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.0454-5648.20200142

综 合 评 述

聚羧酸减水剂抗泥性的研究进展

李 彬，王 玲

(中国建筑材料科学研究总院有限公司，绿色建筑材料国家重点实验室，北京 100024)

摘 要：提高聚羧酸高性能减水剂(PCE)在含泥水泥浆体中的分散性是国内外研究的热点，尤其是最近几年利用新的技术手段研究 PCE 与黏土之间的相互作用实现了不小的突破，与此同时也获得多种提升 PCE 抗泥性的手段。综述了聚羧酸减水剂抗泥性的研究进展，主要包括 PCE 与蒙脱土之间的相互作用机理、抗泥型 PCE 的制备、牺牲剂与 PCE 互配使用提升 PCE 在含泥水泥浆体中的分散性能，并对该研究领域今后的发展方向进行了展望。

关键词：聚羧酸高性能减水剂；蒙脱土；抗泥性；牺牲剂
中图分类号： **文献标志码**：A **文章编号**：0454–5648(2020)11–1852–07
网络出版时间：2020–09–18



Research Progress on Clay Tolerance of Polycarboxylate Superplasticizer

LI Bin, *WANG Ling*
(China Building Materials Academy, State Key Laboratory of Green Building Materials, Beijing 100024, China)

Abstract: Improving the dispersion of polycarboxylate superplasticizer (PCE) in cementitious materials containing clays has attracted recent research attentions. Using novel technologies to investigate the interaction between PCE and clay has made a significant breakthrough in recent years. A variety of approaches to improve the dispersibility of PCE in clay-containing cement paste were also emerged. This review summarized recent work on the improvement of clay tolerance of PCE, including the interaction mechanism between PCE and montmorillonite, the preparation of clay-tolerance PCEs, and clay-tolerance sacrificial agents. In addition, the future research direction in this aspect was also discussed.

Keywords: polycarboxylate superplasticizer; montmorillonite; clay tolerance; sacrificial agent

聚羧酸高性能减水剂(PCE)是用来提高混凝土工作性最常用的外加剂之一。当 PCE 加入到混凝土中，PCE 的主链迅速吸附在水泥颗粒的表面，侧链伸向混凝土的溶液中，通过主链的静电作用和侧链的空间位阻作用，提高了混凝土的和易性[1–5]。近几年来，随着建筑行业的快速发展，对混凝土的需求量不断增大，混凝土骨料的含泥量偏高成为一个最常见的问题，而较高的含泥量会大大降低 PCE 的分散性能。

围绕这一问题，必须厘清不同黏土对 PCE 分散性能的影响。常见的黏土包括高岭石、蒙脱土和伊利石等不同类型[6–9]。其中蒙脱土对 PCE 分散性能的影响最为明显。为了解释这一现象，研究者通过 X 射线衍射(XRD)等检测手段对 PCE 与蒙脱土的相互作用机理进行研究，发现 PCE 与蒙脱土之间存在强相互作用，从而减少了与水泥颗粒相互作用的 PCE 的数量，降低了 PCE 在含泥水泥浆体中的分散性能[10–15]。除此之外，蒙脱土自身的一些性能也会导致水泥浆体分散性能较差：1) 蒙脱土是一种具有很强吸水膨胀能力的黏土，会在其表面和层间吸附水泥浆体中的水分子。根据文献[14]，钠基蒙脱土表面吸附水的质量可达自身质量的 1.2 倍，当添加有 PCE 时，吸附水的质量可达 1.25 倍，这是由于 PCE 侧链 PEO 的亲水性与水分子形成氢键吸附

收稿日期：2020–03–06。 修订日期：2020–04–07。
基金项目：国家自然科学基金(51961135202)资助項目。
第一作者：李彬(1993—)，男，博士研究生。
通信作者：王玲(1968—)，女，教授级高级工程师，博士研究生导师。

Received date: 2020–03–06. **Revised date:** 2020–04–07.
First author: LI Bin (1993–), male, Doctoral candidate.
E-mail: 370358887@qq.com
Correspondent author: WANG Ling (1968–), female, Professor.
E-mail: wangling@cbmamail.com.cn

更多的自由水；Pere Borralleras 利用原位 XRD 技术发现，蒙脱土层间除了吸附有 PCE 的侧链 PEO 外，还吸附有水分子，水分子层数等于吸附 PCE 侧链的个数加一[16]；2) 黏土是由硅氧四面体和铝氧八面体构成的层状结构晶体，具有很强的离子交换能力。黏土中的 SiO_2 与 Al_2O_3 会在水化碱性环境下与水泥浆体的 Ca^{2+} (Ca^{2+}浓度较高时)反应生成不溶于水的结晶化合物，从而提升浆体稠度，降低浆体的流动性[17]。

