http://pmse.scu.edu.cn

# 类聚氨基酸大分子的制备及其减水分散性能

蒋春源[1,2]，陈元丰[2]，马建峰[1,2]，李兴建[1,2]，徐守芳[1,2]，李法强[1,2]，李因文[1,2]
（1. 临沂大学 化学化工学院；2. 临沂大学 材料科学与工程学院，山东 临沂 276000）

**摘要：**聚羧酸减水剂因为具有掺量低、减水率高及绿色环保等优点备受青睐，但实际应用中却因受到混凝土骨料中泥含量的影响，也常伴有相容性差、减水率低及坍落度损失大等问题。因此，文中从聚合物分子结构设计入手，采用异戊烯醇聚氧乙烯醚（TPEG）与甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）进行共聚，再利用支链末端功能环氧基团与氨基乙酸（GA）反应制备了类聚氨基酸大分子（PAAs）。采用凝胶色谱和动态光散射对PAAs相对分子质量与其分布以及在水溶液中的聚集形态进行了表征，通过水泥净浆和混凝土实验对PAAs减水分散和抗泥敏感性能进行了研究。结果表明，PAAs在水溶液中以纳米聚集体的形式存在，粒径约30~120 nm，而正是由于PAAs聚集体的空间位阻效应在有效分散水泥颗粒的同时，还能显著阻止混凝土骨料中“泥”（蒙脱土）对PAAs的竞争插层吸附消耗，因而PAAs具有优异的减水分散和抗泥敏感性能，应用前景广阔。

**关键词：**聚羧酸减水剂；类聚氨基酸大分子；自组装；减水分散；抗泥敏感
**中图分类号：**TU528.042+.2 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）08-0011-08

在水泥混凝土行业中，用于改善水泥混凝土浆体流动性的功能高分子助剂通常被称为减水剂，亦或（超）塑化剂，适量加入不仅可显著减少拌和用水量，还能明显改善水泥混凝土的工作及力学性能[1]。其中，聚羧酸减水剂凭借高减水、高保坍及适宜配置（超）高强混凝土等优点业已发展成主流高性能混凝土减水剂[2,3]。从胶体和界面化学角度来看，聚羧酸减水剂本质是一种作用于水泥/水界面的高分子表面活性剂，其界面作用涉及到物理化学、胶体化学、高分子化学与物理及水泥混凝土等诸多学科，其业已被广泛接受的分散机理是聚羧酸分子链上的羧基、磺酸基或磷酸基等阴离子基团通过静电作用吸附在水化水泥颗粒表面形成双电层，而伸向水泥孔溶液介质的聚乙二醇支链（PEG）产生空间位阻效应，二者共同作用使聚羧酸大分子表现出优异的减水分散性能[4~6]。

尽管聚羧酸减水剂具有掺加量低、减水率高、相容性好及绿色环保等优点，但在实际应用中也常伴有减水效果差、混凝土凝结异常、坍落度损失大甚至强度下降等诸多问题[7,8]。究其原因，这是由于聚羧酸减水剂与混凝土原材料之间相容性差导致的，其中聚羧酸减水剂对混凝土骨料的含泥量具有强烈敏感性是造成上述问题的重要原因。混凝土中的“泥”一般来源于骨料，根据标准JGJ52-2006《普通混凝土用砂石质量及检验方法标准》中规定，粒径小于80 μm的颗粒称为“泥”，主要是指具有黏结性和可塑性的层状或层链状硅酸盐黏土矿物颗粒，其颗粒小，表面能大，具有晶格置换、吸附、离子交换及水化膨胀等特点。研究表明，在水泥混凝土体系中，黏土矿物更易于优先吸附原本用于分散水泥颗粒的聚羧酸减水剂分子，当混凝土骨料中“泥”含量大于1.5%时，聚羧酸减水剂的作用效果会大幅降低，表现为减水率

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0143
收稿日期：2023-08-29
基金项目：国家自然科学基金资助项目（22172070，52208250，22275076）；山东省高等学校优秀青年创新团队科技计划（2019KJA021）
通讯联系人：李因文，主要从事以高分子材料设计与合成为基础的纳米材料/工程的研究，E-mail: liyinwen06@126.com

