

سنتر فوق روان کننده های بر پایه پلی کربوکسیلات اتر و بررسی پارامترهای ساختاری مهم در عملکرد آن ها

علیرضا تاج بخشیان^{1,2}، هادی چیتگر^{1,3}

۱- شرکت بسپار بتن ایرانیان هوشمند (STRUMIX)، تهران، ایران

۲- دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی شیمی، تهران، ایران

۳- دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده عمران، تهران، ایران

alitajbakhshian@ut.ac.ir

چکیده

بررسی سنتر فوق روان کننده های پلی کربوکسیلاتی، عوامل موثر بر ساختار آنها هنگام سنتر و تاثیر پارامترهای ساختاری بر عملکرد فوق روان کننده، موضوع بحث این مقاله می باشد. در این پژوهش سنتر فوق روان کننده های پلی کربوکسیلاتی با استفاده از اکریلیک اسید یا مالئیک انیدرید با پلی اتیلن گلیکول در دماهای مختلف بررسی شده است تا تاثیر دمای سنتر بر ساختار و عملکرد این دو نوع فوق روان کننده به خوبی دیده شود. هر یک از منومر های^۱ AA و^۲ Man به طور جداگانه با منومر APEG^۳ پلیمریزه شد. سپس با استفاده از تست 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. در ادامه، عملکرد هر یک از فوق روان کننده ها در بتن با استفاده از تست های اسلامپ و مقاومت فشاری بررسی شد. تا بتوان ارتباط بین دمای سنتر، ساختار و عملکرد فوق روان کننده را به خوبی مشاهده کرد. مشاهده شد که دمای سنتر 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. نکته قابل توجه این بود که در هیچ مقاله ای تاثیر دما به طور مقایسه ای برای این دو نوع فوق روان کننده در شرایط یکسان گزارش نشده است و بر اهمیت دمای سنتر نیز تاکید نشده است.

این کار اهمیت زیادی در طراحی روش سنتر برای دستیابی به فوق روان کننده ای با خواص بهینه مورد نظر دارد. چرا که با تغییر منومرهای سنتر شونده و دمای سنتر می توان ساختار و به دنبال آن عملکرد (اسلامپ و افت اسلامپ) را پیش بینی کرد. بر کسی پوشیده نیست که مهمترین پارامتر در سنتر اولیگومرها و پلیمرها دو فاکتور نوع منومر واکنش دهنده و دمای سنتر است که در این مقاله سعی شده است تا به این دو پرداخته شود.

فوق روان کننده، پلی کربوکسیلات، کارایی، پلیمریزاسیون رادیکالی

۱. مقدمه

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

Acrylic Acid

Maleic Anhydride

Gel permeation Chromatography

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 [۲۹]. بتن خود تراکم، نوع جدیدی از بتن با کارایی و روانی بالا می باشد که در برابر جدایش مقاوم است و می تواند بدون تراکم مکانیکی در محل پخش شود [۳۰]. فوق روان کننده ها یکی از افزودنی های شیمیایی در بتن ها و بخصوص در بتن های خود تراکم محسوب می شوند [۳۱] که افزودن آنها سبب کاهش آب اختلاط، روانی بیشتر، کارپذیری و استحکام نهایی بالاتر بتن خود تراکمی می شود. این خود سبب اجرای سریعتر، کاهش نیروی انسانی لازم، کاهش سروصدا درغیاب لرزش، دوام و آزادی عمل بیشتر در طراحی می شود [۳۲]. 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 می شوند [۳۳].

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 PMS و PNS هستند که موضوع تحقیقات بسیاری در گذشته بوده اند. با این حال، مشکل اصلی این دسته از فوق روان کننده ها کاهش پایین درصد آب به سیمان و افت اسلامپ سریع در آن هاست که علاقه مندی محققین را به سنتز این گروه در دهه قبل کمتر کرده است [۳۴]. اگرچه Lei و همکاران دسته جدیدی از فوق روان کننده های سیکلوآلیفاتیک بر پایه روش پلی کاندنسیونی 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 ناخالصی کمتر است [۳۵].