为了改善 PCE 在含泥水泥浆体的分散性，已有不少的研究者对此进行研究，并主要采取 2 种手段来提升 PCE 的抗泥性能。其一是制备抗泥型聚羧酸减水剂，设计了不同分子结构的 PCE，实现了抗泥效果；另一种手段是加入一种被称为“牺牲剂”的物质与 PCE 互配使用，提升 PCE 的抗泥性。

本综述主要介绍最近几年国内外在蒙脱土与 PCE 相互作用机理、抗泥型 PCE 的制备以及牺牲剂与 PCE 互配使用提升 PCE 抗泥性方面的相关工作。最后指出现阶段研究的不足，并对该领域未来的发展进行展望。

1　蒙脱土与 PCE 相互作用机理

PCE 由主链和侧链构成。主链系由含羧基、磺酸基的活性单体聚合而成，侧链系由含聚氧乙烯基的活性大单体与主链接枝共聚而成，磺酸基主要显示强静电斥力，羧酸基主要显示缓凝保坍作用，聚氧乙烯基侧链提供较强的空间位阻作用，加入到混凝土中，通过主链的静电作用，以及侧链的空间位阻作用，提高新拌混凝土的工作性[1–2, 18–19]。

蒙脱土由二氧化硅四面体和氧化铝八面体构成，2 个四面体夹着 1 个八面体[20–23]。蒙脱土的基面带有负电荷，是由中心硅和铝离子在构成四面体和八面体时发生正价离子取代而产生的。蒙脱土层中的负电荷可以被层间的阳离子所平衡，层间的阳离子是可以交换的，也可以被其它阳离子替代，相比高岭土、白云母，其具备更强的膨胀能力和水分子吸附能力(相同条件下，白云母和高岭土的吸水量分别是蒙脱土的 46%和 64%)[11, 24–28]。

蒙脱土的加入会导致含有 PCE 水泥浆体的流动度明显降低(在含泥浆体中的流动度较在水泥浆体中的流动下降 70%~100%)[11, 14, 29–30]、浆体的初凝时间缩短(根据添加的 PCE 所含羧基基团多少，浆体的初凝时间可以缩短 5 h，有的甚至可达 18 h)[29]、体系 zeta 电位增大(黏土体系的 zeta 电位是水泥颗粒体系的 3 倍左右)[13]。造成这些现象的原因是蒙脱土与 PCE 之间的强相互作用，导致本应与水泥颗粒作用的 PCE 分子，与蒙脱土发生了相互作用从而影响了水泥浆体的性能。根据 Plank 的研究，蒙脱土对 PCE 吸附量是高岭土与白云母对 PCE 的吸附量的 10 倍左右，造成高吸附量的原因是 PCE 侧链仅插入到蒙脱土的层状结构中，而未插入高岭土、白云母的层状结构中[31]；另一个重要的原因是与水泥颗粒相比蒙脱土对 PCE 吸附能力更强，PCE 溶液中加入蒙脱土能够增加体系的 zeta 电位[13]，而 zeta 电位能够反映颗粒吸附 PCE 数量[10, 32]，含有蒙脱土的 PCE 溶液较高的 zeta 电位表明蒙脱土对 PCE 的吸附能力更强，与水泥颗粒相比蒙脱土颗粒的表面存在更多的层状和片状结构，其比表面积是水泥颗粒的 17 倍左右，所以在含有蒙脱土的水泥浆体中，PCE 会优先与蒙脱土作用，导致分散水泥颗粒的 PCE 数量减少，降低含泥水泥浆体的流动度。

不同分子结构的 PCE 分子在含泥水泥浆体中的分散性有所不同，换言之，不同结构的 PCE 分子对蒙脱土的敏感程度有所不同[33–36]。往往侧链密度越大、长度越长的 PCE 分子对蒙脱土越敏感[37–39]。Pere Borralleras[16, 40]利用原位 XRD 手段对不同分子结构的 PCE 在含泥水泥浆体中的构象进行研究，如图 1 所示。图 1a 为 PCE 在含泥水泥浆体中的插入吸附构象。当 PCE 含有极少的负电荷且蒙脱土的层间电荷量也极低时，PCE 的侧链直接插入到蒙脱土的层状结构中而不在蒙脱土的表面发生吸附。图 1b 为 PCE 与蒙脱土颗粒发生一对一吸附，当 PCE 的侧链较短时，PCE 的侧链只能插入到 1 个蒙脱土的层状结构中而无法同时插入 2 个蒙脱土的层状结构中，吸附在蒙脱土边缘的 PCE 存在较大的空间位阻，能够阻止蒙脱土对 PCE 进一步吸附，所以很快实现饱和吸附。图 1c 为“桥接构象”，PCE 同时插入 2 个相邻蒙脱土颗粒的层状结构中，该构象出现在高侧链密度、侧链长度较长的 PCE 与蒙脱土相互作用时。

