

文章编号:1007-9629(2021)06-1193-07

氨基酸改性耐泥聚羧酸减水剂的制备 及其作用机理

高育欣, 杨 文, 刘 明, 曾 超, 王福涛

(中建西部建设建材科学研究院有限公司, 四川 成都 610052)

摘要:将苯丙氨酸接枝到马来酸酐聚乙二醇酯末端,合成了氨基酸改性不饱和酸酯,并将其引入到聚羧酸减水剂(PCE)中,制备了耐泥PCE;研究了氨基酸改性不饱和酸酯、引发剂和链转移剂用量对水泥-蒙脱土净浆耐泥性能的影响,并结合蒙脱土吸附量、层间距和孔结构的变化,对耐泥PCE的作用机理进行了研究.结果表明:与普通PCE相比,采用耐泥PCE制备的水泥-蒙脱土净浆初始流动度增大18.6%,经时损失率从39.5%降低至13.7%;氨基酸改性不饱和酸酯有效降低了蒙脱土对PCE的吸附量,抑制了蒙脱土的插层吸附和表面吸附.

关键词:苯丙氨酸;耐泥;聚羧酸减水剂;蒙脱土;作用机理

中图分类号:O632

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2021.06.010

Preparation and Mechanism of Amino Acid Modified Clay Resistant Polycarboxylate Superplasticizers

GAO Yuxin, YANG Wen, LIU Ming, ZENG Chao, WANG Futao

(China West Construction Academy of Building Materials Co., Ltd., Chengdu 610052, China)

Abstract: Phenylalanine was grafted onto the end of maleic anhydride polyethylene glycol ester to synthesize amino acid modified unsaturated acid ester, which was introduced into polycarboxylate superplasticizers (PCE) to prepare clay resistant PCE. The effects of the amount of amino acid modified unsaturated acid esters, initiator and chain transfer agent on clay resistance of cement-montmorillonite slurry were discussed. Combined with the changes of the adsorption capacity, layer spacing and pore structure of montmorillonite, the effect mechanism of clay resistant PCE was studied. The results show that compared with ordinary PCE, the initial fluidity of cement-montmorillonite slurry prepared by clay resistant PCE increases by 18.6% and the spread flows loss rate decreased from 39.5% to 13.7%. Amino acid modified unsaturated acid ester reduces the adsorption of PCE on montmorillonite and inhibits the intercalation adsorption and surface adsorption of montmorillonite.

Key words: phenylalanine; clay resistant; polycarboxylate superplasticizer; montmorillonite; mechanism

聚羧酸减水剂(PCE)作为上世纪80年代发明的新一代减水剂,是混凝土外加剂发展史上重大的突破之一^[1].PCE分子结构可设计性强,适用于长效保坍、高流态和低水胶比等多种工作性能要求的混凝土中^[2-4].

聚氧乙烯(PEO)侧链很容易在黏土的铝硅酸盐层间插入^[5-6],导致PCE在含泥条件下并非通过静电

作用吸附在水泥表面而起到分散效果,而是因黏土的化学吸附被耗尽^[7],主要表现为减水剂掺量高和混凝土保坍效果差等问题^[8].尤其是在一些地材质量较差的地区,PCE对砂石含泥的敏感性更为突出^[9-10].因此,需要对PCE进行优化,以提升含泥条件下混凝土的流动性和流动度保持性.

众多学者通过对PCE的结构设计来提升其对黏土

收稿日期:2020-08-04; 修订日期:2020-11-30

第一作者:高育欣(1981—),男,湖南慈利人,中建西部建设建材科学研究院有限公司高级工程师,硕士.E-mail:422519714@qq.com

的适应性. Lei等^[1]通过开发一种无PEO侧链结构的减水剂来降低蒙脱土(MMT)的插层吸附作用,提升了黏土存在条件下减水剂的分散性能. Xu等^[11]在PCE侧链结构中引入 β -环糊精,利用空间位阻作用,减少了高岭土对PCE的表面吸附. Theng^[12]研究了多种聚合物与黏土的相互作用关系,发现带负电的聚合物可减少插层吸附.