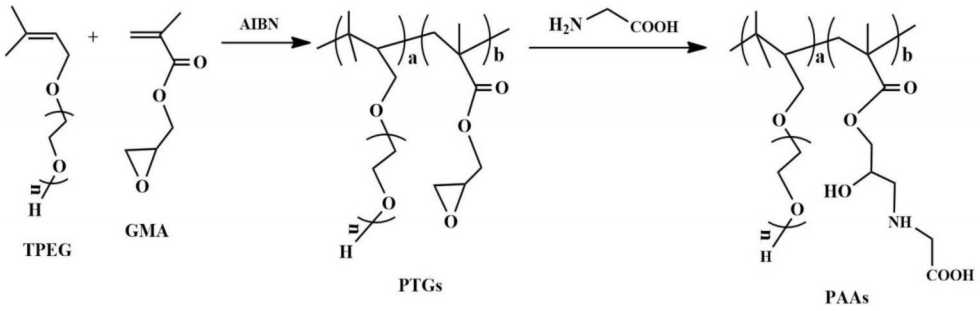



**Fig. 1 Synthetic route of poly (amino acid)-type macromolecules (PAAs)**

降低、分散效果下降及混凝土经时坍落度损失增大等。此外，随着国民经济飞速发展，优质砂石的短缺使含泥量大的劣质砂石被广泛应用于混凝土制备，而我国幅员辽阔，因劣质砂石带入的“泥”也差异明显，进而导致现有改善聚羧酸减水剂泥敏感性能的产品、方法及技术等的普适性差，因而解决聚羧酸减水剂抗泥敏感性差这一关键问题极具经济和社会效益[9,10]。

针对聚羧酸减水剂抗泥敏感性差这一关键问题，国内外研究人员开展了大量卓有成效的研究，大部分研究可概括为2类：一是研究黏土矿物与聚羧酸减水剂的相互作用机理及宏观性能，并据此筛选黏土分散剂、吸附抑制剂及牺牲剂等与聚羧酸减水剂复配使用以降低黏土矿物对聚羧酸减水剂的竞争吸附和消耗[11~13]；二是分子结构设计如引入能够抑制黏土竞争吸附的阳离子、两性离子及大体积刚性基团等制备抗泥敏感性能优异的聚羧酸减水剂[14~18]。而本文从聚合物分子结构入手，利用聚醚大单体TPEG与甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）进行聚合，再利用支链末端功能环氧基团与氨基乙酸（GA）小分子反应制备类聚氨基酸大分子（PAAs）。采用凝胶色谱（GPC）和动态光散射（DLS）对聚合物的结构以及在水溶液中的聚集形态进行了表征，通过净浆和混凝土实验对类聚氨基酸类大分子的减水分散和抗泥敏感性性能进行研究。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与设备

甲基丙烯酸缩水甘油酯、氨基乙酸、偶氮二异丁腈（AIBN）、丙烯酸（AA）、4-二甲氨基吡啶（DMAP）及二环己基碳二亚胺（DCC）：萨恩化学技术（上海）有限公司，分析纯且未经处理直接使用；异戊烯醇聚氧乙烯醚（TPEG）：$M_w$≈2400，工业级，上海东大化学有限公司；市售聚羧酸减水剂（$PCE_0$，40%，$M_w$≈34700，PDI=1.77）、水泥、砂、石子及蒙脱土（MMT）：临沂普立玛新材料有限公司。

旋转蒸发仪：N-1300V-W，东京理化器械株式会社；钟罩式冷冻干燥机：SCIENTZ-18N，宁波新芝仪器设备有限公司；动态光散射仪：Nano ZS，英国马尔文公司；透射电子显微镜（TEM）：JEM-1200，日本日立公司；水泥净浆搅拌机、混凝土抗压试验机：河北大宏实验仪器有限公司。

### 1.2 类聚氨基酸大分子的制备

类聚氨基酸大分子（PAAs）合成路线如Fig.1所示。通过调控TPEG与GMA的投料配比获得了一系列共聚中间体PTGs，分别为$PTG_1$，$PTG_2$和$PTG_3$。然后再利用共聚中间体PTG支链的环氧功能基团与GA发生接枝反应制备了一系列PAAs，分别为$PAA_1$，$PAA_2$和$PAA_3$，投料比例如Tab.1所示。

**Tab. 1 Feeding ratios of PAAs**

| PAAs | *n*(GA):*n*(GMA):*n*(TPEG) |
|---|---|
| $PAA_1$ | 4.1:4:1 |
| $PAA_2$ | 6.1:6:1 |
| $PAA_3$ | 8.1:8:1 |

以制备$PAA_2$为例，将TPEG（2.4 g）和GMA（0.85 g）加入三口烧瓶中，接着加入30 mL N,N-二甲基甲酰胺（DMF）搅拌使其溶解完全，加入引发剂AIBN（0.03 g），加热到70 ℃搅拌反应6 h后结束反应，冷却到室温，用正己烷沉淀，过滤干燥即得中间产物$PTG_2$。然后将中间产物$PTG_2$（3.25 g）和GA（0.46 g）加入50 mL DMF中，再加入催化量DMAP（0.04 g），DCC（0.1 g），室温搅拌反应12 h，结束反应

**Tab. 2 Proportioning of concrete mixes (C30)**

| Sample | *m*(Cement)/kg | *m*(Fly ash)/kg | *m*(Mineral powder) /kg | *m*(Sand)/kg | *m*(Aggregate)/kg | *m*(PCEs)/g | *m*(Water)/kg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C30 | 2.6 | 0.6 | 0.7 | 9.5 | 9.0 | 98 | 1.7 |

