

Two-Step Synthesis of PolyCarboxylate Ether by Bulk and Solution Methods

Alireza Redaei* , Maryam Mohammadi

Yazd, Yazd University, Faculty of Engineering, Polymer & Chemical Engineering
Department, P. O. Box: 8915818411

Abstract

Research Subject: Superplasticizers can be synthesized in different ways. The aim of this study is to present a two-step method for the synthesis of polycarboxylate ether and to investigate the temperature change in synthesis. In the first stage synthesis, the main chain and in the second stage synthesis, the side chains are created.

Research Approach: The synthesis of the primary copolymer was done by mass method and free radical mechanism. FTIR analysis was performed to identify the functional groups formed according to the predictions and to reach the desired copolymer. Then the copolymer viscosity was determined as a parameter determining the progression of the main chain length and in the second step, polycarboxylate ether was synthesized by solution using an optimized AA copolymer. First, FTIR analysis was performed to confirm the structure and HNMR test was performed to confirm the final synthesis. Then, GPC test was performed to determine the characteristics of the synthesized polycarboxylate ether, including the average molecular weight of the polymer and the molecular weight distribution curve, and MW and PDI values were reported. Finally, the slump test was performed to confirm the performance.

Main Results: With increasing the temperature of copolymer synthesis, the length of the main chain also increases and the intensity of this increase is higher at high temperatures, but on the other hand, temperatures higher than 70 °C also caused the destruction of the copolymer, which was detectable in the form of viscosity reduction and discoloration of the solution. Therefore, the initial synthesis should be performed at 70°C for 8 hours. The synthesis of polycarboxylate ether with equal molar ratios and maintaining the same conditions and only at different temperatures showed that the best synthesis temperature is 70°C for 6 hours. By increasing the molecular weight of polycarboxylate ether, by increasing the side chain, a better slump and flow in concrete was created.

key words

superplasticizers
polycarboxylate ether
bulk synthesis
solution synthesis
temperature optimization

*To whom correspondence should be addressed:
drredaei@yazd.ac.ir

سنتر دو مرحله‌ای پلی‌کربوکسیلات اتر به روش توده‌ای و محلولی

علیرضا ردایی^{۱*}، مریم محمدی^۲

۱- هیات علمی گروه مهندسی شیمی و پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یزد، صندوق پستی ۸۹۱۵۸۱۸۴۱۱

۲- کارشناس ارشد گروه مهندسی شیمی و پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یزد، صندوق پستی ۸۹۱۵۸۱۸۴۱۱

چکیده

موضوع تحقیق: فوق روان کننده‌ها را می‌توان به روش‌های مختلف سنتز نمود هدف پژوهش حاضر ارائه روش دو مرحله‌ای سنتز پلی‌کربوکسیلات اتر و بررسی تأثیر دما در سنتز می‌باشد. در سنتز مرحله اول زنجیره اصلی و در سنتز مرحله دوم زنجیره‌های فرعی ایجاد می‌گردند.

روش تحقیق: سنتز کوپلیمر اولیه به روش توده‌ای و با مکانیزم رادیکال آزاد صورت پذیرفت. آنالیز FTIR نیز برای شناسایی گروه‌های عاملی تشکیل شده مطابق پیش‌بینی‌ها و رسیدن به کوپلیمر مورد نظر انجام شد. سپس تعیین ویسکوزیته کوپلیمر به عنوان پارامتر تعیین‌کننده پیشرفت طول زنجیره اصلی در شرایط دمایی مختلف سنتز صورت گرفت و در مرحله دوم توسط کوپلیمرتولیدی در مرحله اول سنتز نهایی پلی‌کربوکسیلات اتر به روش محلولی انجام شد، این سنتز در سه سطح دمایی صورت پذیرفت و از محصول سنتزی ابتدا آنالیز FTIR جهت تایید ساختار و آزمون HNMR نیز جهت تایید نهایی سنتز انجام گردید. سپس آزمون GPC جهت تعیین مشخصات پلی‌کربوکسیلات اتر سنتز شده شامل وزن مولکولی متوسط پلیمر و منحنی توزیع وزن مولکولی انجام شد و مقادیر MW و PDI گزارش گردید و در نهایت آزمون اسلامپ جهت تایید عملکرد صورت پذیرفت.

نتایج اصلی: با افزایش دمای سنتز کوپلیمر، طول زنجیره اصلی نیز افزایش می‌یابد و شدت این افزایش در دماهای بالا بیشتر است ولی از طرفی دمای بیشتر از ۷۰ درجه سانتیگراد نیز باعث تخریب کوپلیمر گردید که به صورت کاهش ویسکوزیته و تغییر رنگ محلول قابل تشخیص بود. بنابراین سنتز اولیه را باید در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۸ ساعت انجام داد. سنتز پلی‌کربوکسیلات اتر با نسبت‌های مولی برابر و حفظ شرایط یکسان سنتز و تنها در دماهای متفاوت نشان داد که بهترین دمای سنتز ۷۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۶ ساعت است. با افزایش وزن مولکولی پلی‌کربوکسیلات اتر از طریق افزایش زنجیره جانبی افت اسلامپ و روانی بهتری در بتن ایجاد شد.

کلمات کلیدی

فوق روان کننده‌ها

پلی‌کربوکسیلات اتر

سنتز محلولی

سنتز توده‌ای

بهینه‌سازی دمایی

*مسئول مکاتبات:

drredaei@yazd.ac.ir

۱ مقدمه

بتن پرکاربردترین مصالح ساختمانی است که پایه زندگی مدرن را تشکیل می‌دهد. با توسعه تکنولوژی بتن ترکیباتی به عنوان افزودنی جهت ایجاد ویژگی‌های خاص به بتن تولید و مورد استفاده قرار گرفت [۱]. افزودنی‌ها را می‌توان به دو گروه افزودنی‌های معدنی و افزودنی‌های شیمیایی تقسیم کرد [۲].

