

Polymerization
Quarterly, 2017
Volume 7, Number 1
Pages 38-49
ISSN: 2252-0449

Structural Effect of Various Superplasticizers on Their Properties and Interaction with Concrete Active Particles

Mohammad Reza Rostami Daronkola

Polymerization Engineering Department, Faculty of Polymer Engineering,
Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 14 May 2016, Accepted: 24 July 2016

Abstract

Polycarboxylate ether superplasticizers are branch polymers with a main chain consisting of sodium salt of carboxylic and sulfonic acids ionic groups and polyethylene glycol arms. The efficiency of superplasticizer in concrete depends on the size of main chain, structures of repeating units, ion/branching ratio and density of branches with various side chain lengths. Superplasticizers are interacted and adsorbed on the surface of active particles present in the concrete. In the presence of polycarboxylate superplasticizers, hydration behavior of active sites and formation of crystals were investigated by Fourier transforms infrared spectroscopy, X-ray powder diffractometry and scanning electron microscopy. The results showed that adsorption of superplasticizers on the active species decreased the size of calcium hydroxide (CaOH) crystals and controlled the heat of hydration. Mechanical strengths, fluidity and fluidity retention of the concrete improved in the presence of superplasticizers. Furthermore, superplasticizers decreased the permeability of concrete and made its microstructure more compact.

Keywords

superplasticizer,
branch polymers,
structure-properties,
hydration,
concrete

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m.rostami@ippi.ac.ir

اثر ساختاری انواع ابرروان کننده‌ها روی برهم کنش با ذرات فعال بتن و خواص آن‌ها

محمد رضا رستمی درونکلا*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی، گروه مهندسی پلیمر یزاسیون،

صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۵/۲/۲۵، دریافت: ۱۳۹۵/۵/۳

ابرروان کننده‌های پلی‌کربوکسیلات اتر، ترکیبات پلیمری چندجزئی با ساختارهای شاخه‌ای هستند. اجزای سازنده این ترکیبات را یون‌های کربوکسیلیک اسید، سولفونیک اسید و شاخه‌های پلی‌اتیلن گلیکول تشکیل می‌دهند. کارایی ابرروان کننده‌ها در بتن با طول زنجیر اصلی، نوع و تعداد مونومرها در واحد تکرار شونده، نسبت یون به شاخه و تعداد و اندازه شاخه‌های متصل به زنجیر اصلی ارتباط مستقیم دارد. ساختار ابرروان کننده‌ها بر جذب و برهم‌کنش آن‌ها با اجزای فعال بتن مؤثر است. بخش‌های یونی این ترکیبات موجب جذب زنجیرها در سطح ذرات فعال دارای بار مثبت می‌شود و شاخه‌ها بر سیالیت ذرات اثر می‌گذارند. روش‌های تبدیل فوریه زیرقرمز (FTIR)، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)، به منظور بررسی نحوه آبدار شدن اجزای فعال بتن و تشکیل بلورها استفاده می‌شوند. ابرروان کننده‌ها موجب کاهش اندازه بلورهای کلسیم هیدروکسید و کنترل گرمای آبدار شدن اجزای فعال می‌شوند. استحکام مکانیکی، سیالیت و بازدارندگی سیالیت بتن با وجود ابرروان کننده بهبود می‌یابد. افزون بر این، ابرروان کننده‌ها نفوذپذیری بتن را کاهش داده و موجب فشردگی بیشتر ریزساختار آن می‌شوند.

بسیار ش

فصلنامه علمی-ترویجی

سال هفتم، شماره ۱،

صفحه ۴۹-۳۸، ۱۳۹۶

ISSN: 2252-0449

چکیده



محمد رضا رستمی درونکلا

واژگان کلیدی

ابرروان کننده،
پلیمرهای شاخه‌دار،
ساختار-خواص،
آبدار شدن،
بتن

مقدمه

توسعه علم و فناوری و بهره‌گیری از نتایج پژوهشی دانشمندان، همواره با هدف رفع مشکلات و نیازمندی‌های موجود در صنایع مختلف بوده است. در صنعت ساختمان نیز ترکیبات مختلف به‌منظور کنترل رفتارهای شیمیایی، فیزیکی و اجرایی بتن تهیه شده‌اند. این ترکیبات متناسب با مقدار سیمان و سایر اجزای فعال موجود در انواع بتن، در مقادیر کم افزوده می‌شوند [۱]. پیشرفت‌های انجام شده درباره ابروان‌کننده‌ها همواره با هدف بهبود ارتباط ساختارهای مولکولی با کمک خواصی مانند استحکام، نفوذپذیری، سهولت اجرا و کنترل آبدارشدن اجزای فعال موجود در بتن است [۶-۱].

از سال ۱۹۳۰، ترکیبات سولفون‌دار لیگنین به‌عنوان روان‌کننده به‌کار برده شده‌اند. این ترکیبات که با هدف کاهش مصرف آب و افزایش فشردگی بتن و در نتیجه، افزایش استحکام آن استفاده شده‌اند، کاهش نفوذپذیری و افزایش طول عمر بتن را نیز به‌همراه داشته‌اند. برهم‌کنش یون‌های مثبت موجود در سطح سیمان یا ذرات فعال با یون‌های منفی سولفون‌دار شده روان‌کننده، اثر درخور توجهی بر جدایش ذرات سیمان و سیتیک آبدارشدن آن‌ها داشته است. توسعه ساختاری ساخت و تولید این مواد در راستای کاهش درخور توجه آب مصرفی به‌نسبت سیمان است. ترکیباتی مانند پلی‌نفتالن فرمالدهید سولفون‌دار شده از سال ۱۹۷۰ به‌عنوان ترکیبات جدید ابروان‌کننده مطرح شده‌اند. از ترکیبات مشابه دیگر می‌توان ملامین فرمالدهید سولفون‌دار شده و لیگنوسولفونات‌های بهبود یافته را نام برد [۶-۴، ۱].

در سال‌های اخیر، سرعت مصرف افزودنی‌های بتن در حال افزایش است. برای نمونه در سال ۲۰۱۵، افزودنی‌های بتن ۱۱/۷ میلیارد دلار فروش داشتند. پیش‌بینی می‌شود، این رقم تا سال ۲۰۲۰ به ۱۸/۱ میلیارد دلار برسد. روان‌کننده‌ها و ابروان‌کننده‌ها نیز از افزودنی‌های بتن هستند که سهم بزرگی را در بازار فروش به‌خود اختصاص داده‌اند. این ترکیبات که شامل لیگنوسولفونات، نفتالن و ملامین فرمالدهید سولفون‌دار شده، انواع پلی‌کربوکسیلات‌ها و پلی‌کربوکسیلات‌اترها هستند، به‌طور عمده در کشورهای آسیایی، اروپایی، آفریقایی، کانادا و آمریکا تولید و مصرف می‌شوند [۷].

از سال ۲۰۰۰ موضوع ساخت و استفاده از انواع پلی‌کربوکسیلات‌اترها با ساختارهای متنوع، مطرح شده است. این ترکیبات افزون بر کاهش نسبت آب به سیمان، موجب افزایش سیالیت، توزیع یکنواخت سیمان و افزایش خواص خودتراکمی بتن می‌شوند [۵، ۴، ۱]. همچنین، افزودنی‌ها سبب افزایش استحکام و فشردگی بتن و

سهولت اجرای بتن‌ریزی‌های حجیم می‌شوند. کنترل سیتیک و سرعت آبدار شدن سیمان نیز از ساختار ابروان‌کننده‌ها اثر می‌پذیرد [۹، ۸، ۴].

