



فصلنامه علمی
سال دهم، شماره ۳، شماره پیاپی ۳۹، پاییز ۱۴۰۴
Vol. 10, No. 3 Issue No. 39
Autumn 2025, Quarterly
صفحه ۴۱-۵۳

Iran Polymer Technology;
Research and Development

واژه‌های کلیدی:

فوق‌روان‌کننده‌های
پلی‌کربوکسیلات‌اتری،
کاهش آب،
بتن،
حفظ اسلامپ،
ساختار شیمیایی

مروری بر سازوکارهای عملکرد فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌اتر در رفتار رئولوژیکی و فرایند آب‌پوشی سیمان

محمدحسین باقری، عاطفه نژاد ابراهیم^{*}، محسن نجفی
دانشگاه صنعتی قم، مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی صنعتی قم، گروه مهندسی پلیمر

چکیده ...

فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌اتری به‌عنوان نسل پیشرفته‌ای از افزودنی‌های شیمیایی بتن، نقش بسیار مهمی در بهبود ویژگی‌های رئولوژیکی، افزایش سیالیت، کاهش نسبت آب به سیمان و در نهایت ارتقای مقاومت مکانیکی و دوام بتن دارند. طی سال‌های اخیر، استفاده از این ترکیبات به‌دلیل امکان کنترل دقیق ساختار مولکولی و تنظیم خواص عملکردی، رشد قابل‌توجهی داشته است. مطالعات متعدد نشان داده‌اند که عملکرد این فوق‌روان‌کننده‌ها به عواملی همچون نوع مونومرهای مورد استفاده، نسبت آن‌ها، وزن مولکولی نهایی، طول و چگالی زنجیره‌های جانبی و شرایط واکنش وابسته است. در این مقاله، پیشرفت‌های اخیر در زمینه طراحی و سنتز این پلیمرها، تأثیر آن‌ها بر ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و رئولوژیکی سامانه‌های سیمانی و نقششان در فرایند آب‌پوشی مورد بررسی جامع قرار گرفته است. از مهم‌ترین سازوکارهای عملکرد این مواد می‌توان به دافعه الکترواستاتیکی، ممانعت فضایی، تخلیه فشاری، افزایش ترشوندگی و پراکندگی یکنواخت ذرات سیمان اشاره کرد. حضور گروه‌های عاملی نظیر کربوکسیلات و زنجیره‌های پلی‌اتری در ساختار پلیمر باعث ایجاد تعادل بهینه میان جذب سطحی و پایداری پراکندگی می‌شود. همچنین، تغییر در طول و چگالی زنجیره‌های جانبی، تنظیم توزیع وزن مولکولی، افزایش بار منفی و بهبود سازگاری با انواع سیمان از مهم‌ترین روش‌های ارتقای عملکرد این افزودنی‌ها محسوب می‌شود. در مجموع، درک ارتباط بین ساختار شیمیایی و رفتار رئولوژیکی بتن، راه را برای توسعه افزودنی‌های کارآمدتر و پایدارتر هموار می‌کند.

۱ مقدمه

به شکلی نامنظم دارند. این ساختار خاص به طور پیچیده‌ای با عواملی مانند سطح پوشش داده شده، ضخامت لایه جذب و نیروی بازدارندگی فضایی ارتباط دارد. این عوامل در نهایت بر ویژگی‌های پراکندگی خمیر سیمان تأثیر می‌گذارند [۶]. ژنگ و همکاران تحقیقی در مورد قابلیت زتا فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌تری انجام دادند و نشان دادند که پراکندگی روان‌کننده بیشتر به ساختار مولکولی آن، تا اندازه بار سطحی مولکولی بستگی دارد. آن‌ها همچنین دریافتند که فوق‌روان‌کننده اثر بازدارندگی فضایی قابل توجهی از خود نشان می‌دهد که به وجود زنجیره‌های بلند و کوتاه شاخه‌ای مکمل مربوط است. در این ساختار مولکولی پیچیده، گروه‌های آنیونی (Anionic) کربوکسیلات به طور مؤثری روی سطوح ذرات سیمان و محصولات آب‌پوشی آن‌ها جذب می‌شوند. زنجیره‌های جانبی این فوق‌روان‌کننده به سمت فاز مایع گسترش یافته و لایه‌ای از جذب مولکولی پلیمری روی سطح سیمان ایجاد می‌کنند. هنگامی که ذرات سیمان به یکدیگر نزدیک می‌شوند، این لایه‌های جذب به طور پیچیده‌ای هم‌پوشانی کرده و نیروهای دافعه فضایی میان ذرات سیمان مجاور ایجاد می‌کنند. این اثر بازدارندگی فضایی به عنوان یک سازوکار کلیدی عمل کرده و مانع تجمع ذرات سیمان می‌شود، در حالی که به طور هم‌زمان پراکندگی ذرات سیمان را افزایش می‌دهد [۷]. ساکای، چوانگ و همکاران به بررسی خواص پراکندگی پلی‌کربوکسیلات‌تر با طول‌های متفاوت زنجیره جانبی پرداختند. نتایج تحقیقات آن‌ها نشان داد که رابطه مستقیم میان اثر ممانعت فضایی و طول زنجیره‌های جانبی وجود دارد (شکل ۱). این رابطه بر نیروهای بین مولکولی و سیالیت ذرات سیمان تأثیرگذار است [۸،۹].

۲-۱ زنجیره‌های جانبی PEG

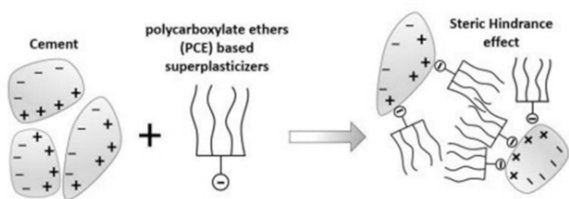
زنجیره‌های جانبی پلی‌کربوکسیلات‌تر ممانعت فضایی ایجاد می‌کنند که باعث می‌شود ذرات سیمان از یکدیگر فاصله بگیرند. از دیدگاه نظری، زنجیره‌های جانبی بلندتر قادرند ممانعت

فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌تری به عنوان یکی از اجزای کلیدی در بتن، نقش حیاتی در ارتقای کارایی و بهبود فرایند آب‌پوشی سیمان دارند. در سال‌های اخیر، انواع مختلفی از فوق‌روان‌کننده‌ها معرفی شده‌اند. در این راستا، لیگنوسولفونات و نفتالین سولفونات فرمالدهید به عنوان نسل‌های قدیمی‌تر و پلی‌کربوکسیلات‌تر (PCE) (Polycarboxylate Ether) به عنوان نسل جدید شناخته می‌شوند [۱]. فوق‌روان‌کننده پلی‌کربوکسیلات‌تر از طریق استفاده از مونومرهای غیراشباع اسیدکربوکسیلیک، درشت‌مونومرهای آلکانی با زنجیره‌های بلند سنتز می‌شود. این ماده به عنوان پخش‌کننده مؤثر برای سیمان شناخته شده و در بتن عملکرد بسیار مطلوبی دارد [۲]. این مواد از کوپلیمرهای شانه‌ای ساخته شده‌اند که شامل ساختار اصلی جاذب و زنجیره‌های جانبی غیرجاذب هستند. پلی‌کربوکسیلات‌تر با جذب بر روی ذرات سیمان، مانع فضایی ایجاد می‌کند که در جایگاه خود، باعث کاهش نیروهای جاذبه میان ذرات می‌شود [۳]. ستون فقرات (زنجیره اصلی) از پلیمرهای وینیلی با امکان طراحی ساختاری تشکیل شده و زنجیره‌های جانبی معمولاً شامل بخش‌هایی از پلی‌اکسی‌اتیلن (PEO) و گروه‌های عاملی مانند کربوکسیل، هیدروکسیل، گروه‌های اسید سولفونیک هستند. این گروه‌های عاملی نقش اساسی در تأخیر آب‌پوشی (Hydration) سیمان، حباب‌زایی، کاهش مصرف آب و حفظ پایداری پراکندگی حتی در مقادیر پایین دارند [۴].

۲ ممانعت فضایی

برخی از محققان بر این باورند که پایداری تعلیقی سیمانی به تعادل میان نیروهای جاذب و دافع بین ذرات وابسته است، اما به دلیل قدرت یونی بالای این محیط‌ها، نقش دافعه الکترواستاتیکی (Electrostatic Repulsion) در این فرایند ناچیز است. برخلاف باور پیشین، شواهد نشان می‌دهند که پراکندگی مؤثر ذرات عمدتاً از طریق دافعه فضایی (Steric Hindrance) ناشی از پلیمرها در زمانی که سطح ذرات به طور کامل پوشیده شده باشد، حاصل می‌شود [۵].

یانگ و همکاران نیز معتقد بودند که سازوکار اصلی برهم‌کنش پلی‌کربوکسیلات‌تر و سیمان به اثر ممانعت فضایی مرتبط است. از دیدگاه نظری، دافعه فضایی با افزایش طول زنجیره‌های جانبی افزایش می‌یابد، ویژگی‌ای که موجب بهبود پراکندگی می‌شود. با این حال، باید توجه داشت که زنجیره‌های پلیمری در خمیر سیمان تمایل به جمع شدگی (Shrinkage) یا پیچ‌خوردن



شکل ۱ طرح‌واره‌ای از سازوکار ممانعت فضایی فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌تری [۱۰].

