

Otrzymywanie polimeru sulfonamidowego oraz jego wpływ na efektywność mielenia cementu

Preparation of sulfonamide polymer and its effect on cement grinding performance

Kai Ke¹, Han Yu¹, Xiang Li¹, Jun-hao Zhao¹, Yang Lyv², Xiang-guo Li²

¹School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China;

²State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China

Corresponding author: K. Ke, e-mail: welking@foxmail.com

Streszczenie

Efektywne mielenie stanowi jedno z kluczowych narzędzi ograniczania zużycia energii w produkcji cementu, a projektowanie wysokoefektywnych środków wspomagających mielenie w oparciu o koncepcję projektowania struktury molekularnej stanowi obecnie istotny kierunek badań. W niniejszej pracy zastosowano kwas 2-akrylamido-2-metylo-propanosulfonowy [AMPS], akrylan hydroksypropylu [HPA] oraz monoeter winylowy glikolu dietylowego [DEGVE] jako monomery do syntezy nowego polimeru o małej masie cząsteczkowej. Następnie, poprzez wprowadzenie polioli polimerowych, opracowano polimerowy środek wspomagający mielenie klinkieru cementowego, a jego relację struktura–aktywność poddano systematycznej ocenie. Wyniki badań wykazały, że optymalne właściwości uzyskuje się przy zawartości inicjatora i regulatora długości łańcucha wynoszącej odpowiednio 1,39% oraz 5,84%, przy stosunku molowym nDEGVE : nAMPS : nHPA równym 1 : 1,85 : 0,5. Należy podkreślić, że ostateczna skuteczność procesu mielenia określana jest na podstawie wartości D50 oraz pozostałości na sicie o oczkach 45 μm, a nie poprzez powierzchnię właściwą cząstek czy intensywność hydratacji cementu, które nie stanowią głównych wskaźników oceny wydajności mielenia. W porównaniu z tradycyjnymi środkami wspomagającymi mielenie na bazie alkanoloamin, opracowany polimerowy dodatek pozwolił na istotną optymalizację rozkładu wielkości cząstek cementu. Udział objętościowy frakcji 0–32 μm oraz >64 μm uległ ograniczeniu odpowiednio o 1,5% i 51,7%, natomiast udział frakcji 32–64 μm zwiększył się o 59,5%. Ponadto, w odniesieniu do środków na bazie alkanoloamin, wytrzymałość na ścislenie cementu po 3 dniach zwiększyła się o 3,4%, a po 28 dniach o 8,3%.

Słowa kluczowe: dodatek wspomagający mielenie, polimer o małej masie cząsteczkowej, rozkład wielkości cząstek, monomer funkcyjny

Summary

Efficient grinding is one of the important means to reduce energy consumption in cement production, and the development of efficient grinding aids based on molecular structure design is currently a research hotspot. In this work, 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid [AMPS], hydroxypropyl acrylate [HPA], and diethylene glycol monovinyl ether [DEGVE] as monomers was applied to synthesize a novel low molecular weight polymer. A polymer-based grinding aid for cement clinker was prepared by incorporating polymeric polyol, and its structure-activity relationship was systematically evaluated. The results showed that the optimal performance was achieved when the amounts of initiator and chain transfer agent were 1.39 % and 5.84 %, respectively, and the ratio of nDEGVE : nAMPS : nHPA was 1:1.85:0.5. It should be noted that the optimal grinding performance is determined by the D50 value and the 45 μm sieve residue, not by the particle specific surface area or the strength of cement hydration, which are not the primary indicators for evaluating grinding performance. Compared with alcohol amine grinding aids, the prepared grinding aid could significantly optimize particle size distribution of cement. The volume fraction of particles above 0-32 μm and 64 μm was decreased by 1.5 % and 51.7 %, respectively, while increased by 59.5 % for 32-64 μm; Compared with the alcohol amine grinding aid, the compressive strength of cement at 3 d and 28 d increased by 3.4 % and 8.3 %, respectively.

Keywords: grinding aid, low molecular weight polymer, particle size distribution, functional monomer

1. Wprowadzenie

Zużycie energii związane z procesem mielenia cementu stanowi około 30% całkowitego zużycia energii w procesie produkcji cementu. Jako istotny komponent tego procesu, środki wspomagające mielenie stanowią jeden z kluczowych czynników wpływających zarówno na efektywność energetyczną, jak i na uzyskiwane efekty mielenia. Środki te dzieli się zasadniczo na trzy główne kategorie: alkanoloaminy, ich pochodne z przyłączonymi grupami funkcyjnymi oraz kwasy polikarboksylowe. W przypadku alkanoloamin oraz ich pochodnych, w strukturze cząsteczki współistnieją grupy hydroksylowe, metylowe oraz wolna para elektronowa azotu, co utrudnia uzyskanie skoordynowanej poprawy właściwości adsorpcyjno-dyspersyjnych (1). Badania prowadzone przez Jiang i in. (2) oraz Chen i in. (3) dotyczące działania TEA i TIPA wykazały, że wpływ TEA na wytrzymałość wczesną cementu jest nieznaczny, a w późniejszym okresie może nawet powodować jej spadek, natomiast TIPA wywiera ograniczony efekt wzmacniający jedynie na wczesnym etapie twardnienia. Li i in. (4) oraz Zhao i in. (5) modyfikowali alkanoloaminy w celu uzyskania środków wspomagających mielenie cementu. Choć takie dodatki sprzyjały zwiększeniu powierzchni właściwej i optymalizacji rozkładu wielkości cząstek, nie rozwiązywały one problemów związanych z dużą wrażliwością alkanoloamin oraz niespójnymi właściwościami adsorpcyjno-dyspersyjnymi. Środki wspomagające mielenie oparte na kwasach polikarboksylowych charakteryzują się dużą gęstością grup polarnych i silnymi właściwościami dyspergującymi. Ich wpływ na poprawę właściwości cementu pozostaje jednak ograniczony, a zależności między strukturą a aktywnością tych związków są nadal nie w pełni poznane (6). Badania Zhang i in. (7) oraz He i in. (8) wykazały, że skuteczność środków polikarboksylowych rośnie wraz ze wzrostem stosunku grup kwasowych do eterowych. Dodatkowo, polikarboksylany [PCE] o krótkich łańcuchach bocznych i małej masie cząsteczkowej powodowały większą efektywność mielenia. Z kolei prace Yang i in. (9) oraz Sun i in. (10) potwierdziły, że środki polikarboksylowe mogą skutecznie redukować stopień rozdrobnienia cząstek oraz zwiększać szybkość hydratacji i wytrzymałość, jednak związki pomiędzy stosunkiem grup kwasowych do eterowych, masą cząsteczkową polieterów a wydajnością mielenia pozostają niejasne. Synteza polimerów o małej masie cząsteczkowej z wykorzystaniem monomerów sulfonamidowych umożliwia zintegrowane projektowanie efektu podziału grup metylowych (11), efektu adsorpcji cząsteczek domieszki na powierzchni ziaren cementu [film] powodowanego wiązaniami wodorowymi, co wspomaga mielenie (12) oraz efektu dyspersyjnego łańcuchów bocznych typu alkohol-eter (13,14), co stanowi istotną przewagę badawczą.

W niniejszej pracy zastosowano kwas 2-akrylamido-2-metylopropanosulfonowy [AMPS], akrylan hydroksypropylu [HPA] oraz monoeter winylowy glikolu dietylowego [DEGVE] jako monomery, nadsiarczan amonu [APS] jako inicjator oraz fosfinian sodu jako regulator transferu łańcucha. Metodą polimeryzacji rodnikowej otrzymano środki wspomagające mielenie o zróżnicowanej długości łańcucha głównego, gęstości polarnych grup kotwiczących

1. Introduction

The power consumption for cement grinding accounts for approximately 30 % of the total power consumption in the cement production process. As an essential component in cement grinding, grinding aids are one of the key factors affecting the energy consumption and performance of cement grinding. Grinding aids are mainly divided into three major categories: alkanolamines, alkanolamine-grafted, and polycarboxylic acids. In alkanolamines and alkanolamine-grafted grinding aids, the hydroxyl, methyl, and N-lone-pair adsorption groups coexist in the same molecular structure, making it difficult to achieve a coordinated improvement in adsorption-dispersion performance (1). Jiang et al. (2), Chen et al. (3), etc. have studied the functional effects of TEA and TIPA. The results showed that the effect of TEA on the early stage strength was not significant, and even the later stage strength decreased; TIPA only had a certain enhancing effect on the early stage strength. Li et al. (4), Zhao et al. (5), etc. modify the alcohol amine substance as cement grinding aid. Although this grinding aid can effectively increase the specific surface area and optimize the particle size distribution, the sensitive problems of alkanolamine substances and the inconsistent adsorption-dispersion performance still cannot be solved. Polycarboxylic acid type grinding aids are characterized by high density of polar groups and strong dispersion performance, but their improvement effects on cement performance are limited, and their structure activity relationships are still unclear (6). Zhang et al. (7), He et al. (8), etc. prepared polycarboxylic acid grinding aids, and the grinding efficiency was enhanced as the acid/ether ratio increased; moreover, polycarboxylic acid [PCE] with short side chains and low molecular weight had a better grinding efficiency. The work of Yang et al. (9) and Sun et al. (10) showed that polycarboxylic acid grinding aids can effectively reduce particle fineness and increase rate of hydration and strength, but the correlations between the acid/ether ratio, polyether molecular weight and the grinding performances are not clear. Synthesizing low molecular weight polymers using sulfonamide-type functional monomers can realize the integrated design of methyl-splitting effect (11), hydrogen-bond film forming grinding-aid effect (12), and alcohol-ether side-chain dispersion effect (13,14), which has significant advantages.