دسته‌بندی ساختاری ابروان‌کننده‌ها

انواع پلیمرها با دارا بودن واحدهای تکرارشونده مونومرهای وینیلی و عامل‌های کربوکسیلیک اسید، سولفونیک اسید و شاخه‌های پلی‌اتیلن گلیکول و کوپلیمر آن، از نظر ساختاری با هم متفاوت‌اند. تنوع کارایی انواع ابروان‌کننده‌ها به طراحی ساختارهای مختلف این ترکیبات وابسته است [۲۵-۱۰]. ساختار مولکولی با خواص ظاهری این ترکیبات شامل وزن مولکولی و توزیع آن، نوع و تعداد عامل‌های واحد تکرارشونده و نحوه چیدمان آن‌ها در طول زنجیر پلیمر ارتباط مستقیم دارد. کسر مولی واحدهای تکرارشونده در طول زنجیر اصلی پلیمر نهایی، باتوجه به کاربرد و خواص مدنظر تغییر می‌کند. واحدهای تکرارشونده موجود در زنجیر اصلی ابروان‌کننده‌ها شامل بخش فعال یونی در زنجیر اصلی و شاخه‌های متصل به آن است. بخش یونی به‌شکل یون‌های نمک‌های سدیم سولفونیک اسید و سدیم کربوکسیلیک اسید است.

به‌طورکلی، نوع و تعداد واحد تکرارشونده با عامل‌های فعال یونی در طول زنجیر اصلی، بر مقدار نسبت آب به سیمان، خاصیت پراکنش و تراکم ذرات میکرونی شده سیمان، مقدار و نحوه برهم‌کنش با یون‌های مثبت روی سیمان و سایر ذرات فعال موجود در بتن و سرعت آبدارشدن سیمان اثرگذار است. شاخه‌های متصل به زنجیر اصلی، واحدهای تکرارشونده مختلف و طول‌های متفاوت دارند. این بخش روی مقدار سیالیت، تراکم بتن، جدایش و پراکنش ذرات سیمان، آبدارشدن سیمان و عملکرد ابروان‌کننده‌ها اثر مستقیم دارد.

شکل ۱ نمایی از ساختار ابروان‌کننده‌ها را نشان می‌دهد. باتوجه به خواص مدنظر، تعداد واحدهای تکرارشونده در طول زنجیر ابروان‌کننده‌های مختلف، تغییر می‌کند [۳۵-۲۶]. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، واحدهای تکرارشونده به‌ترتیب (از راست به چپ) شامل مونومرهای دارای شاخه جانبی و یون به‌شکل‌های مختلف هستند. مونومر شاخه‌دار ۱ در این شکل، می‌تواند دارای عامل‌های انتهایی متوکسی ($R=CH_3$)، هیدروکسی ($R=H$)، آکریلات ($R''=H$) یا متاکریلات ($R''=CH_3$) باشد. این شاخه‌ها با پیوندهای استری و اتری به زنجیر اصلی متصل‌اند.

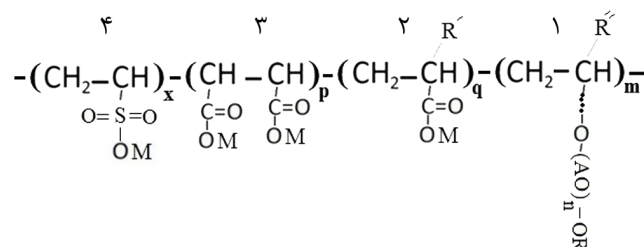
مونومر بعدی ۲ شامل مونومرهای آکریلیک ($R'=H$) یا متاکریلیک ($R'=CH_3$) اسید با عامل جانبی دارای سدیم ($M=Na$) است. واحد

شاخه‌ها بر اندازه ترکیبات و عملکرد آن‌ها بر خواص نهایی بتن بسیار اثرگذار است.

اثر ابروان‌کننده‌ها بر اجزای فعال بتن

توسعه ویژگی‌های ساختاری ابروان‌کننده‌ها همواره به‌منظور تولید آسان‌تر این ترکیبات، بهینه‌سازی هزینه‌های مرتبط و بهبود خواص زیر انجام می‌شود:

- ۱- کاهش درخور توجه نسبت آب مصرفی به سیمان (W/C)،
 - ۲- افزایش قابل توجه فشردگی و نفوذپذیری بتن،
 - ۳- افزایش شایان توجه استحکام فشاری و ضربه‌ای بتن،
 - ۴- افزایش عمر بتن در برابر آثار سایش، فرسایش، باران‌های اسیدی و نمک،
 - ۵- افزایش سیالیت بتن به‌منظور بهبود خواص خودترازی، سیالیت، پیوستگی و شکل‌پذیری بتن،
 - ۶- جدایش و پراکنش ذرات میکرونی شده سیمان از حالت کلوخه‌ای،
 - ۷- کنترل گیرایش اولیه، آبدارشدن سیمان و سایر اجزای فعال موجود در بتن و
 - ۸- فراهم کردن ویژگی خودتراکمی برای بتن‌های ویژه بدون استفاده از تجهیزات مکانیکی.
- در شکل ۳ سازوکار عمومی عملکرد ابروان‌کننده‌های

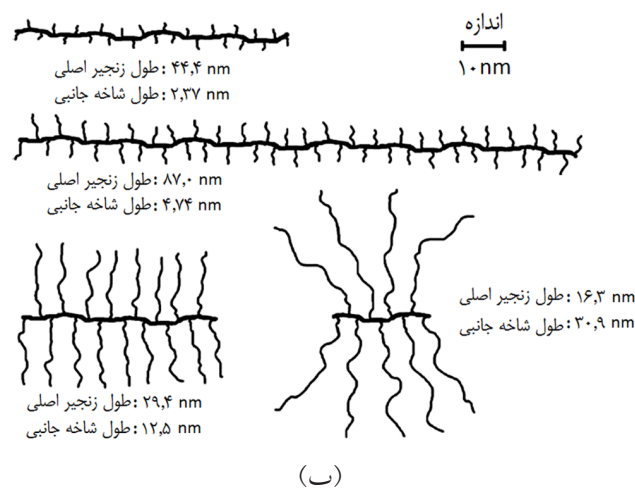
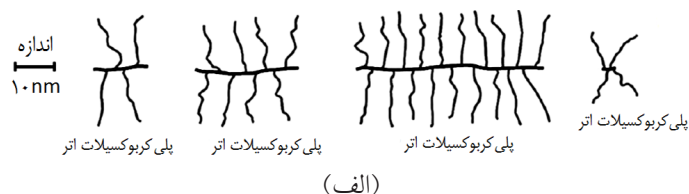


شکل ۱- نمای کلی واحدهای تکرارشونده موجود در ساختار زنجیر ابروان‌کننده.

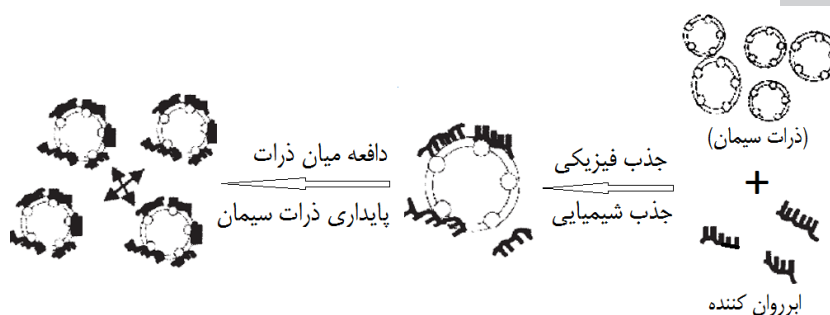
تکرارشونده ۳ شامل مونومر مالئیک انیدرید یا فوماریک اسید با عامل سدیم (M=Na) است. مونومر ۴ وینیل سولفونیک اسید به شکل نمک سدیم آن (M=Na) است.