目前建设用砂中蒙脱石对PCE的饱和吸附量是伊利石和高岭石的20倍以上^[13-14],因此本文选取蒙脱土作为主要含泥组分进行研究. 本文利用具有刚性结构的氨基酸改性不饱和酸酯替代部分PEO链的聚醚单体,制得耐泥PCE(CRPCE),研究了耐泥PCE合成工艺对水泥-蒙脱土净浆耐泥性能的影响,并对耐泥PCE的作用机理进行了研究.

1 试验

1.1 原材料

马来酸酐(MA)、聚乙二醇600(PEG600)、环氧氯丙烷(ECH)、苯丙氨酸(Phe)、对甲苯磺酸(p-TSA)、四丁基溴化铵(TBAB)、链转移剂巯基乙酸(TGA)、30%¹⁾双氧水(H_2O_2)、维生素C(VC)、KOH、酚酞均为分析纯;异戊烯醇聚氧乙烯醚(TPEG),工业纯;丙烯酸(AA),工业纯;溴化钾,光谱纯;硝酸钠,色谱纯;蒙脱土KSF,比表面积为 $10\text{ m}^2/\text{g}$;水泥,拉法基P·O 42.5水泥.

1.2 氨基酸改性单体的制备

根据文献[15],合成了马来酸酐聚乙二醇酯(MAPEG600);选取单酯率(测试方法见1.4)较高的MAPEG600作为原料,在 N_2 氛围下,升温至 45°C ,加入一定量催化剂TBAB,2 h内滴加物质的量与其相等的ECH,保温反应5 h,得到浅黄色澄清液体马来酸酐聚乙二醇酯的环氧衍生物(MAPEGCl);以MAPEGCl为原料,在 N_2 氛围下,加入物质的量与其相等的Phe,在 40°C 下搅拌溶解,升温至 60°C ,反应4 h,得到黄色澄清液体氨基酸改性不饱和酸酯(MAPEGPhe),即氨基酸改性单体.

1.3 耐泥PCE的制备

底料配制:在500 mL的四口烧瓶中加入一定量的聚醚单体TPEG和水,搅拌溶解. A料配制:取一定量AA、MAPEGPhe溶解于去离子水中. B料配制:取一定量的VC、TGA溶解于去离子水中. 在底料中加入一定量的 H_2O_2 ,约2 min后,同时滴加A、B料;A、B料滴加时间为120 min,滴加完后保温1.5 h;冷却后向瓶内加入30% NaOH溶液,将其pH值调至 6.5 ± 0.5 ,得到固含量为50%的耐泥PCE母液. 调整MAPEGPhe的用量,得到一系列耐泥PCE,记为CRPCE- x , $x = 100 \times n(\text{MAPEGPhe})/n(\text{TPEG})$,其中 $n(\text{MAPEGPhe})$ 、 $n(\text{TPEG})$ 分别为MAPEGPhe、TPEG物质的量;CRPCE-0为对照组,即普通PCE.

耐泥PCE的合成反应式见图1,图中R代表苯基.

