

## تاثیر نوع و میزان عاملیت‌های مختلف روی روان پذیری فوق روان کننده‌های پلی

### کربوکسیلاتی در حضور کاتیون‌های مختلف

آزاده السادات فضایل<sup>۱</sup>، منوچهر خراسانی<sup>۲\*</sup>، علی اصغر سرابی<sup>۳</sup>

۱ دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲ استادیار، پدانشکده مهندسی پلیمر و رنگ دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۳ دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران



در این مطالعه رفتار روان پذیری دو سری کوپلیمر آکریلات و متاکریلات در حضور کاتیون‌های آلی و معدنی مورد بررسی قرار گرفت. هدف از این بررسی، طراحی و سنتز کوپلیمرهای کربوکسیلاتی در حضور کومونومرهای AMPS، HEMA و AAm به عنوان فوق روان کننده بتن است. همچنین تاثیر نوع و میزان گروه‌های عاملی کومونومرها بر روی رفتار روان پذیری مورد بررسی قرار گرفت. بنابراین آزمون‌های پایداری روان پذیری برای مقایسه اثر نسبت عاملیتهای سولفونه، آمید و هیدروکسی به گروه‌های کربوکسیلات در ساختار زنجیرهای پلیمری، انجام پذیرفت. نتایج بیانگر آن است که به ترتیب در حضور سه عاملیت سولفونه، هیدروکسی و آمید شاهد افزایش و بهبود خواص روان پذیری و پایداری روان پذیری هستیم. بالاترین میزان روان پذیری و پایداری جریان پذیری را در کوپلیمر MAA-co-AMPS (۵۰/۵۰ درصد وزنی) شاهد هستیم که از جذب بالاتر این زنجیر بر روی ذرات سیمان ناشی شده است و در نهایت با بهبود پخش و پراکنش تجمعات ذرات هیدراته سیمان، بهبود کارایی سیمان را سبب می‌شود.

تاریخ دریافت:

۹۶/۷/۱۵

تاریخ پذیرش:

۹۶/۹/۱۷

فوق روان کننده، کوپلیمر، پلی کربوکسیلات، روان پذیری، پایداری اسلامپ

واژگان کلیدی

## ۱) مقدمه

به منظور بهبود کارایی و حفظ خواص اولیه بتن اغلب در مرحله ی اجرا، افزودنی هایی به بتن اعمال می گردد [۱]. از بین این خواص و ویژگی های ضروری و مورد انتظار در بتن، میتوان به کارایی بتن در هنگام اجرا و حفظ خواص مقاومتی بتن اشاره نمود [۲]. در واقع، خواص نهایی بتن تحت تاثیر رفتار روانی تعلیق بتن است که به وسیله کنترل نسبت اختلاط آب به سیمان و در واقع طراحی مخلوط بتن می توان آن را بهینه نمود [۳]. فوق روان کننده ها دسته مهمی از افزودنی ها هستند که با بهبود پخش و پراکنش تجمعات هیدراته سیمان سبب بهبود کارایی و روان پذیری بتن و در عین حال حفظ خواص مقاومتی آن می شوند [۴]. مقاومت بتن با میزان آب افزوده شده (نسبت آب به سیمان (w/c)) رابطه معکوس دارد [۵]. البته در میزان آب به سیمان بسیار پایین نیز، مخلوط بتن به دلیل مشکل اختلاط و یا حتی قالب ریزی کارایی چندانی نخواهد داشت [۶]. از این رو بهره گیری از ترکیبات فوق روان کننده برای رسیدن به نسبت آب به سیمان بهینه جهت حفظ هر دو ویژگی روان پذیری و استحکام بتن ضروری به نظر می رسد [۷]. سه دسته اصلی از فوق روان کننده ها در صنایع بتن به کار گرفته می شوند. ترکیبات لیگنوسولفونات ها (ligno sulfonates) به عنوان نسل اول و ترکیبات بر پایه سولفونفتالن-فرمالدهاید (Sulfo-SNF) (nated naphthalene formaldehyde) و سولفو ملامین-فرمالدهاید (Sulfonated melamine formaldehyde) (SMF) به عنوان نسل دوم دیسپرس کننده های مرسوم، نقاط ضعفی نظیر، قابلیت پراکنش پایین، افت اسلامپ شدید، افت خواص بتن و حتی مشکلات ایجاد آلودگی در حین تولید دارند [۸،۵]. در تلاش برای حل این معضلات، فوق روان کننده های پلی کربوکسیلاتی با ساختار کوپلیمرهای شانه ای به عنوان نسل سوم فوق روان کننده ها معرفی شدند و همچنان در حال توسعه هستند [۹]. کاهش قابل ملاحظه آب، قابلیت سازگاری با ترکیبات بتن حتی در محتوای مصرفی بالا و همچنین امکان ایجاد تغییرات ساختاری متنوع در پلیمرها جهت بهبود خواص بتن از مزیت های استفاده از فوق روان کننده های پلی کربوکسیلاتی است [۱۰]. جذب دیسپرس کننده در فصل مشترک سیمان/آب مرحله حساسی در پراکنش است زیرا در نهایت با ایجاد پایداری که از نوع دافعه استریک (ممانعت فضایی) و یا دافعه الکترواستاتیک می تواند باشد، پراکنش و پخش پایدار ذرات سیمان را سبب می گردد [۱۱]. مطالعات گوناگون به بررسی پارامترهای ساختاری تاثیر گذار روی جذب فوق روان کننده ها روی سطح ذرات سیمان و حتی تجمعات هیدراته شده سیمان در مراحل اولیه اختلاط با آب پرداخته اند. مکانیسم جذبی غالب در پراکنش سیمان در طراحی گروه جدیدی از کوپلیمرهای فوق روان کننده مورد توجه

قرار گرفته است [۱۲]. این فوق روان کننده های پلی کربوکسیلاتی عموماً پلیمرهای با بار منفی هستند که با جذب عمده توسط گروه های کربوکسیلات روی سطح سیمان، دافعه الکترواستاتیک بین ذرات را سبب می گردند [۲،۴،۱۳]. وینفیلد و همکارانش در بررسی تاثیر ساختار پلی کربوکسیلات ها دریافتند که پلیمرهایی با دانسیته زنجیر جانبی پایین تر و وزن مولکولی بالاتر و طول زنجیر جانبی کوتاه تر جذب بالاتری را روی سطح سیمان خواهند داشت [۱۳-۱۵]. مونتس و همکارانش نیز گزارش کرده اند که جذب بالای روی سطح سیمان به دانسیته بار روی زنجیر اصلی و آرایش مولکول های جذب شده بستگی دارد [۱۶]. زینگ و پروچت نیز در مطالعات جداگانه دریافتند که محتوای گروه کربوکسیلیک (دانسیته بار زنجیر اصلی) روی رفتار جذبی و در نهایت روان پذیری و تاخیر اندازندگی آن تاثیر مستقیم دارد [۱۷-۲۰].

مطالعات گسترده ای جهت درک بهتر رابطه بین ساختار فوق روان کننده ها با خواص و کارایی بتن صورت گرفته است. با این حال نیاز برای بهبود ساختار فوق روان کننده ها به ویژه شاخه اصلی پلی کربوکسیلات جهت بهبود رفتار جذبی آن بر ذرات سیمان و نهایتاً افزایش روان پذیری و کارایی بتن احساس می گردد. این مطالعه به بررسی پارامترهای ساختاری نظیر حضور گروه های عاملی مختلف روی زنجیر اصلی و میزان بهینه این گروه ها نسبت به گروه های کربوکسیلات روی شاخه اصلی به منظور رسیدن به روانی بیشتر و پایداری روانی بالاتر می پردازد. به علاوه تاثیر کاتیون های این سیستم پلی کربوکسیلاتی روی روان پذیری و حفظ آن در دو pH مختلف مورد مقایسه و بررسی قرار می گیرد.

## ۲) بخش تجربی

## ۱) مواد

مونومرهای گرید آزمایشگاهی متاکریلیک اسید (MAA) و آکریلیک اسید (Lucite, UK) (AA) و آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (Hefei TNJ Chemical Co., Ltd.) (AMPS) (China HEMA) (Nippon)، هیدروکسی اتیل متاکریلات (China Mitsubishi Chem-) (AAM)، آکریل آمید (SHokubai, Japan ical, Japan) برای سنتز کوپلیمرهای کربوکسیلاتی استفاده شدند. آمونیم پر سولفات (APS) و ۳-مرکاپتو پروپیونیک اسید (MPA) (Merck-, Germany) نیز به ترتیب به عنوان آغازگر و عامل انتقال زنجیر در سنتز کوپلیمرها به کار گرفته شدند. نمونه های آزمایشگاهی از ترکیبات سدیم هیدروکساید (NaOH)، پتاسیم هیدروکساید (KOH) و تری اتیل آمین (TEA) و مونو اتانول آمین (MEA) جهت تنظیم pH به کار گرفته شدند. سیمان مورد استفاده در این مطالعه، سیمان پرتلند

تیپ II (شرکت سیمان تهران، ایران) است که اطلاعات ساختاری و ترکیبات معدنی و شیمیایی آن در جدول ۱ آورده شده است.