In this work, 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid [AMPS], hydroxypropyl acrylate [HPA], and diethylene glycol monovinyl ether [DEGVE] were used as monomers, ammonium persulfate [APS] as an initiator, and sodium hypophosphite as a chain-transfer agent. Polymer grinding aids with different main-chain lengths, densities of polar anchoring groups, and densities of non-polar side chains were prepared through free-radical polymerization, and the effects of various factors on the grinding efficiency were systematically investigated.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O+Na ₂ O	SO ₃
Klinkier / Clinker	22.36	5.53	3.46	65.08	1.27	0.18	0.09
GBFS	32.14	13.44	0.67	38.42	8.24	1.37	
LS	5.65	1.92	0.43	52.47			
Gips / Gypsum	6.62	2.44		31.04			38.57

oraz gęstości niepolarnych łańcuchów bocznych, a następnie przeprowadzono systematyczne badania wpływu tych czynników na efektywność procesu mielenia.

2. Materiały i metody

2.1. Materiały

Użyte w badaniach AMPS, HPA, DEGVE, fosfinian sodu, APS oraz poliole polimerowe były odczynnikami czystości analitycznej i zostały zakupione w firmie Shanghai Aladdin Chemical Reagent Co., Ltd. Klinkier, gips, granulowany żużel wielkopiecowy [GBFS] oraz wapień [LS] pozyskano od Huaxin Cement Co., Ltd., a ich skład chemiczny przedstawiono w tablicy 1. Jako próbkę referencyjną zastosowano przemysłowy środek wspomagający mielenie Hongxin HX-ZQY, zwiększający wydajność mielenia i wytrzymałość cementu. Jest to kompozycja różnych substancji powierzchniowo czynnych, w tym alkanoloamin i polioli, dozowany w ilości 0,05% masy całkowitej cementu.

2.2. Proces syntezy polimerowych środków wspomagających mielenie

Fosfinian sodu oraz HPA rozpuszczono w wodzie, otrzymując 50% roztwór wodny, który następnie umieszczono w kolbie czterodzielnej. Odpowiednią ilość AMPS i DEGVE odważono w celu przygotowania 30% roztworów wodnych, oznaczonych jako roztwór A. APS odważono w celu sporządzenia 5% roztworu wodnego, oznaczonego jako roztwór B. Podczas ciągłego mieszania do układu wprowadzano azot, a mieszaninę ogrzewano do temperatury 55°C. Roztwory A i B dodawano kroplowo w sposób ciągły przez okres 2 godzin. Po zakończeniu dodawania mieszaninę inkubowano przez kolejne 2 godziny, a następnie dodano odpowiednią ilość roztworu NaOH o stężeniu 8 mol/l do neutralizacji, aż do uzyskania pH = 7 ± 0,2, otrzymując w ten sposób składnik polimerowy [rys. 1]. Środek wspomagający mielenie uzyskano poprzez odpowiednie skomponowanie polimerowych polioli.

2.3. Proces mielenia cementu

Zgodnie z normą krajową GB/T 26748-2011, klinkier, GBFS, LS oraz gips dozowano według proporcji przedstawionych w tablicy 2. Środek wspomagający mielenie dodawano kroplowo w ilości odpowiadającej 0,05% całkowitej masy materiałów, a następnie prowadzono mielenie przez 30 minut w celu uzyskania próbek

2. Experimental

2.1. Materials

AMPS, HPA, DEGVE, sodium hypophosphite, APS, and polymeric polyols are all of analytical purity and were purchased from Shanghai Aladdin Chemical Reagent Co., Ltd. Clinker, gypsum, granulated blast furnace slag [GBFS], and limestone [LS] were all purchased from Huaxin Cement Co., Ltd., and their chemical compositions are shown in Table 1. Hongxin HX - ZQY production-

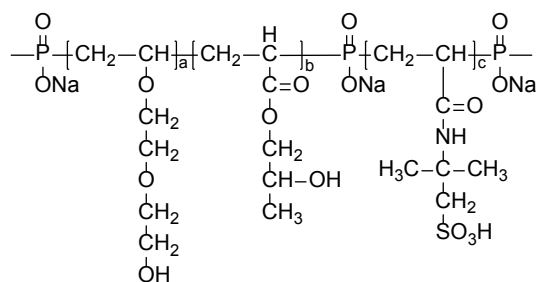
-increasing and strength-enhancing grinding aid was used as a reference sample. This grinding agent is a composite of various surface-active substances, including alcohol amines and polyols, added at a rate of 0.05 % of the total cement mass.

2.2. Synthesis process of grinding-aid polymers

Sodium hypophosphite and HPA were made into a 50 % aqueous solution and placed in a four-necked flask. A certain amount of AMPS and DEGVE were respectively weighed to prepare a 30% aqueous solution, marked as solution A; APS was weighed to prepare a 5 % aqueous solution, marked as solution B. Nitrogen was introduced while stirring at a constant speed and heated to 55 °C. Solutions A and B were added dropwise at a constant speed within 2 h. After the addition was completed, the mixture was incubated for 2 h, and then an appropriate amount of 8 mol/l NaOH solution was added for neutralization until the pH = 7 ± 0.2 to obtain the polymer component [Fig 1]. The polymer grinding aid was obtained by compounding polymeric polyols in proportion.

2.3. Cement grinding process

According to the national standard GB/T 26748-2011, clinker, GBFS, LS and gypsum were proportioned according to the mix ratio shown in Table 2. The grinding aid was dripped onto the materials according to 0.05 % of the total mass of the materials, and then ground for 30 minutes to obtain the samples to be tested. The detailed equipment specifications are as follows: [1] Diameter: φ500 mm; [2] Motor specifications: 1.5 kW power, 48 revolutions per minute speed, and 380 V voltage; [3] Total grinding media load: approximately 100 kg; [4] Steel ball gradation: approximately 13 kg of φ70 mm balls, 20 kg of φ60 mm balls, 18 kg of φ50 mm balls, 11 kg of φ40 mm balls, and 40 kg of forged steel balls ranging from φ25 mm to φ30 mm in diameter.



Rys. 1. Struktura molekularna polimeru otrzymanego w niniejszej pracy.
Fig. 1. The molecular structure of polymer fabricated in this work.

do badań. Szczegółowe techniczne zastosowanego urządzenia były następujące: [1] średnica: $\phi 500$ mm; [2], moc silnika 1,5 kW, prędkość obrotowa 48 obr./min, napięcie 380 V; [3] całkowite obciążenie mielnikami: około 100 kg; [4] gradacja kul stalowych: około 13 kg kul o średnicy $\phi 70$ mm, 20 kg kul o średnicy $\phi 60$ mm, 18 kg kul o średnicy $\phi 50$ mm, 11 kg kul o średnicy $\phi 40$ mm oraz 40 kg kul kutech o średnicach w zakresie $\phi 25$ –30 mm.

2.4. Metody badań

Zgodnie z chińską normą GB/T 26748-2011, powierzchnię właściwą cementu określano za pomocą automatycznego analizatora powierzchni właściwej typu FBT9 Blaine. Wartość podawana w badaniach była średnią z trzech niezależnych pomiarów.

Rozdrobienie cementu określano przy użyciu sitowego analizatora podciśnieniowego typu FSY150 poprzez wyznaczenie pozostałości na sicie $45 \mu\text{m}$ [równanie 1]. Ostateczny wynik stanowiła średnia z trzech powtórzeń pomiaru.

$$\text{pozostałość na sicie} = [(\text{ilość próbki na sicie}) / (\text{masa początkowa próbki})] \cdot 100 \% \quad [1]$$

Rozkład wielkości cząstek cementu mierzono za pomocą laserowego analizatora wielkości cząstek Mastersizer 3000. Jako medium rozpraszające stosowano etanol, a ultradźwięki zapewniały jednolite rozproszenie cząstek.

Rozkład masy cząsteczkowej polimeru określano za pomocą chromatografii żelowej [Waters 1515]. Obliczano średnią liczbową masę cząsteczkową [Mn], średnią wagową masę cząsteczkową [Mw], średnią masę cząsteczkową typu Z [Mz], wskaźnik rozkładu masy cząsteczkowej oraz współczynnik polidispersyjności.

Pozostałe wiązania podwójne monomerów nienasyconych w roztworze oznaczano metodą dodatku halogenu. Liczbę wiązań nienasyconych wyznaczano na podstawie zużycia halogenu przed i po reakcji, a stopień konwersji monomeru obliczano według równania 2.

$$\text{współczynnik konwersji} = [(\text{początkowe stężenie wiązań podwójnych} - \text{resztkowe stężenie wiązań podwójnych}) / \text{początkowe stężenie wiązań podwójnych}] \cdot 100 \% \quad [2]$$

Widma w podczerwieni [FTIR] polimeru rejestrowano przy użyciu spektrometru Autosystem XL/I series/Spectrum 2000. Zakres skanowania obejmował 400 – 4000 cm^{-1} , a rozdzielczość wynosiła 4 cm^{-1} .

