第 48 卷第 11 期
2020 年 11 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 11
November，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200072

阳离子聚合物改善聚羧酸减水剂抗泥性能及作用原理

高南箫[1,2]，陈 健[1,2,3]，赵 爽[1,2]，乔 敏[1,2,3]，单广程[1,2]

(1. 高性能土木工程材料国家重点实验室，南京 210003；2. 江苏苏博特新材料股份有限公司，南京 210003；
3. 博特新材料泰州有限公司，江苏 泰州 225474)

摘 要：以不饱和季铵盐单体与不饱和非(阴)离子单体进行水溶液自由基共聚，合成了系列阳离子聚合物型牺牲剂(CSA)。采用水泥净浆流动度来评价牺牲剂对加蒙脱土水泥中聚羧酸减水剂(PCE)分散性能的影响。结合有机碳吸附、热重分析、X 射线衍射等测试手段，不仅考察了聚合单体比例、季铵盐单体种类、非(阴)离子单体种类对牺牲剂作用效果的影响，确定了三甲基烯丙基溴化铵-丙烯酰胺(ATMA-AM 2:1)为最佳结构，同时也探明了其作用原理。加入 ATMA-AM (2:1)后，有效阻止了 PCE 分子聚醚侧链进入到蒙脱土层间，显著降低了 PCE 分子在蒙脱土上的吸附量，增加了其在水泥颗粒上的有效吸附，掺蒙脱土水泥中 PCE 的流动度由 156 mm 提升至 225 mm，显著改善了蒙脱土对 PCE 分散性能带来的负面影响。

关键词：阳离子聚合物；牺牲剂；聚羧酸减水剂；蒙脱土；吸附；插层
中图分类号：O623.51　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)11–1834–08
网络出版时间：

Anti-Clay Property and Action Principle of Polycarboxylate Superplasticizer Improved by Cationic Polymer

GAO Nanxiao[1,2], *CHEN Jian*[1,2,3], *ZHAO Shuang*[1,2], *QIAO Min*[1,2,3], *SHAN Guangcheng*[1,2]
(1. State Key Laboratory of High Performance Civil Engineering Materials, Nanjing 211103, China;
2. Jiangsu Sobute New Materials Co. Ltd., Nanjing 211103, China;
3. Bote New Materials Taizhou Co., Ltd., Taizhou 225474, Jiangsu, China)

Abstract: A series of cationic sacrificial agents (CSA) were synthesized *via* free radical copolymerization of unsaturated quaternary ammonium salt monomer and unsaturated nonionic (anion) monomer. The effect of sacrificial agent on the dispersion of polycarboxylate superplasticizer in cement mixed with montmorillonite (MMT) was evaluated *via* the fluidity of cement paste. Also, the effects of monomer polymerization ratio, quaternary ammonium salt monomer type and nonionic (anionic) monomer type on the action effect of the sacrificial agent were investigated by organic carbon analysis, thermogravimetry, X-ray diffraction, and scanning electron microscopy. Trimethyl allyl ammonium bromide-acrylamide (ATMA-AM 2:1) was determined as an optimum structure, and its action mechanism was also analyzed. The fluidity of PCE in cement paste mixed with MMT increases from 156 mm to 225 mm at 1.0% of ATMA-AM (2:1). The adsorption capacity of PCE on MMT and the holes on the surface of MMT all reduce, thus effectively preventing the polyether side chain of PCE molecule from entering the interlayer of MMT and enhancing MMT effect on the dispersion property of PCE.

Keywords: cationic polymer; sacrificial agent; polycarboxylate superplasticizer; montmorillonite; adsorption; intercalation

砂石作为混凝土中最大宗的原材料，主要起骨架作用稳定混凝土的体积[1]。随着机制砂的普遍使用和砂石材料质量的下降，材料中所含的黏土(蒙脱土、伊利土、高岭土)一直困扰着混凝土外加剂行业。黏土由于可以大量吸附聚羧酸减水剂而导致聚羧酸减水剂在使用时出现掺量增加，性能不稳定

收稿日期：2020–02–14。　修订日期：2020–04–03。
基金项目：国家重点研发计划(2017YFB0310100)；国家自然科学基金杰出青年基金(51825203)；江苏省第十五批六大人才高峰项目(JZ-058)。
第一作者：高南箫(1984—)，女，硕士，高级工程师。
通信作者：乔 敏(1984—)，男，博士，高级工程师。

Received date: 2020–02–14.　**Revised date:** 2020–04–03.
First author: GAO Nanxiao (1984–), female, Master, Senior Engineer.
E-mail: gaonanxiao@cnjsjk.cn
Correspondent author: QIAO Min (1984–), male, Ph.D., Senior Engineer.
E-mail: Qiaomin@cnjsjk.cn

的问题[2–3]，特别是蒙脱土对聚羧酸减水剂有很强的吸附性，蒙脱土对含有聚氧乙烯侧链的聚羧酸的最大吸附量是 415 mg/g，大约是普通硅酸盐水泥的 100 倍[4–6]。

因此，研究开发一种能够提高混凝土流动性的牺牲剂，在不影响聚羧酸减水剂其他性能的前提下，与聚羧酸减水剂复配使用，是缓解砂石材料质量差所带来的负面效应的最简便、有效、经济的途径。目前文献所报道的牺牲剂的主要类型有：聚乙二醇类[5]，陶瓷分散剂类[7] (聚丙烯酸钠[8]、聚丙烯酸—甲基丙烯磺酸钠[9])，有机磷酸类，小分子羧酸类和阳离子型聚合物[10]。绝大多数阳离子聚合物是阳离子单体通过自由基聚合均聚或者与丙烯酰胺等其他单体共聚得到[11–12]。