## ۲(۲) روش کار

سنتز کوپلیمرهای پلی کربوکسیلاتی به روش پلیمریزاسیون محلولی رادیکالی صورت می گیرد. غلظت نهایی مونومرها در سیستم واکنش در ۲۵ درصد وزنی ثابت طراحی شد. تمامی پلی کربوکسیلات ها به روش پلیمریزاسیون رادیکالی و در حضور APS به عنوان آغازگر در دمای  $80 \pm 2$  درجه سانتیگراد سنتز شدند. همچنین به منظور کنترل وزن مولکولی کوپلیمرهای سنتزی، MPA به عنوان عامل انتقال زنجیر استفاده شد. ساختار شیمیایی نمونه های کوپلیمر سنتزی و نسبت مونومرها در جدول ۲ آمده است. ابتدا مقدار مورد نیاز آب

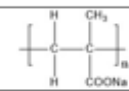
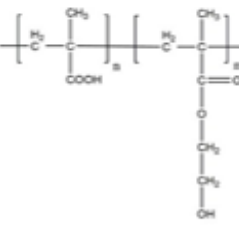
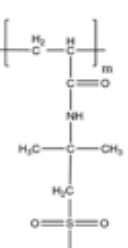
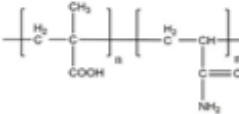
دیونیزه (۳۰ درصد وزنی از کل محلول واکنش نهایی) به داخل بالن چهار دهانه مجهز به دو لوله تغذیه و یک همزن اختلاط اضافه شد. سپس، ظرف ۳ بار با گاز نیتروژن شستشو داده شد تا از خروج اکسیژن از سیستم واکنش اطمینان حاصل گردد. یک محلول آبی با غلظت مونومر ۲۵٪ وزنی (نسبت مخلوط در جدول ۲ شرح داده شده است) همراه با عامل انتقال زنجیر حل شده در آب دیونیزه تهیه شد. APS با غلظت ۲٪ وزنی نسبت به کل مونومر در آب دیونیزه به عنوان محلول آغازگر استفاده شد. سپس محلول آغازگر و محلول مونومر به طور جداگانه به ترتیب به مدت ۳ ساعت و ۳/۵ ساعت به صورت قطره ای وارد می شوند. دمای پلیمریزاسیون توسط حمام روغن در تمام مدت واکنش در دمای  $80 \pm 2$  درجه سانتیگراد نگهداری شد. پس از اتمام هر دو تغذیه، مخلوط واکنش در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد برای مدت

جدول ۱) ترکیبات شیمیایی و مواد معدنی سیمان (محاسبه با XRF و بر اساس محاسبه Bogue)

ترکیبات عنصری اصلی	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	Cl	SO <sub>3</sub>	LOI*	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> S	C <sub>4</sub> A	C <sub>4</sub> AF
(در صد وزنی)	۶۳/۲	۲۰/۷	۵	۸/۳	۲/۳	۰/۳۳	۰/۰۴	۲/۱	۲/۲	۵۹	۲۲/۵	۴/۶	۱۲/۵

افت در هنگام احتراق در دمای ۹۷۵ درجه سانتی گراد\*

جدول ۲) ساختار شیمیایی نمونه های فوق روان کننده های پلی کربوکسیلاتی سنتزی و نسبت مونومرها

نسبت مونومرها (n:m) (در صد وزنی)	نماد	ساختار مولکولی	پلی کربوکسیلات
۱۰:۰	MAA		متاکریلیک اسید
۹۰:۱۰	HEMA10	MAA-co-HEMA	پلی متاکریلیک-هیدروکسی اتیل متا کریلات
۸۰:۲۰	HEMA20		متا کریلات
۷۰:۳۰	HEMA30		
۵۰:۵۰	HEMA50		
۳۰:۷۰	HEMA70		
۹۰:۱۰	AMPS10	MAA-co-AMPS	پلی متاکریلیک-۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید
۸۰:۲۰	AMPS20		متیل پروپان سولفونیک اسید
۷۰:۳۰	AMPS30		
۵۰:۵۰	AMPS50		
۳۰:۷۰	AMPS70		
۹۰:۱۰	ACR10	MAA-co-AAm	پلی متاکریلیک-آکریل آمید
۸۰:۲۰	ACR20		آکریل آمید
۷۰:۳۰	ACR30		
۵۰:۵۰	ACR50		
۳۰:۷۰	ACR70		



دمای اتاق (۲۵ درجه سانتیگراد) به دست آمد و نمونه برای H NMR با حل شدن در آب دوتره ( $D_2O$ ) به عنوان مرجع داخلی حلال تهیه شد. مقادیر شبیه سازی شیمیایی در مقادیر d (ppm) نسبت به  $D_2O$  به عنوان یک استاندارد داخلی بیان شده است.

### ۴(۳)۲ آماده سازی تعلیق سیمانی

برای آماده سازی تعلیق سیمان و به منظور جلوگیری از پدیده آب انداختگی و همین طور با توجه به اثر کاهش دهنده آب توسط کوپلیمرهای PC، نسبت آب به سیمان (W / C) ۰/۳، اعمال شد. میزان کوپلیمرهای PC افزوده شده نسبت به وزن سیمان (۰/۲۵) در صد وزنی (bwoc) بود. روش افزودن مستقیم در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفته است. آب و مواد شیمیایی در ابتدا به یک میکسر اضافه شدند. به منظور بالا رفتن دقت و تکرارپذیری، PCها با استفاده از سرنگ اضافه شدند تا مقادیر واقعی فوق روان کننده استفاده شوند و بعد از ۲ دقیقه اختلاط با ۱۰۰۰ دور در دقیقه، سیمان اضافه شد. پس از یک بازه ی زمانی ۶۰ ثانیه ای، مخلوط کردن در ۲۰۰۰ دور در دقیقه برای ۲ دقیقه اضافی در دمای اتاق ادامه یافت. در واقع از این روش به منظور از بین بردن تجمعات مخلوط های سیمانی و همگن سازی آن ها در اندازه گیری های رئولوژیکی استفاده شد. بعد از ۴ دقیقه مخلوط کردن در میکسر و ۲ دقیقه هیدراتاسیون استاتیک، مخلوط تازه سیمان بلافاصله جهت انجام آزمون ها مورد استفاده قرار گرفت. میزان فوق روان کننده در تمام مخلوط ها، بر اساس محتوای فعال PC در درصد وزن سیمان (bwoc) است.

### ۵(۳)۲ آزمون روان پذیری خمیر سیمان تازه

آزمون اسلامپ و پایداری اسلامپ توسط مینی اسلامپ جهت بررسی تاثیر پلی کربوکسیلات های سنتزی روی روان پذیری و پایداری روان پذیری در خمیر سیمانی با نسبت آب به سیمان (W/C = ۰/۳) صورت پذیرفت. این آزمون برای ارزیابی کارایی کوپلیمرهای سنتز شده PC در خمیر سیمان انجام شد. برای کوپلیمرهای مختلف (سری HEMA، AMPS، و AAm) آزمون به وسیله مینی اسلامپ که مخروطی کوتاه شده از فولاد ضد زنگ با قطر بالای ۶۰ میلی متر، قطر پایین ۸۰ میلی متر و ارتفاع ۶۰ میلی متر است، انجام شد. در ابتدا در حالی که یک خمیر سیمان تازه پس از اختلاط خوب، در مخروط پر شده بود، مخروط به سرعت به سمت بالا برداشته می شود. پس از اینکه پخش شدن سیمان روی صفحه فلزی متوقف شد (حدود ۳۰ ثانیه)، میانگین مقدار چهار قطر پخش سیمان به عنوان پارامتر بعد پخش شونده گی سیمان اندازه گیری شد و آزمون پخش دو بار تکرار شد. جریان پذیری نمونه های پلی کربوکسیلات با اندازه گیری قطر

زمان ۱/۰ ساعت تحت همزن برای تکمیل پلیمریزاسیون نگهداری شد و سپس تا دمای اتاق در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد خنک شد. پس از آن محلول کوپلیمر PC تولید شده با ۲۵ درصد جامد تقریبی با ترکیبات سود و پتاس وتری اتیل آمین و مونو اتانول آمین به pH های ۷ و ۱۰ رسیدند تا در آزمون روان پذیری مورد بررسی قرار گیرند. البته باید به این نکته توجه گردد که با توجه به واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی، توزیع پلیمری حاصل تصادفی خواهد بود.

### ۳(۳)۲ تجهیزات

#### ۱(۳)۲ کروماتوگرافی نفوذ ژل (GPC)

GPC یک روش استاندارد برای تجزیه و تحلیل توزیع وزن مولکولی پلیمرها با جداسازی قطعات پلیمری بر اساس اندازه مولکولی، یعنی حجم هیدرودینامیکی است. وزن مولکولی عددی (Mn)، وزن مولکولی (Mw) و شاخص پراکندگی پلیمری (PDI) پلی کربوکسیلات سنتز شده در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد از طریق یک کروماتوگرافی نفوذپذیری ژل Waters Shimadzu LC-20A محاسبه گردید. کروماتوگرافی نفوذپذیری ژل مجهز به ستون کروماتوگرافی Waters Ultrahydralgel 250 و آشکارساز RI بوده و فاز متحرک آن محلول ۰/۱۰ مول بر لیتر نیترات سدیم است که با سرعت ۱ ml / min جریان می یابد. همچنین پلی اتیلن اکسید با وزن مولکولی مختلف به عنوان استانداردهای کالیبراسیون به کار گرفته شد.