افزودنی‌های شیمیایی عملکرد متنوعی در کیفیت بتن در حالت‌های تازه و سفت شده دارند. افزودنی‌های شیمیایی برای اصلاح خواص بتن تازه مانند: افزایش سیالیت و روانی بتن بدون افزایش مقدار آب و یا کاهش مقدار آب مصرفی در بتن بدون تغییر سیالیت و روانی بتن، تاخیر یا تسریع زمان تنظیم اولیه، کاهش یا جلوگیری از نشست یا ایجاد یک انبساط اندک، تعدیل ویژگی‌های عرق کردن بتن، کاهش جداسازی، بهبود پمپاژ، کاهش میزان افت اسلامپ و بهبود قابلیت تکمیل (پرداخت) مورد استفاده قرار می‌گیرند از طرفی افزودنی‌های شیمیایی را برای تغییر خواص بتن سفت شده مانند: کاهش سرعت بیرون رفتن گرما (آزاد شدن حرارت) طی هیدراتاسیون اولیه سیمان، افزایش سرعت در ایجاد مقاومت در مراحل اولیه، افزایش مقاومت (فشاری، کششی یا خمشی)، افزایش مقاومت در برابر انجماد و گرم شدن، کاهش نفوذپذیری، کاهش انبساط ناشی از واکنش قلیایی سنگدانه‌ها، افزایش چسبندگی به فولاد و بین بتن‌های موجود و جدید، بهبود مقاومت در برابر ضربه و مقاومت در برابر سایش، مهار خوردگی فلز جاسازی شده در بتن، تولید بتن رنگی یا ملات و کاهش آبرفتگی در حین خشک شدن می‌توان استفاده نمود [۳].

بطور کلی افزودنی‌های شیمیایی که نقش مهمی در کاهش میزان آب مصرفی در سیمان تولیدی و افزایش استحکام بتن تولیدی را داشته اند را می‌توان در سه نسل دسته بندی کرد که عبارتند از [۴]:

نسل اول - روان کننده های معمولی : شامل نمک های نفتالین فرمالدئید سولفوناته این نمک ها می توانند حداکثر تا ۱۵ درصد خاصیت کاهندگی آب به همراه داشته باشند.

نسل دوم - روان کننده های ممتاز: شامل نمک های ملامین فرمالدئید سولفوناته این نمک ها می توانند حداکثر تا ۲۵ درصد خاصیت کاهندگی آب به همراه داشته باشند.

نسل سوم - فوق روان کننده ها : شامل کوپلیمرهایی مانند فوق روان کننده ی پلیمری بر پایه پلی کربوکسیلات اتر این پلیمرها می توانند حداکثر تا ۴۰ درصد خاصیت کاهندگی آب به همراه داشته باشند. با توجه به حجم گسترده و رو به افزایش بتن و سرامیک های صنعتی در جهان می توان به جایگاه ویژه فوق

روان کننده ها پی برد. در این میان پلی کربوکسیلات اتر به عنوان یک فوق روان کننده شیمیایی نسل سوم دارای اهمیت و کاربرد بسیار زیادی است. خلاصه ای از کارهای تحقیقاتی و محققینی که در این زمینه فعالیت داشته اند در ذیل بیان شده است.

هوست و همکارانش [۵] بر روی رئولوژی فوق روان کننده ها تحقیق نمودند. ناوا [۶] نیز مکانیزم تاثیر اضافه شونده های کوپلیمرها به عنوان فوق روان کننده به بتن مورد توجه قرار داد. وینه فلد و همکارانش [۷] تاثیر فوق روان کننده هایی با ساختار شانه ای را بررسی کردند. ران و همکارانش [۸] تاثیر طول زنجیره های فرعی در کوپلیمرهای اضافه شونده به بتن را مورد ارزیابی قرار دادند. روی پینگ و همکارانش [۹] سنتز نمونه هایی از پلی کربوکسیلات اتر را به عنوان فوق روان کننده انجام دادند. رانگ پینگ و همکارانش [۱۰] عملکرد پلی کربوکسیلات اتر به عنوان روان کننده بتن را بررسی نمودند. جیان هو و همکارانش [۱۱] مکانیزم سنتز پلی کربوکسیلات اتر و تاثیر آنرا بر روی کاهش میزان آب مصرفی بتن مورد توجه قرار دادند. شان و همکارانش [۱۲] اثر جرم مولکولی پلی کربوکسیلات اتر مصرفی در بتن را مورد مطالعه قرار دادند. لی و همکارانش [۱۳] اثر زنجیره های اکسید پلی اتیلنی را بر روی عملکرد پلی کربوکسیلات در کاهش میزان آب بتن را مطرح کردند. ایکس پینگ و همکارش هوئی [۱۴] تاثیر زنجیره های جانبی فوق روان کننده پلی کربوکسیلاتی را در هیدراتاسیون سیمان مورد توجه قرار دادند. باگوا و همکارانش [۱۵] تاثیر دانسیته فوق روان کننده پلی کربوکسیلاتی و زنجیره های جانبی آن را مورد بررسی قرار دادند. ایکسو کیوانگ و همکارانش [۱۶] توانایی پخش کنندگی ذرات سیمان توسط کوپلیمرهای کربوکسیلاتی را ارزیابی نمودند. جین می و همکارانش [۱۷] اصلاح ساختاری پلی کربوکسیلات اتر به عنوان فوق روان کننده را انجام دادند. بن وی و همکارانش [۱۸] ارتباط میان ساختار و عملکرد نمونه هایی از پلی کربوکسیلات فوق روان کننده را بیان کردند. اکسیو اکسینگ [۱۹] روش های سنتز جدید فوق روان کننده های پلی کربوکسیلاتی را مطرح کرد. مو ایکس و همکارانش [۲۰] مشخصات و کاربردهای پلی کربوکسیلات های فوق روان کننده را در بتن مورد دسته بندی قرار دادند.

در ادامه کار محققین پیشین در این مقاله و تحقیق انجام شده برای اولین باز سنتز دو مرحله ای پلی کربوکسیلات اتر به روش توده ای و محلولی و بررسی تاثیر دما در این سنتز انجام شد. بدین صورت که در مرحله اول زنجیره اصلی و در سنتز مرحله ی دوم زنجیره های فرعی ایجاد گردید و دمای واکنشی به عنوان عامل کنترلی پیشرفت واکنشی در این مراحل

مورد توجه قرار گرفت.