فوق روان کننده های پلی کربوکسیلاتی دسته جدیدتری هستند که کاهش درصد آب به سیمان در آن ها بیشتر است [۳۶]. اهمیت این دسته به واسطه امکان بوجود آوردن ساختارهای شیمیایی است که بر اساس دفع فضایی^۱ و الکترو 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 [۳۷]. 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 [۳۸]. 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 ستینگ هردو افزایش می یابند. همچنین گروه های سولفونیک سبب افزایش روانی در بتن می شوند [۳۹]. Frank Winnefeld و همکاران دریافتند که کاهش چگالی زنجیر 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 [۴۰]. Felekoglu و همکاران دو فوق روان کننده پلی کربوکسیلاتی را که در اولی باند 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 [۴۱].

ریزساختار فوق روان کننده های تولیدی را می توان با تغییر اجزاء به کار رفته در سنتز و نیز شرایط عملیاتی دستکاری کرد. در مورد نحوه پلیمریزاسیون فوق روان کننده های پلی کربوکسیلاتی و چگونگی تاثیر عوامل مختلف بر ساختار و در نتیجه عملکرد آن مطالعات بسیار کمی موجود است. در پلیمریزاسیون فوق روان کننده های پلی کربوکسیلاتی می توان AA یا MA را با PEG کوپلیمر کرد [۴۲]. 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 هیدراتاسیون 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

Workability

Setting Time

Poly Naphthalene Sulfonate

Poly Melamine Sulfonate

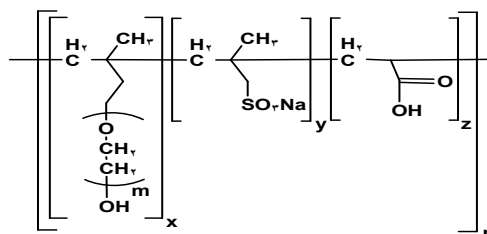
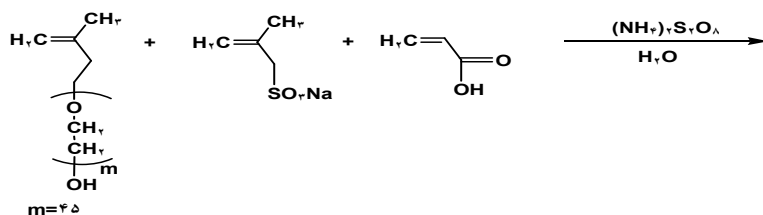
Steric hindrance

افزایش یافت. او در این مقاله پلیمریزاسیون دو نوع روان کننده را بررسی نکرد زیرا آن ها در شرایط پلیمریزاسیون 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 می بایستی از روش سنتز 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 سنتز شده، ساختار شیمیایی آنها به کمک آزمون های مختلف شناسایی گردید. مطالعات بر اساس FTIR^۹ 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 استحکام نهایی بتن برای فوق روان کننده های سنتز شده به طور مقایسه ای بررسی شود و خواص ساختاری با خواص کاربردی مرتبط شوند.

۲. مواد و روش ها

برای پلیمریزاسیون از یک راکتور شیشه ای سه دهانه و یک همزن حرارتی استفاده شد. مونومرهای XPEG^۱ و AA^{۱۱} به صورت محلول آبی ۵۰ درصد جرمی وارد راکتور شدند. نسبت منومرهای فوق به ترتیب به میزان مولی ۱:۱ می باشد. مدت زمان واکنش ۵۰ دقیقه در نظر گرفته شد. پلیمریزاسیون 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 با استفاده از محلول ۴۰ درصد 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 سنتز دیگر با استفاده از مونومر ۲Man به جای AA انجام شد. تفاوت این ۵ نمونه نیز صرفاً در دمای واکنش بود. در مجموع ۱۰ فوق روان کننده سنتز شد که تفاوت گروه ۵ تایی اول با گروه ۵ تایی دوم در استفاده از دو منومر متفاوت AA و Man در آنها بود.