#### ۲(۳)۲ آزمون طیف سنجی FT-IR

جهت مشخص کردن ساختارهای شیمیایی کوپلیمرها، آزمون FTIR بادستگاه (Nicolet 6700 FTIR, Thermo Fisher Scientific، آمریکا)، با وضوح  $4 \text{ cm}^{-1}$  استفاده شد. محلول پلی کربوکسیلات سنتزی در یک آون خلاء با دمای ۶۰ درجه سانتیگراد، به مدت ۲۴ ساعت به وزن ثابت رسید، سپس با نمک پتاسیم برماید (KBr) به صورت قرص، تهیه شد و در حالت انتقال از  $400 \text{ cm}^{-1}$  تا  $4000 \text{ cm}^{-1}$  در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد اتاق اسکن شد. ترکیب کوپلیمر توسط FTIR تعیین شد.

#### ۳(۳)۲ H1 NMR

رزونانس مغناطیسی هسته ای (NMR) برای تعیین ساختار مولکولی کوپلیمرهای آماده شده، استفاده شده است. پلی کربوکسیلات ها در فرآیند مشابه با روش FTIR خشک شدند. اندازه گیری اسپکترومتری H NMR با یک اسپکترومتر Bruker AVANCE III 400 Avance DRX 400 (شرکت Bruker، آلمان) با فرکانس ۲۵۰ MHz انجام شد و به طور معمول با یک زاویه پالس ۳۰ درجه ثبت شد. طیف در

در سری های HEMA، AMPS، و AAm طیف های کولپیمرها در شکل های ۲، ۳ و ۴ داده شده است. تغییرات پیک های مشخصه در MAA، سایر کومونومرها و کولپیمرها به روشنی کولپیم شدن را نشان می دهد. پیک پهن در حدود  $3485 \text{ cm}^{-1}$  به O-H مونومر متاکریلیک اسید مربوط است در حالی که  $C=O$  گروه کربوکسیل یک پیک جذب در  $1715 \text{ cm}^{-1}$  می دهد. برای هر دو مونومر شکل ۱ (a,b) کشش گروه C-H متصل به  $C=C$  در محدوده  $3300-3100 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شد. همچنین پیک  $C=C$  در  $1600-1730 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شد. در مونومر آکریل آمید گروه  $C=O$  متصل به گروه آمید، پیک جذبی را در  $1670 \text{ cm}^{-1}$  می دهد. باند خمشی N-H از گروه آمید در  $3500-3100 \text{ cm}^{-1}$  و کششی N-H در محدوده  $3100-3500 \text{ cm}^{-1}$  برای آکریل آمید ظاهر می گردد. بدیهی است که انتقال گروه C-H متصل به  $C=C$  در  $3150-3180 \text{ cm}^{-1}$  برای آکریل آمید و متاکریلیک اسید به مقادیر  $2850 \text{ cm}^{-1}$  برای کشش نامتقارن و متقارن گروه C-H متصل به C-C در کولپیمرها، تشکیل یک کولپیمر اسید متاکریلیک - آکریل آمید را تأیید می کند. طیف های IR نشان می دهد باند آمین N-H می تواند در پیک  $1540 \text{ cm}^{-1}$  برای سری پلیمرهای PMAA-co-AAm یافت شود. پیک های  $16620$ ،  $1580$ ،  $1290$  و  $680 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به ارتعاش کششی N-H، ارتعاش کششی C-O، ارتعاش خمشی در صفحه N-H، ارتعاش کششی C-N و ارتعاش خمشی بیرون صفحه N-H در ساختار MAA-co-AAm مربوط هستند. شکل ۲ b. نشان می دهد پیک جذبی در  $1644 \text{ cm}^{-1}$  به گروه آمینو کربوکسیل از مونومر AMPS اختصاص یافته است. باند قوی مشخصه در محدوده  $3700-3100 \text{ cm}^{-1}$  شکل ۳ (b) به طور عمده می تواند به ارتعاش کششی O-H و گروه C-H مربوط باشد. پیک های تیز در  $2950-2990 \text{ cm}^{-1}$  از کشش گروه  $\text{CH}_2$  ناشی می شود. نوارهای جذب با شدت بالا در حدود  $1033 \text{ cm}^{-1}$  کشش متقارن  $\text{SO}_3$  و  $1234 \text{ cm}^{-1}$  کشش نامتقارن  $\text{SO}_3$  را نشان می دهند

پخش سیمان در آزمون مینی اسلامپ مشخص می گردد. همچنین برای بررسی پایداری و حفظ روانی سیمان، آزمون مینی اسلامپ در بازه ی زمانی ۸۰ دقیقه در فواصل ۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت.

### ۶(۳۲) اندازه گیری های رئولوژیکی

رفتار رئولوژیکی کولپیمرها ی پلی کربوکسیلات در خمیر سیمانی اندازه گیری شد و داده ها با استفاده از یک رئومتر (R / S) سیلندر دو محوره در حالت سرعت برشی کنترل گردید. ویسکوزیته ظاهری و تنش برش در سرعت برش ( $1000-0 \text{ s}^{-1}$ ) توسط رئومتر (ایالات متحده، (TA، AR-2000 (VT 550)، دردمای ۲۵ درجه سانتیگراد ثبت شد. بلافاصله پس از معرفی و قرار گیری نمونه در رئومتر، پیش اختلاطی برای ۱۲۰ ثانیه در سرعت برش  $5 \text{ s}^{-1}$  در نظر گرفته شد تا تعادل حرارتی بین خمیر و رئومتر را تضمین کند. در حقیقت، نمونه ها به منظور شکستن ساختار خمیر سیمان و ایجاد شرایط یکنواخت قبل از آزمون، تحت برش اولیه قرار گرفتند. پس از ۶۰ ثانیه در حالت استراحت، سرعت برشی خطی به سمت بالا از  $0$  تا  $1000 \text{ s}^{-1}$  اعمال شد، سپس ۶۰ ثانیه در حداکثر سرعت برش ماند، و در نهایت سرعت برشی از  $1000 \text{ s}^{-1}$  به پایین کاهش یافت.

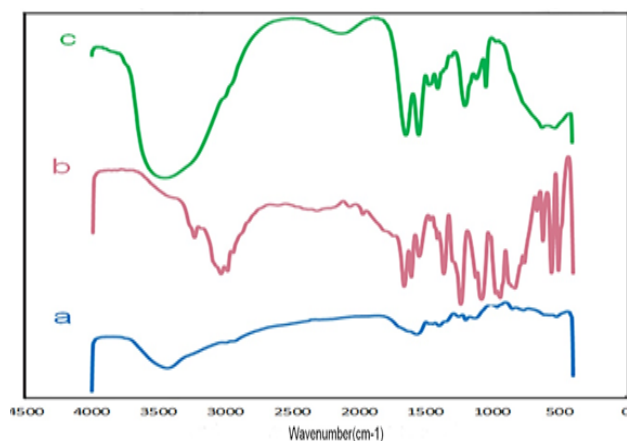
### ۳) نتایج و بحث

#### ۱(۳) خصوصیات کولپیمرها ی سنتز شده PC

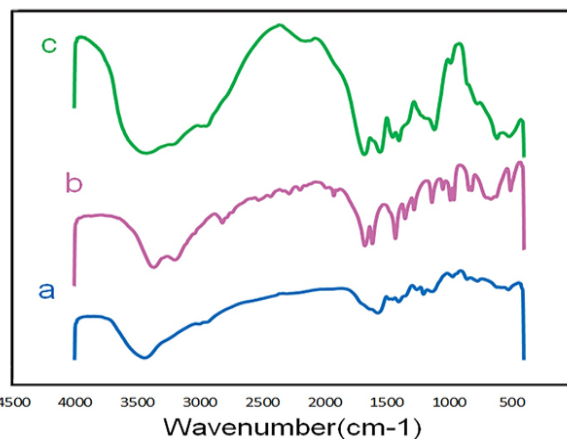
GPC مجهز به یک آشکارساز ضریب شکست (RI) برای تعیین وزن مولکولی کولپیمر سنتز شده، استفاده شده است. نتایج تجزیه و تحلیل GPC برای نمونه های PMAA-co-HEMA و PMAA-co-AAm و AMPS در جدول ۳ ذکر شده است. ساختار کولپیمرها توسط طیف های FTIR و H NMR تأیید شده است.