2　抗泥型聚羧酸减水剂的研究进展

通过对蒙脱土与 PCE 相互作用机理的研究，发现了 PCE 与蒙脱土之间的强相互作用是造成 PCE 在含泥水泥浆体分散性能较差的原因之一。而 PCE 侧链插入到蒙脱土的层状结构中是造成两者的强相互作用的根本原因。为了改善 PCE 对黏土的敏感性，各种抗泥型 PCE 就应运而生了[31, 41–44]，抗泥型 PCE 的制备思路与常见的“蒙脱土有机化处理”思路

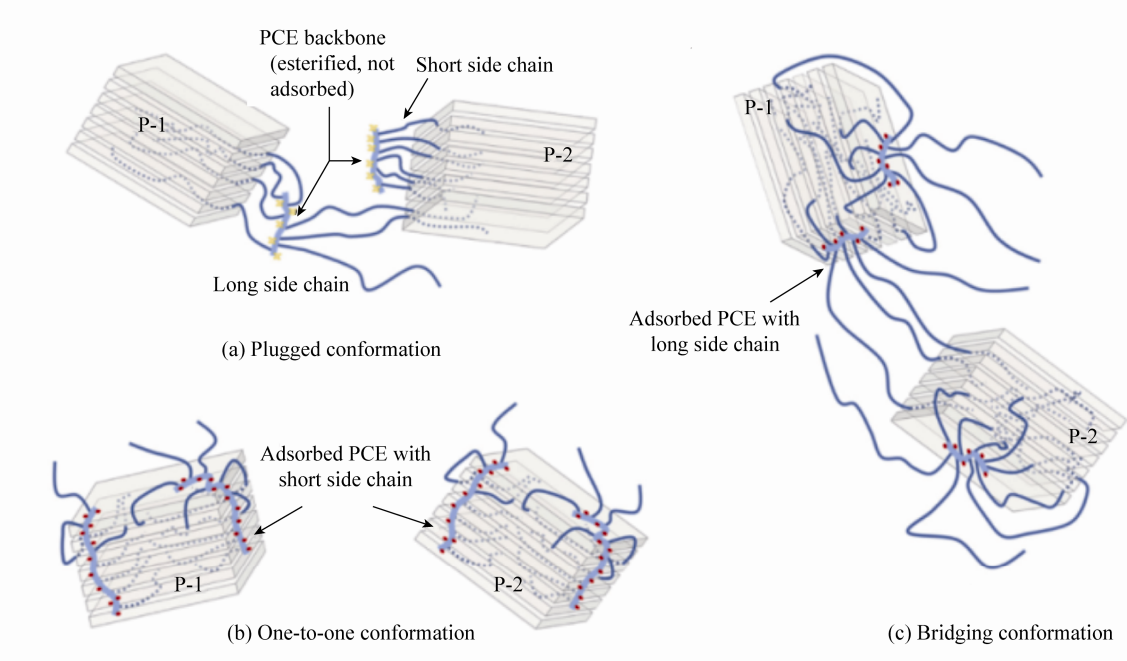


图 1 蒙脱土吸附 PCE 可能的构象[37]

Fig. 1 Absorption conformations for PCE polymers into Na-MMT[37]

(增加有机化合物与蒙脱土的相互作用，促使有机物插入到蒙脱土层状结构中)正好相反，应尽可能地降低 PCE 与蒙脱土之间的相互作用，避免 PCE 侧链插入到蒙脱土层状结构中。

2.1 通过降低空间位阻提高 PCE 抗泥性

为了使 PCE 在含泥水泥浆体中表现出较好的分散性，抗泥型 PCE 得以问世。最常见的一类抗泥型 PCE 是通过对传统 PCE 侧链结构进行替换或者改性，牺牲一定的空间位阻效应来改善其在含泥水泥浆体中的分散性能。如以羟烷基作为侧链的 PCE[31]以及乙烯基醚基 PCE[45]。

这 2 种新型 PCE，在含泥水泥浆体表现出比传统 PCE 更强的分散性能。如以羟烷基作为侧链的新型 PCE 在含泥水泥浆体(蒙脱土掺量 1%，质量分数)中的流动度较在水泥浆体中仅下降 24%~43%，传统 PCE 在含泥水泥浆体中的流动度较水泥浆体的流动度则降低了 70%~100%。当使含泥水泥浆体达到相同的流动度时，乙烯基醚基新型 PCE 的用量要低于传统 PCE 的用量。

