

بررسی مکانیسم عمل و ساختار مولکولی فوق روان گننده های بتن با پایه های شیمیایی مختلف



محمد یوسفی

مهندسی عمران دانشگاه خلیج فارس (بوشهر)

مدیر مهندسی فروش شرکت رزین سازان فارس

مدیر عامل شرکت فاتح نام آسیا (فانا)

عضو انجمن بتن ایران

m.yousefi.civil@gmail.com

چکیده: امروزه با پیشرفت سریع و همه جانبه علم و صنعت، انسان بیش از گذشته نیاز به شناخت دقیق مواد و مصالح اطراف خود و در نتیجه استفاده صحیح ، درست و بهینه از آن را احساس میکند و حتی الامکان میکوشد تا با تغییراتی در بعضی از پارامترهای مواد ، کار آبی و اثرگذاری مواد را بالا ببرد . در این بین، بتن به دلیل خواص ویژه ای از جمله کارپذیری، حمل و نقل راحت، انعطاف پذیری زیاد، ارزان و در دسترس بودن، و قابلیت دامنه تغییرات گسترده مناسب با نیاز و... به عنوان پر مصرف ترین مصالح در دنیا به حساب میآید. این امر نیاز مهندسان را به شناخت دقیق اجزای تشکیل دهنده بتن ملزم میکند. در این مقاله سعی بر این است که انواع مختلف فوق روان گننده های بتن و کاهنده های شدید آب که جزء جدایی ناپذیر، در بتن های با کیفیت به حساب میآیند را مورد مطالعه قرار دهیم و ساختار شیمیایی و مولکولی هر یک را تشریح و مکانیسم عمل هر کدام را به تفکیک مورد بررسی قرار دهیم.

معرفی: بتن را میتوان مصالحی مهندسی که متشکل از سنگدانه، سیمان، مواد پوزولانی، مواد افزودنی، آب، و علم و آگاهی از مواد و مصالح دانست. عدم شناخت کافی در هر یک از موارد فوق، کیفیت بتن را به شدت تحت تاثیر قرار میدهد و باعث زیانهای فراوان اقتصادی میگردد. در این مقاله سعی بر این است که مواد افزودنی بتن که عمدۀ ترین آنها فوق روان گننده ها هستند بررسی شوند.

فوق روان گننده ها عمدتاً به منظور سه هدف مورد استفاده قرار میگیرند:

- ۱- افزایش کار آبی و روانی بتن بدون تغییر در آب و دیگر مصالح
- ۲- کاهش آب و به دنبال آن کاهش نسبت آب به سیمان(W/C)، افزایش مقاومت فشاری و بهبود دوام بتن
- ۳- کاهش آب و سیمان با هم و در نتیجه کاهش هزینه ها، کاهش خزش، کاهش جمع شدگی و کاهش تنش های گرمایی حاصل از گرمای هیدراسيون ، کاهش گاز CO_2 ناشی از تولید سیمان و حفاظت محیط زیست به عنوان راهی به سوی توسعه پایدار

فوق روان کننده های بتن را میتوان به طور کلی بر اساس ترکیبات شیمیایی به گروه های زیر طبقه بندی کرد.

۱- ملامین سولفونات فرمالدئید (SMF)

۲- نفتالن سولفونات فرمالدئید (SNF)

۳- لیگنو سولفونات ها (LS) (روان کننده ها)

۴- استر اسید سولفونیک

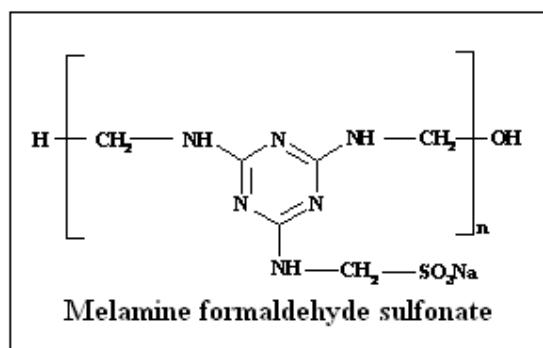
۵- اسید های پلی کربوکسیلیک و نمک های آنها