#### ۲(۳) آنالیز FTIR

ساختار شیمیایی کولپیمرها با استفاده از طیف سنجی FTIR مشخص شد. به منظور تأیید کولپیمریزه شدن مونومرهای مختلف



شکل ۲) طیف FTIR (a) مونومر متاکریلیک اسید، (b) مونومر AMPS و (c) کولپیمر MAA-co-AAm



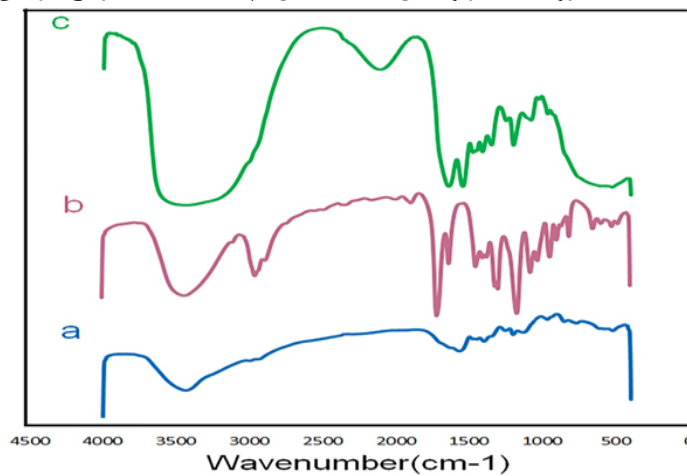
شکل ۱) طیف FTIR (a) مونومر متاکریلیک اسید، (b) مونومر آکریل آمید و (c) کولپیمر MAA-co-AAm

واکنش دهنده در زنجیره اصلی است. پیک  $2900\text{ cm}^{-1}$  تا  $2900\text{ cm}^{-1}$  و  $3180\text{ cm}^{-1}$  به همپوشانی کششی C-O (از واحدهای تکرار شونده MAA) و کششی C-H (از زنجیره اصلی) و کششی C-O (از واحد های مونومر HEMA) اختصاص یافته است. از سوی دیگر، با سنتز کوپلیمرها، پیک OH در  $3300\text{ cm}^{-1}$  در پلیمر (شکل ۳-۳) در مقایسه با OH الکل در  $3300\text{ cm}^{-1}$  HEMA (شکل ۴-۲) و OH اسید در  $3410\text{ cm}^{-1}$  از MAA (شکل ۳-۳) شدیدتر می شود. حضور این پیک های مشخصه در  $1233\text{ cm}^{-1}$  و  $1200\text{ cm}^{-1}$  تا  $1000\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به پیوند C-C در زنجیره اصلی و پیوند اتری مربوط می شود. پیک های کششی C-H زنجیره اصلی در  $3080\text{ cm}^{-1}$  و C-H خمشی و کششی C-O که در  $1458\text{ cm}^{-1}$  و  $1188\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می شوند، پلیمریزاسیون موفقیت آمیز MAA-co-HEMA را نتیجه می دهد.

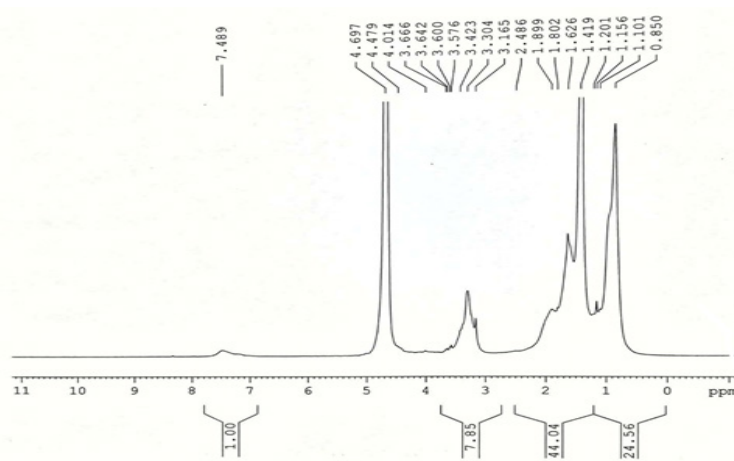
### NMR (۳/۳)

طیف  $^1\text{H}$  NMR نمونه سنتز شده MAA-co-AMPS (در شکل ۴) با استفاده از مراجع گزارش شده مورد تجزیه و تحلیل

که حضور گروه سولفونات در کوپلیمر (c) را تایید می کنند. باندهایی با شدت جذب بالا در حدود  $1730\text{ cm}^{-1}$ ، نشانگر حضور کربونیل (C=O) در زنجیر کوپلیمری است (شکل ۳-۳). پیک تقریبی  $1640\text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده باندهای N-H در کوپلیمر MAA-co-AMPS است که در واقع، نشان می دهد کشش گروه کربونیل و امید هم پوشانی دارند. پیک در  $1253\text{ cm}^{-1}$  و  $1055\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به پیوندهای C-C در طول زنجیره اصلی و C-N در کوپلیمر (MAA-co-AMPS) است. پیک  $1732\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند ارتعاشی کششی COO- در زنجیر اصلی MAA-co-AMPS است. حضور این پیک های مشخصه در طیف FTIR نمونه ها نشان دهنده پلیمریزاسیون موفقیت آمیز مونومرهای درگیر است. شکل (۳-۳) طیف کوپلیمر MAA-co-HEMA را نشان می دهد. قله هایی که در حدود  $1043\text{ cm}^{-1}$ ،  $1188\text{ cm}^{-1}$ ،  $1428\text{ cm}^{-1}$ ،  $2934\text{ cm}^{-1}$  و  $3080\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می شوند به ترتیب کشش استر C-O، کشش C-O اتری، خمشی C-H، کششی C-H از مونومر HEMA و کشش C-H در زنجیره اصلی هستند. پیک  $1720\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی COOH از گروه های کربوکسیل



شکل ۳ (۳) طیف FTIR (a) مونومر متاکریلیک اسید، (b) مونومر HEMA و (c) کوپلیمر MAA-co-HEMA



شکل ۴ (۴) طیف  $^1\text{H}$  NMR کوپلیمر MAA-co-AMPS



پراکنش سیمان بهتری را نشان می‌دهند که می‌توان این امر را ناشی از دافعه فضایی بیشتر در زنجیرهای متاکریلات دانست. در واقع وجود گروه‌های حجیم متیل در طول زنجیر متاکریلات ممانعت فضایی بالاتری را در طول زنجیر جذب شده روی ذرات سیمان ایجاد می‌کند که از نزدیک شدن ذرات سیمان به یکدیگر جلوگیری نموده و با بهبود پراکنش سیمان به جریان پذیری بالاتر آن کمک می‌کند. در حالی که در هموپلیمر آکریلیک اسید میزان این ممانعت به سبب وجود اتم‌های کوچکتر هیدروژن در زنجیر بسیار کمتر است. البته نتایج برای کوپلیمرهای هر دو سری زنجیر (هر سه کومونومر و در همه کاتیون‌های مورد بررسی) در مقایسه با هموپلیمرهایشان بهتر است. نتایج نشان دهنده آن است که جایگزینی بخشی از واحدهای آکریلات و یا متاکریلات با کومونومرها (در اینجا ۲۰ درصد وزنی کل مولکول) به شدت روی بهبود خواص روان‌پذیری و پراکنش ذرات در سیستم سیمانی تاثیر می‌گذارد. این نتایج گویای عملکرد بهتر واحدهای کومونومر در طول زنجیر در مقایسه با گروه‌های کربوکسیلات در طول زنجیر هم و پلیمرها است.

به منظور بررسی تاثیر نوع و میزان کومونومرها در طول زنجیر، مطالعات روان‌پذیری روی درصد‌های مختلف از سه مونومر مورد مطالعه (AMPS, HEMA, AAm) در طول زنجیرهای متاکریلاتی، که رفتار روان‌پذیری بهتری را ارائه دادند، در pH‌های مختلف و در حضور گونه‌های کاتیونی آلی و معدنی مختلف صورت پذیرفت (شکل ۶ و ۷). آزمون مینی اسلامپ در نسبت آب به سیمان ۰/۳ و نسبت پلیمر به سیمان ۰/۲۵ درصد وزنی برای تمامی نمونه‌ها انجام شد.

چنانچه در نمودارهای شکل ۶ نشان داده می‌شود، در نسبت وزنی ۹۰:۱۰ (n:m) در هر سه کومونومر در حضور کاتیون‌های مختلف جریان پذیری کمتری را شاهد هستیم. این امر را می‌توان به سبب حضور گروه‌های کربوکسیلات بیشتر روی زنجیرهای اصلی دانست که با جذب روی سطح سیمان، بیشتر به واسطه دافعه الکترواستاتیک روان‌پذیری را سبب می‌شوند و اینکه در این نمونه‌ها گروه‌های عاملی دیگر سهم بسیار کمتری دارند. با افزایش میزان کومونومر در زنجیر پلیمری به ۲۰ و ۳۰ درصد به ترتیب شاهد افزایش روان‌پذیری در هر سه دسته کوپلیمر هستیم. این امر را می‌توان تاثیر مونومرهای با عاملیت‌های مختلف آمید، سولفون و هیدروکسید روی زنجیر و تاثیر گروه‌های عاملی حجیم آن‌ها روی دافعه فضایی و حتی الکترواستاتیکی که روی سطح سیمان ایجاد می‌کنند، دانست. در نهایت با افزایش درصد کومونومرها (۵۰ درصد) در طول زنجیر فوق روان‌کننده‌ها

قرار گرفت. به طور معمول، در زنجیره اصلی، پروتون‌های  $\text{CH}_2$  کوپلیمر و  $\text{H}$ - در زنجیر متاکریلات و  $\text{CH}_3$  از زنجیر AMPS سیگنال‌هایی را در  $\delta = 1.27 - 2.66$  ppm،  $2.48$  ppm،  $1.236 - 1.198$  و  $1.405 - 1.597$  ppm نشان می‌دهند. پیک‌هایی در  $1.8 - 1.926$  ppm مربوط به پروتون‌های  $\text{CH}_3$  در MAA هستند. طیف NMR همچنین سیگنالی را در  $4.697$  ارائه می‌دهد که مربوط به  $\text{D}_2\text{O}$  حلال نمونه است. پیک‌های ضعیف دیگر ناشی از مقدار زیادی از واحدهای تکراری در ساختار مولکول‌های پلی‌کربوکسیلات است. با این حال، نتایج هنوز هم ساختار کوپلیمرهای سنتز شده را تأیید می‌کند. بدین ترتیب می‌توان پلیمریزاسیون کامل بین MAA و کومونومر AMPS، را تأیید نمود.