这 2 种新型 PCE 在含泥水泥浆体中之所以表现出更好的分散性能，是由于新型 PCE 的分子结构导致其与蒙脱土之间的相互作用的减弱。对比蒙脱土对传统 PCE 和新型 PCE 的吸附等温线，相同条件下蒙脱土对新型 PCE 的饱和吸附量仅在 20~25 mg/g 左右，远低于对于传统 PCE 的饱和吸附量 225 mg/g[31, 45]；观察含有 PCE 蒙脱土样品的 XRD 谱，发现含有新型 PCE 蒙脱土样品的层间距与空白组蒙脱土的层间距相同，新型 PCE 的侧链未插入到蒙脱土的层状结构中从而降低了与蒙脱土的相互作用，改善了对黏土的敏感性。

2.2 通过增加空间位阻提高聚羧酸减水剂的抗泥性

由于制备的新型 PCE 不具有侧链 PEO，降低了与蒙脱土之间的相互作用，但也损失了 PCE 的空间位阻效应。有研究者反其道为之，通过增加 PCE 空间位阻效应来实现抗泥性[41, 43]，当该类 PCE 被蒙脱土吸附后，其较大的空间位阻效应能够阻止蒙脱土对其进一步吸附，减弱了其与蒙脱土之间的相互作用。如华南理工大学研究者以 β-环糊精的丙烯酸酯作为反应单体，制备侧链含有 β-环糊精吊坠的高空间位阻型的 PCE(Poly(MAST))[41]，由于 β-环糊精的引入提高了 Poly(MAST)的空间位阻效应，较大的空间位阻效应不仅增强它的分散性能也减弱了它与蒙脱土之间的相互作用，所以 Poly(MAST)在水泥浆体和含泥水泥浆体中都表现比传统 PCE 更好的分散性。Poly(MAST)抗泥机理如图 2 所示。当 Poly(MAST)被吸附到蒙脱土的表面上时，Poly(MAST)的 β 环糊精基团能够阻止其它 PCE 被蒙脱土吸附(图 2a)；β-环糊精是通过酯键连接到 PCE 分子的主链上，在碱性环境下酯键会发生水解，得到含有阴离子的 β-环糊精，得到的 β-环糊精离子也会吸附到蒙脱土的表面(图 2b)，阻止蒙脱土对其它 PCE 的吸附，从而实现 Poly(MAST)在含泥水泥浆体中较好的分散性。

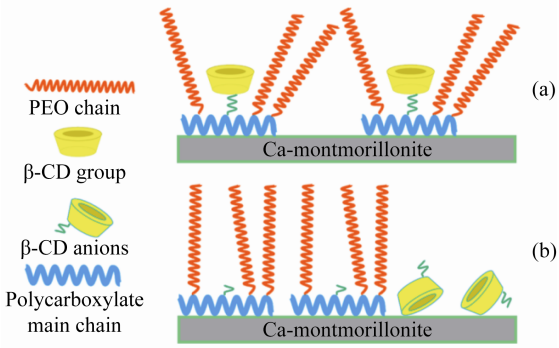


图 2　含有 β-环糊精侧链的 PCE 与蒙脱土相互作用的机理示意图[42]

Fig. 2　Schematic illustration of adsorption of polycarboxylate polymers with β-CD group on clay particles[42]

除了通过增加 PCE 侧链的空间位阻来实现抗泥性，提升 PCE 整体结构的空间位阻也是一种实现其抗泥性的有效途径，如以季戊四醇作为反应中间体制备得到整体空间位阻效应更大的星型 PCE(SPCE)，与梳型 PCE(CPCE)相比 SPCE 在含泥水泥浆体和水泥浆体中都表现出更好的分散性[43]。蒙脱土样品的 XRD 谱显示 SPCE 的侧链并没有完全插入到蒙脱土的层状结构中，SPCE 具备的大空间位阻效应减弱了其与蒙脱土的相互作用，所以在含泥水泥浆体表现出比传统 PCE 更好的分散性能。

2.3　含有特殊官能团的抗泥型 PCE

由于蒙脱土的特殊结构导致其表面带有负电荷[46–48]从而加速了对 PCE 侧链的吸附。除了围绕空间位阻效应对传统 PCE 分子进行改性增加其在含泥水泥浆体中的分散性能，还可以通过对传统 PCE 的基团进行改性，使其具备抗泥性[35, 44, 49]。如制备侧链末端为羧酸根的 PCE(HHPA-PCE、SAE-PCE)[44, 49]。根据 BKG Theng 和 M J Sanchez-Martin 的研究[8, 20]，负电荷含量越高的聚合物与蒙脱土之间的相互作用就越弱。

