

Synthesis and Characterization of Quaternary Polymers as Superplasticizer and Assessing Their Effectiveness on Micronized Cement Particles

Mohammad Reza Rostami Daronkola*

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

Received: 11 September 2016, accepted: 1 May 2017

ABSTRACT

Different macromonomers having polyethylene glycol branches were synthesized via esterification reactions in various conditions. Quaternary polymers were prepared using synthesized macromonomers of polyoxyethylene acrylate and methacrylate with a PEG molecular weight of 600-3000 g/mol, and sodium acrylate, sodium methacrylate and sodium maleate. The superplasticizers were synthesized by free radical polymerization in water medium at 65-80°C. The recipe and polymerization conditions have a direct effect on the structure of superplasticizers. The structures of the synthesized quaternary polymers were characterized by ¹H NMR, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and gel permeation chromatography (GPC) analyses. The efficiency of a superplasticizer depends on the size of main chain, the chemical structure of repeating unit, molar ratio of monomers, chain-to-ion molar ratio (B/I) and size of the branches. These structural parameters affect the geometrical restriction, adsorption and the interaction between the superplasticizer chains and cement particles. FTIR, thermal gravimetric analysis (TGA) and X-ray powder diffraction (XRD) methods were also used to characterize the effect of superplasticizer structure on the hydration reaction of the cement pastes. FTIR spectroscopy was used to explore the effect of superplasticizer structure such as branch length and chain-to-ion molar ratios on the structure of the hydrated calcium silicate gels, polysilicate (SiO₄⁻²) and calcium hydroxide generated during 7 days hydration. The results of XRD indicated that the structure of superplasticizer affects the content of anhydrous phase and hydrated products during hydration. The increase of PEG branch length slightly increased the decomposition temperatures of the hydrated calcium silicate gels and calcium hydroxide crystals. Furthermore, the size of calcium hydroxide crystals changed with the superplasticizer branch size.

Keywords:

quaternary polymer,
synthesis,
superplasticizer,
interaction,
micronized cement particles

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.rostami@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Rostami Daronkola M.R., Synthesis and Characterization of Quaternary Polymers as Superplasticizer and Assessing Their Effectiveness on Micronized Cement Particles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 221-233, 2017.

سنترز و شناسایی پلیمرهای چهارتایی به‌عنوان ابروان‌کننده و بررسی کارایی آن‌ها بر ذرات سیمان میکرونی شده

محمد رضا رستمی درونکلا*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی، گروه مهندسی پلیمریزاسیون، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۵/۶/۲۱، پذیرش: ۱۳۹۶/۲/۱۱

چکیده

انواع درشت‌مونومرها با شاخه‌های پلی‌اتیلن گلیکول از واکنش‌های استری شدن در شرایط مختلف سنتز شدند. با استفاده از درشت‌مونومرهای پلی‌اکسی اتیلن گلیکول آکریلات و متاکریلات سنتز شده با وزن مولکولی شاخه‌های پلی‌اتیلن گلیکول ۳۰۰۰-۶۰۰ g/mol و مونومرهای سدیم آکریلات، سدیم متاکریلات و سدیم مالئات، انواع پلیمرهای چهارتایی به‌عنوان ابرروان‌کننده ساخته شد. انواع ابرروان‌کننده‌ها از پلیمر شدن رادیکال آزاد در محیط آبی و دمای ۸۰-۶۵°C سنتز شدند. ساختار ابرروان‌کننده‌ها تحت تأثیر غلظت اجزای واکنش و شرایط پلیمر شدن بود. ساختار پلیمرهای چهارتایی سنتز شده با روش‌های رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن، طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) و رنگ‌نگاری ژل‌تراوایی شناسایی شد. کارایی ابرروان‌کننده‌ها با طول زنجیر اصلی، نوع و نسبت مولی مونومرها، نسبت مولی شاخه به یون و اندازه شاخه‌های متصل به زنجیر اصلی تغییر می‌کند. عوامل گفته شده روی محدودیت شکل هندسی زنجیر، نحوه جذب و برهم‌کنش آن با ذرات سیمان اثر دارد. بررسی اثر ساختار ابرروان‌کننده روی واکنش آبدار شدن سیمان با روش‌های FTIR، گرماوزن‌سنجی (TGA) و پراش پرتو X (XRD) انجام شد. با استفاده از روش FTIR، اثر ساختار ابرروان‌کننده مانند طول شاخه و نسبت مولی شاخه به یون بر ساختار ژل‌های کلسیم سیلیکات آبدار، پلی‌سیلیکات و کلسیم هیدروکسید تولید شده طی هفت روز آبدار شدن سیمان بررسی شد. نتایج XRD نشان داد، ساختار ابرروان‌کننده روی مقدار فاز آبدار نشده و محصولات آبدار شدن سیمان اثر دارد. با افزایش طول شاخه‌های پلی‌اتیلن گلیکول دمای تخریب ژل‌های کلسیم سیلیکات آبدار و بلورهای کلسیم هیدروکسید کمی افزایش یافت. افزون بر این، اندازه بلورهای کلسیم هیدروکسید با اندازه شاخه ابرروان‌کننده تغییر یافت.

واژه‌های کلیدی

پلیمر چهارتایی،
سنتز،
ابرروان‌کننده،
برهم‌کنش،
ذرات سیمان میکرونی شده

مقدمه

مربوط به فرایند استری شدن و پلیمر شدن رادیکال آزاد برای سنتز این ترکیبات مورد توجه قرار گرفت. ابرروان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات اثر با واحدهای تکراری آکرلیک اسید و ایزوبوتیلن پلی‌اتیلن گلیکول سنتز و با روش FTIR شناسایی شدند [۲۷]. در پژوهش دیگری نحوه برهم‌کنش ابرروان‌کننده پلی‌کربوکسیلات اثر با اجزای فعال سیمان بررسی شد [۲۰، ۲۸]. نتایج پژوهش‌ها نشان داد، افزودن این ترکیب موجب کاهش اندازه بلورهای کلسیم هیدروکسید، کنترل آبدار شدن اجزای فعال سیمان و تغییر تخریب گرمایی بخش‌های آبدار شده می‌شود. Liu و همکاران [۱۳، ۱۶] اثر وزن مولکولی، نحوه اتصال شاخه‌ها به زنجیر اصلی و توزیع یون‌ها در انواع ابرروان‌کننده‌ها را روی برهم‌کنش آن‌ها با ذرات سیمان بررسی کردند. همچنین، ویژگی ساختاری این ترکیبات را با روش‌های FTIR، H NMR و GPC شناسایی کردند.

در پژوهش حاضر، درشت‌مونومرهای پلی‌اکسی اتیلن گلیکول آکریلات و متاکریلات با وزن مولکولی شاخه‌های پلی‌اتیلن گلیکول $3000-6000$ g/mol با واکنش استری شدن سنتز شد. در ادامه، با استفاده از پلیمر شدن رادیکال آزاد انواع پلیمرهای چهارتایی به‌عنوان ابرروان‌کننده با طول شاخه‌ها و ویژگی ساختاری مختلف ساخته شد. برهم‌کنش و اثر این ترکیبات بر ذرات میکرونی شده سیمان، نحوه آبدار شدن آن و ویژگی بلورها و خواص نهایی آن نیز بررسی شد که تاکنون کار مشابه مشاهده نشد.

تجربی

مواد

از پلی‌اتیلن گلیکول (وزن مولکولی ۶۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰ و 3000 g/mol) و متاکریلیک اسید محصول Merck و آکرلیک اسید صنعتی ساخت شرکت BASF و سولفوریک اسید صنعتی ۹۸٪ خلوص استفاده شد. همچنین از هیدروکینون، تولوئن صنعتی، مالئیک انیدرید صنعتی، سدیم هیدروکسید صنعتی، پتاسیم پرسولفات محصول Merck و سیمان پرتلند تیپ ۲ خوزستان- فارس بدون هیچ خلوص سازی استفاده شد.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، طیف‌سنج زیرقرمز مدل Equinox 55 ساخت شرکت Bruker آلمان، طیف‌سنج رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن (^1H NMR) ۵۰۰ MHz ساخت شرکت Bruker آلمان، رنگ‌نگار