Mikroskopową morfologię próbek hydratyzującego cementu badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JSM6390 [SEM]. Przed obserwacją próbki pokrywano złotem metodą napyłania, aby zapobiec ładowaniu się próbek.

Ciepło hydratacji cementu monitorowano za pomocą kalorymetru TAM AIR 8-kanalowego w temperaturze 20°C przez okres 3 dni.

Wytrzymałość zaprawy cementowej określano zgodnie z normą GB/T 17671-1999. Stosunek cementu do piasku wynosił 1:3, a stosunek wody do spoiwa 1:2.

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CEMENTU, % MASY.

THE MIX PROPORTION OF CEMENT, % BY MASS.

Klinkier / Clinker	GBFS	LS	Gips / Gypsum
80	11	5	4

2.4. Testing methods

According to the national standard GB/T 26748-2011, the FBT9 Blaine fully automatic specific surface area tester was used to measure the specific surface area, and the average of the three results was taken as the specific surface area of the sample.

The FSY150 - type cement fineness negative pressure sieve analyzer was used to determine the $45 \mu\text{m}$ sieve residue of cement [Eq 1], and the average of the three results was taken as the final sieve residue.

$$\text{sieve residue} = [\text{residue on the sieve} / \text{initial sample mass}] \cdot 100 \% \quad [1]$$

The Mastersizer 3000 laser particle size analyzer was used to measure the particle size distribution of cement particles: ethanol was used as the dispersion medium, and ultrasonic waves were employed to ensure the uniform dispersion of particles.

The Waters 1515 gel permeation chromatography was used to measure the molecular weight distribution of the polymer. After the detection, the number - average molecular weight [Mn], mass - average molecular weight [Mw], Z - average molecular mass [Mz], molecular mass distribution index, and polydispersity coefficient of the polymer were calculated.

The halogen addition method was used to measure the residual concentration of double bonds of unsaturated monomers in the solution. The number of unsaturated bonds was determined by measuring the consumption of halogens before and after the reaction, and the monomer conversion rate was calculated according Eq. 2.

$$\text{Conversion Rate (5)} = [(\text{Initial doublebond concentration} - \text{Residual doublebond concentration}) / \text{Initial double bond concentration}] \cdot 100 \% \quad [2]$$

The Fourier transform infrared spectrometer AutosystemXL/I series/Spectrum 2000 was used to scan the infrared absorption spectra of the polymer. The scanning range was 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} , and the resolution was 4 cm^{-1} .

The JSM 6390 scanning electron microscope [SEM] was used to conduct microscopic morphology tests on hydration samples at different ages. Before the test, the samples were sputter - coated with gold to avoid charging of the samples.

The TAM AIR 8 channel hydration heat tester was used to monitor the hydration heat of cement. The test temperature was 20°C , and the test duration was 3 days.

3. Wyniki

3.1. Wpływ struktury molekularnej domieszki na wydajność mielenia

3.1.1. Dozowanie inicjatora

W reakcji polimeryzacji zmieniano ilość APS w celu zbadania wpływu inicjatora na skuteczność środka wspomagającego mielenie oraz masę cząsteczkową polimeru. Wyniki przedstawiono na rys. 2. Zauważono, że wraz ze stopniowym zwiększaniem dawki APS powierzchnia właściwa cząstek wzrastała, a rozmiar ziaren malał. Szczegółowe wyniki dotyczące wielkości cząstek zestawiono w tab. 3. Przy zawartości APS równej 1,34% mediana rozmiaru cząstek wynosiła 16,6 μm , co było wartością większą niż w przypadku próbki referencyjnej, tj. próbki ze środkiem mielącym Hongxin HX-ZQY. Natomiast przy zwiększeniu dawki do 1,39% uzyskano najniższą wartość drobności cząstek – pozostałość na sicie wyniosła 8,0%, a powierzchnia właściwa 385 m^2/kg . W porównaniu z próbką referencyjną istotnie zmniejszył się udział cząstek powyżej 64 μm , natomiast zawartość frakcji 32–64 μm była większa o 39,9%. Mediana wielkości cząstek była przy tym najmniejsza. Jednakże przy nadmiernej dawce APS wysokie stężenie rodników w układzie w trakcie polimeryzacji prowadziło do nadmiernej liczby miejsc inicjacji, czego skutkiem był spadek średniej masy cząsteczkowej oraz wzrost współczynnika polidispersyjności. Ilość grup polarnych w głównym łańcuchu o mniejszej masie cząsteczkowej nie była w stanie wytworzyć warstwy solwacyjnej hydroksyl–woda o właściwościach retencyjnych, co osłabiało efekt stabilizacji materiału i skutkowało pogorszeniem rozkładu wielkości cząstek.

3.1.2. Wpływ przenośnika łańcucha

W reakcji polimeryzacji modyfikowano ilość fosfinianu sodu w celu zbadania wpływu dawki środka przenoszącego łańcuch na skuteczność działania środka mielącego oraz masę cząsteczkową polimeru. Jak przedstawiono na rys. 3, wraz ze zwiększaniem udziału środka przenoszącego łańcuch wielkość cząstek początkowo maleje, a następnie rośnie. Przy dawkach mieszczących się w zakresie 5,57–5,71% z powodu niewystarczającej liczby grup fosforanowych, połączenia wodorowe pomiędzy grupami hydroksylowymi w głównym łańcuchu a grupami hydroksylowymi polialkoholu są łatwo zakłócone przez łańcuchy boczne oraz grupy

According to GB/T 17671-1999, the strength of cement mortar was determined. The cement/sand ratio and water/binder ratio were 1:3 and 1:2, respectively.

3. Results

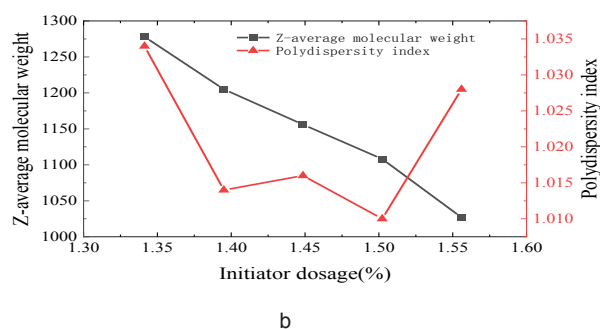
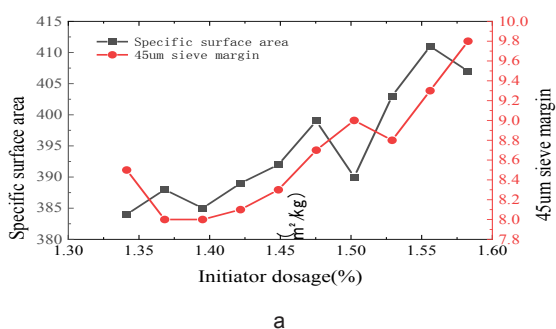
3.1. Influence of molecular structure on grinding efficiency

3.1.1. The amount of initiator

In the polymerization reaction, the amount of APS was varied to study the effect of the initiator on the grinding aid performance and the molecular weight of the polymer. The results are shown in Fig. 2. It can be seen that as the amount of APS gradually increases, the specific surface area of the particles increases and the fineness decreases. The particle fineness is shown in Table 3. When the APS is 1.34 %, the median particle size is 16.56 μm , which is larger than that of the reference sample i.e., the sample with Hongxin HX - ZQY grinding aid. When it increases to 1.39 %, the particle fineness reaches the lowest value, with the sieve residue being 8.0 % and the specific surface area being 385 m^2/kg . Compared with the reference sample, the content of particles above 64 μm significantly decreases, the content of particles in the range of 32 - 64 μm is 39.9 % higher than that of the reference sample, and the median particle size is relatively the smallest; however, when the amount of APS is too high, the concentration of free radicals in the polymerization reaction system is high, and there are too many initiation sites, resulting in a decrease in the Z - average molecular weight of the polymer and an increase in the polydispersity coefficient. The amount of polar groups on the main chain with a smaller molecular weight cannot construct a hydroxyl - water - retaining solvation layer, the material - stabilizing effect is insufficient, and the particle size distribution trend deteriorates.

3.1.2. Chain transfer agents

In the polymerization reaction, the amount of sodium hypophosphite was adjusted to study the effect of the chain transfer agent dosage on the grinding aid performance and the molecular weight of the polymer. As shown in Fig. 3, as the chain transfer agent dosage increases, the particle fineness shows a trend of decreasing first and then increasing. When the dosage is between 5.57 % and



Rys. 2. Wpływ dawki inicjatora na efektywność mielenia (a) oraz masę cząsteczkową (b).

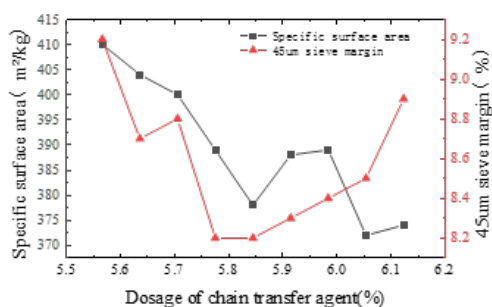
Fig. 2. The effect of initiator dosage on grinding efficiency (a) and molecular weight (b).