HHPA-PCE 和 SAE-PCE 侧链末端的羧酸根基团通过与蒙脱土表面负电荷的静电斥力作用减少了蒙脱土对它们的吸附，所以它们在含泥水泥浆体中表现出比传统 PCE 更好的分散性。还有研究者通过向 PCE 引入季铵离子从而得到具有抗泥性的 PCE(APEG10-3-N)[35]。APEG10-3-N 含有的季铵盐离子基团能够替代 APEG10-3-N 的侧链 PEO 插入到蒙脱土的层状结构中，保留了 APEG10-3-N 的空间位阻效应，所以较传统的 PCE 在含泥水泥浆体中表现出更好的分散性能。

3　牺牲剂与 PCE 互配使用提升抗泥性

为了增加 PCE 在含泥水泥浆体中的分散性，另一种有效的途径是使用牺牲剂，相比制备抗泥型 PCE，使用牺牲剂更为便捷，该方法也已经在工程实践中应用。

常见的牺牲剂有聚乙二醇(PEG)[25, 50]、三聚磷酸钠(STPP)[51]、聚合硫酸铁(PFS)[52]等，不同分子结构的牺牲剂对应着不同的作用机理。聚乙二醇的结构类似于 PCE 的侧链结构，在含泥水泥浆体中，PEG 能够替代一部分 PCE 的侧链插入到蒙脱土的层状结构中去，从而使更多的 PCE 得以“释放”，尤其是与高侧链密度的 PCE 互配使用时，其效果尤为明显。

对于牺牲剂而言，并不是用量越大效果就越佳，用量的多少会决定其发挥的作用。例如牺牲剂三聚磷酸钠(STPP)[51]，当 STPP 掺量小于 0.2%时，STPP 能够与吸附有水泥颗粒 PCE 的 COO^-基团相互作用，增大吸附有水泥颗粒 PCE 整体的空间位阻效应，提升 PCE 在含泥水泥浆体中的分散性能；而当 STPP 掺量大于 0.2%时，STPP 会吸附到蒙脱土的表面促进蒙脱土对 PCE 的吸附。同时 STPP 的 Na^+能够与蒙脱土层间的 Ca^{2+}、Al^{3+}进行交换。而 PCE 的侧链 PEO 与水分子发生氢键作用也显示正电荷[53]，过剩的 STPP 会加速 PCE 与蒙脱土相互作用，降低含泥水泥浆体的流动度。牺牲剂聚合硫酸铁(PFS)其作用机理类似于 STPP 但又有所不同[52]，当 PFS 掺量在 0.1%以内时，PFS 将吸附到蒙脱土的表面，阻止蒙脱土对 PCE 的吸附，同时 PFS 所带的正电荷类似于“桥梁”实现了蒙脱土粒子的聚集，使 PCE 在含泥水泥浆体中的分散性有所提升；但当 PFS 掺量大于 0.1%时，PFS 能够包裹在吸附有水泥颗粒 PCE 的表面，降低了吸附有 PCE 水泥颗粒之间的静电斥力，从而降低 PCE 在含泥水泥浆体中的分散性。

除了以上提到的牺牲剂，还有的牺牲剂则是借助其自身较大的空间位阻来实现 PCE 在含泥水泥浆体分散性能的提升。如以磺化木质素作为原材料制备得到的 2 种抗泥剂，其中之一是以环氧氯丙烷作为“桥梁”实现聚乙二醇对磺化木质素(KL)的接枝改性得到牺牲剂 PEG-grafted-KL[43]，它的 PEG 端能够快速被蒙脱土吸附，掺加水泥质量 0.012%的该牺牲剂可使含泥水泥浆体的流动度由 20 cm 增加到 24 cm，提高 20%；另一种是通过对磺化木质素的季铵化得到牺牲剂季铵化磺化木质素(QL)[54]。QL

则是通过含有的阳离子基团迅速被蒙脱土吸附。这2种抗泥剂被蒙脱土吸附后，利用其较大的空间位阻效应(动态光散射测试结果显示 PCE 的粒径在2.1 nm 左右，PEG-grafted-KL 粒径在 44.4 nm 左右，QL 的粒径为 34.9 nm)，成功阻止了 PCE 插入到蒙脱土的层状结构中，使得在含泥水泥浆体中有更多的 PCE 吸附到水泥颗粒表面从而获得更大的浆体流动度。

4 问题与展望

综上所述，自 20 世纪 80 年代诞生以来，聚羧酸系减水剂已经历近 40 年的发展，国内外围绕提升 PCE 在含泥水泥浆体分散性的研究已经初见成效，关于聚羧酸系减水剂抗泥型作用机理的研究和工程应用仍然存在大量问题等待研究者利用现代技术和手段从试验研究和工程实际应用两方面继续深入。