后用正己烷沉淀,过滤干燥即得类聚氨基酸大分子$PAA_2$。

### 1.3 测试与表征

**1.3.1** PAAs结构表征:采用凝胶渗透色谱法(GPC,Wyatt GPC/SEC-MALS,美国怀雅特技术公司),以DMF为流动相,柱温为35 ℃,流速为0.8 mL/min,聚苯乙烯为内标。

**1.3.2** PAAs自组装表征:将PAAs溶于适量水中配成溶液,采用DLS法测定PAAs水溶液聚集体的粒径大小与分布,采用TEM表征PAAs水溶液聚集体状态与形貌。

**1.3.3** PAAs减水分散性能测定:参照混凝土外加剂匀质性试验方法GB/T8077-2012测定减水剂的减水分散性能。首先,准确称取水泥300 g、水87 g和减水剂1.5 g(以含固量为40%计算)加到水泥净浆搅拌机中,程序控制设备搅拌(慢拌120 s、快搅拌120 s),搅拌结束后将水泥浆体迅速转移到截锥圆模里,保证不要溢出,接着将截锥圆模垂直提起并开始计时,待30 s左右之后水泥浆体不再流动之时,用直尺测量水泥浆的2个最大直径,将测完的水泥浆体收集好静置,放置并测定不同时间下净浆流动度;其次参照国标GB/T8077-2012测定掺加减水剂的水泥凝结时间(初凝时间和终凝时间)、安定性检验方法。

**1.3.4** 混凝土性能测定:如Tab.2所示,以C30混凝土为例,首先将PAAs和葡萄糖酸钠配成8%的水溶液,掺加量按照胶凝材料(水泥、粉煤灰和矿粉)的2.5%用于混凝土的制备。分3次将搅拌完成的混凝土均匀地装入坍落度桶中,使用捣棒,在每次填装完毕后从坍落度桶的内部边缘向坍落度桶中央插捣25下,并保证捣孔分布均匀,待完成最后一次插捣后,用抹刀抹平坍落度桶桶口溢出的砂浆,然后松开坍落度桶底部的踏板,沿底板的垂直方向,缓慢向上提起坍落度桶,待混凝土自由流动铺开且不再流动时,用钢尺测量坍落度桶的桶顶到水平底板上混凝土的最高点之间的垂直距离,得到混凝土的坍落度。最后把搅拌完成的混凝土倒入混凝土成型模具中,要保证捣孔的均匀分布,待最后一次插捣完成后,用抹刀将模具口处溢出的砂浆抹平,然后养护7 d,28 d和56 d再测压缩强度,具体参照国标GB/T 14902-2012预拌混凝土。

## 2 结果与分析

### 2.1 PAAs的制备与自组装性能

研究发现,对于在水溶液中以聚集体形式存在的聚羧酸减水剂而言,不能直接用水相凝胶渗透色谱测定其相对分子质量与分布[7],因而本文采用有机相DMF对PAAs的共聚物中间体PTGs的相对分子质量与分布进行了测定,结果如Tab.3所示。由表可知,PTGs具有一定的相对分子质量与分布,说明TPEG和GMA的确发生了自由基聚合制备了共聚中间体产物PTGs,再进一步利用PTGs支链环氧功能基团与GA发生接枝反应生成了PAAs。

**Tab. 3 Molecular properties of the intermediates PTGs**

| PTGs | $M_w$ | $M_n$ | PDI($M_w$/$M_n$) |
|---|---|---|---|
| $PTG_1$ | 15960 | 11400 | 1.40 |
| $PTG_2$ | 17440 | 11860 | 1.47 |
| $PTG_3$ | 16510 | 10450 | 1.58 |

采用DLS测定了传统聚羧酸减水剂$PCE_0$和PAAs溶液的粒径及分布,结果如Fig.2所示。由图可知,$PCE_0$水溶液的粒径小于10 nm,这说明$PCE_0$几乎都以舒张的单分子形式存在,溶液中几乎没有$PCE_0$分子聚集体的形态[7,19]。而对于PAAs来说,DLS测试结果均表明PAAs($PAA_1$,$PAA_2$和$PAA_3$)的水溶液具有一定的粒径,且平均粒径均大于10 nm,处于30~120 nm之间,这说明PAAs在水溶液中不是以单分子状态存在,而是以分子聚集体的形式存在,这是由于PAAs结构中不仅存在大量的羧基、氨键、醚键及羟基等亲水性基团,同时其分子结构中也存在疏