通过阳离子单体与非离子(阴离子)单体自由基共聚，合成了系列阳离子聚合物类牺牲剂，考察了阳离子单体种类、非离子(阴离子)单体种类、单体比例等对牺牲剂作用效果的影响，开发了在黏土表面能优先吸附活性位点，减少聚羧酸减水剂在黏土表面无效吸附的阳离子聚合物型牺牲剂，并通过有机碳吸附(TOC)、X 射线衍射(XRD)、热重分析(TG)来评估所开发的牺牲剂对蒙脱土的适应性，并探究了其与蒙脱土之间的作用原理。

1　实验

1.1　原材料

二甲基二烯丙基溴化铵(阳离子单体，DADMA，60%)，三甲基烯丙基溴化铵(阳离子单体，ATMA，60%)，购自安耐吉化学；丙烯酸(阴离子单体，AA)，丙烯酰胺(非离子单体，AM)，N,N-二甲基丙烯酰胺(非离子单体，DMAA)，2,2-偶氮二(2-甲基丙基咪)二盐酸盐(V50)，均购自国药集团化学试剂有限公司。醚型聚羧酸减水剂(PCE，固含量 10%)，江苏苏博特新材料股份有限公司自制(结构示意图见图 1)。

水泥：P·O 52.5，购自南京江南小野田水泥有限公司，水泥化学成分见表 1。蒙脱土：天然钠基蒙脱土(MMT)。

1.2　牺牲剂的制备

阳离子聚合物类牺牲剂(CSA)的合成采用阳离子单体与非离子(阴离子)单体在水体系中进行自由基共聚而得。在带有温度计、搅拌器的四口玻璃烧瓶中，加入一定量的去离子水和非离子(阴离子)单体，搅拌并升温至 60 ℃。将引发剂(V50)配制成浓度为 1%的溶液，保持温度 60 ℃，在 1 h 内滴入四口烧瓶中，滴加结束后，升温至 80 ℃，恒温反应 4 h，得到浓度为 12%的阳离子聚合物牺牲剂，见表 2。

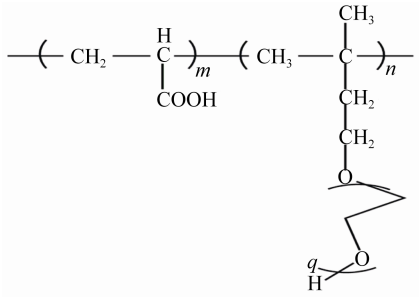


图 1　聚羧酸减水剂分子结构示意图

Fig. 1　Molecular structure diagram of PCE

表 1　小野田水泥化学及矿物组成

Table 1　Chemical and phase composition of Portland cement

Chemical composition/%									Phase composition/%					
Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	Na_2O	SO_3	SiO_2	LOI	C_3S	C_2S	C_4AF	C_3A	$CaSO_4.xH_2O$	$CaCO_3$
4.74	65.12	3.13	0.68	0.68	0.16	2.32	19.61	3.42	62.0	12.9	8.8	6.4	5.5	4.3

表 2　系列阳离子聚合物信息

Table 2　Information of cationic polymers

Classification	Serial number	Polymerization of monomers	Mole ratio	M_w
Different proportion of monomers	POLYMER1	ATMA-AM	2:1	2 493
	POLYMER2	ATMA-AM	1:1	2 478
	POLYMER3	ATMA-AM	1:2	2 428
Different cationic monomer	POLYMER1	ATMA-AM	2:1	2 493
	POLYMER4	DADMA-AM	2:1	2 414
Different non-ionic (negative ion) monomers	POLYMER1	ATMA-AM	2:1	2 493
	POLYMER5	ATMA-AA	2:1	2 466

1.3　性能测试方法

1.3.1　净浆流动度　　牺牲剂对掺蒙脱土水泥中 PCE 分散性能的影响用净浆流动度的大小作为评价指标。称取 298.50 g 水泥与 1.50 g 蒙脱土，加入 90 g 含 PCE (2.10 g)或 PCE+CSA (2.10 g+0.25 g)的水溶液，参照 GB/T8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》测定水泥净浆流动度。

1.3.2　有机碳吸附(TOC)　　称取 1.50 g 蒙脱土，300 g 去离子水，加入 PCE (2.10 g)或 CSA (0.25 g)

或 PCE+CSA (2.10+0.25) g，搅拌 10、15、30、45、60 min 后，采用高速离心机在 10 000 r/min 的速度下将浆体离心 10 min，取上层清液通过 0.45 μm 的针孔过滤器过滤，滤去液体中的微小颗粒，采用 Muti Toc 3000 Analyzer 总有机碳分析仪测定离心液体中有机物含量。聚合物的吸附率 Q 按下式计算：

$$Q=\frac{c_0+c_{\mathrm{M}}-c_t}{c_0}\times 100\%$$

式中：c_0 为空白溶液(不含 MMT)中 PCE 或 CSA 或 PCE+CSA 的有机碳质量浓度(mg/L)；c_{M} 为空白 MMT 溶液中有机碳质量浓度(mg/L)；c_t 为 t min 后溶液(含 MMT)中残留 PCE 或 CSA 或 PCE+CSA 的有机碳质量浓度(mg/L)。

