

New Insight into the Effect of Different Interactions of Polymers with Various Molecular Structures on the Surface Covering and Rheology of Cement Particle Suspension

Available in: <http://jips.ippi.ac.ir>Iran. J. Polym. Sci. Technol.
(Persian),

Vol. 37, No. 1, 47-60

April- May 2024

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2024.3470.2258

Mohammad Reza Rostami-Doroukola^{1*}, Foroud Abbassi Sourki²,
Hossein Bouhendi³, Shokofeh Hakim⁴, Mehrdad Seifali⁵

1. Department of Polymerization Engineering, Faculty of Engineering, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran
2. Department of Rubber Engineering, Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran
3. Department of Adhesives and resins, Faculty of Petrochemical, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 24 April 2024, accepted: 14 July 2024

ABSTRACT

Hypothesis: Water-soluble polymers with different structures are used as additives in cements. The types of functionalities are hydroxy, amine, sulfonate, and carboxylate ions. Polyethylene glycol branches in different sizes and numbers are placed inside the main chain. The design of the mentioned macromolecules is for the synthesis of polymers with different structures and properties. Ionic groups improve the interaction of chains with cement particles and cement dispersion. Branches can lead to better dispersion of cement through steric hindrance mechanism.

Methods: A redox radical polymerization reaction was performed with different ratios of acrylamide (AM), 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS), and TPEG monomers. The structure of synthesized polymers containing different functionalities and branches was characterized by FTIR, ¹H NMR and GPC methods. The interactions between synthesized polymers and cement particles have been investigated by physical sedimentation, zeta potential, and rheological methods.

Findings: AM/AMPS copolymers and branched terpolymers containing different functionalities were synthesized and characterized by FTIR, ¹H NMR, and GPC methods. Investigating the interaction of various polymers on the proper dispersion and settling speed of cement particles was done physically. Also, the type of interaction between chains and cement particles was investigated by the zeta potential method. Different types of synthesized polymers with different concentrations showed a significant effect on the rheological behavior of cement suspension. Polymers with different functional groups follow different mechanisms of interaction with cement. The important parameters affecting the viscosity and yield stress of the suspension include the amounts of sodium sulfonate ions, polyethylene glycol branches, and M_w of the copolymers. The complex viscosity of the cement slurry in the presence of polymers is pseudoplastic as high as the frequency range of 10 rad/s. The values of $\tan\delta$ showed that at higher frequencies, the storage modulus of suspensions has an increasing slope, and the response of the system to the applied stress is elastic.

Keywords:

interaction,
copolymer and terpolymer,
acrylamide,
cement slurry,
rheology

(*To whom correspondence should be addressed.

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

Please cite this article using:

Rostami-Doroukola M.R., Abbassi Sourki F., Bouhendi H., Hakim Sh., Seifali M., New Insight into the Effect of Different Interactions of Polymers with Various Molecular Structures on the Surface Covering and Rheology of Cement Particle Suspension, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 37, 47-60, 2024.

بینش جدید درباره اثر برهم‌کنش‌های مختلف پلیمرهای با ساختارهای مولکولی متنوع بر نحوه پوشاندن سطح و رئولوژی تعلیقه ذرات سیمان

محمد رضا رستمی درونکلا^{۱*}، فرود عباسی سورکی^۲، حسین بوهندی^۳، شکوفه حکیم^۱،
مهرداد سیفعلی^۱

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

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه لاستیک، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

۳- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده پتروشیمی، گروه چسب و رزین، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۲۰، پذیرش: ۱۴۰۳/۳/۳۰