امروزه بسیاری از پلی‌کربوکسیلات‌های جدید با ساختارهای مختلف به‌عنوان افزودنی بتن توسعه یافته‌اند [۴-۱]. طراحی ابرروان‌کننده‌های جدید با عاملیت‌ها، شاخه‌ها [۵، ۶] و شکل‌های ساختاری مختلف از واحدهای تکرارشونده در طول زنجیر پلیمر، روی برهم‌کنش آن‌ها با اجزای فعال بتن اثر دارد [۷-۱۰]. ابرروان‌کننده‌ها واحدهای تکرارشونده با عاملیت یونی و شاخه‌های متصل به زنجیر اصلی دارند [۱۱-۱۳]. این ترکیبات واکنش آبدار شدن سیمان را کنترل می‌کنند و نیز قابلیت اجرایی و خواص نهایی بتن را بهبود می‌دهند [۱۲-۱۵]. وزن مولکولی ابرروان‌کننده و توزیع آن، نسبت مولی یون‌های موجود در زنجیر اصلی به شاخه‌های متصل به آن و طول شاخه‌های متصل به زنجیر اصلی اثر زیادی بر جذب این زنجیرها روی سطح سیمان میکرونی شده دارد [۵، ۹-۱۲]. با جذب زنجیرهای ابرروان‌کننده بر سطح ذرات سیمان، نیروهای پراکنده‌ساز میان ذرات سیمان ایجاد می‌شوند. همچنین، با پوشش یافتن سطح ذرات سیمان با این ترکیبات، ماهیت یونی آن‌ها از مقادیر مثبت به سمت منفی تغییر کرده و موجب ایجاد نیروهای دافعه الکتروستاتیک میان ذرات سیمان می‌شوند [۱۶-۱۹]. فاصله میان ذرات سیمان موجب کاهش انتقال گرمای آبدار شدن میان آن‌ها می‌شود [۱۱، ۲۰]. افزایش تعداد شاخه‌ها موجب کاهش اتصال زنجیر ابرروان‌کننده به سطح ذرات سیمان می‌شود [۲۱]. ساختار فضایی زنجیرهای ابرروان‌کننده پس از جذب شدن روی سطح ذرات سیمان به ویژگی ساختاری و غلظت مصرفی این ترکیبات وابسته است [۱۹]. انواع ابرروان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات اثر از واکنش میان پلی‌اتیلن گلیکول با آکرلیک اسید سنتز می‌شوند [۲۲]. تعداد پیوند استری میان مونومر آکرلیک اسید با عاملیت‌های زنجیر پلی‌اتیلن گلیکول روی کارایی ابرروان‌کننده‌های سنتز شده اثر دارد. Ran و همکاران [۲۳] اثر یون کلسیم را بر کارایی کوپلیمر شانه‌ای پلی‌آکرلیک اسید-پلی‌اتیلن گلیکول بررسی کردند. این یون اثر مستقیم بر چگالی بار ذرات سیمان دارد. در مطالعه Zhang و همکاران [۲۴]، انواع درشت‌مونومر از واکنش استری شدن میان انواع پلی‌اتیلن گلیکول با آکرلیک اسید سنتز شدند. در مرحله بعد، انواع ابرروان‌کننده‌ها با واحدهای تکراری درشت‌مونومر و یون‌های آکریلات و سولفونات بررسی شدند. نتایج نشان داد، برهم‌کنش سیمان با ابرروان‌کننده‌ها به تعداد و نوع یون‌ها و طول شاخه‌های پلی‌اتیلن گلیکول وابسته است. ابرروان‌کننده‌های مختلف با وزن مولکولی شاخه‌های پلی‌اتیلن گلیکول $3000-6000$ g/mol سنتز شدند [۲۵، ۲۶]. برای سنتز این ابرروان‌کننده‌ها، ابتدا مونومرهای شاخه‌ای با واکنش‌های استری شدن ساخته شدند. شرایط مختلف و بهینه

شد. بررسی ساختاری ابرروان‌کننده سنتز شده با $^1\text{H NMR}$ ، درون حلال دوتریم‌دار D_2O و دمای 25°C انجام شد.

رنگ‌نگاری ژل تراوایی

نمونه ابرروان‌کننده سنتز شده به حالت محلول در آب برای انجام آزمون رنگ‌نگاری ژل تراوایی (GPC) آماده شد. ستون استفاده شده برای استانداردسازی پلی‌اتیلن اکسید بود. آشکارساز به‌کار رفته بر مبنای ضریب شکست (RI) محلول خروجی است. فاز پیوسته محلول ۰/۱ مولار سدیم نیترات در آب و دمای انجام آزمون دمای 35°C بود.

آزمون پراش پرتو X

مقدار ۱٪ وزنی از ابرروان‌کننده جامد نسبت به وزن سیمان در آب حل شد. محلول به‌دست آمده به ترکیب سیمان افزوده شده و به‌خوبی همزده شد. نمونه‌ها پس از هفت روز در شرایط مرطوب و دمای محیط به‌خوبی پودر و خشک شدند. سپس، به شکل قرص برای انجام آزمون XRD آماده شدند. آزمون با پراش‌سنج پرتو X (XRD) Siemens و لوله FK 60-04 و آند کبالت در دمای 25°C و محدوده پویش ۲θ برابر $10-80^\circ$ انجام شد.

گرم‌اوزن‌سنجی

آماده‌سازی نمونه‌ها شامل افزودن مقدار ۱۰ g سیمان به ۰/۱ g از جامد ابرروان‌کننده همراه آب است. ترکیب به‌دست آمده به‌مدت سه روز در شرایط غوطه‌وری در آب و دمای محیط برای واکنش آبدارشدن اجزای فعال سیمان قرار گرفت. سپس، به حالت پودر در آمده و خشک شد. آزمون گرم‌اوزن‌سنجی (TGA) در جو نیتروژن از دمای محیط تا دمای 600°C با سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ انجام شد.

نتایج و بحث

بررسی ساختاری پلیمرهای چهارتایی

در این پژوهش، به‌طور کلی دو دسته درشت‌مونومر با وزن مولکولی‌های مختلف سنتز شد. در هر واکنش فرایند استری شدن میان پلی‌اتیلن گلیکول با مونومر دارای عاملیت اسیدی در مجاورت کاتالیزور سولفوریک اسید، بازدارنده هیدروکینون و حلال آزنوتروپ تولوئن انجام شد (طرح ۱). انواع پلی‌اتیلن گلیکول با وزن‌های مولکولی $3000-6000$ g/mol و مونومرهای آکرلیک اسید و متاکریلیک اسید

ژل‌تراوا (GPC) مدل LC-20A ساخت شرکت Shimadzu ژاپن، گرم‌اوزن‌سنج TGA-PI ساخت Polymer Laboratories انگلستان و دستگاه پراش پرتو X (XRD) Siemens ساخت آلمان به‌کار گرفته شد.

روش‌ها

سنتز درشت‌مونومر

ابتدا، پلی‌اتیلن گلیکول به همراه کاتالیزور سولفوریک اسید و بازدارنده هیدروکینون به داخل راکتور دوجداره ۲۰۰ mL منتقل شد. از چهار نوع پلی‌اتیلن گلیکول با وزن مولکولی ۶۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰ و 3000 g/mol (درجه پلیمرشدن ۱۳، ۲۲، ۳۴ و ۶۸) استفاده شد. پلی‌اتیلن گلیکول در دمای 80°C ذوب شد. سپس در شرایط همزدن مواد، مخلوط مونومر آکرلیک اسید یا متاکریلیک اسید به همراه حلال تولوئن به ظرف واکنش اضافه و محیط واکنش به‌مدت ۱۵ min با گاز آرگون عاری از اکسیژن شد. سپس، درب راکتور بسته و واکنش‌های استری شدن در دمای $108-100^\circ\text{C}$ انجام شد. زمان واکنش با تغییر وزن مولکولی پلی‌اتیلن گلیکول در محدوده ۴/۳۰-۳/۳۰ h بود. ۳۰ min انتهای واکنش حلال تولوئن و آب به‌وسیله گاز آرگون خارج شد.

سنتز پلیمرهای چهارتایی

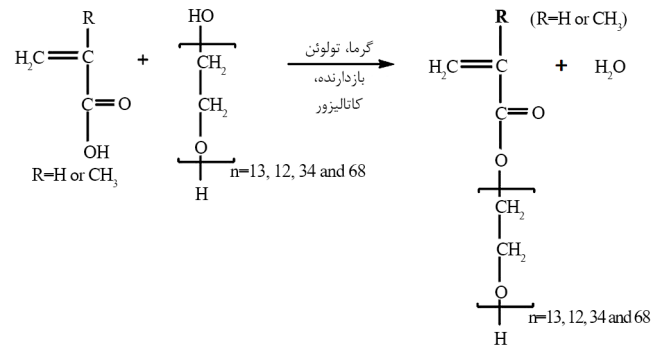
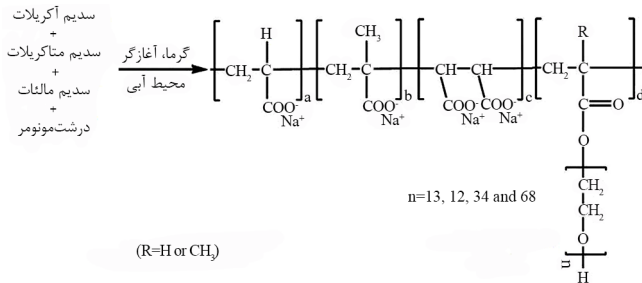
پس از سنتز انواع درشت‌مونومرهای متاکریلاتی و آکرلیلاتی با وزن‌های مولکولی مختلف، دمای محیط واکنش تا حدود 60°C کاهش داده شد. سایر مونومرها شامل سدیم آکرلیات، سدیم مالئات و سدیم متاکریلات محلول در آب به محیط واکنش اضافه شد. سپس، آغازگر پتاسیم پرسولفات محلول در آب نیز افزوده شد. سنتز انواع پلیمرهای چهارتایی در دمای $65-78^\circ\text{C}$ به‌مدت ۶-۴ h انجام شد.

