

Polycarboxylate Ether Superplasticizer Synthesis, Interplay between the Structure and Properties

Alireza Tajbakhshian^{1*}, *2 Hadi Chitgar*^{1, 3}

Baspar Beton Iranian Hooshmand Co. (STRUMIX), Tehran, Iran

M.Sc. Graduate, Department of Polymer Engineering, Faculty of Chemical Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

M.Sc. Graduate, Department of Maritime Engineering, Faculty of Civil Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Abstract

Polycarboxylate superplasticizers based on acrylic acid (AA) and maleic anhydride (MAN) were synthesized via free-radical copolymerization with an ethylene glycol monomer and characterized. The copolymerization temperature (ranging from 90 to 130 °C) appeared to be the key operating factor governing the chemical structure of the superplasticizers. The chemical structures of the products were analyzed by gel permeation chromatography, whereas an optimized sample was further analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy. Superplasticizers of the AA and MAN classes were then incorporated into concrete, and their performances were measured by slump and slump loss tests, where a large dependency of the microstructure on the synthesis temperature was recognized. The optimum temperatures were found to be 90 and 120 °C for the AA and MAN modifiers, respectively. The chemical structures of the plasticizers were patterned illustratively to speculate the performance of each superplasticizer according to changes that took place in the backbone length and side-chain density.

Key Words: *Polycarboxylate, Workability, Radical Polymerization, Superplasticizer*

سنتر فوق روان کننده های بر پایه پلی کربوکسیلات اثر با هدف تاثیر پارامترهای ساختاری بر عملکرد آن ها

دریافت مقاله: ۱۳۹۹-۰۱-۲۶

پذیرش مقاله: ۱۳۹۹-۰۳-۱۳

علیرضا تاج بخشیان *

شرکت بسیار بتن ایرانیان هوشمند (STRUMIX)، تهران، ایران
دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

هادی چیتگر

شرکت بسیار بتن ایرانیان هوشمند (STRUMIX)، تهران، ایران
دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی سازه های دریایی، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده

واکنش فوق روان کننده های پلی کربوکسیلاتی بر پایه منومر (AA) یا مالئیک انیدرید (Man) با منومر پلی اتیلن گلايکول در شرایط فرایندی مختلف به روش پلیمریزاسیون رادیکالی، موضوع بحث این مقاله می باشد. دمای واکنش (بازه 90°C تا 130°C) به عنوان یک پارامتر بسیار تاثیر گذار بر ساختار فوق روان کننده های پلی کربوکسیلاتی مطالعه شد. با استفاده از آزمون GPC و توزیع وزن های مولکولی به دست آمده سعی شد تا ساختار هر یک از فوق روان کننده های به دست آمده پیش بینی شود. همچنین یک نمونه بهینه سنتز شده با هر یک از منومر های مالئیک انیدرید و اکریلیک اسید با استفاده از آزمون FTIR بررسی شد. در ادامه، عملکرد هر یک از فوق روان کننده های واکنش داده شده با اکریلیک اسید و مالئیک انیدرید در بتن با استفاده از آزمون های اسلامپ و افت اسلامپ بررسی شد. تا بتوان ارتباط بین دمای واکنش، ساختار و عملکرد فوق روان کننده را به خوبی مشاهده کرد. مشاهده شد که دمای واکنش تاثیر بسیار زیادی بر ساختار فوق روان کننده ها می گذارد. این تاثیر در دو نوع فوق روان کننده بر پایه AA و Man متفاوت بود. به طوری که تغییر ساختار این دو نوع فوق روان کننده با دما شبیه به هم نبود. بهترین دما برای واکنش فوق روان کننده با AA دمای 90°C و برای واکنش با Man دمای 120°C به دست آمد. در این پژوهش سعی شد تا ارتباط منطقی بین ساختار فوق روان کننده و عملکرد آن به دست بیاید. مشاهده شد که با تغییر در دو ویژگی طول زنجیر اصلی و تعداد زنجیرهای جانبی می توان به عملکردهای متفاوتی در فوق روان کننده دست یافت.

کلمات کلیدی: پلی کربوکسیلات، کارپذیری، پلیمریزاسیون رادیکال، فوق روان کننده

استفاده از مواد شیمیایی در بتن، به منظور بهبود خواص بتن در حالت تازه و در زمان سخت شده با رشد زیادی مورد توجه صنعت بتن می باشد. افزودنی های شیمیایی از دهه سوم قرن بیستم به طور جدی مورد توجه محققان قرار گرفتند و تاکنون رشد قابل توجهی هم در زمینه تنوع این مواد، و هم استقبال بازار از این محصولات بوده است. افزودنی های بتن به منظور بهبود خواص بتن تازه در حین مصرف و بهبود کیفیت بتن سخت شده در زمان سرویس دهی می باشد. روانی بتن و تنظیم زمان گیرش بتن از خواصی می باشد که در بتن تازه حائز اهمیت می باشد. موارد قابل توجه در بتن سخت شده، مقاومت بتن، تخلخل بتن و دوام بتن می باشد. ضمن اینکه هزینه و انرژی ساخت بتن را نیز بهبود داده اند [۲۱]. بتن خود تراکم، نوع جدیدی از بتن با کارایی و روانی زیاد می باشد که در برابر جداشدگی مقاوم است و می تواند بدون تراکم مکانیکی در محل ریخته شود [۳ و ۴]. فوق روان کننده ها یکی از افزودنی های شیمیایی در بتن ها و بخصوص در بتن های خود تراکم محسوب می شوند [۵ و ۶] که افزودن آنها سبب کاهش آب اختلاط، روانی بیشتر، کارایی^۱ و مقاومت نهایی بالاتر بتن خود تراکم می شود. این خود سبب اجرای سریعتر، کاهش نیروی انسانی لازم، کاهش سروصدا درغیاب لرزش، دوام و آزادی عمل بیشتر در طراحی می شود [۴ و ۷ و ۸ و ۹]. هنگام استفاده از فوق روان کننده ها در بتن، زنجیره های پلیمر بر روی ذرات سیمان جذب شده و به وسیله دفع فضایی یا الکترواستاتیکی ذرات سیمان، سبب روانی بیشتر و افزایش زمان گیرش^۲ می شوند [۱۰].