۲ تجربی

۲-۱ مواد

مواد شیمیایی استفاده شده شامل اکریلیک اسید، AIBN (آزوبیس ایزو بوتیرونیتریل)، ۳-کلرو، ۲-متیل، ۱-پروپن، پلی اتیلن گلایکول با متوسط جرم مولکولی ۱۰۰۰ (Poly Ethylene Glycol - ۱۰۰۰ PEG)، کربنات پتاسیم و اتانول بودند که همگی از شرکت Merck خریداری شدند.

۲-۲ آماده سازی نمونه ها

مرحله اول واکنش - سنتز کوپلیمر اولیه

ابتدا مقدار ۷/۲ گرم (۶/۸ میلی لیتر) اکریلیک اسید و ۰/۰۱ گرم شروع کننده AIBN (آزوبیس ایزو بوتیرونیتریل) وزن شد و به درون بالن ۴ دهانه ریخته شد. سپس ۹ گرم (۹/۷ میلی لیتر) ۳-کلرو، ۲-متیل، ۱-پروپن (آلکیل هالید) قطره قطره و با سرعت خیلی کم از یک دهانه به داخل بالن اضافه گردید. بالن بر روی همزن مغناطیسی و درون حمام روغن (پارافین) قرار گرفت. یک دهانه‌ی بالن دماسنج (ترمومتر) و مبرد در دهانه‌ی دیگر نصب شد و از دهانه‌ی سوم گاز ازت برای جلوگیری از ورود اکسیژن قرار گرفت و دما در سه سطح ۵۰، ۶۰ و ۷۰ درجه سانتیگراد صورت پذیرفت. دمای بیشتر از ۷۰ درجه باعث تخریب کوپلیمر گردید. رنگ محصول در ابتدا بی رنگ بود، با گذر زمان و بعد از ۸ ساعت از واکنش، رنگ محلول به زرد کم رنگ و سپس زرد تیره تغییر رنگ داد و واکنش خاتمه یافت. با توجه به وزن مواد اولیه مورد استفاده در واقع بر اساس استوکیومتری واکنش از مواد اولیه ۰/۱ مول توزین گردید و به اصطلاح نسبت های مولی ۰/۱ و برابر در انجام واکنش در نظر گرفته شد.

مرحله دوم واکنش - سنتز پلی کربوکسیلات اتر

۵ گرم پلی اتیلن گلایکول به کوپلیمر اولیه بدست آمده از مرحله‌ی قبل به همراه ۰/۱۳۸ گرم کاتالیزور کربنات

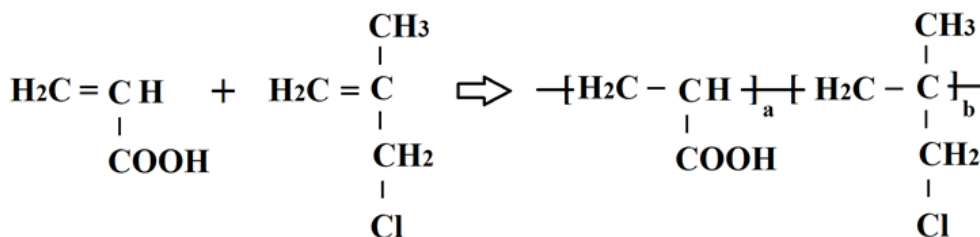
پتاسیم به درون بشر ریخته شد و بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. پلیمریزاسیون به صورت محلولی با اضافه کردن حلال اتانول به منظور حل کردن کوپلیمر بدست آمده از مرحله‌ی اول و سهولت حل شدن پلی اتیلن گلایکول صورت پذیرفت. البته حلال اتانول در طول واکنش و با اعمال حرارت به تدریج تبخیر و از محیط واکنش خارج می شود. دمای سنتز در سه سطح ۵۰، ۶۰ و ۷۰ درجه سانتیگراد صورت پذیرفت و مدت زمان انجام واکنش ۶ ساعت بود. در این مرحله نیز با توجه به وزن مواد اولیه مورد استفاده در واقع بر اساس استوکیومتری واکنش از مواد اولیه ۰/۱ مول توزین گردید و به اصطلاح نسبت های مولی ۰/۱ و برابر در نظر گرفته شد.

۳ - ۲ دستگاه ها

بررسی گروه های ساختاری ماده سنتز شده توسط دستگاه طیف سنجی ریز قرمز تبدیل فوریه - FTIR مدل Tensor 27، ساخت شرکت Bruker آلمان صورت پذیرفت. آزمون اندازه گیری گرانیروی محلول پلیمری توسط ویسکومتر شیشه‌ای Ubbelohde انجام شد. تعیین طرح اختلاط بتن برای سنجش روانی بتن نیز از آزمایش اسلامپ مطابق استاندارد ملی ایران به شماره ۳۵۱۹ استفاده شد. آزمون طیف سنجی تشدید مغناطیس هسته ای با استفاده از حلال دی متیل سولفوکسید دوتره (DMSO) توسط دستگاه NMR 500 MHz ساخت شرکت Bruker آلمان انجام شد و جهت آزمون کروماتوگرافی ژل تراوایی - GPC دستگاه مدل Series 1100 Agilent استفاده شد.

۳ نتایج و بحث

سنتز کوپلیمر اولیه با نسبت های مولی برابر و حفظ شرایط یکسان سنتز و تنها در دماهای متفاوت صورت پذیرفت تا تاثیر دمای واکنش بر روی کوپلیمر تولیدی بررسی گردد. سنتز کوپلیمر به روش توده ای و با مکانیزم رادیکال آزاد انجام شد و هدف آن ایجاد زنجیر اصلی پلی کربوکسیلات اتر بود. در شکل ۱ فرمول واکنش نشان داده شده است.



