Synthesis, Characterization, and Performance Evaluation of a Novel Polycarboxylate Superplasticizer Based on AMPS–TPEG for Cementitious Materials

Mahdi Moeinian[1], Mehdi Ardjmand*[2], Ferial Nosratinia[3]

1. Ph. D. Student of Chemical Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University

2. Professor of Chemical Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University

3. Assistant Professor of Chemical Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University

*Corresponding Author[۱], Email: ardjmand.m@gmail.com

[۱] Department of Chemical Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Abstract:

Concrete requires efficient superplasticizers. This study synthesized a ternary AA–TPEG–AMPS copolymer (molar ratio 12:1:1) by aqueous free-radical polymerization and compared it with a binary AA–TPEG copolymer (6:1). The ternary composition was a rational starting point, not a fully optimized formulation. Structures were characterized by FTIR, ^{1}H NMR, and GPC. Concrete properties included slump, slump retention, water reduction, density, zeta potential, air content, bleeding, setting time, and mechanical strengths. Compared with PCE-1, PCE-2 increased slump from 203 to 238 mm and water reduction from 37% to 44%, shifted zeta potential to −11.1 mV, and reduced slump loss. Density and strengths also increased; initial and final setting times reached 560 and 685 min. The results suggest that combining AMPS-derived ionic groups with TPEG side chains can improve dispersion and workability under the tested conditions. Polymer adsorption was not directly quantified, and comparison with a commercial superplasticizer remains for future work.

Keywords:

Polycarboxylate superplasticizer, AMPS, TPEG, Steric hindrance, Electrostatic repulsion, Slump retention.

سنتز، شناسایی و ارزیابی عملکرد یک فوق‌روان‌کننده پلی‌کربوکسیلاتی جدید مبتنی بر AMPS–TPEG برای مواد سیمانی

مهدی معینیان[۱]، مهدی ارجمند*[۲]، فریال نصرتی نیا[۳]

۱. دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد جنوب
۲. استاد مهندسی شیمی و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد جنوب
۳. استادیار مهندسی شیمی و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد جنوب

مسئول مکاتبات[۲]، پیامنگار:
M.ardjmand@iau.ac.ir

[۲] تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد جنوب، دانشکده مهندسی شیمی

چکیده
نیاز روزافزون به بتن‌های پایدار، توسعه فوق‌روان‌کننده‌هایی با کارایی بالاتر، پایداری بهتر و سازگاری بیشتر با سیمان را ضروری ساخته است. پلی‌کربوکسیلات‌ها (PCE) به دلیل پراکندگی عالی ذرات سیمان نقش کلیدی دارند، اما طراحی ساختارهای مولکولی جدید برای افزایش عملکرد همچنان موردتوجه است. در این پژوهش، کوپلیمر سه‌جزئی نوین AA-TPEG-AMPS (نسبت مولی ۱۲:۱:۱) از طریق پلیمریزاسیون رادیکالی محلولی سنتز و با کوپلیمر دوجزئی AA-TPEG (نسبت ۶:۱) مقایسه شد. نسبت مولی سامانه سه‌جزئی به‌عنوان یک نقطه شروع منطقی انتخاب شد و بهینه‌سازی نظام‌مند نسبت‌های مختلف مونومرها در این پژوهش انجام نشد. ساختارها توسط FTIR، $HNMR^1$ و GPC تأیید شدند. خواص بتن تازه و سخت‌شده شامل اسلامپ، حفظ روانی، درصد کاهش آب، دانسیته، پتانسیل زتا، حباب هوا، آب‌انداختگی، زمان گیرش و مقاومت‌های فشاری و خمشی ارزیابی گردید. نتایج نشان داد که PCE-2 در مقایسه با PCE-1، اسلامپ را از ۲۰۳ به ۲۳۸ میلی‌متر افزایش، درصد کاهش آب را از ۳۷ به ۴۴ درصد بهبود، پتانسیل زتا را به ۱۱/۱- میلی‌ولت کاهش و افت اسلامپ را به‌طور چشمگیری کاهش داد. دانسیته افزایش یافت و مقاومت‌های فشاری و خمشی بهبود قابل‌توجهی نشان دادند. زمان گیرش اولیه و نهایی برای PCE-2 به ترتیب به ۵۶۰ و ۶۸۵ دقیقه رسید که نشان‌دهنده تأخیر در گیرش است. ترکیب گروه‌های کربوکسیلات و سولفونات با زنجیره‌های PEG، هم‌زمان دافعه الکترواستاتیکی و ممانعت فضایی را تقویت کرده و پراکندگی ذرات سیمان را بهبود می‌بخشد. این نتایج تأیید می‌کند که طراحی کوپلیمرهای سه‌جزئی با این دو مکانیسم، رویکردی مؤثر برای تولید فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلاتی با عملکرد بالا است.

کلمات کلیدی:
فوق‌روان‌کننده پلی‌کربوکسیلاتی، AMPS، TPEG، ممانعت فضایی، دافعه الکترواستاتیک، حفظ اسلامپ

۱. مقدمه

امروزه افزودنی‌های متعددی برای بهبود کیفیت و ویژگی‌های کاربردی بتن از جمله کاهش نسبت آب به سیمان، افزایش استحکام، نفوذپذیری، پایایی و پایداری مورد استفاده قرار میگیرند [۲،۱]. در این میان، فوق‌روانکننده‌ها به عنوان یکی از پرمصرفترین افزودنی‌ها، نقش کلیدی در افزایش روانی، کاهش نسبت آب به سیمان و بهبود خواص مکانیکی بتن ایفا میکنند [۴-۳]. این مواد با دارا بودن گروههای عاملی فعال سطحی و زنجیرهای جانبی، با ایجاد دافعه الکتروستاتیکی و ممانعت فضایی، موجب پراکندگی پایدار ذرات سیمان و افزایش سیالیت مخلوط میشوند [۸-۵].

فوق روانکننده‌ها به سه نسل شامل لیگنوسولفونات‌های اصلاح شده(MLS) ، نفتالین-فرمالدئید (SNF) یا ملامین-فرمالدئید (SMF) سولفوندار شده و پلیکربوکسیلات اترها (PCEs) تقسیم میشوند [۱, ۸]. PCEs به عنوان نسل سوم، از دهه ۱۹۸۰ معرفی شده و همچنان در حال توسعه هستند [۳]. این مواد به دلیل ساختار مولکولی قابل طراحی، وزن مولکولی متنوع و طول زنجیرهای اصلی و فرعی متفاوت، قابلیت ایجاد خواص گوناگون در بتن را دارند و عمدتاً از طریق پلیمریزاسیون رادیکالی کوپلیمرهای حاوی گروه های کربوکسیلات و زنجیرهای جانبی الیگو(اتیلن اکساید) سنتز میشوند [۹, ۱۰]. این ویژگیها سبب کاهش مصرف آب، افزایش کارایی، کاهش افت اسلامپ، کاهش آب انداختگی و بهبود پرداخت نهایی بتن میگردد [۱۱، ۱۲].

بهینه سازی ساختار PCE از دو مسیر اصلی دنبال میشود: نخست، اصلاح ماکرومونومرهای پلی اتری نظیر ایزوپرنیل اکسی پلیاتیلن گلیکول (TPEG) که به دلیل واکنش پذیری بالا و ایجاد زنجیرهای جانبی بلند، نقش مهمی در ایجاد ممانعت فضایی و حفظ روانی خمیر سیمان ایفا میکند [۴، ۷، ۱۳]. کوپلیمرهای-AA TPEGبا ایجاد دافعه فضایی قوی، پراکندگی ذرات سیمان را بهبود میبخشند [۷, ۱۴]. پژوهش ها نشان داده اند که نسبت مولی AA:TPEG و طول زنجیرهای جانبی تأثیر مستقیم بر کارایی این فوق روان کننده ها دارد [۱۳]. به عنوان نمونه، تیم تحقیقاتی حاضر با استفاده از سیستم آغازگر آمونیوم پرسولفات، فوقروان کننده ای بر پایه TPEG سنتز کرد که با ۰/۳ درصد وزنی، کاهش آب ۳۷/۳٪ و اسلامپ ۲۰۳ میلیمتر ایجاد نمود [۱۵]. همچنین فنگ و همکاران (۲۰۲۲) با کوپلیمریزاسیون TPEG با آکریلیک اسید و مونومرهای استری، فوقروان کننده ای با خاصیت رهش آهسته و عملکرد عالی در حفظ روانی تهیه کردند [۱۶]. لی و همکاران (۲۰۱۴) نیز نشان دادند که افزایش طول زنجیرهای جانبی TPEG ، ممانعت فضایی مؤثرتری ایجاد کرده و سیالیت و حفظ روانی ملات سیمان را بهبود میبخشد [۱۴].

دومین مسیر، اصلاح زنجیره اصلی با استفاده از مونومرهای عاملی نظیر ۲-اکریلامیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) است. این مونومر با دارا بودن گروه سولفونیک اسید قوی، چگالی بار منفی پلیمر را افزایش داده و می‌تواند جذب سطحی و پراکندگی ذرات سیمان را بهبود دهد [۱۹-۱۷]. در مجموعه مطالعات Chen B.F.، جنبه‌های مختلف فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌آکریلیک اسید اصلاح‌شده با AMPS به‌طور جداگانه بررسی شده است. در مرجع [۲۰]، تمرکز اصلی بر سنتز و بررسی خواص فوق‌روان‌کننده اصلاح‌شده با AMPS، از جمله عملکرد کاهش آب و روان‌کنندگی بوده است؛ در مرجع [۲۱]، اثر این فوق‌روان‌کننده بر عملکرد مواد سیمانی، از جمله رفتار گیرش و خواص مکانیکی، مورد بررسی قرار گرفته است؛ و در مرجع [۱۸]، عملکرد این نوع فوق‌روان‌کننده در بتن و به‌ویژه کاربرد آن در بتن با عملکرد بالا (HPC) ارزیابی شده است. تانگ و همکاران (۲۰۱۹) با بررسی اثر AMPS-NNDMA بر جذب روی تری‌کلسیم سیلیکات (C_3S) گزارش کردند که حضور AMPS موجب افزایش جذب تعادلی PCE می‌شود [۱۹]. پلانک و همکاران (۲۰۱۰) نیز در مطالعه رقابت جذبی پلیمرهای حاوی AMPS و صمغ ولان در سیمان چاه نفت نشان دادند که گروه‌های سولفونات با چگالی بار بالا نقش مؤثری در جذب سطحی دارند [۱۷]. همچنین Büyükyagcı و همکاران (۲۰۰۹) با سنتز کوپلیمرهای آکریلات پلی‌اتیلن گلیکول و AMPS، تأثیر این ساختار پلیمری بر زمان گیرش و استحکام فشاری بتن را بررسی کردند [۲۲].

با وجود پیشرفت‌های گسترده در توسعه فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلاتی (PCEs)، پژوهش‌های پیشین عمدتاً بر اصلاح ساختار پلیمر با تأکید بر یکی از مکانیسم‌های اصلی پراکندگی، یعنی افزایش ممانعت فضایی از طریق زنجیره‌های جانبی پلی‌اتری یا افزایش دافعه الکترواستاتیکی از طریق گروه‌های یونی، متمرکز بوده‌اند. در این زمینه، Büyükyagcı و همکاران [۲۲] پیش‌تر کوپلیمرهایی بر پایه متوکسی پلی‌اتیلن گلیکول آکریلات (MPEG-acrylate) و ۲-آکریل‌آمیدو-۲-متیل-۱-پروپان‌سولفونیک اسید (AMPS) را سنتز و عملکرد آن‌ها را به‌عنوان فوق‌روان‌کننده در بتن بررسی کردند؛ بنابراین، اصل استفاده همزمان از یک جزء پلی‌اتری و AMPS در یک سامانه پلیمری را نمی‌توان به‌عنوان یک رویکرد کاملاً جدید مطرح کرد. با این حال، پژوهش حاضر بر توسعه و ارزیابی یک معماری سه‌جزئی مشخص بر پایه آکریلیک اسید (AA)، پلی‌اتیلن گلیکول متاکریلات نوع TPEG و AMPS (AA-TPEG-AMPS) با نسبت مولی ۱۲:۱:۱ متمرکز است که از نظر نوع ماکرومونومر پلی‌اتری و ترکیب مونومری با سامانه MPEG-acrylate/AMPS گزارش‌شده در مرجع [۲۲] تفاوت دارد. در این ساختار، زنجیره‌های جانبی TPEG نقش ایجاد ممانعت فضایی را ایفا کرده و گروه‌های یونی موجود در AMPS با افزایش دافعه الکترواستاتیکی، به بهبود پراکندگی ذرات سیمان کمک می‌کنند. از این رو، نوآوری پژوهش حاضر نه در ادعای نخستین استفاده همزمان از این دو مکانیسم، بلکه در طراحی و ارزیابی یک ترکیب سه‌جزئی مشخص AA-TPEG-AMPS و بررسی اثر افزودن AMPS به سامانه پایه AA-TPEG تحت شرایط آزمایشی یکسان است. لازم به ذکر است که کوپلیمر دوجزئی (PCE-1) بر اساس مطالعات پیشین این گروه

تحقیقاتی [۱۵] توسعه یافته و در پژوهش حاضر صرفاً به‌عنوان یک خط مبنای علمی و جهت مقایسه مستقیم و ارزیابی دقیق میزان بهبود عملکرد سیستم سه‌جزئی (PCE-2) در شرایط عملیاتی کاملاً یکسان، مورد استفاده و ارزیابی مجدد قرار گرفته است تا اثر و نوآوری ساختار سه‌جزئی به‌روشنی آشکار گردد. بر این اساس، PCE-2 به‌عنوان یک سامانه سه‌جزئی AA-TPEG-AMPS سنتز و از نظر ویژگی‌های ساختاری و عملکردی با PCE-1 مقایسه شده است تا نقش همزمان ممانعت فضایی ناشی از TPEG و دافعه الکترواستاتیکی ناشی از AMPS در بهبود عملکرد فوق‌روان‌کننده به‌صورت نظام‌مند ارزیابی شود.