فوق روان کننده های مورد استفاده در بتن ها بر اساس ساختار شیمیایی و نوع عملکرد به دو دسته ی پلی کاندنسیتی و پلی کربوکسیلاتی تقسیم می شوند. شناخت ساختار شیمیایی هنگام مطالعه انواع فوق روان کننده ها اهمیت زیادی دارد. فوق روان کننده های پلی کاندنسیتی دسته قدیمی تر هستند که از طریق دفع الکترواستاتیک دانه های سیمان عمل می کنند. دو نمونه پر کاربرد آن ها PNS^۳ و PMS^۴ هستند که موضوع تحقیقات بسیاری در گذشته بوده اند. با این حال، مشکل اصلی این دسته از فوق روان کننده ها کاهش کم نسبت آب به سیمان و افت اسلامپ سریع در آن هاست که علاقه مندی محققین را به واکنش این گروه در دهه قبل کمتر کرده است [۱۱ و ۱۲]. اگرچه Lei و همکاران دسته جدیدی از فوق روان کننده های سیکلوالیفاتیک بر پایه روش پلی کاندانسینی را در سال ۲۰۱۲ معرفی کرده اند که حساسیت آنها به خاک رس کمتر بوده و با استفاده از آن افت اسلامپ هنگام وجود خاک رس به عنوان نا خالصی کمتر است [۱۲].

فوق روان کننده های پلی کربوکسیلاتی دسته جدیدتری هستند که کاهش نسبت آب به سیمان در آن ها بیشتر است [۱۱]. اهمیت این دسته به واسطه امکان بوجود آوردن ساختارهای شیمیایی است که بر اساس دفع فضایی^۵ والکترو استاتیکی عمل می کنند. به رغم آنکه مقالات کاربردی بسیاری در سال های اخیر چاپ شده که در آنها از فوق روان کننده های کربوکسیلاتی استفاده شده است، افراد کمتری این فوق روان کننده ها را از نظر شیمیایی بررسی کرده اند. شناسایی ساختار شیمیایی در این سامانه ها در مقاله ای توسط Cyril Guérandel به خوبی بیان شده است [۱۳]. تاثیر ساختار فوق روان کننده بر عملکرد آن در سامانه های بتنی را می توان بر مبنای چند ویژگی بررسی کرد. عوامل ساختاری موثر بر عملکرد فوق روان کننده ها عبارتند از: طول شاخه اصلی، طول شاخه جانبی، تعداد شاخه های جانبی، تراکم شاخه جانبی و بار شاخه اصلی [۱۴]. Kazuo Yamada و همکاران دریافتند که زنجیر جانبی بلندتر سبب افزایش روانی و کاهش زمان ستینگ می شود. هرچه زنجیر اصلی کوتاه تر باشد نیز روانی و زمان گیرش هردو افزایش می یابند. همچنین گروه های سولفونیک سبب افزایش روانی در بتن می شوند [۱۵].

1 Workability

2 Setting Time

3 Poly Naphthalene Sulfonate

4 Poly Melamine Sulfonate

5 Steric hinderance

Frank Winnefeld و همکاران دریافتند که کاهش چگالی زنجیره جانبی سبب افزایش جذب فوق روان کننده بر روی ذره سیمان و افزایش کارایی می شود. همچنین پلیمر با جرم مولکولی بالاتر بیشتر جذب شد [۱۶]. Felekoglu و همکاران دو فوق روان کننده پلی کربوکسیلاتی را که در اولی پیوند جانبی به صورت پیوند استری و در دومی به صورت پیوند آلیلی به شاخه اصلی چسبیده بودند را بررسی کردند. آنها دریافتند که فوق روان کننده اول سبب روانی بیشتری می شود. اما افت اسلامپ در فوق روان کننده دوم کمتر بود. آن ها علت این پدیده را حمله گروه (OH) موجود در محیط قلیایی به اتصال استری در پلیمر اول و از بین بردن شاخه های جانبی طی زمان دانستند [۱۷].

ریزساختار فوق روان کننده های تولیدی را می توان با تغییر اجزاء به کار رفته در واکنش و نیز شرایط عملیاتی دستکاری کرد. در مورد نحوه پلیمره شدن فوق روان کننده های پلی کربوکسیلاتی و چگونگی تاثیر عوامل مختلف بر ساختار و در نتیجه عملکرد آن مطالعات بسیار کمی موجود است. در پلیمره شدن فوق روان کننده های پلی کربوکسیلاتی می توان AA یا MA را با PEG کوپلیمر کرد [۱۸]. Janowska-renkas فوق روان کننده های بر پایه MA و AA را با یکدیگر از لحاظ وزن مولکولی، گروه های عاملی و عملکرد مقایسه کرد. بر اساس نتایج او فوق روان کننده بر پایه MA سرعت هیدراته شدن بیشتری نسبت به AA داشت. همچنین کارایی فوق روان کننده بر پایه MA با شاخه اصلی و فرعی بلندتر و دارای گروه (-COO) بیشتر از فوق روان کننده بر پایه AA با شاخه اصلی و فرعی کوتاهتر و بدون گروه (-COO) بود. همچنین با افزایش آب دوستی فوق روان کننده کارایی آن افزایش یافت. او در این مقاله پلیمره شدن دو نوع روان کننده را بررسی نکرد زیرا آن ها در شرایط پلیمره شدن مختلف تهیه شده بودند. با این حال این مقاله به خوبی بیانگر تأثیر ساختار شیمیایی بر عملکرد فوق روان کننده و کارایی آن بود [۱۹].