دسترسی پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و هفتم، شماره ۱،

صفحه ۶۰-۴۷، ۱۴۰۳

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2024.3470.2258

چکیده

فرضیه: از پلیمرهای محلول در آب با ساختارهای مختلف به‌عنوان افزودنی در سیمان استفاده می‌شود. نوع عاملیت‌ها به‌صورت‌های هیدروکسی، آمین، یون‌های سولفونات و کربوکسیلات است. شاخه‌های پلی(اتیلن گلیکول) با اندازه و تعداد مختلف درون زنجیر اصلی قرار می‌گیرند. طراحی درشت‌مولکول‌های نام‌برده در سنتز ترکیبات با ساختار و خواص مختلف است. عاملیت‌های یونی موجب بهبود برهم‌کنش زنجیرها با ذرات سیمان و پراکنش سیمان می‌شود. شاخه‌ها با سازوکار ممانعت فضایی روی پراکنش بهتر سیمان اثر دارند.

روش‌ها: واکنش پلیمر شدن رادیکالی اکسایش-کاهش با نسبت‌های مختلف از مونومرهای آکریل‌آمید (AM)، ۲-آکریل‌آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) و درشت‌مونومر پلی(اتیلن گلیکول)، TPEG، انجام شد. ساختار انواع پلیمرهای شاخه‌ای سنتز شده دارای عاملیت‌های مختلف با آزمون‌های FTIR، ¹H-NMR و GPC شناسایی شد. برهم‌کنش میان انواع پلیمرهای سنتز شده با ذرات سیمان با روش‌های فیزیکی ته‌نشینی، پتانسیل زتا و رئولوژی بررسی شد.

یافته‌ها: انواع کوپلیمرهای AM/AMPS و ترپلیمر شاخه‌ای دارای عاملیت‌های مختلف سنتز شدند. نحوه برهم‌کنش و عملکرد انواع پلیمرها در پراکنش مناسب و سرعت ته‌نشینی ذرات سیمان به‌صورت فیزیکی بررسی شد. همچنین، با روش پتانسیل زتا نوع برهم‌کنش میان زنجیرها با ذرات سیمان ارزیابی شد. نتایج نشان داد، انواع پلیمرهای سنتز شده با غلظت‌های مختلف اثرهای شایان توجهی بر رفتار رئولوژیکی تعلیقه سیمان می‌گذارند. هر یک از پلیمرها با عاملیت‌های مختلف سازوکارهای متفاوتی روی برهم‌کنش با ذرات سیمان دارند. پارامترهای مهم اثرگذار بر مقادیر گرانروی و تنش تسلیم تعلیقه سیمان شامل درصد یون سدیم سولفونات، وجود شاخه‌های پلی(اتیلن گلیکول) و وزن مولکولی زنجیر کوپلیمر است. گرانروی کمپلکس دوغاب سیمان در مجاورت پلیمرها تا محدوده بسامد ۱۰ rad/s به‌صورت شبه‌پلاستیک است. مقادیر $\tan\delta$ نشان داد، در بسامدهای بیشتر، مدول ذخیره تعلیقه‌ها شیب افزایشی دارد و پاسخ سامانه به تنش اعمال شده پاسخی کشسان است.

واژه‌های کلیدی

برهم‌کنش،
کوپلیمر و ترپلیمر،
آکریل‌آمید،
دوغاب سیمان،
رئولوژی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
m.rostami@ippi.ac.ir

مقدمه

کنترل خواص مختلف سیمان برای دستیابی به خواص نهایی مطلوب بسیار حائز اهمیت است [۳-۱]. افزودن ترکیبات پلیمری با ساختارهای متنوع به عنوان افزودنی‌های سیمان نقش بی‌بدیلی در تحقق بهبود خواص و کارایی سیمان دارد [۷-۴]. در این میان، گستره وسیعی از پلیمرهای آب‌دوست با عاملیت‌های مختلف برای کنترل گیرایش [۸]، آب‌پوشی [۹-۱۰]، رئولوژی [۱۱-۱۳]، ریزساختار و خواص مکانیکی ترکیبات سیمانی طراحی و سنتز شدند [۱۴-۱۵]. این ترکیبات دارای ساختارهای مولکولی متنوع بوده [۱۶-۱۸] که روی برهم‌کنش آن‌ها با ذرات سیمان اثر مستقیم دارد. انواع پلیمرها با عاملیت‌های یونی سدیم سولفونات [۱۹]، سدیم کربوکسیلات [۱۸ و ۲۰] و گروه‌های آمینی [۱۷-۱۶] موجود در زنجیر اصلی می‌توانند خواص و کارایی سیمان را به خوبی تحت تأثیر قرار دهند.