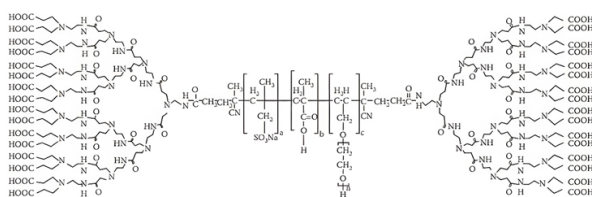
شیمیایی این دو گروه، تفاوت محسوسی در عملکرد آن‌ها مشاهده نمی‌شود. به بیان دیگر، این گروه‌های انتهایی قابلیت جایگزینی با یکدیگر را دارند [۱۹].

۲-۲ ساختار شاخه‌ای

فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌تری با ساختار شاخه‌ای، اگرچه قدرت پراکندگی کمتری نسبت به انواع خطی دارند، اما در کاهش گرانروی و مهار غلیظ شوندگی برشی (Shear Thickening) خمیر سیمان بسیار مؤثرند. این ساختار موجب تشکیل محلولی با گرانروی پایین و پایدار درون خمیر می‌شود که حتی در نرخ‌های برشی بالا نیز عملکرد مناسبی دارد. کاهش پراکندگی ممکن است ناشی از پوشش سطحی کمتر توسط هر مولکول باشد که نیاز به مصرف بیشتر ماده را ایجاد می‌کند [۲۰]. مطالعه‌ی میاثو و همکاران نشان داد که گروه‌های استر موجود در ساختارهای شاخه‌ای شده حاصل از درشت‌مونومری شامل گروه‌های استری و سولفینیلی، در محیط قلیایی منافذ سیمان به تدریج آب‌کافت (Hydrolysis) می‌شوند. این فرایند موجب آزادسازی مرحله‌ای کوپلیمرها شده که می‌تواند جایگزین پلیمرهای ازدست‌رفته در اثر آب‌پوشی شود و در نتیجه به حفظ اسلامپ بتن در طول زمان کمک کند [۲۱]. هوانگ و همکاران مطابق با شکل ۲ نوعی پلی‌کربوکسیلات‌تری با ساختار شاخه‌ای را با روش پلیمری‌شدن اکسایش-کاهش (Redox Polymerization) درجا سنتز کردند که در آن یکی از مونومرها نقش آغازگر را نیز ایفا می‌کند. این پلیمر در مقایسه با نوع شانه‌ای، شعاع هیدرودینامیکی (Hydrodynamic Radius) کمتری دارد، اما پوشش ضخیم‌تری روی ذرات سیمان ایجاد می‌کند [۲۰].

۲-۳ ساختار ستاره‌ای

پلی‌کربوکسیلات‌تری ستاره‌ای (SPC) (Star-shaped PC) همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است دارای درشت‌مولکول با ساختار ستاره‌ای به‌عنوان «هسته» و درشت‌مولکول‌های خطی به‌عنوان بازو است، به‌طوری که از دیدگاه نظری می‌تواند مانع



شکل ۲ نمونه‌ای از ساختار مولکولی پلی‌کربوکسیلات‌تری پرشاخه (نوع آمید) [۱۵].

فضایی موثرتری ایجاد کنند و به همین دلیل باعث افزایش روانی خمیر سیمان می‌شوند [۱۱، ۱۲].

نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که با افزایش طول زنجیره در فوق‌روان‌کننده‌های کربوکسیلاتی، پراکندگی ذرات سیمان بهبود می‌یابد؛ اما هم‌زمان، سیالیت مخلوط کاهش پیدا می‌کند. بنابراین، برای کاهش افت جریان، افزودن شاخه‌هایی با زنجیره‌های کوتاه به ساختار پلیمر ضروری به نظر می‌رسد [۱۳]. کینوشیتا و همکاران مطرح کردند که به‌کارگیری پلی‌اتیلن‌گلیکول با طول زنجیره‌های متفاوت در فرایند سنتز فوق‌روان‌کننده‌های کربوکسیلاتی می‌تواند موجب دستیابی به محصولات با تحرک و سیالیت بالا شود [۱۴].

مطالعات تکمیلی نشان دادند که با افزایش درجه پلیمری‌شدن زنجیره جانبی PEG از ۱۰ تا ۱۳۰، میزان جذب پلی‌کربوکسیلات‌تری به تدریج کاهش یافته و نوع جذب آن از حالت سطحی به شکل عمودی تغییر پیدا می‌کند. بر این اساس، بهترین عملکرد پراکندگی فوق‌روان‌کننده کربوکسیلاتی زمانی به‌دست می‌آید که از زنجیره‌های جانبی کوتاه‌تر با درجه پلیمری‌شدن کمتر از ۳۴ استفاده شود [۱۵]. وینفلد و همکاران نیز پژوهش‌های مشابهی را انجام دادند. آن‌ها بیان کردند که زنجیره‌های اصلی فوق‌روان‌کننده کربوکسیلاتی، بدون حضور زنجیره‌های جانبی، تأثیر قابل‌توجهی بر افزایش کارایی سیمان ندارند. همچنین، زمانی که زنجیره‌های PEG بسیار کوتاه بودند، رابطه بین چگالی زنجیره‌های جانبی و کارایی قابل مشاهده نبود. تنها در حالتی که طول زنجیره‌های جانبی در بازه مناسبی (با درجه پلیمری‌شدن بین ۲۳ تا ۴۵) قرار داشت، افزایش سیالیت سیمان با چگالی کم زنجیره‌های جانبی PEG امکان‌پذیر بود [۱۶]. چونگ و همکاران نیز به بررسی تأثیر PEG در عملکرد فوق‌روان‌کننده پرداختند و دریافتند که بیشترین میزان کاهش آب مصرفی، همراه با بالاترین استحکام خمشی و فشاری، زمانی به دست می‌آید که درجه پلیمری‌شدن PEG برابر با ۲۳ باشد [۱۷]. ویکرز و همکاران معتقد بودند که فوق‌روان‌کننده‌های کربوکسیلاتی با چگالی بار بالا و تعداد پیوند کم، با سرعت بیشتری مصرف می‌شوند. از این‌رو، چگالی پیوند نیز به‌عنوان یکی از عوامل کلیدی در عملکرد این افزودنی شناخته می‌شود. علاوه بر طول و چگالی پیوندهای زنجیره‌های جانبی، نوع زنجیره‌ها و نحوه اتصال آن‌ها به ساختار اصلی نیز نقش مهمی در کارایی فوق‌روان‌کننده کربوکسیلاتی ایفا می‌کنند [۱۸].

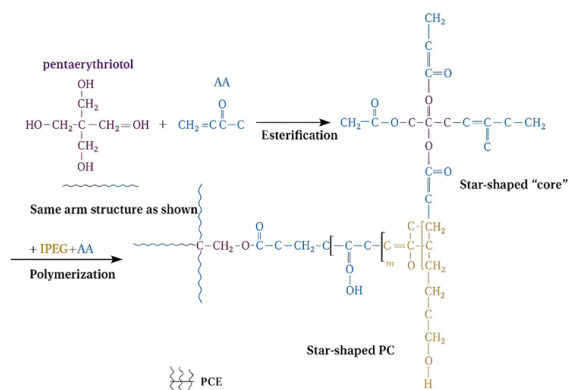
پلنک و همکاران عملکرد فوق‌روان‌کننده‌های کربوکسیلاتی با زنجیره‌های جانبی انتهایی -OH و -CH₃O- را مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که به‌دلیل شباهت ساختار

شود، چگالی بالای زنجیره‌های جانبی در ساختار فوق‌روان‌کننده پلی‌کربوکسیلات‌تر حاصل می‌شود و زمان کافی برای واکنش نیز باعث افزایش نرخ تبدیل مونومر خواهد شد [۲۳].

۳ دافعه الکترواستاتیک

آنیون‌های موجود در فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌تر از طریق پیوندهای کووالانسی، یونی، هیدروژنی و نیروهای واندروالس بر روی سطح ذرات سیمان جذب می‌شوند و یک‌لایه دوگانه الکتریکی شکل می‌دهند. زمانی که ذرات سیمان به هم نزدیک می‌شوند، دافعه الکترواستاتیکی ایجاد می‌شود که موجب دفع ذرات از یکدیگر می‌شود و در نتیجه پراکندگی ذرات سیمان بهبود می‌یابد [۱۱]. خوزه و همکارانش نیز معتقد بودند که فوق‌روان‌کننده‌های دارای بار الکتریکی بالا، بیشترین تأخیر را در فرایند گیرش ایجاد کرده‌اند، اما در عوض، موجب تشکیل مخلوط‌هایی با پایداری بیشتر شده‌اند [۲۴].