بر مبنای توضیحاتی که ارائه شد، لزوم شناخت عمیق از ریزساختار فوق روان کننده ها احساس می شود. لذا برای طراحی یک سامانه خودتراکمی مناسب باید از روش واکنش مناسب بهره گرفت و به کمک آزمون های مناسب به ساختار مولکولی هویت داد. بیشتر مقالات موجود در این زمینه به کاربرد نهایی در بتن یا به ساختار شیمیایی محض پرداخته اند. لذا ضرورت درک مناسب تر ارتباط میان ریزساختار و خواص نهایی همچنان احساس می شود. همچنین، اثر دما به عنوان یکی از مهمترین عوامل در پلیمریزاسیون این فوق روان کننده ها بررسی شده است تا طیف وسیعی از خواص به صورت مقایسه ای بیان شود. برای درک مناسب تر عملکرد فوق روان کننده های واکنش شده، ساختار شیمیایی آنها به کمک آزمون های مختلف شناسایی گردید. مطالعات بر اساس FTIR¹ جهت اثبات وقوع واکنش ها صورت گرفته است. همچنین، به کمک آزمون GPC جرم مولکولی تمام نمونه ها اندازه گیری شده است تا بتوان مقایسه عمیق تری را انجام داد. استفاده از این آزمون سبب شد تا خواص نهایی بتن های خودتراکمی تولید شده و کارایی ملات بر مبنای اسلامپ، افت اسلامپ و مقاومت نهایی بتن برای فوق روان کننده های واکنش شده به طور مقایسه ای بررسی شود و خواص ساختاری با خواص کاربردی مرتبط شوند.

۲- مواد و روش ها

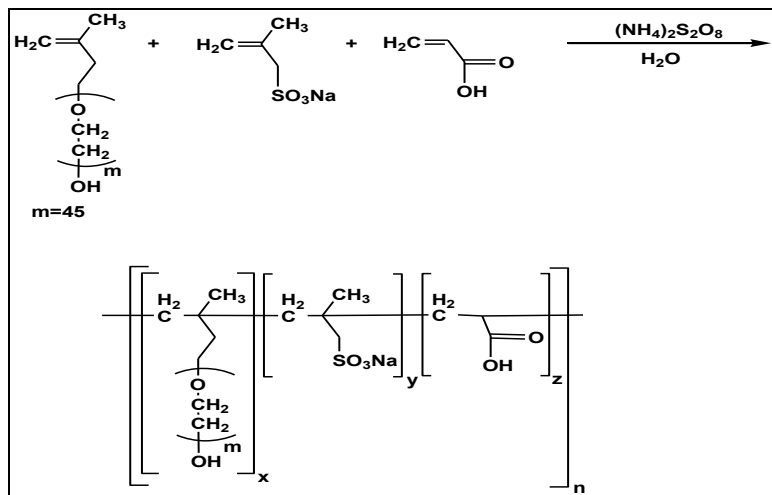
برای پلیمره شدن از یک راکتور شیشه ای سه دهانه و یک همزن حرارتی استفاده شد. مونومرهای XPEG^۲ و ۳AA به صورت محلول آبی ۵۰ نسبت جرمی وارد راکتور شدند. نسبت مونومرهای فوق به ترتیب به میزان مولی ۱:۱ می باشد. مدت زمان واکنش ۵۰ دقیقه در نظر گرفته شد. پلیمره شدن در ۵ دمای ۹۰، ۱۰۰، ۱۱۰، ۱۲۰ و ۱۳۰ درجه سانتیگراد صورت گرفت. پس از آنکه واکنش به صورت کامل انجام شد و نمونه ها به دمای اتاق رسیدند

¹ Fourier Transform Infrared

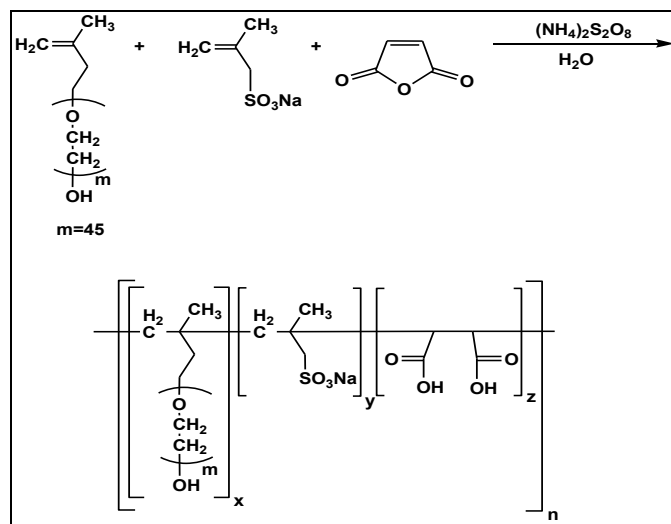
² Ethoxylated Methallyl alcohol

³ Acrylic Acid

با استفاده از محلول ۴۰ نسبت NaOH خنثی و pH آن ها روی ۷ تنظیم شد. تمامی شرایط واکنش به جز دما ثابت نگه داشته شد تا بتوان مقایسه بهتری انجام داد. مشابه روش گفته شده ۵ واکنش دیگر با استفاده از مونومر ۱MAN به جای AA انجام شد. تفاوت این ۵ نمونه نیز صرفاً در دمای واکنش بود. در مجموع ۱۰ فوق روان کننده واکنش شد که تفاوت گروه ۵ تایی اول با گروه ۵ تایی دوم در استفاده از دو مونومر متفاوت AA و MAN در آنها بود. از آزمون FTIR جهت تعیین گروه های عاملی فوق روان کننده در طول موج های بین ۴۰۰۰-۴۰۰ cm⁻¹ استفاده شده است. دستگاه مورد استفاده VECTOR22 بود که از کمپانی بورکر آلمان تهیه شده بود.