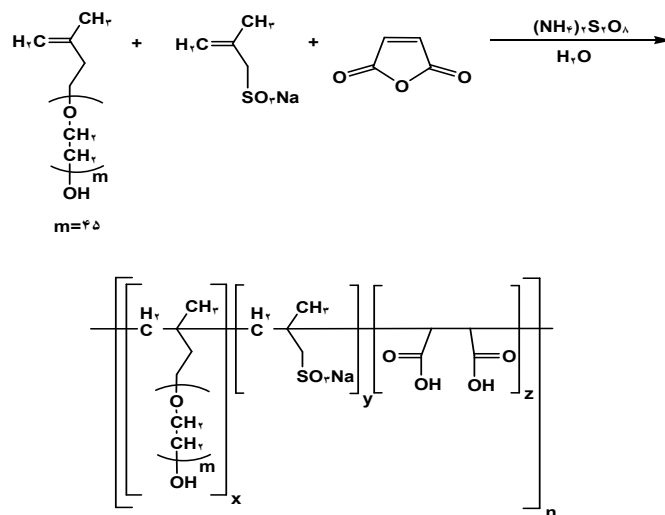
شکل ۱- واکنش انجام شده در تولید فوق روان کننده بر پایه AA

^۹Fourier Transform Infrared

^۱Ethoxylated Methallyl alcohol

^{۱۱}Acrylic Acid

Maleic Anhydride



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

از آزمون FTIR جهت تعیین گروه های عاملی فوق روان کننده در طول موج های بین $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ استفاده شده است. دستگاه مورد استفاده VECTOR۲۲ بود که از کمپانی بورکر آلمان تهیه شده بود.

آزمون های بتنی:

از سیمان تیپ دو شرکت آبیگ استفاده شد. که در جدول ۱ مشخصات آن را مشاهده می کنید.

شن ترکیبی از دو شن نخودی (۱۲-۴ میلیمتر) و شن بادامی (۱۶-۶ 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 در ASTM C۳۳ قرار گیرد. وزن مخصوص و جذب آب این شن به ترتیب برابر با ۷۸/۲ و ۹۷/۱ درصد بود. هم چنین از ماسه با وزن مخصوص، جذب آب و مدول نرمی به ترتیب برابر با ۵۹/۲، ۵۸/۲ درصد و ۲۷/۳ استفاده شد.

جدول ۱- اکسیدهای تشکیل دهنده سیمان تیپ II آبیگ

	Si O _۲	Al _۲ O _۳	Fe _۲ O _۳	CaO	Mg O	SO _۳	Na _۲ O	K _۲ O	L.O. I
درصد	20/03	4/53	3/63	60/25	3/42	2/23	—	—	5/03
وزنی									

برای ساخت بتن مصالح سنگی به صورت کاملاً 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 درصد وزن سیمان و نسبت شن و ماسه به سیمان ۰,۲۱۳ انتخاب شد. آزمون اسلامپ نیز طبق استاندارد ASTM C۱۴۳ 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 استحکام فشاری شرایط ساخت و نگهداری آزمونهای بتنی مطابق ASTM C۱۹۲ همچنین زمان مخلوط کردن و ویریه کردن دقیقاً طبق استاندارد بوده است. بعد از نگه داری آزمونها تا سن مشخصی یعنی ۲، ۷ و ۲۸ روز آزمایش تاب فشاری اندازه گیری و ثبت شده است.