شایان ذکر است که ساختار دوجزئی PCE-1 بر پایه آکریلیک اسید وTPEG ، نماینده‌ای کنترل‌شده از ساختارهای متداول فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلاتی تجاری در نظر گرفته شد. به‌جای استفاده از یک محصول تجاری آماده، این نمونه تحت شرایط آزمایشگاهی مشخص سنتز شد، زیرا ترکیب دقیق مونومری، وزن مولکولی و افزودنی‌های جانبی محصولات تجاری معمولاً به‌طور کامل در دسترس نیست. استفاده از چنین محصولاتی می‌توانست متغیرهای کنترل‌نشده‌ای وارد مقایسه کند و تفکیک اثر اختصاصی AMPS را دشوار سازد. بنابراین، سنتز PCE-1 با ترکیب و شرایط ساخت مشخص، امکان مقایسه مستقیم و کنترل‌شده با-PCE 2را فراهم ساخت و اجازه داد اثر افزودن AMPS با حداقل دخالت عوامل مزاحم ارزیابی شود. بااین‌حال، نبود مقایسه مستقیم با یک فوق‌روان‌کننده تجاری، دامنه نتیجه‌گیری درباره عملکرد نسبی این سامانه را محدود می‌کند و ارزیابی برتری آن نسبت به محصولات تجاری را به مطالعات آینده موکول می‌سازد.

۲. مواد و روش ها

۱,۲. مواد

گرید سنتزی مونومر آکریلیک اسید و آغازگر آمونیوم پرسولفات از شرکت شیمیایی مرک تهیه گردید. عامل انتقال به زنجیر تیوگلیکولیک اسید (TGA) و حلال استون از شرکت سیگما-آلدریچ تهیه گردید. ایزوپرنیل اکسی پلی اتیلن گلیکول (TPEG) با درصد خلوص ۹۸ درصد و وزن مولکولی ۲۴۰۰ گرم بر مول از شرکت چینی Liaoning Kelong Fine تامین گردید. ۲-اکریلامیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) با درصد خلوص ۹۸ درصد و وزن مولکولی از شرکت ۲۰۷/۲۵ گرم بر مول از شرکت Shanghai Chemex خریداری شد. در این پروژه جهت تهیه بتن از آب مقطر و سیمان پرتلند ASTM C 150-07 نوع دو استفاده گردید.

۲,۲. تهیه فوق روان کننده دو جزیی بر پایه پلی (آکریلیک اسید-کو-ایزوپرنیل اکسی پلی اتیلن گلیکول)

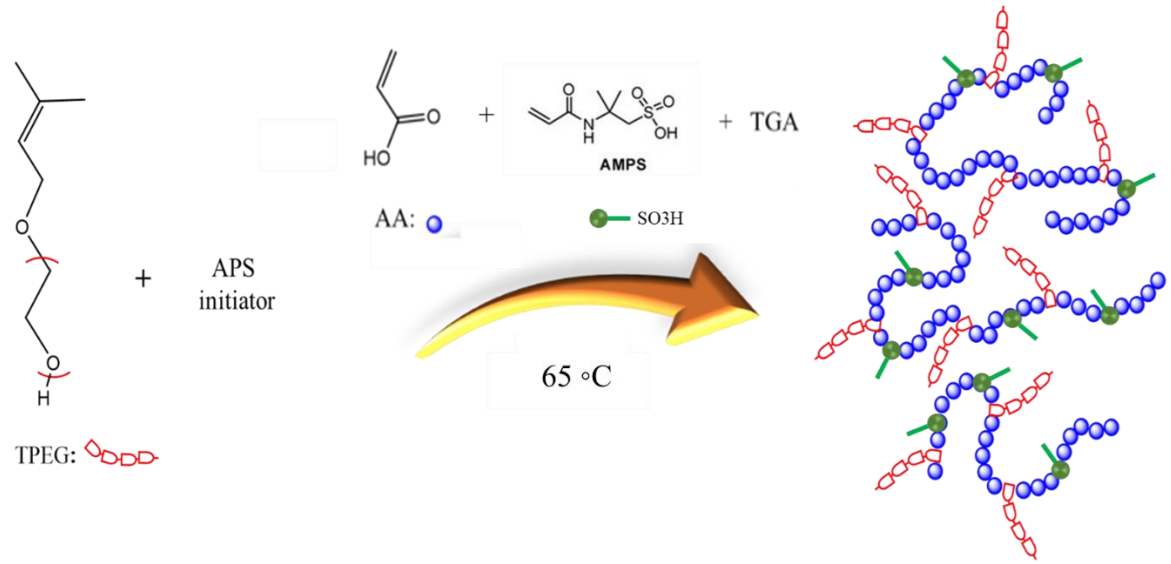
به منظور تهیه فوق روان کننده های بر پایه PCE حاوی نسبت های مولی ۲، ۴، ۶ و ۸ از آکریلیک اسید نسبت به TPEG از روش پلیمریزاسیون رادیکالی محلولی استفاده شد (شکل ۱). به عنوان مثال، در ادامه

روش سنتز فوق روان کننده بر پایه پلی (آکریلیک اسید-کو-ایزوپرنیل اکسی پلی اتیلن گلیکول) با نسبت مولی ۶ به ۱ شرح داده شده است. لازم به ذکر است که روشی یکسان برای سنتز تمام نمونه ها در نظر گرفته شد. در این روش، ابتدا ۶۰ گرم از TPEG (۲۵ میلی مول) در ۱۵۰ میلی لیتر آب حل شد و به راکتور شیشه ای دوجداره مجهز به مبرد و همزن مکانیکی با سرعت ۳۵۰ تا ۴۵۰ دور بر دقیقه منتقل و تحت جریان ملایم نیتروژن قرار گرفت. بعد از افزایش دما به $^{\circ}C$ ۶۵ و جهت آغاز واکنش پلیمریزاسیون، آغازگر آمونیوم پرسولفات به میزان phr ۱ نسبت به مونومرها به مخلوط واکنش اضافه شد. سپس مخلوط ۱۰/۸ گرم آکریلیک اسید (۱۵۰ میلی مول) و عامل انتقال به زنجیر TGA (به میزان phr ۱ نسبت به مونومرها) با استفاده از قیف چکاننده و بمدت ۳ ساعت به مخلوط واکنش افزوده شد. ذکر این نکته ضروری است که TGA به دلیل داشتن عامل تیول و کربوکسیلیک اسید یکی از مناسب ترین عوامل انتقال زنجیر برای کنترل طول زنجیر اصلی فوق روان کننده های بر پایه پلی کربوکسیلات می باشند. در ادامه و به منظور پیشرفت واکنش پلیمریزاسیون (رسیدن به درصد تبدیل بالای ۹۵ درصد)، اختلاط مخلوط واکنش در دمای $^{\circ}C$ ۶۵ به مدت ۲ ساعت دیگر ادامه یافت. با اتمام واکنش، مخلوط واکنش درون آون با دمای $^{\circ}C$ ۷۰ قرار گرفت تا فیلمی جامد بدست آید. فیلم جامد آسیاب شد و سپس به منظور خالص سازی و حذف اجزای واکنش نکرده، ۳ بار با استون سرد شستشو شد [۱۵]. پیشرفت واکنش پلیمریزاسیون و درصد تبدیل مونومر با روش وزن سنجی اندازه گیری شد. بدین منظور با تقسیم کردن مقدار پودر حاصل شده در انتهای واکنش (پس از خالص سازی)، به مقدار اولیه مونومرهای مورد استفاده در خوراک پلیمریزاسیون، درصد تبدیل مونومر بدست آمد. لازم به ذکر است که پیشرفت واکنش پلیمریزاسیون برای تمامی کوپلیمرهای سنتز شده بالای ۹۵ درصد بود. همچنین به منظور بهینه سازی مقدار عامل انتقال به زنجیر TGA، مقادیر مختلف از آن شامل ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ phr نسبت به مونومرها در فرمولاسیون نمونه مورد استفاده قرار گرفت.

۳،۲. تهیه فوق‌روان‌کننده سه‌جزئی بر پایه پلی (آکریلیک اسید-کو-ایزوپرنیل اکسی پلی‌اتیلن‌گلیکول-کو-۲-اکریلامیدو-۲-متیل‌پروپان‌سولفونیک اسید)

به منظور تهیه فوق‌روان‌کننده سه‌جزئی بر پایه آکریلیک اسید، TPEG و AMPS، از روش پلیمریزاسیون رادیکالی محلولی در آب استفاده شد. ابتدا ۴۰ گرم TPEG (۱۶،۶۷ میلی‌مول) در ۱۸۲ میلی‌لیتر آب حل شد و به راکتور شیشه‌ای سه‌دهانه ۴۰۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن مکانیکی، کندانسور برگشتی و ورودی نیتروژن منتقل گردید. سپس راکتور تحت جریان ملایم نیتروژن قرار گرفت تا اکسیژن محلول حذف شود. پس از رساندن دمای سیستم به ۶۵ درجه سانتی‌گراد، آمونیوم پرسولفات (APS) به میزان ۱ phr به عنوان آغازگر به مخلوط واکنش افزوده شد. در مرحله بعد، مخلوط آکریلیک اسید (۱۴،۴ گرم، ۲۰۰ میلی‌مول)، AMPS (۳،۴۵

گرم، ۱۶٫۶۷ میلی‌مول) و عامل انتقال زنجیر تیوگلیکولیک اسید (TGA) به میزان ۱ phr نسبت به مونومرها، طی مدت ۳ ساعت به صورت قطره‌ای به راکتور اضافه شد و دمای واکنش در ۶۵ درجه سانتی‌گراد ثابت نگه داشته شد. نسبت مولی نهایی AA:TPEG:AMPS برابر ۱۲:۱:۱ در نظر گرفته شد. پس از پایان افزودن قطره‌ای، واکنش به مدت ۲ ساعت دیگر در همان دما ادامه یافت تا تبدیل مونومرها به بیش از ۹۵ درصد برسد. در پایان، محصول واکنش در آون با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت خشک شد، سپس آسیاب و سه بار با استون سرد شستشو گردید تا اجزای واکنش‌نکرده حذف شوند. پیشرفت واکنش و درصد تبدیل مونومرها با روش وزن‌سنجی تعیین شد و برای تمامی نمونه‌ها بالای ۹۵ درصد بود.



شکل ۱. نمایش شماتیک کوپلیمریزاسیون آکریلیک اسید با AMPS و TPEG جهت تهیه فوق روان کننده سه جزیی

Figure 1. Schematic representation of the copolymerization of acrylic acid with AMPS and TPEG to prepare a ternary superplasticizer.

۴٫۲. تهیه مخلوط بتن

تمامی مراحل تهیه مخلوط بتن و آزمون‌های بتن تازه شامل اسلامپ، درصد هوای محبوس، آب‌انداختگی و زمان گیرش در شرایط کنترل‌شده آزمایشگاهی و در دمای ۲ ± ۲۲ درجه سانتی‌گراد انجام شد. جهت تهیه بتن نسبت ثابتی از سیمان و سنگدانه (۱ به ۱/۷۵) استفاده شد. همچنین مقدار آب به گونه ای در نظر گرفته شد که اسلامپ بتن حدود ۱۵ ± ۲۰۰ میلی متر باشد. به منظور بررسی تاثیر فوق روان کننده PCE سنتز شده بر خواص بتن، مقدار ۰/۳ درصد وزنی از آن به مخلوط بتن اضافه شد. مخلوط بتن فاقد فوق‌روان کننده به عنوان نمونه کنترل در نظر گرفته شد. به منظور تهیه بتن، ابتدا سیمان و سنگدانه به صورت خشک و بمدت ۱ تا ۲ دقیقه مخلوط شدند و سپس مقادیر مشخص از مخلوط آب و فوق روان کننده به مخلوط اضافه شد.

لازم به ذکر است که فوق روان کننده سنتز شده به صورت محلول در آب به مخلوط سیمان و سنگدانه افزوده شد. برای همگن شدن مخلوط بتن، اختلاط بمدت ۵ تا ۱۰ دقیقه ادامه یافت. نهایتا بتن تهیه شده جهت انجام آزمون های مختلف از جمله میزان کاهش آب، مقدار هوا، زمان های گیرش اولیه و ثانویه، و غیره مورد استفاده قرار گرفت.

۵,۲. آنالیز

ساختار شیمیایی و گروههای عاملی کوپلیمر تهیه شده با استفاده از آزمون طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) مدل BRUKER-IFS48 ساخت کشور آلمان استفاده شد. بدین منظور، قرص پتاسیم برمید از نمونه های سنتز شده، تهیه و در محدوده ۴۰۰۰ تا cm^{-1} ۴۰۰ مورد آزمون قرار گرفتند.

جهت هویت شناسی و بررسی ترکیب درصد کوپلیمر سنتز شده آزمون رزونانس مغناطیسی هسته (^1HNMR) توسط دستگاه AVANCE 400 MHz (شرکت Bruker آلمان) انجام شد. لازم به ذکر است که از تترامتیل سیلان به عنوان استاندارد داخلی دستگاه و از آب دوتره (D_2O) به عنوان حلال استفاده گردید.

وزن مولکولی و شاخص پراکندگی (PDI) کوپلیمر سنتز شده با استفاده از کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) مدل Agilent 1100 ساخت کشور آمریکا اندازه گیری شد. در این آزمون از پلی اتیلن گلیکول به عنوان استاندارد استفاده شد. همچنین از آب به عنوان حلال و فاز متحرک آن محلول بافر ۰/۱ مولار از $NaNO_3$ و ۰/۰۲ مولار از NaH_2PO_4 است که با سرعت mL/min ۱ جریان می یابد.

درصد کاهش آب مورد نیاز جهت تهیه بتن در حضور مقادیر مختلف PCE طبق روش استاندارد ASTM C494 [۲۳] اندازه گیری شد. بدین منظور مقدار اسلامپ برای تمام مخلوط های بتن در محدوده 15 ± 200 لحاظ شد. سپس اختلاف مقدار آب مصرفی جهت تهیه نمونه کنترل (بتن فاقد فوق روان کننده PCE) و مخلوط های بتن حاوی مقادیر مختلف از PCE به عنوان معیاری جهت تخمین درصد کاهش آب استفاده شد.