پلانک و همکاران با بررسی عوامل ترمودینامیکی جذب، نشان دادند که این عوامل به شدت تحت تأثیر ساختار مولکولی فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌تری قرار دارند. بر اساس نتایج آن‌ها، چگالی بار آنیونی پلیمر نقش تعیین‌کننده‌ای در میزان مشارکت آنتالپی و آنتروپی دارد؛ به‌طوری‌که با افزایش چگالی بار آنیونی، سهم آنتالپی در فرایند جذب افزایش می‌یابد، در حالی‌که کاهش چگالی بار (-) که معمولاً ناشی از افزایش طول زنجیره‌های جانبی در ساختار پلی‌کربوکسیلات‌تر است منجر به افزایش سهم آنتروپی در سازوکار جذب می‌شود [۲۵].



شکل ۳ طرح‌واره سنتز پلی‌کربوکسیلات‌تر ستاره‌ای [۲۲].

فضایی قوی‌تری ایجاد کند. این ویژگی به‌طور قابل‌توجهی به بهبود اثربخشی و عملکرد SPC کمک کند [۲۲].

۲-۴ زمان‌های مختلف تزریق و زمان واکنش

با توجه به جدول ۱ زمانی که سرعت تزریق مونومر بالا باشد و مدت‌زمان واکنش کوتاه، میزان تبدیل مونومر کاهش‌یافته و در نتیجه سیالیت خمیر سیمان نیز کاهش می‌یابد.

در مقابل، اگر تزریق مونومر با سرعت کم انجام شود؛ ولی زمان واکنش طولانی باشد، نرخ تبدیل مونومر افزایش می‌یابد. با این‌حال، به‌دلیل تزریق بسیار آهسته مونومر، چگالی زنجیره‌های جانبی پلیمر پایین خواهد بود که مانع از ایجاد اثر بازدارندگی فضایی مؤثر می‌شود و در نتیجه سیالیت خمیر همچنان پایین باقی می‌ماند. در حالتی که سرعت تزریق به‌صورت بهینه تنظیم

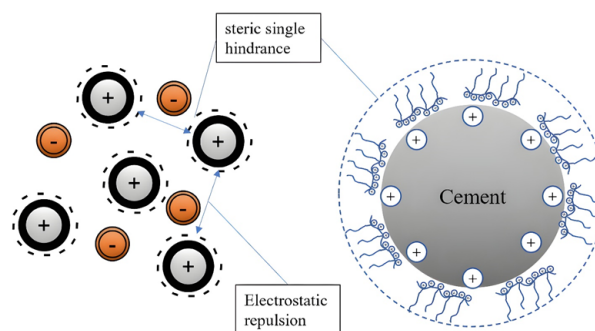
جدول ۱ تحقیقات انجام‌شده در حوزه اثر زمان تزریق و دمای ثابت بر نرخ تبدیل مونومر [۲۳].

شماره	زمان تزریق (دقیقه)	زمان دمای ثابت (دقیقه)	زمان کل واکنش (دقیقه)	نرخ تبدیل (%)
۱	۳۰	۳۰	۶۰	۶۹٫۹۴
۲	۳۰	۴۵	۷۵	۷۵٫۷۲
۳	۳۰	۶۰	۹۰	۷۶٫۴۷
۴	۶۰	۳۰	۹۰	۷۹٫۰۵
۵	۶۰	۴۵	۱۰۵	۸۳٫۲۶
۶	۶۰	۶۰	۱۲۰	۸۵٫۰۱
۷	۹۰	۳۰	۱۲۰	۸۴٫۰۶
۸	۹۰	۴۵	۱۳۵	۸۵٫۰۸
۹	۹۰	۶۰	۱۵۰	۸۵٫۱۲

پلیمر با بالاترین وزن مولکولی، قابلیت بیشتری در جلوگیری از تجمع ذرات سیمان از خود نشان می‌دهد [۳۲]. برای بهبود نگهداری روانی بتن، مونومرهایی که در اثر آب‌کافت به گروه‌های کربوکسیلی (Carboxylic Groups) تبدیل می‌شوند به روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌تر با رهاش تدریجی اضافه شدند. این روان‌کننده‌ها با وزن مولکولی‌های مختلف از طریق پلیمری‌شدن رادیکال آزاد (Free Radical Polym-erization) در محیط آبی سنتز شدند. تأثیر وزن مولکولی بر عملکرد پخش‌کنندگی، آب‌کافت، جذب و آب‌پوشی سیمان بررسی شد. با افزایش وزن مولکولی، میزان جذب روان‌کننده‌ها بر سطح ذرات سیمان بیشتر شد و تأخیر در آب‌پوشی کاهش یافت. روان‌کننده با وزن مولکولی متوسط بهترین عملکرد پخش‌کنندگی را داشت، در حالی‌که روان‌کننده با وزن مولکولی بالا ضعیف‌ترین عملکرد در نگهداری روانی و بیشترین تأثیر بر شتاب آب‌پوشی داشت. انتخاب وزن مولکولی مناسب می‌تواند به‌طور مؤثری با نیاز به حفظ روانی تطبیق یابد [۳۱].

۴ تخلیه فشاری (Extrusion Emptying)

لوئیس و همکارانش در مطالعه‌ای که به بررسی اثر فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلاتی بر ویژگی‌های رئولوژیکی دوغاب سیمان اختصاص داشت، تفاوت‌هایی میان رفتار رئولوژیکی اندازه‌گیری‌شده و نتایج پیش‌بینی‌شده خمیر سیمان مشاهده کردند. آن‌ها علت این اختلاف را به نقش بازدارندگی فضایی نسبت دادند، به‌ویژه در مورد ذراتی با اندازه کمتر از یک



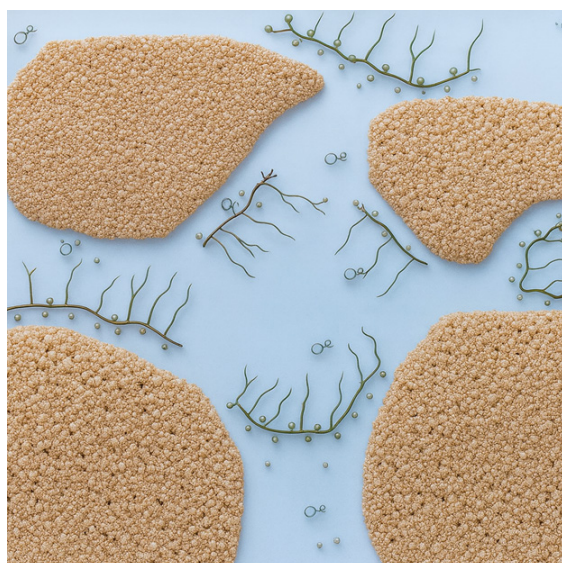
شکل ۴ طرح‌واره‌ی برهم‌کنش بین پلی‌کربوکسیلات‌تر و سیمان [۲۹].

بیورنستروم و همکارانش مطالعه‌ای را انجام دادند که در آن تأثیر انواع مختلف فوق‌روان‌کننده‌ها بر عملکرد سیمان از طریق آزمایش پتانسیل زتا (Zeta Potential) ذرات سیمان مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تحقیق آن‌ها نشان داد که استفاده از فوق‌روان‌کننده‌های حاوی گروه اسیدسولفونیک (Sulfonic)، لیگنوسولفونات (Lignosulfonate)، نفتالین (Naphthalene) و ملامین (Melamine) باعث افزایش پتانسیل منفی زتا می‌شود. بنابراین، آن‌ها نتیجه‌گیری کردند که این فوق‌روان‌کننده‌ها بر سطح ذرات سیمان جذب شده و بار الکترواستاتیکی ایجاد می‌کنند که در نهایت باعث بهبود پراکندگی ذرات سیمان می‌شود [۲۶].

ما، ون و همکاران تغییر پتانسیل زتا سیمان را از مثبت به منفی پس از افزودن روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌تر مشاهده کردند. همچنین، آن‌ها طبق شکل ۴ اشاره کردند که با افزایش مقدار روان‌کننده کربوکسیلات، قدر مطلق پتانسیل زتا افزایش یافته و این امر به‌طور چشمگیری اثر پراکندگی را تقویت می‌کند [۲۷، ۲۸].

۳-۱ وزن مولکولی متفاوت

در فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌تر با وزن مولکولی بالا، مطابق با شکل ۵ به دلیل افزایش نیروهای دافعه الکترواستاتیک کوتاه‌برد، تمایل این ترکیبات به جذب بر سطح ذرات سیمان بیشتر می‌شود و با افزایش وزن مولکولی، میزان جذب نیز افزایش می‌یابد [۳۰]. بنابراین، پلی‌کربوکسیلات‌ترهای با وزن مولکولی بالا معمولاً ویژگی روانی مناسبی از خود نشان می‌دهند [۳۱]. در مقابل، پلیمرهای با وزن مولکولی پایین معمولاً دارای روانی کمتری بوده و توانایی کمتری در حفظ روانی در طول زمان دارند [۳۲]. آندرسن و همکاران تأثیر پلی‌کربوکسیلات‌ترهایی با وزن‌های مولکولی ۴۰۰۰، ۱۶۰۰۰، ۳۱۰۰۰ و ۷۰۰۰۰ گرم بر مول را بر روی بتن مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که



شکل ۵ پلی‌کربوکسیلات‌تر با وزن‌های مولکولی متفاوت که روی ذرات سیمان جذب می‌شوند [۳۳].