شکل ۱- سازوکار سنتز کوپلیمر زنجیره اصلی پلی کربوکسیلات اتر [۲۱]

Fig. -1 Copolymer synthesis mechanism of the main polycarboxylate ether chain [21]

جدول ۱ تجهیزات و روش‌های مشخصه‌یابی مورد استفاده برای مطالعه استفاده از سیلیکا در لاستیک
Table 1 Equipment and characterization methods applied to study the effect of silica on the

Sample Code	First synthesis step conditions (copolymer synthesis –main chain created)
AA1	Reaction Temperature: 50 oc Equal mole fraction of acrylic acid and -3Chloro-2-methyl-1-propene (alkyl halide) = 0.1
AA2	Reaction Time : 8 hr Reaction Temperature: 60 oc Equal mole fraction of acrylic acid and -3Chloro-2-methyl-1-propene (alkyl halide) = 0.1
AA3	Reaction Time : 8 hr Reaction Temperature: 70 oc Equal mole fraction of acrylic acid and -3Chloro-2-methyl-1-propene (alkyl halide) = 0.1

GPC جهت تعیین مشخصات پلی کربوکسیلات اتر سنتز شده شامل وزن مولکولی متوسط پلیمر و منحنی توزیع وزن مولکولی گرفته شد و مقادیر MW و PDI گزارش گردید و در نهایت آزمون اسلامپ جهت تایید عملکرد صورت پذیرفت.

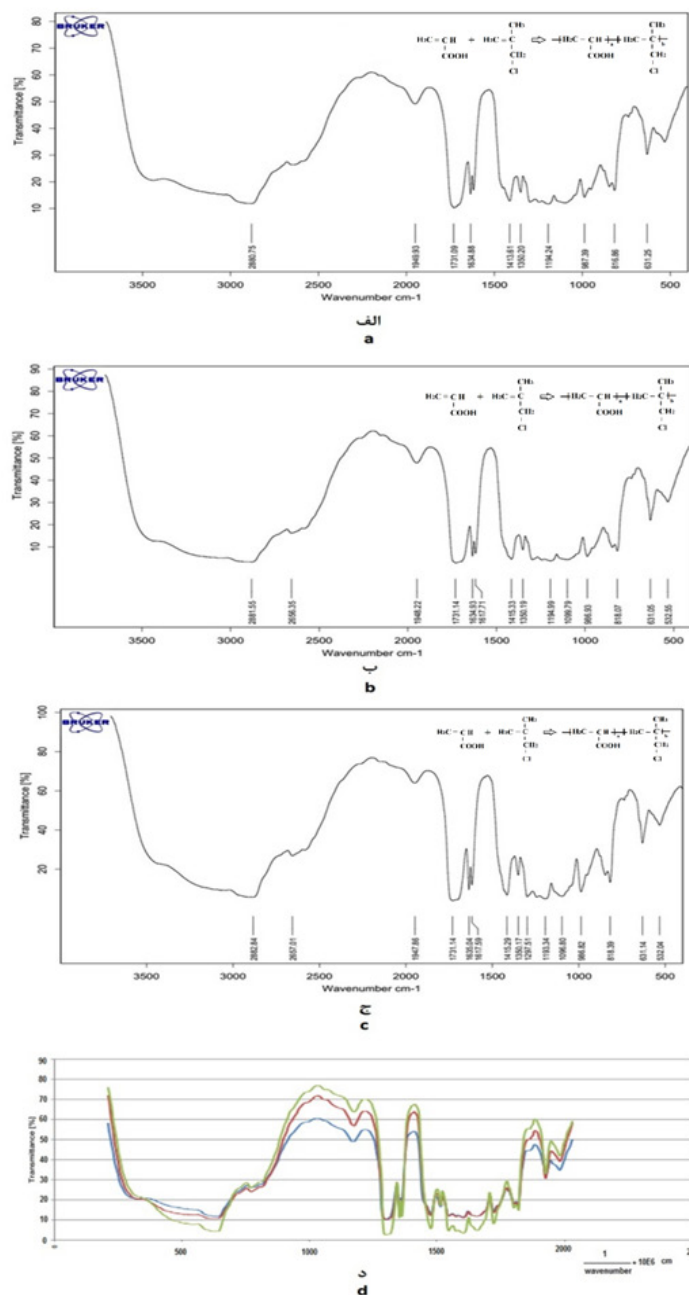
سنتز پلی کربوکسیلات اتر با نسبت های مولى برابر و حفظ شرایط یکسان سنتز و تنها در دماهای متفاوت صورت پذیرفت تا تاثیر دمای واکنش بر روی پلی کربوکسیلات اتر تولیدی بررسی گردد. سنتز پلی کربوکسیلات اتر پلیمریزاسیون تراکمی به روش محلولی و هدف آن ایجاد زنجیره های فرعی پلی کربوکسیلات اتر بود. در شکل ۳ فرمول واکنش نشان داده شده است. آنالیز FTIR برای تایید ساختار بوجود آمده انجام شد. طیف FTIR نمونه های سنتز شده در سه سطح دمایی ۵۰، ۶۰ و ۷۰ درجه سانتیگراد با زمان واکنش ۶ ساعت و نسبت های مولى ۰/۱ و برابر در شکل ۴ نشان داده شده است. کد نمونه های مورد آزمایش مطابق جدول ۳ می باشد. در شکل ۴-د نیز سه طیف بدست آمده در یک نمودار مورد مقایسه قرار گرفته اند و تطابق پیک های مشخصه قابل مشاهده است.