برهمکنش بین فوق‌روان‌کننده PCE و ذرات سیمان با آزمون پتانسیل زتا بررسی شد. جهت انجام آزمون ۲۰۰ میلی گرم ذرات سیمان در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر پخش شد و سپس مقادیر مختلفی از PCE به آن اضافه شد. قبل از انجام آزمون نمونه ها بمدت ۱۰ تا ۱۵ دقیقه همزده شد و سپس با استفاده از دستگاه Brookhaven Instruments Corporation (ساخت آمریکا) در دمای $^{\circ}C$ ۲۲ آنالیز شدند. به منظور تضمین دقت و تکرارپذیری، دستگاه به صورت خودکار ۵ خوانش متوالی برای هر نمونه درون سلول انجام داده و میانگین آن‌ها را ثبت نمود؛ انحراف معیار خوانش‌ها کمتر از ۰,۵ میلی‌ولت بود.

دانسیته بتن تازه تهیه شده (در حالت خیس) به عنوان معیاری از جذب آب طبق استاندارد BS EN 12350-6 [۲۴] انجام شد. بدین منظور، فضای درونی ظرفی با ابعاد مشخص با بتن تازه تهیه شده پر و متراکم شد. سپس با توزین کردن مقدار بتن موجود در ظرف و مشخص بودن حجم ظرف، دانسیته بتن تعیین گردید.

روانی یا سیالیت بتن های تهیه شده با مقادیر مختلف از PCE طبق روش آزمون استاندارد BS EN 12350-2 [۲۵] انجام شد. در این آزمون، بتن تازه تهیه شده به مدت ۲۰ ثانیه همزده شد و سپس درون مخروط اسلامپ ریخته و متراکم شد. سپس به صورت عمودی روی سطح صاف و تمیز قرار گرفت. اختلاف بین ارتفاع مخروط و قاعده بالایی بتن در زمان صفر به عنوان اسلامپ بتن (نشانگر روانی) در نظر گرفته شد. اختلاف ارتفاع ذکر شده (کاهش ارتفاع قاعده بالایی بتن) در بازه های زمانی ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه اندازه گیری و به عنوان اسلامپ گزارش شد.

مقدار هوای موجود در بتن تازه تهیه شده با استفاده از روش نشانگر فشار طبق استاندارد BS EN 12350-7 [۲۶] اندازه گیری شد. طبق این روش، مخلوط بتن به یک محفظه آب بندی شده منتقل و سپس حجم مشخصی از هوا تحت فشار مشخص به درون محفظه شارژ شد. مقدار هوای موجود در بتن با استفاده از فشار اعمالی تعیین می گردد.

سرعت آب انداختن یا عرق کردن (Bleeding water rate) بتن تازه تهیه شده بر طبق استاندارد BS EN 480-4 [۲۷] انجام شد. در این آزمون بتن تازه تهیه شده به قالب استوانه ای شکل منتقل و بمدت ۶۰ دقیقه ثابت نگه داشته شد. سپس آب جمع شده روی سطح بتن در بازه های زمانی ۱۰ دقیقه (۴ بار) و سپس ۳۰ دقیقه (تا زمانی که آب پس دهد) جمع آوری و در یک محفظه نگهداری شد. نهایتا با تقسیم کردن وزن آب جمع آوری شده از روی سطح بتن به وزن آب مورد استفاده در فرمولاسیون اولیه، سرعت آب انداختن یا عرق کردن بدست می آید.

زمان‌های گیرش اولیه و ثانویه مخلوط بتن با استفاده از روش مقاومت در برابر نفوذ طبق روش BS EN 480-2 [۲۸] انجام شد. ملات تازه تهیه شده با عبور مخلوط بتن از الک (مش ۵ میلی متر) بدست آمد و سپس درون قالب های انجام آزمون ریخته شد. سپس عمق نفوذ سوزن استاندارد Vicat درون ملات در بازه های زمانی مشخص اندازه گیری شد. زمان گیرش اولیه ملات به زمانی اطلاق می شود که سوزن استاندارد Vicat به ارتفاع ۴ میلیمتری از کف نمونه برسد و زمان گیرش ثانویه ملات به زمانی اطلاق می شود که سوزن استاندارد Vicat بیشتر از ۲/۵ میلیمتر درون ملات نفوذ نکند.

استحکام های فشاری و خمشی بتن‌های تهیه شده با استفاده از دستگاه کشش سنتام مدل STM-50 ساخت ایران بررسی شد. به منظور بررسی استحکارم فشاری بتن های تهیه شده، نمونه‌های مکعبی به ابعاد ۱۰۰ × ۱۰۰ × ۱۰۰ میلی متر طبق روش BS EN 12390-3 [۲۹] ساخته شد. سپس نمونه های مکعبی ساخته شده درون آب با دمای ۱°C± ۳۷ قرار گرفتند و به منظور اطمینان از هیدراته شدن و افزایش استحکام بتن بمدت ۳، ۷ و ۲۸ روز نگهداری شدند. پس از گذشت بازه های زمانی ذکر شده، نمونه ها از آب خارج و تحت آزمون فشاری قرار گرفتند. همچنین جهت بررسی استحکام خمشی بتن های تهیه شده، نمونه های مکعب مستطیل به ابعاد ۱۰۰ × ۱۰۰ × ۴۰۰ میلی متر تهیه و همانند شرایط فوق هیدراته و پس از گذشت زمان های ذکر شده تحت آزمون خمش سه نقطه ای مطابق با استاندارد BS EN 12390-5 [۳۰] قرار گرفتند. لازم به ذکر است که انجام آزمون بر روی هر نمونه سه بار تکرار و میانگین گزارش شد.

۳. نتایج و بحث

مقایسه عملکرد پراکندگی کوپلیمرهای دوجزئی (PCE-1) و سه‌جزئی (PCE-2) بر اساس آزمون اسلامپ ساختار فوق‌روان‌کننده‌های سنتز شده در این پژوهش بر پایه یک زنجیره اصلی آکریلاتی شامل واحدهای آکریلیک اسید و AMPS و نیز زنجیرهای جانبی پلی‌اتر TPEG است. بر این اساس، دو نوع نمونه مجزا شامل فوق‌روان‌کننده دوجزئی و سه‌جزئی سنتز شد؛ به‌گونه‌ای که نمونه PCE-1 به‌عنوان پلیمر دوجزئی AA-TPEG و نمونه PCE-2 به‌عنوان پلیمر سه‌جزئی AA-TPEG-AMPS در نظر گرفته شد. انتخاب نسبت‌های مولی در هر دو سیستم بر مبنای نقش ساختاری هر جزء انجام شد. در پلیمرهای پلی‌کربوکسیلات، مقدار آکریلیک اسید معمولاً از سایر اجزا بیشتر در نظر گرفته می‌شود تا تعداد کافی گروه‌های کربوکسیلات برای جذب روی سطح ذرات سیمان و ایجاد دافعه الکترواستاتیک فراهم شود. TPEG نیز معمولاً در مقدار کمتر به کار می‌رود، زیرا نقش زنجیره جانبی فضادار را بر عهده دارد و افزایش بیش از حد آن می‌تواند موجب حجیم شدن پلیمر و حتی کاهش انحلال‌پذیری یا افت کارایی جذب شود. در نمونه سه‌جزئی، AMPS نیز در مقدار کم به فرمولاسیون افزوده شد تا چگالی بار منفی و توان پراکندگی پلیمر افزایش یابد، بدون آنکه تعادل ساختار پلیمر و رفتار رئولوژیکی آن بر هم بخورد.

برای بررسی تاثیر نمونه های فوق روان کننده های دو جزیی و سه جزیی، بتن هایی با نسبت ثابت از آب به سیمان (۰/۳۸) و همچنین مقدار ثابتی از هر یک از کوپلیمرهای سنتز شده (۰/۳ درصد وزنی) تهیه گردید. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، حضور 1 phr عامل انتقال به زنجیر و نسبت مولی ۶ به ۱ از آکریلیک اسید به TPEG در نمونه فوق روان کننده دوجزیی، بیشترین میزان اسلامپ بتن بدست آمده است. این فرمولاسیون بهینه با عنوان PCE-1 نامگذاری شد و آزمون های بعدی مربوط به فوق روان کننده دو جزیی بر روی این نمونه انجام گرفت.

در سنتز فوق‌روان‌کننده سه‌جزئی PCE-2، مقدار عامل انتقال زنجیر همانند PCE-1 برابر با 1 phr در نظر گرفته شد. همچنین، نسبت آکریلیک اسید به مجموع اصلاح‌کننده‌ها (TPEG و AMPS) نیز مشابه PCE-1، برابر ۶:۱ انتخاب شد. نسبت مولی AA:TPEG برابر با ۱۲:۱:۱ به‌عنوان یک نقطه شروع منطقی و بر مبنای نسبت به‌کاررفته در سامانه دوجزئی و ملاحظات ساختاری انتخاب شد؛ بااین‌حال، این نسبت حاصل بهینه‌سازی کامل سامانه سه‌جزئی نیست، زیرا نسبت‌های مختلف مونومرها به‌صورت نظام‌مند بررسی و با یکدیگر مقایسه نشده‌اند. اسلامپ بتن حاوی فوق‌روان‌کننده PCE-2 با این نسبت مولی برابر ۲۳۸ میلی‌متر بود، در حالی‌که این مقدار برای بتن حاوی فوق‌روان‌کننده دوجزئی PCE-1 برابر ۲۰۳ میلی‌متر به دست آمد. این نتیجه نشان می‌دهد که در شرایط آزمایش‌شده، استفاده از AMPS با بهبود عملکرد فوق‌روان‌کننده همراه بوده است؛ بااین‌حال، تعیین نسبت مولی بهینه برای سامانه سه‌جزئی به مطالعات تکمیلی نیاز دارد.

این بهبود عملکرد را می‌توان به حضور واحدهای AMPS در زنجیره اصلی نسبت داد. گروه‌های سولفونیک اسید موجود در ساختار AMPS باعث افزایش چگالی بار منفی روی سطح ذرات سیمان شده و از این طریق دافعه الکترواستاتیک میان ذرات را تقویت می‌کنند. علاوه بر این، گروه‌های آمیدی موجود در AMPS می‌توانند جذب پلیمر روی سطح ذرات سیمان را بهبود دهند و در نتیجه به پراکندگی پایدارتر ذرات کمک کنند. در کنار این اثر، زنجیرهای جانبی TPEG نیز با ایجاد ممانعت فضایی از تجمع دوباره ذرات جلوگیری کرده و پایداری سیالیت را در طول زمان افزایش می‌دهند. بنابراین، عملکرد برتر PCE-2 نسبت به PCE-1 ناشی از هم‌افزایی دافعه الکترواستاتیک ناشی از AMPS و ممانعت فضایی ناشی از TPEG است. این تفسیر با نتایج پژوهش چن [۱۸] که گزارش کرد فوق‌روان‌کننده اصلاح‌شده با AMPS به دلیل افزایش چگالی گروه‌های سولفونیک، اثر کاهش آب و اسلامپ بهتری نسبت به نمونه‌های تجاری دارد، همخوانی کامل دارد. همچنین این فرضیه علمی قوی مطرح است که گروه‌های آمید موجود در ساختار AMPS احتمالاً از طریق برهمکنش‌های سطحی و پتانسیل تشکیل پیوند هیدروژنی با سطح ذرات کلسیم‌دار، می‌توانند جذب پلیمر روی ذرات سیمان را بهبود بخشند. این یافته با نتایج پژوهش تانگ و همکاران [۱۹] که نشان دادند افزودن پلیمر حاوی AMPS جذب PCE روی سطح ذرات سیمان را به بیش از ۶۰ درصد افزایش می‌دهد، مطابقت دارد که بیانگر افزایش قدرت یونی در حضور AMPS است.

از سوی دیگر، زنجیرهای جانبی اتیلن اکساید TPEG نیز با ایجاد ممانعت فضایی از لخته شدن ذرات سیمان جلوگیری کرده و پایداری سیالیت را در طول زمان افزایش می‌دهند. ترکیب این دو مکانیسم، یعنی دافعه الکترواستاتیک و ممانعت فضایی، در ساختار فوق‌روان‌کننده سه‌جزئی، منجر به عملکرد برتر آن در مقایسه با نمونه دوجزئی شده است. این نتیجه با گزارش مروری ژیا و همکاران [۱۰] نیز همسو است که بر اهمیت اثر هم‌افزایی دافعه الکترواستاتیک و ممانعت فضایی در عملکرد فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات تأکید کرده‌اند. آنان نشان دادند که با افزایش محتوای PCE، پتانسیل زتا به سمت مقادیر منفی‌تر تغییر می‌کند که در نهایت به پراکندگی بهتر ذرات سیمان می‌انجامد.

در مجموع، بر اساس نتایج اسلامپ، دو فرمولاسیون بهینه یعنی PCE-1 به‌عنوان فوق‌روان‌کننده دوجزئی و PCE-2 به‌عنوان فوق‌روان‌کننده سه‌جزئی انتخاب شدند و سایر آزمون‌های شناسایی و عملکردی بر روی این دو نمونه انجام گرفت. لازم به ذکر است که هدف اصلی این پژوهش، بررسی اولیه عملکرد سامانه سه‌جزئی و ارزیابی اثر افزودن AMPS بود. ازاین‌رو، نسبت مولی ۱۲:۱:۱ به‌عنوان یک نقطه شروع منطقی انتخاب شد، نه نسبت بهینه‌شده نهایی. از آنجا که غربالگری نظام‌مند سایر نسبت‌های مولی انجام نشد، تعیین ترکیب بهینه سامانه سه‌جزئی به مطالعات تکمیلی نیاز دارد.