Tablica 3 / Table 3

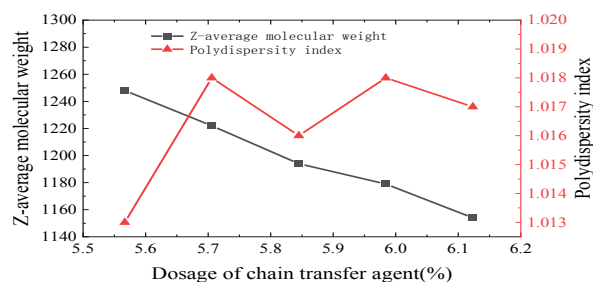
WPLYW ILOŚCI INICJATORA NA ROZKŁAD WIELKOŚCI CZĄSTEK.

THE EFFECT OF INITIATOR DOSAGE ON PARTICLE SIZE DISTRIBUTION.

Dozowanie inicjatora Initiator dosage, %	Rozkład wielkości cząstek / Particle size distribution, %					D50, μm	Powierzchnia właściwa Specific surface area, m^2/kg	Pozostałość na sicie Sieve residue, %
	0~3 μm	3~32 μm	32~64 μm	64~80 μm	>80 μm			
Próbka kontrolna Control sample	12.46	51.21	19.73	11.21	6.39	24.74	361	13.5
Próbka odniesienia Reference sample	19.59	59.44	12.21	5.75	2.01	14.32	377	7.0
1.34	17.17	57.87	18.63	4.90	1.43	16.56	384	8.5
1.39	18.72	59.33	17.08	4.03	0.84	15.28	385	8.0
1.45	18.58	58.45	16.89	5.15	0.93	15.59	399	8.7
1.50	18.17	58.06	16.51	5.92	1.34	17.74	390	9.0
1.56	17.90	57.78	17.24	5.61	1.47	18.69	411	9.3



a



b

Rys. 3. Wpływ dawki środka przenoszącego łańcuch na efektywność mielenia (a) oraz masę cząsteczkową (b).

Fig. 3 The effect of chain transfer agent dosage on grinding efficiency (a) and molecular mass (b)

metylowe. Grupy hydroksylowe wykazują wówczas zbyt słabe właściwości retencji wody oraz stabilizacji materiału. Efekt dyspersyjny wywołany przez grupy metylowe i alkoholoeterowe jest silniejszy niż stabilizujący wpływ warstwy materiałowej tworzonej przez wiązania wodorowe międzycząsteczkowe. W konsekwencji cząstki nie mogą być skutecznie powiązane do przenoszenia sił mechanicznych, co prowadzi do uzyskania grubszego uziarnienia. Jednocześnie wzrost powierzchni właściwej cząstek może być związany z nadmiarem grup metylowych; zjawisko to zostanie szczegółowo przeanalizowane w dalszych częściach pracy.

Przy zwiększeniu dawki środka przenoszącego łańcuch do poziomu 5,85% liczba grup hydroksylowych staje się optymalna, co pozwala na skuteczne ustabilizowanie warstwy zaadsorbowanego materiału oraz sprzyja transferowi sił mechanicznych generowanych przez medium mielące do ziaren materiału. Prowadzi to do drobniejszego uziarnienia oraz uzyskania umiarkowanej wartości powierzchni właściwej. Jednak dalsze zwiększanie dawki środka przenoszącego łańcuch obniża masę cząsteczkową polimeru, powodując nadmierny udział grup hydroksylowych w głównym łańcuchu, co skutkuje zbyt silną adsorpcją środka mielącego spowodowaną nadmiernym udziałem wiązań wodorowych. W rezultacie wielkość cząstek ponownie rośnie.

5.71 %, due to the insufficient phosphate groups, the hydrogen bond connections between the main chain hydroxyl groups and the polymerized polyol hydroxyl groups are easily hindered by the alcohol ether side chains and methyl groups. The hydroxyl groups have insufficient water retention and material stabilization effects. The dispersion effect provided by the methyl groups and alcohol ether side chains in the polymer is stronger than the stabilization effect of the material layer provided by intermolecular hydrogen bonds. As a result, the particles cannot be effectively combined to conduct mechanical forces, leading to coarse particle fineness. The simultaneous increase in particle specific surface area may be related to the presence of excessive methyl groups, and this phenomenon is analyzed in subsequent sections; when the chain transfer agent is increased to 5.85 %, the amount of hydroxyl groups is appropriate, which can effectively stabilize the material layer and promote the transfer of mechanical force of the grinding medium among the materials, reducing the fineness and making the specific surface area moderate; however, further increasing the amount of chain transfer agent will reduce the molecular weight of the polymer, causing the proportion of main chain hydroxyl groups to be too large, resulting in excessive adsorption of the grinding aid and an overly strong hydrogen bond film forming effect, so the particle size continues to increase.

Dodatek przenośnika łańcucha / Amount of chain transfer agent, %	Rozkład wielkości cząstek / Particle size distribution, %					D50, μm	Powierzchnia właściwa Specific surface area, m^2/kg	Pozostałość na sicie Sieve residue, %
	0~3 μm	3~32 μm	32~64 μm	64~80 μm	>80 μm			
Próbka kontrolna Control sample	12.46	51.21	19.73	11.21	6.39	24.74	361	13.5
Próbka odniesienia Reference sample	19.59	59.44	11.21	6.75	2.01	14.32	377	7.0
5.57	17.71	58.02	17.84	5.02	1.41	18.21	410	9.2
5.71	18.08	58.51	17.81	4.61	0.99	16.87	400	8.8
5.85	18.72	59.03	16.88	4.59	0.90	15.47	378	8.2
5.98	18.08	57.42	18.04	5.45	1.01	16.02	389	8.4
6.12	17.27	57.83	18.47	5.15	1.28	16.98	374	8.9

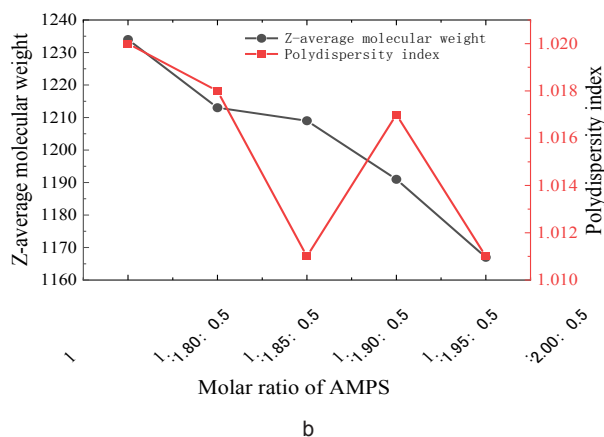
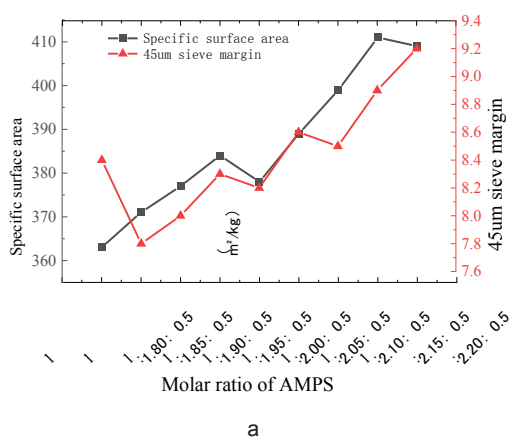
3.1.3. Udział molowy AMPS

Na rys. 4 przedstawiono wpływ udziału kwasu 2-akrylamido-2-metylo-propanosulfonowego [AMPS] w mieszaninie reakcyjnej na skuteczność mielenia oraz masę cząsteczkową polimeru. Wraz ze stopniowym wzrostem udziału AMPS powierzchnia właściwa cząstek stale rośnie, natomiast wielkość cząstek cementu początkowo maleje, a następnie wzrasta. Przy niskim stosunku molowym AMPS, z powodu niewystarczającej liczby grup sulfonowych i aminowych pełniących funkcję grup kotwiczących, zdolność adsorpcyjna polimeru jest ograniczona. Przy udziale molowym AMPS równym 1,85 uzyskano najmniejszą wielkość cząstek [D50 = 14,8 μm], a efekt działania środka wspomagającego mielenie był najlepszy i zbliżony do próbki porównawczej zawierającej alkanoloaminy.

Dalsze zwiększanie udziału AMPS prowadzi do zwiększenia powierzchni właściwej oraz zmniejszania wielkości cząstek. Wynika to z nadmiernej zdolności adsorpcyjnej polimeru oraz niekorzystnego wpływu nadmiaru grup metylowych na tworzenie wiązań wodorowych, co skutkuje osłabieniem efektu stabilizacji materiału. Wyniki rozkładu wielkości cząstek przedstawiono w tab. 5. W warunkach nadmiaru AMPS polimer nie jest w stanie skutecznie stabilizować

3.1.3. The proportion of AMPS

Fig. 4 shows the influence of the AMPS molar ratio on the grinding efficiency and the polymer molecular weight. As the proportion of AMPS gradually increases, the specific surface area of the particles continues to increase, but the fineness first decreases and then increases. At a low AMPS molar ratio, due to the insufficient sulfonic acid and amine anchoring groups of the polymer, the adsorption capacity of the polymer is low. When the AMPS molar ratio is 1.85, the particle fineness is the lowest [D50 is 14.8 μm], and the grinding - aid effect is the best, which is close to that of the alkanolamine comparative sample. Further increasing the proportion of AMPS leads to an increase in both the specific surface area and fineness of the particles. This is because an excessive amount of AMPS introduced causes the polymer to have too strong adsorption capacity, and an excessive amount of methyl groups affects the formation of hydrogen bonds, thereby resulting in a poor material - stabilizing effect. The particle size distribution results are shown in Table 5. When AMPS is in excess, the polymer cannot effectively provide a material stabilizing effect to promote the crushing of coarse particles, and the particle distribution is characterized by a low content in the range of 0 - 32 μm and a significant increase in the content of particles above 64 μm .