从试验研究方面看：

1) XRD 分析是一种有效测试蒙脱土样品层状结构的方法，在进行 PCE 作用机理研究时常常用于检测 PCE 的侧链是否插入到蒙脱土的层状结构中。XRD 样品的制备过程中，温度会对蒙脱土样品的层状结构造成不利的影响。原位 XRD 是一种有效反映物质结构变化过程的有效途径，已经在机理研究中显示出有效性，今后可尝试利用原位 XRD 手段开展更为系统深入的 PCE 抗泥机理以及牺牲剂作用机理研究；

2) 抗泥型 PCE 虽然通过改性，减少了与黏土(蒙脱土)之间的相互作用，但是还未实现真正意义上的“零”或无相互作用，如对 PCE 进行改性，得到非极性 PCE 尽可能降低与黏土的相互作用，制备“极强”抗泥型 PCE(与黏土之间无相互作用)将是新型抗泥型 PCE 努力的方向；

3) 有不少的抗泥型 PCE 是通过提升空间位阻效应实现抗泥性，但鲜有研究者对提升 PCE 空间位阻效应进行量化，可以尝试利用如动态光散射等表征手段对得到抗泥型 PCE 的粒径进行表征，从而量化抗泥型 PCE 空间位阻效应，进一步完善抗泥机理；

4) 牺牲剂作为一种与 PCE 互配使用的辅助外加剂，对其后续研究还可深入。一方面是如何在较低的用量下，实现 PCE 在含泥水泥浆体中分散性能明显的提升，彻底“释放” PCE 分子；另一方面牺牲剂除了与 PCE 互配使用起到抗泥效果外，其自身还会影响到水泥浆体的其它性能，如三聚磷酸钠 STPP 的缓凝效果，因此实现牺牲剂用量的“精准调控”十分重要，实现性能的与用量的一一对应，根据浆体的含泥量以及需要浆体的流动度、初凝时间等性能，可以找到与性能相对应的牺牲剂用量，这些方面还缺少理论分析和经验。

从工程实际应用的角度看：

1) 抗泥型 PCE 的制备过程相对繁琐，尤其是在提升 PCE 的空间位阻效应以及引入特殊基团时，往往需要加入新单体，增加了工艺流程与成本，所以关于抗泥型 PCE，如何在保证分散性能和抗泥性的同时，简化制备的过程、降低成本将是其发展的方向；

2) 关于牺牲剂与 PCE 互配使用提升抗泥性，如何扩展牺牲剂的适用范围，在与不同分子结构的 PCE 互配使用、在含有不同黏土种类的含泥水泥浆体中都表现出很好的适用性是其发展的方向。

最后要强调的是，工程中必须要考虑砂石骨料带入的泥对混凝土其它性能的影响。较高的含泥量不仅大大降低工作性，还会导致混凝土强度、收缩、抗渗性和抗冻性大大降低[55]。国内外开展了大量工作，利用研发的抗泥型聚羧酸减水剂和牺牲剂来解决一定含泥量范围内混凝土工作性变差的问题，从理论上丰富了聚羧酸减水剂体系，在工程中也取得了很好的应用效果。但砂石含泥量大大超标后，即使解决了工作性的问题，也会带来混凝土质量的下降，所以控制砂石中黏土限值[56]、保证骨料质量很有必要。

参考文献:

[1] PLANK J, ZHIMIN D, KELLER H, et al. Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into C_3A hydrate phases and the role of sulfate present in cement[J]. Cem Concr Res, 2010, 40(1): 45–57.

[2] UCHIKAWA H, HANEHARA S, SAWAKI D. The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture[J]. Cem Concr Res, 1997, 27(1): 37–50.

[3] 王子明, 卢子臣, 路芳, 等. 梳形结构的侧链密度对聚羧酸系减水剂性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(11): 1570–1575.
WANG Ziming, LU Zichen, LU Fang, et al. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(11): 1570–1575.

[4] YAMADA K, TAKAHASHI T, HANEHARA S, et al. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer[J]. Cem Concr Res, 2000, 30(2): 197–207.

[5] WINNEFELD F, BECKER S, PAKUSCH J. Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems[J]. Cem Concr Compos, 2007, 29: 251–262.

[6] MOORE D M, REYNOLDS R C. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals[J]. Clays Clay Miner, 1999,

34(1): 210–211.

[7] MORGAN A B, GILMAN J W. Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study[J]. J Appl Polym Sci, 2003, 87(8): 1329–1338.

[8] SÁNCHEZ-MARTÍN M J, DORADOA M C, DEL HOYO C, et al. Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays[J]. J Hazard Mater, 2008, 150: 115–123.

[9] MADEJOVÁ J, KOMADEL P. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods[J]. Clays Clay Miner, 2001, 49(5): 372–373.

[10] ZINGG A, WINNEFELD F, HOLZER L. Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C_3A amounts[J]. Cem Concr Compos, 2009, 31: 153–162.