جدول ۱. نتایج اسلامپ برای بتن‌های اصلاح شده با ۰/۳ درصد وزنی از کوپلیمرهای سنتز شده

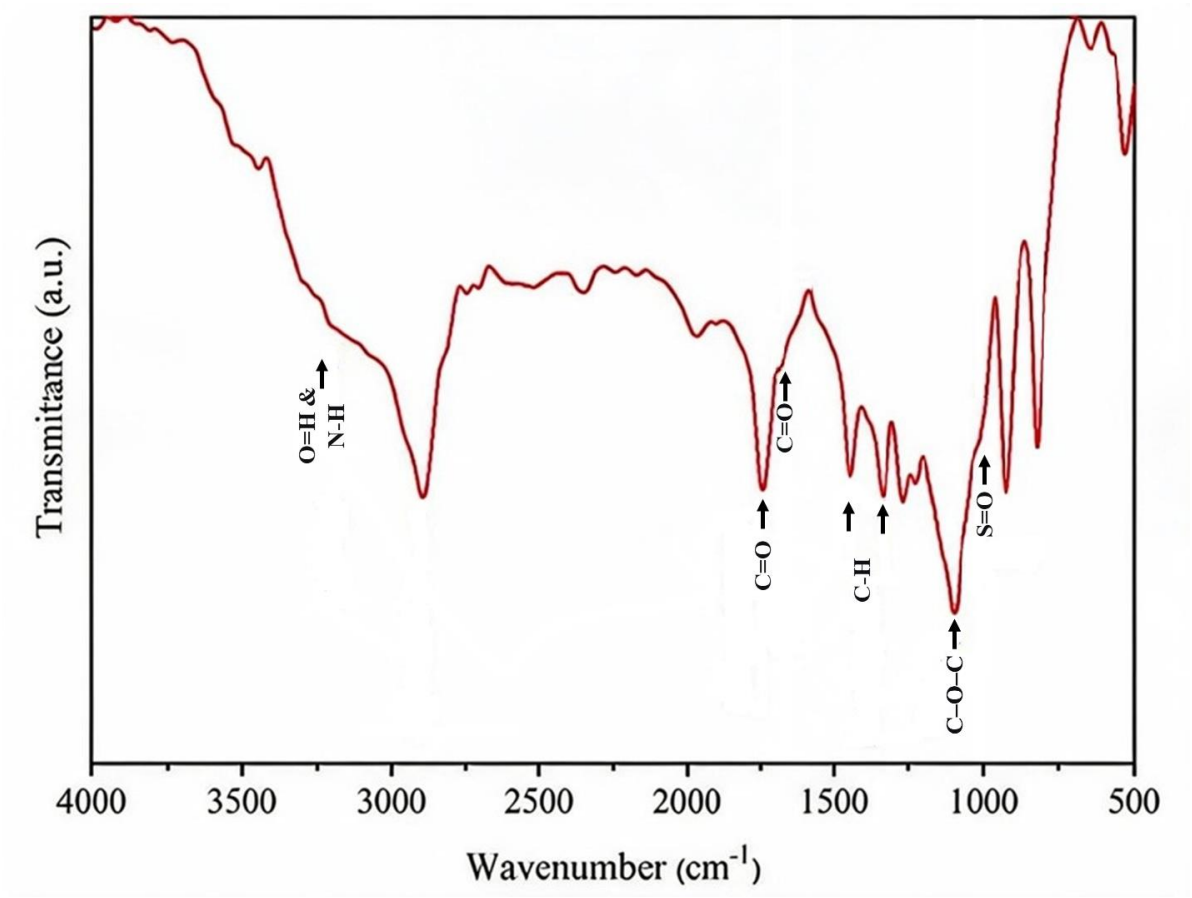
Table 1. Slump test results for concrete mixtures modified with 0.3 wt% of the synthesized copolymers.

Sample		Molar ratio (AA : TPEG : AMPS)	TGA (phr)	Initial slump (mm)
Binary PCE Based on AA-TPEG	1	2: 1: 0	1	122
	2	4: 1: 0	1	171
	3	6: 1: 0	0.5	170
	3 (PCE-1)	6: 1: 0	1	203
	3	6: 1: 0	1.5	190
	3	6: 1: 0	2	165
	4	8: 1: 0	1	189
Ternary PCE Based on AA-TPEG-AMPS	5 (PCE-2)	12: 1: 1	1	238

۱،۳. هویت شناسی و تعیین ساختار فوق روان کننده بهینه با آزمون‌های FTIR و HNMR[1]

به منظور تأیید سنتز موفقیت‌آمیز کوپلیمر سه‌جزئی (AA-TPEG-AMPS) و شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ساختار آن، از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) استفاده گردید (شکل۲). طیف FTIR

اطلاعات ارزشمندی درباره گروه‌های عاملی پلیمر ارائه می‌دهد و یک ابزار استاندارد برای تأیید ساختار پلیمرهای سنتز شده به شمار می‌رود [۲۲]. در طیف FTIR کوپلیمر سنتز شده، پیک‌های شاخص مربوط به گروه‌های اتری (C–O–C) در محدوده ۱۲۰۰-۱۱۰۰ cm^{-1} ، ارتعاشات خمشی و کششی هیدروکربن‌های آلیفاتیک (C–H) در حدود ۲۹۵۰-۲۹۰۰ cm^{-1} و همچنین ارتعاشات کششی گروه‌های کربونیل (C=O) مربوط به آکریلیک اسید در حدود ۱۷۴۰-۱۷۲۰ cm^{-1} و هیدروکسیل/کربوکسیلیک (OH, COOH) به صورت یک پیک پهن در ناحیه ۳۵۰۰-۳۳۰۰ cm^{-1} مشاهده می‌شود. این پیک‌ها دلالت بر پیشرفت واکنش پلیمریزاسیون و سنتز کوپلیمر (AA-TPEG-AMPS) دارند [۱۹، ۲۲]. حضور مونومر AMPS در ساختار کوپلیمر با مشاهده پیک کشش S=O (سولفونیک) در حدود ۱۰۶۰-۱۰۴۰ cm^{-1} (به صورت یک شانه بر روی لبه چپ پیک اتری)، پیک کشش C=O آمیدی در محدوده ۱۶۸۰-۱۶۴۰ cm^{-1} ، پیک خمش N–H (آمیدII) در حدود ۱۵۵۰ cm^{-1} ، و همچنین پهنای نسبتاً زیاد پیک جذب در ناحیه ۳۵۰۰-۳۳۰۰ cm^{-1} (ناشی از همپوشانی ارتعاشات کششی OH وNH) تأیید می‌گردد [۲۰، ۲۲]. این یافته‌ها با نتایج پژوهش‌های قبلی که در آنها حضور گروه‌های سولفونیک اسید و آمید در ساختار فوق‌روان‌کننده‌های اصلاح شده با AMPS گزارش شده است، همخوانی کامل دارد [۲۰، ۲۲]. عدم مشاهده پیک مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های وینیلی (C=C) در ناحیه ۱۶۵۰-۱۶۰۰ cm^{-1} نشان‌دهنده عدم وجود مونومرهای باقی‌مانده و تکمیل موفقیت‌آمیز واکنش کوپلیمریزاسیون است. بنابراین پیک‌های مشاهده شده در طیف‌سنجی FTIR بیانگر تشکیل کوپلیمر سه‌جزئی مورد نظر می‌باشند.



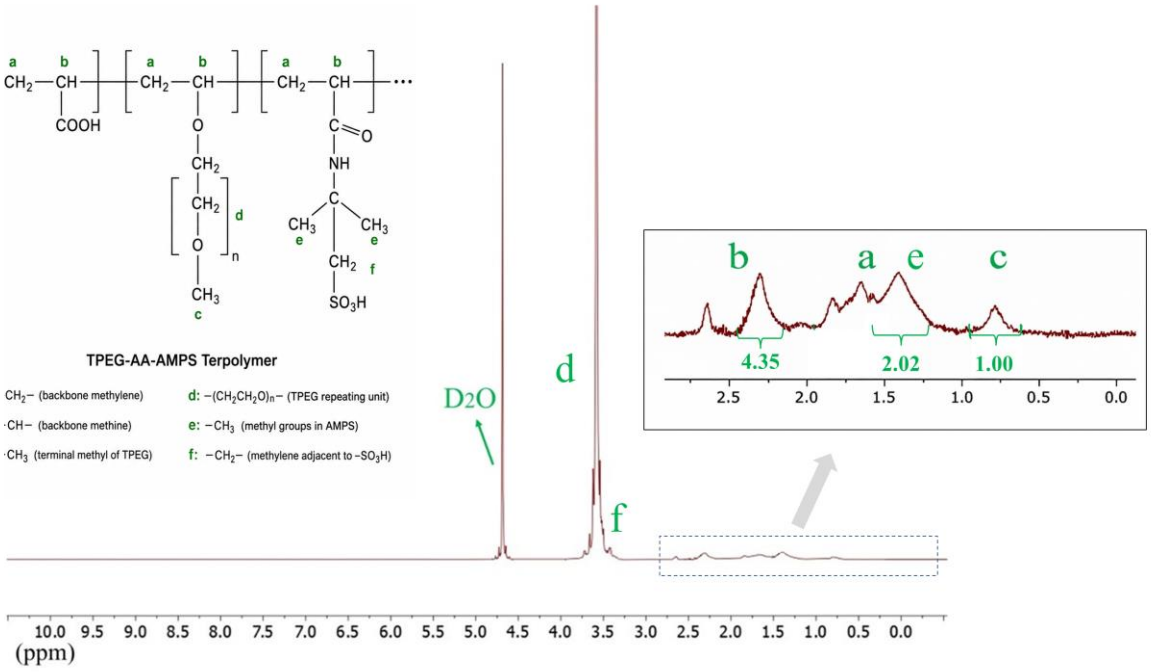
شکل ۲. طیف FTIR فوق روان سازی سه جزیی AA-TPEG-AMPS

Figure 2. FTIR spectrum of the AA-TPEG-AMPS ternary superplasticizer.

علاوه بر FTIR ، برای تعیین دقیق ساختار و محاسبه ترکیب درصد کومونومرها در کوپلیمر سنتز شده، از آزمون رزونانس مغناطیسی هسته پروتون (^{1}HNMR) استفاده گردید (شکل۳). طیف ^{1}HNMR اطلاعات دقیقی درباره نوع، محیط شیمیایی و فراوانی هر یک از پروتون‌های موجود در ساختار پلیمر ارائه می‌دهد و به طور گسترده برای تعیین نسبت مولی مونومرها در پلیمرهای پلی‌کربوکسیلات به کار می‌رود [۲۰، ۳۱]. حلال مورد استفاده جهت انجام آزمون ^{1}HNMR آب دوتره (D_2O) است. طیف ^{1}HNMR سه جزیی AA-TPEG-AMPS به همراه ساختار شیمیایی آن در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، پیک مربوط به هیدروژن‌های اتیلن اکساید (Hd، $-O-CH_2-CH_2-$) در محدوده ppm ۳,۶ نسبت به سایر پیک‌ها غالب می‌باشد که به تعداد بالای واحدهای تکرار شونده اتیلن اکساید در ساختار TPEG مربوط است. این موضوع با گزارش‌های پیشین درباره نقش زنجیرهای جانبی بلند در ایجاد ممانعت فضایی همخوانی دارد [۱۸، ۳۴]. عدم مشاهده پیک‌های مربوط به هیدروژن‌های وینیلی در محدوده ppm ۵-۶ گواه خوبی برای پیشرفت

واکنش پلیمریزاسیون و سنتز فوق‌روان‌کننده می‌باشد [۲۰، ۲۲]. پیک مربوط به گروه‌های متیل انتهایی (Hc) در ساختار TPEG به صورت یک تک‌پیک (singlet) در ناحیه ppm ۰,۶-۰,۹ ظاهر شده است. تک‌پیک تیز در ppm ۱,۴۵ مربوط به شش هیدروژن گروه $C(CH_3)_2$ به عنوان شاخص‌ترین پیک برای AMPS می‌باشد [۲۰، ۲۲]. AMPS همچنین یک تک‌پیک دیگر مربوط به دو هیدروژن گروه CH_2-SO_3H در محدوده ppm ۳,۲-۳,۴ در سمت راست پیک غالب Hd ایجاد کرده است که نشان‌دهنده حضور گروه سولفونیک اسید است [۲۰، ۲۲]. پیک مربوط به هیدروژن‌های متیلنی (Ha) آکریلیک اسید در ناحیه ppm ۱,۵-۱,۹ ظاهر شده است، اما توجه به این نکته ضروری است که در این ناحیه، هیدروژن‌های CH_2 زنجیره اصلی مونومر AMPSنیز حضور داشته و همپوشانی کامل رخ می‌دهد؛ بنابراین پیک Ha به تنهایی نمی‌تواند به عنوان پیک شاخص آکریلیک اسید مورد استفاده قرار گیرد [۲۰، ۳۱]. همچنین پیک‌های مربوط به هیدروژن‌های CH زنجیره اصلی (Hb) در ناحیه ppm ۲,۲-۲,۷ ظاهر شده‌اند. این پیک بر خلاف ناحیهHa ، فاقد تداخل با AMPSاست زیرا کربن چهارتایی در AMPS فاقد پروتون متین می‌باشد، اما به هر دو مونومر TPEG و آکریلیک اسید تعلق دارد [۲۰، ۳۱].

به منظور تعیین ترکیب درصد کومونومرها در کوپلیمر سنتز شده، پیک Hc به عنوان پیک شاخص TPEG (۳ پروتون) و پیک $C(CH_3)_2$ He در ppm ۱,۴۵ (به عنوان پیک شاخص AMPS (۶ پروتون)) در نظر گرفته می‌شوند. برای تعیین مقدار آکریلیک اسید، با توجه به اختصاصی نبودن پیک‌های Ha وHb ، از روش تفاضل استفاده می‌گردد [۳۱]؛ بدین صورت که ابتدا از روی انتگرال ناحیه Hb مجموع سهم پروتون‌های متین TPEG و اکریلیک اسید مشخص شده، سپس با دانستن مقدار TPEG از روی پیک Hc، سهم TPEG از این ناحیه کسر شده و باقیمانده معادل پروتون‌های متین آکریلیک اسید خواهد بود. انتگرال سطح زیر پیک Hc، He و ناحیه Hb به ترتیب ۱,۰۰، ۲,۰۲ و ۴,۳۵ اندازه‌گیری شد. سپس انتگرال هر پیک به تعداد هیدروژن‌های متناظر نرمالیزه گردید: برای TPEG مقدار نرمالیزه شده برابر ۰,۳۳۳، برای AMPS برابر ۰,۳۳۷، و آکریلیک اسید برابر ۴,۰۱۷ محاسبه شد. در نهایت، کسر مولی هر مونومر از تقسیم مقدار نرمالیزه شده آن بر مجموع مقادیر نرمالیزه شده همه مونومرها حاصل گردید که به ترتیب برایTPEG ، AMPS و آکریلیک اسید برابر ۰,۰۶۸، ۰,۰۶۹ و ۰,۸۶۳ به دست آمد. این مقادیر با نسبت خوراک اولیه (۱۲:۱:۱) تطابق بسیار خوبی داشته و نشان‌دهنده کوپلیمریزاسیون موفق با ترکیب مورد انتظار است [۲۰، ۲۲].