پلیمرهای سنتز شده از خانواده اترها بودند. پیک پیوند C-H در ناحیه 2800 cm^{-1} ، پیک بلند ظاهر شده در ناحیه 1700 cm^{-1} نشانه وجود گروه کربونیل و پیک پیوند C-O در ناحیه 1100 cm^{-1} مشاهده گردیدند و در هیچکدام از طیف ها گروه الکلی وجود نداشت. طیف های HNMR نیز جهت تایید نهایی سنتز پلی کربوکسیلات اتر انجام شد. طیف HNMR نمونه های سنتز شده PCE در شکل ۵ نشان داده شده است. در شکل ها جابجایی شیمیایی CH_3 - در $2/534\text{ ppm}$ ، CH_2CH_3 - در $3/574\text{ ppm}$ واقع در زنجیر جانبی، CH_2CH_3 - در $4/352\text{ ppm}$ واقع در زنجیر اصلی قابل مشاهده است. جابجایی شیمیایی که در بازه $5/5\text{ ppm}$ تا $6/5\text{ ppm}$ مربوط

آنالیز FTIR برای شناسایی گروه های عاملی تشکیل شده مطابق پیش بینی ها و رسیدن به کوپلیمر مورد نظر انجام شد. طیف FTIR نمونه های سنتز شده در سه سطح دمایی ۵۰، ۶۰ و ۷۰ درجه سانتیگراد با زمان واکنش ۸ ساعت و نسبت های مولى ۰/۱ و برابر در شکل ۲ نشان داده شده است. در جدول ۱ کد نمونه های تولیدی در سنتز مرحله اول بیان شده است. پلیمرهای سنتز شده از طیف های یکسانی برخوردار بودند. در طیف FTIR هر پیک نشان دهنده ی یک پیوند یا یک گروه عاملی می باشد. پیک پیوند O-H در ناحیه 3500 cm^{-1} ، پیک پیوند C-H در ناحیه 3000 cm^{-1} ، پیک پیوند C-C در ناحیه 1000 cm^{-1} ، پیک پیوند آلفاتییک C=C در ناحیه 1700 cm^{-1} ، پیک پیوند C-O در ناحیه 1100 cm^{-1} مشاهده گردیدند. شکل ۲-د نیز در یک نمودار سه طیف بدست آمده مورد مقایسه قرار گرفته اند و تطابق پیک های مشخصه قابل مشاهده است.

سپس تعیین ویسکوزیته نسبی کوپلیمر به عنوان پارامتر تعیین کننده پیشرفت طول زنجیره و فرایند برای هر سه شرایط انجام شد. نتایج در جدول ۲ ارائه شده است. همانطوریکه مشاهده می شود با افزایش دمای سنتز کوپلیمر، طول زنجیر اصلی نیز افزایش می یابد و شدت این افزایش در دماهای بالا بیشتر است ولی از طرفی دمای بیشتر از ۷۰ درجه سانتیگراد نیز باعث تخریب کوپلیمر گردید. تغییر رنگ و افت ویسکوزیته نسبی نشان دهنده شروع تخریب زنجیره است.

در مرحله دوم پلی کربوکسیلات اتر با کوپلیمر AA3 سنتز گردید در این مرحله نیز باز دمای سنتز با شرایط یکسان سنتزی در سه سطح دمایی صورت پذیرفت و از پلی کربوکسیلات اتر سنتزی ابتدا آنالیز FTIR جهت تایید ساختار و آزمون HNMR نیز جهت تایید نهایی سنتز پلی کربوکسیلات اتر انجام شد. سپس آزمون



شکل ۲- طیف های FTIR سنتز کوپلیمر اولیه

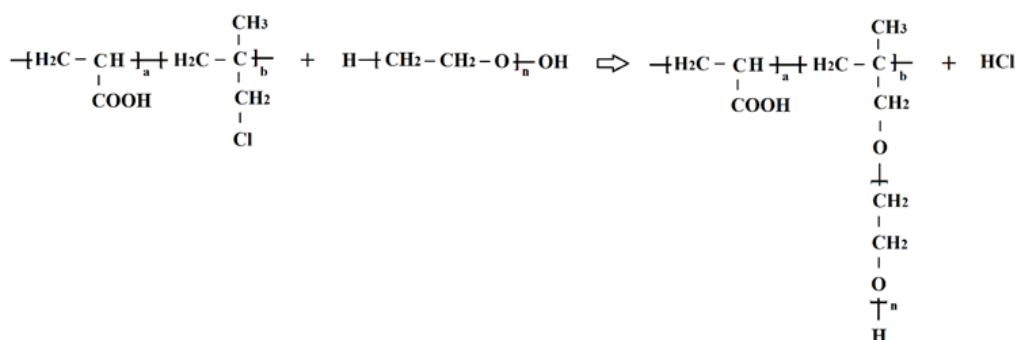
الف - طیف FTIR نمونه AA۱ ب- طیف FTIR نمونه AA۲ ج- طیف FTIR نمونه AA۳ د- مقایسه طیف های FTIR

Fig. -2 FTIR spectra of primary copolymer synthesis

a- FTIR spectrum of sample AA1 b- FTIR spectrum of sample AA2 c- FTIR spectrum of sample AA3 d- Comparison of FTIR spectra

جدول ۲- ویسکوزیته نسبی کوپلیمر سنتز شده در دماهای مختلف
Table -2 Copolymer synthesis relative viscosity in different temperature