در شکل ۲-الف، انواع ابروان‌کننده‌ها با طول شاخه‌های برابر و وزن مولکولی‌های مختلف نشان داده شده است [۳۶]. این زنجیرها دارای درصدهای متفاوتی از واحدهای یونی و واحدهای دارای شاخه جانبی هستند. همچنین، این زنجیرها در اندازه نانومتر تغییر می‌کنند.

از نکات مهم دیگر در ویژگی‌های ساختاری ابروان‌کننده‌های ساخته شده، تنوع طول زنجیر متوسط (MCL) و طول زنجیر کوتاه (SCL) متصل به آن است (شکل ۲-ب). این ویژگی‌ها اثر درخور توجهی روی برهم‌کنش و جذب این ترکیبات بر سطح ذرات میکرونی سیمان دارند [۳۷]. بنابراین، تغییر طول و تعداد



شکل ۲- ساختارهای متنوع ابروان‌کننده‌ها با: (الف) انواع وزن مولکولی زنجیر اصلی و چگالی شاخه‌ها [۳۶] و (ب) طول‌های زنجیر متوسط (medium chain length, MCL) و کوتاه (short chain length, SCL) مختلف [۳۷].



شکل ۳- سازوکار جذب ابرروان‌کننده روی سطح ذرات سیمان و عملکرد آن در پایداری ساخت این ذرات [۱].

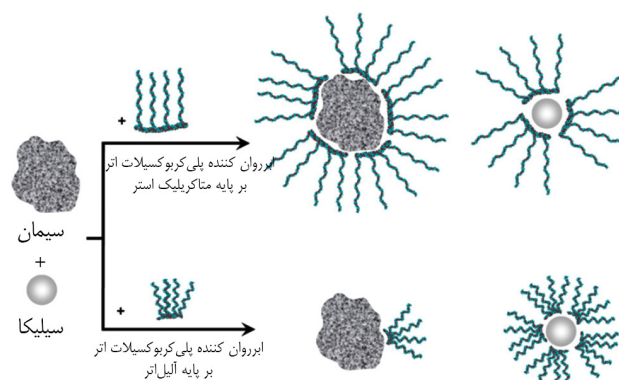
اصلی، اثر زیادی بر عملکرد ابرروان‌کننده‌ها دارد. با افزایش طول و کاهش فاصله شاخه‌های متصل به زنجیر اصلی، چگالی شاخه‌ها در اطراف ذرات بیشتر می‌شود. این افزایش بر فاصله میان ذرات سیمان اثر درخور توجهی می‌گذارد [۳۸].

نحوه برهم‌کنش و پوشاندن ذرات فعال موجود در بتن (سیمان میکرونی و میکروسیلیکا) با زنجیرهای ابرروان‌کننده بر کارایی این ترکیبات اثر دارد (شکل ۴) [۳۶]. برای نمونه، اگر زنجیرها از نظر طول، تعداد یون‌های موجود در آن‌ها و نحوه قرارگیری شاخه‌ها کنترل شده باشند، در غلظت‌های کمتر قابلیت برهم‌کنش مناسب را ایجاد می‌کنند. افزون بر این، شکل ذرات فعال و اندازه آن‌ها اثر درخور توجهی بر نحوه جذب زنجیرهای ابرروان‌کننده در سطح ذرات دارد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، زنجیرهای ابرروان‌کننده با ساختارهای متاکریلیک استر بر سطح اجزای فعال میکروسیلیکا (ذرات ریز و کروی با قطر $0.24 \mu m$) و سیمان میکرونی (قطر $7.2 \mu m$) جذب می‌شوند. این ذرات درشت‌ترند و شکل بی‌نظمی دارند. اما با توجه به شکل و اندازه ذرات، ویژگی‌های ساختاری و اندازه ابرروان‌کننده‌ها، جذب زنجیرهای آن‌ها متفاوت است. میکروسیلیکا، با ذرات منظم‌تر برهم‌کنش مناسب‌تری با زنجیرهای ابرروان‌کننده دارد.

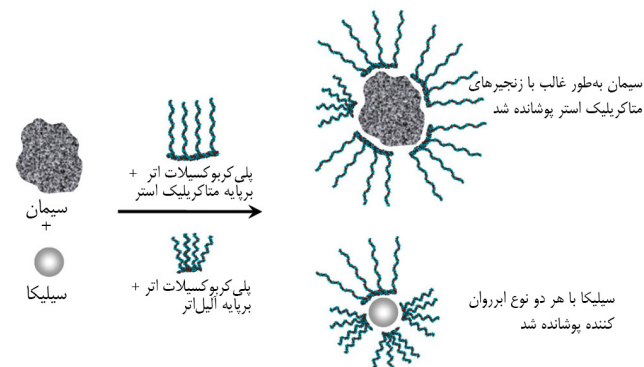
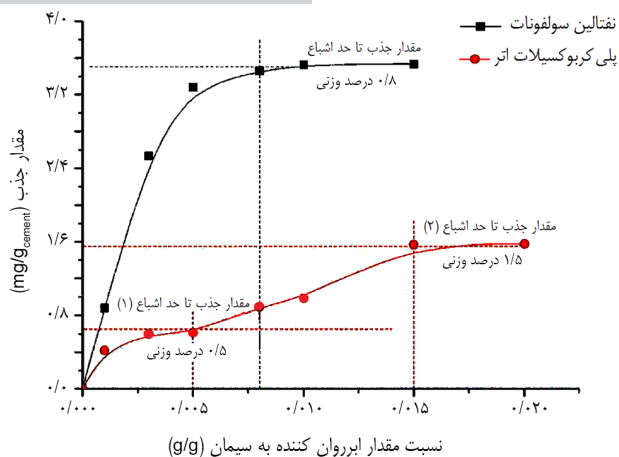
برهم‌کنش و تمایل زنجیرها به عامل فعال و سطح مؤثر ذرات وابسته است. بنابراین، با تغییر نوع یون‌های موجود در زنجیر ابرروان‌کننده‌ها، نحوه جذب زنجیرهای متاکریلیک استر و آلایل اتر به‌عنوان دو نوع ابرروان‌کننده مختلف با ذرات فعال سیمان و میکروسیلیکا متفاوت است. برای نمونه، سطح ذرات میکروسیلیکا ۱۲ برابر بیشتر از ذرات سیمان است [۳۶]. در شکل ۵ رقابت میان جذب زنجیرها روی سطح ذرات فعال مشاهده می‌شود. زنجیرهای متاکریلیک استر با عامل‌های سدیم سولفونیک اسید و کربوکسیلیک اسید برهم‌کنش مناسب‌تری با ذرات سیمان دارند. اما زنجیرهای آلایل اتر تنها دارای مونومرهای مالئیک انیدرید با عامل یونی

پلی‌کربوکسیلات اتر با ذرات سیمان میکرونی آمده است [۱]. ابتدا، اجزای بتن (ذرات سیمان میکرونی، ماسه و سنگ دانه‌بندی شده) با استفاده از دستگاه‌های مکانیکی با آب و ابرروان‌کننده محلول در آب مخلوط می‌شوند. مرحله بعد، شامل جذب زنجیرهای ابرروان‌کننده روی ذرات کلوخه سیمان دارای بارهای الکتریکی مثبت است. در این مرحله، زنجیرهای ابرروان‌کننده در ذرات کلوخه نفوذ می‌کنند. سپس، به تدریج ذرات سیمان را از هم جدا کرده و در بتن پخش می‌کنند. بدین ترتیب، در زمان کوتاهی کلوخه‌ها در اثر دافعه بارهای منفی روی زنجیر ابرروان‌کننده از هم باز می‌شوند تا ذرات میکرونی سیمان، که با زنجیرهای ابرروان‌کننده پوشانده شده‌اند، به‌خوبی در بتن توزیع شوند. در این حالت، شاخه‌های موجود در ابرروان‌کننده‌ها موجب سیالیت سیمان و بتن حاصل می‌شوند. سازوکار جداکردن ذرات سیمان و پراکنش و سیالیت یکنواخت آن‌ها به ترتیب از راه دافعه بارهای موجود در سطح ذرات سیمان و شاخه‌های جانبی محلول در آب (مانند پلی‌اتیلن گلیکول) انجام می‌شود.