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوری

ابرروان‌کننده سنتز شده درون گرم‌خانه خشک شد و به حالت پودر درآمد. سپس، درون KBr پخش و به شکل قرص تهیه شد. برای بررسی برهم‌کنش انواع ابرروان‌کننده با سیمان، مقدار ۱٪ وزنی از آن نسبت به وزن سیمان در آب حل و با سیمان ترکیب شد. نمونه‌ها به‌مدت هفت روز در شرایط مرطوب و دمای محیط قرار گرفتند تا واکنش آبدارشدن سیمان انجام شود. سپس، نمونه‌ها پس از پودرشدن خشک و به شکل قرص تهیه شدند.

طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن

نمونه بررسی شده به‌خوبی درون گرم‌خانه در دمای 60°C خشک



طرح ۲- سنتز پلیمرهای چهارتایی با انواع درشت‌مونومر با طول شاخه‌های مختلف.

در ادامه، پلیمرشدن رادیکال آزاد میان انواع درشت‌مونومرهای سنتز شده با سایر مونومرها در مجاورت آغازگر پتاسیم پرسولفات در محیط آبی انجام شد (طرح ۲). در جدول ۲ شرایط و نسبت اجزای واکنش آمده است. برای محاسبه نسبت مولی شاخه به یون (B/I) از نتایج درصد استری شدن و غلظت مونومرهای اولیه و فرض تبدیل کامل مونومرها استفاده شد:

$$B/I = \frac{\left(\frac{W_a}{M_a} \right) \times Es}{\left(\frac{W_a}{M_a} \right) \times (1 - Es) + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{W_i}{M_i} \right)} \quad (1)$$

در این معادله، W_a و M_a وزن مونومر اسیدی در واکنش استری شدن و وزن مولکولی آن است. مقدار Es همان مقدار استری شدن است که در جدول ۱ آمده است. W_i و M_i نیز به ترتیب مربوط به مقادیر وزنی و وزن مولکولی مونومرهای افزوده شده در واکنش پلیمرشدن رادیکال آزاد موجود در جدول ۲ است. از آنجا که مونومر مالئیک انیدرید دارای دو عاملیت یونی است، بنابراین مقدار آن دو برابر در این معادله محاسبه می‌شود.

محصولات سنتز شده به شکل رزین‌های محلول در آب با مقدار جامد ۵-۳۵٪ هستند. با افزایش نسبت مولی شاخه‌ها به یون تعداد

طرح ۱- واکنش استری شدن مونومر آکریلیک اسید یا متاکریلیک اسید با انواع پلی‌اتیلن گلیکول با وجود حلال تولوئن و کاتالیزور سولفوریک اسید.

استفاده شد. دمای واکنش در محدوده ۱۰۸-۱۰۰°C و زمان آن ۳/۳۰-۴/۳۰ h بود (جدول ۱). آخر هر واکنش تحت جریان گاز خنثی (آرگون) برای خروج حلال تولوئن از محیط واکنش قرار گرفت. همان‌طور که در جدول ۱ ملاحظه می‌شود، با افزایش وزن مولکولی پلی‌اتیلن گلیکول و کاهش مقدار عاملیت‌های هیدروکسی، مقدار اسید، کاتالیزور و بازدارنده به تناسب تغییر می‌کند. بنابراین با افزایش عاملیت‌های هیدروکسی در واکنش ۱، لازم است که از بیشترین مقدار حلال تولوئن استفاده شود. همچنین، مطابق جدول ۱ در واکنش‌های ۳-۵ مقدار کاتالیزور کاهش می‌یابد. از آنجا که سرعت استری شدن مونومرهای آکریلیک اسید بیشتر از متاکریلیک اسید است [۲۵،۲۶] و مونومرهای آکریلیک اسید تمایل بیشتری به خودپلیمرشدن دارند، لازم است، مقدار بازدارنده هیدروکینون و حلال تولوئن بیشتر باشد. مثلاً در واکنش ۲ مقدار بازدارنده دو برابر واکنش ۳ بوده و مقدار حلال نیز ۱/۵ برابر است. به‌طور کلی، شرایط واکنش‌ها برای دستیابی به ساخت انواع درشت‌مونومرها با ۷۵-۸۵٪ تبدیل اسید به استر است و بقیه مونومرها در مرحله بعدی در پلیمرشدن رادیکال آزاد مصرف می‌شوند.

جدول ۱- شرایط واکنش‌های استری شدن برای سنتز انواع درشت‌مونومرها با شاخه‌های پلی‌اتیلن گلیکول.

واکنش	M_n , PEG	PEG (g)	اسید (g)	بازدارنده (g)	کاتالیزور (g)	حلال (g)	دما (°C)	زمان (h)	E_s
۱	۶۰۰	۲۶	AA, 5/1	۰/۰۵۲	۰/۱۳	۱۶	۱۰۰	۲/۳۰	۰/۸۵
۲	۱۰۰۰	۲۰	AA, 4/1	۰/۰۴	۰/۱	۱۱	۱۰۰	۳/۳۰	۰/۸۰
۳	۱۰۰۰	۱۰۰	MAA, 8/10	۰/۰۹	۰/۶	۳۰	۱۰۸	۳/۳۰	۰/۸۵
۴	۱۵۰۰	۱۰۰	MAA, 6/8	۰/۰۵	۰/۴	۳۰	۱۰۸	۳/۳۰	۰/۸۰
۵	۳۰۰۰	۱۰۰	MAA, 3/4	۰/۰۵	۰/۲	۳۰	۱۰۸	۳/۳۰	۰/۸۵

در واکنش ۲، مونومر AA در دو مرحله، ابتدا و پس از ۱/۵ h افزوده شد.

جدول ۲- شرایط پلیمرشدن مربوط به سنتز انواع پلیمرهای چهارتایی به‌عنوان ابرروان‌کننده.

B/I	جامد (%)	زمان (h)	دما (°C)	NaOH (g)	آب (g)	KPS (g)	MAA (g)	MA (g)	AA (g)	Dp, PEG شاخه‌ها	ابرروان‌کننده
۰/۴۵	۳۵	۴/۳۰	۶۴	۱/۵	۶۰	۰/۰۲	۰/۸	۰/۸	۰/۸	۱۳	۱ S
۰/۳۸	۴۰	۲/۳۰	۶۸	۱/۴	۴۰	۰/۰۲	۰/۸۵	۰/۸	۰/۷۵	۲۲	۲ S
۰/۶۲	۴۰	۴	۷۸	۶/۲	۱۸۸	۰/۲۸	-	-	۷	۲۲	۳ S
۰/۴۵	۴۰	۶/۲۰	۸۰	۴/۷	۱۷۷	۰/۱۶۳	-	۱/۵	۳	۳۴	۴ S
۰/۴۳	۵۰	۵/۴۵	۸۰	۲/۹	۱۰۲	۰/۱۴۳	-	۱/۵	۱	۶۸	۵ S

مقدار pH در تمام واکنش‌ها ۶ است (با مصرف آغازگر پتاسیم پرسولفات ایجاد محصولات اسیدی می‌شود که pH را کاهش می‌دهد). برای ابرروان‌کننده ۲ S محلول مونومرها و سدیم هیدروکسید در دو مرحله، ابتدا و ۱ h بعد افزوده شد. همچنین، ۷۵٪ محلول آغازگر در آب ابتدا و بقیه پس از ۱ h افزوده شد. نسبت مولی شاخه به یون (B/I) از معادله (۱) محاسبه شد. برای ابرروان‌کننده واکنش ۱ S مقدار نسبت مولی شاخه به یون محاسبه شد:

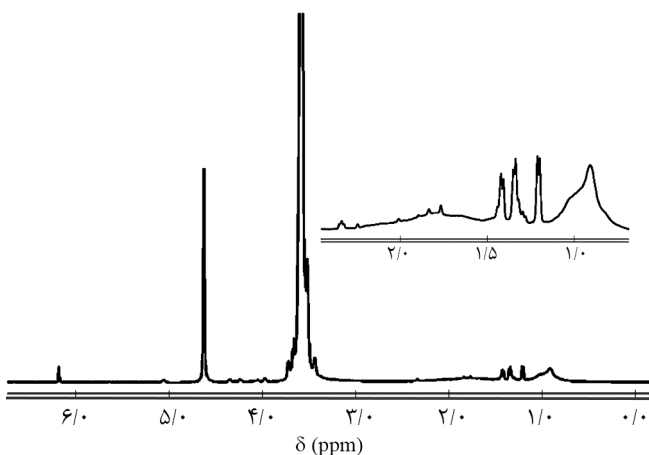
$$B/I = \frac{\left(\frac{1/5}{72/0.6}\right) \times 0.85}{\left(\frac{1/5}{72/0.6}\right) \times (1 - 0.185) + \left(\frac{0/8}{72/0.6} + \frac{2 \times 0/8}{98/0.6} + \frac{0/8}{86/0.6}\right)} = 0.45$$

بررسی FTIR

در شکل ۲ طیف FTIR مربوط به نمونه ابرروان‌کننده حاصل از واکنش ۴ S آمده است. همان‌طور که گفته شد، این پلیمر چهارتایی دارای شاخه‌های پلی‌اتیلن گلیکول متصل به مونومر متاکریلیک اسید از راه پیوند استری است. پیک موجود در محدوده 1719 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل و نشان‌دهنده تشکیل این پیوندهاست [۳۳]. وجود دو پیک در 1404 cm^{-1} و دیگری در 1566 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن عاملیت‌های یونی کربوکسیلات در طول زنجیر اصلی ابرروان‌کننده است [۳۴].

رنگ‌نگاری ژل تراوایی

بررسی وزن مولکولی و توزیع آن برای ابرروان‌کننده ۴ S با روش رنگ‌نگاری ژل تراوایی انجام شد [۱۱، ۳۵، ۳۶]. همان‌طور که در شکل



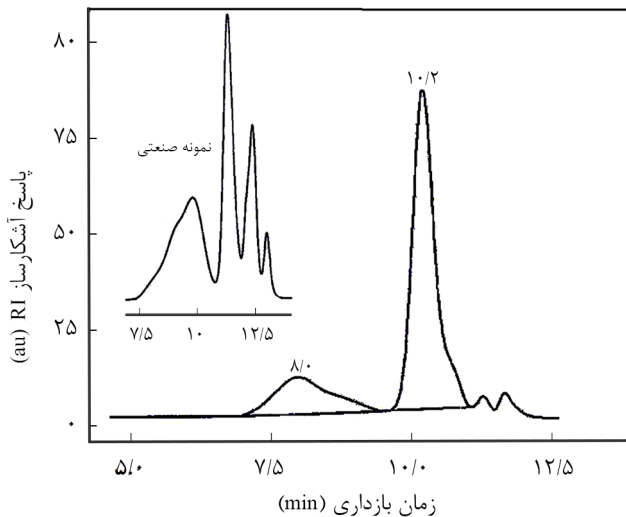
شکل ۱- طیف $^1\text{H NMR}$ مربوط به ابرروان‌کننده ۴ S در حلال D_2O .

شاخه‌ها افزایش می‌یابد که روی برهم‌کنش زنجیرهای ابرروان‌کننده با ذرات میکرونی شده سیمان اثر دارد. برای مثال، محصولات واکنش ۱ و ۴ در جدول ۲ دارای نسبت شاخه به یون مساوی هستند، اما طول شاخه‌ها در واکنش ۴ بسیار بزرگ‌تر است. بنابراین، در مقادیر وزنی یکسان از این ابرروان‌کننده تعداد شاخه‌ها در واکنش ۱ بیشتر از واکنش ۴ است. در بخش‌های بعدی اثر این ویژگی‌های ساختاری روی برهم‌کنش ابرروان‌کننده‌ها با ذرات میکرونی شده سیمان بحث می‌شود.

طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن ابرروان‌کننده

در شکل ۱ طیف $^1\text{H NMR}$ نمونه ابرروان‌کننده ۴ S آمده است. واحدهای تکرارشونده در زنجیر ابرروان‌کننده شامل درشت‌مونومر دارای زنجیر پلی‌اتیلن گلیکول، نمک سدیم آکریلیک اسید، متاکریلیک اسید و مالئیک انیدرید است. شاخه‌های پلی‌اتیلن گلیکول با عاملیت استری به زنجیر اصلی متصل هستند.

پیک موجود در ناحیه $1/15 - 0/7$ مربوط به گروه متیل ($\text{R}=\text{CH}_3$) واحد تکرارشونده دارای شاخه و سدیم متاکریلیک اسید است. گروه‌های متیلن موجود در واحدهای تکرارشونده دارای شاخه، سدیم آکریلات و سدیم متاکریلات در ناحیه $1/5 - 1/15$ است [۲۹]. گروه‌های متین موجود در واحدهای تکرارشونده سدیم آکریلیک اسید و مالئیک اسید دارای پیک در محدوده $2/4 - 1/5$ است. گروه متیلن موجود در واحدهای تکرارشونده پلی‌اتیلن گلیکول دارای پیک قوی در ناحیه $3/3 - 3/6$ است [۳۰، ۳۱]. زنجیرهای پلی‌اتیلن گلیکول که با ایجاد پیوندهای استری شدن به زنجیر اصلی متصل است، دارای پیک در ناحیه $4 - 3/6$ است [۳۲]. پیک موجود در ناحیه $4/6$ مربوط به حلال آب دوتریم‌دار است.



شکل ۳- منحنی GPC مربوط به ابرروان‌کننده ۴ S و نمونه صنعتی فرمول‌بندی شده.

می‌تواند به علت فرمول‌بندی نمونه موجود در بازار باشد.

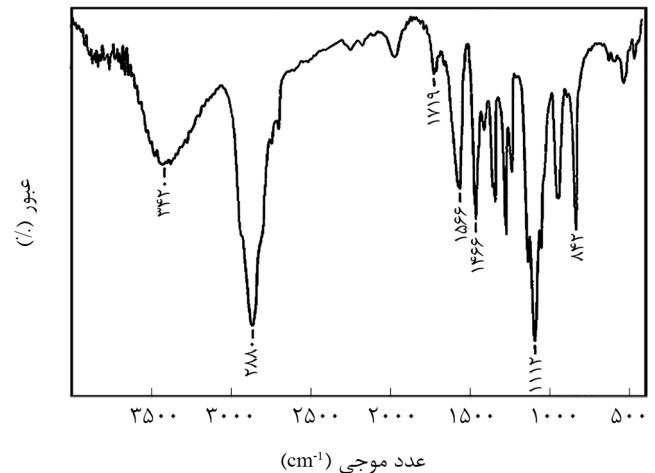
برهم‌کنش ابرروان‌کننده‌های سنتز شده با ذرات سیمان میکرونی شده

برای بررسی اثر ساختار ابرروان‌کننده‌های سنتز شده روی برهم‌کنش آن‌ها با ذرات سیمان از چهار نوع ترکیب پلیمری استفاده شد. در جدول ۳ ویژگی‌های ساختاری این ترکیبات آمده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، از دو نوع ابرروان‌کننده با شاخه‌های ۶۰۰ و ۳۰۰۰ g/mol استفاده شد. همچنین، برای مقایسه اثر شاخه‌ها، کوپلیمرهای با واحدهای تکرارشونده سدیم آکریلیک اسید و متاکریلیک اسید بدون شاخه سنتز و اثر آن روی آبدار شدن سیمان بررسی شد. برای مقایسه کارایی ابرروان‌کننده‌های سنتز شده، از نمونه پلی‌کربوکسیلات اتر تجاری موجود در بازار نیز استفاده شد.

جدول ۳- ویژگی ساختاری ابرروان‌کننده‌های سنتز شده برای بررسی عملکرد آن‌ها با ذرات سیمان میکرونی شده.

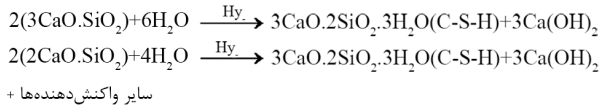
ابرروان‌کننده	درصد جامد	وزن مولکولی شاخه‌ها ^۱	نسبت مولی شاخه به یون	مونومر استری	مونومرهای یونی
کوپلیمر مایع ۱ S	۳۰	۰	۰	-	آکریلیک اسید و مالئیک انیدرید
مایع ۱ S	۳۳	۶۰۰	۰/۴۳	آکریلیک اسید	آکریلیک اسید، مالئیک انیدرید و متاکریلیک اسید
۴ S مایع	۵۰	۳۰۰۰	۰/۴۵	متاکریلیک اسید	متاکریلیک اسید، آکریلیک اسید و مالئیک انیدرید
پلی‌کربوکسیلات اتر پودری	۱۰۰	-	-	-	-

۱- درشت‌مونومر سنتز شده با وزن مولکولی شاخه‌های پلی‌اتیلن گلیکول.