۳. تحلیل و بررسی

۳-۱. آزمون GPC

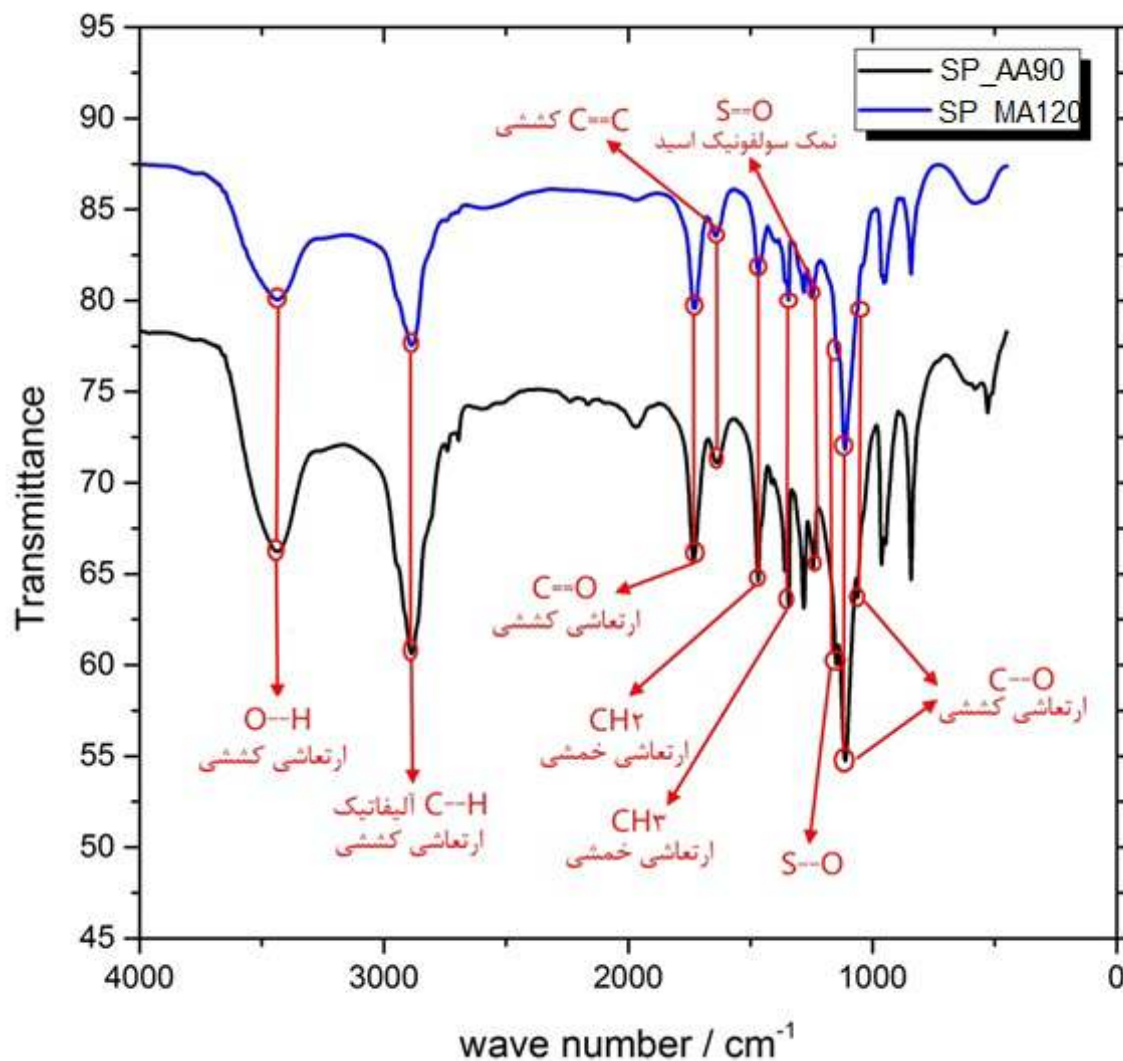
هر یک از کوپلیمرهای SP-AA^{۹۰} تا SP-AA^{۱۳۰} با استفاده از AA کوپلیمریزه شده اند. در جدول ۲ دمای پلیمریزاسیون و جرم مولکولی و توزیع وزن مولکولی (PDI) این ۵ فوق روان کننده مشاهده می شود. دما یکی از موثرترین پارامترها در پلیمریزاسیون محسوب می شود. با افزایش دما جرم مولکولی فوق روان کننده ها افزایش یافته است، به جز در SP-AA^{۱۳۰} که بر خلاف انتظار جرم مولکولی SP-AA^{۱۳۰} کاهش یافته است. پس می توان نتیجه گرفت که مکانیزم کوپلیمریزاسیون در دمای اطراف ۱۳۰ درجه سانتیگراد تغییر کرده است و احتمالاً 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-AA^{۱۳۰} طول زنجیر اصلی افزایش یافته است و چگالی زنجیر های جانبی کاهش یافته است. در بین نمونه های SP-AA^{۹۰} تا SP-AA^{۱۲۰} با افزایش دمای پلیمریزاسیون MW افزایش داشته است. تا جایی که در SP-AA^{۱۲۰} وزن مولکولی به 35000 gr/mol رسیده است. همانطور که در شکل ۱-a-۱ پیداست توزیع جرم مولکولی با افزایش دما باریکتر شده است. در جدول ۲ نیز می بینیم 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-AA^{۱۲۰} 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 سنتز شده