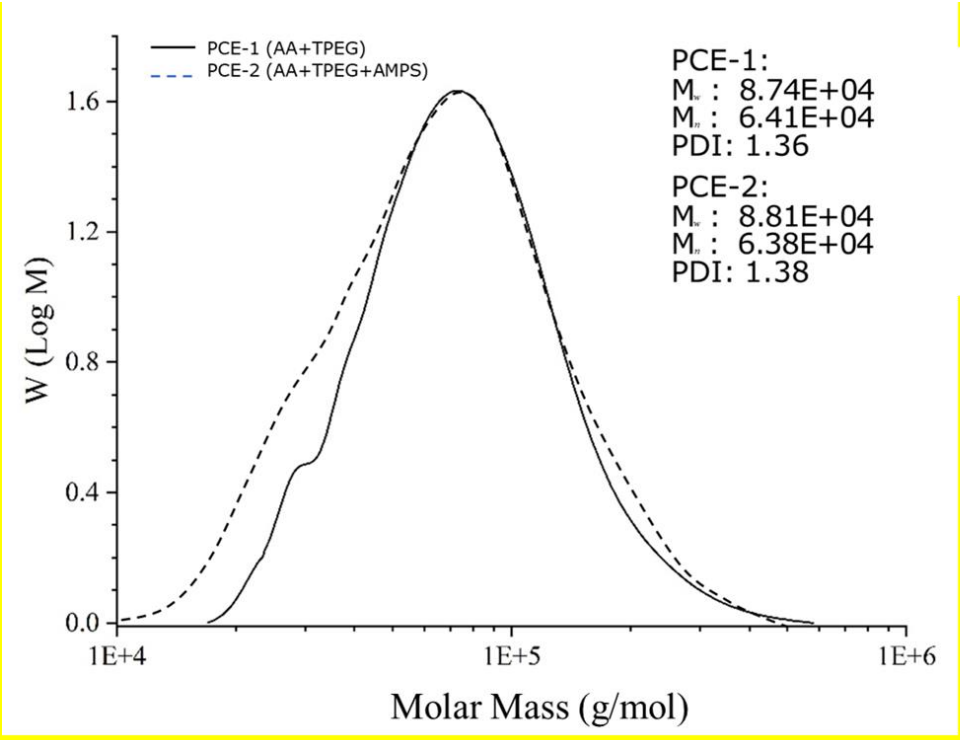
شکل ۳. طیف ^{1}HNMR فوق روان سازی سه جزیی AA-TPEG-AMPS در حلال D_2O

Figure 3. ^{1}H NMR spectrum of the AA-TPEG-AMPS ternary superplasticizer in D_2O.

۲،۳. آزمون کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC)

جرم مولکولی متوسط وزنی (M_w) و عددی (M_n) و همچنین شاخص پراکندگی (PDI) کوپلیمرهای سنتز شده با استفاده از آزمون کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) اندازه‌گیری شد. نتایج و کروماتوگرام‌های مقایسه‌ای این آزمون برای نمونه‌های دوجزئی (PCE-1) و سه‌جزئی (PCE-2) در شکل ۴ ارائه شده است. بر اساس داده‌ها، مقدار M_w ، M_n و PDI برای کوپلیمر دوجزئی (PCE-1) به ترتیب برابر با ۱۰^{۴} *۸/۷۴ گرم بر مول، ۱۰^{۴} *۶/۴۱ گرم بر مول و ۱/۳۶ است و برای کوپلیمر سه‌جزئی (PCE-2) به ترتیب برابر با ۱۰^{۴} *۸/۸۱ گرم بر مول، ۱۰^{۴} *۶/۳۸ گرم بر مول و ۱/۳۸ به‌دست آمد. لازم به ذکر است با توجه به ساختار شانه‌ای کوپلیمرهای سنتز شده و استفاده از استاندارد خطی پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) جهت کالیبراسیون دستگاه GPC، مقادیر وزن مولکولی گزارش‌شده مقادیر نسبی بوده و در واقع معادلِ پلی‌اتیلن‌گلیکول می‌باشند؛ لذا هدف از این آزمون، مقایسه نسبی بین نمونه‌ها و اثبات پیشرفت پلیمریزاسیون بوده است نه اندازه‌گیری جرم مولکولی مطلق.

دلیل اصلی نزدیک بودن وزن مولکولی این دو نمونه، ثابت بودن مقدار عامل انتقال به زنجیر (TGA) و آغازگر در فرمولاسیون سنتز هر دو کوپلیمر (معادل ۱ phr) است. از آنجا که TGA نقش تعیین‌کننده‌ای در کنترل طول زنجیر اصلی در پلیمریزاسیون رادیکالی ایفا می‌کند، ثابت نگه‌داشتن نسبت وزنی آن منجر به تولید پلیمرهایی با طول زنجیر و وزن مولکولی نسبتاً مشابه شده است. با توجه به این تشابه وزنی، می‌توان استنباط کرد که تغییر در شعاع هیدرودینامیکی و ابعاد کلاف پلیمری ناشی از تفاوت طول زنجیر اصلی، عامل اصلی و تعیین‌کننده در بهبود چشمگیر عملکرد بتن (نظیر افزایش اسلامپ و کاهش افت آن در نمونه سه‌جزئی) نیست. در واقع، این ارتقای عملکرد در PCE-2 بیشتر متأثر از حضور گروه‌های سولفونیک و آمید مونومر AMPS و در نتیجه، افزایش چگالی بار الکترواستاتیک و تقویت لنگرگیری پلیمر روی ذرات سیمان می‌باشد. در مجموع، تک‌قله‌ای بودن کروماتوگرام‌ها با شاخص پراکندگی مطلوب نشان می‌دهد که مونومرهای AA، AMPS و TPEG به‌طور مؤثری در فرآیند کوپلیمریزاسیون مشارکت داشته‌اند که تأییدکننده نتایج آزمون‌های طیف‌سنجی FTIR و $HNMR^1$ است.



شکل ۴. نتیجه آزمون GPC فوق روان ساز دوجزیی AA-TPEG و سه جزیی AA-TPEG-AMPS

Figure 4. GPC results for the AA-TPEG binary and AA-TPEG-AMPS ternary superplasticizer.

۳،۳. درصد کاهش آب و دانسیته بتن

بر اساس نتایج حاصل از بررسی کوپلیمر دو جزئی (آکریلیک اسید و TPEG)، نمونه بهینه با نسبت مولی ۶:۱ و حضور ۱ phr عامل انتقال زنجیر TGA، بیشترین کارایی را در کاهش آب مصرفی و افزایش دانسیته بتن نشان داد. در این نمونه، با افزودن ۰/۳ درصد وزنی فوق‌روان‌کننده، درصد کاهش آب نسبت به نمونه کنترل به ۳۷ درصد رسید و دانسیته بتن تازه به ۲۵۵۰ کیلوگرم بر متر مکعب افزایش یافت که حاکی از تراکم بالاتر و کاهش حباب‌های هوا است. این نتایج با گزارش‌های چن و همکاران در مورد تأثیر فوق‌روان‌کننده‌های اصلاح‌شده با AMPS بر کاهش آب مصرفی و افزایش دانسیته مطابقت دارد [۱۸،۲۰]. با هدف بهبود بیشتر این خواص، مونومر AMPS با نسبت مولی برابر TPEG (۱:۱) و حفظ نسبت کلی AA به مجموع TPEG و AMPS برابر ۶:۱، به ساختار پلیمری اضافه شد. کوپلیمر سه‌جزئی حاصل (AA-co-TPEG-co-AMPS) تحت شرایط مشابه سنتز و در بتن با همان مقدار ۰/۳ درصد وزنی ارزیابی گردید. نتایج نشان داد که این فوق‌روان‌کننده سه‌جزئی، درصد کاهش آب را نسبت به نمونه کنترل به ۴۴ درصد رسانده که نسبت به نمونه دو جزئی بهینه (۳۷ درصد) بهبود قابل توجهی دارد. دلیل این افزایش، حضور گروه‌های سولفونیک اسید (–SO_3 H) در واحد AMPS است که با افزایش چگالی بار منفی روی سطح ذرات سیمان، دافعه الکترواستاتیک و در نتیجه رهاسازی آب به دام افتاده را تشدید می‌کند [۱۷]. بتن تازه حاوی فوق‌روان‌کننده سه‌جزئی به ۲۵۷۸ کیلوگرم بر متر مکعب افزایش یافت که نسبت به نمونه دو جزئی (۲۵۵۰ کیلوگرم بر متر مکعب) حدود ۱/۱ درصد بیشتر است. تغییرات دانسیته بتن تازه در نمونه‌های حاوی مواد افزودنی نسبت به نمونه شاهد، یک روند نسبی و جزئی را نشان می‌دهد و با توجه به ذات آزمایش‌های بتن تازه، این تغییرات میتواند در محدوده خطاهای اجرایی قرار گیرد.

این افزایش به دلیل نقش مؤثرتر گروه‌های سولفونیک و آمید در کاهش حباب‌های هوای محبوس و ایجاد ساختاری متراکم‌تر می‌باشد [۱۸،۲۰]. در مجموع، افزودن AMPS با نسبت مولی برابر TPEG ضمن حفظ اثر فضایی زنجیرهای اتیلن اکساید، توانسته است کارایی فوق‌روان‌کننده را در کاهش آب مصرفی و افزایش دانسیته بتن بهبود بخشد که با مکانیسم ارائه شده توسط Fan و همکاران [۳۱] در مورد هم‌افزایی دافعه الکترواستاتیک و مانع فضایی همخوانی کامل دارد.

۴،۳. آزمون پتانسیل زتا

برهمکنش بین فوق‌روان‌کننده‌های سنتز شده و ذرات سیمان با استفاده از آزمون پتانسیل زتا بررسی شد (جدول ۲). ذرات سیمان خالص (بدون افزودنی) پتانسیل زتای مثبت ۲/۸+ میلی‌ولت نشان دادند که به حضور یون‌های کلسیم با بار مثبت بر سطح ذرات مربوط است [۳۳]. با افزودن کوپلیمر دو جزئی (AA-TPEG) به

میزان ۰/۰۵ گرم بر لیتر، پتانسیل زتا به ۵/۰- میلی‌ولت کاهش یافت. افزایش غلظت به ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۴ گرم بر لیتر به ترتیب پتانسیل زتا را به ۷/۴-، ۷/۶- و ۷/۸- میلی‌ولت رساند. در غلظت‌های بالاتر (۰/۸ و ۱ گرم بر لیتر)، پتانسیل زتا به ترتیب ۸/۱- و ۷/۸- میلی‌ولت اندازه گیری شد. اختلاف جزئی ۰/۳ میلی‌ولت بین این دو غلظت، بیانگر یک روند فیزیکی جدید یا رفتار غیریکنواخت سیستم نیست، بلکه در محدوده عدم‌قطعیت اندازه‌گیری پتانسیل زتا قرار می‌گیرد. با توجه به خطای ذاتی اندازه‌گیری دستگاه (حدود ۰/۵ میلی‌ولت)، این نوسان جزئی را نمی‌توان به‌عنوان تغییر معنادار در بار سطحی ذرات در نظر گرفت. در نتیجه، ثابت ماندن نسبی پتانسیل زتا در این محدوده غلظتی نشان می‌دهد که سطح ذرات سیمان به حالت اشباع جذب نزدیک شده است و افزایش بیشتر غلظت PCE-1 تغییر قابل‌توجهی در پتانسیل زتا ایجاد نمی‌کند. این رفتار ناشی از جذب گروه‌های کربوکسیلات ($-COO^-$) بر روی یون‌های کلسیم و تشکیل لایه دوگانه پراکنده می‌باشد [۳۳]. گروه‌های کربوکسیلات لایه استرن و زنجیرهای جانبی اتیلن اکساید لایه لغزش را ایجاد می‌کنند؛ نزدیک شدن لایه لغزش به لایه استرن موجب منفی‌تر شدن پتانسیل زتا می‌شود [۳۴].

