لیگنوسولفونات اصلاح شده به عنوان فرانرم کننده بتن

Modified Lignosulfonate as a Concrete Superplasticizer

نورالدین گودرزیان، سهیل سمیعی[1]، ایرج رضاییان[2]

۱- مرکز تحقیقات پلیمر ایران؛ ۲- دانشگاه تهران، دانشکده فنی

دریافت: ۷۴/۴/۲۱، پذیرش: ۷۴/۷/۴

چکیده

لیگنین که یکی از ضایعات کارخانه‌های کاغذسازی است از ابتدای کار این صنعت به عنوان ماده خام مناسب مورد توجه بوده است. متاسفانه هنوز مشکل بهره‌داری صنعتی از لیگنین حل نشده و دفع آن مشکلات زیست محیطی عمده‌ای را به وجود آورده است.

در این پژوهش، ابتدا لیگنین به شکل پلیمری طبیعی از پساب صنعتی کارخانه چوکای انزلی، معروف به لیکورسیاه، به وسیله رسوبگیری در محیط اسیدی جداسازی و با فنون آزمایشگاهی و طیف‌نمایی شناسایی شد. در مرحله بعد از این لیگنین به عنوان ماده اولیه در تهیه لیگنوسولفونات محلول در آب استفاده شد. در واکنش سولفونات‌دهی، اثر اکثر عوامل مختلف از جمله نسبت مولی واکنشگرها، pH و دما بر کیفیت محصول مورد بررسی قرار گرفت. برای بهبود کیفیت بتن کمپلکسهای مختلف لیگنوسولفونات از راه واکنش دادن آن با اکسید آهن و مس تهیه و به عنوان ماده افزودنی فرانرم کننده مصرف شد. اثر لیگنوسولفوناتهای اصلاح شده بر زمان بستن، استحکام فشاری و میزان کاهش آب بتن بر طبق استانداردهای ASTM شماره C۴۹ و C۱۰۳ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان دهنده افزایش استحکام فشاری بتن دارای لیگنوسولفونات است.

واژه‌های کلیدی: لیگنین، لیگنوسولفونات، فرانرم کننده، کاهش‌دهنده آب، افزودنی بتن

Key Words: lignin, lignosulfonate, superplasticizer, water reducing agent, concrete additive

مقدمه

فرانرم‌کننده‌ها و کاهش‌دهنده‌های آب بتن ترکیباتی هستند که به عنوان افزودنی در بتن مورد استفاده قرار می‌گیرند و می‌توانند علاوه بر کاهش آب مصرفی در تهیه بتن استحکام آن را نیز افزایش دهند. پژوهشگران ژاپنی برای نخستین بار در دهه ۱۹۷۰ از این افزودنیها استفاده کردند [۳-۱].

این ترکیبات معمولا ۱۵ تا ۳۰ درصد آب مصرفی بتن را کاهش می‌دهند و باعث آسانی پمپ کردن آن می‌شوند. این افزودنیها از نظر ساختاری معمولا به چهاردسته تقسیم می‌شوند [۴]:

۱ - ملامین فرمالدهید سولفون‌دار،

۲ - نفتالن فرمالدهید سولفون‌دار،

۳ - لیگنوسولفوناتها،

۴ - استر کربوهیدراتها و استر اسیدهای کربوکسیلیک.

روان‌کننده‌های سنتزی بر پایه ملامین فرمالدهید و نفتالن فرمالدهید زمان بستن (setting time) بتن را کاهش می‌دهند و لیگنوسولفوناتها آن را به تاخیر می‌اندازند. امروزه لیگنوسولفوناتها به شکل پلی‌الکترولیتهای آلی در صنایع مختلف مورد استفاده زیادی قرار می‌گیرند [۵]. اثر این پلی‌الکترولیتها به عنوان روان‌کننده‌های بتن یا گلهای حفاری، مستقیما به میزان جذب آنها بر سطح مواد موجود در ملات بستگی دارد. مثلا، هرچه برهم‌کنش لیگنوسولفوناتها با سیمان موجود در بتن بیشتر باشد اثر

بیشتری در روانی بتن دارد. برای رسیدن به این هدف تحقیقات وسیعی انجام گرفته است [٦] و لیگنوسولفونات با ترکیبات متفاوت از جمله کلسیم، سدیم و کروم مخلوط شده است، ولی هیچ کار نظام‌مندی برای بررسی دقیق اثر عوامل مختلف بر تهیه این ترکیب یا اصلاح خواص محصولات گزارش نشده است.