ذرات سیمان سطحی ناهمگن دارند که در محیط آبی با گذشت زمان آب‌پوشیده می‌شوند و یون‌های Ca^{2+} روی ذرات ایجاد می‌شود. آبدارشدن سیمان همراه با جذب آب و ایجاد سطوح فعال جدید روی آن است که برهم‌کنش‌های فیزیکی و شیمیایی با زنجیرهای پلیمری دارند [۹-۱۱]. گروه‌های یونی موجود در زنجیر پلیمری با بخش‌های فعال سطح سیمان واکنش یونی می‌دهند که موجب جذب و ماندگاری زنجیرها روی سطح سیمان می‌شود [۹]. همچنین، برهم‌کنش‌های فیزیکی زنجیرهای پلیمری موجب ماندن پلیمر روی سطح سیمان نمی‌شود و به راحتی از سطح جدا می‌شوند. وجود زنجیرها با ساختارهای مختلف در کنار ذرات موجب کنترل خواص مختلف سیمان می‌شود. به طور کلی، گروه‌های دارای یون با سطح فعال ذرات سیمان واکنش داده و موجب کنترل آب‌پوشی شده و گروه‌های آب‌دوست مانند آمید موجب جذب آب و رهايش کنترل شده آن برای آبدارشدن سیمان می‌شوند [۱۵-۱۶]. افزون بر این، عاملیت‌های بیان‌شده با سازوکارهای دافعه الکتروستاتیک و ممانعت فضایی موجب بهبود پراکنش ذرات سیمان می‌شوند [۱۳].

برای ساخت دوغاب مناسب در سیمان‌کاری چاه‌های نفت پژوهش‌های فراوانی انجام شده است. در پژوهش‌های انجام‌شده از انواع ترکیبات بر پایه آکريل‌آمید و AMPS و ترکیب آن‌ها با سایر پلیمرهای عامل‌دار با ساختارهای مختلف استفاده شده است. ترکیبات سنتز شده با درصد‌های مختلف برای اهداف مختلف با سیمان ترکیب شدند [۲۱].

انواع کوپلیمرها با ساختارهای یونی و غیر یونی خواص مختلفی را برای کنترل رفتارهای مختلف سیمان فراهم می‌کنند. پلیمرهای

بر پایه آکريل‌آمید کارایی گسترده‌ای در چاه نفت دارند. محدوده گسترده مقادیر رئولوژی مرتبط با عاملیت‌های مختلف آن است. انواع ترکیبات سنتز شده با روش‌های DLS، 1H-NMR، FTIR و SEM شناسایی شدند [۲۲].

Guo و همکاران [۲۳] پلیمرهای با واحدهای تکرارشونده مختلف را سنتز و شناسایی کردند. این ترکیبات که دارای عاملیت‌های سدیم سولفونات، کربوکسیلات و گروه آمیدی در زنجیر اصلی هستند، در محیط آب و با پلیمرشدن رادیکالی آزاد گرمایی تهیه شدند. واحدهای تکرارشونده شامل مونومرهای استیرن سدیم سولفونات، فوماریک اسید و آکريل‌آمید هستند.