پتانسیل زتا کوپلیمر سه‌جزئی (AA-TPEG-AMPS) با نسبت مولی ۱۲:۱:۱ در تمام غلظت‌ها نسبت به نمونه دو جزیی، مقادیر منفی‌تری را ایجاد می کند. به عنوان نمونه، در غلظت ۰/۰۵ گرم بر لیتر، پتانسیل زتا به ۶/۲- میلی‌ولت (در مقابل ۵/۰-) و در غلظت ۰/۴ گرم بر لیتر به ۱۰/۵- میلی‌ولت (در مقابل ۷/۸-) رسید. این بهبود به حضور گروه‌های سولفونیک اسید ($-SO_3\ H$) در واحد AMPS نسبت داده می‌شود که چگالی بار منفی را افزایش داده و دافعه الکترواستاتیک را تقویت می‌کند [۲۰, ۳۱]. همچنین، گروه‌های آمید موجود در AMPS ممکن است از طریق برهم‌کنش با گونه‌های سطحی سیمان و یون‌های کلسیم بر رفتار جذب پلیمر تأثیر بگذارند [۱۹]؛ بااین‌حال، این اثر در پژوهش حاضر به‌طور مستقیم اندازه‌گیری نشده است. در غلظت ۱ گرم بر لیتر، پتانسیل زتا به ۱۱/۱- میلی‌ولت رسید. این مقدار، تغییر بار الکتریکی مؤثر در صفحه لغزش را در شرایط آزمون نشان می‌دهد؛ اما به‌تنهایی برای اثبات اشباع کامل سطح ذرات با پلیمر کافی نیست [۳۴]. اگرچه منفی‌تر شدن پتانسیل زتا در نمونه سه‌جزئی با تغییر در برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی سامانه سازگار است، این نتیجه به‌تنهایی افزایش میزان جذب سطحی پلیمر را اثبات نمی‌کند. ذکر این نکته علمی ضروری است که به دلیل کمتر بودن مقادیر مطلق پتانسیل زتا از ۳۰- میلی‌ولت و همچنین قدرت یونی بسیار بالای محیط سیمان (که به فشردگی شدید لایه دوگانه الکتریکی می‌انجامد)، دافعه الکترواستاتیک به تنهایی نمی‌تواند عامل پراکندگی عالی ذرات باشد. بنابراین، مکانیسم غالب در پراکندگی این سیستم، ممانعت فضایی ناشی از زنجیرهای جانبی TPEG است. در این ساختار نوین، نقش کلیدی مونومر AMPS صرفاً ایجاد دافعه الکترواستاتیک توده‌ای نیست؛ بلکه گروه‌های سولفونات و آمید موجود در AMPS ممکن است بر برهم‌کنش

پلیمر با سطح ذرات سیمان اثر بگذارند و در کنار زنجیرهای جانبی TPEG، در عملکرد پراکندگی سامانه نقش داشته باشند. بااین‌حال، نقش این گروه‌ها در افزایش سرعت یا میزان جذب تعادلی پلیمر در پژوهش حاضر به‌طور مستقیم اندازه‌گیری نشده است. این تفسیر کلی با برخی گزارش‌های پیشین درباره اثر AMPS بر رفتار جذب پلیمرها در سامانه‌های سیمانی همخوانی دارد [۱۹]؛ بااین‌حال، نتایج آن مطالعات به‌تنهایی اثبات‌کننده افزایش میزان جذب در سامانه حاضر نیستند.

جدول ۲. مقایسه پتانسیل زتا ذرات سیمان در حضور غلظت‌های مختلف فوق‌روان‌کننده دو جزئی (AA-TPEG) و سه جزئی (AA-TPEG-AMPS)

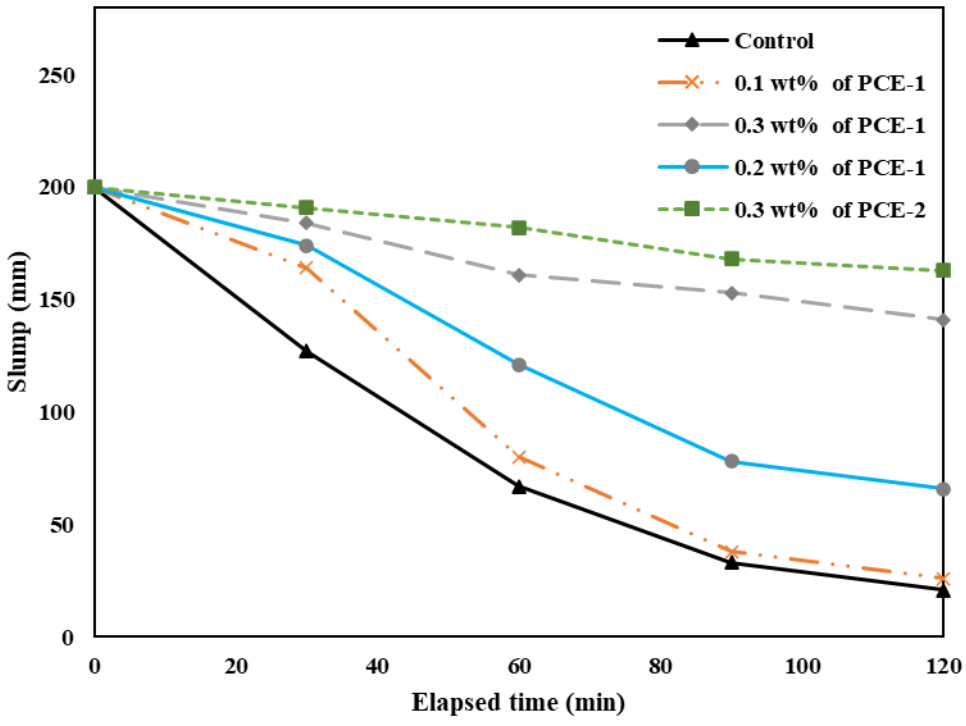
Table 2. Comparison of the zeta potential of cement particles in the presence of different concentrations of binary (AA-TPEG) and ternary (AA-TPEG-AMPS) superplasticizers.

Zeta potential (mv)		Concentration (g/l)
PCE-2	PCE-1	
+2.8	+2.8	(Control) 0
-6.2	-5	0.05
-8.6	-7.4	0.1
-9	-7.6	0.2
-10.5	-7.8	0.4
-11.2	-8.1	0.8
-11.1	-7.8	1

۵،۳. سیالیت (روانی)

شکل ۵ تغییرات جریان اسلامپ را در بازه‌های زمانی ۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه نشان می‌دهد. نمونه کنترل (بدون فوق‌روان‌کننده) کاهش شدیدی از ۲۰۰ به ۲۱ میلی‌متر (افت ۸۹/۵٪) پس از ۱۲۰ دقیقه داشت که ناشی از تشکیل ساختارهای لخته‌شده و به دام افتادن آب در میان ذرات سیمان در حین هیدراتاسیون اولیه است. افزودن ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ درصد وزنی از کوپلیمر دو جزئی افت اسلامپ را به ترتیب به ۸۷، ۶۷ و ۲۹/۵ درصد کاهش داد. بهبود قابل‌توجه حفظ اسلامپ به جذب گروه‌های کربوکسیلات بر روی یون‌های کلسیم سطح ذرات سیمان نسبت داده می‌شود که با ایجاد لایه‌ای با بار منفی، دافعه الکترواستاتیک ایجاد کرده و از نزدیک شدن ذرات به یکدیگر جلوگیری می‌کند [۷،۳۵]. همچنین، زنجیرهای جانبی اتیلن اکساید با ایجاد ممانعت فضایی پایدار، نقش مکمل در پخش ذرات و حفظ سیالیت در طول زمان ایفا می‌کنند[۱۴].

کوپلیمر سه‌جزئی (AA-TPEG-AMPS) با غلظت ۰/۳ درصد وزنی، عملکرد برتری نسبت به نمونه دو جزئی با همان غلظت دارد. اسلامپ بتن حاوی این نمونه پس از ۱۲۰ دقیقه از ۲۰۰ میلی متر به ۱۶۳ میلی‌متر (افت ۱۸/۵٪) رسید. این بهبود قابل‌توجه را می‌توان به حضور هم‌زمان گروه‌های سولفونیک اسید و آمید در ساختار AMPS نسبت داد. گروه‌های سولفونیک با افزایش چگالی بار منفی روی سطح ذرات سیمان، دافعه الکترواستاتیک را تقویت کرده و از کاهش جذب پلیمر در طول زمان جلوگیری می‌کنند [۲۰]. همچنین، گروه‌های آمید موجود در AMPS ممکن است از طریق برهم‌کنش با گونه‌های سطحی سیمان بر رفتار جذب پلیمر اثر بگذارند [۳۱]؛ بااین‌حال، تشکیل پیوندهای مشخص و سهم آن‌ها در افزایش جذب پلیمر در این پژوهش به‌طور مستقیم بررسی نشده است. این سازوکار و اثر هم‌افزاییِ گروه‌های عاملی (کربوکسیلات، سولفونات و آمید) در برهمکنش قوی با یون‌های کلسیم و ممانعت از کلوخه‌ای شدن ذرات، پیش‌تر در سایر کاربردهای مهندسی شیمی نظیر ارزیابی کوپلیمرهای بازدارنده رسوب (AA/AMPS) در محیط‌های آبی نیز به اثبات رسیده است[۳۲]. این بهبود مکانیسم‌های دوگانه در کنار ممانعت فضایی زنجیرهای جانبی اتیلن اکساید TPEG، منجر به پایداری سیالیت در طول زمان شده و افت اسلامپ را به طور قابل‌ملاحظه‌ای کاهش می‌دهند. شکل ۵ نشان می‌دهد نمونه سه‌جزئی در تمام زمان‌ها اسلامپ بالاتری دارد که حاکی از برتری عملکرد این کوپلیمر در حفظ کارایی بتن است.



شکل ۵. تغییرات اسلامپ مخلوط های بتن تهیه شده با مقادیر مختلف از فوق روان کننده PCE-1 و PCE-2 بر حسب زمان

Figure 5. Slump variations of concrete mixtures prepared with different dosages of PCE-1 and PCE-2 superplasticizers over time.

۶,۳. درصد حباب هوا و آب انداختن (عرق کردن) بتن

درصد حباب هوای موجود در بتن‌های تهیه‌شده با ۰/۳ درصد از فوق‌روان‌کننده PCE-1 و PCE-2 مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این آزمون نشان می‌دهد که درصد حباب نمونه کنترل (فاقد فوق‌روان‌کننده) حدود ۰/۹۳ درصد می‌باشد. با افزودن فوق‌روان‌کننده دو جزئی (PCE-1) و سه جزیی (PCE-2) در ۰/۳ درصد وزنی، درصد حباب موجود در بتن به ترتیب ۱/۹۳ و ۱/۷ درصد افزایش یافته است. دلیل افزایش درصد حباب موجود در بتن با افزایش میزان فوق‌روان‌کننده در فرمولاسیون بتن، به تأثیر آن در کاهش کشش سطحی فصل مشترک گاز-مایع و فراهم‌آوردن شرایط مناسب برای حرکت آسان حباب‌های هوا در بتن نسبت داده شده است [۱۰]. این یافته با نتایج پژوهش چن که گزارش کرد فوق‌روان‌کننده اصلاح‌شده با AMPS دارای عملکرد برتری در کاهش آب و بهبود خواص بتن است، همخوانی دارد [۱۸،۲۰]. بااین‌حال، اندازه و پایداری حباب‌های هوا به‌طور مستقیم بررسی نشد و نمی‌توان تغییرات مشاهده‌شده را به تشکیل میکروحباب‌های پایدارتر نسبت داد.

نتایج جدول ۳ نشان می‌دهد که درصد آب‌انداختگی بتن حاوی PCE-1 و PCE-2 به‌ترتیب برابر با ۷/۵ و ۴/۹ درصد بود. بنابراین، در شرایط آزمایش‌شده، نمونه سه‌جزئی نسبت به نمونه دوجزئی آب‌انداختگی کمتری نشان داد. این تفاوت ممکن است با تغییر در پراکندگی ذرات سیمان و رفتار مخلوط تازه مرتبط باشد. حضور گروه‌های سولفونات و آمید در ساختار AMPS می‌تواند بر برهم‌کنش پلیمر با ذرات سیمان و توزیع فازهای جامد و مایع اثر بگذارد. بااین‌حال، نقش احتمالی این گروه‌ها در تغییر پیوستگی یا مسیرهای انتقال آب در شبکه منافذ، در این پژوهش به‌طور مستقیم بررسی نشده است؛ بنابراین، مسدود شدن کانال‌های موئینگی را براساس گزارش پژوهش های پیشین (نظیر پژوهش‌های چن و همکاران [۱۸، ۲۰]) می توان به‌عنوان یک فرضیه احتمالی مطرح کرد، نه مکانیسمی که به‌طور تجربی اثبات شده باشد.

طبق تجربیات کارگاهی و توصیه‌های آیین‌نامه‌های اجرایی (مانند ACI و ارزیابی‌های مبتنی بر BS EN 480-4، [۲۷]) مقادیر آب‌انداختگی در محدوده زیر ۵ درصد برای بتن‌های معمولی و بتن‌ریزی‌های استاندارد، در

محدوده ایمن و کاملاً قابل‌قبول طبقه‌بندی می‌شود. بنابراین عدد ۴,۹ درصد برای نمونه PCE-2، با توجه به قابلیت کاهش آب خیره‌کننده (۴۴ درصد)، رقمی استاندارد و اجرایی محسوب می‌گردد.

جدول ۳. مقایسه درصد حباب هوا و آب انداختن (عرق کردن) بتن با حضور PCE-1 و PCE-2

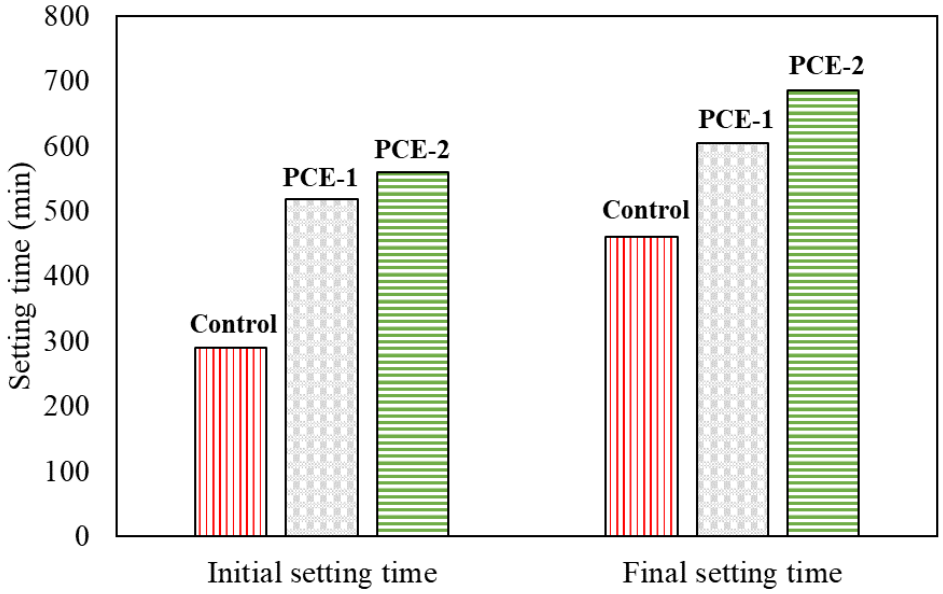
Table ۳. Comparison of air content and bleeding of concrete containing PCE-1 and PCE-2.