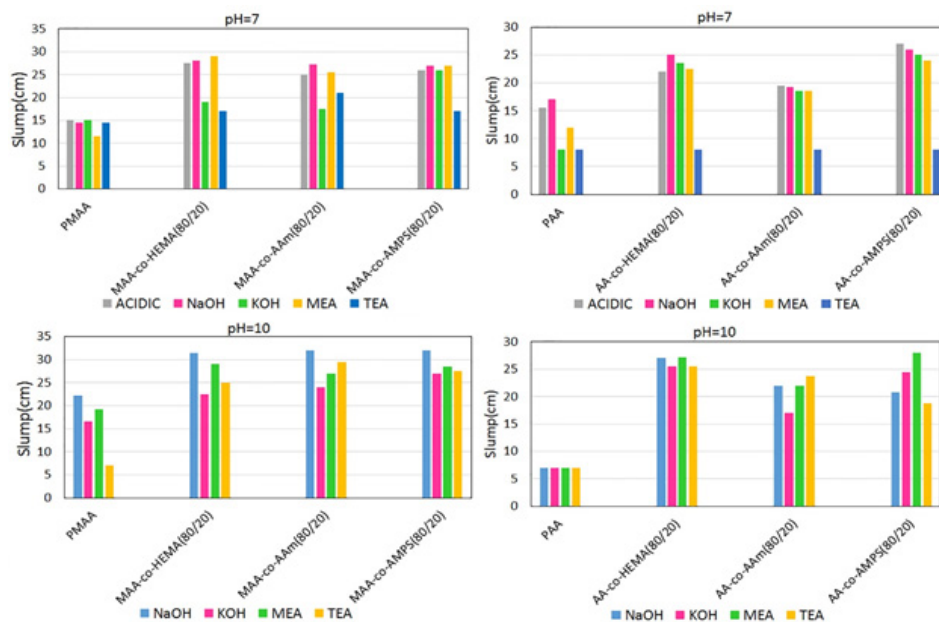
### ۴(۳) آزمون مینی اسلامپ و پایداری اسلامپ

مطالعه رئولوژی خمیر تازه سیمان می‌تواند منجر به درک روشنی از رفتار روانی سیمان شود. علاوه بر این، رئولوژی این تعلیق‌های غلیظ اغلب بسیار پیچیده است و بستگی به عوامل متعددی از جمله، عوامل شیمیایی (نظیر سایر افزودنی‌های بتن) و معدنی (سیمان‌های متفاوت با فازهای معدنی متفاوت)، شرایط مخلوط کردن و غیره دارد. آزمون مینی اسلامپ رایج‌ترین روش برای ارزیابی کیفیت خمیر سیمان است. هنگامی که مخروط اسلامپ به صورت عمودی حرکت می‌کند، گرانش باعث می‌شود که سیمان به پایین و روی صفحه فلزی بریزد و بر روی سطح پخش گردد. جذب مولکول‌های فوق روان‌کننده روی سطح سیمان باعث پدیده دافعه استریک می‌شود که افزایش میزان پراکنندگی ذرات سیمان و تغییر روانی خمیر سیمان را به دنبال دارد. با نادیده گرفتن اثر تنش سطحی (بین دیواره مخروط و خمیر سیمان) و اندازه‌گیری قطر پراکنندگی (پخش)، می‌توان به یک تقریب خوب از عملکرد روان‌پذیری دست یافت. به گونه‌ای که، در نمونه‌هایی با روان‌پذیری بالا، مخروط مینی اسلامپ به سرعت خالی می‌شود و قطر نهایی پخش گسترش می‌یابد در حالی که برای فوق روان‌کننده‌های ضعیف‌تر به تدریج خالی می‌شود به طوری که قطر پخش به حداقل مقدار ممکن که قطر انتهایی مخروط است، می‌رسد. البته قطر پخش سیمان تحت تاثیر وزن سیمان، کشش سطحی و گرانش نیز قرار می‌گیرد.

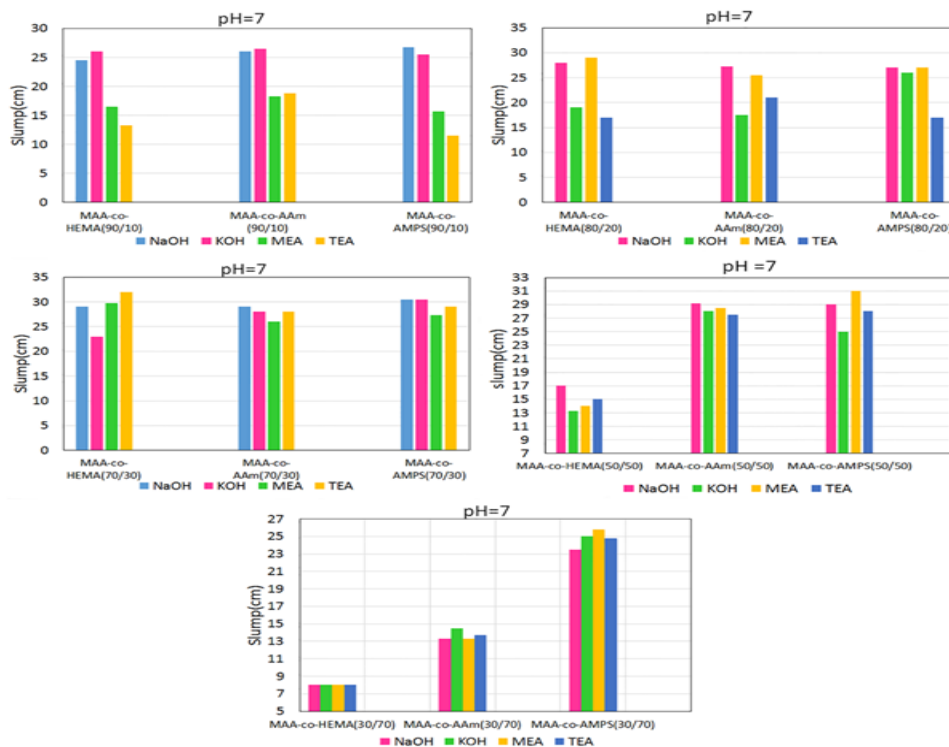
نتایج در شکل ۵ نشان می‌دهد که برای دو هموپلیمر متاکریلات و آکریلات در تمام pH‌های مورد بررسی و حتی در تمامی کاتیون‌های مورد بررسی، زنجیرهای پلی‌متاکریلاتی در مقایسه با زنجیر پلی‌آکریلاتی روان‌پذیری و میزان قطر پخش و در نتیجه

که احتمالاً با گیر انداختن مولکول های آب در بین ساختارهای خود و محبوس کردن آب بین حفره های تجمعات سیمان مانع حضور آب بین ذرات جهت حرکت دادن ذرات سیمان روی یکدیگر شده و مانع جریان پذیری بیشتر سیمان می گردد. همانطور که شکل ۶ نشان می دهد، با افزایش میزان کومونومرها

روان پذیری برای دو کوپلیمر AMPS و AAm و تقریباً در حضور هر چهار کاتیون بیشترین میزان است، در حالی که با افزایش عاملیت های هیدروکسی (مونومر HEMA) شاهد افت اسلامپ در هر چهار کاتیون کوپلیمر HEMA هستیم. شاید این امر را بتوان ناشی از واکنش های درون زنجیری در طول زنجیر کوپلیمر دانست



شکل ۵) مقایسه روان پذیری خمیرهای سیمان در حضور فوق روان کننده های پلی کربوکسیلاتی آکریلاتی و متاکریلاتی با حضور کومونومر های مختلف با نسبت وزنی (۸۰/۲۰) در حضور کاتیون های مختلف و pH های مختلف در نسبت آب به سیمان ۰/۳ و نسبت پلیمر به سیمان ۰/۲۵ درصد وزنی