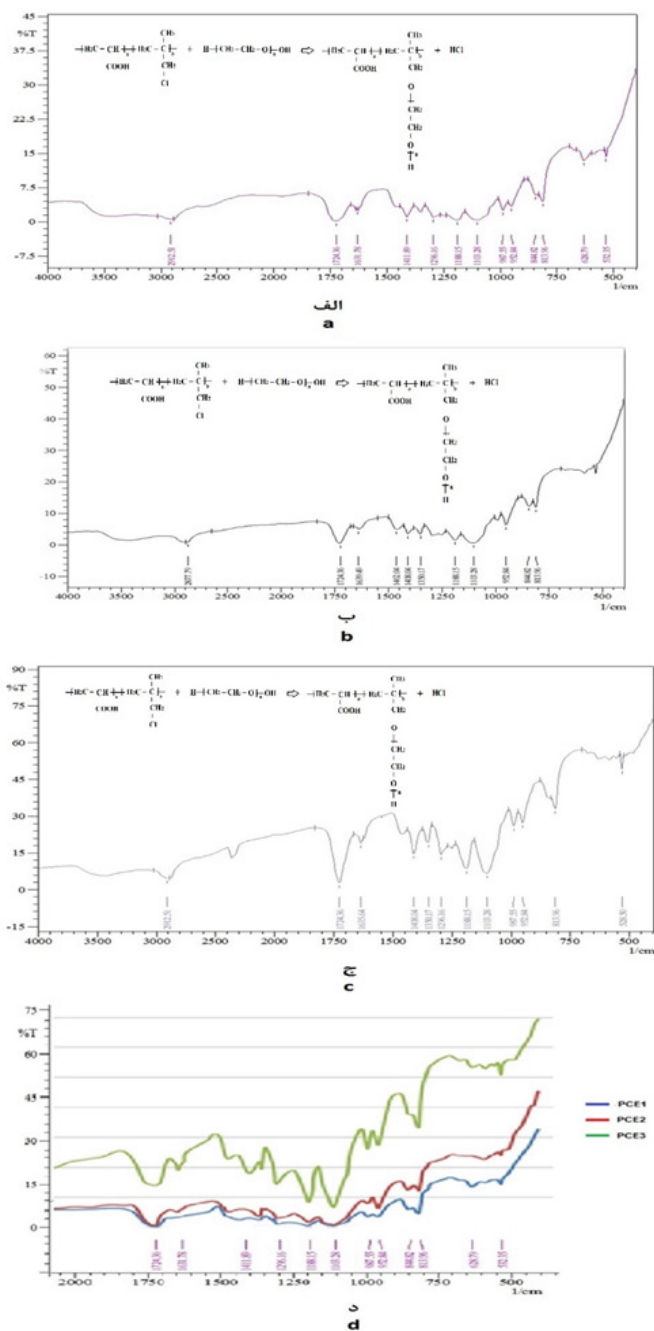
Sample Coding	Relative Viscosity (Solute discharge time / Solvent discharge time)
AA1	12.22
AA2	15.76
AA3	19.64



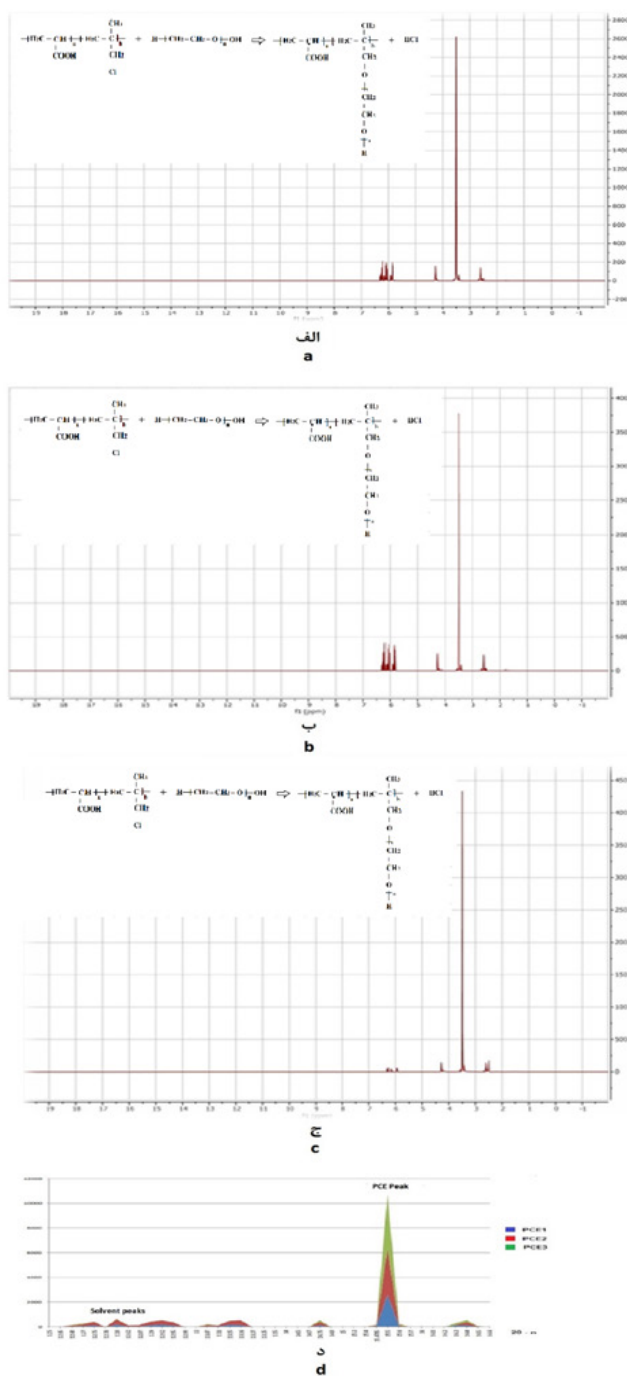
شکل ۳- سازوکار پلی کربوکسیلات اتر سنتزی و ایجاد زنجیره های فرعی [۲۱]
Fig. -3 Mechanism of synthesized polycarboxylate ether and side chain created [21]

Sample Coding	Second synthesis step conditions (Synthesized polycarboxylate ether -side chain created)
PCE1	Reaction Time : 6 hr Reaction Temperature: 50 oc Equal mole fraction of AA3 and Polyethylene glycol = 0.1
PCE2	Reaction Time : 6 hr Reaction Temperature: 60 oc Equal mole fraction of AA3 and Polyethylene glycol = 0.1
PCE3	Reaction Time : 6 hr Reaction Temperature: 70 oc Equal mole fraction of AA3 and Polyethylene glycol = 0.1

جدول ۳ - کد نمونه های تولیدی در سنتز مرحله دوم (پلی کربوکسیلات اتر سنتز شده - ایجاد زنجیره فرعی)
Table -3 Sample coding in second synthesis step (Synthesized polycarboxylate ether -side chain created)



شکل ۴- طیف های FTIR پلی کربوکسیلات اتر سنتزی
 الف - طیف FTIR نمونه PCE^۱ ب- طیف FTIR نمونه PCE^۲ ج- طیف FTIR نمونه PCE^۳ د- مقایسه طیف های FTIR
 Fig- 4 FTIR spectra of Synthesized polycarboxylate ether
 a- FTIR spectrum of sample PCE1 b- FTIR spectrum of sample PCE2 c- FTIR spectrum of sample PCE3 d- Comparison of FTIR spectra