Sample	Air content (%)	Bleeding water rate (%)
Control	0.93	1.8
PCE-1	1.93	7.5
PCE-2	۱,۷	4.9

۶,۳. زمان‌های گیرش اولیه و ثانویه

زمان‌های گیرش اولیه و ثانویه مخلوط‌های بتن حاوی مقادیر مختلف فوق‌روان‌کننده PCE بر طبق استاندارد BS EN 480-2 [۲۸] بررسی شد. اثر بازدارندگی مقادیر مختلف فوق‌روان‌کننده بر زمان‌های گیرش اولیه و ثانویه مخلوط بتن در مقایسه با نمونه کنترل در شکل ۶ نمایش داده شده است. به وضوح مشخص است که با افزودن فوق‌روان‌کننده، زمان‌های گیرش اولیه و ثانویه بتن افزایش می یابد. مقایسه کمی نتایج نشان می‌دهد که زمان گیرش اولیه نمونه کنترل با افزایش ۰/۳ درصد وزنی ازPCE-1 و PCE-2 به ترتیب از ۲۹۰ دقیقه به ۵۱۸ و ۵۶۰ دقیقه افزایش پیدا کرده است. زمان گیرش ثانویه نیز با افزودن ۰/۳ درصد وزنی ازPCE-1 و PCE-2 به ترتیب از ۴۶۰ به ۶۰۵ و ۶۸۵ دقیقه رسید. این تأخیر در گیرش در PCE-1 به مکانیسم‌های جذب پلی‌کربوکسیلات‌های اتری روی سطح ذرات سیمان نسبت داده می‌شود. با استناد به مکانیسم‌های ارائه‌شده در متون علمی پیشین [۳۶، ۳۷] استنباط می‌شود که گروه‌های کربوکسیلات موجود در زنجیر پلیمری **تمایل دارند** با یون‌های کلسیم (Ca^{2+}) سطح ذرات سیمان کلات یا کمپلکس تشکیل داده و با ایجاد لایه‌های آب پایدار روی سطح ذرات، مانع از هسته‌گذاری فاز جامد و هیدراته شدن سیمان شوند. دافعه فضایی بین زنجیره‌های جانبی اتری و دافعه الکترواستاتیک بین گروه‌های کربوکسیلات نیز فرآیند هیدراتاسیون را محدود می‌کنند. بیشتر بودن زمان گیرش بتن حاوی PCE-2 نسبت به PCE-1 ممکن است با تفاوت در برهم‌کنش پلیمرها با سامانه سیمانی مرتبط باشد. بااین‌حال، سهم اختصاصی گروه‌های سولفونات و آمید AMPS در این تفاوت به‌طور مستقیم تعیین نشده است. گروه‌های سولفونات موجود در AMPS ممکن است از طریق تغییر برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی و رفتار برهم‌کنش پلیمر با ذرات سیمان بر فرآیند گیرش اثر بگذارند؛ تشکیل

لایه‌های جذبی پایدارتر و سهم آن‌ها در تأخیر گیرش در این پژوهش مستقیماً بررسی نشده است. در خصوص نقش AMPS نیز فرض بر این است که گروه‌های آمید با پتانسیل تشکیل پیوند هیدروژنی با سطح ذرات، جذب مؤثرتر پلیمر را تسهیل کرده و مانع از هسته‌گذاری فاز جامد می‌شوند [۱۸، ۲۰]. این یافته با نتایج پژوهش چن که نشان داد فوق‌روان‌کننده اصلاح‌شده با AMPS در مقایسه با نمونه‌های تجاری، زمان گیرش طولانی‌تری دارد، همخوانی کامل دارد [۱۸]. همچنین، کوپلیمرهای خطی AA-AMPS نیز توانایی مشابهی در حفظ سیالیت بدون افت در یک ساعت و تأثیر بر زمان گیرش نشان داده‌اند [۱۷]. این ویژگی می‌تواند برای کاربردهای خاص مانند بتن‌ریزی در دماهای بالا یا حمل و نقل طولانی‌مدت بتن مفید باشد. مقایسه نتایج حاصله با تحقیقات پیشین نشان می‌دهد که زمان‌های گیرش اولیه و ثانویه در این پژوهش برای هر دو نمونه (PCE-1: ۵۱۸ و ۶۰۵ دقیقه) و (PCE-2: ۵۶۰ و ۶۸۵ دقیقه) نسبت به مقادیر گزارش‌شده برای فوق‌روان‌کننده‌های آهسته رهش بر پایه مونومرهای استری ، AAو TPEG (۴۲۰ و ۵۳۰ دقیقه) در مطالعات پیشین بهبود یافته است[۱۶].



شکل ۶. زمان‌های گیرش اولیه و ثانویه بتن در حضور فوق روان ساز PCE-1 و PCE-2

Figure 6. Initial and final setting times of concrete in the presence of PCE-1 and PCE-2 superplasticizers.

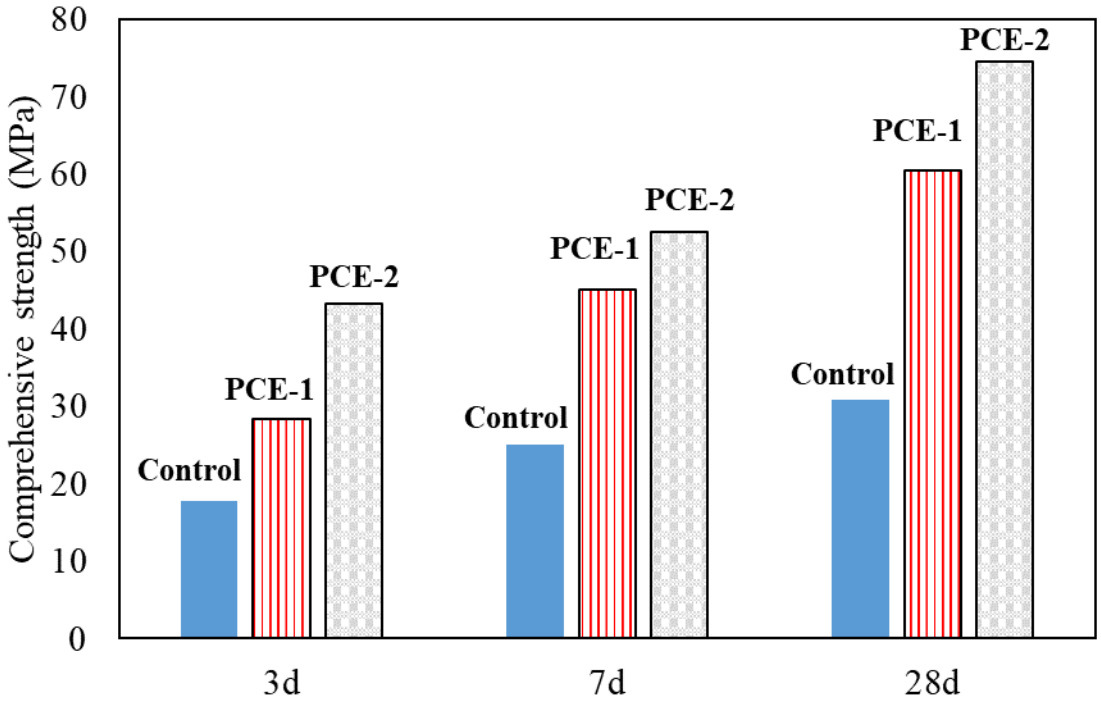
۷،۳. خواص مکانیکی بتن

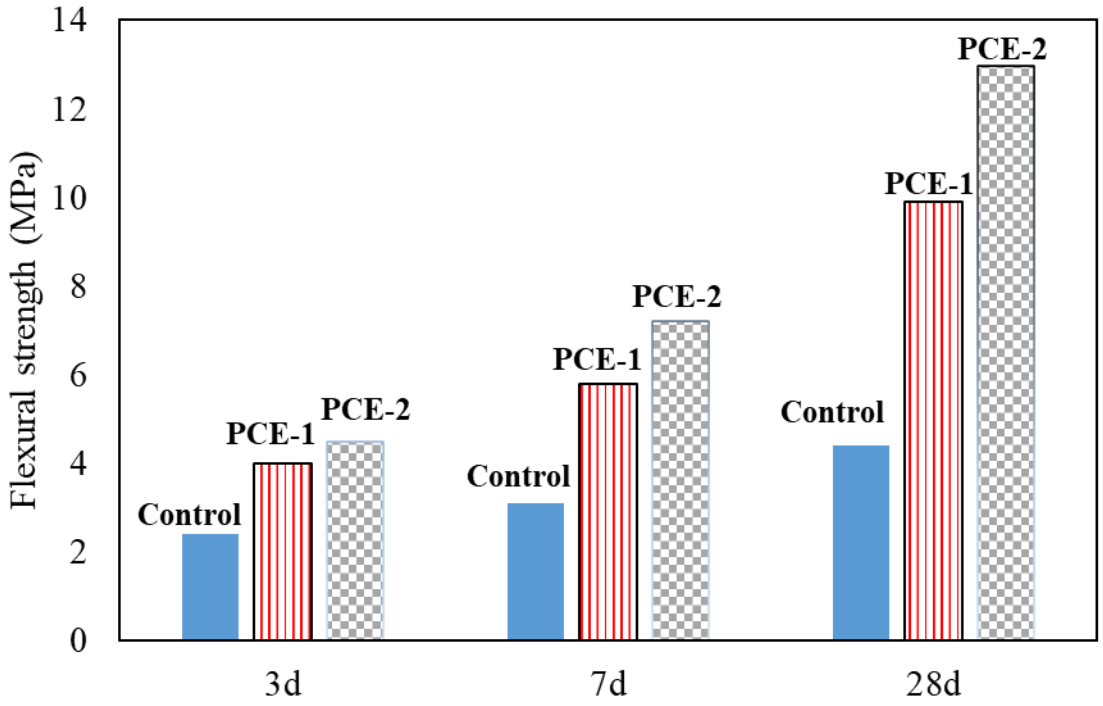
نتایج مربوط به خواص مکانیکی (استحکام‌های فشاری و خمشی) بتن‌های تهیه‌شده با فوق‌روان‌کننده PCE-1 و PCE-2 پس از بازه‌های زمانی مختلف (۳، ۷ و ۲۸ روز) نگهداری در آب در شکل ۷ نمایش داده شده است. در مطالعات پیشین ما نشان داده شد که استحکام فشاری بتن‌ها با افزایش درصد وزنی PCE-1 به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش پیدا کرده است. در اینجا به تکیه بر مطالعات پیشین تنها ۰/۳ درصد وزنی از فوق

روان کننده ها در نمونه بتن استفاده شد [۱۵]. مقاومت فشاری نمونه کنترل با افزایش ۰/۳ درصد وزنی PCE-1و PCE-2 به فرمولاسیون بتن پس از سه روز نگهداری در آب به ترتیب از ۱۷/۸ مگاپاسکال به ۲۸/۳ و ۴۳/۲ مگاپاسکال رسیده است. این موضوع به پایدارسازی ذرات سیمان در مخلوط بتن برمی‌گردد که موجب توزیع و پخش مناسب آنها شده است. با افزایش زمان نگهداری در آب از ۳ روز به ۷ و ۲۸ روز، استحکام فشاری بتن‌ها به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. استحکام فشاری بتن‌های تهیه‌شده با ۰/۳ درصد وزنی فوق‌روان‌کننده PCE-1، به ترتیب در بازه‌های زمانی ۳، ۷ و ۲۸ روز نگهداری در آب افزایش ۵۹، ۸۰ و ۹۶ درصدی نسبت به نمونه کنترل و با استفاده از فوق‌روان‌کننده PCE-2، به ترتیب افزایش ۱۴۳، ۱۱۰ و ۱۴۲ درصد نشان می دهد. این بهبود به عوامل زیر نسبت داده می‌شود: (۱) پراکندگی بهتر ذرات سیمان از طریق جذب پلیمر روی سطح ذرات و ایجاد نیروهای دافعه الکترواستاتیک و ممانعت فضایی[۷،۱۰]، و (۲) کاهش نسبت آب به سیمان (تا ۳۷ درصد) که منجر به کاهش تخلخل و افزایش تراکم بتن می‌شود [۳۸]. در خصوص PCE-2 حاوی AMPS است، حضور گروه‌های سولفونیک اسید و آمید در ساختار پلیمری می‌تواند به بهبود چشمگیر خواص مکانیکی بتن منجر شود. گروه‌های سولفونیک اسید با افزایش چگالی بار منفی روی سطح ذرات سیمان، دافعه الکترواستاتیک را تقویت کرده و پراکندگی بهینه‌تری از ذرات سیمان ایجاد می‌کنند. این پراکندگی بهبودیافته منجر به تشکیل ساختاری یکنواخت‌تر و متراکم‌تر در بتن می‌شود که در نهایت به افزایش استحکام فشاری و خمشی می‌انجامد. همچنین، گروه‌های آمید با توانایی در تشکیل پیوند هیدروژنی و افزایش قدرت یونی محیط، جذب مؤثرتر پلیمر روی سطح سیمان را تسهیل کرده و لایه‌های جذبی پایدارتری ایجاد می‌کنند. نتایج پژوهش چن نشان می‌دهد که فوق‌روان‌کننده اصلاح‌شده با AMPS بهبود قابل‌توجهی در استحکام فشاری بتن (به ویژه در بتن با عملکرد بالا) ایجاد می‌کند [۱۸]. همچنین، مطالعات دیگر نشان داده‌اند که افزودن مونومر AMPS به ساختار پلی‌کربوکسیلات، مقاومت فشاری بتن را به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد[۲۲].