هیدروکسید و اکسیدهای فلزات با تشکیل کمپلکس و از راه برهم‌کنش و تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین هیدروژنهای گروه هیدروکسی این کمپلکس و اکسیژنهای موجود در لیگنوسولفونات ظرفیت انحلال‌پذیری آنها را افزایش داده و در نتیجه توانایی این ترکیب را برای پراکنده‌سازی ذرات سیمان و به تاخیر انداختن آبدارشدن آن افزایش می‌دهند [٧].

لیگنوسولفوناتهای اصلاح شده در مقایسه با روان کننده‌های دیگر از مزایای عمده‌ای برخوردارند، که مهمترین آن جلوگیری از خوردگی میله‌های فولادی است که در بتن قرار دارند. بدین‌ترتیب که اکسیدهای فلزی موجود در این ترکیبات به عنوان رباینده (scavenger) اکسیژن عمل و از اکسید شدن میله‌های فولادی جلوگیری می‌کنند. از سوی دیگر، مواد یاد شده مانند پوششی محافظ بر سطح این میله‌ها قرار می‌گیرند[٦]. از معایب لیگنوسولفوناتها تخریب در نتیجه فعالیت میکروارگانیسمهای موجود در آنهاست که با افزودن مقادیر کمی فرمالین می‌توان از تخریب جلوگیری کرد.

در این مقاله ابتدا روش جداسازی لیگنین از لیکورسیاه ارائه می‌شود و سپس تهیه لیگنوسولفونات و اصلاح آن با Fe_3O_4 و CuO مورد بررسی قرار می‌گیرد.

تجربی

در این بخش مواد مصرفی برای تهیه لیگنوسولفونات، دستگاههای مورد استفاده در تجزیه و شناسایی و روشهای تهیه این ماده ارائه می‌شود.

مواد

لیگنین به روش رسوبگیری از پساب صنعتی کارخانه چوکای انزلی معروف به لیکورسیاه جداسازی شد و مورد استفاده قرار گرفت. دی‌اتیل اتر، اکسیدهای آهن و مس، دیوکسان، استیل کلرید، پیریدین و کرزول قرمز از شرکت مرک آلمان و سدیم هیدروکسید، سولفوریک اسید، اتانول و سدیم متابی‌سولفیت از بازارهای داخلی تهیه شد.

دستگاهها

از طیف سنجهای زیر قرمز (IR) فیلیپس مدل PU-٩٧١٢ ، FTIR مدل بروکر IFS-٤٨ ، رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)ژول مدل PMX-٦٠ و گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) پلیمر لاب مدل STA-٦٢٥ استفاده شد. گرانروی با استفاده از گرانروی‌سنج بروکفیلد، جرم مولکولی با دستگاه کروماتوگرافی ژل‌تراوای (GPC) واترز مدلC- ١٥٠ و تجزیه عنصری نمونه‌ها با روش تجزیه انرژی تفکیکی پرتوایکس (EDXA) با دستگاه XR-٣٠٠ انجام گرفت.

کلیه آزمایشهای انجام شده روی نمونه‌های بتن حاوی فرانرم‌کننده لیگنوسولفونات در آزمایشگاه بتن شرکت ساورد و آزمایشگاه‌بتن دانشگاه صنعتی امیرکبیر انجام شد.