ترکیبات اصلی و فعل فوق روان کننده ها موادی هستند که دارای فعالیت سطحی زیادی میباشند فعالیت سطحی بالای این مواد در سطح مشترک دو فاز غیر قابل اختلاط باعث بر هم کنش نیروهای فیزیکی و شیمیایی در این سطح می‌شوند. این مواد با فعالیت سطحی بالا از لحظه ورود به بتن توسط ذرات سیمان جذب شده و به دلیل داشتن زنجیره های جانسی در ساختار مولکولی (که بعداً بیشتر توضیح داده خواهد شد) به آن ذرات بار منفی میدهند. ذرات سیمان به دلیل باردار شدن (بارهای همنام منفی) بر اثر دافعه الکترواستاتیکی همدیگر را دفع میکنند و از یکدیگر دور میگردند و در همه جای بتن جای میگیرند. به علاوه اینکه این خاصیت پراکندگی ذرات سیمان توسط سطح فعل فوق روان کننده ها استمرار می‌یابد و باعث حفظ این پراکندگی میشود. که البته در اینجا هر نوع روان کننده مختلف دارای سطح فعل خاصی است و همه آنها به یک نسبت معین عمل نمی‌کنند. بار منفی به وجود آمده اطراف ذرات سیمان سبب به وجود آمدن پوسته ای منظم از مولکول های آب اطراف هر ذره شده و از این طریق نیز موجب جدا نگاه داشته شدن ذرات از هم میشود. آبی که در این مکانیسم (جدا شدن مولکول های آب از سایر ذرات) آزاد میشود برای روانسازی و بالابردن کارآیی بتن فراهم میگردد. مکانیزم دیگری که طی آن فوق روان کننده ها باعث روانی بتن می‌گردد به این قرار است که نیروی بین ذرات توده ای متتشکل از خمیر سیمان، که تمایل دارند به شکل زنجیره های خوش ای در آیند به وسیله فوق روان کننده ها کاهش مییابد و باعث شکسته شدن زنجیره ها میشود. بنابراین این توده های متتشکل از خمیر سیمان راحت تر روی یکدیگر میلغزند و از هم دور نگه داشته میشوند.

در زیر به توضیح ۴ گروه اصلی از فوق روان کننده ها می‌پردازیم و ساختار مولکولی هر یک را بررسی مینماییم.

۱- فوق روان کننده ملامین سولفونات فرمالدئید

ساختار مولکولی این فوق روان کننده ها به صورت زیر است.



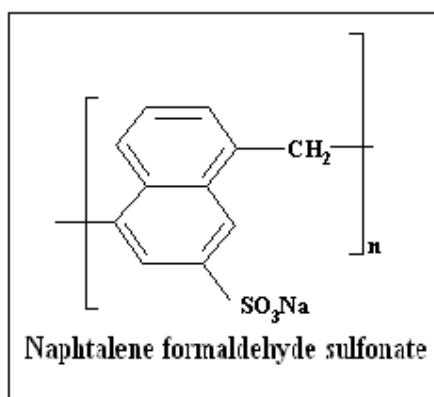
یکی از علل افزایش روانی و کارآیی بتن ساختار مولکولی گروه های قطبی موجود در فوق روان کننده های بتن است. فوق روان کننده های ملامینه با توجه به اینکه پلیمری با جرم مولکولی بالا و گروه های قطبی است و همچنین دارای زنجیره $\text{-NH-CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$ - که به صورت متناوب تکرار میگردد و بیشترین واکنش را با قسمت C_3A سیمان میدهد. این زنجیره عامل اصلی واکنش با ذرات سیمان و پراکندگی آنهاست. تاثیر اصلی و مکانیسم اساسی این فوق روان کننده ها با

