pokazano na rysunku 11. W tym przypadku, rozmiar łańcucha bocznego PEO wynikający z jego konformacji ulegnie powiększeniu. Z przeprowadzonych badań, wynika, że długość łańcucha PEO w roztworze PCE mieści się w przedziale 0.7-1.4 nm (20). Pozwala to na wyciągnięcie wniosku, iż ze względu na zmianę konformacji, rozmiar łańcucha PEO w roztworze zawierającym węglowodany ulega zmianie w stosunku do rozmiaru PCE, co może dodatkowo utrudniać interkalację. Gdyby wiązanie wodorowe było wystarczająco silne, takie połączenie powinno znacznie utrudniać

3.4. Effect of carbohydrates on intercalation of PCE

Even though no intercalation of carbohydrates into Mt has been proved, it is still uncertain about whether the presence of carbohydrates can affect the intercalation of PCE. To verify this, the intercalation of PCE-carbohydrate system was discussed with XRD and FTIR.

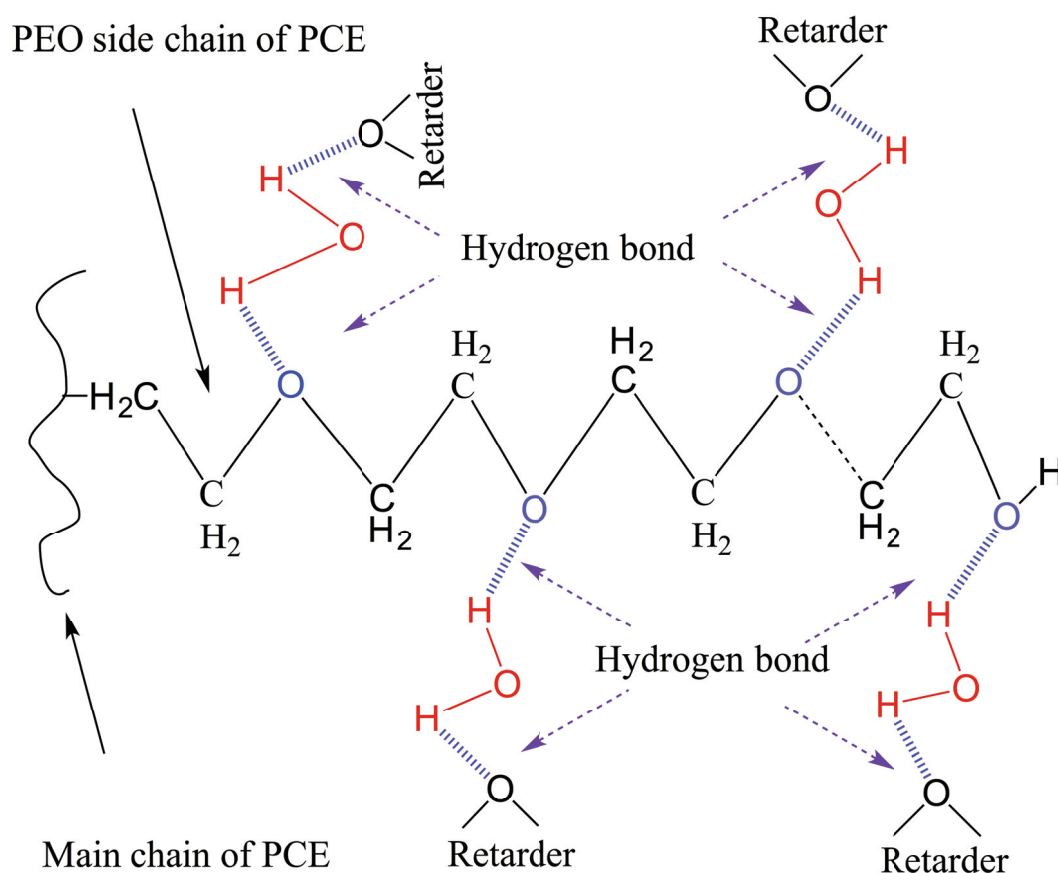
XRD pattern of Mt with PCE-carbohydrate system was depicted in Fig. 9. In comparison to the blank Mt shown in Fig. 6, the interlayer spacing of Mt with PCE or PCE-carbohydrate was obviously increased. For PCE single system, the increased interlayer spacing demonstrates the intercalation of PCE. The extra bands of the alkyl groups [-CH-, -CH₂- and -CH₃, 3000~2800 cm⁻¹] in the spectrum of Mt with PCE shown in Fig. 10 also indicate the intercalation of PCE. For PCE-carbohydrate system, the increased interlayer spacing demonstrates that either PCE or carbohydrate has been intercalated between the layers. As confirmed before, investigated carbohydrates cannot be intercalated, so the intercalation of PCE in PCE-carbohydrate system is inferred responsible for this increased interlayer spacing. In addition, the extra bands of the alkyl groups [-CH-, -CH₂- and -CH₃, 3000~2800 cm⁻¹] in the spectrum of Mt with PCE-carbohydrate shown in Fig. 10 also provide evidence to prove the intercalation of PCE in PCE-carbohydrate system.