روشها

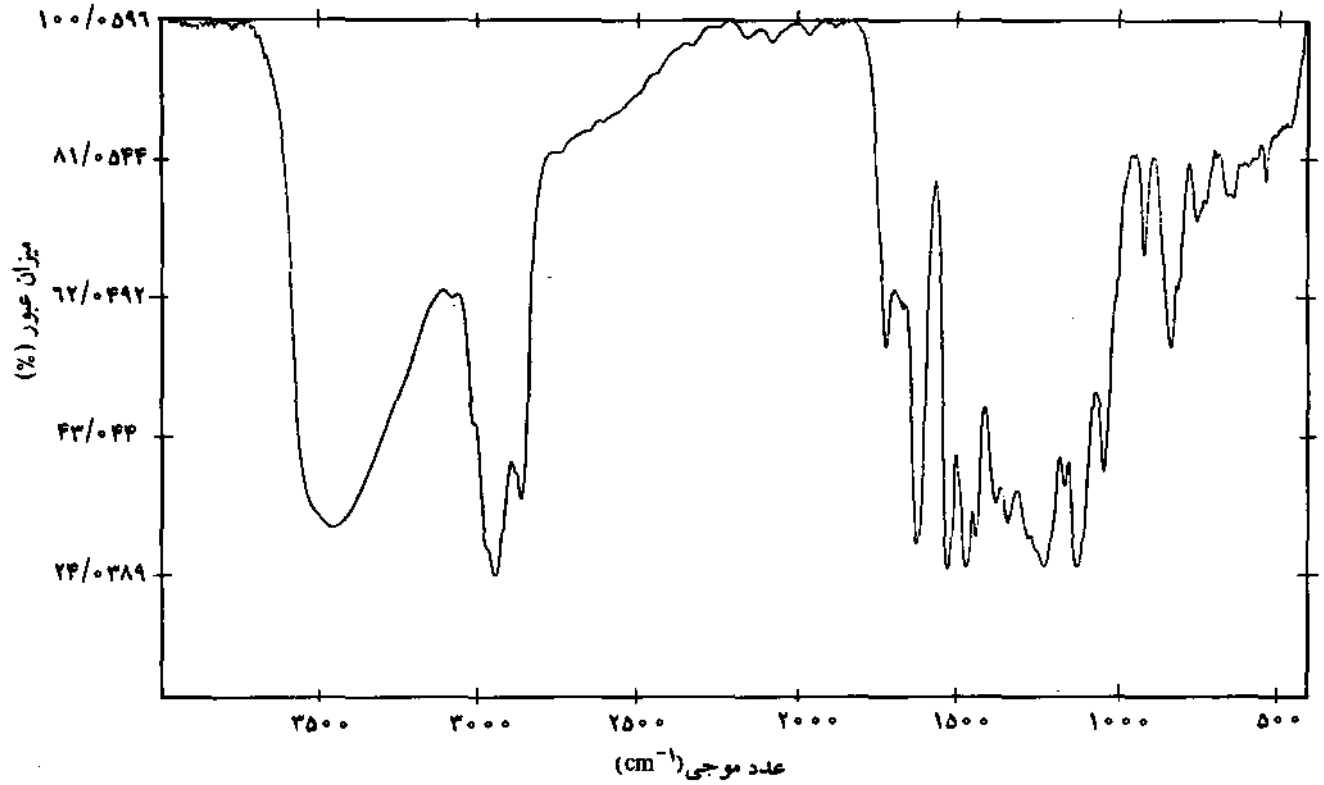
لیگنین با افزودن اسید به لیکورسیاه رسوبگیری و رسوب حاصل با سانتریفوژ جداسازی شد. سپس، این رسوب چندبار با آب مقطر شسته شد و برای جداسازی لیگنین از سایر مواد معدنی که همراه آن رسوب می‌کنند، لیگنین خالص با دی‌اتیل اتر استخراج گردید.

تهیه لیگنوسولفونات (LS)

به یک راکتور یک لیتری مجهز به مبرد و همزن مکانیکی ١٠٠g لیگنین، ١٠g سود و ٣٠٠ ml آب مقطر منتقل و در دمای ٨٠°C عمل رفلاکس انجام شد. در حین رفلاکس به آرامی ٢٠g سدیم متابی‌سولفیت طی مدت ٣ ساعت به مخلوط واکنش اضافه گردید و با کنترل منظم، pH مخلوط روی ١٢ ثابت نگه داشته شد. بعد از گذشت زمان یادشده با افزودن سولفوریک اسید pH به ٨ ـ ٧/٥ کاهش یافت و به مدت ٣٠ دقیقه واکنش در شرایط مشابه ادامه پیدا کرد.

سرانجام پس از سردکردن مخلوط واکنش برای تعیین درصد لیگنین سولفونات‌دار، میزان گروههای هیدروکسی (اکی والان هیدروکسیل) اولیه و نهایی به روش گزارش شده توسط دورنل و همکاران مشخص شد [٨]. برای تکرارپذیری، مخلوط واکنش باید دارای ٢٠ درصد وزنی جامد باشد که این کار از راه تقطیر آب اضافی یا افزودن آب مقطر عملی می‌شود.