طول و چگالی شاخه‌های پلی‌اتیلن گلیکول متصل به زنجیر



شکل ۴- جذب زنجیرهای ابرروان‌کننده با ساختارهای مختلف روی سیمان و میکروسیلیکای دارای ساختار: (الف) پلی‌متاکریلیک استر و (ب) آلایل اتر [۳۶].

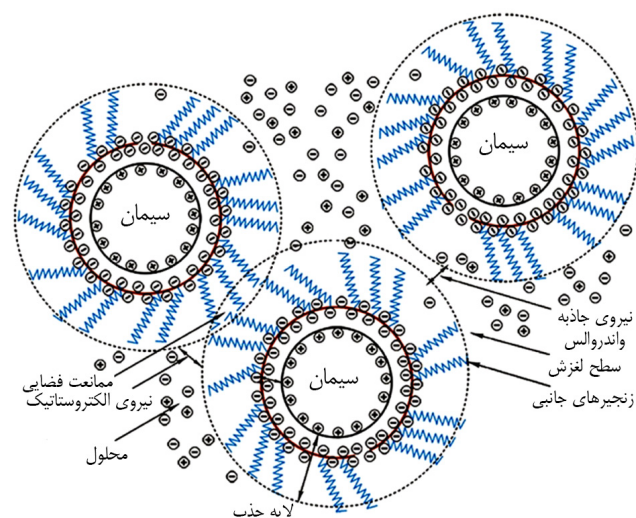


شکل ۵- جذب غالب دو نوع ابروان‌کننده با ساختارهای مختلف: (الف) زنجیره‌های پلی‌متاکریلیک استر روی ذرات سیمان و (ب) زنجیره‌های آلایل اتر روی ذرات میکروسیلیکا [۳۶].

سديم کربوکسیلیک اسيد دوتایی هستند که با ذرات میکروسیلیکا برهم‌کنش مناسب‌تری دارند.

در شکل ۶ نحوه جذب و عملکرد زنجیره‌های ابروان‌کننده آمده است. این زنجیره‌ها را واحدهای تکرارشونده‌ای از نمک سديم آکریلیک اسيد، مالیک انیدرید و وینیل سولفونیک اسيد همراه با مونومر شاخه‌ای دارای ساختار پلی‌اتیلن گلیکول تشکیل می‌دهند. یون‌های مثبت در سطح ذرات سیمان میکرونی وجود دارند. زنجیره‌های ابروان‌کننده با انواع یون‌های منفی، متناسب با مقدار ابروان‌کننده و اندازه آن به سطح سیمان جذب می‌شوند [۳۹].

نحوه جذب زنجیره‌ها به سطح ذرات سیمان، نیروهای جاذبه واندروالس و دافعه الکتروستاتیک یون‌های منفی ابروان‌کننده‌ها، اثر ممانعت فضایی و سیالیت ایجاد شده به‌وسیله شاخه‌ها و نیز اثرگذاری یون‌های محلول در آب بر سازوکار عملکرد این زنجیره‌ها



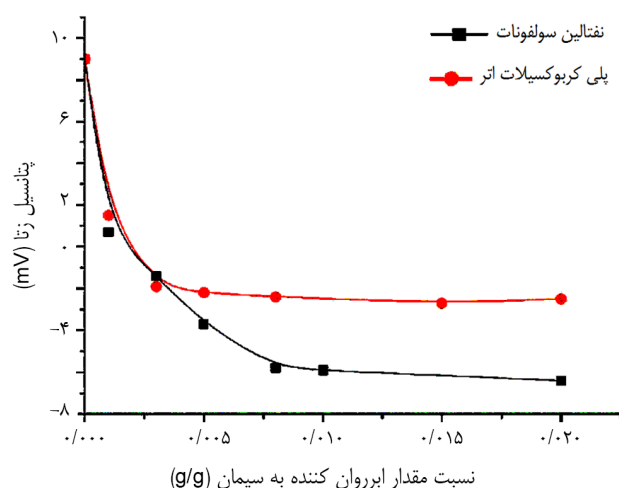
شکل ۶- سازوکار جذب و عملکرد زنجیره‌های ابروان‌کننده روی سطح ذرات سیمان [۳۹].

شکل ۷- اثر غلظت و نوع ساختار پلیمر شاخه‌ای پلی‌کربوکسیلات اتر (PCE) و پلیمر خطی نفتالن سولفونات (NSF) بر مقدار جذب آن‌ها بر سطح سیمان [۴۰].

مؤثرند (شکل ۶). افزون بر آن، حفظ نشست (slump)، سیالیت و مقدار جذب زنجیره‌های ابروان‌کننده با مقدار و نوع یون‌های موجود در زنجیر ابروان‌کننده ارتباط مستقیم دارند.

شکل ۷ اثر ویژگی ساختاری دو نوع زنجیر متفاوت را بر روند جذب آن‌ها روی سطح ذرات سیمان میکرونی شده نشان می‌دهد. در این بررسی، زنجیری با ساختار خطی دارای عامل سديم سولفونیک اسيد (NSF) و زنجیر دوم دارای عامل‌های سديم سولفونیک اسيد و کربوکسیلیک اسيد و شاخه‌های پلی‌اتیلن گلیکول (PCE) است.

همان‌طور که ملاحظه می‌شود، غلظت لازم برای پوشش کامل ذرات میکرونی شده سیمان با زنجیره‌های نفتالن سولفونات

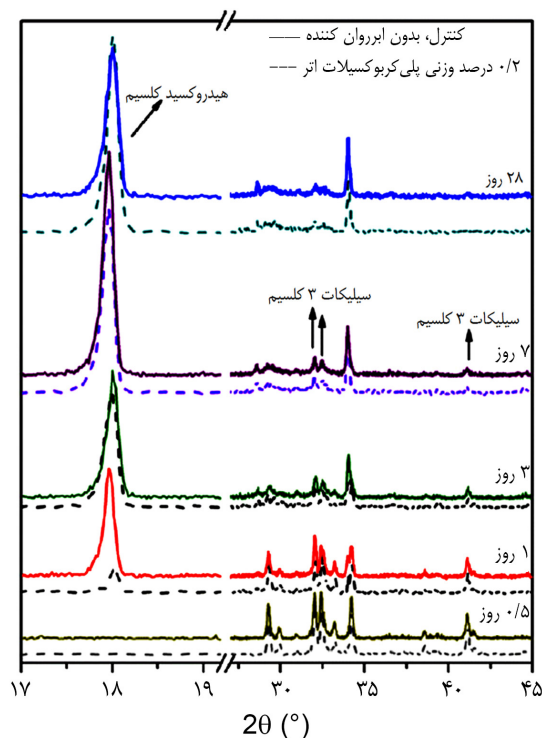


شکل ۸- اثر ساختاری و غلظت دو نوع ابروان‌کننده پلی‌کربوکسیلات اتر (PCE) و نفتالن سولفونات (NSF) بر پتانسیل زتای سطح سیمان [۴۰].