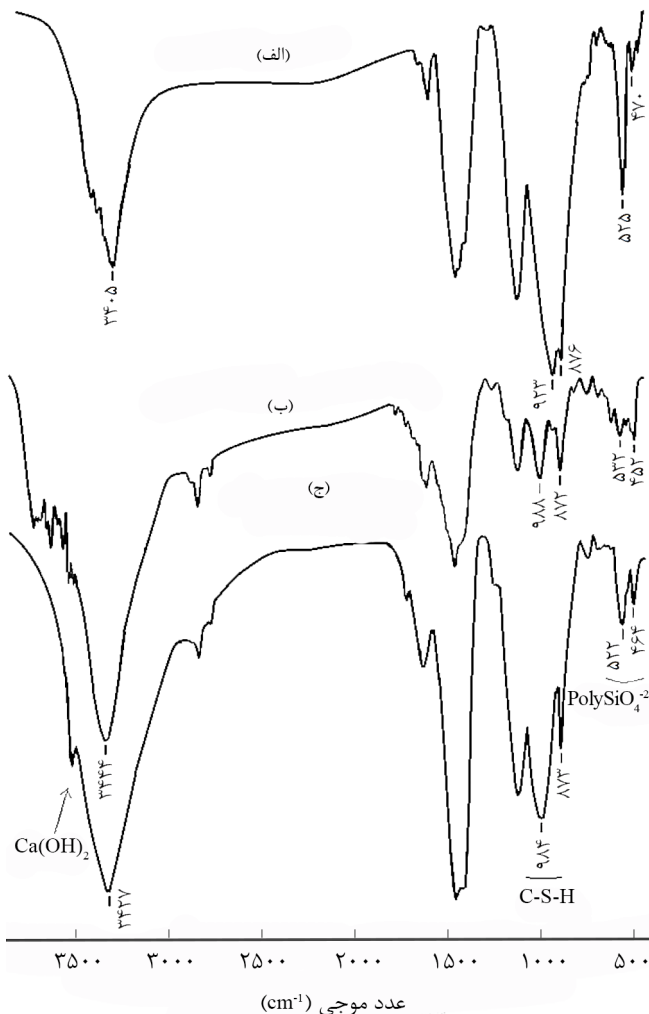
شکل ۲- طیف FTIR مربوط به ابرروان‌کننده ۴ S.

۳ ملاحظه می‌شود، این ابرروان‌کننده دارای دو پیک در محدوده زمان بازداری ۸ و ۱۰/۲ min است. کسر وزنی زنجیرهای موجود در این دو پیک به ترتیب ۲۲/۱ و ۷۷/۹٪ است. محصولات ابرروان‌کننده حاصل از پلیمر شدن رادیکال آزاد به‌طور عمده شامل پلیمرهای چهارتایی بوده که دارای پیک در زمان بازداری ۱۰/۲ min هستند. پیک در زمان بازداری ۸ min می‌تواند مربوط به هوموپلیمرهای سدیم آکریلات باشد. دلیل آن سرعت زیاد هوموپلیمر شدن این مونومر است. مقادیر توزیع وزن مولکولی برای این دو پیک به ترتیب ۳/۰۵ و ۱/۲۷ است. همچنین، وزن مولکولی پیک بزرگ‌تر ۵۵۴۰۰ g/mol و پیک کوچک‌تر ۱۵۶۸۰۰ g/mol است. طیف رنگ‌نگاری ژل‌تراوایی مربوط به نمونه تجاری نیز در این شکل آمده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، پیک‌ها در محدوده زمان بازداری ۷/۵-۱۴ min وجود دارد. مقدار متوسط وزن مولکولی پیک‌ها ۳۲۹۰۰ g/mol و مقدار توزیع وزن مولکولی متوسط نیز ۳/۲ است. وجود انواع پیک‌ها



طرح ۴- واکنش آبدارشدن اجزای فعال سیمان.

صفحه و درون صفحه پیوند Si-O است [۶]. با گذشت زمان و پیشرفت واکنش آبدارشدن سیمان، پیک بزرگ کوچک‌تر شده و پیک کوچک، شدت بیشتری پیدا می‌کند. مقایسه این پیک‌ها در مجاورت دو نوع ترکیب پلیمری گفته شده نشان می‌دهد، پلیمرشدن واحدهای سیلیکات در مجاورت کوپلیمرها بیشتر است. بنابراین، سرعت آبدارشدن سیمان در مجاورت کوپلیمر بیشتر است. سیلیکات کلسیم در حالت سیمان واکنش نداده با آب دارای پیک در ناحیه 923 cm^{-1} است. با پیشرفت آبدارشدن سیمان و واکنش اجزای فعال آن با آب (طرح ۴)، ژل کلسیم سیلیکات آبدار شده (C-S-H) ایجاد



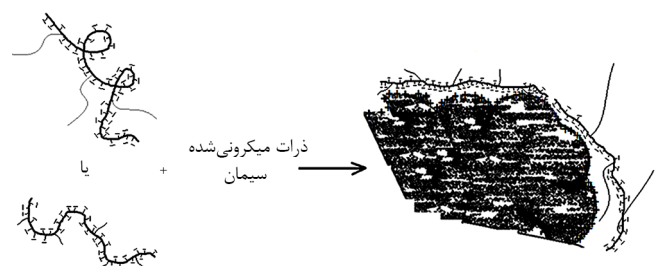
شکل ۴- طیف FTIR: (الف) سیمان واکنش نداده و سیمان آبدار شده به مدت ۱۶۸ h در مجاورت (ب) کوپلیمر و (ج) ابرروان‌کننده ۴ S.

این ترکیبات با مقدار وزنی مشخصی آب حل شده و به سیمان افزوده می‌شود. زنجیرهای پلیمری دارای یون‌های کربوکسیلات روی سطح ذرات سیمانی جذب می‌شوند که یون‌های مثبت دارند. بنابراین، در زمان کوتاهی سطح ذرات سیمان دارای یون‌های منفی می‌شود [۳۷]. همان‌طور که در طرح ۳ ملاحظه می‌شود، با افزایش طول زنجیرها فاصله زنجیر ابرروان‌کننده با سیمان بیشتر شده و برهم‌کنش یونی یون‌های ذرات سیمان و زنجیر ابرروان‌کننده کاهش می‌یابد. از طرفی، ممانعت فضایی حاصل از شاخه‌ها موجب ایجاد فاصله میان ذرات میکرونی شده سیمان شده و روی پایداری و شناورماندن این ذرات اثر دارد. زنجیرهای ابرروان‌کننده با توجه به ساختار واحدهای تکراری موجود در زنجیر اصلی و شاخه‌ها روی سطح ذرات میکرونی شده سیمان جذب می‌شوند. در این حالت، شکل ذرات سیمان نیز روی نحوه جذب زنجیرها و برهم‌کنش آن‌ها اثر دارد [۳۸، ۳۹].

بررسی برهم‌کنش ابرروان‌کننده‌ها با طیف‌سنجی FTIR

بررسی آبدارشدن اجزای فعال ذرات میکرونی شده سیمان به‌طور عمده شامل پلیمرشدن واحدهای سیلیکات (SiO_4^{2-})، تشکیل ژل کلسیم سیلیکات آبدار شده (C-S-H) و تشکیل بلورهای کلسیم هیدروکسید، $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ، است که در نواحی مختلف طیف‌سنجی زیرقرمز ملاحظه می‌شود. آبدارشدن سیمان با گذشت زمان انجام می‌شود و ابرروان‌کننده‌های پلیمری موجب کنترل این واکنش‌ها می‌شوند. در طرح ۴ مراحل انجام واکنش اجزای فعال سیمان (سدیم سیلیکات ۲ و ۳) با آب و محصولات آن آمده است.

در شکل ۴ طیف FTIR مربوط به سیمان آبدار شده در مجاورت دو نوع ابرروان‌کننده آمده است. شکل ۴-الف طیف FTIR مربوط به سیمان آبدار نشده است. مقایسه سیمان آبدار شده پس از هفت روز با وجود ۱٪ وزنی از کوپلیمر و ابرروان‌کننده شاخه‌دار (۴ S) جامد به نسبت وزن سیمان نیز آمده است. بخش‌های مربوط به واحدهای سیلیکات در سیمان شامل پیک بزرگ در 525 cm^{-1} و پیک کوچک در 470 cm^{-1} است که مربوط به ارتعاش خمشی بیرون



طرح ۳- اثر ساختار ابرروان‌کننده‌ها روی نحوه برهم‌کنش آن‌ها با ذرات سیمان.