Sample	T (°C)	MW (g/mol)	PDI
SP-AA ^{۹۰}	90	28900	2.14
SP-AA ^{۱۰۰}	100	29100	2.14
SP-AA ^{۱۱۰}	110	30600	1.76
SP-AA ^{۱۲۰}	120	35000	1.4
SP-AA ^{۱۳۰}	130	28700	1.84
SP-MA ^{۹۰}	90	5400	2.87
SP-MA ^{۱۰۰}	100	8100	2.28
SP-MA ^{۱۱۰}	110	8600	3.69
SP-MA ^{۱۲۰}	120	13900	3.34
SP-MA ^{۱۳۰}	130	19800	2.41

در جدول ۲. برای کوپلیمرهای سنتز شده با مالئیک انیدرید با افزایش دمای کوپلیمریزاسیون MW افزایش یافته است اما MW در SP-MA^{۱۲۰} 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-MA^{۹۰} و SP-MA^{۱۰۰} ساختار به شکل یک کوپلیمر شانه ای نیست و قاعدتاً در عملکرد خود در محیط سیمانی نمی توانند دفع فضایی ایجاد کنند و از آنجا که بار روی زنجیر آنها کم است قادر به ایجاد دفع الکترواستاتیک مناسبی هم نخواهند بود.

۳-۲. آزمون FTIR



شکل ۳- نمودار آزمون FTIR برای دو نمونه SP-AA90 و SP-MA120

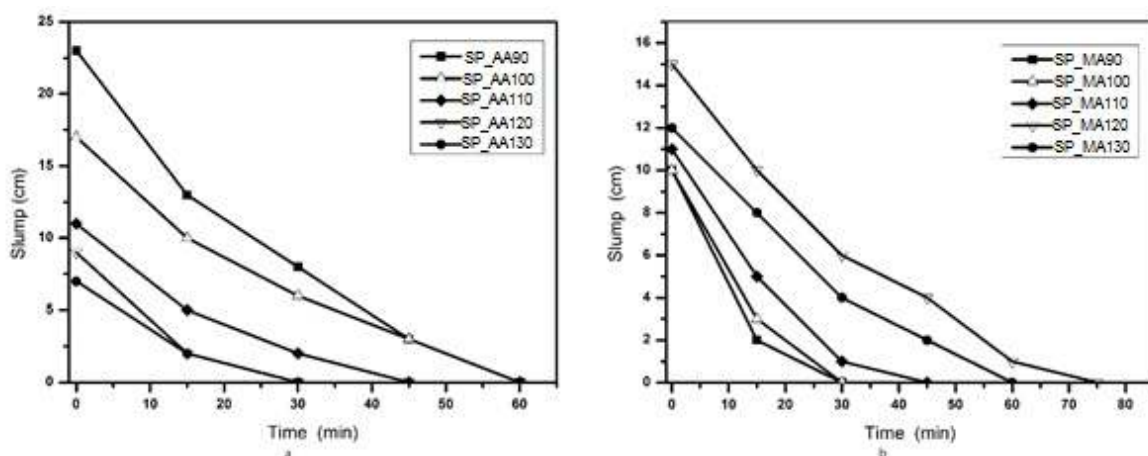
در شکل ۳. پیک های ظاهر شده در هر دو نمونه مشابه است. زیرا اجزای تشکیل دهنده و گروه های عاملی موجود در آن ها مشابه است. پیک ظاهر شده در 1100 cm^{-1} نشان دهنده پیوند اتری است. پیک ظاهر شده در 1562 cm^{-1} نیز مربوط به جذب ارتعاشی کششی گروه کربوکسیلاتی است. پیک ظاهر شده در 1346 cm^{-1} گروه سلفوناتی را 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.