اثر ابروان کننده‌ها بر آبدارشدن و ریز ساختار اجزای فعال

افزودن ابروان کننده‌ها موجب تغییر زمان گیرش اولیه و نهایی بتن، کنترل آبدارشدن سیمان و سایر اجزای فعال، تغییر اندازه اجزای بلورهای تشکیل شده، کاهش درخور توجه جذب آب ذرات سیمان (نسبت آب به سیمان)، افزایش سیالیت و تغییر جریان نشست سیمان با زمان و افزایش مقاومت فشاری بتن می‌شود [۴۱، ۴۲]. آبدارشدن بتن با تشکیل ترکیبات جدید همراه است که می‌تواند با روش‌های دستگاهی بررسی شود. مهم‌ترین ترکیب ایجاد شده در اثر آبدارشدن سیمان، کلسیم هیدروکسید Ca(OH)_2 است که مقدار آن متناسب با پیشرفت آبدارشدن تغییر می‌کند. کلسیم سیلیکات آبدار شده ترکیب دیگری است که طی آبدارشدن ایجاد می‌شود. تشکیل بلور دو ترکیب یاد شده به ترتیب با روش‌های دستگاهی پراش پرتو ایکس (XRD) و زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) بررسی می‌شود [۴، ۳۳].

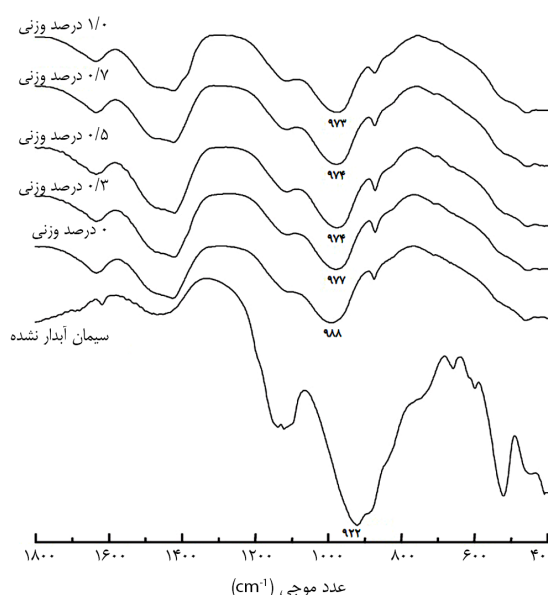
در شکل ۹ اثر ابروان کننده پلی‌کربوکسیلات اتر (PC) با غلظت ۰/۳-۱٪ وزنی سیمان با روش FTIR بررسی شده است. سیمان بی‌آب یا آبدار نشده پیک پهنی در ناحیه 922 cm^{-1} دارد که به پیوند Si-O در SiO_4 مربوط است. پس از افزودن آب به بتن و آبدارشدن سیمان به مدت ۲۸ روز در غلظت‌های مختلف ابروان کننده، کلسیم سیلیکات به تدریج ایجاد می‌شود. در نتیجه، به دلیل تشکیل پیوند C-S-H پیک به محدوده $973-988\text{ cm}^{-1}$ انتقال می‌یابد. این پیک با



شکل ۱۰- طیف XRD از آبدارشدن پس از نیم روز تا ۲۸ روز [۳۳].

(NSF)، $0.8\text{ mg/g}_{\text{cement}}$ است و افزایش غلظت در محیط، در جذب این زنجیرها تغییری ایجاد نمی‌کند. برای زنجیرهای پلی‌کربوکسیلات اتر، این تغییرات متفاوت است و در دو مرحله اتفاق می‌افتد. بدین معنی که تا غلظت $0.5\text{ mg/g}_{\text{cement}}$ ، تغییرات درخور توجه است. سپس، تغییرات کاهش یافته و تا مقادیر $1.5\text{ mg/g}_{\text{cement}}$ به حد اشباع می‌رسد [۴۰]. تفاوت موجود به‌طور عمده به وجود شاخه‌ها روی زنجیر ابروان کننده وابسته است. زنجیرهای NSF با توجه به اندازه آن‌ها سطح ذرات سیمان میکرونی شده را می‌پوشانند. اما در زنجیرهای PCE، شاخه‌های متصل به زنجیر اصلی به شکل دولایه روی سطح ذرات سیمان قرار می‌گیرند [۴۰].

شکل ۸ تغییرات پتانسیل زتا را در اثر جذب NSF و PCE بر سطح ذرات سیمان میکرونی شده نشان می‌دهد. از آنجا که سطح سیمان دارای یون‌های مثبت است، ابتدا پتانسیل زتا (مقدار یون) حدود 9 mV است. با افزایش غلظت زنجیرهای دارای یون‌های منفی و جذب آن‌ها در سطح ذرات، پتانسیل زتا کاهش می‌یابد و به سمت مقادیر منفی می‌رود. دلیل این موضوع، جذب زنجیرهای ابروان کننده روی سطح ذرات سیمان دارای بار مثبت است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با $0.05\text{ g/g}_{\text{cement}}$ از ابروان کننده نوع پلی‌کربوکسیلات اتر و $0.1\text{ g/g}_{\text{cement}}$ پلی‌نفتالن سولفونات، پتانسیل زتا به محدوده ثابت با مقادیر به ترتیب -2 mV و -6 mV می‌رسد. این مقدار، به واسطه اثر شاخه‌های متصل به زنجیر اصلی، برای زنجیرهای پلی‌کربوکسیلات اتر کمتر است [۴۰].



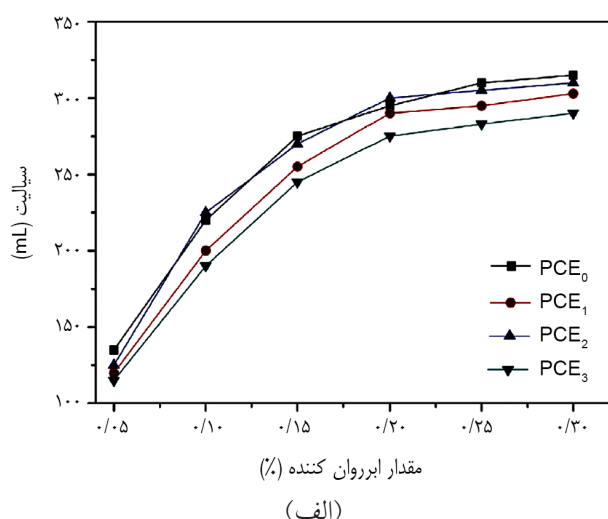
شکل ۹- طیف FTIR از اثر غلظت ابروان کننده پلی‌کربوکسیلات اتر (PC) بر تشکیل کلسیم سیلیکات (C-S-H) در سیمان آبدار شده پس از ۲۸ روز [۴].

می‌یابد. همچنین، افزودن ابرروان‌کننده، موجب تأخیر در شدت مصرف C_3S و تشکیل کلسیم هیدروکسید می‌شود. این موضوع نشانگر سرعت آبدار شدن است.

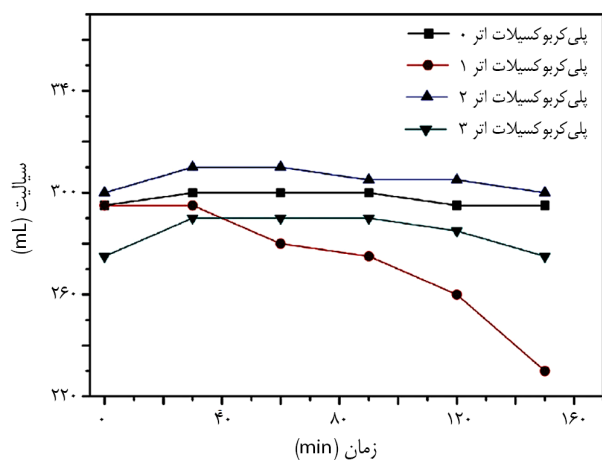
در شکل ۱۱ ریزنگاشت میکروسکوپ الکترونی پویشی مربوط به شکل‌شناسی بلورهای تشکیل شده از آبدار شدن سیمان آمده است [۳۳]. بدون ابرروان‌کننده، بلورهای کلسیم هیدروکسید شش‌وجهی دارای قطر $1-0.5 \mu m$ هستند. اما در مجاورت ابرروان‌کننده مقدار این بلورها کاهش یافته و اندازه آن‌ها به کمتر از $0.5 \mu m$ کاهش می‌یابد.