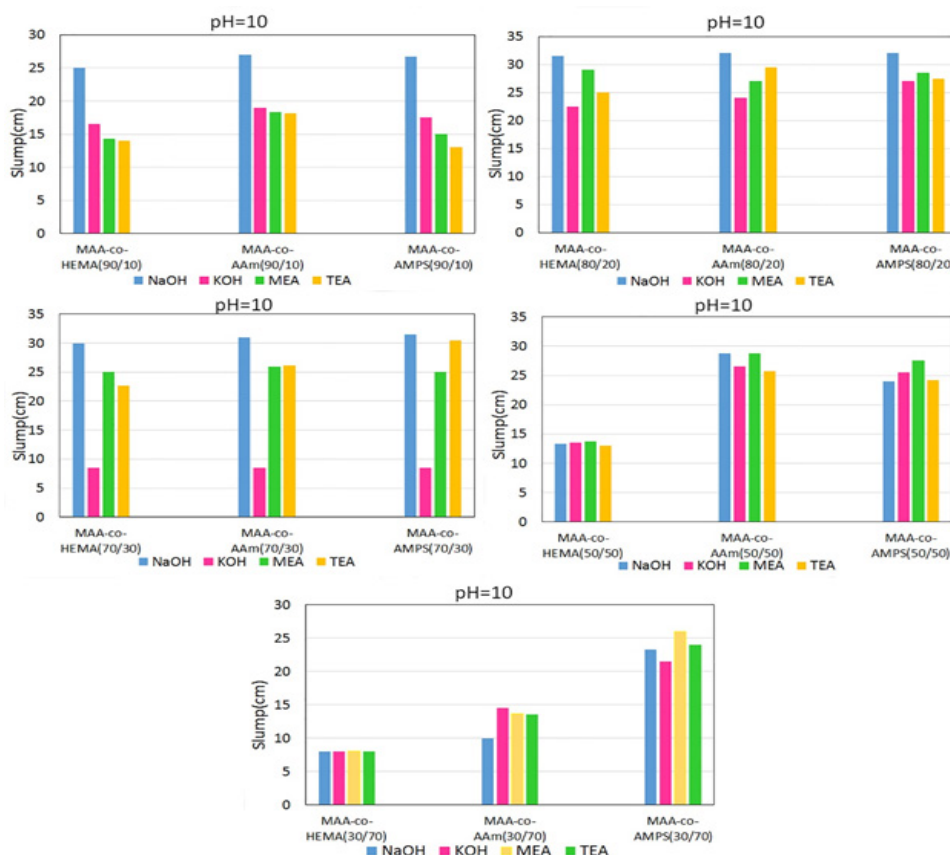


شکل ۶) آزمون روان پذیری خمیر های سیمان در حضور فوق روان کننده های پلی کربوکسیلاتی با حضور کومونومر های مختلف با نسبت های وزنی مختلف مونومر در کوپلیمر در حضور کاتیون های مختلف و pH ثابت در نسبت آب به سیمان ۰/۳ و نسبت پلیمر به سیمان ۰/۲۵ درصد وزنی



البته ذکر این نکته نیز ضروری است که در این (شکل ۷) pH از فوق روان کننده‌ها شاهد افت شدید رفتار روان پذیری در نمونه‌های حاوی کاتیون‌های آلی تری اتیل آمین و مونواتیل آمین و معدنی پتاسیم نسبت به pH خنثی در شکل ۶ هستیم. این امر احتمالاً ناشی از حضور این کاتیون‌های حجیم است که از جذب مناسب و پایدار زنجیره‌های پلیمر روی ذرات سیمان جلوگیری می‌کند. در نهایت نتیجه می‌شود که بهترین رفتار روان پذیری را برای نمونه‌های MAA-co-AAm, MAA-co-AMPS, MAA-co-AAm (۵۰/۵۰) و MAA-co-HEMA (۷۰/۳۰) در pH برابر ۷ و در حضور کاتیون سدیم خواهیم داشت. در ادامه بررسی پایداری روان پذیری روی بهترین نمونه‌های هر سری از کوپلیمرها در شکل ۸ آورده شده است. نتایج پایداری روان پذیری در بازه زمانی ۸۰ دقیقه برای این سه کوپلیمر در شکل ۸ آورده شده است. نتایج بیانگر آن است که کوپلیمرهای MAA-co-AMPS (۵۰/۵۰) و MAA-co-AAm (۵۰/۵۰) به ترتیب بیشترین پایداری روان پذیری را در بازه ۸۰ دقیقه دارند. در واقع پایداری روان پذیری را می‌توان ناشی از مکانیسم دافعه استریک (ممانعت فضایی) حاصل از زنجیره‌های جانبی دانست که با دور نگه داشتن ذرات سیمان از یکدیگر مانع تشکیل مجدد تجمعات

تا ۷۰ درصد وزنی، افت روان پذیری برای نمونه کوپلیمر HEMA با شدت بیشتری دنبال می‌شود. البته برای دو سری کوپلیمر دیگر هم، شاهد افت جریان پذیری در حضور محتوای کومونومر بیشتر (۷۰ در صد) هستیم و حتی در نمونه AAm شاهد افت بیشتری در مقایسه با نمونه AMPS هستیم. نتایج در شکل ۷ نیز گویای همین میزان بهینه کومونومرها در زنجیره‌های پلیمری است (نسبت وزنی ۵۰/۵۰ برای AMPS و AAm و ۳۰/۷۰ در HEMA) به گونه‌ای که نشان می‌دهد، جانشینی میزان معینی از گروه‌های کربوکسیلات با گروه‌های عاملی موجود در مونومرهای AMPS، HEMA و AAm در پلی کربوکسیلات موجب افزایش جریان پذیری و کارایی افزودنی می‌شود. از سوی دیگر، هنگامی که واحدهای MAA بیشتر با واحدهای AMPS، HEMA و AAm در کوپلیمرها جایگزین شوند (نسبت مونومر ۳۰/۷۰ در هر سه سری و حتی MAA-co-HEMA (۵۰/۵۰)، توانایی پراکنش سیمان را کاهش می‌دهد و خواص روان کنندگی کوپلیمرهای PC افت می‌کند. در واقع به بیان دیگر می‌توان گفت از میزان جذب این زنجیره‌های پلیمری بر روی سطح ذرات سیمان کاسته می‌شود.



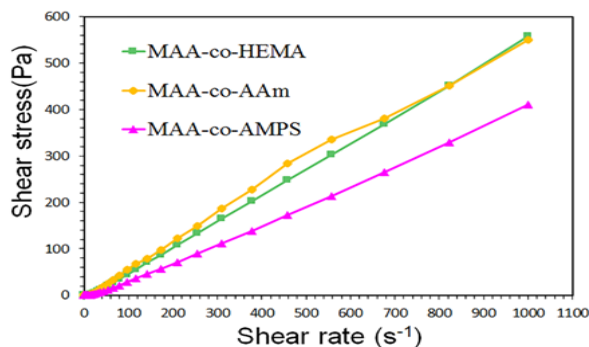
شکل ۷) آزمون روان پذیری خمیرهای سیمان در حضور فوق روان کننده‌های پلی کربوکسیلاتی با حضور کومونومرهای مختلف با نسبت‌های وزنی مختلف مونومر در کوپلیمر در حضور کاتیون‌های مختلف و pH ثابت در نسبت آب به سیمان ۰/۳ درصد وزنی و نسبت پلیمر به سیمان ۰/۲۵ درصد وزنی

کارگیری یک لایه جذب شده فوق روان کننده سبب بهبود روان پذیری می شوند. در واقع تنش تسلیم به عنوان تنش بحرانی تعریف می شود که در آن سیال بین رفتار جامد و رفتار سیال تغییر می کند. در شکل ۹ خواص خمیر سیمانی براساس منحنی های جریان تعیین شد. مقادیر تنش تسلیم بر اساس مدل هرشل-بولکلی محاسبه شده است. منحنی پایین برای بررسی خواص رئولوژیکی انتخاب شده است زیرا که بهتر با مدل هرشل-بولکلی منطبق می شود. برای نمونه های سیمان، تنش برشی و سرعت برش در طول دوره آزمون برای نمونه های AMPS، AAm و HEMA در شکل ۹ نشان داده شده است. طبق مدل هرشل-بولکلی، ما می توانیم رفتار سیال سیمان را بین مایعات نیوتونی و بینگهام انتظار داشته باشیم. از آنجا که تطبیق با استفاده از مدل بینگهام منجر به تنش تسلیم منفی شد، بنابراین جهت تعیین تنش تسلیم، داده ها با استفاده از مدل هرشل-بولکلی به دست آمد. به خوبی ثابت شده است که رفتار جریان بتن تازه در نرخ برش کم می تواند مطابق با مدل هرشل بولکلی (معادله ۱) توضیح داده شود.

$$\tau = \tau_0 + k\gamma^n \quad (1)$$

جایی که  $\tau$  تنش برشی (Pa)،  $\tau_0$  تنش تسلیم (Pa)،  $\gamma$  کرنش برشی ( $s^{-1}$ )،  $k$  ثابت کننده سازگاری (Pa / sn) و  $n$  شاخص قدرت است. جدول ۳ مقادیر عددی تنش تسلیم  $\tau_0$  و پارامترهای  $K$  و  $n$  از خمیر سیمان را برای هر نمونه می دهد.