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 سنتز شده و تغییرات آن با زمان می توان دمای مناسب برای سنتز 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-ا فوق روان کننده های SP-AA^{۹۰} و SP-AA^{۱۰۰} اسلامپ اولیه بالاتری را ایجاد کرده اند. اما بتن های حاوی فوق روان کننده های سنتز شده در دماهای ۱۱۰°C تا ۱۳۰°C با اکریلیک اسید اسلامپ اولیه پایینی داشتند. علت این مشاهده را میتوان اینگونه توجیه کرد که با افزایش دمای کوپلیمریزاسیون فوق روان کننده های بر پایه اکریلیک اسید، طول زنجیر اصلی به شدت افزایش و چگالی زنجیر های جانبی کاهش می یابد. هرچه طول زنجیر اصلی بلندتر باشد جذب فوق روان کننده بر روی دانه های سیمان سخت تر می شود. اختلاف اسلامپ اولیه در بتن های شامل SP-AA^{۹۰}، SP-AA^{۱۰۰} و SP-AA^{۱۱۰} خیلی زیاد است. این نکته اهمیت دمای سنتز فوق روان کننده ها را به خوبی نشان می دهد. از آنجایی که تعداد کونومرهای اکریلیک اسید تاثیر بیشتری بر طول زنجیر 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 زنجیر اصلی چند برابر شده باشد. افت اسلامپ با زمان در بتن حاوی SP-AA^{۹۰} سریع تر از SP-AA^{۱۰۰} بوده است. علت این موضوع می تواند اسلامپ اولیه بالاتر در SP-AA^{۹۰} و چگالی کمتر زنجیر های جانبی در SP-AA^{۱۰۰} باشد.

با توجه به شکل ۴-ب روانی ایجاد شده در بتن حاوی SP-MA^{۱۳۰} کمتر از روانی ایجاد شده در بتن SP-MA^{۱۲۰} است. در حالی که طبق نتایج گرفته شده تقریباً نیمی از زنجیر های موجود در نمونه سنتز شده در دمای ۱۲۰°C دارای شکل شانه ای مناسبی نیستند. اما زنجیر های موجود در نمونه سنتز شده در دمای ۱۳۰°C همگی شکلی شانه ای دارند. پس زنجیر های موجود در قله دوم نمودار جرم مولکولی SP-MA^{۱۲۰} ساختار بسیار مناسبی برای ایجاد روانی بالا در بتن دارند، تا حدی که در غلظت کمتر توانسته اند عملکرد بهتری را نسبت به SP-MA^{۱۳۰} نشان دهند. دو نمونه SP-MA^{۹۰} و SP-MA^{۱۰۰} اسلامپ های اولیه برابر و کمی داشته اند. این عملکرد یکسان با توجه به ساختار زنجیر 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-MA^{۱۳۰} و SP-MA^{۱۲۰} 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-ا و ۴-ب می توان یافت که به طور کلی فوق روان کننده های سنتز 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-MA^{۱۲۰} می تواند عملکرد بهتری را نسبت به SP-AA^{۱۳۰} نشان دهد. اما غلظت آن در نمونه تقریباً نصف است. بتن های حاوی SP-AA^{۹۰} و SP-AA^{۱۰۰} افت اسلامپ بسیار سریعتری را نسبت به بتن های حاوی SP-MA^{۱۲۰} و SP-MA^{۱۳۰} داشته اند. زیرا اولاً طول زنجیر 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 زنجیر اصلی پدید می آید. اما در فوق روان کننده های بر پایه اکریلیک اسید به ازای هر منومر اکریلیک اسید یک گروه -COO در زنجیر اصلی پدیدار می شود. بنا بر این در فوق روان کننده های بر پایه مالئیک انیدرید چگالی بار روی زنجیر اصلی بیشتر است و جذب فوق روان کننده روی سیمان بهتر رخ می دهد.