در سیمان حفاری یکی از افزودنی‌هایی که در شرایط مختلف آب به سیمان و حفظ سیالیت دوغاب روی بهبود پخت سیمان اثر دارد، استفاده از ابرجاذب‌های بر پایه پلی‌آکريل‌آمید است. Liu و همکاران، انواع هیدروژل‌های پلی‌آکريل‌آمید شبکه‌ای با اندازه ذرات ۱۰۰-۲۰۰ μm را با روش تعلیقی معکوس در دمای $50^{\circ}C$ سنتز کردند [۲۴]. این ترکیبات در شرایط مشابه دوغاب سیمان خواص مقاومت فشاری را تغییر نمی‌دهند و موجب بهبود کاهش حجم (shrinkage) توده سیمان حین آبدارشدن می‌شوند.

در پژوهش دیگری واکنش کوپلیمرشدن مونومرهای AM/AMPS با وجود عامل شبکه‌ای‌کننده و نانوذرات گرافن اکسید در محیط آبی انجام شد [۲]. اثر انواع هیدروژل‌های نانوکامپوزیت روی خواص مختلف رئولوژیکی و مکانیکی سیمان حفاری بررسی شد. این ترکیبات موجب بهبود هرزروی در دوغاب سیمان شدند.

در این مقاله انواع پلیمر خطی و شاخه‌ای با وزن مولکولی و درصد مولی مختلف از عاملیت‌های آمین و سولفونیک اسید سنتز و شناسایی شدند. اثر ساختار مولکولی، شاخه‌های پلی (اتیلن گلیکول) و عاملیت‌های موجود در زنجیر پلیمر روی برهم‌کنش آن‌ها با ذرات سیمان بررسی شد. افزون بر این، اثر غلظت و ساختار پلیمرها روی برهم‌کنش و پوشاندن سطح سیمان و پتانسیل زتا تعلیقه دارای ذرات سیمان مطالعه شد. همچنین با تغییر غلظت و ساختار مولکولی انواع پلیمرهای سنتز شده، تغییرات پارامترهای رئولوژیکی دوغاب سیمان به دست آمد. از روش نوسان‌های کم برای بررسی دقیق تر برهم‌کنش میان زنجیرهای پلیمری و سطح ذرات سیمان استفاده شد. در این مقاله آثار برهم‌کنش یون سدیم سولفونات، ممانعت فضایی شاخه‌های پلی (اتیلن گلیکول) و نیز اثر وزن مولکولی و غلظت پلیمرهای سنتز شده بر تغییرات گرانروی و تنش تسلیم دوغاب سیمان در شرایط سرعت برشی مختلف بررسی شد که موضوع کاملاً جدیدی است.

تجربی

آب یون زدوده، با آزمون های HNMR و FTIR شناسایی شدند.

دستگاه ها و روش ها

تعیین مقدار pH

برای تعیین مقادیر pH ترکیبات سنتز شده و خنثی شده با محلول سود، از کاغذ pH در محدوده ۱۴-۱ استفاده شد.

طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته

ساختار مولکولی پلیمرهای سنتز شده با طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن ($^1\text{H-NMR}$) ۴۰۰ MHz ساخت شرکت Bruker آلمان در دمای 25°C و درون حلال D_2O انجام شد.

طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوری

برای شناسایی ساختاری ترکیبات سنتز شده، نمونه ها پس از خشک شدن پودر شدند و درون پودر KBr توزیع و به صورت قرص ساخته شدند از طیف سنج زیرقرمز تبدیل فوری ساخت شرکت Bruker آلمان مدل Equinox 55 استفاده شد.

سوانگاری ژل تراوشی

بررسی وزن مولکولی و توزیع انواع کوپلیمرهای سنتزی با سوانگاری ژل تراوشی (GPC) درون حلال آب انجام شد. سوانگار مدل Agilent 1100 ساخت شرکت Shimadzu ژاپن در دمای 30°C به کار گرفته شد. ستون استانداردسازی PLgel OH-MIXEDC و آشکار ساز استفاده شده بر مبنای ضریب شکست محلول خروجی بود. برای انجام آزمون، انواع کوپلیمرهای سنتز شده پس از خنثی سازی به خوبی درون گرم خانه خشک شدند.