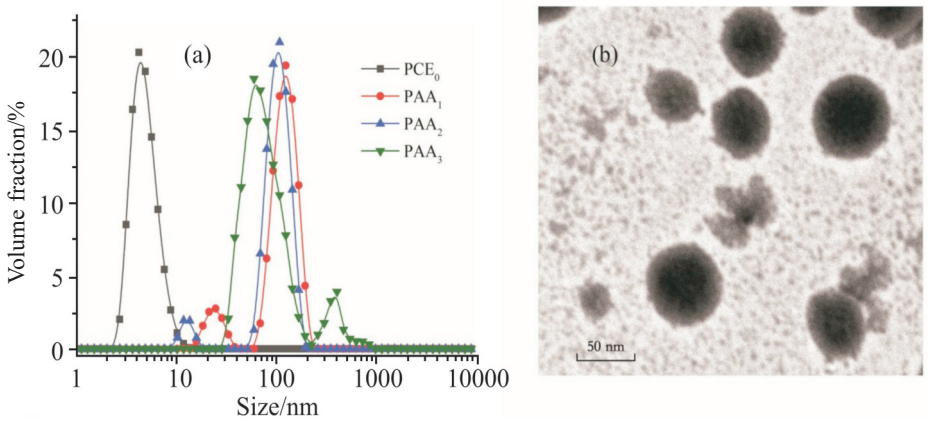



**Fig. 2 Sizes of $PCE_0$ and PAAs measured by (a) DLS and (b) TEM**

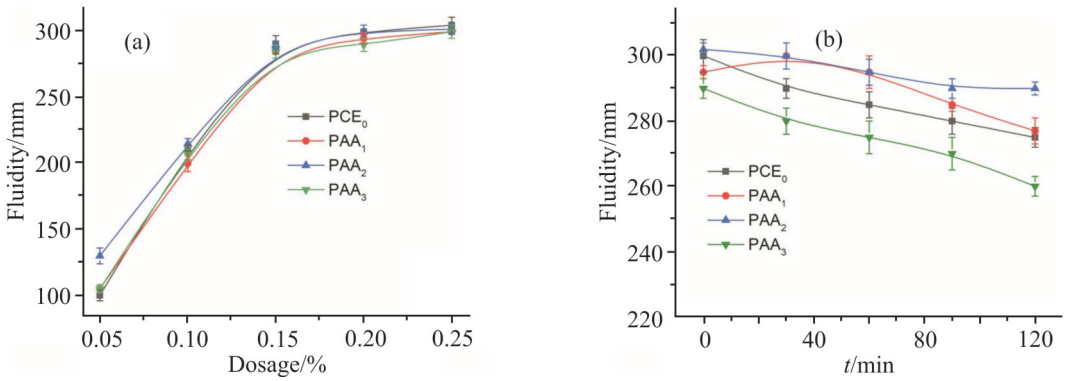



**Fig. 3 (a) Fluidities and (b) fluidity retention behaviors of cement slurries with $PCE_0$ and PAAs**

水的PGMA链段和疏水的分子主链，当将其溶解于水中时，PAAs在水溶液中发生自组装与聚集，其分子结构中的GMA主链、甲基及亚甲基等疏水链段在水溶液中自发聚集形成疏水的内核，而聚氧乙烯链（PEO/PEG，—$CH_2CH_2O$—）、羟基（—OH）及羧基（—COOH）等亲水链段则构成纳米聚集体的亲水壳层。以$PAA_2$为例，进一步用TEM对纳米聚集体的形态形貌做了表征。结果表明，$PAA_2$纳米聚集体呈均匀的球形分布，粒径约为30~70 nm，与$PAA_2$的DLS测试结果相对应。此外，对于共聚中间体产物PTGs进行自组装性能测试，研究发现PTGs无法实现自组装，这也进一步说明了PTGs支链环氧功能基团的确与GA发生接枝反应生成了两亲性的PAAs。

## 2.2 PAAs的减水分散性能

水泥浆体的经时净浆流动度是衡量减水剂减水分散性能最简单有效的方法之一[20]。参照《GB/T8077-2012混凝土外加剂匀质性试验方法》，以传统聚羧酸减水剂$PCE_0$为参照，研究了掺加PAAs水泥浆体的减水分散性能，结果如Fig.3(a)所示。由图可知，随着PAAs的掺加量从0.05%增加到0.20%，水泥浆体的初始净浆流动度不断增加，当掺量为0.2%时，$PAA_1$，$PAA_2$和$PAA_3$的初始净浆流动度基本达到最大值（300 mm），以$PAA_2$为例，0.2%掺加量下初始净浆流动度达到300 mm。而在掺量达到0.2%之后，初始净浆流动度增加趋势明显变缓，且基本保持不变，这是由于减水剂分子在水泥颗粒表面的静电吸附达到饱和导致的。