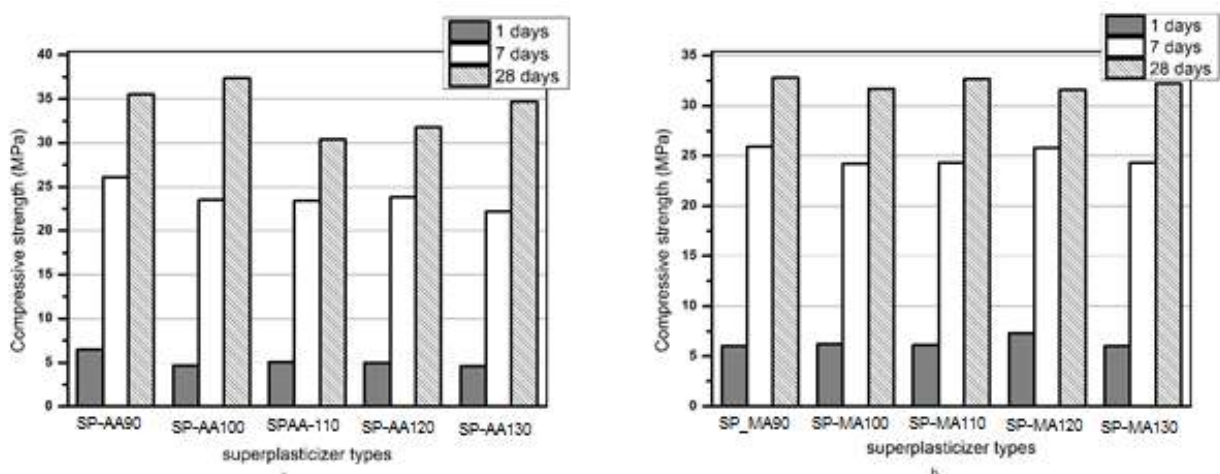
شکل ۴-ا) افت اسلامپ بتن تازه حاوی فوق روان کننده های بر پایه اکریلیک اسید

ب) 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 درصد 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 درصد آب به سیمان برابر بوده است. اما با توجه به شکل ۵-ا از مقایسه مقاومت فشاری ۷ روزه و ۲۸ روزه با یکدیگر می توان سرعت افزایش استحکام بتن را تخمین زد. همان طور که در شکل دیده می شود، سرعت افزایش استحکام در بتن حاوی SP-AA^{۱۰۰} از همه بیشتر است. بنابراین با توجه به مقاومت فشاری ۲۸ روزه ی آن پیش بینی می شود که استحکام 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-ب نیز اختلاف مقاومت ۷ روزه و ۲۸ روزه در بتن حاوی فوق روان کننده ی SP-MA^{۱۲۰} از همه کمتر است. پس احتمالاً استحکام 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 استحکام در بتن حاوی SP-MA^{۹۰} 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-MA^{۱۲۰} و SP-AA^{۹۰} مقاومت ۷ روزه بالایی دارند. اما به سه دلیل استفاده از SP-AA^{۹۰} 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-AA^{۹۰} و SP-AA^{۱۰۰} نسبت به بتن های حاوی SP-MA^{۱۲۰} و SP-MA^{۱۳۰} را می توان اینگونه توجیه کرد فوق روان کننده بر پایه اکریلیک اسید هوازایی 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 زنجیر های جانبی هستند. به طور کلی با افزایش چگالی اتصالات عرضی و همچنین طول زنجیر اصلی پلیمر خاصیت صابونی آن افزایش می یابد. بنابراین هوازایی نیز با افزایش این دو پارامتر زیادتر می شود. علت هوازایی بیشتر فوق روان کننده های پلی کربوکسیلاتی نسبت به فوق روان کننده های پلی کاندنسیتی نیز همین است. زیرا ساختار شانه ای سبب هوازایی بیشتر می شود.



شکل ۵- (a) مقاومت فشاری ۱ روزه، ۷ روزه و ۲۸ روزه بتن های حاوی فوق روان کننده های بر پایه اکریلیک اسید
(b) مقاومت فشاری ۱ روزه، ۷ روزه و ۲۸ روزه ی بتن های حاوی فوق روان کننده های بر پایه مالئیک انیدرید

۴. نتیجه گیری

با افزایش دما جرم مولکولی فوق روان کننده ها افزایش یافت و فوق روان کننده های بر پایه مالتیک انیدرید دارای ساختار با تراکم بیشتر زنجیر های جانبی بودند. روانی ایجاد شده در بتن حاوی نمونه تولید شده با اکریلیک اسید در دمای 90°C ، خیلی بالا تر از باقی 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 مالتیک 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