بر اساس رفتار رئولوژیکی افزودنی های خمیر سیمان که در شکل ۹ نشان داده شده، کم ترین مقدار تنش تسلیم و بهترین خواص رئولوژیکی برای MAA-co-AMPS به دست آمد. مقادیر تنش تسلیم برای خمیرهای سیمان نشان می دهد که رفتار روانی خمیر سیمان به ترتیب با کopolymerهای AMPS، HEMA و AAm بیشترین بهبود را داشته است (جدول ۳ و شکل ۹). نتایج بیانگر آن است که وزن مولکولی به طور عمده تاثیر مستقیمی بر تنش تسلیم و در واقع روان پذیری سیال سیمان دارد. به طوری که مولکول با

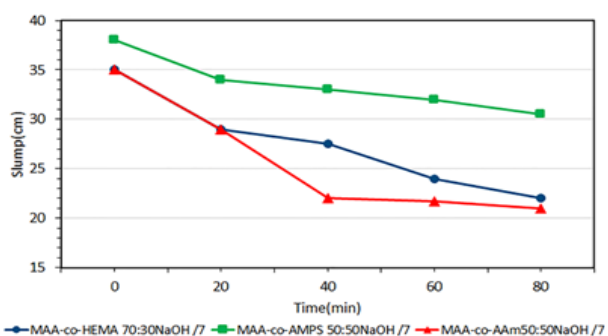


شکل ۹ تغییرات تنش برشی به سرعت برش در خمیر سیمانی توسط کopolymer های مختلف

سیمان می گردد. در واقع بین سه ساختار کopolymerی مورد مقایسه در این مطالعه با توجه به ساختار مولکولی کومونومرها که در جدول ۲ آمده است، مشاهده می شود که شاخه جانبی کومونومر AMPS و ممانعت فضایی ناشی از گروه ها و زنجیر حجیم آن در مقایسه با کومونومر HEMA و پس از آن کومونومر کوچکتر AAm کمترین افت جریان پذیری را نشان می دهد.

### ۵(۳) رئولوژی

رئولوژی سیمان به سبب تاثیر پارامترهایی چون زمان و دما و به دلیل تعاملات متفاوت بین ذرات سیمان، آب و سایر اجزای تشکیل دهنده پیچیده است. اندازه گیری های رئولوژیکی به منظور کمی کردن اثر فوق روان کننده ها مورد بررسی قرار گرفت. در خمیر سیمان و همچنین در مخلوط هایی با جامد زیاد، ذراتی که با یکدیگر در تماس هستند، یک ساختار ضعیف جامد را ایجاد می کنند که برای جریان پیدا کردن و روان شدن خمیر باید این ساختار در هم بریزد و در واقع توسط نیروی بشکند. خمیر سیمان ماده ویسکو پلاستیکی است که تنش تسلیم دارد. در اندازه گیری های رئولوژیکی، تعلیق های با غلظت بالا مانند خمیر سیمان، رفتار غیرنیوتونی نشان می دهند. در این حالت، خمیر سیمان با و بدون فوق روان کننده، نوعی رفتار شبیه پلاستیکی را نشان می دهد. در تنش کمتر از تنش تسلیم، خمیر رفتار جامد را نشان می دهد و حرکت نمی کند. درتنشی بالای این سطح، خمیر شروع به جریان می کند و ذرات با مایع تحت نیروهای سرعت برش حرکت می کنند. برای توصیف رئولوژی خمیر سیمان، پارامترهای کلیدی رئولوژیک مانند تنش تسلیم، ویسکوزیته ظاهری، رقیق شدن برشی، یا رفتار غلیظ شدن برشی مورد بررسی قرار می گیرد. به طور کلی، نیروهای جاذبه در تعلیق های سیمان، یک شبکه سخت را ایجاد می کنند که مانع از جریان یافتن سیمان بدون استفاده از نیروی برشی خاص می شود. شدت این نیرو (تنش تسلیم) به نیروهای بین ذرات بستگی دارد و این که چگونه آن ها با به

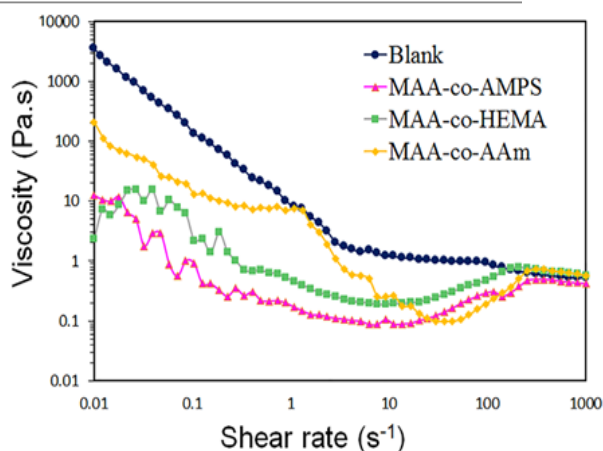


شکل ۸ پایداری روان پذیری کopolymer های مختلف پلی کربوکسیلاتی در نسبت آب به سیمان ۰/۳ و نسبت پلیمر به سیمان ۰/۲۵ درصد وزنی

جدول ۳) مشخصات کوپلیمر های سنتزی و پارامتر های رئولوژیکی ( بر اساس مدل هرشل-بولکلی) برای خمیر های مختلف سیمانی در حضور این کوپلیمر ها پس از ۲۰ دقیقه

	MAA-co-AMPS	MAA-co-AAm	MAA-co-HEMA
Mw(kDa)	۱۹۰۰۸	۲۴۲۵۰	۲۲۲۵۰
Mn(kDa)	۱۴۷۵۲	۱۴۹۲۲	۱۴۷۱۸
PDI(Mn/Mw)	۱/۳۰	۱/۶۳	۱/۵۱
$\tau_0$ (Pa)	$۲/۷ \times 10^{-۱۲}$	$۲/۸۸ \times 10^{-۷}$	$۸/۲۸ \times 10^{-۹}$
(K)	-/۵۴۰	-/۷۲۵	-/۳۶۳
(n)	-/۹۶۲	-/۹۵۰	۱/۰۳۶
R <sup>2</sup>	-/۹۹۷۷	-/۹۹۱۱	-/۹۹۹۶

شده و تجمعات سیمانی کمتر می شود، که در نهایت با کاهش آب محبوس، کاهش ویسکوزیته را سبب می گردد. در حالی که انتظار می رود در سرعت های برشی بالاتر و در حضور زنجیره های پلیمری جذب شده، انرژی جنبشی منجر به کاهش بیشتر ویسکوزیته گردد، خلاف این امر رخ می دهد، یعنی با افزایش ویسکوزیته رو به رو هستیم که می توان آن را به گره خوردگی های زنجیره های طولیل و با جرم مولکولی بالای کوپلیمرهای پلی کربوکسیلاتی نسبت داد، که از جذب آن ها بر روی ذرات سیمان می کاهد. به عبارت بهتر، در سرعت برشی بالا، رقابت بین اثرات هیدرودینامیکی زنجیره ها و نیروهای داخلی ذرات سیمان، ممکن است منجر به افزایش ویسکوزیته (رفتار غلیظ شدن برشی) شود. هنگامی که سرعت برش به  $10 s^{-1}$  برسد، ویسکوزیته تقریباً بدون تغییر باقی می ماند و بیانگر آن است که در سرعت برشی متوسط، سیستم رفتاری شبیه رفتار نیوتنی نشان می دهد و ویسکوزیته ظاهری به سرعت برش بستگی ندارد (شکل ۹). این رفتار به ویژه در دو کوپلیمر AMPS و HEMA که جرم مولکولی کمتر و در واقع جذب بهتر روی سطح ذرات دارند، محسوس تر دیده می شود. تفاوت سطح در این بخش خطی از نمودار هم می تواند، به میزان سطحی که هر زنجیره پلیمری می تواند بر روی ذرات سیمان اشغال کند، بستگی داشته باشد؛ که به ترتیب دو کوپلیمر AMPS و HEMA قابلیت پوشاندن سطح بیشتری از ذرات سیمان را خواهند داشت. بنابراین مقایسه سه کوپلیمر مورد مطالعه نشان می دهد، ساختار شیمیایی و مولکولی متفاوت کوپلیمرهای پلی کربوکسیلاتی سنتزی، منجر به میزان جذب متفاوت زنجیره های پلیمر روی سطح ذرات سیمان گشته که در نهایت، رفتار روان پذیری و پایداری روان پذیری را تحت تاثیر قرار داده است. کم ترین ویسکوزیته و تنش تسلیم در خمیر سیمانی به ترتیب برای AMPS، HEMA و AAm به دست آمد. بنابراین، نتایج رئولوژیکی، نتایج آزمون های روان پذیری و پایداری روان پذیری را تایید می کنند.



شکل ۹) تغییرات ویسکوزیته خمیر سیمانی در حضور کوپلیمر های مختلف

وزن مولکولی کمتر (AMPS) بهترین جذب را روی سطح ذرات سیمان دارد.