[11] 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 superplasticizers[J]. Cem Concr Res, 2014, 60: 1–10.

[12] LIN W, DONGMIN W. Effects of clay on Properties of Polycarboxylate Superplasticizer and Solutions[J]. J Wuhan Univ Technol-Mater Sci Ed, 2015, 30: 1167–1168.

[13] TAN H, QI C, MA B, et al. Effect of polycarboxylate superplasticiser adsorption on fluidity of cement–clay system[J]. Mater Res Innov, 2015, 19(sup5): S5-423-S425–428.

[14] XING G, WANG W, FANG G. Cement dispersion performance of superplasticisers in the presence of clay and interaction between superplasticisers and clay[J]. Adv Cem Res, 2017, 29(5): 194–205.

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

[16] BORRALLERAS P, SEGURA I, ARANDA M A G, et al. Absorption conformations in the intercalation process of polycarboxylate ether based superplasticizers into montmorillonite clay[J]. Constr Build Mater, 2020, 236: 116657.

[17] 徐健. 水泥-黏土-矿渣粉注浆材料性能试验研究[D]. 安徽, 安徽理工大学, 2019.
XU Jian. Experimental study on properties of cement-clay-slag powder grouting material (in Chinses, dissertation). Anhui: Anhui University of Science and Technology, 2019.

[18] PLANK J, SACHSENHAUSER B. Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution[J]. Cem Concr Res, 2009, 39(1): 1–5.

[19] ZINGG A, WINNEFELD F, HOLZER L, et al. Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases[J]. J Colloid Interface Sci, 2008, 323(2): 301–312.

[20] BKG T. Clay-polymer interactions: Summary and perspectives[J]. Clays Clay Miner, 1982, 30: 1–10.

[21] DELAGE P, LEFEBVRE G. Study of the structure of a sensitive Champlain clay and of its evolution during consolidation[J]. Can Geotech J, 1984, 21(1): 21–35.

[22] SMITH D E. Molecular computer simulations of the swelling properties and interlayer structure of cesium montmorillonite[J]. Langmuir, 1998, 14(20): 5959–5967.

[23] DELVILLE A. Structure of liquids at a solid interface: an application to the swelling of clay by water[J]. Langmuir, 1992, 8(7): 1796–1805.

[24] ROY R, ROY D M. An experimental study of the formation and properties of synthetic serpentines and related layer silicate minerals[J]. Am. Miner., 1954, 39: 957–975.

[25] KELLER W D. The Chemistry of Clay Minerals[M]. Amsterdam: Elsevier Ltd, 1973.

[26] GALAN E, THENG B K G. Structure and Mineralogy of Clay Minerals BRIGATTI M F, GALAN E, THENG B K G. Structures and mineralogy of clay minerals//Developments in Clay Science[M]. Elsevier Ltd, 2006: 21–81

[27] ZHENG Y, ZAOUI A. Wetting and nanodroplet contact angle of the clay 2:1 surface: The case of Na-montmorillonite (001)[J]. Appl Surf Sci, 2017, 396: 717–722.

[28] GRIM R E. Clay Mineralogy. McGraw-Hill Series in the Geological Sciences[M]. McGraw-Hill, New York, 1953.

[29] ATARASHI D, YAMADA K, ITOH A, et al. Interaction between montmorillonite and chemical admixture[J]. J Adv Concr Technol, 2015, 13: 325–331.

[30] FENG H, PAN L, ZHENG Q, et al. Effects of molecular structure of polycarboxylate superplasticizers on their dispersion and adsorption behavior in cement paste with two kinds of stone powder[J]. Constr Build Mater, 2018, 170: 182–192.

[31] LEI L, PLANK J. A concept for a polycarboxylate superplasticizer possessing enhanced clay tolerance[J]. Cem Concr Res, 2012, 42: 1299–1306.

[32] PLANK J, SACHSENHAUSER B, DE REESE J. Experimental determination of the thermodynamic parameters affecting the adsorption behaviour and dispersion effectiveness of PCE superplasticizers[J]. Cem Concr Res, 2010, 40: 699–709.

[33] LI C Z, FENG N Q, LI Y D, et al. Effects of polyethylene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water-reducers[J]. Cem Concr Res, 2005, 35(5): 867–873.

[34] RAN Q P, Liu J Z, YANG Y, et al. Effect of molecular weight of polycarboxylate superplasticizer on its dispersion, adsorption, and hydration of a cementitious system[J]. J Mater Civ Eng, 2016, 28: 184–188.

[35] QU H, FU C E, YANG W, et al. Preparation, application and water reducing mechanism of a novel fluorescent superplasticizer with improved flow retaining ability and clay tolerance[J]. J Disper Sci Technol, 2018, 39(12): 1829–1839.