قابلیت ترشوندگی ذرات سیمان می‌شود [۳۶]. ما و همکارانش سازوکار کندکنندگی فوق‌روان‌کننده‌های کربوکسیلاتی را بررسی کرده و مطرح کردند که گروه‌های آب‌دوست موجود در این روان‌کننده‌ها از طریق پیوندهای هیدروژنی با مولکول‌های آب واکنش می‌دهند. این تعامل باعث تشکیل لایه نازک محافظ از آب می‌شود که ضخامت لایه آب‌پوشی را افزایش داده و در نهایت موجب کندشدن فرایند آب‌پوشی سیمان می‌شود [۳۷].

کیان و همکارانش نوع جدیدی از روان‌کننده‌های کربوکسیلاتی با ویژگی کاهش گرانروی را سنتز کرده و سازوکار کاهش گرانروی آن را مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها بیان کردند که گرانروی دوغاب سیمان بیشتر به خود ذرات سیمان تا لایه نازک آب موجود روی سطح ذرات سیمان بستگی دارد. زنجیره‌های جانبی روان‌کننده‌های کاهش‌دهنده گرانروی معمولاً کوتاه‌تر و با وزن مولکولی کمتری هستند که باعث تشکیل لایه‌ای نازک‌تر از آب در خمیر سیمان می‌شود. این لایه نازک‌تر آب، اجازه می‌دهد تا مقدار بیشتری از آب آزاد شود، که این امر حرکت راحت‌تر ذرات سیمان را تسهیل کرده و اثر روان‌کنندگی لایه آب نازک را افزایش می‌دهد، به‌طوری که مقاومت اصطکاکی بین ذرات سیمان کاهش می‌یابد. در نتیجه، گرانروی سیمان به حداقل می‌رسد [۳۸].

شوی و همکاران در بررسی ارتباط بین انواع فوق‌روان‌کننده‌ها و مقدار آب اختلاط، به این نتیجه رسیدند که اثر ترکندگی فوق‌روان‌کننده‌ها تأثیر کمی بر پراکندگی سیمان دارد [۳۹].

یائو و همکاران در تحقیق خود به بررسی فوق‌روان‌کننده دوشاخه با ساختار پرشاخه‌ای پرداختند و نشان دادند که کوتاه کردن طول زنجیره‌های جانبی و افزایش چگالی آن، به‌طور مؤثر باعث بهبود اثر ترکندگی و ایجاد خواص پراکندگی بهتر می‌شود. به‌طور خلاصه، پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های پلی‌کربوکسیلات‌تر و آب باعث تشکیل لایه نازک آب روی سطح ذرات سیمان می‌شوند. این فرایند موجب افزایش قابلیت پراکندگی سیمان و تا حدی تأخیر در آب‌پوشی ذرات سیمان می‌شود، همان‌طور که در شکل نشان داده شده است [۴۰].

۶ اثر گروه‌های عاملی

در فرایند آب‌پوشی سیمان، حضور گروه‌های سولفات (Sulfate Groups) حاصل از سولفات‌های قلیایی محلول و سولفات‌های کلسیم (Calcium Sulfates) تأثیر زیادی بر قابلیت پخش پلی‌کربوکسیلات‌تر دارد. این تأثیر به دلیل رقابت جذب بین سولفات و پلی‌کربوکسیلات‌تر بر روی سطح ذرات سیمان است، به‌طوری که معمولاً احتمال جذب سولفات

میکرومتر که مولکول‌های روان‌کننده را جذب کرده بودند. با این حال، نتایج پژوهش آن‌ها تنها با این توضیح سنتی قابل توجیه نبود. از این‌رو، لویس و همکاران مفهومی نوآورانه با عنوان «اثر تخلیه فشاری» را برای تحلیل پایداری سامانه در دوغاب سیمان مطرح کردند. بر اساس دیدگاه آن‌ها، ذرات بسیار ریز کلوئیدی (Colloidal) و مولکول‌های روان‌کننده‌ای که به سطح ذرات سیمان نچسبیده‌اند، قادرند از طریق این سازوکار، ذرات سیمانی بزرگ‌تر را تثبیت کنند. این رویکرد جدید، کاربردی پیشرو از اثر تخلیه فشاری در تبیین پایداری سامانه‌های سیمانی ارائه می‌دهد و درک عمیق‌تری از عملکرد فوق‌روان‌کننده‌های کربوکسیلاتی فراهم می‌آورد [۳۴].

شوی و همکارانش بیان کردند که در طول فرایند تخلیه فشاری، فوق‌روان‌کننده‌های کربوکسیلاتی که به ذرات سیمان متصل نشده‌اند، به همراه ذرات ریز مرتبط با روان‌کننده مانند محصولات اولیه آب‌پوشی نظیر اتریینگیت (Ettringite)، می‌توانند نیروی دافعه قابل توجهی میان ذرات مجاور ایجاد کنند. این نیروهای دافعه نقش کلیدی در حفظ پایداری ساختار سامانه سیمانی تا حدود مشخصی ایفا می‌کنند [۳۵].

در این فرایند پویا، مقدار زیادی از فوق‌روان‌کننده‌های کربوکسیلاتی جذب‌نشده و ذرات ریز آزاد سیمان که با مولکول‌های روان‌کننده جذب شده‌اند، بین ذرات بزرگ‌تر سیمان مجاور قرار می‌گیرند. با نزدیک شدن این ذرات به یکدیگر، فضاهای بین‌ذره‌ای فشرده می‌شوند و به دلیل توقف جذب، در نهایت تنها آب در این فضاهای خالی باقی می‌ماند. نکته حائز اهمیت این است که فرایند تخلیه فشاری و خالی شدن به‌طور خودکار رخ نمی‌دهد، بلکه تحت کنترل قرار دارد. در نتیجه، در طول این فرایند، نیروهای دافعه‌ای بین ذرات فعال می‌شوند [۳۵].

۵ ترکندگی و روان‌کنندگی

زنجیره‌های جانبی پلی‌کربوکسیلات‌تر به دلیل داشتن گروه‌های آب‌دوست (Hydrophilic Groups) متعدد شناخته شده‌اند. زمانی که این زنجیره‌ها با ذرات سیمان تماس پیدا می‌کنند، یک سر از گروه‌های آب‌دوست به فاز مایع نفوذ کرده و از طریق پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آب تعامل می‌کند. در عین حال، سر دیگر که شامل گروه‌های آب‌گریز (Hydrophobic Groups) پلی‌کربوکسیلات‌ترها است، بر سطح ذرات سیمان جذب می‌شود. این ساختار خاص، نقش کلیدی در تغییر ساختار لخته‌شده خمیر سیمان ایفا کرده و به آزادسازی مولکول‌های آب محبوس‌شده کمک می‌کند، که در نهایت موجب بهبود

در خمیر سیمان تازه می‌شود [۴۶، ۴۷]. مطالعه پورشه و همکاران نشان داد که چگالی گروه‌های کربوکسیلیک در روان‌کننده نقش مهمی در کاهش سرعت آب‌پوشی خمیر سیمان دارد [۴۸]. زینگ و همکاران نیز اشاره کردند که توزیع گروه‌های کربوکسیلیک اسید در زنجیره اصلی تأثیر زیادی بر الگوی جذب روان‌کننده‌ها دارد [۴۹]. پژوهش‌های انجام‌شده توسط زینگ و همکاران و پورشه و همکاران نشان می‌دهند که اثر تأخیری روان‌کننده به چگالی بار الکتریکی زنجیره اصلی و تعداد گروه‌های کربوکسیلات (COO^-) جذب‌شده وابسته است [۴۹، ۵۰].

کلودیا چامین و یوهان پلانک همچنین اشاره کردند که هر چه میزان بار آنیونی روان‌کننده بیشتر باشد، اثربخشی و کارایی روان‌کننده نیز افزایش می‌یابد [۵۱]. پلانک، همچنین بورگت و همکاران معتقدند که روان‌کننده‌های حاوی گروه‌های کربوکسیلیک اسید قادرند با یون‌های کلسیم واکنش داده و کمپلکس‌هایی تشکیل دهند که از فرایند هسته‌زایی و رسوب محصولات آب‌پوشی جلوگیری کرده و آن را به تأخیر می‌اندازند [۵۲، ۵۳].

۶-۱-۱ مونومر انیدریدمالئیک

انیدریدمالئیک (Maleic Anhydride) (MA) یکی از مونومرهای پرکاربرد در سنتز پلی‌کربوکسیلات‌اترها است، زیرا حلالیت بالایی در آب دارد و حاوی گروه‌های دی‌کربوکسیلیک است. اصلاح پلی‌کربوکسیلات‌اتر با اسیدمالئیک به افزایش آب‌دوستی منجر می‌شود، زیرا زنجیره‌های جانبی کوتاه‌تر شده و چگالی گروه‌های کربوکسیلیک افزایش می‌یابد. این تغییرات باعث کندتر شدن فرایند آب‌پوشی می‌شود. تحقیقات نشان داده‌اند که چگالی بالای گروه‌های کربوکسیلیک در روان‌کننده‌های اصلاح‌شده با انیدریدمالئیک موجب بهبود سیالیت خمیر سیمان می‌شود [۴].