شکل ۱- واکنش انجام شده در تولید فوق روان کننده بر پایه AA



شکل ۲- واکنش انجام شده در تولید فوق روان کننده بر پایه Man

آزمون های بتنی:

از سیمان پرتلند نوع دو کارخانه سیمان آبیگ استفاده شد. که در جدول ۱ مشخصات آن را مشاهده می کنید. شن ترکیبی از دو شن نخودی (۴-۱۲ میلیمتر) و شن بادامی (۶-۱۶ میلیمتر) بوده است. از نسبت وزنی شن نخودی به شن بادامی ۲۰ به ۸۰ استفاده شد تا دانه بندی ترکیب دو شن با این نسبت در محدوده استاندارد مقرر

¹ Maleic Anhydride

در ASTM C33 قرار گیرد. وزن مخصوص و جذب آب این شن به ترتیب برابر با ۲,۸۷ و ۱,۹۷ نسبت بود. هم چنین از ماسه با وزن مخصوص، جذب آب و مدول نرمی به ترتیب برابر با ۲,۵۹، ۲,۵۸ نسبت و ۳,۲۷ استفاده شد.

جدول ۱- اکسیدهای تشکیل دهنده سیمان تیپ II آبیک

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	L.O.I
درصد وزنی	20/03	4/53	3/63	60/25	3/42	2/23	-	-	5/03

برای ساخت بتن مصالح سنگی به صورت کاملا اشباع شده با سطح خشک (SSD) استفاده گردید. بنابراین نسبت آب به سیمان ۰,۳۳ در نظر گرفته شد. مقدار فوق روان کننده نیز ۰,۳ نسبت وزن سیمان و نسبت شن و ماسه به سیمان ۰,۴۱ انتخاب شد. آزمون اسلامپ نیز طبق استاندارد ASTM C143 انجام شد. افت اسلامپ برای هر نمونه هر ۱۵ دقیقه یکبار گرفته شد و اینکار تا زمانی ادامه پیدا کرد که اسلامپ به زیر ۱ سانتی متر رسید. در آزمون مقاومت فشاری شرایط ساخت و نگهداری آزمون‌های بتنی مطابق ASTM C192 بوده است. بعد از نگه داری آزمون‌ها تا سن مشخصی یعنی ۱، ۷ و ۲۸ روز آزمایش تاب فشاری اندازه گیری و ثبت شده است.