The interlayer spacing of Mt with PCE-carbohydrate system is slightly smaller than that of Mt with PCE only. This slight difference indicates that the presence of carbohydrate in PCE-carbohydrate system has only slight effect on the inhibition of PCE intercalation. The possible reason for this slight difference is the formation of the hydrogen bonds between water molecules and oxygens [-CH₂-O-CH₂-] in carbohydrate or PCE. As reported, the long side chains of PCE [i.e. polyethylene oxide, PEO] can form the hydrogen bonds



Rys. 10. Widma FTIR dla Mt z dodatkiem PCE, oraz układem PCE-cukier i PCE-maltodekstryna

Fig. 10. FTIR spectra of Mt with PCE and carbohydrates



Rys. 11. Wiązania wodorowe pomiędzy poli(tlenkiem etylenu) i węglowodanami

Fig. 11. Hydrogen bonds between PEO and carbohydrate

interkalację PCE. W rzeczywistości wiązanie wodorowe ulega rozrywaniu z łatwością. Kiedy połączenie PEO z węglowodanami ulega interkalacji między warstwami Mt, większość wiązań wodorowych ulega przerwaniu, a cząsteczki węglowodanów pozostają poza warstwami Mt. W wyniku tego, wiązania wodorowe odpowiadają za niewielkie opóźnienie interkalacji PCE przez węglowodany.

3.5. Model dyspersji

W zaczynie cementowym, cząsteczki PCE zaadsorbowane na powierzchni cząstek cementu [S-PCE] odpowiadają za początkową dyspersję, a trwałość cząsteczek S-PCE odpowiada za zmniejszanie się płynności zaczynu (21-22). Zmniejszanie się płynności przypisywane jest „zużyciu się” cząsteczek S-PCE. W zaczynach cement-Mt, „zużycie” to wynika z powstawania produktów hydratacji i pokrywaniu przez nie zaadsorbowanych cząsteczek PCE, jak również interkalacji S-PCE między warstwami Mt. Jak wydaje się, drugi mechanizm jest dominujący. Z tego względu ochrona S-PCE przed interkalacją jest kluczowa w celu zmniejszenia złego wpływu minerałów ilastych na właściwości dyspergujące PCE.

W zaczynach cement-Mt zawierających dodatek PCE + węglowodany, węglowodany nie mogą wbudowywać się w strukturę Mt, i z tego względu nie opóźniają interkalacji PCE. Jak ustalono wcześniej, połączenie pomiędzy długim łańcuchem PEO i tlenem

with water molecules (19), while the oxygens $[-CH_2-O-CH_2-]$ in carbohydrates also can form the hydrogen bonds with water molecules. One water molecule may connect one PEO chain and one carbohydrate molecule, and one PEO chain may connect several carbohydrate molecules via several water molecules, as shown in Fig. 11. In that case, the conformation size of the PEO chain would be increased obviously. As reported, the conformation size of PEO in PCE solution is about 0.7-1.4 nm (20), the conformation size of PEO combined with carbohydrate is inferred much greater than that of PEO in PCE. This combination between PEO and carbohydrate may make the intercalation more difficult. However, if the hydrogen bond were strong enough, this combination would significantly hinder the intercalation of PCE. In fact, the hydrogen bond can be easily broken. When the combined PEO with carbohydrate are being intercalated between Mt layer, vast most of the hydrogen bonds are broken and the carbohydrate molecules would be left outside the Mt layer. As a consequence, the hydrogen bond should be responsible for the slight hindrance of the carbohydrates to the intercalation of PCE.