جذبی تیز در اعداد موجی بیش از 3600 cm^{-1} بررسی شد. این پیک مربوط به ارتعاش کششی O-H است که برای دو نمونه ابرروان‌کننده سنتز شده شاخه‌ای و پودری مشابه است. اما، در مجاورت کوپلیمر متفاوت از سایر نمونه‌هاست.

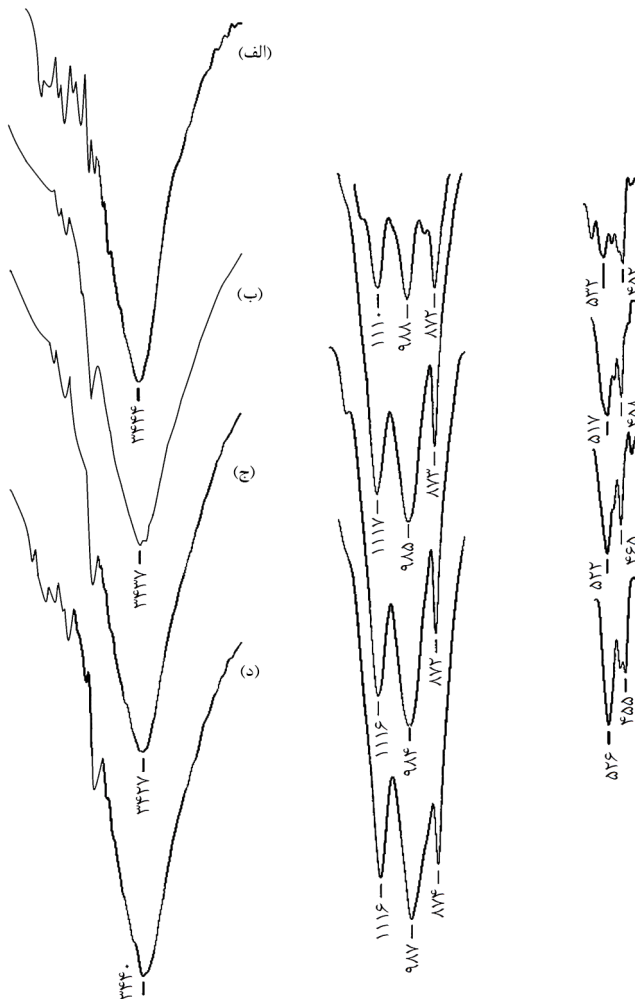
بررسی برهم‌کنش ابرروان‌کننده‌ها با XRD

برهم‌کنش انواع ترکیب‌های پلیمری بررسی شده با ذرات سیمان، روی روند آبدارشدن اجزای فعال سیمان اثر دارد. با توجه به طرح ۴، عمده اجزای فعال سیمان شامل کلسیم سیلیکات ۲ و ۳ است که با آب واکنش داده و ژل کلسیم سیلیکات آبدار و بلورکلسیم هیدروکسید تولید می‌کند. بنابراین، با گذشت زمان، شدت پیک‌های مرتبط با اجزای فعال کاهش و محصولات ایجاد شده افزایش می‌یابد. در شکل ۶، طیف بالایی، XRD مربوط به سیمان آبدار نشده [۴۰] که به‌طور

می‌شود. با پیشرفت واکنش این پیک مجزا شده و در نواحی بالاتر دیده می‌شود. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، وجود پیک در مجاورت کوپلیمر در ناحیه 988 cm^{-1} کاملاً مجزاست. این پیک در مجاورت ابرروان‌کننده شاخه‌ای در ناحیه 984 cm^{-1} دیده می‌شود. بنابراین، سرعت آبدارشدن در مجاورت ابرروان‌کننده شاخه‌ای کندتر است. همچنین، شدت پیک‌ها در ناحیه اعداد موجی بیش از 3500 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند O-H بلورهای کلسیم هیدروکسید است که در مجاورت کوپلیمر بیشتر است.

از آنجا که مقدار یون‌های برهم‌کنش‌کننده با ذرات سیمان در حالت کوپلیمر بیشتر است. بنابراین، سرعت آبدارشدن باید کمتر باشد. اما، در عمل این اثر به‌طور معکوس ملاحظه شد. دلیل این موضوع می‌تواند اثر شاخه‌های پلی‌اتیلن گلیکول متصل به زنجیر اصلی باشد. این شاخه‌ها با ایجاد فاصله میان ذرات و پوشاندن سطح ذرات موجب کاهش اثر گرمای آبدارشدن ذرات سیمان میکرونی شده روی هم و کنترل مناسب آبدارشدن سیمان می‌شوند.

در شکل ۵ نحوه آبدارشدن سیمان با وجود چهار ترکیب گفته شده (مطابق جدول ۳) مقایسه شد. عمده مقایسه در سه محدوده گفته شده است. پلیمرشدن واحدهای سیلیکات به واسطه آبدارشدن سیمان با گذشت زمان و بررسی شدت پیک‌های مربوط به ارتعاش خمشی بیرون صفحه و درون صفحه Si-O به ترتیب در ناحیه $517-531$ و $451-464 \text{ cm}^{-1}$ انجام می‌شود. با پیشرفت آبدارشدن شدت پیک مربوط به ارتعاش خمشی بیرون صفحه Si-O کاهش و دیگری افزایش می‌یابد. بررسی شدت پیک‌ها نشان می‌دهد، سرعت آبدارشدن سیمان با وجود کوپلیمر بیشتر از سایر حالت‌هاست. مقایسه ابرروان‌کننده‌های شاخه‌ای نشان می‌دهد، روند آبدارشدن سیمان در مجاورت این ترکیبات مشابه است. تفاوت‌های موجود نیز با روش‌های XRD و TGA بررسی شد. با پیشرفت آبدارشدن مصرف کلسیم سیلیکات ۲ و ۳، ژل‌های کلسیم سیلیکات آبدار شده ایجاد می‌شود و پیک قوی مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن پیوند Si-O از محدوده 920 cm^{-1} به اعداد موجی بزرگ‌تر جابه‌جا می‌شود. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، به واسطه آبدارشدن سیمان تا هفت روز، این پیک به دو پیک مجزا تبدیل می‌شود و در محدوده $984-988 \text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود (شکل ۵، طیف‌های وسط). هرچه واکنش آبدارشدن پیش برود، این پیک در اعداد موجی بزرگ‌تر دیده می‌شود. در این ناحیه نیز پیک مربوط به افزودن کوپلیمر بسیار متفاوت از سایر نمونه‌هاست. این مطلب با اثر شاخه‌های اتری بر آبدارشدن سیمان در ارتباط است. اثر ساختار ابرروان‌کننده‌ها بر شدت آبدارشدن سیمان و تشکیل بلورهای کلسیم هیدروکسید با نوار



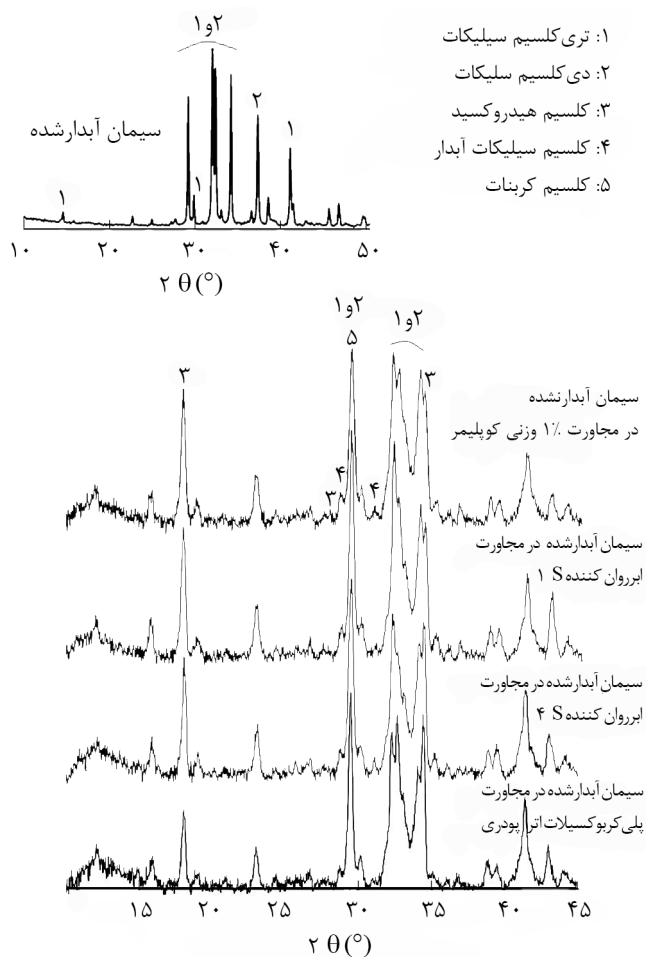
شکل ۵- مقایسه طیف FTIR سیمان آبدار شده به مدت هفت روز در مجاورت انواع ترکیبات پلیمری به‌عنوان ابرروان‌کننده: (الف) کوپلیمر، (ب) ابرروان‌کننده ۱S، (ج) ابرروان‌کننده ۴S و (د) پلی‌کربوکسیلات اتر.