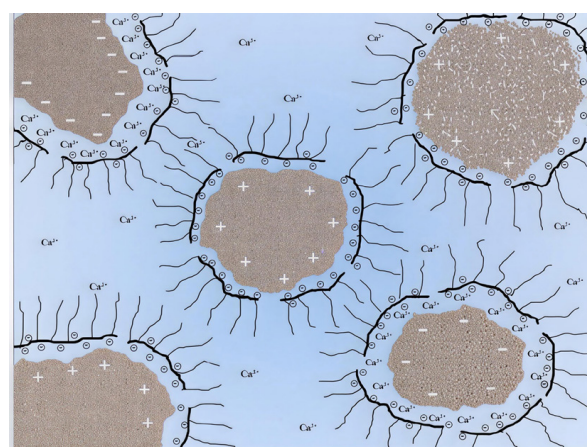
۶-۲ گروه‌های استر

تان و همکاران با استفاده از اسیداکریلیک و هیدروکسی اتیل آکریلات (Hydroxyethyl Acrylate) (HEA) به‌عنوان مواد اولیه، یک پلی‌کربوکسیلات‌اتر با گروه‌های استر در زنجیره جانبی سنتز کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که حضور گروه‌های استری (Ester Groups) منجر به کاهش پراکندگی مولکول‌های فوق‌روان‌کننده می‌شود، اگرچه این گروه‌ها باعث افزایش حفظ پراکندگی آن‌ها می‌شوند. در طول فرایند آب‌پوشی سیمان، این گروه‌های استری تجزیه شده و گروه‌های کربوکسیل آزاد می‌شوند،

بیشتر از پلی‌کربوکسیلات‌اتر است [۴۱]. تحقیقات جامع‌هی و همکاران در مورد تأثیر سولفات بر عملکرد روان‌کننده پلی‌کربوکسیلات‌اتری نشان‌دهنده روند قابل‌توجهی بود. آن‌ها دریافتند که افزایش محتوای سولفات با کاهش هر دو ویژگی پراکندگی و جذب فوق‌روان‌کننده همراه است [۴۳، ۴۲]. این یافته‌ها توسط هان و همکاران تأیید شد که به نتایج مشابهی رسیدند [۴۴]. علاوه بر این، نوع سولفات تأثیر بیشتری بر عملکرد روان‌کننده دارد. به‌طور کلی مشخص شده است که گروه‌های آنیونی مختلف در زنجیره مولکولی پلی‌کربوکسیلات‌اتر تمایل به جذب بارهای مثبت روی ذرات سیمان دارند و در نتیجه، اثر قلاب انداختن (Anchoring Effect) را ایجاد می‌کنند. قدرت این اثر قلاب به‌طور مستقیم با قطبیت و چگالی گروه‌های آنیونی مرتبط است. بنابراین، قطبیت و چگالی بالاتر موجب افزایش اثر قلاب انداختن روان‌کننده بر روی سطح ذرات سیمان، تقویت جذب آن و در نهایت بهبود پراکندگی سیمان می‌شود. با توجه به این پیچیدگی‌ها، واضح است که برای بهبود عملکرد، نیاز به تغییر راهبردی در ساختار مولکولی فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌اتر وجود دارد [۴۵].

۶-۱ گروه کربوکسیل

چگالی گروه‌های کربوکسیلیک و عاملی در مولکول‌های پلی‌کربوکسیلات‌اتر تأثیر زیادی بر رفتار جذب و عملکرد پخش‌کنندگی روان‌کننده دارند. با افزایش چگالی گروه‌های کربوکسیلیک یا جایگزینی گروه‌های سولفونیک با کربوکسیلیک در ساختار اصلی روان‌کننده، پلی‌کربوکسیلات‌اترهای سنتز شده طبق شکل ۶ تمایل بیشتری به جذب بر روی سطح دانه‌های سیمان پیدا می‌کنند، که این امر موجب بهبود عملکرد پراکندگی



شکل ۶ پلی‌کربوکسیلات‌اتر با چگالی مختلف گروه‌های کربوکسیلیک جذب شده روی ذرات سیمان [۳۳].

سیمان جلوگیری می‌کند. علاوه بر این، جذب گروه‌های فسفات بر سطح ذرات سیمان باعث می‌شود تا روان‌کننده حاوی فسفات قادر به تأخیرانداختن فرایند تبلور (Crystallization) شده و در نتیجه آب‌پوشی سیمان را کند کرده و زمان گیرش آن را افزایش دهد [۵۹]. استیچر و همکاران فوق‌روان‌کننده کربوکسیلاتی مبتنی بر فسفات ساخته و آزمایش اسلامپ را انجام دادند. نتایج نشان داد که این روان‌کننده کربوکسیلاتی اصلاح‌شده با فسفات به‌طور مؤثری آب‌پوشی سیمان را به تأخیر می‌اندازد و در عین حال خواص پراکندگی بسیار خوبی از خود نشان می‌دهد [۶۰].

۶-۵ گروه‌های سولفونیک

گروه سولفونیک (Sulfonic Groups) در بهبود عملکرد فوق‌روان‌کننده‌های کربوکسیلاتی در مواد سیمانی، به‌ویژه در زمینه توانایی پراکندگی و کاهش آب، بسیار مؤثر است. گوان و همکاران به‌طور نوآورانه روان‌کننده کربوکسیلاتی جدید مبتنی بر سولفونیک را از طریق کopolymer شدن اسیداکریلیک و پلی‌آلیل سولفونات (Polyallyl Sulfonate) طراحی کردند. بررسی‌های آن‌ها نشان داد که اصلاح سولفونات در زنجیره‌های جانبی روان‌کننده، موجب کاهش فشرده‌سازی ساختار فضایی مولکولی و افزایش گروه‌های یونی آب‌دوست نسبت به روان‌کننده‌های کربوکسیلاتی معمولی می‌شود. این تغییرات به افزایش پیوندهای هیدروژنی منجر می‌شود و در نتیجه، به تشکیل فیلم پایدار بر سطح سیمان کمک کرده و عملکرد بهتری در حفظ پراکندگی و تحمل سولفات در دوغاب سیمان ایجاد می‌کند [۶۱].

۷ مقادیر مختلف pH پلی‌کربوکسیلات‌اتر

تأثیر محلول‌های اسیدی و خنثی‌شده فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌اتر بر تشکیل زودهنگام اترینگیت در خمیر سیمان به‌عنوان دلیلی برای وابستگی اثربخشی پراکندگی به pH شناسایی شده است. مطالعه کلودیا چامین و یوهان پلانک نشان داد که فوق‌روان‌کننده‌های اسیدی به‌عنوان عوامل مؤثرتری در اصلاح تبلور نسبت به نمونه‌های خنثی عمل می‌کنند و این منجر به کاهش مقدار اترینگیت نانومتری اولیه می‌شود؛ بنابراین، سطح مثبت کمتری در دوغاب سیمان باقی می‌ماند که باید توسط پلیمر پوشش داده شود و در نتیجه، نیاز به مقدار کمتری از روان‌کننده خواهد بود. با این حال، تأثیر pH تنها در صورتی می‌تواند بر عملکرد پراکندگی در آزمایش کوچک اسلامپ تأثیر بگذارد که تأثیر روان‌کننده بر مورفولوژی اترینگیت به‌اندازه کافی قوی باشد. این مطالعه نشان می‌دهد که سامانه‌های سیمانی می‌توانند نسبت به افزودنی‌ها بسیار حساس باشند و تغییرات در

که در نتیجه ظرفیت جذب فوق‌روان‌کننده کربوکسیلاتی افزایش می‌یابد [۴۵]. در مطالعه دیگر، سان و همکاران با جایگزینی بخشی از اسید اکریلیک با هیدروکسی اتیل آکریلات از طریق پلیمری‌شدن رادیکال آزاد در محیط آبی، فوق‌روان‌کننده جدید کربوکسیلاتی با گروه‌های استری سنتز کردند. بررسی تأثیر آزادسازی تدریجی این فوق‌روان‌کننده بر ذرات سیمان نشان داد که گروه‌های استری به‌طور قابل‌توجهی میزان جذب اولیه آن را بر روی سطح ذرات سیمان کاهش می‌دهند [۵۵].

۶-۳ گروه‌های سیلوکسان

گروه سیلوکسان (Siloxane Group) می‌تواند از طریق پیوند کووالانسی Si-O-Si به سطح کلسیم سیلیکات (Calcium Silicate) هیدرات متصل شود و فرایند جذب غیرقابل برگشتی ایجاد کند. به همین دلیل، فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌اتری که با گروه‌های سیلوکسان اصلاح شده‌اند، افزایش جذب بر روی سیمان را نشان می‌دهند و در نتیجه سیالیت اولیه دوغاب سیمان را بهبود می‌بخشند [۴۱، ۵۶]. از این رو، افزودن گروه‌های سیلانول به پلی‌کربوکسیلات‌اترها موجب افزایش میزان جذب آن‌ها بر سطح ذرات سیمان و بهبود روانی اولیه خمیر سیمان می‌شود، اما در مقابل، توانایی این مواد در حفظ روانی خمیر در گذر زمان کاهش می‌یابد [۵۶].