تعیین اکی‌والان هیدروکسیل: ١/٥g لیگنوسولفونات در ١٠ ml مخلوط حلال دی اتیل‌اتر و دیوکسان (٥٠:٥٠) در یک بالن ٢٥٠ ml در اثر گرما (٦٠°C-٥٠) حل شد و پس ازسرد شدن تا دمای معمولی به آن ١٠ ml محلول استیل کلرید ١/٥ N در تولوئن اضافه گردید و تا صفر درجه سانتیگراد سرد شد. آن‌گاه، ٢ ml پیریدین به آرامی به مخلوط افزوده و در حمام آب با دمای ١ ± ٦٠ °C به‌طور مرتب به‌هم زده شد. پس از یک ساعت، ٢٥ ml آب مقطر به آن اضافه و ٣٠ دقیقه در حمام یخ به هم زده شد و پس از افزودن ٢٥ ml استون به امولسیون حاصل چند قطره شناساگر کرزول قرمز ١/٠% در ٥٠% اتانول اضافه و با محلول سدیم هیدروکسید ٥ N تا پایدار شدن رنگ بنفش تیتر شد. آن‌گاه، از رابطه زیر اکی‌والان هیدروکسیل (eq در ١٠٠g) به



شکل ۱ ـ طیف FTIR لیگنین جدا شده از لیکورسیاه.

دست آمد:

$$\frac{\text{وزن نمونه بر حسب گرم}}{(V_1-V_2)\times 170 \times \text{نرمالیته سود}} = \text{اکی‌والان هیدروکسیل}$$

که درآن V_1 و V_2 حجم سودمصرفی برای تیتراسیون شاهد و نمونه است.

تهیه لیگنوسولفونات اصلاح شده با Fe_2O_3 (Fe-LS)

برای تهیه این ترکیب محلول لیگنوسولفونات با ۲۰ درصد جامد به نسبت ۱ به ۱۰ با اکسید آهن مخلوط شده و در دمای ۸۰°C و pH ۹/۵ تا ۱۰ به مدت ۱۲ ساعت به هم زده شد. پس از پایان واکنش (هنگامی که محلول کاملا همگن و رنگ آن قهوه‌ای روشن شد) مخلوط صاف و درصد جامد آن محاسبه شد.

تهیه لیگنوسولفونات اصلاح شده با CuO (Cu-LS)

روش تهیه این ترکیب مشابه لیگنوسولفونات اصلاح شده با آهن است.

نتایج و بحث

طیف FTIR لیگنین جدا شده از لیکورسیاه که درشکل ۱ نشان داده شده است دارای نوارهای جذبی در ۱۶۰۰ و cm^{-1} ۱۵۱۰ (ارتعاشهای حلقه آروماتیک)؛ cm^{-1} ۱۴۷۰-۱۴۸۰ (ارتعاش خمشی C-H و ارتعاشهای حلقه آروماتیک)؛ ۳۴۶۰-۳۴۰۰، ۱۳۳۰، ۱۱۷۰، ۱۱۲۰ و cm^{-1} ۱۰۴۰ (ارتعاش کششی و خمشی گروه هیدروکسی) و cm^{-1} ۱۶۹۰-۱۷۳۰ (ارتعاش کششی کربونیل) است.

طیف FTIR نشان دهنده این واقعیت است که علی‌رغم تخریب‌زنجیرهای لیگنین که با فن TGA ـ DSC مشاهده شده است، هنوز لیگنین موجود در لیکور ساختار اصلی خود، شامل حلقه فنولی، گروههای هیدروکسی آزاد و کربونیل، را حفظ کرده است. وجود گروههای هیدروکسی به صورت فرکانسهای کششی در ناحیه‌های ۱۱۶۵، ۱۰۸۰، cm^{-1} ۱۰۴۰ مشاهده می‌شود که وجود گروههای الکلی نوع اول و دوم را تایید می‌کند. این گروههای الکلی نقش مهمی در سولفونات‌دهی لیگنین و بالا بردن انحلال‌پذیری آن دارد.

تجزیه گرماوزنی (TGA) و کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) لیگنینهای جدا شده نشان دهنده ۲ تا ۴ درصد لیگنین در لیکورسیاه

است و این لیگنین به صورت سه جزء با وزن مولکولی متفاوت وجود دارد که به علت نوع چوب مصرفی در کارخانه و همچنین تخریب در حین فراورش فیزیکی، شیمیایی و گرمایی است.