افزایش بار منفی ذرات سیمان اتفاق می افتد که بر اثر دافعه الکترواستاتیکی همدیگر را دفع می کنند و باعث پراکندگی ذرات سیمان میگردند. این پراکندگی فاصله ذرات بسیار ریز سیمان را از یکدیگر بیشتر می کند و سطح بیشتری از ذرات را در معرض رطوبت و آب موجود در مخلوط قرار می دهد. بدین ترتیب از آب موجود در مخلوط استفاده بسیار بهینه تری می گردد و ذرات بهتر روی یکدیگر می لغزند و باعث افزایش روانی و کارایی بتن می گردد. از طرف دیگر این پراکندگی ذرات و افزایش فعالیت ذرات سیمان باعث واکنش بهتر با مواد پوزولانی درون بتن می گردد و نفوذ پذیری بتن را کم می کند. بر اساس آزمایشات انجام گرفته در یکی از دانشگاههای شیراز که در قالب پروژه دانشجویی تعریف شده بود، فوق روان کننده ملامین در کنار میکروسیلیس اثر خوبی را روی نفوذ ناپذیری و آب بند کردن بتن از خود نشان میدهد. احتمالاً این امر به دلیل وجود حلقه  در کنار زنجیره جانبی $\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$ - در ساختار مولکولی فوق روان کننده ملامینه است که با واکنش نشان دادن با میکروسیلیس به عنوان پوزولانی با داشتن سیلیس غیر کریستاله می تواند بلورهای ضعیف تشکیل شده (هیدروکسیدکلسیم) حاصل از عمل هیدراتاسیون در ناحیه انتقال (محل اتصال خمیر سیمان و سنگدانه) را به سیلیکات کلسیم همانند ترکیبات اصلی سیمان تبدیل نماید و بدین ترتیب در ریز ساختار خمیر اثر گذاشته و فضاهای موبینه را به حداقل برساند و باعث کاهش نفوذ پذیری بتن گردد.

این نوع فوق روان کننده هموخوانی بسیار خوبی با میکروسیلیس دارد و برای ساختن ترکیبات و فراورده های میکروسیلیس دار تقریباً بهترین نوع به حساب می آید. همچنین به دلیل خاصیت دیر فسادی که دارند اگر به صورت یک فراورده در کنار میکروسیلیس به کار روند تا مدت‌ها بدون تغییر و فساد باقی می مانند، بدون اینکه اثرات و کارایی آنها تغییر نماید. مقدار مواد جامد موجود در این فوق روان کننده ها ۲۵ تا ۲۲ درصد توصیه شده است که در بین تمامی فوق روان کننده ها پایین ترین درصد مواد جامد را دارد. فوق روان کننده ملامینه ذاتاً فوق روان کننده ای زودگیر به حساب می آید و در حالت معمولی برای مناطق سرد و یا فصول سرد سال کارایی زیادی دارد. با این حال این فوق روان کننده را می توان با مواد دیر گیر کننده همچون به نوع فوق روان کننده دیرگیر تبدیل کرد که آزمایشات مختلف نشان دهنده سازگاری این مواد با این نوع فوق روان کننده است. حداقل میزان کاهش آب این نوع فوق روان کننده نسبت به نمونه شاهد در یک روانی برابر حدود ۲۰ درصد است.

۲- فوق روان کننده نفتالین سولفونات فرمالدئید

ساختار مولکولی این نوع فوق روان کننده به شکل زیر است.