شکل ۵- طیف های HNMR پلی کربوکسیلات اتر سنتزی

الف - طیف HNMR نمونه PCE^۱ ب- طیف HNMR نمونه PCE^۲ ج- طیف HNMR نمونه PCE^۳ د- مقایسه طیف های HNMR

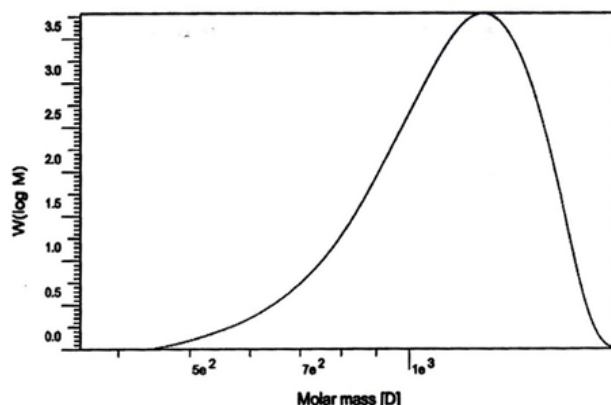
Fig. -5 HNMR spectra of Synthesized polycarboxylate ether

a- HNMR spectrum of sample PCE1 b- HNMR spectrum of sample PCE2 c- HNMR spectrum of sample PCE3

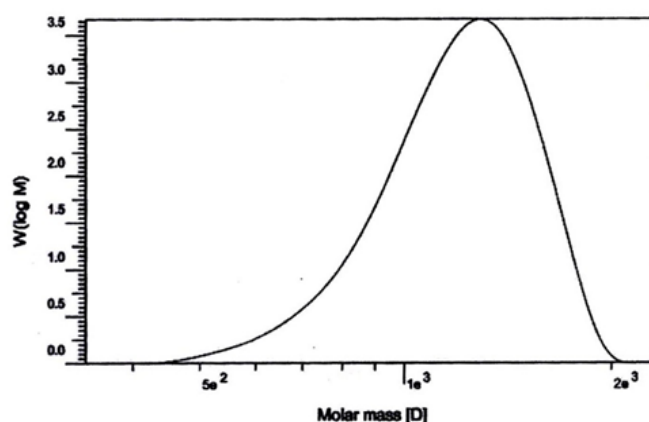
d- Comparison of HNMR spectra

جدول ۴- مقادیر MW و PDI پلی کربوکسیلات اتر سنتز شده در دماهای مختلف
Table -4 Mw and PDI for synthesized polycarboxylate ether in different temperature

Sample	Mw	PDI
PCE1	28900	2.14
PCE2	29100	2.14
PCE3	30600	1.76



شکل ۶ نمودار GPC نمونه PCE1
Fig. 6 GPC of PCE1 sample



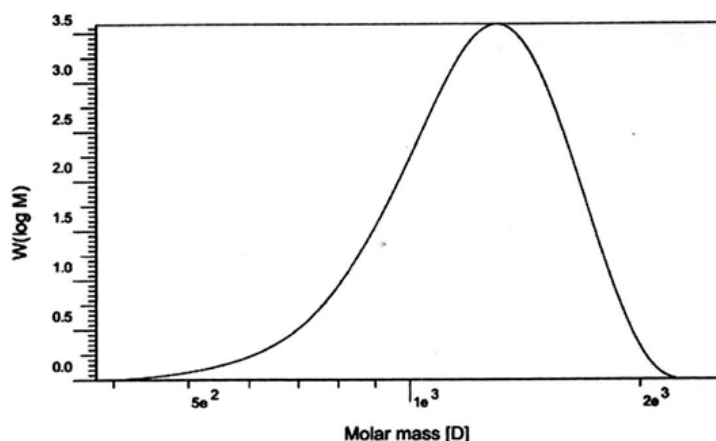
شکل ۷ نمودار GPC نمونه PCE2
Fig. 7 GPC of PCE2 sample

۳۰،۶۰۰ گرم بر مول به ترتیب می تواند به این دلیل باشد که واکنش پذیری PEG در دمای ۵۰ سانتی گراد پایین است و افزایش دمای پلیمریزاسیون تا ۷۰ درجه سانتی گراد انرژی فعال سازی کافی برای واکنش بین AA و PEG را فراهم می کند. در نهایت آزمون اسلامپ جهت تایید عملکرد با افزایش ۰/۵ درصدی به بتن متشکل از ۲۰ درصد سیمان پرتلند نوع ۲، ۱۰ درصد آب، ۴۰ درصد شن و ۳۰ ماسه و صورت پذیرفت که در جدول ۵ داده های حاصل مشاهده می شود.

به حلال دی متیل سولفوکسید دوتره (DMSO) مورد استفاده در آنالیزور است. با توجه به تطابق نمودارها بر روی یکدیگر برای بهتر دیده شدن تطابق نمودارها شکل ۵-د ارائه شده است.

در نهایت آزمون GPC برای تعیین مشخصات پلی کربوکسیلات اتر سنتز شده شامل وزن مولکولی متوسط پلیمر MW و میزان توزیع وزن مولکولی PDI انجام شد که مقادیر آنها در جدول ۴ ارائه شده است. نمودارهای GPC نیز در شکل ۶ تا ۸ نشان داده شدند.

افزایش MW از نمونه ۱ تا ۳ به ترتیب از ۲۸،۹۰۰ تا



شکل ۸ نمودار GPC نمونه PCE۳
Fig. 8 GPC of PCE3 sample

جدول ۵- نتایج آزمون اسلامپ پلی کربوکسیلات اتر سنتز شده

Table 5- Slump test results for synthesized polycarboxylate ether

Sample Specify	Slump (cm)
% 0 PCE	2
% 0.5 PCE1	2.5
% 0.5 PCE2	2.9
% 0.5 PCE2	4

۴ نتیجه گیری

در مجموع با توجه به انجام آزمایش ها و ارزیابی داده ها، نتایج نهایی ذیل حاصل شد:

با افزایش دمای سنتز کوپلیمر، طول زنجیر اصلی نیز افزایش می یابد و شدت این افزایش در دماهای بالا بیشتر است ولی از طرفی دمای بیشتر از ۷۰ درجه سانتیگراد نیز باعث تخریب کوپلیمر گردید. بنابراین سنتز اولیه را باید در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۸ ساعت انجام داد.