واکنش سولفونات‌دهی لیگنین پس از جداسازی و شناسایی در pH حدود ۱۲ و دمای ۸۰°C به ترتیب زیر انجام می‌گیرد:

$$Na_2S_2O_5 + H_2O \longrightarrow 2\ NaHSO_3 \qquad (1)$$

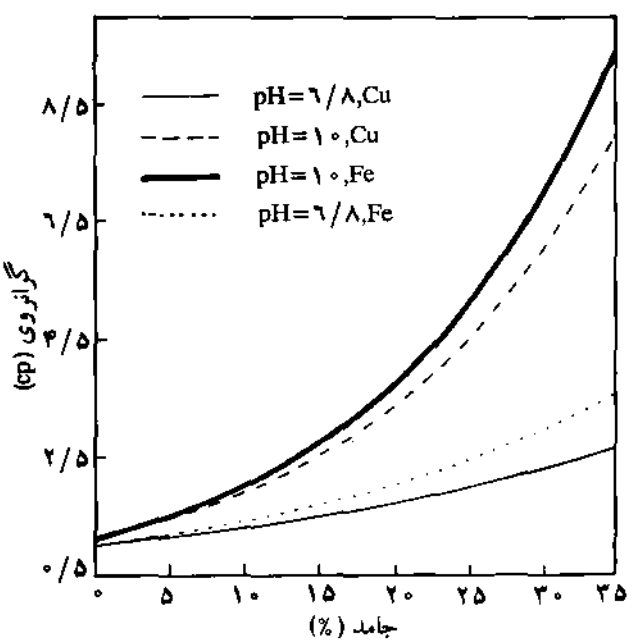
$$L\text{-}OH + NaHSO_3 \longrightarrow H_2O + L\text{-}SO_3Na \qquad (2)$$

که L لیگنین است.

وجود گروههای هیدروکسیل آزاد نقش مهمی در بهره این واکنش دارد. پس از خاتمه واکنش درصد سولفونات ترکیب به روش توصیف شده در بخش تجربی محاسبه می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که ۷۰ تا ۸۰ درصد از گروههای هیدروکسیل به وسیله گروه سولفونات جایگزین شده‌اند.

در تهیه لیگنوسولفونات اصلاح شده با اکسیدهای مس و آهن کنترل شرایط واکنش نقش مهمی در کیفیت محصول نهایی دارد. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، گرانروی محصول نهایی با افزایش pH زیاد می‌شود که می‌تواند به علت افزایش برهم‌کنش گروههای هیدروکسی کمپلکس فلزی و گروههای کربونیل موجود در لیگنوسولفونات باشد[۶].

نسبت مولی واکنشگر نقش مهمی در پایداری Cu-LS و Fe-LS



شکل ۲ ـ اثر PH بر گرانروی لیگنوسولفونات اصلاح شده.

جدول ۱ ـ اثر نسبتهای مولی واکنشگرها، دما و زمان بر خصوصیات محصول نهایی*.

شماره	S/L	Cu/LS	Fe/LS	زمان(h)	دما(°C)	گرانروی (cp)
۱	۰/۱	۰/۱	—	۱۲	۸۰	۴/۰۸۳
۲	۰/۱	۰/۱	—	۲۴	۲۵	۲/۱۰
۳	۰/۱	—	۰/۱	۱۲	۸۰	۴/۷۵۲
۴	۰/۱	—	۰/۱	۲۴	۲۵	۲/۲۳۴
۵	۰/۱	۰/۰۵	—	۱۲	۸۰	۳/۰۱
۶	۰/۰۵	۰/۱	—	۱۲	۸۰	محلول کلوییدی
۷	۰/۱	—	۰/۰۵	۱۲	۸۰	۳/۱۷۸
۸	۰/۰۵	—	۰/۱	۱۲	۸۰	محلول کلوییدی

*گرانروی محلول ۲۰٪ جامد با گرانروی‌سنج بروکفیلد و در دمای معمولی اندازه‌گیری شده است.

دارد. همان‌طورکه از جدول ۱ پیداست، در صورتی که نسبتهای مولی کاملا کنترل نشوند محصول نهایی به صورت ذرات کلوییدی معلق در آب یا به شکل رسوب از مخلوط جدا می‌شود و ترکیب حاصل دیگر به هیچ وجه کارایی نخواهد داشت. علت این امر می‌تواند تشکیل کمپلکس آهن یا مس با اکسیژنهای زنجیر لیگنین باشد[۶].