接着固定PAAs掺加量为0.2%，测定了不同时间（30 min，60 min，90 min及120 min）的经时净浆流动度保持性能，结果如Fig.3(b)所示。与传统$PCE_0$减水剂类似，掺加PAAs的水泥浆体的净浆流动度都呈现降低的趋势，但是掺加$PCE_0$的降低趋势非常明显，120 min的经时净浆流动度仅为240 mm。而掺加PAAs的水泥浆体的净浆流动度降低趋势明显变缓，以$PAA_2$为例，120 min的经时净浆流动度仅降低至280 mm。而对于$PAA_3$来说，120 min的经时净浆流

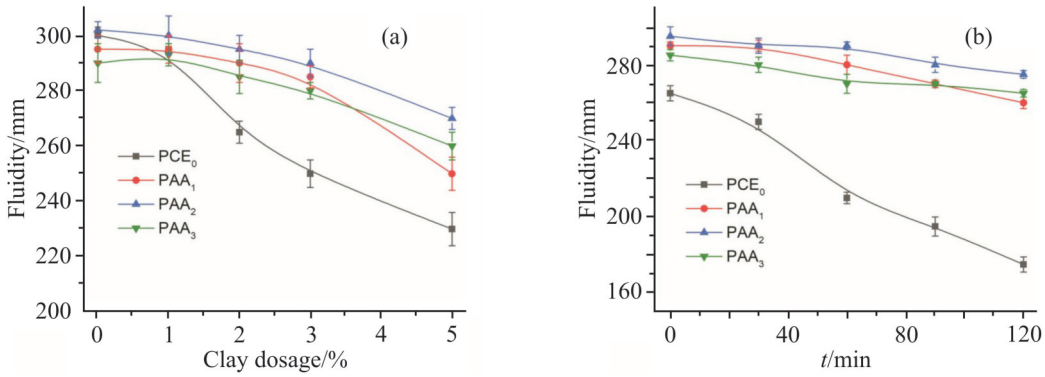



**Fig. 4 (a) Fluidities and (b) fluidity retention behaviors of cement slurries in presence of MMT**

动度也下降明显(降低至255 mm)。尽管PAAs($PAA_1$,$PAA_2$和$PAA_3$)是由TPEG和GMA共聚制备得到的,也具有类似的聚合物结构,但是从投料比例和PTGs相对分子质量结果可进一步说明,由于TPEG和GMA反应活性差异导致共聚的同时存在GMA的自聚,这可能是导致$PAA_1$,$PAA_2$和$PAA_3$性能差异的主要原因。因此,综合考虑初始和经时净浆流动度性能发现,对水泥减水分散效果最佳的是$PAA_2$,其净浆流动度在0.2%的掺加量下可达到300 mm。因而$PAA_2$对水泥减水分散效果最佳,$PAA_2$具有良好的经时净浆流动度保持性能,即可以有效地改善传统聚羧酸系减水剂坍落度损失过大的问题。

为了进一步研究PAAs对泥含量的敏感程度,本文选用对聚羧酸减水剂最敏感的蒙脱土(MMT)为典型黏土代表,研究了掺加不同蒙脱土(0～5.0%,与水泥质量比)和固定MMT掺量(2.0%,与水泥质量比)条件下水泥浆体的减水分散性能,结果如Fig.4所示。由图可知,传统聚羧酸减水剂抗泥敏感性差,当MMT掺量增加到2%时,其水泥浆体的净浆流动度下降明显,而对于PAAs来说,当MMT掺量增加到3%时,水泥浆体的净浆流动度才开始下降,直到MMT含量为5%时,水泥浆体还具有良好的流动性。而当固定MMT掺量为2%时,掺加$PCE_0$水泥浆体的经时净浆流动度下降明显,120 min后净浆流动度仅为165 mm。而掺加PAAs水泥浆体的经时净浆流动度则基本保持不变。其中以$PAA_2$的抗泥敏感性能最佳,当含泥量达到5%时,$PAA_2$的净浆流动度依然达280 mm,因而表现出优异的抗泥敏感性能。这充分说明,PAAs用作水泥混凝土减水剂时不仅表现出优异的减水分散性能,同时也表现出显著的抗泥敏感性能。