- [۱] Memon, A. H., Radin, S. S., Zain, M. F. M., & Trottier, J. F. (۲۰۰۲). Effects of mineral and chemical admixtures on high-strength concrete in seawater. *Cement and Concrete Research*, ۳۲(3), 373-377.
- [۲] Łaźniewska-Piekarczyk, B. (۲۰۱۳). The influence of chemical admixtures on cement hydration and mixture properties of very high performance self-compacting concrete. *Construction and building materials*, ۴۹, 643-662.
- [۳] Assaad, J, Kamal, H. (۲۰۰۴). Evaluation of static stability of self-consolidating concrete. *ACI Materials Journal* ۱۰۱, ۳.
- [۴] Neville, A. M. (۲۰۰۶). *Concrete: Neville's insights and issues*. Thomas Telford.
- [۵] Felekoğlu, B., Türkel, S., & Baradan, B. (۲۰۰۷). Effect of water/cement ratio on the fresh and hardened properties of self-compacting concrete. *Building and Environment*, ۴۲(۴), ۱۷۹۵-1802.
- [۶] Mardani-Aghabaglou, A., Tuyan, M., Yılmaz, G., Arıöz, Ö., & Ramyar, K. (۲۰۱۳). Effect of different types of superplasticizer on fresh, rheological and strength properties of self-consolidating concrete. *Construction and Building Materials*, ۴۷, ۱۰۲۰-1025.
- [۷] Barbhuiya, S. (۲۰۱۱). Effects of fly ash and dolomite powder on the properties of self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, ۲۵(8), 3301-3305.
- [۸] Hwang, S. D., Khayat, K. H., & Bonneau, O. (۲۰۰۶). Performance-based specifications of self-consolidating concrete used in structural applications. *ACI materials journal*, ۱۰۳(2), 121.
- [۹] Paultre, P., Khayat, K. H., Cusson, D., & Tremblay, S. (۲۰۰۵). Structural performance of self-consolidating concrete used in confined concrete columns. *ACI structural journal*, ۱۰۲(4), 560-568.
- [10] Björnström, J., & Chandra, S. (۲۰۰۳). Effect of superplasticizers on the rheological properties of cements. *Materials and Structures*, ۳۶(۱۰), ۶۸۵-692.
- [۱۱] Boukendakdji, O., Kadri, E. H., & Kenai, S. (۲۰۱۲). Effects of granulated blast furnace slag and superplasticizer type on the fresh properties and compressive strength of self-compacting concrete. *Cement and concrete composites*, ۳۴(۴), ۵۸۳-590.
- [۱۲] Lei, L., & Plank, J. (۲۰۱۲). Synthesis, working mechanism and effectiveness of a novel cycloaliphatic superplasticizer for concrete. *Cement and Concrete Research*, ۴۲(۱), ۱۱۸-۱۲۳.
- [۱۳] Guérandel, C., Vernex-Loiset, L., Krier, G., De Lanève, M., Guillot, X., Pierre, C., & Muller, J. F. (۲۰۱۱). A new method to analyze copolymer based superplasticizer traces in cement leachates. *Talanta*, ۸۴(1), 133-140.
- [۱۴] Houst, Y. F., Bowen, P., Perche, F., Kauppi, A., Borget, P., Galmiche, L., ... & Banfill, P. F. (۲۰۰۸). Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project). *Cement and Concrete Research*, ۳۸(۱۰), ۱۱۹۷-1209.

- [١٥] Yamada, K., Takahashi, T., Hanehara, S., & Matsuhisa, M. (٢٠٠٠). Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer. *Cement and concrete research*, ٣٠(٢), ١٩٧-207.
- [١٦] Winnefeld, F., Becker, S., Pakusch, J., & Götz, T. (٢٠٠٧). Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems. *Cement and Concrete Composites*, ٢٩(٢), ٢٥١-٢٦٢.
- [١٧] Felekoğlu, B., & Sarıkahya, H. (٢٠٠٨). Effect of chemical structure of polycarboxylate-based superplasticizers on workability retention of self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, ٢٢(٩), ١٩٧٢-١980.
- [١٨] Bian, R. B., & Shen, J. (٢٠٠٦). Review of polycarboxylate superplasticizer: synthetic methods and research. *FINE CHEMICALS-DALIAN*-, 23(2), 179.
- [٢٩] Janowska-Renkas, E. (٢013). The effect of superplasticizers' chemical structure on their efficiency in cement pastes. *Construction and Building Materials*, ٣8, 1204-1210.