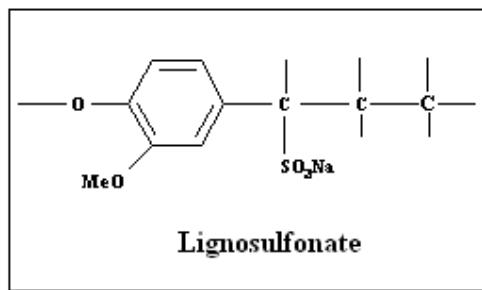
مکانیسم عمل این فوق روان کننده نیز بسیار شبیه فوق روان کننده ملامینه است و تقریباً تمامی اثرات و مکانیزمی که ملامینه روی ذرات سیمان میگذارد. این نوع فوق روان کننده نیز انجام میدهد، با این تفاوت که در اینجا عامل پراکندگی و دور نگه داشته شدن ذرات سیمان از یکدیگر زنجیره SO_3Na در ساختار مولکولی این روان کننده است.

SO_3Na با خاصیت قطبی که دارد باعث باردار کردن منفی ذرات سیمان میگردد و همان مکانیزم در ملامین را انجام میدهد البته مکانیزم دیگری نیز قابل توجه است و آن جذب سطحی قسمت آنیونی افزودنی و سطح تماس آن با آب است که هرچه

سطح تماس آنها بیشتر باشد مساحت سطح بیشتری از ذرات سیمان مرطوب و خیس میگردد که خود این عامل وابسته به جرم مولکولی (اندازه) پلیمر و طول زنجیره های جانی آن است، البته لازم بذکر است که جرم مولکولی پلیمرهای تشکیل شده در فوق روان کننده ها برای هر نوع فوق روان کننده متفاوت است ویک مقدار بهینه دارد. یعنی کمتر از یک حد معین کار آبی لازم را ندارد و بیشتر از آن هم به دلیل خیلی سنگین شدن پلیمرها باز هم خاصیت خود را تا حد زیادی از دست میدهد. مقدار مواد جامد موجود در این نوع فوق روان کننده ها باید بیشتر از ۳۵ درصد باشد تا کارآبی و اثربخشی خود را به خوبی نشان دهنده، البته میتوان مقدار مواد جامد این نوع فوق روان کننده ها را در شرایطی تا ۴۰ درصد و حتی کمی بیشتر نیز رساند که صرفه اقتصادی باید در نظر گرفته شود. فوق روان کننده نفتالینی از نظر زمان گیرش ذاتاً نرمال است و تاثیر بسیار کمی روی کند شدن زمان گیرش سیمان دارد. البته اگر در شرایط خاص تسریع یا کند شدن زمان گیرش مد نظر باشد می توان با مواد افزودنی زود گیر یا دیرگیر به این مطلوب رسید. دیر گیرها و زود گیرها نیز با فوق روان کننده نفتالینی هم خوانی خوبی نشان داده اند. حداکثر میزان کاهش آب این نوع فوق روان کننده نسبت به نمونه شاهد در یک روانی برابر حدود ۲۵ درصد است.

۳- روان کننده های لیگنو سولفونات

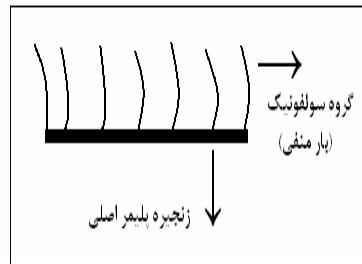
ساختر مولکولی این نوع روان کننده به شکل زیر است.



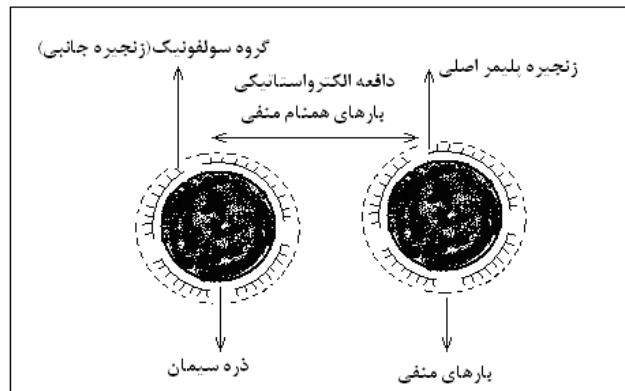
در اینجا هم مکانیسم عمل بر روی سیمان همانند دو حالت قبل است و اساسی ترین نوع مکانیسم همان باردار کردن منفی ذرات سیمان و به دنبال آن به وجود آمدن دافعه شدید بین ذرات(دافعه الکترواستاتیکی) است. البته با این تفاوت که در اینجا عامل اصلی دور نگه داشتن ذرات سیمان زنجیره SO_3Na است. در این نوع روان کننده هم جرم مولکولی و اندازه پلیمرها بسیار حائز اهمیت است.