ارتباط خواص ظاهری اجزای فعال بتن با افزودن ابرروان‌کننده

در شکل ۱۲-الف تغییرات سیالیت سیمان با غلظت‌های مختلف انواع ابرروان‌کننده آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود، سیالیت سیمان با ازدیاد مقدار ابرروان‌کننده افزایش می‌یابد. این افزایش

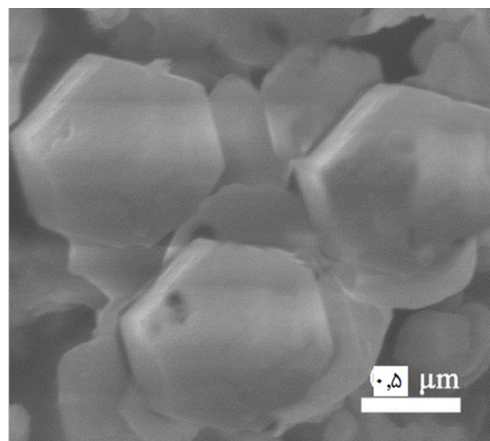


(الف)

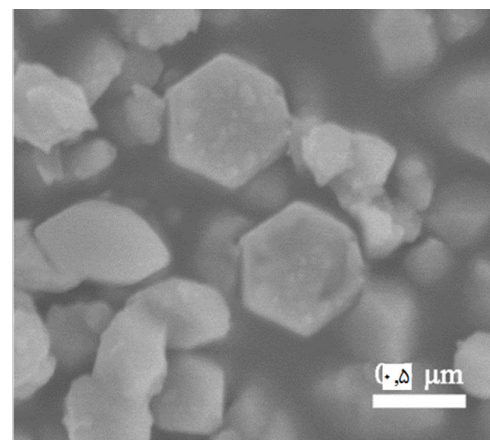


(ب)

شکل ۱۲- اثر ساختار ابرروان‌کننده پلی‌کربوکسیلات اتر بر سیالیت سیمان با: (الف) غلظت ابرروان‌کننده و (ب) گذشت زمان [۳۹].



(الف)



(ب)

شکل ۱۱- ریزنگاشت میکروسکوپ الکترونی پویشی بلورهای کلسیم هیدروکسید ایجاد شده از: (الف) آبدار شدن سیمان و (ب) آبدار شدن سیمان در مجاورت ۰/۲٪ وزنی ابرروان‌کننده PC [۳۳].

افزایش غلظت پلی‌کربوکسیلات اتر در محدوده پایین‌تر و با کاهش غلظت ابرروان‌کننده در ناحیه بالاتر مشاهده می‌شود. این نتیجه، به برهم‌کنش ابرروان‌کننده با سیمان با هدف کنترل آبدار شدن سیمان مربوط است. بنابراین، با افزایش غلظت ابرروان‌کننده سرعت تشکیل کلسیم سیلیکات کاهش می‌یابد [۴].

پیشرفت آبدار شدن با تشکیل کلسیم هیدروکسید همراه است. در شکل ۱۰ روند تشکیل این ترکیب با استفاده از روش دستگاهی XRD بررسی شده است. تشکیل کلسیم هیدروکسید در محدوده زاویه 18° دیده می‌شود که با گذشت زمان از نیم روز تا ۲۸ روز شدت این پیک افزایش می‌یابد [۳۳].

افزودن ابرروان‌کننده پلی‌کربوکسیلات اتر موجب کنترل آبدار شدن سیمان و مصرف جزء Ca_3SiO_5 موجود در آن می‌شود. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، شدت پیک تری‌کلسیم سیلیکات (C_3S) در حدود زاویه $32-33^\circ$ با گذشت زمان و آبدار شدن کاهش

جدول ۱- مشخصه‌های ساختاری و مقادیر وزن مولکولی و شاخص چندپراکنی انواع ابروان‌کننده [۳۹].

شاخص چندپراکنی (PDI)	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	نسبت مولی واحدهای تکرارشونده	پلی‌کربوکسیلات اثر
۱/۵۷	۳۸۹۲۸	۲۴۷۷۵	TPEG:AA (۱:۳:۵)	PCE ₁
۱/۵۲	۴۱۰۴۰	۲۶۹۸۹	TPEG:AA:MA (۱:۳/۵: ۱/۲)	PCE ₂
۱/۷۹	۲۷۹۷۲	۱۵۶۴۰	TPEG:AA:SMAS (۱:۳/۵: ۰/۵)	PCE ₃
۱/۵۱	۳۲۲۹۰	۲۱۳۸۵	MPEG	PCE ₀

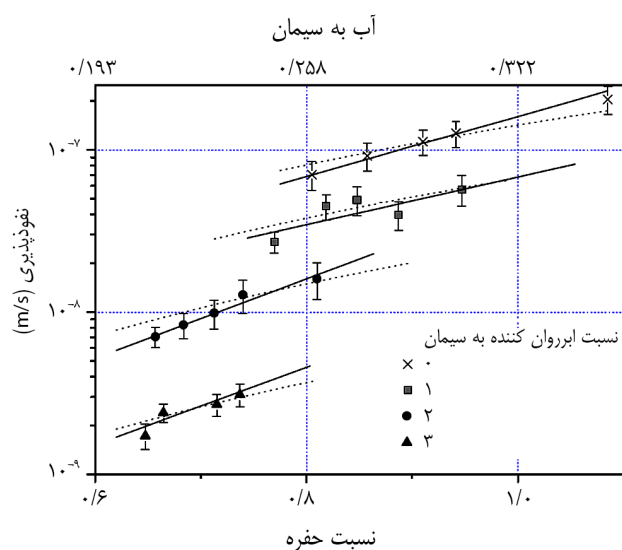
TPEG پلی‌اتیلن گلیکول وینیل اتر ($M_n = ۲۴۰۰$ g/mol)، MPEG پلی‌اتیلن گلیکول وینیل استر ($M_n = ۱۲۰۰$ g/mol)، AA آکریلیک اسید، MA مالئیک انیدرید و SMAS سدیم متیل آلایل سولفونات.