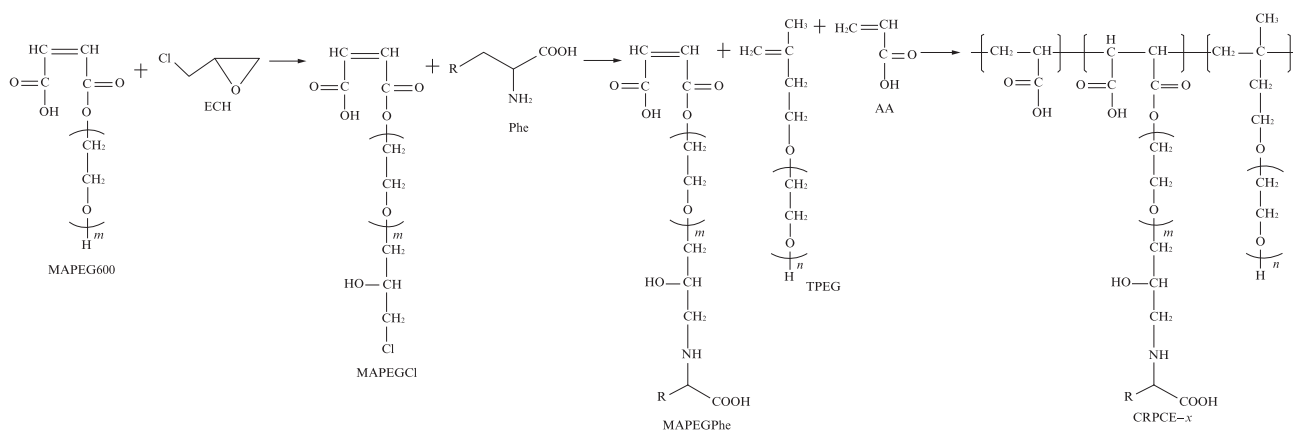


图1 耐泥PCE的合成反应式

Fig. 1 Synthetic reaction formula of CRPCE

1.4 结构表征与性能测试

将待测样pH值调至中性,用MD44-3.5KD透析袋透析3 d,烘干至恒重, KBr压片,采用傅里叶红外

光谱Nexus470进行红外光谱测试(FTIR).将纯化后的样品烘干至恒重,完全溶解于重水(D_2O)中,采用德国Bruker公司的ARX-400型核磁共振波谱仪记

1) 文中涉及的溶液浓度、固含量、水胶比等除特殊说明外均为质量分数或质量比.

录 $^1\text{H-NMR}$ 谱图.采用Waters 1525色谱柱,流动相为 0.1 mol/L 的 NaNO_3 溶液,进行凝胶色谱(GPC)测试.采用化学滴定方法进行单酯率测定,详细方法参见文献[15].将蒙脱土与一定质量分数的PCE(w_{PCE})溶液按固/液比 $1:10$ 混合,充分搅拌 20 min ,离心过滤,用乙醇冲洗,烘干待测.采用德国Bruker公司D8 Focus型自动X射线衍射仪测定蒙脱土层间距 d .采用总有机碳测定仪Liquid TOC II测定原始溶液与吸附平衡溶液的有机总碳质量浓度,根据质量浓度差计算减水剂的吸附量 m .吸附前后的蒙脱土孔结构由Micromeritics Tristar II 3020分析仪在 77 K 下测得.水泥-蒙脱土净浆流动度测试参照GB/T 807 7—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》,水胶比 0.29 ,减水剂折固掺量为 0.2% ,采用蒙脱土替代 2% 质量的水泥进行试验.

2 结果与讨论

2.1 氨基酸改性单体的结构表征

图2为氨基酸改性单体的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图.由图2可见:化学位移 $\delta=7.14$ 左右的多重峰可归属为苯环氢吸收峰; $\delta=5.52$ 左右的单峰属于 $-\text{N}-\text{H}$ 的吸收峰; $\delta=12.89$ 左右的单峰可归属为 $-\text{COOH}$ 的吸收峰^[16],推测改性单体中含有苯丙氨酸的官能团; δ 在 $2.00\sim 4.00$ 之间的多重偶合裂分峰可归属为 $-\text{CH}_2-$ 的吸收峰;结合 $\delta=5.34$ 左右的单峰^[17],可证实聚乙二醇和环氧氯丙烷相关官能团存在; $\delta=6.51$ 和 $\delta=6.35$ 左右2个单峰可归属为 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 的吸收峰,可推测为马来酸酐的结构.综上,本文成功合成了设计结构的氨基酸改性单体.

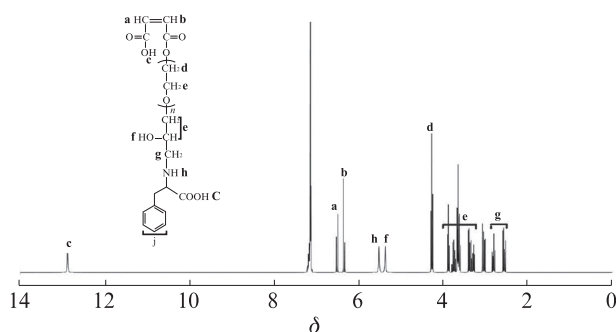


图2 氨基酸改性单体的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图
Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of MAPEGPhe

2.2 耐泥PCE的结构表征

图3为聚羧酸减水剂的FTIR谱图.由图3可见,与CRPCE-0相比,CRPCE-1.0、CRPCE-4.0谱图

中出现了2组新峰: $3\,385\text{ cm}^{-1}$ 左右的峰归属于 $-\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动峰^[18]; $1\,492\text{ cm}^{-1}$ 与 $1\,590\text{ cm}^{-1}$ 处的峰可归属于芳环骨架 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰.这证实了耐泥PCE中氨基酸改性单体的存在.结合耐泥PCE与CRPCE-0中均出现的 $3\,500\text{ cm}^{-1}$ 处 $-\text{OH}$ 伸缩振动峰、 $1\,706\text{ cm}^{-1}$ 处支链羧基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰以及 $1\,110\text{ cm}^{-1}$ 处大单体醚链 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 伸缩振动吸收峰^[19],表明丙烯酸、聚醚单体和氨基酸改性单体进行了有效共聚.