3.5. Dispersion model

In cement paste, PCE adsorbed on the surface of the cement particles [S-PCE] provides the initial dispersion. The stability of S-PCE determines the fluidity loss of the paste (21-22). The reason for the fluidity loss is attributed to the consumption of S-PCE. In

$[-CH_2-O-CH_2-]$ w węglowodanach ma pewien, jednak mały wpływ na interkalację PCE, który nie jest wystarczająco silny aby powstrzymać przed interkalacją S-PCE, a jedynie nieco ją ogranicza.

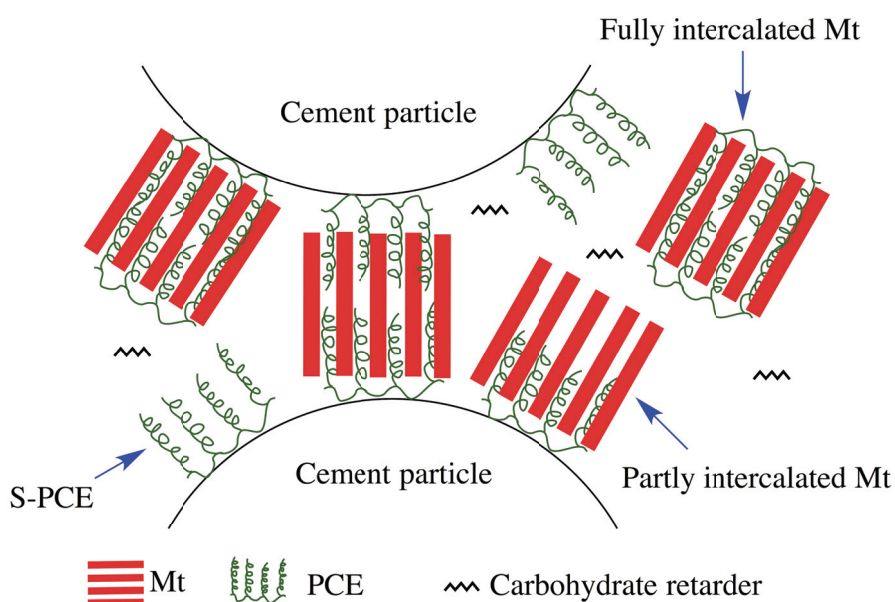
Co więcej, warto odnotować iż węglowodany nieznacznie zmniejszają ilość PCE niezbędną do osiągnięcia pożądanego poziomu rozplywu początkowego [jak pokazano na rysunku 4]. Ograniczenie całkowitej ilości domieszki zmniejsza ilość PCE w roztworze, co z kolei może wpłynąć na oddziaływania S-PCE na Mt. Jak pokazano na rysunku 12, S-PCE może ulec interkalacji w strukturze Mt, w których proces ten zaszedł częściowo lub nie, wraz z upływem czasu, a nawet może oderwać się od ziaren cementu, powodując zerwanie wiązania i zwiększając spadek płynności. Nie mniej jednak, w cząstkach Mt, które uległy interkalacji proces ten nie może zachodzić dalej, co chroni S-PCE przed interkalacją, której uległy wcześniej cząsteczki PCE znajdujące się w roztworze. Tak więc zmniejszenie zawartości wprowadzonego PCE przez dodatek węglowodanów powinien zwiększyć utratę płynności.

Z powyższej dyskusji wynika, że węglowodany w układzie z PCE wywołują dwa przeciwstawne efekty z punktu widzenia utraty płynności w układzie cement-Mt: zmniejszenie dodatku PCE zwiększa utratę płynności, a ograniczenie interkalacji PCE zmniejsza utratę płynności. Zgodnie z wynikami przedstawionymi na rysunku 4, drugi efekt przeważa.

Można podsumować, iż z jednej strony cukier i maltodekstryna w zaczynach z PCE zwiększają początkową dyspersję układu i zmniejszają zawartość PCE niezbędną do osiągnięcia odpowiedniej płynności. Z drugiej strony, węglowodany mogą opóźnić interkalację PCE, ograniczając spadek płynności. Obydwa efekty pozytywnie wpływają na zmniejszenie niekorzystnego wpływu minerałów ilastych na właściwości dyspergujące PCE.