دما و مدت زمان انجام واکنش نیز با توجه به نوع لیگنین مورد بررسی قرار گرفت. جدول ۱ شرایط مطلوب را برای تهیه محصول نشان می‌دهد.

کیفیت بتن معمولاً با استحکام‌فشاری (compression strength) آن ارزیابی می‌شود، زیرا سایر خواص آن نظیر نفوذناپذیری و پایداری در برابر سایش و ضربه با استحکام فشاری رابطه مستقیم دارد. استحکام فشاری تحت تأثیر عواملی نظیر نوع سیمان، شن و ماسه و دانه‌بندی آنها و ازهمه مهمتر نسبت آب به سیمان و عمر بتن در هنگام آزمایش است. مقدار آبی که در مخلوط مصرف می‌شود بر استحکام بتن حاصل اثر بسزایی دارد. این مقدار معمولاً به صورت نسبت آب به سیمان بیان می‌شود و با تقسیم کردن وزن آب مصرفی به وزن سیمان محاسبه می‌شود. به هر حال، مقدار آب در مخلوط همواره باید بیشتر از مقداری باشد که برای آبدارشدن سیمان لازم است. همراه با سخت شدن بتن آب اضافی به تدریج تبخیر می‌شود و منافذ ریزی در بتن بر جای می‌گذارد. هرچه مقدار آب مصرفی بیشتر باشد، بتن سخت شده منافذ بیشتری خواهد داشت و استحکام و دوام آن کمتر خواهد بود [۹]. با افزودن فرانرم کننده‌های Fe-LS و Cu-LS به مخلوط بتن به نسبت ۳ درصد وزنی سیمان می‌توان بدون تغییر میزان کارایی محصول مقدار آب لازم را ۱۴/۵ تا ۱۸ درصد کاهش داد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری استحکام فشاری بتن برطبق استانداردهای ASTM نشان

دهنده افزایش آن نسبت به نمونه شاهد است (جدول ۲).

جدول ۲ - نتایج حاصل از افزایش لیگنوسولفونات اصلاح شده بر استحکام فشاری بتن (دارای سیمان پورتلند).

زمان آزمایش (روز)	۱	۳	۷	۱۴	۲۸
میزان افزایش استحکام فشاری نسبت به نمونه شاهد	۱/۱۷	۱/۳۱	۱/۵۸	۱/۷۰	۱/۹۴

در همه این آزمایشها لیگنوسولفونات اصلاح شده با آهن نتایج بهتری نسبت به نمونه‌های اصلاح شده با مس نشان می‌دهد.

نتیجه‌گیری

همان‌طور که اشاره شد، هدف از انجام این پژوهش استفاده از ضایعات کارخانه‌های کاغذسازی برای سنتز ماده نرم کننده و کاهنده آب و استفاده از آن به عنوان ماده افزودنی در بتن است. نتایج به دست آمده در این زمینه نشان می‌دهد که استفاده از نمونه‌های افزودنی تهیه شده به طور قابل توجهی میزان آب مصرفی در بتن را کاهش می‌دهد و بدین‌ترتیب استحکام فشاری نهایی آن را زیاد می‌کند. برخلاف موارد گزارش شده، اکسیدهای آهن و مس نسبت به کلسیم و سدیم کمپلکسهای پایدارتری با لیگنین تشکیل می‌دهند. برتری استفاده از دو ترکیب آهن و مس نسبت به ترکیبات کروم گزارش شده، انحلال‌پذیری بیشتر لیگنوسولفوناتهای اصلاح شده با آنها در محیطهای آبی و سهولت دسترسی و ارزانتر بودن اکسیدهای آهن و مس نسبت به اکسید کروم است. از سوی دیگر، چون حدود ۰/۵ تا ۶ درصد ترکیبات تشکیل دهنده سیمانهای پورتلند اکسید آهن است، بنابراین وجود این اکسید در ماده افزودنی هیچ اثر نامطلوبی بر بتن ندارد.

قدردانی:

بدین‌وسیله از مسئولان آزمایشگاه کارخانه چوکا به دلیل تامین لیکورسیاه و آقای مهندس بوجاری برای انجام آزمایشهای لازم روی نمونه‌های بتن صمیمانه قدردانی می‌شود.