1.3.3 X 射线衍射(XRD) 称取 1.50 g 蒙脱土，300 g 去离子水，加入 PCE (2.10 g)或 PCE+CSA (2.10+0.25) g，搅拌 60 min 后，采用高速离心机以 10 000 r/min 将浆体离心 10 min，取出后倒出上层清液，将离心管底部的沉淀物放入称量瓶中，置于 80 ℃烘箱中烘 24 h，将烘干颗粒状样品用研钵磨碎制成粉末样品。采用 Brueker 公司生产的 D8 ADVANCE ECO 型转化靶 X 射线衍射仪，Cu 靶，K_α 射线，管电压 40 kV，管电流 100 mA，扫描速率 3 (°)/min，扫描范围 2θ=2°~15°，λ=0.154 nm。

1.3.4 重分析(TG) 按照 XRD 制样方法，取离心管底部的沉淀物放入称量瓶中，置于 30 ℃的真空干燥箱内烘 20 h，取出烘干颗粒用研钵磨碎制成粉末状样品。采用美国 TA 仪器公司的 SDF-Q600 型同步热分析仪，氮气气体保护，从 20 ℃加热至 800 ℃，升温速率为 10 ℃/min[13]。

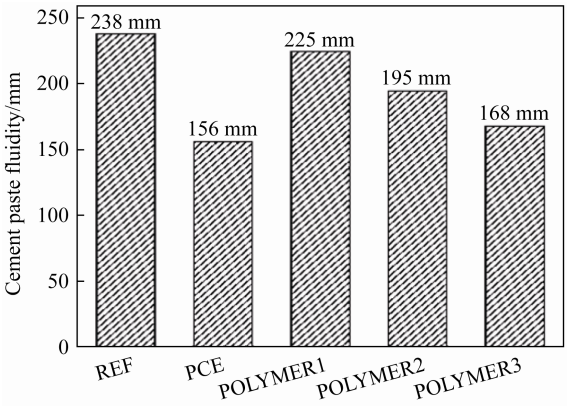
2 结果与讨论

2.1 CSA 对掺蒙脱土水泥中 PCE 分散性能的影响

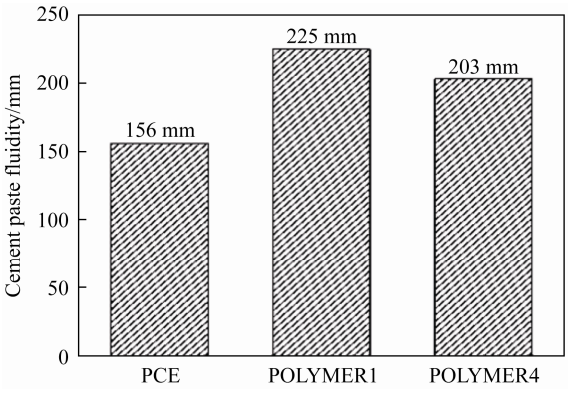
图 2 为不同分子结构的牺牲剂对掺蒙脱土水泥中 PCE 分散性能的影响，其中图 2a~图 2c 分别为牺牲剂单体比例、阳离子单体种类和非离子(阴离子)单体种类对 PCE 净浆流动度的影响。

由图 2a 可见，水泥+PCE (REF)的净浆流动度为 238 mm，加入蒙脱土后，水泥浆体的流动度明显减小至 156 mm (PCE)。POLYMER1、POLYMER2 和 POLYMER3 为相同分子量，不同电荷比例的 ATMA-AM 共聚物。ATMA-AM 共聚物的加入，改善了蒙脱土对浆体流动度带来的负面影响，但净浆流动度随着 ATMA 在共聚物中比例的降低而减小，掺入 PCE+POLYMER1、PCE+ POLYMER2 或 PCE+POLYMER3 的水泥浆体流动度分别为 225、195 mm 和 168 mm。

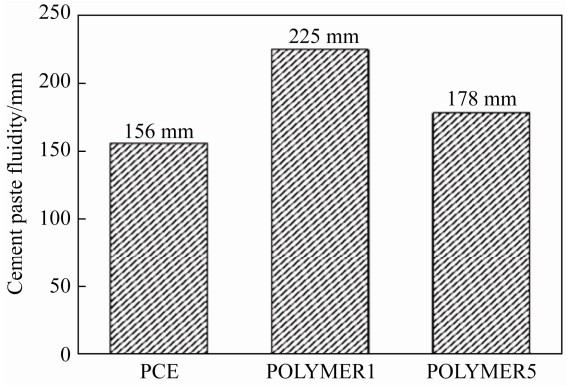
由图 2b 可见，单体聚合比例不变，将阳离子单体 ATMA (POLYMER1)变为 DADMA (POLYMER4)时，净浆流动度由 225 mm 下降至 203 mm，略有下降。由图 2c 可见，单体聚合比例不变，将非离子