4. Wnioski

- Opóźniacze węglowodanowe [cukier i maltodekstryna] nie wbudowują się pomiędzy warstwy Mt, ale w pewnym, niewielkim stopniu ograniczają interkalację PCE, najprawdopodobniej dzięki wiązaniom wodorowym pomiędzy cząsteczkami węglowodanów, cząsteczką wodą oraz długą częścią łańcucha PEO.
- Wprowadzenie węglowodanów może nieznacznie zmniejszyć niekorzystny wpływ minerałów ilastych na właściwości dyspergujące PCE: ograniczyć ilość dodawanego PCE i jednocześnie zmniejszyć utratę płynności.



Rys. 12. Schemat interkalacji PCE w zaczynie z węglowodanami

Fig. 12. Schematic illustration of the intercalation of PCE in the presence of carbohydrate retarder

cement-Mt paste, this consumption is mainly due to the covering by the cement hydration products and the intercalation of S-PCE into Mt, and the latter is supposed to dominate. Consequently, the protection of S-PCE from being intercalated between Mt layers is essential for the improvement in the clay tolerance.

In cement-Mt paste with PCE-carbohydrate system, carbohydrates cannot be intercalated into Mt, and they cannot directly hinder the intercalation of PCE. As discussed before, even though the combination between the long side chain PEO and oxygen $[-CH_2-O-CH_2-]$ in carbohydrate has slight effect on hindering intercalation of PCE, this slight hindrance is not powerful enough to completely protect S-PCE from being intercalated into Mt over time.

Furthermore, it is worth noting that the presence of carbohydrates slightly reduces the dosage of PCE needed to reach the initial fluidity level [as shown in Fig. 4]. This reduced dosage would result in smaller amount of PCE in solution, which might affect the interaction of Mt and S-PCE. As show in Fig. 12, S-PCE might be intercalated by those partly intercalated Mt or unintercalated Mt over time, and even be detached from the surface of the cement particles, which would invalid S-PCE and increase the fluidity loss. However, the fully intercalated Mt cannot be further intercalated, what actually provide a protection for S-PCE from being intercalated due to preferential intercalation of the PCE from the solution. Therefore, the slightly reduced dosage of PCE by carbohydrates should increase the fluidity loss.

Based on discussion above, it can be seen that the presence of carbohydrate in PCE system has two opposite effect on the fluidity loss of the cement-Mt paste: the reduced dosage of PCE tends to increase the fluidity loss, while the hindrance of intercalation of PCE tends to reduce the fluidity loss. According to the results shown in Fig. 4, the latter is inferred to be the dominant effect.

Podziękowania

Autorzy pragną podziękować za wsparcie finansowe uzyskane z Głównego Narodowego Programu B+R Chin (2016YFC0701003-5).