Rys. 4. Wpływ stosunku molowego AMPS na efektywność mielenia (a) oraz masę molową (b).

Fig. 4 The influence of AMPS molar ratio on grinding efficiency (a) and molecular mass (b).

Udział AMPS molar ratio	Rozkład wielkości cząstek / Particle size distribution, %					D50, μm	Powierzchnia właściwa Specific surface area, m^2/kg	Pozostałość na sicie Sieve residue, %
	0~3 μm	3~32 μm	32~64 μm	64~80 μm	>80 μm			
Próbka kontrolna Control sample	12.46	51.21	19.73	11.21	6.39	24.74	361	13.5
Próbka odniesienia Reference sample	19.59	59.44	11.21	6.75	2.01	14.32	377	7.0
1:1.80:0.5	17.87	58.81	17.01	5.49	0.82	15.41	363	8.4
1:1.85:0.5	18.86	59.03	17.88	3.79	0.44	14.79	371	7.8
1:2.00:0.5	17.02	58.13	17.62	6.11	1.12	15.89	378	8.2
1:2.15:0.5	16.82	57.57	16.02	8.31	1.28	16.28	411	8.9

warstwy adsorpcyjnej sprzyjającej rozdrabnianiu cząstek grubych, a rozkład uziarnienia charakteryzuje się małą zawartością frakcji 0–32 μm oraz znacznym zwiększeniem udziału cząstek powyżej 64 μm .

3.2. Charakterystyka struktury i ocena skuteczności domieszki wspomagającej mielenie

3.2.1. FTIR

Na rys. 5 przedstawiono widmo w podczerwieni polimeru pełniące go funkcję środka wspomagającego mielenie. Pasma rozciągające grupy hydroksylowej występuje przy 3422 cm^{-1} , natomiast pasmo drgań przy 2882 cm^{-1} odpowiada grupom metylowym i metylenowym. Pasma rozciągające wiązania podwójnego węgiel-tlen w grupie estrowej występuje przy 1721 cm^{-1} . Charakterystyczne pasmo absorpcyjne grupy karbonylowej w amidzie oraz pasmo zginające grupy aminowej zlokalizowane są odpowiednio przy 1644 cm^{-1} i 1493 cm^{-1} . Pasma rozciągające wiązania podwójnego siarka-tlen w grupie sulfonowej występuje przy 1290 cm^{-1} , natomiast pasmo rozciągające wiązania podwójnego fosfor-tlen – przy 1252 cm^{-1} . Z kolei pasmo odpowiadające wiązaniu eterowemu obserwuje się przy 1125 cm^{-1} .

Uzyskane wyniki potwierdzają, że otrzymany polimer spełnia założenia projektowe, a monomery AMPS, HPA i DEGVE skutecznie uczestniczyły w procesie polimeryzacji.

3.2.2. Morfologia ziaren cementu

Morfologia powierzchni pojedynczych ziaren cementu dla poszczególnych próbek została zbadana przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej, a wyniki przedstawiono na rys. 6. Powierzchnia próbki cementu referencyjnego [bez dodatku środka wspomagającego mielenie] [rys. 6a] jest stosunkowo gładka. W przypadku próbki cementu z dodatkiem środka wspomagającego mielenie na bazie alkanoloaminy [próbka kontrolna, rys. 6b] powierzchnia jest wyraźnie bardziej chropowata. Wynika to z efektu stabilizacji materiału przez grupy polarne, który sprzyja przenoszeniu siły mechanicznej pomiędzy ziarnami. Ponadto, obecność grup me-

3.2. Characterization of grinding aid structure and performance

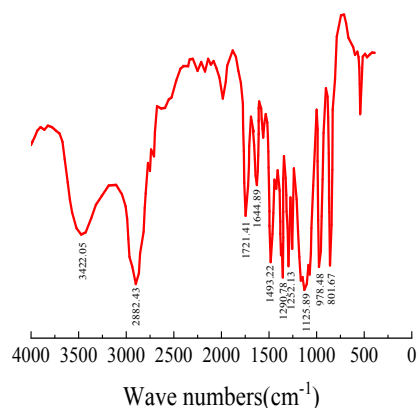
3.2.1. FTIR

Fig 5 shows the infrared spectrum of the grinding aid polymer. The stretching vibration peak of the hydroxyl group is at 3422 cm^{-1} ; the vibration peak at 2882 cm^{-1} is assigned to methyl and methylene groups; the stretching vibration peak of the carbon - oxygen double bond in the ester group can be observed at 1721 cm^{-1} ; the characteristic absorption peak of the carbonyl group in the amide group and the bending vibration peak of the amino group are at 1644 cm^{-1} and 1493 cm^{-1} ; respectively, the stretching vibration peak of the sulfur oxygen double bond in the sulfonic acid group is located at 1290 cm^{-1} ; the stretching vibration peak of the phosphorus oxygen double bond is at 1252 cm^{-1} ; the stretching vibration peak of the ether bond is at 1125 cm^{-1} .

The above results indicate that the prepared polymer meets the design requirements, and AMPS, HPA and DEGVE all effectively participate in the polymerization.

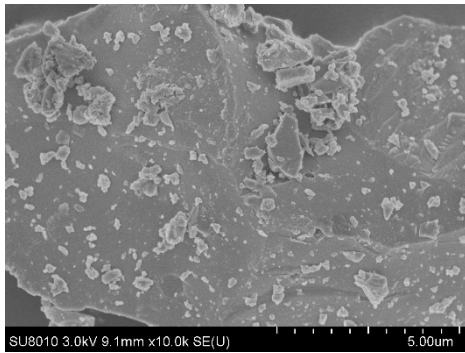
3.2.2. Morphology of cement particles

The surface morphologies of single particles of each cement sample were observed by SEM, and the results are shown in Fig. 6.

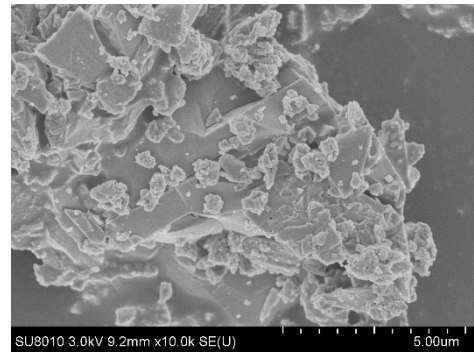


Rys. 5. Widmo FTIR otrzymanego polimerowego środka wspomagającego mielenie.

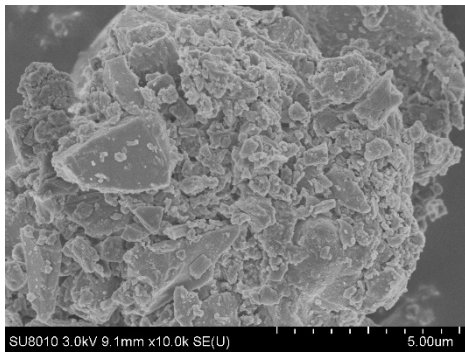
Fig. 5. FTIR spectrum of fabricated grinding aid polymer.



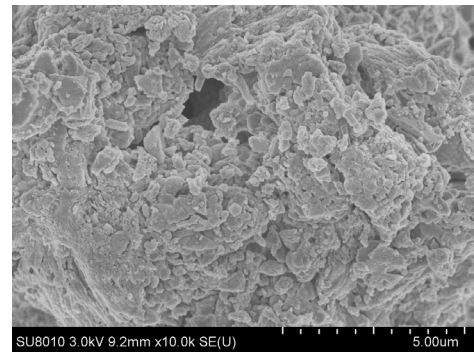
a



b



c



d

Rys. 6. Obrazy SEM próbki odniesienia (a), próbki cementu z dodatkiem środka wspomagającego mielenie na bazie alkanoloaminy (b), próbki cementu z polimerowym środkiem wspomagającym mielenie w proporcji optymalnej (c) oraz próbki cementu z polimerowym środkiem wspomagającym mielenie o wysokim stosunku AMPS (d).

Fig. 6 SEM images of reference sample (a), alcohol amine grinding aid cement sample (b), optimum proportion polymer grinding aid cement sample (c), and high AMPS ratio polymer grinding aid cement sample (d).

tylowych w cząsteczkach alkanoloamin powoduje powstawanie drobnych porów na powierzchni cementu.