این امر به وضوح می تواند به ممانعت فضایی ایجاد شده توسط جذب زنجیره های پلیمری نسبت داده شود، که به شدت باعث کاهش نیرو های جاذبه و اندروالس بین ذرات سیمان می شود. با افزایش جذب پلیمر، تنش تسلیم سیستم در سرعت برشی کم، کاهش می یابد و همراه با آن، ویسکوزیته نیز کاهش می یابد. همانطور که در شکل ۹ نیز مشاهده می شود در نمونه خمیر سیمانی بدون فوق روان کننده در سرعت های برشی پایین، به دلیل غالب بودن نیروهای جاذبه نظیر واندروالس بین ذرات سیمان، احتمال حضور تجمعات سیمانی بیشتر شده است. این پدیده و همین طور کاهش آب که به سبب محبوس شدن در حفره های این تجمعات سیمانی رخ می دهد، منجر به افزایش شدید ویسکوزیته در سرعت برشی پایین می گردد. در حالی که با افزایش سرعت برشی، انرژی جنبشی شروع به تسلط بر رفتار رئولوژیک سیستم می کند؛ در نتیجه آب محبوس شده در تجمعات، به سبب شکستن تجمعات سیمانی آزاد می شود و ویسکوزیته سیمان کاهش می یابد. در سیستم های حاوی پلیمر در سرعت های برشی کمتر، به دلیل جذب زنجیره های سیمانی، از جاذبه بین ذرات سیمان جلوگیری



#### ۴) نتیجه گیری

در این مطالعه، به بررسی تأثیرات ویژگی شیمیایی مولکول های کوپلیمرهای پلی کربوکسیلاتی PC حاوی مونومرهای MAA، AMPS، AAm و HEMA بر رفتارهای رئولوژیکی و جریان در سیمان پرداخته شد. فوق روان کننده های کوپلیمری با جایگزینی مونومر MAA با مونومر AMPS، AAm و HEMA به منظور مطالعه اثر گروه های عاملی مختلف بر رفتارهای رئولوژیکی در خمیر سیمان، سنتز شد. بر اساس نتایج، ارتباطات ویژگی های ساختاری فوق روان کننده ها با رفتار جذب آن ها بر روی ذرات سیمان و همچنین اثرات رفتار روانی و تاخیر اندازندگی افت رفتار روانی در خمیر سیمان، بیان گردید. پارامترهای مختلف در ساختار مولکولی فوق روان کننده ها نظیر وزن مولکولی، محتوای کربوکسیلات و دیگر گروه های عاملی می توانند بر رفتار رئولوژی سیمان پرتلند تأثیر بگذارند. نتایج حاصل از بررسی ساختارهای کوپلیمرها عبارتند از:

- خمیر سیمانی در حضور پلی کربوکسیلات و حتی بدون آن رفتار غیر نیوتنی نشان می دهد که می تواند با توجه به مدل هرشل-بولکلی توضیح داده شود.

- توانایی جذب گروه های سولفونیک کوپلیمر AMPS بر روی سطح سیمان به ترتیب از گروه های هیدروکسید و آمین HEMA و AAm قوی تر است و در واقع نیروی محرکه برای جذب گروه های سولفونیک در روی سطح سیمان، نیروی جاذبه الکترواستاتیک است.
- نتایج بیانگر آن است که گروه های آنیونی مانند کربوکسیلات، سولفات و هیدروکسید موجود در زنجیر پلیمری می توانند بر روی سطح ذرات مثبت سیمان جذب شوند؛ که به سبب آن با ایجاد دافعه استریک و الکترواستاتیک از نزدیک شدن ذرات سیمان به یکدیگر و ایجاد تجمعات سیمانی و نهایتاً از محبوس شدن آب در حفره های تجمعات جلوگیری می گردد.

- حضور افزودنی های PC به طور کلی باعث کاهش تنش تسلیم در سیمان می شود. سه سری افزودنی را می توان بر اساس کاهش تنش تسلیم به صورت زیر طبقه بندی کرد  $AMPS > HEMA > AAm$ .
- به وضوح مشاهده شده است که مقدار بیشتر پلیمرهای جذب شده روی سطح سیمان منجر به افزایش جریان پذیری و کاهش میزان افت جریان پذیری در طول زمان می شود.

- همچنین نتایج آزمون های رئولوژیکی و جریان پذیری اسلامپ نشان داد که، سری AAm در مقایسه با دو افزودنی دیگر دارای کمترین میزان جریان پذیری است. از سه سری کوپلیمر مورد مطالعه بیشترین میزان کاهش ویسکوزیته و تنش تسلیم به ترتیب مربوط به  $AMPS > HEMA > AAm$  است.

در نهایت می توان نتیجه گرفت که با کنترل جرم مولکولی و نسبت وزنی بهینه گروه های عاملی در طول زنجیر پلی کربوکسیلاتی به منظور ایجاد دافعه فضایی و الکترواستاتیک مناسب، می توان سبب بهبود جریان پذیری و قابلیت کارایی خمیر سیمانی گردید.

comb-like copolymer dispersants on dispersion and rheological properties of concentrated cement suspensions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 336, no. 2, pp. 624–633, 2009.

[12] S. Collepardi, L. Coppola, R. Troli, and M. Collepardi, "Mechanisms of actions of different superplasticizers for high-performance concrete," *ACI Journal*, vol. 186, pp. 503–524, 1999.

[13] F. Winnefeld, A. Zingg, L. Holzer, R. Figi, J. Pakusch, and S. Becker, "Interaction of Polycarboxylate-based Superplasticizers and Cements: Influence of Polymer Structure and C3A-content of Cement," 12th Int. Congr. Chem. Cem., pp. 1–12, 2007.

[14] F. Winnefeld, S. Becker, J. Pakusch, T. Götz, and T. Go, "Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 29, no. 4, pp. 251–262, 2007.

[15] J. Lin, J. Wu, Z. Yang, and M. Pu, "Synthesis and properties of poly(acrylic acid)/montmorillonite superabsorbent composites," *Polym. Polym. Compos.*, vol. 9, no. 7, pp. 469–471, 2001.

[16] A. Zingg et al., "Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C3A amounts," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 31, no. 3, pp. 153–162, 2009.

[17] A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, and L. Gauckler, "Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 323, no. 2, pp. 301–312, 2008.

[18] Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska, E. Rogalska-Jońska, F. Krok, J. R. Dygas, and B. Misztal-Faraj, "Polymer electrolytes based on PEO and aluminum carboxylates," in *Solid State Ionics*, 2002, vol. 152–153, pp. 227–234.

[19] S. Pourchet, L. Regnaud, J. P. Perez, and A. Nonat, "Cement and Concrete Research Early C 3 A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate," *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, no. 11, pp. 989–996, 2009.

[20] S. Pourchet, S. Liautaud, D. Rinaldi, and I. Pochard, "Effect of the repartition of the PEG side chains on the adsorption and dispersion behaviors of PCP in presence of sulfate," *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 2, pp. 431–439, 2012.

[1] H. Kataoka, Y. Saito, M. Tabuchi, Y. Wada, and T. Sakai, "Ionic conduction mechanism of PEO-type polymer electrolytes investigated by the carrier diffusion phenomenon using PGSE-NMR," *Macromolecules*, vol. 35, no. 16, pp. 6239–6244, 2002.

[2] J. Zhu, G. Zhang, Z. Miao, and T. Shang, "Synthesis and performance of a comblike amphoteric polycarboxylate dispersant for coal-water slurry," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 412, pp. 101–107, 2012.

[3] I. Pochard, C. Labbez, A. Nonat, H. Vija, and B. Jönsson, "The effect of polycations on early cement paste," *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 10, pp. 1488–1494, 2010.

[4] X. Liu et al., "Preparation, characterization and performances of powdered polycarboxylate superplasticizer with bulk polymerization," *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 9, pp. 6169–6183, 2014.

[5] J. J. Assaad and S. E. Asseily, "Use of water reducers to improve grindability and performance of Portland cement clinker," *ACI Mater. J.*, vol. 108, no. 6, pp. 619–627, 2011.

[6] K. H. Khayat and J. J. Assaad, "Effect of w/cm and high-range water-reducing admixture on formwork pressure and thixotropy of self-consolidating concrete," *ACI Mater. J.*, vol. 103, no. 3, pp. 186–193, 2006.

[7] C. Z. Li, N. Q. Feng, Y. De Li, and R. J. Chen, "Effects of polyethylene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water-reducers," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, pp. 867–873, 2005.

[8] M. H. Zhang, K. Sisomphon, T. S. Ng, and D. J. Sun, "Effect of superplasticizers on workability retention and initial setting time of cement pastes," *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, no. 9, pp. 1700–1707, 2010.

[9] Y. F. Houst et al., "Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project)," *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 10, pp. 1197–1209, 2008.

[10] M. D. M. Alonso, M. Palacios, and F. Puertas, "Effect of polycarboxylate-ether admixtures on calcium aluminate cement pastes. Part 1: Compatibility studies," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 49, pp. 17323–17329, 2013.

[11] Q. Ran, P. Somasundaran, C. Miao, J. Liu, S. Wu, and J. Shen, "Effect of the length of the side chains of