از آنجا که لیگنو سولفوناتها از صنایع چوب و مواد قند دار تولید می شوند کمی خاصیت دیرگیری دارند و در حالت عادی نسبت به بدون افزودن هیچ ماده دیرگیر یا زودگیر به آن از بقیه نوع فوق روان کننده ها دیرگیرتر نشان داده اند. اضافه نمودن مواد دیرگیر به این نوع روان کننده ها تنظیم زمان گیرش را مشکل می سازد بدین ترتیب حساسیت این نوع فوق روان کننده ها در برابر افزودن مواد دیرگیر بیشتر از بقیه انواع فوق روان کننده ها است که اگر احتیاط و محاسبه لازم را در اضافه کردن این گونه مواد نشود ممکن است گیرش بتن تا ساعت ها به طول انجامد.

مقدار مواد جامد این نوع روان کننده ها ۳۵ تا ۴۲ درصد است. حداکثر میزان کاهش آب این نوع روان کننده ها نسبت به نمونه شاهد در یک روانی برابر حدود ۱۵ تا ۲۰ درصد است. طرح شماتیک و نحوه عملکرد فوق روان کننده ملامینه، نفتالینه و لیگنو سولفونات که شباهت زیادی به هم دارند در زیر نشان داده شده است.



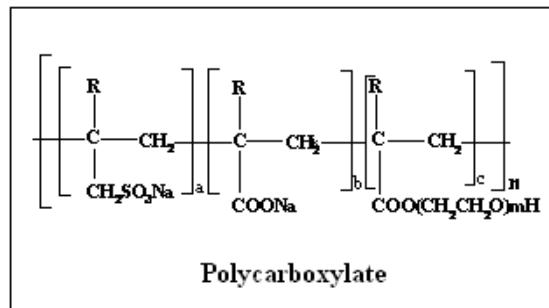
طرح پلیمری فوق روان کننده‌ها



طرح شماتیک مکانیسم عمل فوق روان کننده‌ها

۴- فوق روان کننده پلی کربوکسیلات

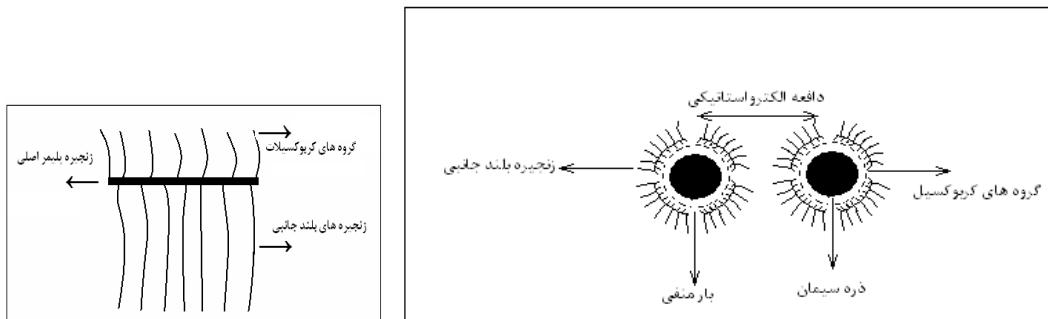
ساختار مولکولی این فوق روان کننده به شکل زیر است:



ساختار مولکولی این نوع فوق روان کننده با مواد قبلی به طور واضحی تفاوت‌های زیادی دارد. در اینجا بر روی زنجبیره پلیمر اصلی علاوه بر گروه‌های کربوکسیل، زنجبیره‌ای بلند جانبی نیز وجود دارد که بعد از پراکندگی ذرات سیمان از یکدیگر مانع بسیار خوبی برای دور نگه داشتن آنها از یکدیگر و در نتیجه سطح بیشتری از ذرات را در معرض آب موجود در محیط قرار میدهدند. در اینجا مکانیسم عمل تفاوت‌هایی با حالت‌های قبل دارد. فوق روان کننده‌های پلی کربوکسیلات همانند فوق روان کننده ملامینه و نفتالینه در هنگام مخلوط شدن در سطح ذرات سیمان جذب می‌شوند و این جذب شدن در هنگام هیدراتاسیون صورت می‌گیرد در اینجا گروه‌های کربوکسیل (COOH) عامل باردار کردن ذرات سیمان و پراکندگی آنها می‌گردند. تفاوت اصلی این نوع فوق روان کننده‌ها به دلیل وجود زنجبیره‌های جانبی بلند COO⁻ است که با کارایی بالای این ترکیبات در حضور کربوکسیلات‌اترها حاصل می‌شود. که این امر بعد از پراکندگی زیاد دانه‌های سیمان باعث دور نگه داشتن این ذرات به دلیل ایجاد ممانعت فضایی می‌شود.

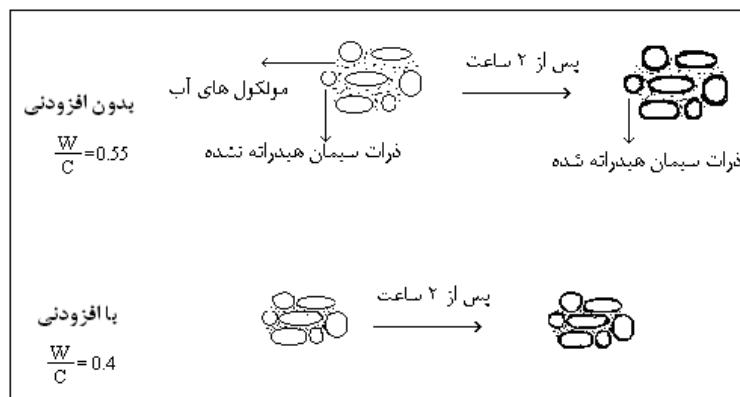
در ابتدای مرحله اختلاط بارهای همنام باعث پراکندگی زیاد ذرات سیمان می‌شوند. اما پس از آن حضور زنجبیره‌های بلند افقی لینک شده به ساختار محکم زنجبیره پلیمر اصلی باعث ایجاد ممانعت فضایی بین ذرات می‌گردد که علاوه بر این که سیمان را پایدار می‌کند سطح بسیار بیشتری از ذرات را در معرض آب قرار می‌دهد. و از این طریق باعث کاهش بسیار زیاد حجم آب مورد نیاز می‌شود به حفظ اسلامپ و کارایی بتن کمک می‌کند.

به طور کلی کاهش بسیار زیاد آب مورد نیاز و سیالیت بسیار بالای بتن‌های حاوی فوق روان کننده پلی کربوکسیلات به جذب پلی کربوکسیلات‌ها به داخل سطوحی از سیمان هیدراته شده نسبت داده می‌شود. حداقل میزان کاهش آب این نوع فوق روان کننده‌ها نسبت به نمونه شاهد در یک روانی برابر حدود ۳۰ درصد است.



طرح شماتیک و نحوه عملکرد فوق روان کننده های پلی کربوکسیلات

در پایان طرح شماتیک کلی اثر فوق روان کننده ها را بر روی ذرات سیمان نشان میدهیم.