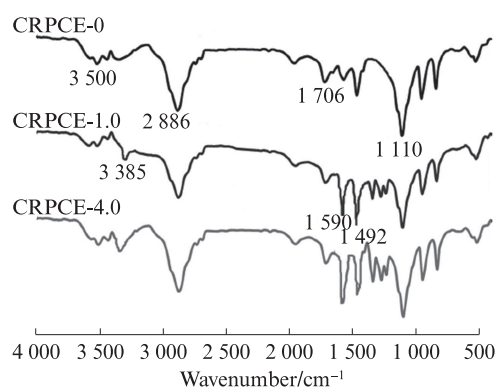


图3 聚羧酸减水剂的FTIR谱图
Fig. 3 FTIR spectra of polycarboxylate superplasticizers

图4为聚羧酸减水剂的凝胶色谱图.由图4可见:随着氨基酸改性单体用量的增加,聚合物保留时间变短,说明产物相对分子量随氨基酸改性单体用量增加而增大,这可能是由于氨基酸改性单体中残留部分的双酯,形成了部分交联的结构,导致相对分子量的增大,同时氨基酸改性单体本身的相对分子量也会引起聚合物整体相对分子量的增大; 13 min 左右的峰为聚醚单体出峰时间,通过峰面积比值可知4组样品的单体残留率均在 5% 左右,表明加入氨基酸改性单体后并不会对多元共聚反应产生不良影响.

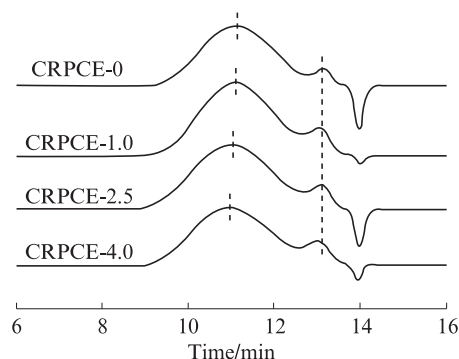


图4 聚羧酸减水剂的凝胶色谱图
Fig. 4 GPC spectra of polycarboxylate superplasticizers

2.3 耐泥PCE的合成工艺对水泥-蒙脱土净浆耐泥性能的影响

耐泥PCE的合成工艺参数包括氨基酸改性单体用量、双氧水用量($w(\text{H}_2\text{O}_2)$)及链转移剂用量(w_{TGA})。氨基酸改性单体的用量用 x 来表征, x 越大,氨基酸改性单体的用量越大。 $w(\text{H}_2\text{O}_2)$ 、 w_{TGA} 均以大单体(TPEG+MAPEGPhe)的质量计。

2.3.1 氨基酸改性单体用量的影响

固定 $w(\text{H}_2\text{O}_2)=0.50\%$ 、 $w_{\text{TGA}}=0.35\%$,研究了氨基酸改性单体用量对水泥-蒙脱土净浆耐泥性能的影响。图5为不同氨基酸改性单体用量下水泥-蒙脱土净浆的流动度,将4 min时的流动度定义为初始流动度。由图5可见:耐泥PCE制备的水泥-蒙脱土净浆初始流动度和流动度保持性均优于普通PCE;随着氨基酸改性单体用量的增加,水泥-蒙脱土净浆的初始流动度先增大后减小,流动度的经时损失明显降低,表明氨基酸改性单体具有抗蒙脱土吸附的能力;与普通PCE相比,耐泥PCE制备的水泥-蒙脱土净浆初始流动度增大18.6%,经时损失率从39.5%降低至13.7%。氨基酸改性单体含有1个羧基,同时有一定长度的聚乙二醇链段,兼具了吸附锚固基团和空间位阻结构的作用。在适量范围内增加氨基酸改性单体的用量,聚合物电荷密度增加,同时位阻作用适当增加,其吸附分散作用得到提升;当氨基酸改性单体用量超过TPEG物质的量2.5%时,继续增大其用量,聚合物整体电荷密度降低,吸附分散性能有所降低。综合水泥-蒙脱土净浆初始流动度与经时损失情况,可以得出氨基酸改性单体的用量为TPEG物质的量2.5%~4.0%较优。