سنتز پلی کربوکسیلات اتر با نسبت های مولی برابر و حفظ شرایط یکسان سنتز و تنها در دماهای متفاوت نشان داد که بهترین دمای سنتز ۷۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۶ ساعت است.

با افزایش وزن مولکولی پلی کربوکسیلات اتر از طریق افزایش زنجیره جانبی افت اسلامپ و روانی بهتری در بتن ایجاد شد.

یکی از روش های کنترل شده جهت تنظیم طول زنجیر اصلی و زنجیر فرعی پلی کربوکسیلات اتر روش تولید کوپلیمر اکریلیک اسید و ۳-کلرو، ۲-متیل، ۱-پروپن (آلکیل هالید) به روش توده ای و سپس ایجاد زنجیره فرعی توسط پلی اتیلن گلیکول به روش محلولی است.

مراجع

- [1] Chuang P.H., Tseng Y.H., Fang Y., Gui M., Ma X., and Luo J., Effect of Side Chain Length on Polycarboxylate Superplasticizer in Aqueous Solution: A Computational Study, *J. Polymers*, 11 2019 ,355-346.
- [2] Ruijing Y., Deliang Z., Peng Z., and Weide W., Research Situation on macromolecule of Polycarboxylate Superplasticizer, *J. Chem. Prod. and Tech.*, 2011 ,32-29 ,18.
- [3] Borget P., Galmiche L., Meins J.F.L., and Lafuma F., Microstructural characterisation and behaviour in different salt solutions of sodium polymethacrylate-g-PEO comb copolymers, *J. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Eng. Aspects*, 2005 ,182-173 ,260.
- [4] Dongkang F., Shaozu W., and He Xiaoji, Synthesis of Co-polycarboxylate Superplasticizer with Long Side Chain in Polyether and its Property, *J. Concrete*, 2007 ,42-39 ,11.
- [5] Houst Y.F., Bowen P., Perche F., Kauppi A., Borget P., Galmiche L., Meins J.F.L., Lafuma F., Flatt R.J., Schober I., Banfill P.F.G., Swift D.S., Myrvold B.O., Petersen B.G., and Reknes K., Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project), *J. Cement and Concrete Res.*, (10)38 2008 ,1209-1197.
- [6] Nawa T., Effect of chemical structure on steric stabilization of polycarboxylate-based superplasticizer, *J. Adv. Concrete Tech.*, -225 4 229,2006.
- [7] Winnefeld F., Becker S., Pakush J., and Gotz T., Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems, *J. Cement and Concrete Composites*, 2007 ,260-251 ,39.
- [8] Ran Q., Somasundaran P., Miao C., Liu J., Wu S., and Shen J., Effect of the length of the side chains of comb-like copolymer dispersants on dispersion and rheological properties of concentrated cement suspensions, *J. Colloid and Interface Sci.*, 2009 ,633-624 ,336.
- [9] Ruiping W., Zening X., and Guomin X., Synthesis and Performance of Polycarboxylate based Superplasticizer for Cement, *J. Nan Jing Uni. of Tech.*, 2009 ,15-12 ,31.
- [10] Rongping T., Jiawei W., and Xingkai Y., Synthesis and Performance of Polycarboxylate based Superplasticizer for Cement, *J. China Construction Materials Tech.*, 2010 ,66-61 ,6.
- [11] Jianhua H., Changchun W., and Wuli Y., Synthesis and Mechanism of poly(carboxylate) High- range Water Reducing Agent, *J. Fudan Uni. (Nat. Sci.)*, 2000 ,466-463 ,39.
- [12] Shun L., Qijun Y., and Jiangxiong W., Effect of molecular mass and its distribution on adsorption behavior of polycarboxylate water reducer, *J. Chinese Ceramic Soc.*, 2011 ,86-80 ,39.
- [13] Li C., Feng N., Li Y., and Chen R., Effect of polyethylene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water reducers, *J. Cement and Concrete Res.*, 2005 ,873-867 ,35.
- [14] Xiping L., and Hui L., Influence of Side Chain Density of Polycarboxylate Superplasticizer on Hydration of Cement, *J. Bulletin of the Chinese Ceramic Soc.*, 2009 ,1258-1254 ,28.
- [15] Baoguo M., Man Z., and Hongbo T., Influence of Side Chain Density of Polycarboxylate Superplasticizer on Characteristics of Cement early Hydration, *J. New Construction Materials*, 6 2008 ,43-41.
- [16] Xueqing X., Xuehong H., and Yujuan H., Research of polycarboxylic copolymer side chain on the cement dispersing ability, *J. Chem. Res. & Appl.*, 2005 ,828 -825 ,17.
- [17] Jinmei G., Yanlin S., and Hong W., Study on Functional Group Modified Polycarboxylate-Type Superplasticizer, *J. KunMing Uni. of Sci. & Tech.*, 2010 ,99-94 ,35.
- [18] Benwei Z., Qiang X., and Hong G., Study on Relationship between Structure and Performance of Polycarboxylate Superplasticizer, *J. Wuhan Ins. of Tech.*, 2005 ,19-15 ,25.
- [19] Xiuxing M., Synthesis of New Polyether Polycarboxylate Superplasticizer, *J. Wuhan Uni. of Tech.*, 2010 ,802-799 ,25.
- [20] Mo X., Yu C., Feng X., and Jing Y., The Characterization and Application of Polycarboxylate as a Superplasticizer in Concrete, *J. Adv. Materials Res.*, 2013 ,263-258 ,739.
- [21] Wang Z., Lu Z., Lu F., and Li H., Relationship between Structure and Performance of Polycarboxylate Superplasticizer, *J. Key Eng. Materials*, 2012 ,64-57 ,509.