همان طور که در شکل دیده می شود فوق روان کننده به کار برد شده ۱۵٪ کاهش آب داده است که این امر باعث کاهش آب مازاد بتن و در نتیجه کاهش فضای بین ذرات و رسیدن به بتونی چگالتر و نفوذناپذیرتر با فاصله ذرات کمتر گردیده است.

نتیجه گیری:

- برای استفاده بهینه از منابع و کم کردن هزینه ها شناخت دقیق و علمی مواد و مصالح نیاز اساسی مهندسان به حساب می آید.

- فوق روان کننده ها جزء لاینفک بتن های با کیفیت به حساب می ایند و برای استفاده بهینه تر از سیمان و کم کردن هزینه ها حتما باید آنان را در نظر گرفت.

- استفاده از فوق روان کننده ها در بتون هزینه اضافی نیست بلکه کم کردن هزینه ها و افزایش طول عمر سازه های بتونی است. هریک از فوق روان کننده ها خواص ویژه و متفاوتی دارند که باید با شناخت دقیق هر کدام محل استفاده صحیح آنها را مشخص نمود.

- فوق روان کننده های ملامینه با توجه به اثر گذاریشان کمترین درصد مواد جامد را دارند.

-با توجه به ساختار مولکولی فوق روان کننده های پلی کربوکسیلاتها و داشتن زنجیره های بلند متصل به پلیمر اصلی به عنوان کاهنده های خیلی شدید آب به حساب می آیند و برای ساخت بتن های توانمند بهتر است از این نوع فوق روان کننده ها استفاده گردد.

-مکانیزم عمل فوق روان کننده های ملامینه نفتالینه و لیگنوسلوفونات بسیار شبیه هم و اساسا بر پایه باردار کردن منفی ذرات سیمان و دافعه الکترواستاتیکی استوار است.

-فوق روان کننده های پلی کربوکسیلاتها با دارا بودن زنجیره های بلند جانبی متصل به زنجیره پلیمر اصلی از مکانیزم دیگری علاوه بر دافعه الکترواستاتیکی استفاده می کنند و آن دور نگه داشتن ذرات از یکدیگر و در معرض آب قرار دادن سطح بیشتری از ذرات است.

-فوق روان کننده های ملامینه ، نفتالینه و لیگنوسلوفوناتها سازگاری خوبی با مواد دیر گیردارند ولی حساسیت لیگنوسلوفوناتها در برابر این مواد از بقیه بیشتر است.

-برای نفوذ ناپذیر کردن بتن می توان از فوق روان کننده های پلی کربوکسیلات و همچنین ملامینه با میزان استفاده بیشتر از مقدار معمولی استفاده کرد.

مراجع:

- 1-WU Hui, GUO Huiling, LEI jiaheng, ZHANG rongguo, LIU young, Research on synthesis and action mechanism of polycarboxylate superplasticizer. *Front.Chem.China* 2007,2(3):322-325n
- 2-Nouredin Goudarzin,Ahmad Rabiee, Effect of reactant ration on gel point of sulphonated melamine-formaldehyde superplasticizer, *Iranian Polymer journal , volume 5 number 1(1996)*
- 3- S.Collepardi,L.Coppola,R.Troli and M. Collepardi Mechanism of action of different superplasticizers for high-performance concrete SP 186-29
F. Puertas*, H. Santos*, M. Palacios* and S. Martínez-Ramírez*
Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes
Advances in Cement Research, 2005, 17, No. 2, April, 77–89
- J. Plank ^{a,*}, K. Pöllmann ^b, N. Zouaoui ^a, P.R. Andres ^a, C. Schaefer ^b
Synthesis and performance of methacrylic ester based polycarboxylate superplasticizers possessing hydroxy terminated poly(ethylene glycol) side chains, *Cement and Concrete Research* 38 (2008) 1210–1216