(a) Different mole ratio of monomers



(b) Different cationic monomer



(c) Different nonionic (anionic) monomer

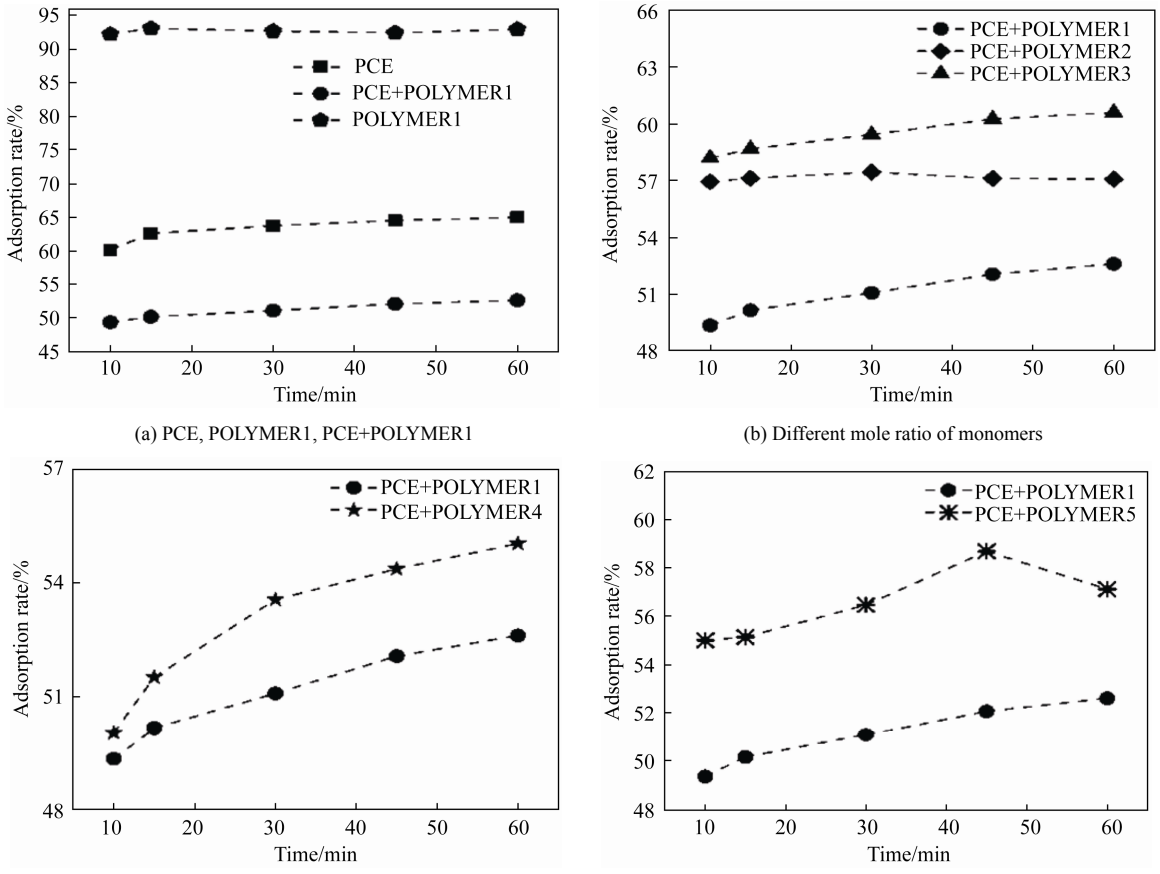
图 2 CSA 对掺蒙脱土水泥 PCE 分散性能的影响

Fig. 2 Effect of CSA on the fluidity of cement paste mixed with MMT

单体 AM (POLYMER1)变为阴离子单体 AA (POLYMER5)时，净浆流动度下降较为明显，由 225 mm 下降至 178 mm。可见，聚合物 ATMA-AM (2:1，POLYMER1)的作用效果最优，能够显著改善蒙脱土的加入对 PCE 分散性能带来的负面影响。

2.2　CSA 在蒙脱土上的吸附性能(TOC)

图 3 为不同分子结构牺牲剂在蒙脱土上的吸附行为，其中图 3a 对比了 PCE、POLYMER1 及 PCE+POLYMER1 在蒙脱土上的吸附行为，图 3b~图 3d 分别为单体比例、阳离子单体和非(阴)离子单体种类对牺牲剂在蒙脱土上吸附行为的影响。聚(环氧乙烷)侧链是聚羧酸减水剂 PCE 分子的主要结构单元，聚(环氧乙烷)链中部分极化氧原子与存在于铝硅酸盐层表面的硅醇基团所固定的水分子之间产生氢键作用，从而与铝硅酸盐层之间发生插层作用[5,14]，而阳离子聚合物由于带大量正电荷，与表面带负电荷的蒙脱土颗粒之间发生静电吸附作用。由图 3a 可见，PCE 和 POLYMER1 在蒙脱土上的吸附率分别为 65%和 93%，POLYMER1 在蒙脱上的吸附率远大于 PCE，而 PCE+POLYMER1 的吸附率仅为 52%，说明 POLYMER1 与 PCE 之间存在竞争吸附作用，POLYMER1 的引入，阻止了部分 PCE 分子聚(环氧乙烷)侧链进入到铝硅酸盐层间，降低了 PCE 分子在蒙脱土上的吸附率，增加了其在水泥颗粒上的有效吸附，这也就解释了图 2a 中 PCE+POLYMER1 在掺蒙脱土水泥中的净浆流动度大于 PCE 的原因。由图 3b 可见，PCE+POLYMER1、PCE+POLYMER2、PCE+POLYMER3 在蒙脱土上的吸附率分别为 52%、57%和 60%，说明 POLYMER1、POLYMER2、POLYMER3 均能降低 PCE 分子在蒙脱土上的吸附率，且吸附率随着 ATMA 在共聚物中比例的提高而降低，这也解释了图 2a 中 PCE+POLYMER1 在掺蒙脱土水泥中净浆流动度最大的原因。由图 3c、图 3d 可见，单体聚合比例不变，将阳离子单体 ATMA (POLYMER1)变为 DADMA (POLYMER4)，吸附率由 52%提高至 55%；将非离子单体 AM (POLYMER1)变为阴离子单体(POLYMER5)时，吸附率由 52%提高至 57%，说明阳离子单元及非(阴)离子单元均对 PCE 分子在蒙脱土上的吸附行为产生影响，但都不及