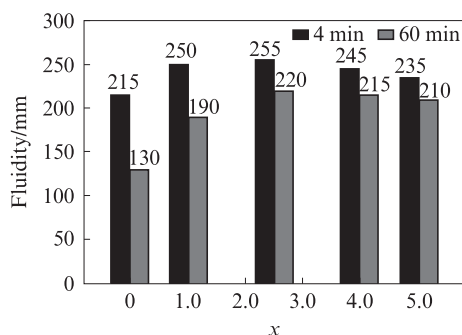


图5 不同氨基酸改性单体用量下水泥-蒙脱土净浆的流动度

Fig. 5 Fluidity of cement-MMT paste with different contents of MAPEGPhe

2.3.2 双氧水用量的影响

由于双氧水对氨基酸改性单体的活性有影响,因此需对双氧水用量进行探讨。固定 $x=3.5$ 、 $w_{\text{TGA}}=$

0.35%,研究双氧水用量对水泥-蒙脱土净浆耐泥性能的影响。图6为不同双氧水用量下水泥-蒙脱土净浆的流动度。由图6可见,随着双氧水用量的增加,水泥-蒙脱土净浆初始流动度先保持不变后迅速降低,而流动度的经时损失先减小后增大。这主要是由于双氧水用量较低时,聚合体系活性不够,含有聚氧乙烯链的氨基酸改性单体难以完全聚合,导致聚合物酸酐比增大,净浆初始流动度增大,但对蒙脱土的抗吸附能力不足,经时损失较大;双氧水用量较大时,体系初级自由基浓度过高,极易导致丙烯酸自聚或聚合物结构的畸形,因此净浆初始流动度与经时保持性均较差。综上可知,双氧水的较优用量在大单体质量的0.70%左右。

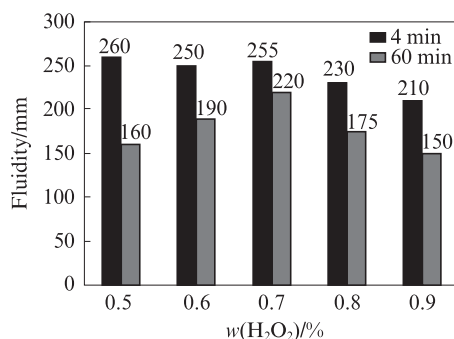


图6 不同双氧水用量下水泥-蒙脱土净浆的流动度

Fig. 6 Fluidity of cement-MMT pastes with different $w(\text{H}_2\text{O}_2)$

2.3.3 链转移剂用量的影响

聚合物相对分子量会对聚羧酸减水剂的吸附分散性能产生影响。固定 $x=3.5$ 、 $w(\text{H}_2\text{O}_2)=0.70\%$,对链转移剂TGA的用量进行了探究,结果见图7。由图7可见:链转移剂的用量较低时,聚合物相对分子量过大,影响了耐泥PCE对水泥颗粒的吸附分散作用,净浆初始流动性和经时保持性能均较差;链转移剂用量较高时,产物主链相对更短,能快速在水泥颗粒

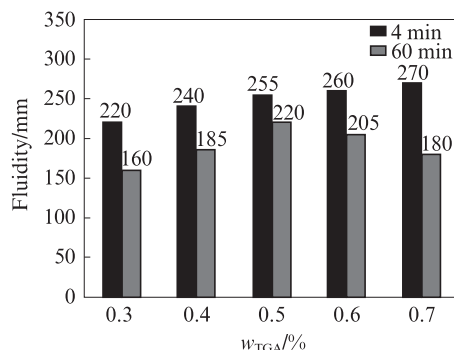


图7 链转移剂TGA用量对水泥-蒙脱土净浆流动度的影响

Fig. 7 Fluidity of cement-MMT pastes with different w_{TGA}

表面进行吸附,净浆初始流动性有所提升,但聚合物主链中氨基酸改性单体含量较低,难以对蒙脱土形成有效的抗吸附能力,因此经时损失明显.综上可知,链转移剂用量为大单体质量的0.50%较优.