بتن‌های به‌دست آمده پس از ۷، ۲۸ و ۵۶ روز با دستگاه مقاومت فشاری اندازه‌گیری شد [۳۹]. همان‌طور که دیده می‌شود، نمونه مرجع بدون ابروان‌کننده، کمترین مقاومت فشاری را یعنی، حدود ۱۸ MPa پس از ۷ روز شرایط استاندارد آبدارشدن سیمان نشان می‌دهد. در این شرایط، افزودن ابروان‌کننده‌های ۰ و ۲ موجب افزایش مقاومت فشاری تا ۲ برابر یعنی حدود ۳۶ MPa شد. به‌طور کلی، در اثر افزودن ابروان‌کننده مقاومت فشاری بتن حدود ۲/۵-۲ برابر افزایش می‌یابد. همچنین، ساخت بتن با قابلیت اجرا و مقاومت فشاری بیشتر با افزودن ابروان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات اثر انجام‌پذیر بوده که برای نمونه‌های ۰ و ۲ این اثر بیشتر است. ابروان‌کننده‌ها موجب افزایش فشردگی و کاهش نفوذپذیری قطعات سیمانی می‌شوند [۳۴]. به‌طور کلی، با افزایش غلظت ابروان‌کننده، نسبت حفره‌ها (e) در بتن‌های سیمانی کاهش

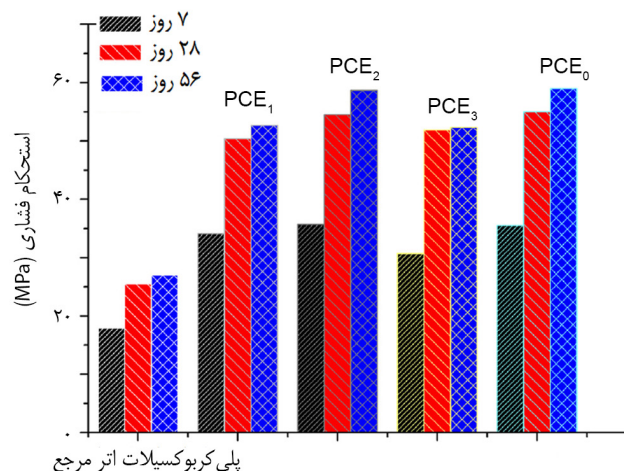
تا ۰/۲۰٪ درخور توجه است و پس از آن مقدار ثابتی دارد. در شکل ۱۲-ب نیز مشاهده می‌شود، سیالیت سیمان با گذشت زمان با ویژگی‌های ساختاری ابروان‌کننده‌ها، شامل ویژگی شاخه‌های متصل و نوع و غلظت یون‌های موجود در زنجیر اصلی ابروان‌کننده در ارتباط است.

سیالیت با گذشت زمان (شکل ۱۲-ب) در مقدار ۰/۲۰٪ از ابروان‌کننده تقریباً ثابت است [۳۹]. برای نمونه، سیالیت با پلی‌کربوکسیلات اثر PCE₁ پس از حدود ۳۰ min کاهش می‌یابد. در جدول ۱ ویژگی‌های ساختاری چهار نوع ابروان‌کننده شکل ۱۲ آمده است.

مقاومت فشاری بتن دارای سیمان، خاکستر، شن دانه‌بندی و آب نیز بررسی شده است (شکل ۱۳). به‌منظور دست‌یابی به نشست ۱۸۰-۲۲۰ mm، به بتن مقدار ثابتی از ابروان‌کننده‌های بررسی شده (جدول ۱) همراه با آب افزوده شد. مقاومت فشاری



شکل ۱۴- تغییرات نفوذپذیری بر حسب نسبت حفره خمیر سیمانی با تغییرات نسبت ابروان‌کننده به سیمان در محدوده ۰-۳ [۳۴].



شکل ۱۳- اثر انواع ابروان‌کننده‌های جدول ۱ بر مقاومت فشاری بتن‌های به‌دست آمده پس از ۷، ۲۸ و ۵۶ روز در شرایط آبدارشدن استاندارد [۳۹]. نمونه مرجع، ابروان‌کننده ندارد.

اجزای فعال بتن تغییر می‌یابد. زنجیر ابرروان‌کننده به سطح ذرات فعال دارای بار مثبت جذب می‌شود و شاخه‌ها بر سیالیت ذرات اثر می‌گذارند. ابرروان‌کننده‌ها موجب تأخیر در آبدارشدن اجزای فعال بتن می‌شوند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی نشان می‌دهد، با افزایش غلظت این ترکیبات، اندازه بلورهای کلسیم هیدروکسید ایجاد شده از واکنش اجزای فعال با آب کاهش می‌یابد. واکنش آبدارشدن و تشکیل ترکیبات کلسیم سیلیکات آبدار شده و کلسیم هیدروکسید در بتن با روش‌های طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه و پراش پرتو ایکس بررسی می‌شود. افزایش غلظت زنجیرهای ابرروان‌کننده موجب ارتقای خواص اجرایی بتن، شامل سیالیت و حفظ آن می‌شود. این خواص که با ویژگی ساختاری ابرروان‌کننده‌ها در ارتباط‌اند، با گذشت زمان کاهش می‌یابند. فشردگی و مقاومت فشاری بتن با افزودن ابرروان‌کننده‌ها افزایش می‌یابد و در مقابل از نفوذپذیری بتن کاسته می‌شود.

مراجع

1. Fiat D., Lazar M., Baciu V., and Hubca G., Superplasticizer Polymeric Additives Used in Concrete, *Mater. Plast.*, **49**, 62-67, 2012.
2. Lu S.H., Liu G., Ma Y.F., and Li F., Synthesis and Application of a New Vinyl Copolymer Superplasticizer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 273-280, 2010.
3. Sakai E., Kawakami A., and Daimon M., Dispersion Mechanisms of Comb-type Superplasticizers Containing Grafted Poly(ethylene oxide) Chains, *Macromol. Symp.*, **175**, 367-376, 2001.
4. Puertas F., Santos H., Palacios M., and Martínez-Ramírez S., Polycarboxylate Superplasticiser Admixtures: Effect on Hydration, Microstructure and Rheological Behavior in Cement Pastes, *Adv. Cem. Res.*, **17**, 77-89, 2005.
5. Liu X., Wang Z., Zheng Y., Cui S., Lan M., Li H., Zhu J., and Liang X., Preparation, Characterization and Performances of Powdered Polycarboxylate Superplasticizer with Bulk Polymerization, *Materials*, **7**, 6169-6183, 2014.
6. Goudarzian N. and Rabiee A., Effect of Reactant Ratios on Gel Point of Sulphonated Melamine Formaldehyde Superplasticizer, *Iran. Polym. J.*, **5**, 24-29, 1996.
7. Rohan M., Concrete Superplasticizers, <http://www.market-sandmarkets.com/PressReleases/concrete-superplasticizers.asp>, available in 14 May 2016.
8. Ran Q., Qiao M., and Liu J., Influence of Ca^{2+} on the Performance of Poly(acrylic acid)-g-Poly(ethylene glycol) Comb-like Copolymers in Cement Suspensions, *Iran. Polym. J.*, **23**, 663-669, 2014.
9. Ramachandran V.S., *Concrete Admixtures Handbook, Properties, Science and Technology*, 2th ed., Elsevier, Ch. 7 and 9, 1996.
10. Edmeades R.M. and Hewlett P.C., Cement Admixtures, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4th ed., John Wiley, London, 837-896, 1998.
11. Yamada K., Takahashi T., Henahara S., and Matsuhira M., Effects of the Chemical Structure on the Properties of Polycarboxylate Type Superplasticizer, *Cem. Concr. Res.*, **30**, 197-207, 2000.
12. Cho H.Y. and Sun J.M., Effects of the Synthetic Conditions of Poly{carboxylate-g-(ethylene glycol) methyl ether} on the Dispersibility in Cement Paste, *Cem. Concr. Res.*, **35**, 891-899, 2005.
13. Lei L. and Plank J., Synthesis and Properties of a Vinyl Ether-Based Polycarboxylate Superplasticizer for Concrete Possess-

می‌یابد. همچنین، نسبت آب به سیمان (W/C) با افزایش غلظت ابرروان‌کننده کاهش می‌یابد.