مراجع

1 Milestone N. B.; *Cem. Concr. Res.*; **6**, 89, 1976.

2 Odler I., Schonfeld R. and Dorr H.; *ibid.*; **8**, 525, 1978.

3 Sheldrick G. E.; US. Pat. 4,444,945 ; 1984.

4 Miyake M., Ando T. and Sakai E.; *Cem. Concr. Res.*; **15**, 295, 1985.

5 Peng W., Riedle B. and Barry A. O.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **48**,1757, 1993.

6 Chilingarian G. V. and Voyabutr P.; *Drilling and Drilling Fluids*; Elsevier, New York, 248, 1983.

7 Chen R. and Quoxiong W.U.; *ibid.*; **52**, 437, 1994.

8 Dournel P., Randrianalimanana E., Deffieux A. and Fontanillo M.; *Eur. Polym. J.*; **24**, 9, 843, 1988.

9 Malhotra V. M.; *Developments in the Use of Superplasticizers*; American Concrete Institute, Detroit, 359, 1981.

دهنده افزایش آن نسبت به نمونه شاهد است (جدول ۲).

جدول ۲ - نتایج حاصل از افزایش لیگنوسولفونات اصلاح شده بر استحکام فشاری بتن (دارای سیمان پورتلند).

زمان آزمایش (روز)	۱	۳	۷	۱۴	۲۸
میزان افزایش استحکام فشاری نسبت به نمونه شاهد	۱/۱۷	۱/۳۱	۱/۵۸	۱/۷۰	۱/۹۴

در همه این آزمایشها لیگنوسولفونات اصلاح شده با آهن نتایج بهتری نسبت به نمونه‌های اصلاح شده با مس نشان می‌دهد.

نتیجه‌گیری

همان‌طور که اشاره شد، هدف از انجام این پژوهش استفاده از ضایعات کارخانه‌های کاغذسازی برای سنتز ماده نرم کننده و کاهنده آب و استفاده از آن به عنوان ماده افزودنی در بتن است. نتایج به دست آمده در این زمینه نشان می‌دهد که استفاده از نمونه‌های افزودنی تهیه شده به طور قابل توجهی میزان آب مصرفی در بتن را کاهش می‌دهد و بدین‌ترتیب استحکام فشاری نهایی آن را زیاد می‌کند. برخلاف موارد گزارش شده، اکسیدهای آهن و مس نسبت به کلسیم و سدیم کمپلکسهای پایدارتری با لیگنین تشکیل می‌دهند. برتری استفاده از دو ترکیب آهن و مس نسبت به ترکیبات کروم گزارش شده، انحلال‌پذیری بیشتر لیگنوسولفوناتهای اصلاح شده با آنها در محیطهای آبی و سهولت دسترسی و ارزانتر بودن اکسیدهای آهن و مس نسبت به اکسید کروم است. از سوی دیگر، چون حدود ۰/۵ تا ۶ درصد ترکیبات تشکیل دهنده سیمانهای پورتلند اکسید آهن است، بنابراین وجود این اکسید در ماده افزودنی هیچ اثر نامطلوبی بر بتن ندارد.

قدردانی:

بدین‌وسیله از مسئولان آزمایشگاه کارخانه چوکا به دلیل تامین لیکورسیاه و آقای مهندس بوجاری برای انجام آزمایشهای لازم روی نمونه‌های بتن صمیمانه قدردانی می‌شود.

مراجع

1 Milestone N. B.; *Cem. Concr. Res.*; **6**, 89, 1976.

2 Odler I., Schonfeld R. and Dorr H.; *ibid.*; **8**, 525, 1978.

3 Sheldrick G. E.; US. Pat. 4,444,945 ; 1984.

4 Miyake M., Ando T. and Sakai E.; *Cem. Concr. Res.*; **15**, 295, 1985.

5 Peng W., Riedle B. and Barry A. O.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **48**,1757, 1993.

6 Chilingarian G. V. and Voyabutr P.; *Drilling and Drilling Fluids*; Elsevier, New York, 248, 1983.

7 Chen R. and Quoxiong W.U.; *ibid.*; **52**, 437, 1994.

8 Dournel P., Randrianalimanana E., Deffieux A. and Fontanillo M.; *Eur. Polym. J.*; **24**, 9, 843, 1988.

9 Malhotra V. M.; *Developments in the Use of Superplasticizers*; American Concrete Institute, Detroit, 359, 1981.