موجود در ناحیه ۳۶-۳۱ ملاحظه می‌شود، نحوه مصرف اجزای فعال سیمان و شدت پیک کلسیم هیدروکسید تولید شده (ناحیه ۳۵-۳۴) متفاوت است. همچنین، شدت پیک در ناحیه ۲۹ و ۳۲ نیز مربوط به تشکیل ژل‌های سیلیکات کلسیم آبدار است که تحت اثر ساختار ترکیبات پلیمری است.

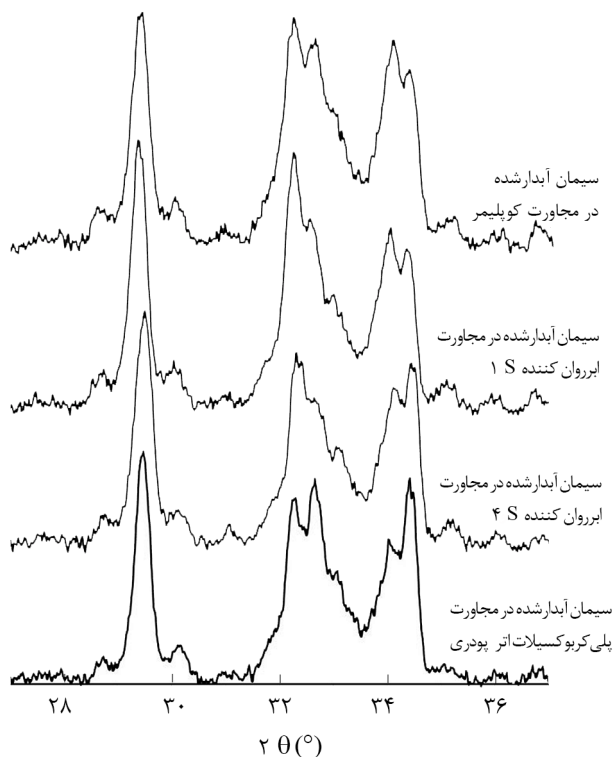
بررسی برهم‌کنش ابرروان‌کننده‌ها با TGA

ویژگی ساختاری ابرروان‌کننده‌ها روی نحوه آبدارشدن سیمان اثر دارد [۲۰]. محصولات آبدارشدن سیمان شامل ژل‌های سیلیکات کلسیم آبدار شده و بلورهای کلسیم هیدروکسید است. این ترکیبات دارای دمای تخریب گرمایی متفاوت هستند. در این پژوهش از دو نوع ابرروان‌کننده با وزن مولکولی شاخه‌های پلی‌اتیلن گلیکول ۳۰۰۰ و ۶۰۰ g/mol و نیز نسبت مولی شاخه به یون به ترتیب ۰/۴۳ و ۰/۴۵ استفاده شد. نمونه‌ها به‌صورت ترکیب سیمان با محلول ۱٪ وزنی از ابرروان‌کننده جامد به نسبت وزن سیمان و با نسبت آب به سیمان ۰/۲۷ تهیه شدند. برای بررسی اثر ابرروان‌کننده‌ها، واکنش آبدارشدن سیمان به مدت ۷۲ h در مجاورت این ترکیبات انجام شد. نتایج آزمون TGA مربوط به سیمان آبدار شده با دو نوع ابرروان‌کننده گفته شده نشان داد، سیمان آبدار شده در محدوده دمای ۲۵-۵۰۰°C دارای دو

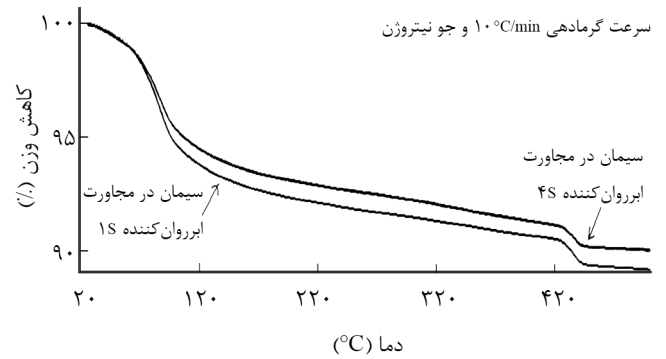
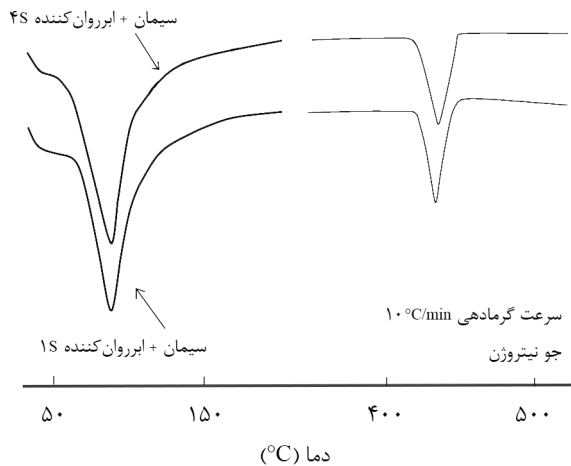
عمده دارای اجزای فعال سیلیکاتی است. طیف‌های بعدی به ترتیب مربوط به آبدارشدن سیمان پس از یک هفته در مجاورت کوپلیمر، ابرروان‌کننده ۱ S، ابرروان‌کننده ۴ S و نمونه پودر پلی‌کربوکسیلات اتر تجاری است. وجود پیک در نواحی ۱۸، ۲۹ و ۳۴-۳۵ مربوط به ایجاد بلورهای کلسیم هیدروکسید است. پیک مربوط به ژل کلسیم سیلیکات آبدار، پهن است و با سایر پیک‌ها هم‌پوشانی دارد [۴۰]. مقایسه چهار طیف مربوط به آبدارشدن سیمان در مجاورت ترکیبات پلیمری گفته شده عمدتاً مرتبط با مصرف اجزای فعال کلسیم سیلیکات و ایجاد محصولات آبدار شده است. این تفاوت‌ها در پیک‌های موجود در نواحی ۱۸، ۳۶-۲۸، ۴۰-۳۸ و ۴۳ مشهود است. برای مشاهده بهتر اثرگذاری ابرروان‌کننده‌ها، این طیف‌ها در محدوده زاویه ۲۷-۳۷° با هم مقایسه شدند (شکل ۷). شکل و شدت پیک‌ها برای این چهار حالت می‌تواند وابسته به اثر ساختار زنجیرهای پلیمری بر واکنش آبدارشدن سیمان باشد. همان‌طور که در پیک‌های



شکل ۶- الگوهای XRD مربوط به آبدارشدن سیمان به مدت هفت روز.



شکل ۷- بررسی بلورهای مرتبط با اجزای فعال و آبدارشدن سیمان با روش XRD در مجاورت انواع ترکیبات پلیمری.



شکل ۸- دمانگاشت TGA مربوط به تخریب گرمایی سیمان سه روز آبدار شده.

شکل ۹- دمانگاشت DTGA مربوط به تخریب گرمایی سیمان سه روز آبدار شده.

سولفوریک اسید انجام شد. در ادامه با انواع درشت‌مونومرهای سنتز شده و مونومرهای سدیم آکریلیک اسید، متاکریلیک اسید و مائیک اسید انواع پلیمرهای چهارتایی با طول شاخه‌ها و نسبت مولی شاخه به یون مختلف سنتز شد. در تمام واکنش‌ها غلظت مواد اولیه، کنترل مناسب دما و زمان واکنش اهمیت زیادی بر فرایند سنتز ابرروان‌کننده‌ها دارد. بررسی ساختاری پلیمرهای چهارتایی سنتز شده با روش‌های FTIR،¹H NMR و GPC شناسایی شد. کارایی ابرروان‌کننده‌ها وابسته به وزن مولکولی و توزیع زنجیر اصلی، نوع و نسبت مولی مونومرها در واحد تکرار شونده، نسبت مولی شاخه به یون و اندازه شاخه‌های متصل به زنجیر اصلی است. این عوامل روی محدودیت شکل هندسی زنجیر، نحوه جذب و برهم‌کنش آن با ذرات سیمان برای کنترل آبدار شدن آن اثر دارد. نتایج FTIR نشان داد، ساختار ابرروان‌کننده‌ها شامل طول شاخه و نیز نسبت مولی شاخه به یون موجب کاهش سرعت آبدار شدن سیمان و کنترل ساختار ژل‌های کلسیم سیلیکات آبدار شده، پلی‌سیلیکات و بلورهای کلسیم هیدروکسید می‌شود. افزون بر این، روند تبدیل اجزای آبدار نشده به محصولات آبدار شده سیمان در مجاورت انواع پلیمرها با روش XRD انجام شد. با افزایش طول شاخه‌های پلی‌اتیلن گلیکول، سرعت ایجاد ترکیبات آبدار شده کاهش می‌یابد. بنابراین تخریب سیمان در دمای بیشتری اتفاق می‌افتد.