PCEs是一种含功能羧酸基团和聚乙二醇支链的梳型聚合物,在水溶液中呈现单分子舒展状态,平均粒径小于10 nm,研究也已表明,PCEs的减水分散效能是其分子结构的静电和空间位阻效应协同作用的结果[2, 21]。但是PCEs分子仅含有聚氧乙烯(PEO/PEG)支链,由于其在水溶液中以单分子舒展状态存在,这就导致了其空间位阻效应较小,而且混凝土骨料中的"泥"为片层硅酸盐结构,其PEO/PEG侧链中的氧原子很容易与硅酸盐片层中的水分子产生氢键络合作用,导致聚羧酸减水剂分子被吸附而插入硅酸盐片层之间,造成减水剂有效用量的消耗[10]。此外,由于片层硅酸盐颗粒自身具有过剩的负电荷而吸附大量$Ca^{2+}$,$Mg^{2+}$等金属离子,因而吸附金属离子易与减水剂分子中的羧基络合形成络合物而造成体系中减水剂的有效用量减少[11]。因此,传统聚羧酸减水剂在实际应用中尤其是泥含量高的骨料体系中难以达到要求。而PAAs有别于PCEs在水溶液中的聚集形态,PAAs可在水溶液中发生自组装形成纳米聚集体,平均粒径可以达到30~120 nm,较大的聚集体粒径不仅增加了减水剂分子的空间位阻效应,还能够有效抑制片层硅酸盐"泥"对减水剂分子的插层吸附消耗。此外,PAAs侧链上通过接枝引入了大量正电性氨基基团,也会有效抑制"泥"对减水剂的竞争吸附与消耗[14, 18]。因而PAAs不仅表现出优异减水分散,同时其抗泥敏感性也得到了明显的提高。PAAs的减水分散作用机理如Fig.5所示。

为了进一步评价PAAs实际应用条件下的减水

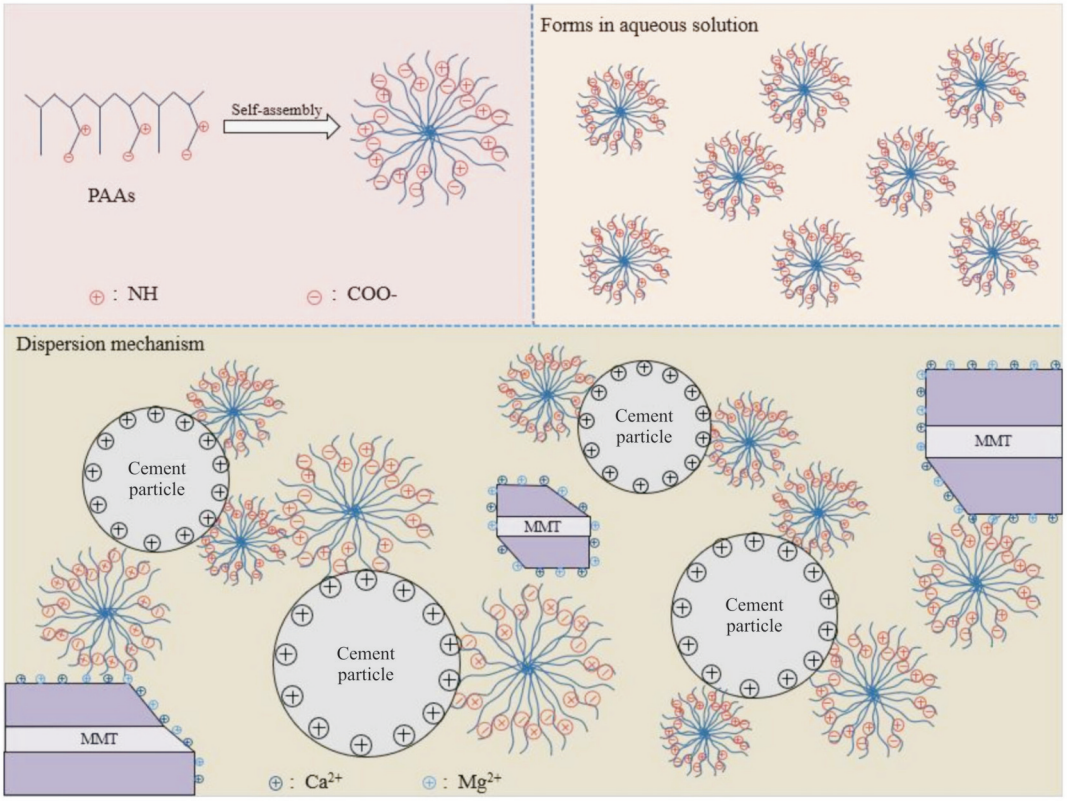



**Fig. 5 Schematic mechanism of self-assembly, adsorption, and dispersion of PAAs in Portland cement slurries doped with clay impurities**