Powierzchnia próbki cementu z dodatkiem polimerowego środka wspomagającego mielenie w przy optymalnej dawce [rys. 6c] jest nierówna i wykazuje obecność porów, co związane jest z oddziaływaniem grup metylowych w strukturze polimeru. Przy stosunku molowym monomerów równym 1:2,15:0,5 duża gęstość grup metylowych prowadzi do perforacji ziaren cementu [rys. 6d], co powoduje wzrost powierzchni właściwej. Jednocześnie jednak nadmierna liczba grup metylowych osłabia efekt stabilizujący wynikający z adsorpcji grup polarnych pomiędzy cząsteczkami polimeru. Niewystarczająca stabilizacja materiału skutkuje brakiem efektywnego przekazywania siły mechanicznej, co uniemożliwia dalsze rozdrobnienie cząstek. W konsekwencji, przy nadmiernej zawartości grup metylowych obserwuje się jednoczesny wzrost zarówno stopnia rozdrobnienia, jak i powierzchni właściwej.

Zjawisko to potwierdza, że nadmierna ilość AMPS prowadzi do zwiększenia powierzchni właściwej cząstek w wyniku dominującego wpływu grup metylowych. Wniosek ten jest spójny z wynikami przedstawionymi w tabelach 3 i 4, gdzie zaburzenie równowagi pomiędzy grupami polarnymi a niepolarnymi skutkuje równoczesnym wzrostem rozdrobnienia i powierzchni właściwej cząstek cementu.

The surface of the blank cement sample [Fig. 6a] is relatively flat; the surface of the cement sample doped with alkanolamine grinding aid [i.e., the reference sample] [Fig. 6b] is relatively rougher than that of the blank sample. This is because the material stabilizing effect of polar groups promotes the transfer of mechanical force among materials, and some alkanolamine molecules contain methyl groups, leaving a small number of pores on the cement surface. The surface of the cement sample doped with the polymer grinding aid in the optimal proportion [Fig. 6c] is uneven, and there are certain pores due to the effect of polymer methyl groups; When the molar ratio of the polymer monomers is 1:2.15:0.5, the high-density methyl groups can lead to particle perforation [Fig. 6d], which increases the particle specific surface area. However, the high-density methyl groups also affect the stabilizing effect provided by the adsorption of polar groups between polymers. The insufficient stabilizing effect leads to the inability of the mechanical force transmission to refine the particles. Therefore, when there is an excessive amount of methyl groups, both the fineness and specific surface area increase simultaneously. This confirms that when there is an excessive amount of AMPS, the significant increase in particle specific surface area is caused by the overacting of methyl groups. This conclusion also explains the phenomenon observed in Tables 3 and 4, where the imbalance between polar and non-polar groups leads to a simultaneous increase in particle fineness and specific surface area.

2.2.3. Ciepło hydratacji

Wyniki badań kalorymetrycznych przedstawiono na rys. 7. Główny efekt egzotermiczny podczas hydratacji cementu bez dodatku środka wspomagającego mielenie [próbka kontrolna] pojawia się po 12 godzinach. Zarówno zastosowanie przygotowanego w ramach niniejszej pracy środka wspomagającego mielenie, jak i środka komercyjnego [Hongxin HX–ZQY] prowadzi do opóźnienia wystąpienia głównego efektu egzotermicznego [próbka referencyjna]. Zjawisko to można tłumaczyć obecnością grup hydroksylowych w strukturze obu środków, które – poprzez tworzenie filmu cząsteczek na powierzchni ziaren cementu na skutek oddziaływań wodorowych – spowalniają proces hydratacji. Ze względu na stosunkowo dużą gęstość grup hydroksylowych w strukturze środka typu alkanoloaminy, efekt opóźniający ten proces jest w jego przypadku bardziej wyraźny.

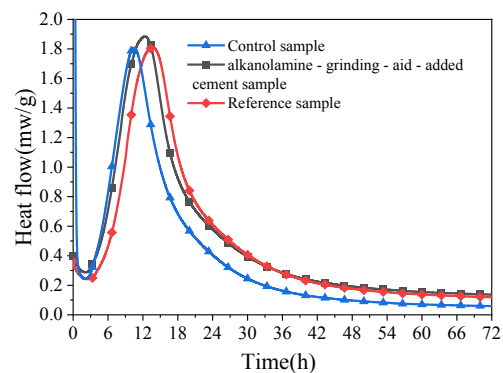
Analiza całkowitej ilości wydzielonego ciepła wykazała, że zarówno środek polimerowy, jak i środek typu alkanoloaminy zwiększają całkowitą ilość wydzielonego ciepła w ciągu trzech dni. Jednakże próbka z dodatkiem środka polimerowego wykazuje większą ilość całkowitego wydzielonego ciepła w porównaniu z próbką zawierającą środek alkanoloaminowy. Wynika to z faktu, iż efekt dyspersyjny, wynikający z obecności łańcuchów bocznych alkoholoeterowych oraz grup metylowych w strukturze AMPS w środku polimerowym, ogranicza adsorpcję spowodowaną oddziaływaniami wodorowymi przez grupy hydroksylowe.

Zbyt mały udział AMPS w strukturze środka polimerowego może prowadzić do negatywnych skutków analogicznych do tych, jakie obserwuje się przy zastosowaniu środków alkanoloaminowych – nadmiar grup hydroksylowych hamuje bowiem proces hydratacji cementu. Z drugiej strony, zbyt duże stężenie AMPS może prowadzić do zbyt intensywnego przebiegu hydratacji, co również jest niekorzystne z punktu widzenia rozwoju wytrzymałości cementu.

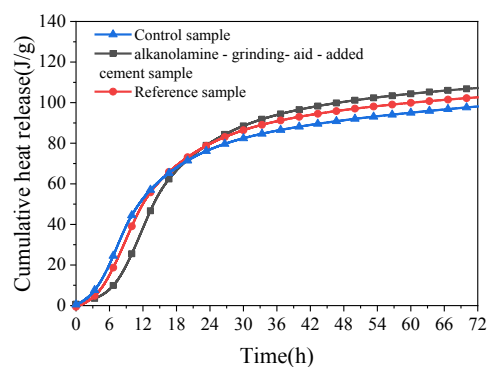
2.2.4. Wytrzymałość na ściskanie

Wyniki testów wytrzymałości zaprawy cementowej przedstawiono w tabelicy 6. Wytrzymałości na ściskanie próbki cementu referencyjnego po 3 i 28 dniach wynoszą odpowiednio 27,3 MPa oraz 42,9 MPa. Po dodaniu środka wspomagającego mielenie na bazie alkanoloaminy, wytrzymałości te wzrastają do odpowiednio 29,4 MPa [3 d] i 44,8 MPa [28 d]. Jeszcze korzystniejsze działanie wykazuje środek wspomagający mielenie o charakterze polimerowym – wytrzymałości na ściskanie po 3 i 28 dniach wynoszą w jego przypadku odpowiednio 30,2 MPa i 48,5 MPa, co stanowi wzrost o 10,6% i 13,1% w porównaniu z próbką kontrolną, oraz o 3,4% i 8,3% w porównaniu z próbką zawierającą środek alkanoloaminowy. Wyniki te jednoznacznie wskazują, że dodatek środka polimerowego skutecznie poprawia wytrzymałość cementu.

Analizując dane z tabelicy 5, porównujące próbkę kontrolną z próbką 1 zawierającą środek polimerowy, można zauważyć, że mimo zbliżonej powierzchni właściwej cementu w obu przypadkach, wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach znacznie się różni. Wskazuje to, że powierzchnia właściwa cząstek cementu jest tylko jednym



a



b

Rys. 7. Ciepło hydratacji: szybkość wydzielania (a) i całkowite (b).

Fig. 7. Hydration heat flow(a) and cumulative hydration heat (b).

2.2.3. Hydration heat

The results of the hydration heat test are shown in Fig. 7. The main exothermic peak of the blank cement sample appears at 12 hours. Incorporating both the prepared grinding aid in this work and the reference grinding aid [Hongxin HX – ZQY grinding aid] will delay the second exothermic peak. The reason is that there are hydroxyl groups in the structures of both grinding aids, and the film - forming effect of hydrogen bonds will delay the hydration process. Because the hydroxyl density of the alkanolamine grinding aid is relatively high, its delaying effect on the hydration exothermic peak is more significant. The cumulative heat release results show that both the polymer grinding aid and the alkanolamine grinding aid will increase the cumulative heat release of cement in 3 days. However, the heat release of the cement sample with the polymer grinding aid in 3 days is higher than that of the alkanolamine grinding aid. The specific reason is that the dispersion effect provided by the alcohol ether side chains and the methyl groups in the AMPS structure of the polymer grinding aid hinders the hydrogen bonding film formation effect of the hydroxyl groups. If the AMPS proportion in the polymer grinding aid is too low, it may lead to similar negative effects as the alcohol amine grinding aid during the hydration process, that is, too high a proportion of hydroxyl groups inhibits cement hydration. Conversely, if the AMPS content is too high, it may cause the cement hydration to be too intense, which is also detrimental to the development of cement strength.

z czynników wpływających na rozwój wytrzymałości. Na właściwości mechaniczne istotny wpływ mają również typ, liczba i proporcje grup funkcyjnych w strukturze środka wspomagającego mielenie.

W przypadku środka alkanoloaminowego, obecność dużej liczby grup hydroksylowych może prowadzić do tworzenia się filmu cząsteczek, który hamuje hydratację cementu i ogranicza rozwój wytrzymałości po 28 dniach.