آزمون های سیمان

برهم کنش با سیمان (پتانسیل زتا)

برای بررسی مقدار تحرک ذرات سیمان و برهم کنش میان زنجیرهای پلیمر سنتز شده با سطح سیمان آزمون پتانسیل زتا در دمای محیط و با دستگاه Brookhaven مدل Nano Brook انجام شد. در ساخت نمونه ها مقدار ۰/۷٪ (۰/۱۴) از پلیمر سنتز شده و خنثی به ۱۰ g آب یون زدوده افزوده شد. سپس، مقدار ۲ g سیمان نوع G به محلول افزوده شد و پس از هم خوردن اجزای تعلیق، مقادیر متوسط پتانسیل زتا به دست آمد.

آزمون های رئولوژی

برای انجام آزمون های رئولوژی انواع دوغاب سیمان، مقادیر ۰/۴٪ تا ۱٪ وزنی از ترکیبات سنتز شده (جامد) در حالت خنثی (pH=۷-۸) به نسبت

مواد

در این پژوهش، از مونومرهای آکریل آمید صنعتی (AM) و ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) محصول Merck و درشت مونومر پلی (اتیلن گلیکول) (TPEG, n= ۵۰) صنعتی به همان صورت تهیه شده استفاده شد. برای انجام واکنش های پلیمر شدن از آغازگر آمونیم پرسولفات (APS)، کمک آغازگر اکسایش-کاهش سدیم متابی سولفیت (SMB) و عامل انتقال به زنجیر تیوگلیکولیک اسید (TGA) محصول Merck استفاده شد. حلال در واکنش ها آب مقطر یون زدوده بود. برای انجام آزمون های دوغاب سیمان، از سیمان نوع G تولیدی شرکت سیمان دلیجان استفاده شد. در جدول ۱ مشخصات مربوط به سیمان استفاده شده آمده است.

سنتز انواع پلیمر با روش پلیمر شدن اکسایش-کاهش

واکنش های پلیمر شدن به صورت محلول در آب و آغازگر اکسایش-کاهش در دمای محیط (25°C) به کمک آغازگر آمونیم پرسولفات و سدیم متابی سولفیت با غلظت های مختلف انجام شد. مونومرهای مصرفی شامل AM و AMPS با نسبت های مختلف وزنی بود. در برخی از واکنش ها از درشت مونومر دارای شاخه های پلی (اتیلن گلیکول) استفاده شد. زمان واکنش ها ۲۴ h بود و بدون وجود همزن انجام شد. اجزای واکنش ابتدا به صورت محلول ساخته شده و درون ظرف واکنش افزوده شدند. ترکیبات به دست آمده پس از خنثی سازی با محلول ۱۰٪ وزنی سود در جدول ۱- مشخصات مربوط به سیمان نوع G.

Table 1. Specifications related to G-type cement.

| Component | Requirements | Result |
|--------------------------------------|--------------|--------|
| Tricalcium Silicate, (C3S) % | 48-65 | 60.6 |
| Dicalcium Silicate, (C2S) % | 15.0 MAX | 13.61 |
| Tricalcium Aluminate, (C3A) % | 3.0 MAX | 2.0 |
| C4AF + 2C3A, % | 24.0 MAX | 18.3 |
| Magnesium Oxide, (MgO) % | 6.0 MAX | 1.95 |
| Sodium Oxide Equivalent, % | 0.75 MAX | 0.62 |
| Sulfur Trioxide, (SO_3) % | 3.0 MAX | 1.54 |
| Loss On Ignition, % | 3.0 MAX | 0.93 |
| Insoluble Residue, % | 0.75 MAX | 0.45 |