2.4 耐泥PCE的作用机理

本节耐泥PCE的合成工艺为:氨基酸改性单体用量为TPEG物质的量的3.5%;双氧水、链转移剂用量分别为大单体质量的0.70%、0.50%.选取蒙脱土为研究对象,主要围绕耐泥PCE对其吸附、层间距(d)和孔结构的影响进行研究^[20].

PCE对蒙脱土的敏感性主要体现在蒙脱土表面或层间对PCE的吸附消耗而引起的分散性能的快速衰减,从而对PCE的初始减水性能和保坍性能产生不良影响^[21-22].图8对比了蒙脱土对普通PCE和耐泥PCE的吸附量.由图8可见,蒙脱土对耐泥PCE的吸附量均小于普通PCE;不同质量分数耐泥PCE在蒙脱土上的吸附量比普通PCE减少了30%左右,体现出较好的抗吸附能力.

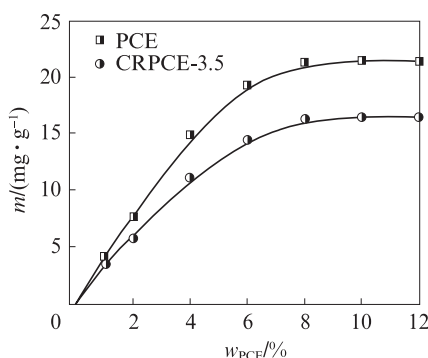


图8 蒙脱土对普通PCE和耐泥PCE的吸附量

Fig. 8 Adsorption amount of MMT for common PCE and CRPCE

大量研究表明,蒙脱土对PCE的吸附主要是由于PCE分子中含有的聚氧乙烯(PEO)侧链极易嵌入到蒙脱土矿物的层间中,从而减弱了PCE对水泥颗粒的分散作用^[23].图9为蒙脱土的XRD图,图中:MMT+H₂O表示水化后的蒙脱土;MMT+0.8%PCE表示蒙脱土中普通PCE的掺量为0.8%;MMT+1.2%CRPCE表示蒙脱土中耐泥PCE的掺量为1.2%,其他类推.由图9可见:与水化后的蒙脱土相比,加入普通PCE和耐泥PCE后,蒙脱土的层间距均增大;在掺量均为0.8%的条件下,加入耐泥PCE的蒙脱土层间距 d 增大0.033 nm,而加入普通PCE的蒙脱土层间距 d 增大0.134 nm,增大值降低了0.101 nm;随着耐泥PCE掺量的增大,蒙脱土层间距逐渐增大.加入耐泥PCE的蒙脱土层间距的增值较小,表明蒙脱土对耐

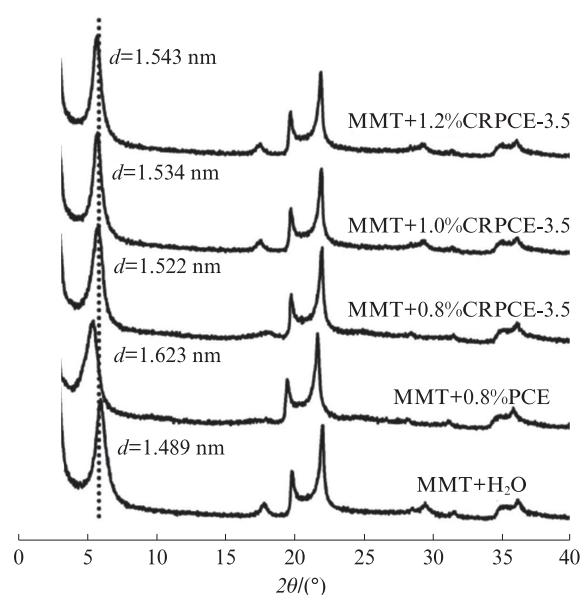


图9 蒙脱土的XRD图

Fig. 9 XRD patterns of MMT

泥PCE的插层吸附更少,体现出一定的抗吸附能力.