(a) PCE, POLYMER1, PCE+POLYMER1

(b) Different mole ratio of monomers

(c) Different cationic monomer

(d) Different nonionic (anionic) monomer

图 3　PCE、CSA 及 PCE+CSA 在蒙脱土上的吸附性能

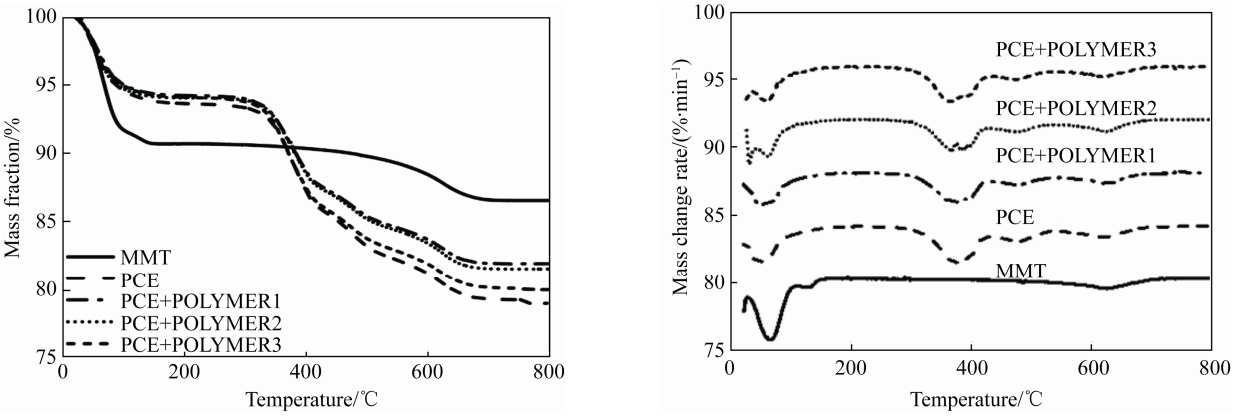
Fig. 3　Adsorption properties of PCE and PCE+CSA on MMT

POLYMER1，这也解释了图 2b、图 2c 中 PCE+POLYMER1 在掺蒙脱土水泥中的净浆流动度大于 PCE 的原因。

2.3 热重分析(TG)

图 4~图 6 分别为掺入不同分子结构牺牲剂的蒙脱土热重(TG)和微商热重(DTG)曲线。由图 4 可见，蒙脱土上的第 1 个热效应位于温度为 30~130 ℃处，出现了 1 个较宽的吸热峰，这是吸附水与层间水脱去的吸热反应，这部分水的含量占 9.5%；第 2 个热效应位于温度为 650 ℃处，约为 4.0%，这是脱去结晶水。蒙脱土中加入 PCE 或 PCE+CSA 后，第 1 个热效应仍位于 30~130 ℃处，这同样是蒙脱土吸附水与层间水脱去的吸热反应，但这部分水的含量仅为 5.0%左右。掺入 PCE 的蒙脱土第 2 个热效应位于 350~420 ℃处，这是蒙脱土层间吸附的 PCE 开始分解所致，质量损失为 6.0%。掺入 PCE+POLYMER1、PCE+POLYMER2、PCE+POLYMER3 的蒙脱土，在 350~420 ℃处的质量损失率分别为 4.75%、4.87%和 5.55%。MMT、MMT+PCE 、 MMT+PCE+POLYMER1 、 MMT+PCE+POLYMER2 和 MMT+PCE+POLYMER3 的总体质量损失率分别为 13.5%、21.0%、18.0%、18.5%和 20.0%。这说明阳离子聚合物的加入，阻止了 PCE 分子聚醚侧链通过插层吸附作用进入到蒙脱土层间，使得蒙脱土的质量损失减少，蒙脱土的质量损失率随着阳离子单体 ATMA 在共聚物中比例的降低而增大，ATMA-AM (2:1，POLYMER1)阻止 PCE 分子进入蒙脱土层间的作用效果最优，其次为 ATMA-AM (1:1，POLYMER2)，再次为 ATMA-AM (1:2，POLYMER3)，这与净浆流动度及吸附性能的结果相吻合。

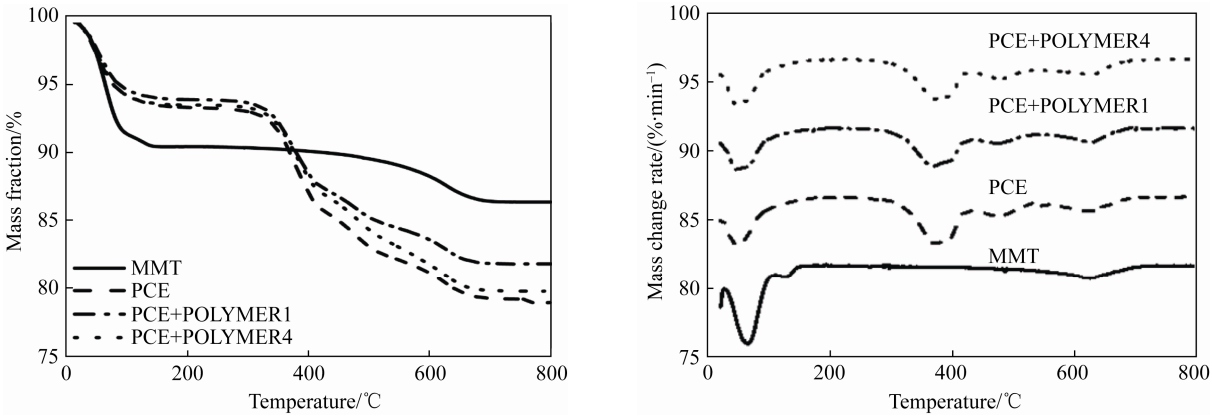
图 5 为阳离子单体种类对掺 PCE 或 PCE+CSA 蒙脱土热重(TG)和微商热重(DTG)的影响。掺入 PCE+POLYMER1 和 PCE+POLYMER4 的蒙脱土在 30~130 ℃处的损失率分别为 5.0%和 5.32%，在 350~420 ℃处的质量损失率为 4.75%和 4.96%，总