۳- تحلیل و بررسی

۳-۱ آزمون GPC

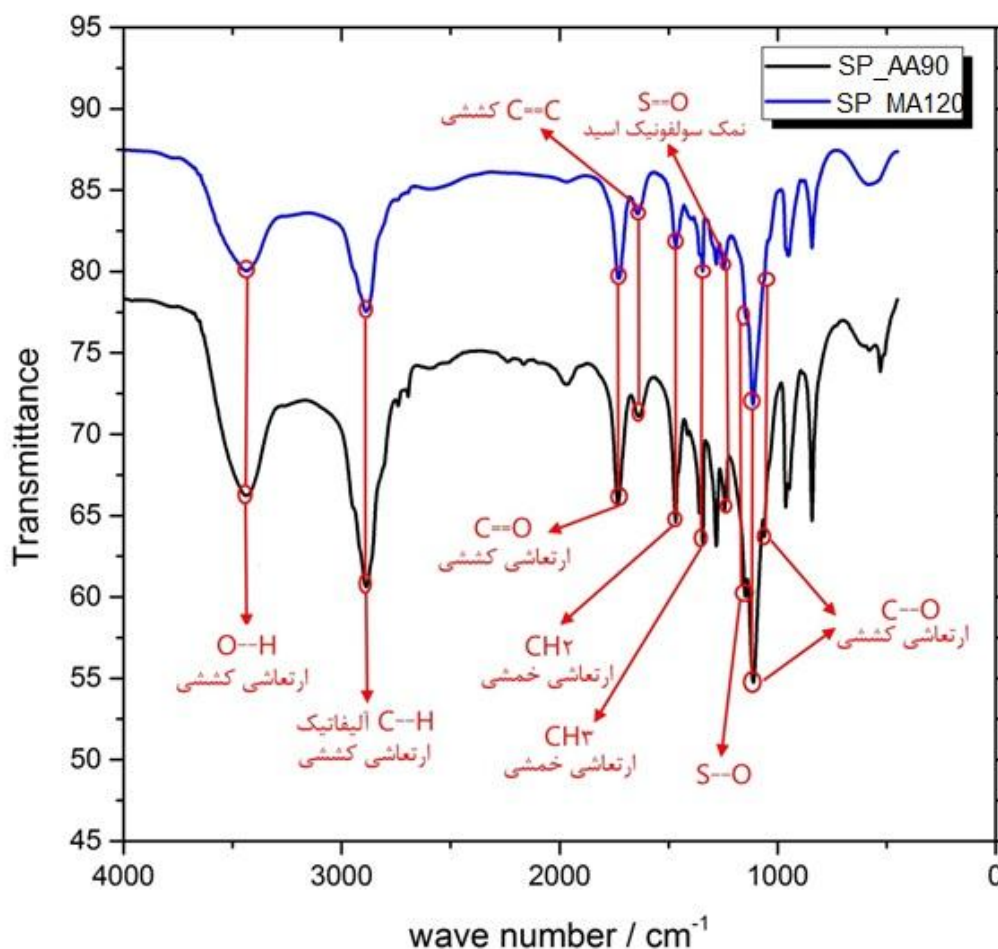
هر یک از کوپلیمرهای SP-AA90 تا SP-AA130 با استفاده از AA کوپلیمریزه شده اند. در جدول 2 دمای پلیمره شدن و جرم مولکولی و توزیع وزن مولکولی (PDI) این ۵ فوق روان کننده مشاهده می شود. دما یکی از موثرترین پارامترها در پلیمره شدن محسوب می شود. با افزایش دما جرم مولکولی فوق روان کننده ها افزایش یافته است، به جز در SP-AA130 که بر خلاف انتظار جرم مولکولی SP-AA130 کاهش یافته است. پس می توان نتیجه گرفت که مکانیزم کوپلیمره شدن در دمای اطراف ۱۳۰ درجه سانتیگراد تغییر کرده است و احتمالا در دمای بالا تمایل مولکول های اکریلیک اسید به واکنش با یکدیگر بیشتر بوده است و کوپلیمر در حال تشکیل در حضور AA تمایل کمتری به واکنش با TPEG داشته است. بنابراین در نمونه SP-AA130 طول زنجیره اصلی افزایش یافته است و چگالی زنجیره های جانبی کاهش یافته است. در بین نمونه های SP-AA90 تا SP-AA120 با افزایش دمای پلیمره شدن MW افزایش داشته است. تا جایی که در SP-AA120 وزن مولکولی به 35000 gr/mol رسیده است. همانطور که در شکل ۱-a پیداست توزیع جرم مولکولی با افزایش دما باریکتر شده است. در جدول 2 نیز دیده می شود که PDI با افزایش دما رو به کاهش است. این بدان معناست که با افزایش دما تعداد کوپلیمرهای با وزن مولکولی کمتر از MW کاهش قابل ملاحظه ای داشته است (با توجه به شکل ۱a و پهنای بیشتر در سمت چپ تمام منحنی ها). پس در SP-AA120 تعداد پلیمر های با وزن مولکولی کمتر از ۲۹۰۰۰ بیشتر بوده است.

جدول ۲- دما وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی برای فوق روان کننده های واکنش شده

Sample	T (°C)	MW (g/mol)	PDI
SP-AA110	110	30600	1.76
SP-AA120	120	35000	1.4
SP-AA130	130	28700	1.84
SP-MA90	90	5400	2.87
SP-MA100	100	8100	2.28
SP-MA110	110	8600	3.69
SP-MA120	120	13900	3.34
SP-MA130	130	19800	2.41

در جدول 2. برای کوپلیمرهای واکنش شده با مالئیک انیدرید با افزایش دمای کوپلیمره شدن MW افزایش یافته است اما در SP-MA120 به یکباره افزایش قابل ملاحظه ای داشته است. این بدان معناست که در دمای بیشتر از ۱۲۰ درجه سانتیگراد تعداد بیشتری TPEG با جرم مولکولی ۲۰۰۰ وارد زنجیره کوپلیمر شده اند. در SP-MA90 و SP-MA100 ساختار به شکل یک کوپلیمر شانه ای نیست و قاعدتا در عملکرد خود در محیط سیمانی نمی توانند دفع فضایی ایجاد کنند و از آنجا که بار روی زنجیره آنها کم است قادر به ایجاد دفع الکترواستاتیک مناسبی هم نخواهند بود.

۲-۳ آزمون FTIR



شکل ۳- نمودار آزمون FTIR برای دو نمونه SP-MA120 و SP-MA90

در شکل ۳. پیک های ظاهر شده در هر دو نمونه مشابه است. زیرا اجزای تشکیل دهنده و گروه های عاملی موجود در آن ها مشابه است. پیک ظاهر شده در 1100 cm^{-1} نشان دهنده پیوند اتری است. پیک ظاهر شده در 1562 cm^{-1} نیز مربوط به جذب ارتعاشی کششی گروه کربوکسیلاتی است. پیک ظاهر شده در 1346 cm^{-1} گروه سولفوناتی را نشان می دهد. به طور کلی آزمون FTIR نمی تواند تفاوت ساختار این دو محلول کوپلیمر را به خوبی نشان دهد. اما پیک ظاهر شده در 1714 cm^{-1} نشان دهنده پیوند دوگانه کربن کربن است. در نتیجه در محلول حاوی هر دو نمونه منومر های واکنش نکرده وجود دارد.