Z kolei próbka 2 ze środkiem polimerowym, posiadająca większą powierzchnię właściwą wykazuje wyższą wytrzymałość po 3 dniach, lecz niższą po 28 dniach. Potwierdza to, że zbyt wysoka zawartość AMPS w środku polimerowym [zgodnie z obserwacjami przedstawionymi na rys. 6d] powoduje powstawanie porów na powierzchni cząstek cementu, skutkując nadmiernym wzrostem powierzchni właściwej oraz zwiększeniem stopnia rozdrobnienia cząstek. W sytuacji, gdy cząstki są jednocześnie bardziej rozdrobnione i mają zwiększoną powierzchnię właściwą na skutek nadmiernej zawartości grup dyspergujących, nie dochodzi do efektywnego przełożenia tych parametrów na wzrost wytrzymałości cementu – szczególnie w dłuższej perspektywie czasowej.

3.3. Analiza mechanizmu działania

Struktura polimeru zawierająca AMPS obejmuje grupy sulfonowe, amidowe oraz metylowe. Grupy sulfonowe wykazują zdolność do tworzenia wiązań chemicznych z dodatnio naładowanymi powierzchniami cząstek, natomiast grupy amidowe, zawierające atomy azotu o właściwościach koordynujących, mogą dostarczać pary elektronowe i tworzyć kompleksy metaloorganiczne z atomami glinu obecnymi w fazach C_3A i C_4AF klinkieru cementowego (15,16), co umożliwia skuteczną adsorpcję. Z kolei grupy metylowe wywierają efekt przeszkody sterycznej, pełniąc funkcję „klinu”, który sprzyja rozdrabnianiu cząstek i zmniejszania ich średniej wielkości.

Związek HPA charakteryzuje się stosunkowo niską reaktywnością, dzięki czemu może być wykorzystywany do regulacji szybkości reakcji polimeryzacji oraz do kontroli udziału AMPS w strukturze polimeru. DEGVE, o niższej masie cząsteczkowej, wykazuje niewielki opór przestrzenny podczas ruchu bocznych łańcuchów, a obecność dwóch wiązań eterowych zwiększa jego swobodę konformacyjną, zapobiegając nadmiernemu rozproszeniu, które mogłoby osłabić efekt wiązań wodorowych. Optymalny efekt

Tablica 6 / Table 6

WYNIKI BADANIA WYTRZYMAŁOŚCI.

TEST RESULTS OF CEMENT MORTARS STRENGTH.

Próbka / Sample	Stosunek molowy monomerów Monomer molar ratio	Dawka inicjatora Initiator dosage, %	Przenośnik łańcucha Chain transfer agent, %	Wytrzymałość na zginanie Flexural strength, MPa		Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength, MPa	
				3 d	28 d	3 d	28 d
Próbka kontrolna Control sample	-	-	-	5.4	7.7	27.3	42.9
Próbka referencyjna Reference sample	-	-	-	5.9	8.0	29.4	44.8
Próbka #1 / This work#1	1:1.85:0.50	1.39	5.85	5.7	8.6	30.2	48.5
Próbka #2 / This work#2	1:2.15:0.50	1.39	5.85	5.9	7.9	30.9	43.7

2.2.4. Compressive strength

The test results of cement mortar strength are shown in Table 6. The compressive strengths of the blank [control] cement sample at 3 days and 28 days are 27.3 MPa and 42.9 MPa respectively. After the introduction of the alkanolamine grinding aid, the compressive strengths of the cement sample at 3 days and 28 days increase to 29.4 MPa and 44.8 MPa respectively. The polymer grinding aid shows a better grinding - aid effect, and the compressive strengths at 3 days and 28 days are 30.2 MPa and 48.5 MPa respectively, which are 10.6 % and 13.1 % higher than those of the blank cement sample at 3 days and 28 days respectively, and are 3.4 % and 8.3 % higher than those of the alkanolamine - grinding - aid - added reference cement sample at 3 days and 28 days respectively. It can be seen that the addition of the polymer grinding aid effectively increases the cement strength. Combining the results from Table 5 comparing the control sample with Polymer Grinding Aid Sample 1, it can be seen that under the action of the two grinding aids, the specific surface area of the cement samples is similar. However, there is a significant difference in the 28 d compressive strength of the cement, indicating that the specific surface area of the cement particles is only one of the factors affecting strength development. The type, number, and proportion of groups in the structure of the grinding aid also affect the strength development of the cement. The hydrogen bond film formed by a large number of hydroxyl groups in the alcohol amine grinding aid may inhibit cement hydration, leading to limited 28 d strength development. The specific surface area of Polymer Grinding Aid Sample 2 is higher, and the cement strength test results show that the 3 d strength is higher, but the 28 d strength is lower, confirming that the high AMPS proportion grinding aid sample corresponding to Fig. 6d causes holes to appear on the surface of the cement particles, resulting in an excessively high specific surface area and a simultaneous increase in particle fineness. When the particles have both an increased specific surface area and particle fineness due to an excessively high proportion of dispersing groups, the particles, being coarse themselves, cannot effectively convert the specific surface area into cement strength.

3.3. Mechanism analysis

The AMPS in the polymer structure contains sulfonic acid groups, amide groups and methyl groups. The sulfonic acid group can

wspomagania mielenia uzyskuje się wówczas, gdy stosunek grup polarnych [zatrzymujących wodę] do niepolarnych [rozpraszających] w cząsteczce polimeru jest odpowiednio zrównoważony, co umożliwia synergiczne działanie tych grup.

Nadmierny udział AMPS w strukturze polimeru prowadzi do zbyt silnej adsorpcji, przez co grupy hydroksylowe, pod wpływem obecności grup metylowych, nie są w stanie utworzyć stabilnej warstwy solwacyjnej hydroksylowo-wodnej. Skutkiem tego jest nadmierne rozproszenie cząstek, utrudniające skuteczne przekazywanie energii mechanicznej zderzeń kul mielących, a tym samym ograniczające efekt rozdrabniania i cięcia. W rezultacie polimer powoduje jedynie zwiększenie liczby mikroporów na powierzchni cząstek, co prowadzi do gwałtownego wzrostu powierzchni właściwej, przy jednoczesnym pogorszeniu jednorodności uziarnienia.

Z kolei nadmiar fosfinianu sodu, generujący dużą liczbę grup hydroksylowych, sprzyja tworzeniu wiązań wodorowych pomiędzy dodatnio naładowanym atomem wodoru jednej grupy hydroksylowej a ujemnie naładowanym atomem tlenu innej grupy w strukturze polioliu (17). Nadmierne tworzenie filmów wiązań wodorowych może osłabiać, a nawet całkowicie blokować efekt rozpraszania i „klinowego” rozrywania cząstek, wywołowany przez łańcuchy alkooleterowe i grupy metylowe. W konsekwencji obserwuje się zwiększenie zawartości frakcji grubych, spadek powierzchni właściwej oraz pogorszenie stopnia rozdrobnienia, a nadmiar filmów molekularnych związanych z tworzeniem się wiązań wodorowych dodatkowo hamuje proces hydratacji cementu.

Na podstawie wyników analiz rozkładu wielkości cząstek, mikromorfologii oraz badań wytrzymałościowych stwierdzono, że w próbkach cementu zawierających środki wspomagające mielenie na bazie alkanoloamin występuje większy udział cząstek drobnych, co skutkuje większą powierzchnią kontaktu z wodą w początkowej fazie hydratacji i nieznacznie wyższą wytrzymałością po 3 dniach. Jednak duża gęstość grup hydroksylowych ogranicza dalszy postęp hydratacji, co powoduje niewielki przyrost wytrzymałości po 28 dniach. Zastosowanie polimerowego środka wspomagającego mielenie prowadzi do bardziej jednorodnego rozkładu wielkości cząstek cementu, redukując udział frakcji $<3\ \mu\text{m}$ oraz $>64\ \mu\text{m}$ i zwiększając zawartość cząstek w zakresie $3\text{--}64\ \mu\text{m}$. Pozwala to uniknąć zjawiska wysokiej wytrzymałości początkowej przy niskiej wytrzymałości końcowej. Obecność grup metylowych w strukturze polimeru umożliwia tworzenie odpowiednich mikroporów na powierzchni cząstek, co sprzyja hydratacji cementu i skutkuje istotnym wzrostem wytrzymałości po 28 dniach w porównaniu z próbkami zawierającymi środki przygotowane z alkanoloamin.

4. Wnioski

(1) Zarówno zbyt duże, jak i zbyt małe ilości APS oraz środków przenoszących łańcuch prowadzą do zaburzenia równowagi pomiędzy zdolnością adsorpcyjną a dyspersyjną polimerów, wynikającego z niekorzystnej konformacji cząsteczek. Taki stan nie sprzyja efektywności działania środka wspomagającego mielenie.

form chemical bond adsorption with positively charged particles on the surface; the amide structure contains N - coordinating atoms, which can provide electron pairs and coordinate with the metal aluminum contained in C_3A and C_4AF in cement clinker to form metal chelates (15,16), achieving the purpose of adsorption; the methyl group has a certain steric hindrance effect and also plays a “wedge” role, promoting particle breakage and reducing fineness. HPA has relatively low reactivity and can be used to control the polymerization reaction rate and coordinate the proportion of AMPS. DEGVE has a relatively low molecular weight, and the spatial resistance of side - chain molecule swinging is weak. The two ether bonds in its structure increase its swinging freedom and prevent excessive dispersion from destroying the hydrogen - bond effect. When the ratio of polar water - retaining groups to non - polar dispersing groups in the polymer molecule is appropriate, the grinding - aid effect is the best under the synergistic action.