(a) TG (b) DTG

图 4 单体聚合比例对掺 PCE 或 PCE+CSA 蒙脱土热重(TG)和微商热重(DTG)的影响

Fig. 4 Effect of monomer polymerization ratio on TG and DTG patterns of MMT doped with PCE or PCE+CSA



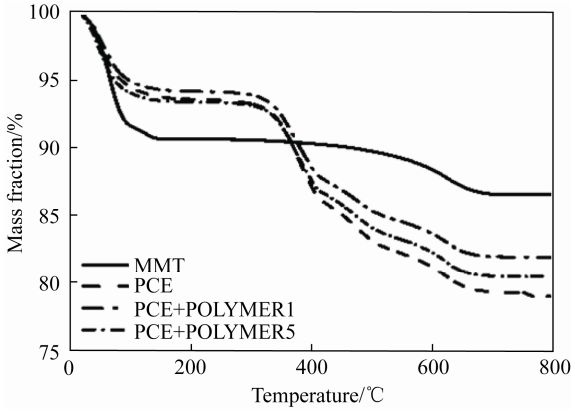
(a) TG (b) DTG

图 5 阳离子单体种类对掺 PCE 或 PCE+CSA 蒙脱土热重(TG)和微商热重(DTG)的影响

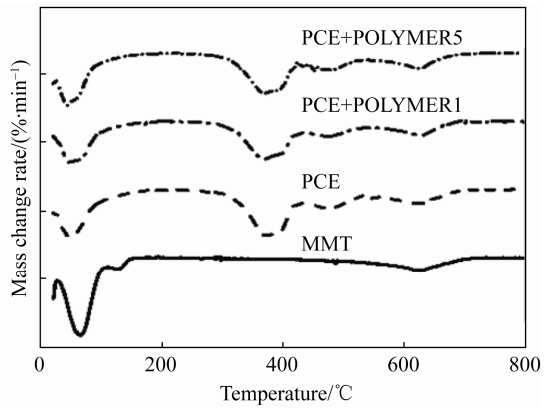
Fig. 5 Effect of cationic monomer on TG and DTG patterns of MMT doped with PCE or PCE+CSA

体质量损失率分别为 18.0%和 20.0%。由此可见，单体聚合比例不变，将阴离子单体 ATMA (POLYMER1)变为 DADMA (POLYMER4)时，质量损失率增大，说明 POLYMER1 的作用效果优于 POLYMER4，这与图 2b 及图 3b 的结果相吻合。

图 6 为非(阴)离子单体种类对掺 PCE 或 PCE+CSA 蒙脱土热重(TG)和微商热重(DTG)的影响。掺入 PCE+POLYMER1 和 PCE+POLYMER5 的蒙脱土在 30~130 ℃处的损失率分别为 5.0%和 5.53%，在 350~420 ℃处的质量损失率为 4.75%和 5.02%，总体质量损失率分别为 18.0%和 19.6%。由此可见，单体聚合比例不变，将非离子单体(AM，POLYMER1)变为阴离子单体 AA (POLMER5)时，质量损失率增大，说明 POLYMER1 的作用效果优于 POLYMER5，与图 2c 及图 3c 的结果相吻合。



(a) TG



(b) DTG

图 6　阴(非)离子单体种类对掺 PCE 或 PCE+CSA 蒙脱土热重(TG)和微商热重(DTG)的影响

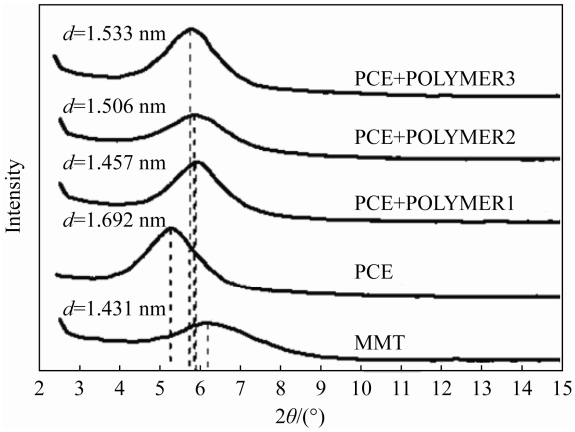
Fig. 6　Effect of nonionic (anionic) monomer on TG and DTG patterns of MMT doped with PCE or PCE+CSA