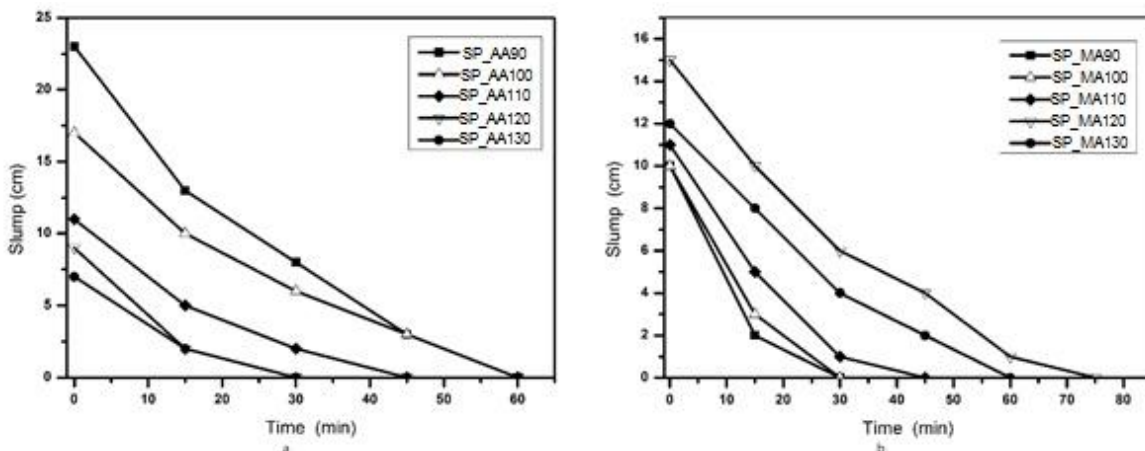
۳-۳ آزمون اسلامپ

ارتباط بین ساختار شیمیایی و عملکرد فوق روان کننده اهمیت بالایی دارد. با اندازه گیری اسلامپ بتن حاوی هر یک از فوق روان کننده های واکنش شده و تغییرات آن با زمان می توان دمای مناسب برای واکنش فوق روان کننده ها و همچنین ارتباط بین ساختار شیمیایی و عملکرد را یافت. اسلامپ اولیه برای بتن تازه بدون فوق روان کننده ۲ سانتی متر اندازه گیری شد.

با توجه به شکل ۴-۴ a فوق روان کننده های SP-AA90 و SP-AA100 اسلامپ اولیه بالاتری را ایجاد کرده اند. اما بتن های حاوی فوق روان کننده های واکنش شده در دماهای 110°C تا 130°C با اکریلیک اسید اسلامپ اولیه پایینی داشتند. علت این مشاهده را میتوان اینگونه توجیه کرد که با افزایش دمای کوپلیمر شدن فوق روان کننده های بر پایه اکریلیک اسید، طول زنجیره اصلی به شدت افزایش و چگالی زنجیره های جانبی کاهش می یابد. هرچه طول زنجیره اصلی بلندتر باشد جذب فوق روان کننده بر روی دانه های سیمان سخت تر می شود. اختلاف اسلامپ اولیه در بتن های شامل SP-AA90، SP-AA100 و SP-AA110 خیلی زیاد است. این نکته اهمیت دمای واکنش فوق روان کننده ها را به خوبی نشان می دهد. از آنجایی که تعداد کومونومرهای اکریلیک اسید تاثیر بیشتری بر طول زنجیره اصلی دارد و این منومر در مقایسه با پلی اتیلن گلیکول وزن مولکولی خیلی کمتری دارد، ممکن است با افزایش اندکی در جرم مولکولی فوق روان کننده طول زنجیره اصلی چند برابر شده باشد. افت اسلامپ با زمان در بتن حاوی SP-AA90 سریع تر از SP-AA100 بوده است. علت این موضوع می تواند اسلامپ اولیه بالاتر در SP-AA90 و چگالی کمتر زنجیره های جانبی در SP-AA100 باشد.

با توجه به شکل ۴-۴ b روانی ایجاد شده در بتن حاوی SP-MA130 کمتر از روانی ایجاد شده در بتن SP-MA120 است. در حالی که طبق نتایج گرفته شده تقریباً نیمی از زنجیره های موجود در نمونه واکنش شده در دمای C ۱۲۰° دارای شکل شانه ای مناسبی نیستند. اما زنجیره های موجود در نمونه واکنش شده در دمای ۱۳۰°C همگی شکلی شانه ای دارند. پس زنجیره های موجود در قله دوم نمودار جرم مولکولی SP-MA120 ساختار بسیار مناسبی برای ایجاد روانی بالا در بتن دارند، تا حدی که در غلظت کمتر توانسته اند عملکرد بهتری را نسبت به SP-MA130 نشان دهند. دو نمونه SP-MA90 و SP-MA100 اسلامپ های اولیه برابر و کمی داشته اند. این عملکرد یکسان با توجه به ساختار زنجیره آن ها کاملاً توجیه پذیر است. هیچ یک از این دو فوق روان کننده ساختار شانه ای ندارند و منومر پلی اتیلن گلیکول خیلی کم وارد ساختار زنجیرشان شده است. این دو فوق روان کننده سیستم عملکردشان در بتن، به صورت دفع الکترواستاتیک دانه های سیمان است. روانی در بتن حاوی SP-MA130 و SP-MA120 با آهنگ کندتری نسبت به نمونه های دیگر افت می کند. زیرا ساختار این دو فوق روان کننده شانه ای و ساختار دو فوق روان کننده دیگر تقریباً خطی بوده است.