پژوهش‌های هی و همکاران نشان داد که فوق‌روان‌کننده پلی‌کربوکسیلات‌اتر اصلاح‌شده با گروه‌های سیلوکسان، توانایی جذب بیشتری بر روی سیمان از خود نشان می‌دهد [۵۷]. هوانگ و همکاران از عامل جفت‌کننده وینیل سیلان (Vinyl Si-lane) به جای اسیداکریلیک به میزان مولی برابر استفاده کردند و گروه‌های Si-OH را به ساختار مولکولی روان‌کننده اضافه کردند تا روان‌کننده حاوی سیلوکسان تولید کنند. این تغییرات باعث بهبود روانی و افزایش مقاومت فشاری خمیر سیمان شد [۵۸].

۶-۴ گروه‌های فسفات

چی و همکاران از کopolymer شدن رادیکال آزاد برای سنتز فوق‌روان‌کننده پلی‌کربوکسیلات‌اتر مبتنی بر فسفات استفاده کردند که در آن فسفات ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات به‌عنوان زنجیره‌های جانبی وارد شد. نتایج تحقیق آن‌ها نشان داد که گروه‌های فسفات (Phosphate Groups) به‌طور قابل‌توجهی توانایی کمپلکس‌سازی بین روان‌کننده‌های کربوکسیلاتی مبتنی بر فسفات و ذرات سیمان را تقویت می‌کنند که در پی آن اثر ممانعت فضایی مؤثرتری ایجاد می‌شود. این ویژگی عملکرد پخش‌کنندگی روان‌کننده را بهبود بخشیده و از تجمع ذرات

تری‌فنیل‌متان در انتهای زنجیره یا زنجیره‌های جانبی کوتاه بدون گروه‌های اتوکسیله انجام شده است اما تاکنون موفقیت محدودی داشته‌اند [۷۲، ۷۳]. علاوه بر این، آزمایش‌های ابتدایی با پلیمرهای شانه‌ای که دارای زنجیره‌های جانبی پلی‌آمین بودند، با شکست روبه‌رو شدند، زیرا جفت‌الکترون تنها موجود در اتم نیتروژن گروه آمین قادر است به‌طور مشابه با گروه‌های اکسیژن در زنجیره‌های جانبی PEG پیوند هیدروژنی با صفحات آلومینوسیلیکاتی تشکیل دهد [۷۴].

نتیجه‌گیری

فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌اتری (PCE) به‌عنوان یکی از پیشرفته‌ترین افزودنی‌ها در بتن، نقش حیاتی در بهبود ویژگی‌های رئولوژیکی، کاهش نیاز به آب و افزایش مقاومت مکانیکی بتن ایفا می‌کنند. این مواد با استفاده از سازوکارهای مختلفی همچون دافعه الکترواستاتیکی، ممانعت فضایی، تخلیه فشاری و ترکندگی، موجب پراکندگی ذرات سیمان و افزایش کارایی بتن تازه می‌شوند. تحقیقات نشان داده‌اند که عملکرد پلی‌کربوکسیلات‌اترها به‌طور قابل‌توجهی تحت‌تأثیر ساختار مولکولی، وزن مولکولی، طول و چگالی زنجیره‌های جانبی، نوع گروه‌های عاملی و شرایط سنتز قرار دارد.

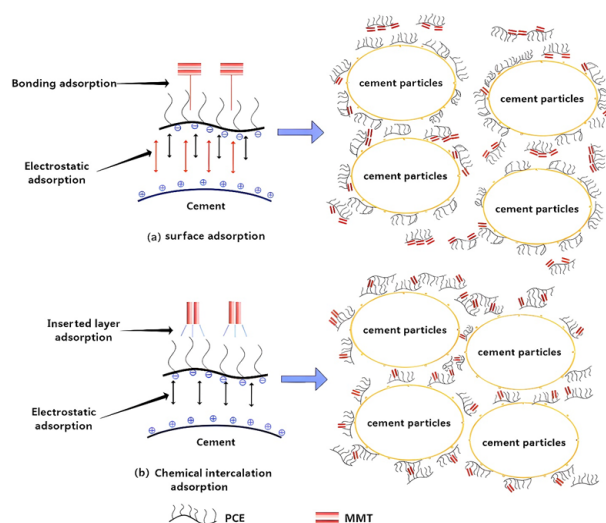
تغییرات در ساختار زنجیره‌های جانبی (برای مثال، استفاده از پلی‌اتیلن گلیکول با طول‌های مختلف) و اصلاح گروه‌های عاملی (مانند کربوکسیلات، سولفونات، فسفات و سیلوکسان) می‌تواند پایداری پراکندگی، کاهش نیاز به آب و تأخیر در آب‌پوشی را بهبود بخشد. علاوه بر این، طراحی ساختارهای شاخه‌ای و ستاره‌ای در پلی‌کربوکسیلات‌اترها موجب افزایش مقاومت در برابر غلظت‌های بالای سولفات و خاک رس می‌شود.

یکی از چالش‌های اصلی، حساسیت PCE ها به ناخالصی‌های خاک رس (خصوصاً مونتموریلونیت) است که می‌تواند عملکرد این مواد را تحت‌تأثیر قرار دهد. برای حل این مشکل، راهکارهایی نظیر استفاده از زنجیره‌های جانبی حجیم‌تر، افزودن گروه‌های فسفات و سیلوکسان یا ترکیب با پلی‌آمین‌ها پیشنهاد شده است. در آینده، توسعه نسل جدید PCE های مقاوم به خاک رس و بهینه‌سازی ساختار آن‌ها برای سازگاری بهتر با انواع سیمان‌ها، از جمله زمینه‌های تحقیقاتی امیدوارکننده خواهد بود. همچنین، مطالعات بیشتر در زمینه تأثیر pH و رفتار هیدرودینامیکی PCE ها می‌تواند به طراحی افزودنی‌های کارآمدتر منجر شود. در نهایت، این فناوری با کاهش مصرف آب و انرژی، گامی مهم در راستای دستیابی به بتن پایدار و دوستدار محیط‌زیست خواهد بود.

آب‌پوشی اولیه سیمان، به‌ویژه در تشکیل زودهنگام اترینگیت، می‌تواند تنها با تغییر ساده‌ای در pH فوق‌روان‌کننده اتفاق بیفتد. این پژوهش بر اهمیت درک تعامل دقیق میان افزودنی‌ها و سیمان تأکید دارد تا از بروز اثرات منفی جلوگیری شود. همچنین، از نظر عملکردی، استفاده از محلول اسیدی پلیمر بدون ختنی‌سازی بیشتر در زمان استفاده از روان‌کننده‌های قوی آنیونی مزیت دارد [۵۱].

۸ معرفی نسل جدید فوق‌روان‌کننده های پلی‌کربوکسیلات‌اتری مقاوم به خاک رس

استفاده‌کنندگان از افزودنی‌های روان‌کننده‌های کربوکسیلاتی به خوبی آگاه هستند که آلاینده‌های خاک رس یا سیلت، که به‌طور معمول در شن و ماسه‌های مورد استفاده در ساخت بتن یافت می‌شوند، می‌توانند به‌طور قابل‌توجهی کارایی روان‌کننده‌ها را کاهش دهند (شکل ۷)، به‌طوری‌که در برخی موارد، خاصیت سیال‌کنندگی آن‌ها به‌طور کامل از بین می‌رود. تحقیقات نشان داده‌اند که از میان تمامی خاک‌ها و کانی‌های رسی، مونتموریلونیت بیشترین آسیب را به روان‌کننده‌های کربوکسیلاتی وارد می‌کند [۶۲، ۶۳]. محققان تلاش‌های فراوانی را برای کاهش مشکل ناشی از خاک رس انجام داده‌اند [۶۸-۶۴]. برخی از راهکارها شامل استفاده از عوامل قربانی‌شونده مانند نمک‌های پتاسیم یا مخلوط کردن پلی‌(اتیلن گلیکول) با محلول روان‌کننده بوده است [۶۹، ۷۰]. همچنین، روان‌کننده‌هایی با زنجیره‌های جانبی حجیم‌تر می‌توانند عملکرد بهتری داشته باشند [۷۱]، بررسی‌هایی در مورد روان‌کننده‌هایی با گروه‌های



شکل ۷ طرح‌واره‌ی برهم‌کنش بین پلی‌کربوکسیلات‌اتر، MMT و ذرات سیمان [۳۴].