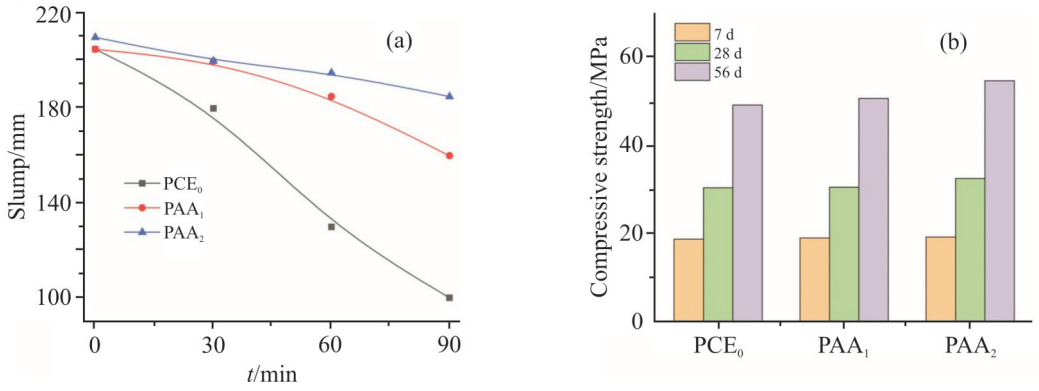



**Fig. 6 (a) Slump and (b) compressive strength of concretes with PAAs**

分散性能，本文进行了混凝土和易性与力学性能的研究。以C30混凝土为例，固定PAAs掺量，通过调整用水量使混凝土坍落度为180~220 mm。坍落度按GB/T50080-2002和GB 8076-2008测定。根据GB/T 50081-2002标准养护7 d，28 d和56 d，测定硬化混凝土的压缩强度，混凝土的坍落度和压缩强度结果如Fig.6所示。

结果表明，掺加$PAA_2$的混凝土具有良好的流动性和流动保持能力，在1.5 h内坍落度损失很小，这与上述水泥浆体流动性损失行为的讨论一致。同时，结果还表明，掺加PAAs混凝土的压缩强度也有所提高，而且掺加$PAA_2$混凝土的压缩强度（7 d，28 d和56 d）明显高于掺加$PCE_0$和$PAA_1$的混凝土。综上所述，可以采用投料单体摩尔比（*n*(GA):*n*(GMA):*n*(TPEG)）为6:6:1制备的类聚氨基酸大分子（$PAA_2$）来制备高和易性和高强度混凝土，因而具有良好的应用前景。

## 3　结论

本文设计制备了一种类聚氨基酸大分子(PAAs),并对其制备、自组装及其减水分散等性能进行了研究,得到如下结论。

(1)由TPEG和GMA制备了共聚中间体产物(PTGs),再利用PTGs支链环氧基团与GA发生接枝反应制备了PAAs。

(2)PAAs在水溶液中以聚集体的形式存在,其分子结构中的GMA主链、甲基及亚甲基等疏水链段在水溶液中自发聚集形成疏水内核,而聚乙二醇、羟基及羧基等亲水链段则构成纳米聚集体的亲水壳层,粒径约为30~120 nm。

(3)PAAs聚集体的空间位阻效应分散水泥颗粒的同时还能有效阻止黏土对PAAs的竞争吸附,因而PAAs具有优异的减水分散和抗泥敏感性能。

(4)掺加PAAs的混凝土流动性好、坍落度损失小,同时其压缩强度(7 d,28 d和56 d)也改善明显,因而应用前景广阔。

**参考文献:**


[1] Flatt R J, Roussel N, Cheeseman C R. Concrete: an eco material that needs to be improved[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32: 2787-2798.

[2] 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.

[3] Sha S N, Wang M, Shi C J, *et al*. Influence of the structures of polycarboxylate superplasticizer on its performance in cement-based materials-a review[J]. Construction and Building Materials, 2020, 233: 117257.

[4] Plank J, Sakai E, Miao C W, *et al*. Chemical admixtures-chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability[J]. Cement Concrete Research, 2015, 78: 81-99.

[5] 王小妹, 孔繁荣, 徐树英, 等. 梳型长短侧链聚羧酸减水剂对水泥早期水化行为的影响及作用机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(6): 28-35.
Wang X M, Kong F R, Xu S Y, *et al.* Early hydration behavior of comb-like polycarboxylate superplasticizers with long and short side chain and its mechanism[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(6): 28-35.

[6] Chuang P H, Tseng Y, Fang Y H, *et al*. Effect of side chain length on polycarboxylate superplasticizer in aqueous solution: a computational study[J]. Polymers, 2019, 11: 346.

[7] Ma M Z, Chen H Z, Zhang W, *et al*. Novel poly(amino acid)-type superplasticizers with enhanced dispersing performance for Portland cement doped with clay impurities[J]. Colloids and Surfaces A, 2022, 634: 127953.

[8] 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]. Construction and Building Materials, 2020, 236: 116657.

[9] Guan J N, Liu X, Lai G H, *et al.* Effect of sulfonation modification of polycarboxylate superplasticizer on tolerance enhancement in sulfate[J]. Construction and Building Materials, 2021, 273: 122095.

[10] Ilg M, Plank J. Non-adsorbing small molecules as auxiliary dispersants for polycarboxylate superplasticizers[J]. Colloids and Surfaces A, 2020, 587: 124307.

[11] 郭玉林, 胡家兵, 谭洪波, 等. 不同粘土矿物与聚羧酸减水剂相互作用机理研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(4): 1125-1129.
Guo Y L, Hu J B, Tan H B, *et al*. Mechanism of interaction between different clay minerals and polycarboxylate superplasticizer[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, 36(4): 1125-1129.