2.4　X 射线衍射分析(XRD)

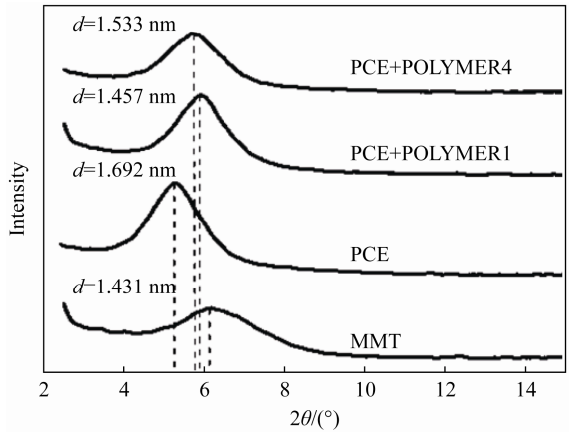
图 7 为掺 PCE 或 PCE+CSA 的蒙脱土 XRD 谱。图 7a~图 7c 分别为掺不同单体比例、不同阳离子单体及不同非(阴)离子单体 CSA 的蒙脱土 XRD 谱。由图 7a 可见，根据 Bragg 方程 $2d\sin\theta=\lambda$(式中：d 为蒙脱土片层之间的平均距离；θ 为半衍射角；λ 为入射 X 射线波长，λ=0.154 nm)，可以计算出 MMT 及 MMT+PCE 的层间距分别为 1.431 nm 和 1.692 nm，说明 PCE 分子的聚乙二醇侧链插入到蒙脱土层间，使其层间距增大。加入阳离子聚合物后，MMT+PCE+POLYMER 的层间距与 MMT 层间距相比，有一定增大，但小于 MMT+PCE 的层间距，MMT+PCE+POLYMER1、MMT+PCE+POLYMER2、MMT+PCE+POLYMER3 的层间距分别为 1.457、1.506 nm 和 1.533 nm，随着 ATMA 比例的降低，d 呈上升趋势，在 ATMA-AM 为 2:1 的条件下，d 值为 1.457 nm，略大于原土 1.431 nm 的层间距。阳离子聚合物由于分子带正电荷，与表面带负电荷的蒙脱土颗粒发生了静电吸附作用，占据了蒙脱土颗粒表面的吸附位点，从而阻止了 PCE 分子的聚乙二醇侧链插入到蒙脱土层间，改善了蒙脱土的加入对 PCE 分散性能带来的负面影响。

由图 7b 可见，单体比例不变，将阳离子单体 ATMA (POLYMER1)变为 DADMA (POLYMER4)时，d 值由 1.457 nm 增大至 1.535 nm，说明 DADMA-AM (2:1，POLYMER4)也能阻止一部分 PCE 分子聚乙二醇侧链插入到蒙脱土层间，但效果不及 ATMA-AM (2:1，POLYMER1)。由图 7c 可见，单体聚合比例不变，将非离子单体 AM (POLYMER1)变为 AA (POLYMER5)时，d 值由 1.457 nm 增大至 1.533 nm，同样说明 ATMA-AA (2:1，POLYMER5)也能阻止一部分 PCE 分子聚乙二醇侧链插入到蒙脱土层间，但效果不及 ATMA-AM (2:1，POLYMER1)。

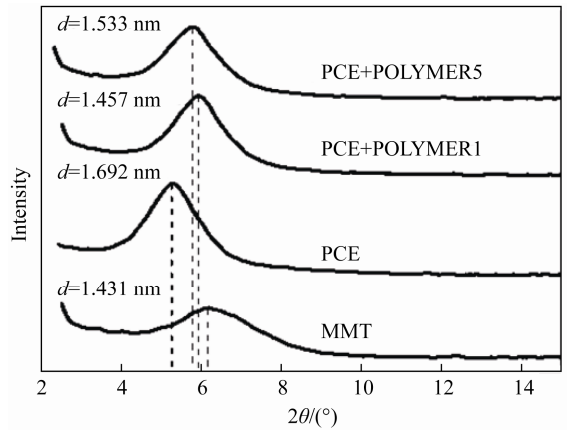
综上所述，采用三甲基烯丙基溴化铵(ATMA)与丙烯酰胺(AM)以 2:1 摩尔比进行自由基共聚合成的 ATMA-AM (POLYMER1)具有最优的抗泥效果，能够显著改善蒙脱土的加入对 PCE 分散性能带来的负面影响。究其原因，主要是由于 ATMA-AM 共聚物分子具有较大的空间位阻作用，自身很难与蒙脱土发生插层吸附作用，其分子主要带正电荷，与 PCE 分子之间存在竞争吸附作用，能有优先与蒙脱土颗粒表面的负电荷发生静电吸附作用，占据蒙脱土颗粒表面的吸附位点，从而有效阻止 PCE 分子聚(环氧乙烷)侧链进入到蒙脱土层间，有效降低 PCE 分子在蒙脱土上的吸附量。



(a) Effect of monomer polymerization ratio



(b) Effect of cationic monomer



(c) Effect of nonionic (anionic) monomer

图 7 掺 PCE、PCE+CSA 蒙脱土 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of MMT doped with PCE or PCE+CSA

3 结论

1) 通过研究阳离子聚合物单体种类及比例对掺蒙脱土水泥 PCE 分散性能的影响，开发了三甲基烯丙基溴化钠—丙烯酰胺(ATMA-AM 2:1)阳离子型牺牲剂。加入此牺牲剂后，掺蒙脱土水泥中 PCE 的流动度由 156 mm 提升至 225 mm，显著改善了蒙脱土的加入对 PCE 分散性能带来的负面影响。