مراجع

1. Tian, H., Kong, X., Miao, X., Jiang, L., Pang, X., A New Insight into the Working Mechanism of PCE Emphasizing the Interaction Between PCE and Ca^{2+} in Fresh Cement Paste. *Construction and Building Materials*, 275, 122133 (2021).
2. Miao, C. W., High Performance Admixture for Concrete. *Chemical Industry Press*, 4(5), 1–14, 2009.
3. Qian, Y., Lesage, K., El Cheikh, K., De Schutter, G., Effect of Polycarboxylate Ether Superplasticizer (PCE) on Dynamic Yield Stress, Thixotropy and Flocculation State of Fresh Cement Pastes in Consideration of the Critical Micelle Concentration (CMC). *Cement and Concrete Research*, 107, 75–84, 2018.
4. Chen, X., Liu, Z., Fu, X., Xie, X., Wang, T., Rong, Z., Lu, Z., Enhanced Adsorption and Properties of TPEG-Type Superplasticizers Modified by Maleic Anhydride: A Perspective From Molecular Architecture and Conformation. *Materials and Structures*, 57(1), 4, 2024.
5. Gelardi, G., Flatt, R. J., Working Mechanisms of Water Reducers and Superplasticizers. In Science and Technology of Concrete Admixtures, pp. 257–278. *Woodhead Publishing*, 2016.
6. Yang, Y., Tan, Y., Li, Z., Zhou, G., Yu, X., Xu, D., Xie, Z., Interaction Mechanisms Between Polycarboxylate Superplasticizers and Cement, and the Influence of Functional Groups on Superplasticizer Performance: A Review. *Polymer Bulletin*, 81(12), 10415–10438, 2024.
7. Zheng, T., Zheng, D., Qiu, X., Yang, D., Fan, L., Zheng, J., A Novel Branched Claw-Shape Lignin-Based Polycarboxylate Superplasticizer: Preparation, Performance and Mechanism. *Cement and Concrete Research*, 119, 89–101, 2019.
8. Sakai, E., Kawakami, A., Daimon, M., Dispersion Mechanisms of Comb-Type Superplasticizers Containing Grafted Poly(ethylene Oxide) Chains. In Macromolecular Symposia, 175(1), 367–376. *WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim*, 2001.
9. Chuang, P. H., Tseng, Y. H., Fang, Y., Gui, M., Ma, X., Luo, J., Effect of Side Chain Length on Polycarboxylate Superplasticizer in Aqueous Solution: A Computational Study. *Polymers*, 11(2), 346, 2019.
10. Al-Neshawy, F., Ojala, T., Punkki, J., Stability of Air Content in Fresh Concretes With PCE-Based Superplasticizers. *Nordic Concrete Research*, 60, 145–158, 2019.
11. Yamada, K., Takahashi, T., Hanehara, S., Matsuhisa, M., Effects of the Chemical Structure on the Properties of Polycarboxylate-Type Superplasticizer. *Cement and Concrete Research*, 30(2), 197–207, 2000.
12. Plank, J., Schroeßl, C., Gruber, M., Lesti, M., Sieber, R., Effectiveness of Polycarboxylate Superplasticizers in Ultra-High Strength Concrete: The Importance of PCE Compatibility With Silica Fume. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 7(1), 5–12, 2009.
13. Sakai, E., Kang, J. K., Daimon, M., Action Mechanisms of Comb-Type Superplasticizers Containing Grafted Polyethylene Oxide Chains. *Special Publication*, 195, 75–90, 2000.
14. Kinoshita, M., Nawa, T., Effect of Chemical Structure on Fluidizing Mechanism of Concrete Superplasticizer Containing Polyethylene Oxide Graft Chains. 6th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. *Special Publication*, 195, 163–180, 2000.
15. Xiang, S., Gao, Y., Shi, C., Progresses in Synthesis of Polycarboxylate Superplasticizer. *Advances in Civil Engineering*, 2020(1), 8810443, 2020.
16. Winnefeld, F., Becker, S., Pakusch, J., Götz, T., Effects of the Molecular Architecture of Comb-Shaped Superplasticizers on Their Performance in Cementitious Systems. *Cement and Concrete Composites*, 29(4), 251–262, 2007.
17. Li, C. Z., Feng, N. Q., Chen, R. J., Effects of Polyethylene Oxide Chains on the Performance of Polycarboxylate-Type Water-Reducers. *Cement and Concrete Research*, 35(5), 867–873, 2005.
18. Vickers, T. M. Jr., Farrington, S. A., Bury, J. R., Brower, L. E., Influence of Dispersant Structure and Mixing Speed on Concrete Slump Retention. *Cement and Concrete Research*, 35(10), 1882–1890, 2005.
19. Plank, J., Pöllmann, K., Zouaoui, N., Andres, P. R., Schaefer, C., Synthesis and Performance of Methacrylic Ester Based Polycarboxylate Superplasticizers Possessing Hydroxy Terminated Poly(ethylene Glycol) Side Chains. *Cement and Concrete Research*, 38(10), 1210–1216, 2008.
20. Huang, Z., Yang, Y., Ran, Q., Liu, J., Preparing Hyperbranched Polycarboxylate Superplasticizers Possessing Excellent Viscosity-Reducing Performance Through In Situ Redox Initialized Polymerization Method. *Cement and Concrete Composites*, 93, 323–330, 2018.
21. Miao, C., Qiao, M., Ran, Q., Liu, J., Zhou, D., Yang, Y., Mao, Y. U.S., Patent No. 9,175,122. Washington, DC: U.S.

- Patent and Trademark Office, **2015**.
22. Liu, X.; Guan, J., Lai, G., Zheng, Y., Wang, Z., Cui, S., Li, H., Novel Designs of Polycarboxylate Superplasticizers for Improving Resistance in Clay-Contaminated Concrete. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 55, 80–90, **2017**.
 23. Shao, Y., Lai, G.; Fang, Y., Guo, Y., Process Design and Optimization of VPEG-PCEs. In IOP Conference Series: *Earth and Environmental Science*, 358(3), 032014. *IOP Publishing*, **2019**.
 24. de Carvalho, J. M. F., Schmidt, W., Kuchne, H. C., Peixoto, R. A. F., Influence of High-Charge and Low-Charge PCE-Based Superplasticizers on Portland Cement Pastes Containing Particle-Size Designed Recycled Mineral Admixtures. *Journal of Building Engineering*, 32, 101515, **2020**.
 25. Plank, J., Sachsenhauser, B., De Reese, J., Experimental Determination of the Thermodynamic Parameters Affecting the Adsorption Behaviour and Dispersion Effectiveness of PCE Superplasticizers. *Cement and Concrete Research*, 40(5), 699–709, **2010**.
 26. Björnström, J., Chandra, S., Effect of Superplasticizers on the Rheological Properties of Cements. *Materials and Structures*, 36(10), 685–692, **2003**.
 27. Ma, B., Peng, Y., Cao, X., Tan, H., Guo, Y., Gu, N., Deng, X., Influence of Small Molecular Carboxylic Acid Polymer on Adsorption Mechanism of Polycarboxylate Superplasticizer. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 37(7), 2130–2135, **2018**.
 28. Shuaitao, W., Kai, K., Study on Molecular Structure and Action Mechanism of Different Polycarboxylate Superplasticizer. *New Building Materials / Xinxing Jianzhu Cailiao*, 47(2), **2020**.
 29. Fang, Y., Chen, Z., Yan, D., Ke, Y., Ma, X., Lai, J., Wang, Z., Study on the Effect of Main Chain Molecular Structure on Adsorption, Dispersion, and Hydration of Polycarboxylate Superplasticizers. *Materials*, 16(13), 4823, **2023**.
 30. Erzengin, S. G., Bodur, A., Özkorucuklu, S. P., Yıldırım, G., Coban, Ö., Applications of Sulfonate–Carboxylate Copolymers in Cement. *Advances in Cement Research*, 28(10), 630–642 (**2016**).
 31. Liu, J., Yang, Y., Zhang, Q., Shu, X., Ran, Q., Liu, J., Effect of Molecular Weight of Slow-Release Polycarboxylate Superplasticizer on the Properties of Cementitious System. *Advances in Cement Research*, 30(7), 285–292 (**2018**).
 32. Andersen, P. J., Roy, D. M., Gaidis, J. M., The Effect of Superplasticizer Molecular Weight on Its Adsorption on, and Dispersion of, Cement. *Cement and Concrete Research*, 18(6), 980–986, **1988**.
 33. Kong, F. R., Pan, L. S., Wang, C. M., Zhang, D. L., Xu, N., Effects of Polycarboxylate Superplasticizers With Different Molecular Structure on the Hydration Behavior of Cement Paste. *Construction and Building Materials*, 105, 545–553, **2016**.
 34. Lewis, J. A., Matsuyama, H., Kirby, G., Morissette, S., Young, J. F., Polyelectrolyte Effects on the Rheological Properties of Concentrated Cement Suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(8), 1905–1913, **2000**.
 35. Shui, L. L., Yang, H. J., Sun, Z. P., He, Y., Zeng, W. B., Research Progress on Working Mechanism of Polycarboxylate Superplasticizer. *Journal of Building Materials*, 23, 64–69, **2020**.
 36. Jing, C., Changhui, Y., Yuxin, G., Futao, Y., Futao, W., Ming, L., Chao, Z., Synthesis of Slightly Cross-Linked Viscosity-Reducing Polycarboxylate Superplasticizer and Its Influence on Cement Paste With Low Water-Binder Ratio. *Materials Reports*, 36(09), 219–226, **2022**.
 37. Ma, B. G., Tan, H. B., Dong, R. Z., Li, L., Zhang, M., Retarding Mechanism of Polycarboxylic Acid Type Water Reducing Agent. *Journal of Changjiang River Scientific Research Institute*, 25(6), 93, **2008**.
 38. Qian, S., Yao, Y., Wang, Z., Cui, S., Liu, X., Jiang, H., Guan, J., Synthesis, Characterization and Working Mechanism of a Novel Polycarboxylate Superplasticizer for Concrete Possessing Reduced Viscosity. *Construction and Building Materials*, 169, 452–461, **2018**.
 39. Shui, L., Yang, H., Sun, Z., He, Y., Zeng, W., Study on Influence Factors and Dispersion Rate of Different Types of Superplasticizer. *Journal of Building Materials*, 22(6), 853–859, **2019**.
 40. Yao, F., Yuan, J., Shun, Y., Pan, L., Xu, N., Pang, S., Synthesis, Characterization and Properties of Two-Arm Hyperbranched Polycarboxylate Acid Water-Reducing Agent. *Polymer Materials Science and Engineering*, 38(2), 46–55, **2022**.
 41. Fan, W., Stoffelbach, F., Rieger, J., Regnaud, L., Vichot, A., Bresson, B., Lequeux, N., A New Class of Organosilane-Modified Polycarboxylate Superplasticizers With Low Sulfate Sensitivity. *Cement and Concrete Research*, 42(1), 166–172, **2012**.
 42. He, Y., Zhang, X., Liu, S., Hooton, R. D., Ji, T., Kong, Y., Impacts of Sulphates on Rheological Property and Hydration Performance of Cement Paste in the Function of Polycarboxylate Superplasticizer. *Construction and Building Materials*, 256, 119428, **2020**.
 43. He, Y., Zhang, X., Ji, T., Shui, L., Effect of Carboxylic Density on Sulfate Sensitivity of Polycarboxylate Superplasticizers. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 23(12), 5163–5172 (**2019**).
 44. Han, S., Plank, J., Mechanistic Study on the Effect of