[12] 田润, 张永兴, 周晟, 等. 抗泥敏感性聚羧酸减水剂的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(11): 175-182.
Tian R, Zhang Y X, Zhou S, *et al.* Progress of clay tolerance type polycarboxylic superplasticizers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(11): 175-182.

[13] Stecher J, Plank J. Adsorbed layer thickness of polycarboxylate and polyphosphate superplasticizers on polystyrene nanoparticles measured via dynamic light scattering[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 562: 204-212.

[14] Li Y W, Zheng X W, Wu K, *et al.* Synthesis of amphiphilic polycarboxylate copolymer and its notable dispersion and adsorption characteristics onto cement and clay[J]. Advance in Cement Research, 2016, 28: 344-353.

[15] 刘晓, 赖光洪, 夏春蕾, 等. 混凝土高性能减水剂的绿色与节能制备方法研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(3): 172-180.
Liu X, Lai G H, Xia C L, *et al*. Progress on green and energy-saving preparation methods of concrete high performance water reducer[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39 (3): 172-180.

[16] Xu H J, Sun S M, Wei J X, *et al*. β-Cyclodextrin as pendant groups of a polycarboxylate superplasticizer for enhancing clay tolerance[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,

2015, 54: 9081-9088.

[17] Tan H B, Gu B Q, Guo Y L, *et al*. Improvement in compatibility of polycarboxylate superplasticizer with poor-quality aggregate containing montmorillonite by incorporating polymeric ferric sulfate[J]. Construction and Building Materials, 2018, 162: 566-575.

[18] 吴笑梅, 牛向原, 高强, 等. 含AMPS组元的聚羧酸减水剂对黏土敏感性的研究[J]. 建筑材料学报, 2018, 21(1): 15-19.
Wu X M, Niu X Y, Gao Q, *et al*. Effect of polycarboxylate superplasticizers containing AMPS on clay sensitivity[J]. Journal of Building Materials, 2018, 21(1): 15-19.

[19] Yang Z Y, Yu M, Liu Y M, *et al.* Synthesis and performance of an environmentally friendly polycarboxylate superplasticizer based on modified poly (aspartic acid) [J]. Construction and Building Materials, 2019, 202: 154-161.

[20] Zheng T, Zheng D F, Qiu X Q, *et al.* A novel branched claw-shape lignin-based polycarboxylate superplasticizer: preparation, performance and mechanism[J]. Cement Concrete Research, 2019, 119: 89-101.

[21] 姜骞, 于诚, 袁森森, 等. 超早强聚羧酸对低坍落度混凝土流变与气泡结构经时变化的影响[J]. 材料导报, 2021, 35(20): 20022-20027.
Jiang J, Yu C, Yuan S S, *et al*. Influence of super early strength polycarboxylate superplasticizer on time-dependent behavior of rheological properties and air-void structure of low slump concrete[J]. Materials Reports, 2021, 35(20): 20022-20027.

# Preparation and Dispersion Properties of Quasi Poly (Amino Acid) Macromolecules

Chunyuan Jiang[1,2], Yuanfeng Chen[2], Jianfeng Ma[1,2], Xingjian Li[1,2], Shoufang Xu[1,2] , Faqiang Li[1,2], Yinwen Li[1,2]

(*1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Linyi University, Linyi 276000, China;*
*2. School of Materials Science and Engineering, Linyi University, Linyi 276000, China*)

**ABSTRACT:** Polycarboxylate superplasticizers (PCEs) behaved outstanding advantages of low dosage, high dispersibility, and environmental friendliness, *etc*. have already become the most indispensable component in the preparation of concrete especially (ultra) high strength concrete. However, in practical application they are often accompanied with unexpected problems such as poor compatibility, low water reduction ratio and large slump loss which results from too high content of clay in concrete aggregates. In this paper, through precise design of polymer structures, quasi poly(amino acid) macromolecules (PAAs) were prepared by polymerization of polyether macromonomers (TPEG) and glycidyl methacrylate (GMA), and followed with grafting reaction between its functional epoxy groups and glycine (GA). The polymer structures and its aggregation behavior, water-reducing and dispersing properties of PAAs were investigated by gel chromatography (GPC), dynamic light scattering (DLS), net cement slurries fluidities and concrete experiments. The results show that PAAs exist in the form of aggregates in aqueous solution with a particle size about 30~120 nm, and just the steric hindrance effect of PAAs aggregates could adsorb and disperse cement particles effectively, and also accompanied with preventing competitive intercalation adsorption of clay to PAAs. Therefore, PAAs have excellent water-reducing dispersion and clay insensitivity properties, and thus behave broad application prospects.

**Keywords:** polycarboxylate superplasticizers; quasi poly(amino acid) macromolecules; self-assembly; water reducing and dispersion; clay insensitivity