از مقایسه دو شکل ۴-۴ a و ۴-۴ b می توان یافت که به طور کلی فوق روان کننده های واکنش شده با اکریلیک اسید در مقایسه با روان کننده های بر پایه مالئیک انیدرید، روانی بیشتری را در بتن تازه ایجاد کرده اند. شاید کوپلیمر موجود در قله دوم نمودار جرم مولکولی SP-MA120 می توانست عملکرد بهتری را نسبت به SP-AA130 نشان دهد. اما غلظت آن در نمونه تقریباً نصف است. بتن های حاوی SP-AA90 و SP-AA100 افت اسلامپ بسیار سریعتری را نسبت به بتن های حاوی SP-MA120 و SP-MA130 داشته اند. زیرا اولاً طول زنجیره اصلی در فوق روان کننده های بر پایه اکریلیک اسید بلندتر است. ثانیاً در فوق روان کننده های بر پایه مالئیک انیدرید به ازای هر منومر مالئیک انیدرید دو گروه COO- در زنجیره اصلی پدید می آید. اما در فوق روان کننده های بر پایه اکریلیک اسید به ازای هر منومر اکریلیک اسید یک گروه COO- در زنجیره اصلی پدیدار می شود. بنا بر این در فوق روان کننده های بر پایه مالئیک انیدرید چگالی بار روی زنجیره اصلی بیشتر است و جذب فوق روان کننده روی سیمان بهتر رخ می دهد.

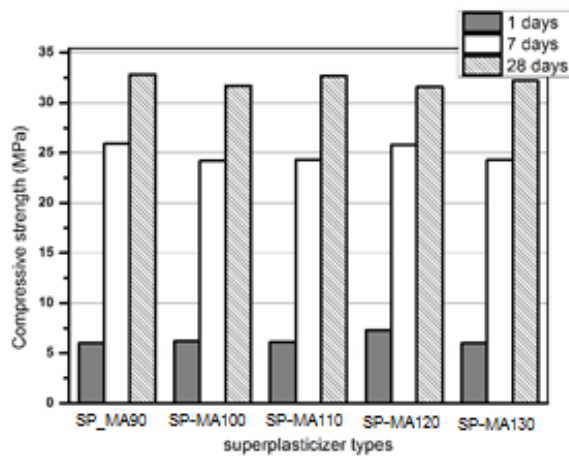
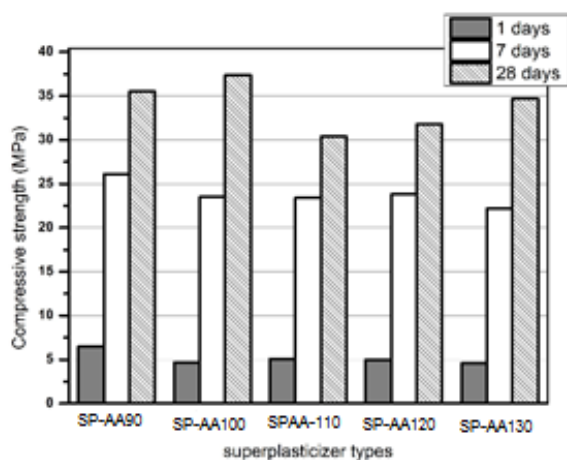


شکل ۴ - (a) افت اسلامپ بتن تازه حاوی فوق روان کننده های بر پایه اکریلیک اسید
(b) افت اسلامپ بتن تازه حاوی فوق روان کننده های بر پایه مالئیک انیدرید

۳-۴ آزمون مقاومت فشاری

آزمون مقاومت فشاری برای همه بتن ها در نسبت آب به سیمان و میزان فوق روان کننده برابر گرفته شد. از این رو مقاومت های فشاری بتن ها تا حدودی شبیه به هم شده است. زیرا نسبت آب به سیمان برابر بوده است. اما با توجه به شکل ۵-a از مقایسه مقاومت فشاری ۷ روزه و ۲۸ روزه با یکدیگر می توان سرعت افزایش مقاومت بتن را تخمین زد. همان طور که در شکل دیده می شود، سرعت افزایش مقاومت در بتن حاوی SP-AA100 از همه بیشتر است. بنابراین با توجه به مقاومت فشاری ۲۸ روزه ی آن پیش بینی می شود که مقاومت نهایی این بتن از ۴ بتن دیگر بیشتر شود. اختلاف مقاومت ۱ روزه و ۷ روزه نیز در تمامی نمونه ها تقریباً یکسان است. در شکل ۵-b نیز اختلاف مقاومت ۷ روزه و ۲۸ روزه در بتن حاوی فوق روان کننده ی SP-MA120 از همه کمتر است. پس احتمالاً مقاومت نهایی این بتن از ۴ بتن دیگر اندکی کمتر خواهد بود. همچنین به این نکته باید توجه کرد که با در نظر گرفتن هر سه مقاومت فشاری، سرعت افزایش مقاومت در بتن حاوی SP-MA90 سریع تر است.

به طور کلی مقاومت فشاری هفت روزه ی بتن های حاوی فوق روان کننده های بر پایه مالئیک انیدرید بیشتر از بتن های حاوی فوق روان کننده های بر پایه اکریلیک اسید است. نمونه های حاوی SP-AA90 و SP-MA120 مقاومت ۷ روزه بالایی دارند. اما به سه دلیل استفاده از SP-AA90 در کارخانه های بتن پیش ساخته، پیشنهاد می شود، روانی اولیه بالا، افت اسلامپ سریع و مقاومت فشاری ۷ روزه بالا. علت بالاتر بودن مقاومت در بتن های حاوی SP-AA90 و SP-MA100 نسبت به بتن های حاوی SP-MA120 و SP-MA130 را می توان اینگونه توجیه کرد که فوق روان کننده بر پایه اکریلیک اسید هوزایی کمتری را نسبت به دو فوق روان کننده بر پایه مالئیک انیدرید در بتن ایجاد کرده اند. علت این موضوع را می توان به ساختار مربوط کرد. زیرا فوق روان کننده های بر پایه مالئیک انیدرید دارای ساختار با تراکم بیشتر زنجیره های جانبی هستند. به طور کلی با افزایش چگالی اتصالات عرضی و همچنین طول زنجیره اصلی پلیمر خاصیت صابونی آن افزایش می یابد. بنابراین هوزایی نیز با افزایش این دو پارامتر زیادتر می شود. علت هوزایی بیشتر فوق روان کننده های پلی کربوکسیلاتی نسبت به فوق روان کننده های پلی کاندنسیتی نیز همین است. زیرا ساختار شانه ای سبب هوزایی بیشتر می شود.