Sulfate Ions on Polycarboxylate Superplasticisers in Cement. *Advances in Cement Research*, 25(4), 200–207 (2013).

45. Wu, H., Guo, H., Lei, J., Zhang, R., Liu, Y., Research on Synthesis and Action Mechanism of Polycarboxylate Superplasticizer. *Frontiers of Chemistry in China*, 2(3), 322–325, 2007.

46. He, Y., Zhang, X., Shui, L., Wang, Y., Gu, M., Wang, X., Peng, L., Effects of PCEs With Various Carboxylic Densities and Functional Groups on the Fluidity and Hydration Performances of Cement Paste. *Construction and Building Materials*, 202, 656–668, 2019.

47. Shu, X., Ran, Q., Liu, J., Zhao, H., Zhang, Q., Wang, X., Liu, J., Tailoring the Solution Conformation of Polycarboxylate Superplasticizer Toward the Improvement of Dispersing Performance in Cement Paste. *Construction and Building Materials*, 116, 289–298, 2016.

48. Pourchet, S., Liautaud, S., Rinaldi, D., Pochard, I., Effect of the Repartition of the PEG Side Chains on the Adsorption and Dispersion Behaviors of PCP in Presence of Sulfate. *Cement and Concrete Research*, 42(2), 431–439, 2012.

49. Zingg, A., Winnefeld, F., Holzer, L., Pakusch, J., Becker, S., Figi, R., Gauckler, L., Interaction of Polycarboxylate-Based Superplasticizers With Cements Containing Different C3A Amounts. *Cement and Concrete Composites*, 31(3), 153–162, 2009.

50. Pourchet, S., Comparet, C., Nicoleau, L., Nonat, A., Influence of PC Superplasticizers on Tricalcium Silicate Hydration. In *12th International Congress on the Chemistry of Cement – ICCC*, p. 000, 2007.

51. Chomyn, C., Plank, J., Impact of Different pH-Values of Polycarboxylate (PCE) Superplasticizer Solutions on Their Dispersing Effectiveness. *Construction and Building Materials*, 246, 118440, 2020.

52. Plank, J., Sachsenhauser, B., Experimental Determination of the Effective Anionic Charge Density of Polycarboxylate Superplasticizers in Cement Pore Solution. *Cement and Concrete Research*, 39(1), 1–5, 2009.

53. Borget, P., Galmiche, L., Le Meins, J. F., Lafuma, F., Microstructural Characterisation and Behaviour in Different Salt Solutions of Sodium Polymethacrylate-g-PEO Comb Copolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 260(1-3), 173–182, 2005.

54. Tan, H., Guo, Y., Ma, B., Li, X., Gu, B., Adsorbing Behavior of Polycarboxylate Superplasticizer in the Presence of the Ester Group in Side Chain. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 38(5), 743–749, 2017.

55. Sun, Z., Li, Z., Pang, M., Wu, L., Ge, H., Slow-Release

Effect of Polycarboxylate Superplasticizers With Various Functional Groups. *Journal of Building Materials*, 25(3), 263–269, 2022.

56. Witt, J., Plank, J., A Novel Type of PCE Possessing Silyl Functionalities. *ACI Special Publication*, 288, 1–14, 2012.

57. He, Y., Zhang, X., Hooton, R. D., Effects of Organosilane-Modified Polycarboxylate Superplasticizer on the Fluidity and Hydration Properties of Cement Paste. *Construction and Building Materials*, 132, 112–123, 2017.

58. Huang, J., Zhao, Y., Wang, X., Manuka, M., Hu, H., Ding, Z., Ma, B., Dispersing Silica Fume in Cementitious Materials by Silane Copolymerized Polycarboxylate Superplasticizer: On the Role of Dispersion Effectiveness as a Function of Silane Concentration. *Construction and Building Materials*, 326, 126832, 2022.

59. Qi, H., Ma, B., Tan, H., Su, Y., Jin, Z., Li, C., Luo, Z., Polycarboxylate Superplasticizer Modified by Phosphate Ester in Side Chain and Its Basic Properties in Gypsum Plaster. *Construction and Building Materials*, 271, 121566 (2021).

60. Stecher, J., Plank, J., Novel Concrete Superplasticizers Based on Phosphate Esters. *Cement and Concrete Research*, 119, 36–43 (2019).

61. Guan, J., Liu, X., Lai, G., Luo, Q., Qian, S., Zhan, J., Cui, S., Effect of Sulfonation Modification of Polycarboxylate Superplasticizer on Tolerance Enhancement in Sulfate. *Construction and Building Materials*, 273, 122095 (2021).

62. Sakai, E., Atarashi, D., Daimon, M., Interaction Between Superplasticizers and Clay Minerals. In *Proceedings of the 6th International Symposium on Cement & Concrete*, Vol. 2, pp. 1560–1566, 2006.

63. Jeknavorian, A. A., Jardine, L.; Ou, C. C., Koyata, H., Folliard, K., Interaction of Superplasticizers With Clay-Bearing Aggregates. *ACI Special Publication*, 217, 143–160, 2003.

64. Borralleras, P., Segura, I., Aranda, M. A., Aguado, A., Absorption Conformations in the Intercalation Process of Polycarboxylate Ether Based Superplasticizers Into Montmorillonite Clay. *Construction and Building Materials*, 236, 116657, 2020.

65. Tan, H., Gu, B., Ma, B., Li, X., Lin, C., Li, X., Mechanism of Intercalation of Polycarboxylate Superplasticizer Into Montmorillonite. *Applied Clay Science*, 129, 40–46, 2016.

66. Werani, M., Lei, L., Influence of Side Chain Length of MPEG-Based Polycarboxylate Superplasticizers on Their Resistance Towards Intercalation Into Clay Structures. *Construction and Building Materials*, 281, 122621, 2021.

67. Lei, L., Zhang, Y., Li, R., Specific Molecular Design of Polycarboxylate Polymers Exhibiting Optimal Compatibility With Clay Contaminants in Concrete. *Cement and Concrete Research*, 147, 106504, **2021**.
68. Chen, G., Lei, J., Du, Y.; Du, X., Chen, X., A Polycarboxylate as a Superplasticizer for Montmorillonite Clay in Cement: Adsorption and Tolerance Studies. *Arabian Journal of Chemistry*, 11(6), 747–755, **2018**.
69. Tan, H., Gu, B.; Jian, S., Ma, B.; Guo, Y., Zhi, Z., Improvement of Polyethylene Glycol in Compatibility With Polycarboxylate Superplasticizer and Poor-Quality Aggregates Containing Montmorillonite. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 29(9), 04017131, **2017**.
70. Li, X. K., Zheng, D. F., Zheng, T., Lin, X. L., Lou, H. M., Qiu, X. Q., Enhancement Clay Tolerance of PCE by Lignin-Based Polyoxyethylene Ether in Montmorillonite-Contained Paste. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 49, 168–175, **2017**.
71. Xu, H., Sun, S., Wei, J., Yu, Q., Shao, Q., Lin, C., β -Cyclodextrin as Pendant Groups of a Polycarboxylate Superplasticizer for Enhancing Clay Tolerance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(37), 9081–9088, **2015**.
72. Lei, L.; Plank, J., A Concept for a Polycarboxylate Superplasticizer Possessing Enhanced Clay Tolerance. *Cement and Concrete Research*, 42(10), 1299–1306, **2012**.
73. Lei, L., Palacios, M., Plank, J., Jeknavorian, A. A., Interaction Between Polycarboxylate Superplasticizers and Non-Calcined Clays and Calcined Clays: A Review. *Cement and Concrete Research*, 154, 106717, **2022**.