استحکام خمشی نیز رفتار مشابهی با استحکام فشاری داشته و با حضور هر دو نوع فوق روان کننده و زمان نگهداری در آب بهبود می‌یابد. در هر یک از بازه‌های زمانی ۳، ۷ و ۲۸ روز نگهداری در آب با افزایش ۰/۳ درصد وزنی از PCE-1، استحکام خمشی به ترتیب به میزان ۶۷، ۸۷ و ۱۲۵ درصد نسبت به نمونه کنترل بهبود یافت. میزان بهبود استحکام خمشی نمونه حاوی PCE-2 نیز به ترتیب ۸۷، ۱۳۲ و ۱۹۵ درصد بود. با استناد به پژوهش‌های پیشین در این زمینه، فوق‌روان‌کننده‌های اصلاح‌شده با AMPS همواره بهبود قابل‌توجهی در خواص مکانیکی بتن نشان داده‌اند. به عنوان مثال، چن گزارش کرد که استفاده از فوق‌روان‌کننده اصلاح‌شده با AMPS در ملات سیمان با نسبت مولی ۶:۱) آکریلیک اسید به(TPEG ، استحکام فشاری ۳ روزه را به ۴۳,۱ مگاپاسکال و استحکام ۲۸ روزه را به ۷۱,۷ مگاپاسکال افزایش داد که در مقایسه با نمونه کنترل (به ترتیب ۲۴,۵ و ۴۷,۸ مگاپاسکال) بهبود چشمگیری را نشان می‌دهد [۲۰]. در مطالعه‌ای دیگر بر

روی بتن با عملکرد بالا، افزودن ۰,۲۴ درصد وزنی از همین فوق‌روان‌کننده، استحکام فشاری ۲۸ روزه را به ۵۶,۴ مگاپاسکال و پس از ۶۰ روز به بیش از ۷۰ مگاپاسکال رساند که به طور قابل‌ملاحظه‌ای بالاتر از نمونه‌های حاوی فوق‌روان‌کننده‌های تجاری بود [۱۸، ۲۱]. این یافته‌ها مؤید نقش مؤثر گروه‌های سولفونیک اسید و آمید در بهبود پراکندگی ذرات سیمان و افزایش استحکام مکانیکی بتن است[۱۸، ۲۰].





شکل ۷. نتایج استحکام های فشاری (الف) و خمشی (ب) نمونه کنترل و نمونه بتن های تهیه شده با مقدار ۰/۳ درصد وزنی PCE-1 و PCE-2 بعد از ۳، ۷ و ۲۸ روز

Figure 7. Compressive (a) and flexural (b) strength results of the control specimen and concrete mixtures prepared with 0.3 wt% of PCE-1 and PCE-2 after 3, 7, and 28 days.

۴. جمع بندی

در این پژوهش، یک فوق‌روان‌کننده پلی‌کربوکسیلاتی سه‌جزئی نوین بر پایه آکریلیک اسید، TPEG و AMPS با نسبت مولی ۱۲:۱:۱ از طریق پلیمریزاسیون رادیکالی محلولی با موفقیت سنتز گردید و عملکرد آن با کوپلیمر دوجزئی AA-TPEG (با نسبت مولی ۶:۱) به‌طور سیستماتیک مقایسه شد. ساختار شیمیایی کوپلیمرها با استفاده از FTIR ، $HNMR^1$ و GPC تأیید گردید و درصد تبدیل مونومرها بالای ۹۵٪ به‌دست آمد. نتایج آزمون اسلامپ نشان داد که نمونه سه‌جزئی PCE-2 با اسلامپ ۲۳۸ میلی‌متر، نسبت به نمونه دوجزئی

PCE-1 با اسلامپ ۲۰۳ میلی‌متر، عملکرد پراکندگی بهتری دارد که به حضور گروه‌های سولفونیک اسید و آمید در زنجیره اصلی نسبت داده می‌شود. این گروه‌ها با افزایش چگالی بار منفی و ایجاد دافعه الکترواستاتیک قوی‌تر، جذب سطحی پلیمر روی ذرات سیمان را بهبود بخشیده و در کنار ممانعت فضایی ناشی از زنجیرهای

جانبیTPEG ، پراکندگی پایدارتری ایجاد می‌کنند. ارزیابی خواص بتن نشان داد که کوپلیمر سه‌جزئی در مقایسه با نمونه دوجزئی، موجب افزایش درصد کاهش آب از ۳۷ به ۴۴ درصد، کاهش پتانسیل زتا به ۱۱/۱- میلی‌ولت، کاهش چشمگیر افت اسلامپ و افزایش دانسیته بتن از ۲۵۵۰ به ۲۵۷۸ کیلوگرم بر متر مکعب گردید. همچنین، مقاومت فشاری بتن حاوی PCE-2 پس از ۲۸ روز به ۴۳،۲ مگاپاسکال رسید که نسبت به نمونه کنترل (۱۷،۸ مگاپاسکال) و نمونه PCE-1 (۲۸،۳ مگاپاسکال) بهبود قابل‌توجهی را نشان داد. زمان گیرش اولیه و نهایی در نمونه سه‌جزئی به ترتیب به ۵۶۰ و ۶۸۵ دقیقه افزایش یافت که حاکی از تأخیر هیدراتاسیون ناشی از جذب قوی‌تر پلیمر است. به‌طور کلی، نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که طراحی هم‌زمان دو مکانیسم ممانعت فضایی و دافعه الکترواستاتیک در یک کوپلیمر سه‌جزئی، می‌تواند راهکاری مؤثر برای توسعه نسل جدید فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلاتی با عملکرد بالا ارائه دهد و این ترکیب سه‌جزئی پتانسیل قابل‌توجهی برای کاربرد در بتن‌های با عملکرد بالا دارد.

با این‌حال، نسبت مولی AA:TPEG برابر با ۱۲:۱:۱ صرفاً به‌عنوان یک نقطه شروع منطقی انتخاب شده و حاصل بهینه‌سازی کامل سامانه سه‌جزئی نیست؛ زیرا اثر نسبت‌های مختلف مونومرها به‌صورت نظام‌مند بررسی نشده است. بنابراین، نتایج حاضر عملکرد فرمولاسیون بررسی‌شده را نشان می‌دهند و تعیین نسبت مولی بهینه به مطالعات تکمیلی نیاز دارد. افزون بر این، اندازه‌گیری کمی و مستقیم جذب سطحی پلیمر و بررسی مستقیم سازوکارهای پیشنهادی برای توضیح عملکرد بتن در این پژوهش انجام نشده است. بررسی این موارد، همراه با مقایسه با فوق‌روان‌کننده‌های تجاری و ارزیابی تکرارپذیری بین بچ‌های مستقل، می‌تواند در مطالعات آینده به روشن‌تر شدن عملکرد و سازوکار سامانه سه‌جزئی کمک کند.
اگرچه نتایج به‌دست‌آمده در آزمون های بتن تازه، تفاوت عملکرد PCE-1 و PCE-2 را درشرایط کاملاً کنترل‌شده آزمایشگاهی نشان می‌دهند، بررسی گسترده‌تر در بچ‌های مستقل می‌تواند به ارزیابی دقیق‌تر میزان تغییرپذیری نتایج و تعمیم‌پذیری آن‌ها کمک کند. ازاین‌رو، انجام آزمایش‌های تکمیلی در این زمینه، به‌عنوان مسیری برای توسعه مطالعات آینده پیشنهاد می‌شود.

منابع

[1] Plank, J., Sakai, E., Miao, C. W., Yu, C., & Hong, J. X. (2015). Chemical admixtures—Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability. *Cement and Concrete Research*, *78*, 81–99.

[2] Dodson, V. H. (1990). *Concrete admixtures*. Springer US.

[3] Lei, L., Hirata, T., & Plank, J. (2022). 40 years of PCE superplasticizers—History, current state-of-the-art, and an outlook. *Cement and Concrete Research*, *157*, 106826.

[4] Liu, J., Yu, C., Ran, Q., & Miao, C. (2019). Recent advances in polycarboxylate superplasticizer technology. *Cement and Concrete Research*, *124*, 105834.

[5] Liu, J., Yu, C., Shu, X., Ran, Q., & Yang, Y. (2022). Adsorption, dispersion, and retardation of polycarboxylate superplasticizers with different molecular structures. *Journal of Building Engineering*, *48*, 103986.

[6] Ren, J., Lai, G., Wang, Y., & Gao, X. (2021). Understanding the effect of molecular structure of polycarboxylate superplasticizer on the rheological properties of cement paste. *Construction and Building Materials*, *280*, 122533.

[7] Yamada, K., Takahashi, T., Hanehara, S., & Matsuhisa, M. (2000). Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer. *Cement and Concrete Research*, *30*(2), 197–207.

[8] Gelardi, G., Mantellato, S., Marchon, D., Palacios, M., Eberhardt, A. B., & Flatt, R. J. (2016). Chemistry of chemical admixtures. In *Science and Technology of Concrete Admixtures* (pp. 149–218). Woodhead Publishing.

[9] Winnefeld, F., Becker, S., Pakusch, J., & Götz, T. (2007). Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems. *Cement and Concrete Composites*, *29*(4), 251–262.

[10] Xia, Y., Shi, W., Xiang, S., Wang, F., & Yang, Y. (2024). Synthesis and modification of polycarboxylate superplasticizers—A review. *Materials*, *17*(5), 1092.

[11] Collivignarelli, M. C., Abbà, A., Carnevale Miino, M., Cillari, G., & Ricciardi, P. (2021). A review on alternative binders, admixtures and water for the production of sustainable concrete. *Journal of Cleaner Production*, *295*, 126408.

[12] Dransfield, J. (2003). Admixtures for concrete, mortar and grout. In Advanced concrete technology (pp. 3–36). Elsevier.

[13] Zhu, J., Wang, L., Ran, Q., & Miao, C. (2017). Effects of copolymerization parameters on the structure and performance of isoprenyloxy polyethylene glycol-based polycarboxylate superplasticizer. *Journal of Applied Polymer Science*, *134*(32), 45163.

[14] Li, Y., Yang, C., Zhang, Y., Zheng, J., Guo, H., & Lu, H. (2014). Study on dispersion, adsorption and flow retaining behaviors of cement mortars with TPEG-type polyether kind polycarboxylate superplasticizers. *Construction and Building Materials*, *64*, 324–332.

[15] Moeinian, M., Ardjmand, M., & Nosratinia, F. (2024). Evaluating the operational properties of concrete admixtures containing molecularly modified polycarboxylate superplasticizers. *Scientific Reports*, *14*(1), 20170.

[16] Feng, P., Zhang, G., Zhang, W., & Liu, J. (2022). Comparison of ester-based slow-release polycarboxylate superplasticizers with their polycarboxylate counterparts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *633*, 127878.

[17] Plank, J., Lummer, N. R., & Dugonjic-Bilic, F. (2010). Competitive adsorption between an AMPS-based fluid loss polymer and Welan gum biopolymer in oil well cement. *Journal of Applied Polymer Science*, *116*(5), 2913–2919.

[18] Chen, B. F. (2015). Effects of an AMPS-modified polyacrylic acid superplasticizer on the performance of concrete materials. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, *30*(3), 533–540.

[19] Tang, S., Zhu, C., Wang, W., & Liu, J. (2019). Effects of AMPS-NNDMA and polycarboxylate superplasticizer on the adsorption and hydration properties of tricalcium silicate. *Journal of Dispersion Science and Technology*, *40*(11), 1575–1580.

[20] Chen, B. (2013). Synthesis of a macromer, MPEGAA, used to prepare an AMPS-modified polyacrylic acid superplasticizer. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, *28*(6), 1186–1190.

[21] Chen, B. F. (2015). Effects of an AMPS-modified polyacrylic acid superplasticizer on the performance of cement-based materials. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, *30*(1), 109–116.

[22] Büyükyagci, A., Tuzcu, G., & Aras, L. (2009). Synthesis of copolymers of methoxy polyethylene glycol acrylate and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid: Its characterization and application as superplasticizer in concrete. *Cement and Concrete Research*, *39*(7), 629–635.

[23] ASTM International. (1999). *Standard specification for chemical admixtures for concrete* (ASTM C494/C494M).

[24] British Standards Institution. (2009). *Testing fresh concrete. Density* (BS EN 12350-6).

[25] British Standards Institution. (2009). *Testing fresh concrete. Slump-test* (BS EN 12350-2).

[26] British Standards Institution. (2009). *Testing fresh concrete. Air content. Pressure methods* (BS EN 12350-7).

[27] British Standards Institution. (1997). *Admixtures for concrete, mortar and grout. Test methods. Determination of bleeding of concrete* (BS EN 480-4).

[28] British Standards Institution. (2006). *Admixtures for concrete, mortar and grout. Test methods. Determination of setting time* (BS EN 480-2).

[29] British Standards Institution. (2009). *Testing hardened concrete. Compressive strength of test specimens* (BS EN 12390-3).

[30] British Standards Institution. (2009). *Testing hardened concrete. Flexural strength of test specimens* (BS EN 12390-5).

[31] Fan, B., Hu, L., & Zhang, S. (2026). Synthesis, characterization, performance evaluation and mechanistic investigations of a new class of hyperbranched polycarboxylate superplasticizer. *Journal of Polymer Research*, *33*(2).

[32] Madihi, Z., & Arefinia, R. (2022). Evaluation the performance of polymeric-antiscaling inhibitors using chemical method of bulk solution in ASTM D1141 standard solution. *Iranian Chemical Engineering Journal*, *21*(120), 60–69. (in Persian)

[33] Plank, J., & Hirsch, C. (2007). Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption. *Cement and Concrete Research*, *37*(4), 537–542.

[34] Chen, Y., Chen, Y., Xie, Y., & Li, S. (2024). The effect of alkyl acrylate ester side chain length of polycarboxylate superplasticizer on the flow behaviour of concrete. *Construction and Building Materials*, *443*, 137691.

[35] Yoshioka, K., Tazawa, E. I., Kawai, K., & Enohata, T. (2002). Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals. *Cement and Concrete Research*, *32*(10), 1507–1513.

[36] Yang, Y., Tan, Y., Li, Z., Zhou, G., Yu, X., Xu, D., Yong, Q., Zhao, H., & Xie, Z. (2024). Interaction mechanisms between polycarboxylate superplasticizers and cement, and the influence of functional groups on superplasticizer performance: A review. *Polymer Bulletin*.

[37] Zhang, K., Mezhov, A., & Schmidt, W. (2023). Effect of polycarboxylate superplasticizer in ordinary Portland cement and sulfate resistant cement. *Journal of Materials in Civil Engineering*, *35*(6).

[38] Neville, A. M. (2011). *Properties of concrete* (5th ed.). Pearson Education Limited.