کاهش وزن است. کاهش وزن اول در محدوده دمایی ۶۰-۱۸۰°C وایسته به تخریب ژل‌های کلسیم سیلیکات آبدار شده است. همچنین، بلورهای کلسیم هیدروکسید در محدوده دمایی ۴۱۰-۴۵۰°C تخریب می‌شوند. همان‌طور که در شکل ۸ ملاحظه می‌شود، سیمان آبدار شده در مجاورت ابرروان‌کننده با شاخه بلندتر، روند تخریب گرمایی و کاهش وزن کمتری دارد. دلیل این موضوع بزرگ‌تر بودن اندازه بلورهای کلسیم هیدروکسید در این نمونه‌هاست [۲۰]. افزون بر این، همان‌طور که پیش‌تر و در نتایج آزمون FTIR دیده شد، ابرروان‌کننده با شاخه بلندتر موجب کندتر شدن آب‌دار شدن سیمان می‌شود. بنابراین، مقدار ژل‌های کلسیم سیلیکات آبدار شده کمتر است و محدوده کاهش وزن به واسطه تخریب این ژل‌ها کاهش می‌یابد.

در شکل ۹، دمانگاشت DTGA مربوط به تخریب ترکیبات حاصل از آبدار شدن سیمان آمده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، پیک مربوط به تخریب ژل‌های کلسیم سیلیکات آبدار شده قوی‌تر از پیک تخریب بلورهای کلسیم هیدروکسید است و در محدوده دمای زیادتر دیده می‌شود. همچنین، تخریب ترکیبات آبدار شده در مجاورت ابرروان‌کننده با شاخه‌های بلندتر در دماهای بیشتر اتفاق می‌افتد.

نتیجه‌گیری

سنتز انواع درشت‌مونومرهای پلی‌اکسی اتیلن گلیکول آکریلات و متاکریلات با وزن مولکولی شاخه‌های ۳۰۰-۶۰۰ g/mol از واکنش‌های استری شدن با حلال آزوتروپ تولوئن و کاتالیزور

مراجع

1. Fiat D., Lazar M., Baciú V., and Hubca Gh., Superplasticizer Polymeric Additives Used in Concrete, *Mater. Plast.*, **49**, 62-67, 2012.
2. 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.
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 Martí'nez-Ramírez S., Polycarboxylate Superplasticiser Admixtures: Effect on Hydration, Microstructure and Rheological Behavior in Cement Pastes, *Adv. Cem. Res.*, **17**, 77-89, 2005.
5. 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.
6. Lv Sh., Ju H., Qiu C., 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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, *Coll. Sur. A: Phys. Eng. Asp.*, **448**, 119-129, 2014.
14. 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.
15. 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, *Const. Build. Mater.*, **48**, 717-724, 2013.
16. Li Y., Yang Ch., 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, *Const. Build. Mater.*, **64**, 324-332, 2014.
17. Lva Sh., Gaob R., and Duan J., Effects of Chemical Structure on Adsorption of Polycarboxylate Superplasticizers on Cement Particles, *Appl. Mech. Mater.*, **80-81**, 185-189, 2011.
18. 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.
19. Nawa T., Effect of Chemical Structure on Steric Stabilization of Polycarboxylate-Based Superplasticizer, *J. Adv. Concr. Tech.*, **4**, 225-232, 2006.
20. 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, *Therm. Acta*, **613**, 54-60, 2015.
21. Felekog˘lu B. and Sankahya H., Effect of Chemical Structure of Polycarboxylate-Based Superplasticizers on Workability Rretention of Self-Compacting Concrete, *Const. Buil. Mater.*,

- 22, 1972-1980, 2008.
22. Lei J.H., Li H., Du X.-D., and Zhang A.F., Effect of Diester in Esterification Product of Polyethylene Glycol and Acrylic Acid on the Performance of Polycarboxylate Superplasticizer, *Iran. Polym. J.*, **2**, 117-122, 2013.
23. 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.*, **9**, 663-669, 2014.
24. Zhang R., Li Q., Zhang A., Liu Y., and Lei J., The Synthesis Technique of Polyacrylic Acid Superplasticizer, *J. Wu. Un. Tech.-Mater. Sci. Ed.*, **6**, 830-833, 2008.
25. 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.*, 86195, 2015.
26. Rostami Daronkola M.R., Synthesis of Multi Component Superplasticizer to Improve Interaction with Various Active Species in Concrete, *IR Pat.*, 89368, 2016.
27. Zhang Zh., Wang Z., Ren J., and Pei J., Polycarboxylate Superplasticizers of Acrylic Acid-Isobutylene Polyethylene Glycol Copolymers: Monomer Reactivity Ratios, Copolymerization Behavior and Performance, *Iran. Polym. J.*, **25**, 549-557, 2016
28. Rostami Daronkola M.R., Structural Effect of Various Superplasticizer on Interaction with Concrete Active Particles and Their Properties, *Besparesh*, **7**, 38-49, 2017.
29. Kr̃iř J., Masar̃ B., Plesřtil J., Tuzar Z., Pospř's'il H., and Doskoc̃ilova D., Three-Layer Micelles of an ABC Block Copolymer: NMR, SANS, and LS Study of a Poly(2-ethylhexyl acrylate)-block-Poly(methyl methacrylate)-block-Poly(acrylic acid) Copolymer in D_2O , *Macromolecules*, **31**, 41-51, 1998.
30. Choi Ch., Chae S.Y., Kim T.H., Jang M.K., Cho C.S., and Nah J.W., Preparation and Characterizations of Poly(ethylene glycol)-Poly(ϵ -caprolactone) Block Copolymer Nanoparticles, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **4**, 523-528, 2005.
31. Krieg A., Pietsch Ch., Baumgaertel A., Hager M.D., Becer R. and Schubert U.S., Dual Hydrophilic Polymers Based on (meth) Acrylic Acid and Poly(ethylene glycol)-Synthesis and Water Uptake Behavior, *Polym. Chem.*, **1**, 1669-1676, 2010.
32. Perdih P., Čebařek S., Mořir A., and Źagar E., Post-Polymerization Modification of Poly(L-glutamic acid) with D-(+)-Glucosamine, *Molecules*, **19**, 19751-19768, 2014.
33. Imani M., Sharifi Sh., Mirzadeh H., and Ziaee F., Monitoring of Polyethylene Glycoldiacrylate-based Hydrogel Formation by Real Time NMR Spectroscopy, *Iran. Polym. J.*, **1**, 13-20, 2007.
34. Kim B. and Peppas N.A., Analysis of Molecular Interactions in Poly(methacrylic acid-g-ethylene glycol) Hydrogels, *Polymer*, **44**, 3701-3707, 2003.
35. Fan W., Stoffelbach F., Rieger J., Regnaud L., Vichot A., Bresson B., and Lequeux N., A New Class of Organosilane-Modified Polycarboxylate Superplasticizers with Low Sulfate Sensitivity, *Cem. Conr. Res.*, **42**, 166-172, 2012.
36. 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, *Coll. Sur. A: Phys. Chem. Eng. Asp.*, **448**, 119-129, 2014.
37. 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. Conr. Res.*, **69**, 1-9, 2015.
38. Plank J., Zhimin D., Keller H., Hösle F., and Seid W., Fundamental Mechanisms for Polycarboxylate Intercalation into C3A Hydrate Phases and the Role of Sulfate Present in Cement, *Cem. Conr. Res.*, **40**, 45-57, 2010.
39. Schröf Ch., Gruber M., and Plank J., Preferential Adsorption of Polycarboxylate Superplasticizers on Cement and Silica Fume in Ultra-high Performance Concrete (UHPC), *Cem. Conr. Res.*, **42**, 1401-1408, 2012.
40. Snellings R., Salze A., and Scrivener K.L., Use of X-Ray Diffraction to Quantify Amorphous Supplementary Cementitious Materials in Anhydrous and Hydrated Blended Cements, *Cem. Conr. Res.*, **64**, 89-98, 2014.