باتوجه به شکل ۱۴ ملاحظه می‌شود، بیشترین مقادیر نفوذپذیری و نسبت حفره در مقادیر ابرروان‌کننده به سیمان (A/C) صفر و آب به سیمان حدود ۰/۳ به دست می‌آید. با افزایش نسبت ابرروان‌کننده به سیمان تا مقدار ۳٪، در نسبت آب به سیمان حدود ۰/۲ مقادیر نفوذپذیری و نسبت حفره بسیار کاهش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

ابرروان‌کننده‌ها ترکیبات پلیمری چندجزئی با یون‌های کربوکسیلیک اسید و سولفونیک اسید در زنجیر اصلی و شاخه‌های پلی‌اتیلن گلیکول هستند. با تغییر طول زنجیر اصلی و تعداد و اندازه شاخه‌های متصل به آن، کارایی ابرروان‌کننده‌ها و برهم‌کنش آن‌ها با

- ing Clay Tolerance, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 1048–1055, 2014.
14. Gamba M., Clemente P., Alampì G., Surico F., Badesso L., Ferrari G., and Squinzi M., Superplasticizers for Concrete and Cement Materials and Process for Producing the Same, *EU Pat. 2516344 A1*, 2012.
15. Guosheng L. and Qin Z., Concrete Water Reducing Agent of Polyacrylic Acid and its Synthesis Process, *CH Pat. 100360455 C*, 2008.
16. Plank J. and Lange A., Concrete Admixtures, *EU Pat. 20130712695*, 2013.
17. Winnefeld F., Becker S., Pakusch J., and Götz T., Effects of the Molecular Architecture of Comb-shaped Superplasticizers on their Performance in Cementitious Systems, *Cem. Concr. Compos.*, **29**, 251–262, 2007.
18. Plank J., Pöllmann K., Zouaoui N., Andres P.R., and Schaefer C., Synthesis and Performance of Methacrylic Ester based Polycarboxylate Superplasticizers Possessing Hydroxy Terminated Poly(ethylene glycol) Side Chains, *Cem. Concr. Res.*, **38**, 1210–1216, 2008.
19. Alonso M., Palacios M., and Puertas F., Effect of Polycarboxylate–Ether Admixtures on Calcium Aluminate Cement Pastes. Part 2: Hydration Studies., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 17330–17340, 2013.
20. Cao K., Zhou Y., and Guangqing L., Preparation and Properties of a Polyether-Based Polycarboxylate as an Antiscalant for Gypsum, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 40193–40202, 2014.
21. Lv S., Ju H., Ma Y., and Zhou Q., Effects of Connection Mode Between Carboxyl Groups and Main Chains on Polycarboxylate Superplasticizer Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**, 3925–3932, 2013.
22. Habbaba A., Lange A., and Plank J., Synthesis and Performance of a Modified Polycarboxylate Dispersant for Concrete Possessing Enhanced Cement Compatibility, *J. Appl. Polym. Sci.*, **129**, 346–353, 2013.
23. Rostami Daronkola M.R., Synthesis of Acrylic Acid, Maleic Anhydride, Methacrylic Acid Sodium Salts and Hydroxy Polyethylene Glycol Methacrylate Branched Four Polymers by Free Radical Polymerization as Concrete Additives, *IR Pat. 021463*, 2015.
24. Rostami Daronkola M.R., Synthesis of Multi Component Superplasticiser to Improve Interaction with Various Active Species in Concrete, *IR Pat. 089368*, 2016.
25. Rostami Daronkola M.R., Synthesis of Acrylic Acid Sodium Salt Hydroxyl Polyethylene Glycol Acrylate Copolymers and Investigation of Their Interactions with Cement, *National Conference on Polymer in Construction*, Tehran, 17-18 May, 2016.
26. Li G.L. and Albert K.H.K., Effects of Superplasticizer Type on Packing Density, Water Film Thickness and Flowability of Cementitious Paste, *Constr. Build. Mater.*, **86**, 113–119, 2015.
27. Dalas F., Pourchet S., Nonat A., Rinaldi D., Sabio S., and Mosquet M., Fluidizing Efficiency of Comb-like Superplasticizers: The Effect of the Anionic Function, The Side Chain Length and the Grafting Degree, *Cem. Concr. Res.*, **71**, 115–123, 2015.
28. De Reese J., Lenz P., Zilch K., and Plank J., Influence of Type of Superplasticizer and Cement Composition on the Adhesive Bonding Between Aged and Fresh Concrete, *Constr. Build. Mater.*, **48**, 717–724, 2013.
29. Liu X., Wang Z., Zhu J., Zheng Y., Cui S., Lan M., and Li H., Synthesis, Characterization and Performance of a Polycarboxylate Superplasticizer with Amide Structure, *Colloids Surf. A*, **448**, 119–129, 2014.
30. Łaźniewska-Piekarczyk B., The Methodology for Assessing the Impact of New Generation Superplasticizers on Air Content in Self-compacting Concrete, *Constr. Build. Mater.*, **53**, 488–502, 2014.
31. Lei L. and Plank J., A Concept for a Polycarboxylate Superplasticizer Possessing Enhanced Clay Tolerance, *Cem. Concr. Res.*, **42**, 1299–1306, 2012.
32. Nowak-Michta A., Influence of Superplasticizer on Porosity Structures in Hardened Concretes, *Procedia Eng.*, **108**, 262–269, 2015.
33. Liu M., Lei J., Guo L., Du X., and Li J., The Application of Thermal Analysis, XRD and SEM to Study the Hydration Behavior of Tricalcium Silicate in the Presence of a Polycarboxylate Superplasticizer, *Thermochim. Acta*, **613**, 54–60, 2015.
34. Perrot A., Rangeard D., Picandet V., and Mélinge Y., Hydro-mechanical Properties of Fresh Cement Pastes Containing Polycarboxylate Superplasticizer, *Cem. Concr. Res.*, **53**, 221–228, 2013.
35. Pourchet S., Liautaud S., Rinaldi D., and Pochard I., Effect of the Repartition of the PEG Side Chains on the Adsorption and Dispersion Behaviors of PCP in Presence of Sulfate, *Cem. Concr. Res.*, **42**, 431–439, 2012.
36. Schröf C., Gruber M., and Plank J., Preferential Adsorption of

- Polycarboxylate Superplasticizers on Cement and Silica Fume in Ultra-high Performance Concrete (UHPC), *Cem. Concr. Res.*, **42**, 1401-1408, 2012.
37. Plank J., Zhimin D., Keller H., Hössle F., and Seid W., Fundamental Mechanisms for Polycarboxylate Intercalation into C3A Hydrate Phases and the Role of Sulfate Present in Cement, *Cem. Concr. Res.*, **40**, 45-57, 2010.
38. Nawa T., Effect of Chemical Structure on Steric Stabilization of Polycarboxylate-Based Superplasticizer, *J. Adv. Concr. Technol.*, **4**, 225-232, 2006.
39. Li Y., Yang C., Zhang Y., Zheng J., Guo H., and Lu M., Study on Dispersion, Adsorption and Flow Retaining Behaviors of Cement Mortars with TPEG-type Polyether Kind Polycarboxylate Superplasticizers, *Constr. Build. Mater.*, **64**, 324-332, 2014.
40. Zhang Y. and Kong X., Correlations of the Dispersing Capability of NSF and PCE Types of Superplasticizer and Their Impacts on Cement Hydration with the Adsorption in Fresh Cement Pastes, *Cem. Concr. Res.*, **69**, 1-9, 2015.
41. Felekoğlu B. and Sarikahya H., Effect of Chemical Structure of Polycarboxylate-based Superplasticizers on Workability Retention of Self-compacting Concrete, *Constr. Build. Mater.*, **22**, 1972-1980, 2008.
42. Plank J., Schroef C., Gruber M., Lesti M., and Sieber R., Effectiveness of Polycarboxylate Superplasticizers in Ultra-High Strength Concrete: The Importance of PCE Compatibility with Silica Fume, *J. Adv. Concr. Technol.*, **7**, 5-12, 2009.