2) ATMA-AM (2:1，POLYMER1)、PCE 和 PCE+POLYMER1 在蒙脱土上的吸附率分别为 93%、65%和 52%，说明 POLYMER1 与 PCE 之间存在竞争吸附作用，POLYMER1 的引入，阻止了部分 PCE 分子聚(环氧乙烷)侧链进入到铝硅酸盐层间，降低了 PCE 分子在蒙脱土上的吸附率，增加了其在水泥颗粒上的有效吸附。

3) ATMA-AM (2:1，POLYMER1)的加入能降低 PCE 在蒙脱土中的质量损失率，MMT+PCE 体系的质量损失率为 21.0%，MMT+PCE+POLYMER1 体系的质量损失率为 18.0%。

4) ATMA-AM (2:1，POLYMER1)的加入有效阻止了 PCE 与蒙脱土之间的插层吸附作用，MMT 原土的层间距为 1.431 nm，MMT+PCE 体系的层间距为 1.692 nm，MMT+PCE+POLYMER1 体系的层间距为 1.457 nm。

5) ATMA-AM (2:1，POLYMER1)分子主要带正电荷，与 PCE 分子之间存在竞争吸附作用，能有优先与蒙脱土颗粒表面的负电荷发生静电吸附作用，占据蒙脱土颗粒表面的吸附位点，从而有效阻止 PCE 分子聚(环氧乙烷)侧链进入到蒙脱土层间，有效降低 PCE 分子在蒙脱土上的吸附量。

参考文献:

[1] 薛秉钧, 李松林. 人工砂在混凝土和砂浆中的应用研究[J]. 中州煤炭, 2003(6): 3–4.
XUE Bingjun, LI Songlin. Zhong Zhou Coal (in Chinese), 2003(6): 3–4.

[2] 聂法智, 樊小燕, 王仲红. 石粉在低强度等级混凝土中的应用技术研究[J]. 商品混凝土, 2010(1): 42–44.
NIE Fazhi, FAN Xiaoyan, WANG Zhonghong. Ready-mixed Concr (in Chinese), 2010(1): 42–44.

[3] 钟智强. 助剂改善聚羧酸减水剂抗泥性能研究[D]. 重庆: 重庆大学材料科学与工程学院, 2016, 05.
ZHONG Zhiqiang. Study on the additives of the anti-clay to improve the performance of polycarboxylate superplasticizer (in Chinese, dissertation). Chongqing: College of materials science and engineering of Chongqing University, 2016, 05.

[4] LEI L, PLANK J. A study on the impact of different clay minerals on the dispersing force of conventional and modified vinyl ether based polycarboxylate superplasticizer [J]. Cem Concr Res, 2014, 60: 1–10.

[5] NG S, PLANK J. Interaction mechanisms between Na montmorillonite clay and MPEG-based polycarboxylate superplasticizer [J]. Cem Concr Res, 2012, 42: 847–854.

[6] 罗源兵, 张智强. 一种聚羧酸抗泥剂的制备研究[J]. 新型建筑材料, 2018(1): 46–49.
LUO Yuanbing, ZHANG Zhiqiang. New Build Mater (in Chinese), 2018(1): 46–49.

[7] 吴昊. 黏土对聚羧酸减水剂影响机制及控制措施[D]. 北京: 北京工业大学, 2010.
WU Hao. Influence mechanism of clay on the performance of polycarboxylate superplasticizer and control measures (in Chinese, dissertation). Beijing: School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, 2010.

[8] 蒋冰艳, 计红果, 廖冰. 聚丙烯酸钠陶瓷减水剂的制备及分散性能研究[J]. 精细化工, 2011, 28(10): 1004–1009.
JIANG Binyan, JI Hongguo, LIAO bin. Fine Chem (in Chinese), 2011, 28(10): 1004–1009.

[9] 逄建军, 张力冉, 王浩等. 聚丙烯酸—甲基丙烯磺酸钠对建筑石膏性能的影响[J]. 精细化工, 2014, 31(5): 654–658.
PANG Jianjun, ZHANG Liran, WANG Hao, et al. Fine Chem (in Chinese), 2014, 31(5): 654–658.

[10] 逄建军, 魏中原. 不同牺牲剂在混凝土中的辅助抗泥效应[J]. 商品混凝土, 2016(9): 27–30.
PANG Jianjun, WEI Zhongyuan. Ready-mixed Concr (in Chinese), 2016(9): 27–30.

[11] JAEGER W, BOHRISCH J, LASCHEWSKY A. Synthetic polymers with quaternary nitrogen atoms-synthesis and structure of the most used type of cationic polyelectrolytes [J]. Prog Polymer Sci, 2010, 35(5): 511–577.

[12] 朱涛, 李潇潇, 曾碧涛. 季铵盐类阳离子单体的合成工艺研究进展[J]. 化学研究与应用, 2014, 26(10): 1527–1533.
ZHU Tao, LI Xiaoxiao, ZENG Bitao. Chem Res Appl (in Chinese), 2014, 26(10): 1527–1533.

[13] 王方刚, 陆加越, 刘建忠, 等. 改善聚羧酸超塑化剂与蒙脱土适应性的抗泥剂及其机理研究[J]. 建筑材料学报, 2017, 20(4): 556–562.
WANG Fanggang, LU Jiayue, LIU Jianzhong, et al. J Build Mater (in Chinese), 2017, 20(4): 556–562.

[14] AMARASINGHE P M, KATTI K S, KATTI D R. Nature of organic fluid–montmorillonite interactions: an FTIR spectroscopic study[J]. J Colloid Interface Sci, 2009, 337: 97–105.