Literatura / References

1. J. Plank, E. Sakai, C. W. Miao. "Chemical admixtures — Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability". *Cement and Concrete Research*, **78**, 81-99 (2015).
2. E. Sakai, D. Atarashi, M. Daimon. "Interaction between superplasticizers and clay minerals". *Proceedings of the 6th International Symposium on Cement & Concrete and CANMET/ACI International Symposium on Concrete Technology for Sustainable Development, Vols 1 and 2*, 1560-1566 (2006).
3. H. Tan, C. Qi, B. Ma. "Effect of polycarboxylate superplasticiser adsorption on fluidity of cement-clay system". *Materials Research Innovations*, **19**, 423-428 (2015).
4. N. A. Tregger, M. E. Pakula, S. P. Shah. "Influence of clays on the rheology of cement pastes". *Cement and Concrete Research*, **40**, 384-391 (2010).
5. V. A. Fernandes, P. Purnell, G. T. Still. "The effect of clay content in sands used for cementitious materials in developing countries". *Cement and Concrete Research*, **37**, 751-758 (2007).
6. J. K. Norvell, J. G. Stewart, M. C. Juenger. "Influence of clays and clay-sized particles on concrete performance". *Journal of materials in civil engineering*, **19**, 1053-1059 (2007).
7. L. Lei and J. Plank. "A concept for a polycarboxylate superplasticizer possessing enhanced clay tolerance". *Cement and Concrete Research*, **42**, 1299-1306 (2012).
8. D. Atarashi, K. Yamada, A. Itoh. "Interaction between Montmorillonite and Chemical Admixture". *Journal of Advanced Concrete Technology*, **13**, 325-331 (2015).
9. H. Tan, B. Gu, B. Ma. "Mechanism of intercalation of polycarboxylate superplasticizer into montmorillonite". *Applied Clay Science*, **129**, 40-46 (2016).
10. R. Ait-Akbour, P. Boustingorry, F. Leroux. "Adsorption of PolyCarboxylate Poly(ethylene glycol) (PCP) esters on Montmorillonite (Mmt): Effect of exchangeable cations (Na^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+}) and PCP molecular structure". *Journal of Colloid and Interface Science*, **437**, 227-234 (2015).
11. H. Tan, Y. Guo, B. Ma. "Effect of sodium gluconate on clay tolerance of polycarboxylate superplasticiser". *Advances in Cement Research*, **29**, 278-286 (2017).
12. M. L. Nehdi. "Clay in cement-based materials: Critical overview of state-of-the-art". *Construction and Building Materials*, **51**, 372-382 (2014).
13. S. Ng and J. Plank. "Interaction mechanisms between Na montmorillonite clay and MPEG-based polycarboxylate superplasticizers". *Cement and Concrete Research*, **42**, 847-854 (2012).
14. H. Tan, B. Gu, S. Jian. "Improvement of Polyethylene Glycol in Compatibility with Polycarboxylate Superplasticizer and Poor-Quality Aggregates Containing Montmorillonite". *Journal of Materials in Civil Engineering*, **29**, 04017131 (2017).
15. M. C. G. Juenger and H. M. Jennings. "New insights into the effects of sugar on the hydration and microstructure of cement pastes". *Cement and Concrete Research*, **32**, 393-399 (2002).
16. F. Zou, H. Tan, Y. Guo. "Effect of sodium gluconate on dispersion of polycarboxylate superplasticizer with different grafting density in side chain". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **55**, 91-100 (2017).

It can be concluded that on the one hand, the presence of sugar or maltodextrin in PCE system can increase the initial dispersion of the system and decrease the dosage of PCE to reach the initial fluidity level. On the other hand, the carbohydrates can slightly hinder the intercalation of PCE to reduce the fluidity loss. Both two reasons are positive for the improvement of the clay tolerance of PCE.

4. Conclusion

- Carbohydrate retarders [i.e. sugar and maltodextrin] cannot be intercalated between Mt layers, but they have a slight effect on hindering the intercalation of PCE, most probably, due to the hydrogen bonds between carbohydrate and long side chain of PEO.
- The presence of carbohydrates can slightly improve the clay tolerance of PCE: save the added dosage of PCE and simultaneously reduce the fluidity loss.

Acknowledgment

The financial support from National key R&D program of China (2016YFC0701003-5) is gratefully acknowledged.

17. H. Tan, F. Zou, B. Ma. "Effect of competitive adsorption between sodium gluconate and polycarboxylate superplasticizer on rheology of cement paste". *Construction and Building Materials*, **144**, 338-346 (2017).
18. Y. Guo, B. Ma, Z. Zhi. "Effect of polyacrylic acid emulsion on fluidity of cement paste". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **535**, 139-148 (2017).
19. G. Duan, G. Huang, A. Li. "A study of supermolecular polarization of comb-like polycarboxylate admixtures synthesized with polyoxyethylene macromolecules". *Journal of Molecular Liquids*, **174**, 129-134 (2012).
20. Y. F. Houst, P. Bowen, F. Perche. "Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project)". *Cement and Concrete Research*, **38**, 1197-1209 (2008).
21. Y.R. Zhang and X.M. Kong. "Correlations of the dispersing capability of NSF and PCE types of superplasticizer and their impacts on cement hydration with the adsorption in fresh cement pastes". *Cement and Concrete Research*, **69**, 1-9 (2015).
22. Y.R. Zhang, X.M. Kong, Z.B. Lu. "Effects of the charge characteristics of polycarboxylate superplasticizers on the adsorption and the retardation in cement pastes". *Cement and Concrete Research*, **67**, 184-196 (2015).