聚羧酸减水剂的吸附会导致蒙脱土孔结构(孔容和比表面积)的变化.图10为不同PCE对蒙脱土孔结构的影响.由图10可见,蒙脱土吸附普通PCE和耐泥PCE后,其比表面积和孔容均降低:与未吸附减水剂的蒙脱土相比,吸附普通PCE、耐泥PCE的蒙脱土比表面积分别减少了44.03%、10.73%,其孔容分别减小了29.48%、8.67%;耐泥PCE对蒙脱土比表面积和孔容的减小量均小于普通PCE,这表明耐泥PCE对蒙脱土表面和插层吸附都具有较好的抵抗作用.

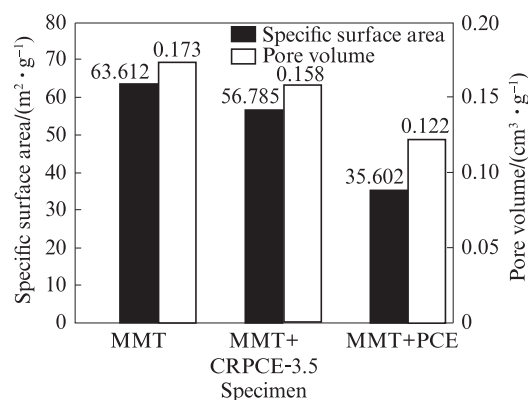


图10 不同PCE对蒙脱土孔结构的影响

Fig. 10 Effects of different PCE on pore structure of MMT

综上,在马来酸酐聚乙二醇酯末端引入带有苯环结构的氨基酸,利用苯环的刚性疏水结构减小PCE聚氧乙烯侧链与蒙脱土层间的氢键作用,并且

氨基酸改性单体末端带有负电荷羧基,可与蒙脱土负电荷层间形成静电斥力,从而减少插层吸附,再结合苯丙氨酸末端的空间位阻效应进一步提高插层吸附阻力,同时减少蒙脱土表面吸附,从而使耐泥PCE对蒙脱土具有较高的抗吸附能力。

3 结论

(1)将苯丙氨酸接枝到马来酸酐聚乙二醇酯末端,成功合成了氨基酸改性不饱和酸酯(MAPEGPhe),并将其引入到聚羧酸减水剂(PCE)中,制备了耐泥聚羧酸减水剂。对耐泥PCE的聚合工艺进行研究,确定了其工艺参数:氨基酸改性不饱和酸酯的较优用量为异戊烯醇聚氧乙烯醚(TPEG)物质的量的2.5%~4.0%,双氧水、链转移剂较优用量分别为大单体(TPEG+MAPEGPhe)质量的0.70%、0.50%。

(2)与普通PCE相比,耐泥PCE制备的水泥-蒙脱土净浆初始流动度增大18.6%,经时损失率从39.5%降低至13.7%。

(3)与普通PCE相比,蒙脱土对耐泥PCE吸附量减少了30%左右,其层间距增值降低了0.101 nm,比表面积和孔容下降值减小,表明氨基酸改性不饱和酸酯有效降低了蒙脱土对PCE的吸附量、抑制了蒙脱土的插层吸附和表面吸附。

参考文献:

- [1] LEI L, PLANK J. A concept for a polycarboxylate superplasticizer possessing enhanced clay tolerance [J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(10):1299-1306.
- [2] JR T M V, FARRINGTON S A, BURY J R, et al. Influence of dispersant structure and mixing speed on concrete slump retention [J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(10):1882-1890.
- [3] TSUKADA K, ISHIMORI M, KINOSHITA M. Performance of an advanced polycarboxylate-based powder superplasticizer [C]//Proceedings of 7th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. Berlin: ACI Symposium Publication, 2003, 217:393-408.
- [4] POP A, BADEA C, ARDELEAN I. The effects of different superplasticizers and water-to-cement ratios on the hydration of gray cement using T_2 -NMR [J]. Applied Magnetic Resonance, 2013, 44(10):1223-1234.
- [5] LIU S Y, MO X G, ZHANG C G, et al. Swelling inhibition by polyglycols in montmorillonite dispersions [J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2004, 25(1):63-66.
- [6] SUTER J L, COVENEY P V. Computer simulation study of the materials properties of intercalated and exfoliated poly(ethylene) glycol clay nanocomposites [J]. Soft Matter, 2009, 5(11):2239-2251.
- [7] 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]. Cement and Concrete Research, 2014, 60:1-10.
- [8] 王子明, 吴昊, 徐莹, 等. 黏土对聚羧酸减水剂应用性能的抑制机理 [J]. 建筑材料学报, 2014, 17(2):234-238.
WANG Ziming, WU Hao, XU Ying, et al. Inhibition mechanism of clays on applying performances of polycarboxylate superplasticizer [J]. Journal of Building Materials, 2014, 17(2):234-238. (in Chinese)
- [9] 巨浩波, 吕生华, 刘晶晶. 砂石质量对混凝土性能影响的研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(12):2538-2543, 2549.
JU Haobo, LÜ Shenghua, LIU Jingjing. Research progress on effect of aggregate quality on concrete performance [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2013, 32(12):2538-2543, 2549. (in Chinese)
- [10] 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. Improvement of adaptability of polycarboxylate superplasticizer to montmorillonite by anti-clay agent and its mechanism [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, 20(4):556-562. (in Chinese)
- [11] XU H J, SUN S M, YU Q J, et al. Effect of β -cyclodextrin pendant on the dispersion robustness of polycarboxylate superplasticizer toward kaolin [J]. Polymer Composites, 2018, 39(3):755-761.
- [12] THENG B. Clay-polymer interactions: Summary and perspectives [J]. Clays and Clay Minerals, 1982, 30(1):1-10.
- [13] NEHDI M. Clay in cement-based materials: Critical overview of state-of-the-art [J]. Construction and Building Materials, 2014, 51:372-382.
- [14] NG S, PLANK J. Interaction mechanisms between Na montmorillonite clay and MPEG-based polycarboxylate superplasticizers [J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(6):847-854.
- [15] 王凌伟, 王飞楠, 郭宝春, 等. 共聚型马来酸酐系减水剂的制备与结构性能的研究 [J]. 材料导报, 2010, 24(10):33-36.
WANG Lingwei, WANG Feidi, GUO Baochun, et al. Research on preparation, structure and properties of copolymeric maleic anhydride superplasticizer [J]. Materials Reports, 2010, 24(10):33-36. (in Chinese)
- [16] CHEN K, TSAI C. Synthesis and surface activity of maleic anhydride-polyethylene glycol-phthalic anhydride polymeric surfactants [J]. Journal of Oil and Fat Industries, 1988, 65:1346-1349.
- [17] KIM M, DAYANANDA K, CHOIE, et al. Synthesis and characterization of poly(l-glutamic acid)-block-poly(l-phenylalanine) [J]. Polymer, 2009, 50:2252-2257.
- [18] LIU X, GUAN J N, LAI G H, et al. Performances and work-

- ing mechanism of a novel polycarboxylate superplasticizer synthesized through changing molecular topological structure [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 504:12-24.
- [19] LI Y W, YANG C L, ZHANG Y F, et al. Study on dispersion, adsorption and flow retaining behaviors of cement mortars with TPEG-type polyether kind polycarboxylate superplasticizers [J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 64: 324-332.
- [20] SAKAI E, ATARASHI D, DAIMON M. Interaction between superplasticizers and clay minerals[C]//*Proceedings of 6th International Symposium on Cement and Concrete and CANMET/ACI International Symposium on Concrete Technology for Sustainable Development*. Xi'an: Cement Branch of Portland Society of China, 2007, 2:1560-1566.
- [21] 陈常亮, 郭丽萍, 杜小弟, 等. 蒙脱土对聚羧酸减水剂的吸附特性及其影响因素研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(1): 222-226.
- CHEN Changliang, GUO Liping, DU Xiaodi, et al. Adsorption characteristics and influencing factors of montmorillonite to polycarboxylate superplasticizer [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 36(1):222-226.(in Chinese)
- [22] CHENG G, LEI J H, DU Y, et al. A polycarboxylate as a superplasticizer for montmorillonite clay in cement: Adsorption and tolerance studies [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2018, 11(6):747-755.
- [23] BORRALLERAS P, SEGURA I, ARANDA M A, et al. Influence of experimental procedure on d-spacing measurement by XRD of montmorillonite clay pastes containing PCE-based superplasticizer [J]. *Cement and Concrete Research*, 2019, 116:266-272.