شکل ۵ - (a) مقاومت فشاری روز ۷، روز ۲۸ و روز ۲۸ بتن های حاوی فوق روان کننده های بر پایه اکریلیک اسید
(b) مقاومت فشاری روز ۷، روز ۲۸ و روز ۲۸ بتن های حاوی فوق روان کننده های بر پایه مالئیک انیدرید

۴- نتیجه گیری

با افزایش دمای واکنش جرم مولکولی فوق روان کننده ها افزایش یافت و فوق روان کننده های بر پایه مالئیک انیدرید دارای ساختار با تراکم بیشتر زنجیره های جانبی بودند. روانی ایجاد شده در بتن حاوی نمونه تولید شده با اکریلیک اسید در دمای ۹۰°C، خیلی بالاتر از سایر نمونه ها بود، اما سرعت افت اسلامپ بتن حاوی آن سریع بود. به طور کلی مقاومت فشاری هفت روزه ی بتن های حاوی فوق روان کننده های بر پایه مالئیک انیدرید بیشتر از بتن های حاوی فوق روان کننده های بر پایه اکریلیک اسید بود.

۵- قدردانی

ناشران مقاله از شرکت بسپار بتن ایرانیان هوشمند (STRUMIX) به خاطر حمایت های مالی، فنی و آزمایشگاهی جهت انجام این پروژه، کمال تشکر خود را اعلام می دارند.

۶- مراجع

- [1] Memon, A. H., Radin, S. S., Zain, M. F. M., & Trottier, J. F. (2002). Effects of mineral and chemical admixtures on high-strength concrete in seawater. *Cement and Concrete Research*, 32(3), 373-377.
- [2] Łaźniewska-Piekarczyk, B. (2013). The influence of chemical admixtures on cement hydration and mixture properties of very high performance self-compacting concrete. *Construction and building materials*, 49, 643-662.
- [3] Assaad, J, Kamal, H. (2004). Evaluation of static stability of self-consolidating concrete. *ACI Materials Journal* 101.3 .
- [4] Neville, A. M. (2006). *Concrete: Neville's insights and issues*. Thomas Telford.
- [5] Felekoğlu, B., Türkel, S., & Baradan, B. (2007). Effect of water/cement ratio on the fresh and hardened properties of self-compacting concrete. *Building and Environment*, 42(4), 1795-1802.
- [6] Mardani-Aghabaglou, A., Tuyan, M., Yilmaz, G., Ariöz, Ö., & Ramyar, K. (2013). Effect of different types of superplasticizer on fresh, rheological and strength properties of self-consolidating concrete. *Construction and Building Materials*, 47, 1020-1025.
- [7] Barbhuiya, S. (2011). Effects of fly ash and dolomite powder on the properties of self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 25(8), 3301-3305.
- [8] Hwang, S. D., Khayat, K. H., & Bonneau, O. (2006). Performance-based specifications of self-consolidating concrete used in structural applications. *ACI materials journal*, 103(2), 121.
- [9] Paultre, P., Khayat, K. H., Cusson, D., & Tremblay, S. (2005). Structural performance of self-consolidating concrete used in confined concrete columns. *ACI structural journal*, 102(4), 560-568.

- [10] Björnström, J., & Chandra, S. (2003). Effect of superplasticizers on the rheological properties of cements. *Materials and Structures*, 36(10), 685-692.
- [11] Boukendakdji, O., Kadri, E. H., & Kenai, S. (2012). Effects of granulated blast furnace slag and superplasticizer type on the fresh properties and compressive strength of self-compacting concrete. *Cement and concrete composites*, 34(4), 583-590.
- [12] Lei, L., & Plank, J. (2012). Synthesis, working mechanism and effectiveness of a novel cycloaliphatic superplasticizer for concrete. *Cement and Concrete Research*, 42(1), 118-123.
- [13] Guérandel, C., Vernex-Loiset, L., Krier, G., De Lanève, M., Guillot, X., Pierre, C., & Muller, J. F. (2011). A new method to analyze copolymer based superplasticizer traces in cement leachates. *Talanta*, 84(1), 133-140.
- [14] Houst, Y. F., Bowen, P., Perche, F., Kauppi, A., Borget, P., Galmiche, L., ... & Banfill, P. F. (2008). Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project). *Cement and Concrete Research*, 38(10), 1197-1209.
- [15] Yamada, K., Takahashi, T., Hanehara, S., & Matsuhisa, M. (2000). Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer. *Cement and concrete research*, 30(2), 197-207.
- [16] Winnefeld, F., Becker, S., Pakusch, J., & Götz, T. (2007). Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems. *Cement and Concrete Composites*, 29(4), 251-262.
- [17] Felekoğlu, B., & Sarikahya, H. (2008). Effect of chemical structure of polycarboxylate-based superplasticizers on workability retention of self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 22(9), 1972-1980.
- [18] Bian, R. B., & Shen, J. (2006). Review of polycarboxylate superplasticizer: synthetic methods and research. *FINE CHEMICALS-DALIAN-*, 23(2), 179.
- [29] Janowska-Renkas, E. (2013). The effect of superplasticizers' chemical structure on their efficiency in cement pastes. *Construction and Building Materials*, 38, 1204-1210.