[36] LOMBOIS-BURGER H, COLOMBET P, HALARY J L, et al. On the frictional contribution to the viscosity of cement and silica pastes in the presence of adsorbing and non adsorbing polymers[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(11): 1306–1314.

[37] BUJD K J, HACKETT E, GIANNELIS E P. Effect of layer charge on the intercalation of poly (ethylene oxide) in layered silicates:? implications on nanocomposite polymer electrolytes[J]. Chem Mater, 2000, 12(8): 2168–2174.

[38] PARFITT R L, J. G D. Adsorption of water by montmorillonite—poly (Ethylene Glycol) adsorption products[J]. Clays Clay Miner, 1970, 8(3): 317–324.

[39] ZHU J, ZHANG P, QING Y, et al. Novel intercalation mechanism of zwitterionic surfactant modified montmorillonites[J]. Appl Clay Sci, 2017, 141: 265–271.

[40] BORRALLERAS P, SEGURA I, ARANDA M A G, et al. Influence of experimental procedure on d-spacing measurement by XRD of montmorillonite clay pastes containing PCE-based superplasticizer[J]. Cem Concr Res, 2019, 116: 266–272.

[41] XU H, SUN S, WEI J, et al. β-cyclodextrin as pendant groups of a polycarboxylate superplasticizer for enhancing clay tolerance[J]. Ind Eng Chem Res, 2015, 54(37): 9081–9088.

[42] AKHLAGHI O, AYTAS T, TATLI B, et al. Modified poly (carboxylate ether)-based superplasticizer for enhanced flowability of calcined clay-limestone-gypsum blended Portland cement[J]. Cem Concr Res, 2017, 101: 114–122.

[43] LIU X, GUAN J, LAI G, et al. Novel designs of polycarboxylate superplasticizers for improving resistance in clay-contaminated concrete[J]. J Ind Eng Chem, 2017, 55: 80–90.

[44] CHEN G, LEI J, DU Y, et al. Synthesis of a novel polycarboxylate superplasticizer with carboxyl group as side chain terminal group to enhance its clay tolerance[J]. J Wuhan Univ Technol (Mater Sci Ed), 2018, 33(1): 226–232.

[45] LEI L, PLANK J. Synthesis and properties of a vinyl ether-based polycarboxylate superplasticizer for concrete possessing clay tolerance[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(3): 1048–1055.

[46] CADENE A, DURAND-VIDAL S, TURQ P, et al. Study of individual Na-montmorillonite particles size, morphology, and apparent charge[J]. J Colloid Interf Sci, 2005, 285(2): 719–730.

[47] LIN K J, JENG U-S, LIN K-F. Adsorption and intercalation processes of ionic surfactants on montmorillonite associated with their ionic charge[J]. Mater Chem Phys, 2011, 131(1/2): 120–126.

[48] LIU X W, HU M, HU Y H. Chemical composition and surface charge properties of montmorillonite[J]. J Central South Univ, 2008, 15(2): 193–197.

[49] CHEN G, LEI J, DU Y, et al. A polycarboxylate as a superplasticizer for montmorillonite clay in cement: Adsorption and tolerance studies[J]. Arab J Chem, 2018, 11(6): 747–755.

[50] TAN H, GU B, JIAN S. Improvement of polyethylene glycol in compatibility with polycarboxylate superplasticizer and poor-quality aggregates containing montmorillonite[J]. J Mater Civ Eng, 2017, 29: 115–125.

[51] TAN H, GUO Y, MA B, et al. Effect of sodium tripolyphosphate on clay tolerance of polycarboxylate superplasticizer[J]. Ksce J Civ Eng, 2017: 783–790.

[52] TAN H, GU B, GUO Y, et al. Improvement in compatibility of polycarboxylate superplasticizer with poor-quality aggregate containing montmorillonite by incorporating polymeric ferric sulfate[J]. Constr Build Mater, 2018, 162: 566–575.

[53] DUAN G, HUANG G, LI A. A study of supermolecular polarization of comb-like polycarboxylate admixtures synthesized with polyoxyethylene macromolecules[J]. J Mol Liq, 2012, 174: 129–134.

[54] ZHENG T, ZHENG D, LI X, et al. Synthesis of quaternized lignin and its clay-tolerance properties in montmorillonite-containing cement paste[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 5(9): 7743–7750.

[55] 袁杰, 范永德, 葛勇, 等. 含泥量对高性能混凝土耐久性能的影响[J]. 混凝土, 2003(8): 31–33.
YUAN Jie, FAN Yongde, GE Yong, et al. J Concr (in Chinese), 2003(8): 31–33.

[56] NEHDI M L. Clay in cement-based materials: Critical overview of state-of-the-art[J]. Constr Build Mater, 2014, 51: 372–382.