When the proportion of AMPS in the polymer structure is excessive, it is easy to cause excessive adsorption, and the hydroxyl group cannot construct a stable hydroxyl - water - retaining solvation layer due to the influence of the methyl group, resulting in excessive dispersion between particles and making it difficult to effectively transfer the mechanical force of steel ball collisions to achieve the particle breakage and cutting effect. The polymer only increases the number of pores on the particle surface, thus causing the specific surface area to increase sharply and the fineness to become coarser at the same time. When sodium hypophosphite is in excess, resulting in a relatively large number of hydroxyl groups, the positive hydrogen atom on the hydroxyl group and the negative oxygen atom of the hydroxyl group of the polymeric polyol form a hydrogen - bond connection due to the attraction between positive and negative charges (17). The excessive hydrogen - bond film - forming effect is likely to weaken or even shield the dispersing and “wedge” breaking effects of the alcohol ether side chains and methyl groups, so the content of coarse particles is significantly increased, the specific surface area is decreased and the fineness is coarser, and the excessive hydrogen bond film forming effect will also lead to the inhibition of cement hydration.

Combined with the results of particle size distribution, microscopic morphology and strength tests, it can be seen that there are more fine particles distributed in the cement sample with alkanolamine grinding aid, and the contact area between particles and water is large in the early hydration stage, so the 3 d strength is slightly higher; the high hydroxyl density inhibits further hydration of particles, resulting in a limited increase in 28 d strength. Incorporating the polymer grinding aid can make the distribution of effectively hydrated cement particles more concentrated, reduce the distribution amount of particles in the range of $0 - 3\ \mu\text{m}$ and above $64\ \mu\text{m}$, and increase the distribution amount in the range of $3 - 64\ \mu\text{m}$, avoiding the phenomenon of high early strength and low late strength; the methyl groups in the polymer structure can leave appropriate pores on the particle surface, promoting cement hydration, so the 28 - day strength is significantly higher than that of the cement sample with alkanolamine grinding aid.

Najlepsze właściwości uzyskuje się przy zawartości inicjatora równej 1,39% całkowitej molowej ilości monomerów oraz przy zawartości przENOŚNIKA łańCUCHA wynoszącej 5,84% całkowitej molowej ilości monomerów.

(2) Niewłaściwe proporcje monomerów w procesie polimeryzacji wpływają negatywnie na skuteczność działania środka wspomagającego mielenie. Optymalny stosunek molowy monomerów wynosi 1:1,85:0,5. Przy dodatku polimerowego środka wspomagającego mielenie w ilości 0,05% pozostałość na sicie o oczkach 45 μm wynosi 7,8%, a efekt zwiększenia powierzchni właściwej cząstek jest porównywalny. Zastosowanie tego środka sprzyja optymalizacji uziarnienia cementu — w porównaniu z dodatkiem alkanoloaminowym powoduje nieznaczne zmniejszenie zawartości cząstek drobnych (0–3 μm), zmniejszenie udziału cząstek o wielkości powyżej 64 μm o 51,7% oraz zwiększenie zawartości frakcji 32–64 μm o 8,8%.

(3) Zarówno środek wspomagający mielenie z alkanoloaminy, jak i środek polimerowy powodują opóźnienie wystąpienia głównego efektu egzotermicznego w procesie hydratacji cementu. Jednak w próbce z dodatkiem alkanoloaminy efekt ten pojawia się z większym opóźnieniem niż w przypadku próbki z dodatkiem polimerowym. W porównaniu z cementem zawierającym środek na bazie alkanoloaminy, wytrzymałość na ściskanie próbki z polimerowym środkiem wspomagającym mielenie jest wyższa odpowiednio o 3,4% po 3 dniach i o 8,3% po 28 dniach.

Literatura / References

- 1 W. Wang, H. T. H. Duong, W. Huang, et al, The influence of temperatures on the hydration of cement paste at the early age, and behaviour of cement paste with the addition of triethanolamine (TEA) and triisopropanolamine (TIPA). *J. Adv. Concr. Technol.* **21**, 136-150 (2023). <https://doi.org/10.3151/jact.21.136>
- 2 J. Jiang, Z. Ye, J. Wu, et al, Impact of triethanolamine on the hydration of Portland cement in the presence of high pozzolanic activity supplementary cementitious materials. *Cem. Concr. Compos.* **147**, 106734 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105435>
- 3 J. Chen, J. Jia, M. Zhu, et al, Advances of alkanolamine in hydration of Portland cement. *Mater. Today Commun.* **37**, 104684 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107129>
- 4 W. Li, S. Ma, Y. Hu, et al, The mechanochemical process and properties of Portland cement with the addition of new alkanolamines. *Powder Technol.* **286**, 750-756 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.09.024>
- 5 J. Zhao, D. Wang, X. Wang, et al, Characteristics and mechanism of modified triethanolamine as cement grinding aids. *J. Wuhan Univ. Technol.-Mater. Sci. Ed.* **30**, 134-141 (2015). <https://doi.org/10.1007/s11595-015-1114-9>
- 6 J. Yang, G. Li, W. Yang, et al, Effect of polycarboxylic grinding aid on cement chemistry and properties. *Polymers* **14**, 3782 (2022). <https://doi.org/10.3390/polym14183905>
- 7 T. Zhang, J. Gao, J. Hu, Preparation of polymer-based cement grinding aid and their performance on grindability. *Constr. Build. Mater.* **75**, 163-168 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.10.046>

4. Conclusions

(1) Whether the amounts of APS and chain transfer agents are too high or too low, it will lead to an imbalance in the adsorption and dispersion behaviors of polymers with unreasonable molecular conformations, which is not conducive to the grinding - aid performance. When the initiator is 1.39% of the total molar amount of monomers and the chain transfer agent is 5.84% of the total molar amount of monomers, the grinding - aid performance is the best.

(2) The imbalance in the proportion of polymerization monomers affects the grinding - aid effect of the grinding aid. The optimal monomer proportion is 1:1.85:0.5. When the polymer grinding aid is added at a dosage of 0.05%, the 45 μm sieve residue is 7.8 %, and the effect on increasing the specific surface area of particles is comparable; the polymer grinding aid can optimize the particle gradation, slightly reduce the content of 0 - 3 μm fine particles compared with the alkanolamine grinding aid, relatively reduce the content of particles above 64 μm by 51.7 %, and relatively increase the content of 32 - 64 μm particles by 8.8 %.

(3) Both the alkanolamine grinding aid and the polymer grinding aid will delay the second exothermic peak, and the exothermic peak of the cement sample with the alkanolamine grinding aid is more lagged behind than that of the cement sample with the polymer grinding aid. Compared with the cement sample with the alkanolamine grinding aid, the compressive strengths at 3 d and 28 d of the cement sample with the polymer grinding aid are increased by 3.4 % and 8.3 %, respectively.

- 8 Y. He, S. Liu, Q. Luo, et al, Influence of PCE-type GA on cement hydration performances. *Constr. Build. Mater.* **302**, 124432 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124432>
- 9 H. Yang, J. Plank, Z. Sun, Investigation on the optimal chemical structure of methacrylate ester based polycarboxylate superplasticizers to be used as cement grinding aid under laboratory conditions: effect of anionicity, side chain length and dosage on grinding efficiency, mortar workability and strength development. *Constr. Build. Mater.* **224**, 1018-1025 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.08.011>
- 10 Z. Sun, H. Yang, L. Shui, et al, Preparation of polycarboxylate-based grinding aid and its influence on cement properties under laboratory condition. *Constr. Build. Mater.* **127**, 363-368 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.10.007>
- 11 P. Prziwara, A. Kwade, Grinding aids for dry fine grinding processes – Part I: Mechanism of action and lab-scale grinding. *Powder Technol.* **375**, 146-160 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.07.038>
- 12 V. Kobya, Y. Kaya, A. Mardani-Aghabaglou, Effect of amine and glycol-based grinding aids utilization rate on grinding efficiency and rheological properties of cementitious systems. *J. Build. Eng.* **47**, 103917 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103917>
- 13 J. Jia, Y. Wang, Interactive effects of admixtures on the compressive strength development of Portland cement mortars. *Buildings* **12**, 422 (2022). <https://doi.org/10.3390/buildings12040422>
- 14 H. Yang, J. Plank, Z. Sun, Investigation on the optimal chemical structure of methacrylate ester based polycarboxylate superplasticizers to be used as cement grinding aid under laboratory conditions: effect of anionicity, side chain length and dosage on grinding efficiency, mortar workability and strength development. *Constr. Build. Mater.* **224**, 1018-1025 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.08.011>
- 15 X. Zhang, H. Hu, Preparation and analysis of a polyacrylate grinding aid for grinding calcium carbonate (GCC) in an ultrafine wet grinding process. *Powder Technol.* **254**, 470-479 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.01.053>
- 16 Y. Mao, Z. Wang, W. Liu, et al, Effect of TIPA/TEA combined grinding aid on the behavior of quartz flotation in DDA system. *Powder Technol.* **406**, 117615 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117570>
- 17 B. Sekizkardes, E. Su, O. Okay, Mechanically strong superabsorbent terpolymer hydrogels based on AMPS via hydrogen-bonding interactions. *ACS Appl. Polym. Mater.* **5**, 2043-2050 (2023). <https://doi.org/10.1021/acscpm.2c02085>