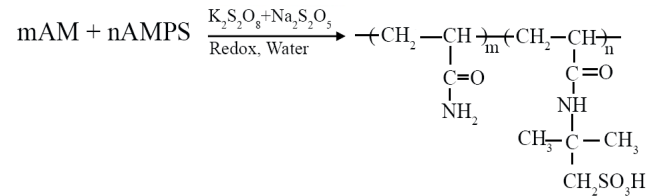
MAX: Maximum

در کوپلیمرهای ۱ تا ۴ در جدول ۲ آمده است. برای سنتز انواع کوپلیمر با وزن مولکولی متفاوت [۲۵، ۲۶]، مقدار نسبت مولی مونومرها به آغازگر از ۱۱/۴ تا ۳۴/۵ متغیر بود. وجود درشت‌مونومر در واکنش (۲) در سنتز ترپلیمر شاخه‌ای دارای یون است. در واکنش‌های کوپلیمر شدن نسبت فعالیت دو مونومر AM و AMPS مقدار ۱/۰۷ و ۰/۵۴ است [۲۷]. بنابراین توزیع مونومرها در زنجیرها به‌طور تصادفی است. با توجه به فعالیت بیشتر مونومر آکریل‌آمید، برای کوپلیمرهای واکنش (۱) و (۲) پراکنش واحدهای دارای یون سولفونات در زنجیرها یکنواخت‌تر است. اما، برای محصولات واکنش (۳) و (۴) قطعات دارای واحدهای آکریل‌آمید ایجاد می‌شود که در بین آن‌ها واحدهای AMPS قرار می‌گیرند.

در بررسی ساختار کوپلیمرهای آکریل‌آمید و AMPS، نمونه کوپلیمر واکنش (۱) دارای مقدار مولی کمتر از آکریل‌آمید با آزمون H-NMR شناسایی شد. همان‌طور که در طیف به‌دست‌آمده ملاحظه می‌شود (شکل ۱ (a)) پروتون‌های مختلف موجود در ساختار کوپلیمر روی پیک‌ها شماره‌گذاری شده است. پیک در ناحیه ۳-۳/۵ ppm به پروتون‌های متیلن متصل به سدیم سولفونات در مونومر AMPS مربوط است. پیک در ناحیه حدود ۷/۵ ppm نیز به گروه NH₂ آکریل‌آمید مربوط است [۲۸]. مقدار درصد مولی مونومرهای AM و AMPS در کوپلیمر ۸۰/۴ و ۱۹/۶ به‌دست آمد که تقریباً مشابه مقادیر موجود در خوراک است (جدول ۲).

در ادامه منحنی FTIR مربوط به نمونه کوپلیمر ۳ در شکل ۱ (b) آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود، مشخصه مربوط به عاملیت سولفونیک (SO₃) در مونومر AMPS دارای پیک‌هایی در ۶۲۲، ۱۰۴۱ و ۱۱۸۵ cm⁻¹ بوده که به گروه S=O مربوط است [۲۹]. پیک جذب در ۱۶۷۱ cm⁻¹ به گروه C=O در آکریل‌آمید و AMPS مربوط است [۹]. همچنین گروه آمین مربوط به مونومرها دارای پیک پهنی در محدوده ۳۴۲۴ cm⁻¹ است.

در شکل ۲ منحنی‌های وزن مولکولی مربوط به انواع کوپلیمر خطی واکنش‌های (۱)، (۳) و (۴) آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود، با توجه به شرایط موجود در جدول ۲، با کاهش مقدار آغازگر وزن



طرح‌واره ۱- شرایط سنتز انواع کوپلیمرهای مختلف با واحدهای AM/AMPS

Scheme 1. Conditions related to the synthesis of various AM/AMPS copolymers.

سیمان درون آب یون‌زدوده افزوده و حل شد. پس از حل شدن ترکیبات، مقدار مشخص از سیمان نوع G (۲۰ g) به محلول افزوده شد. در تمام نمونه‌ها نسبت آب به سیمان ۰/۴۵ بود. پس از ۱ min هم خوردن دوغاب سیمان، نمونه تحت آزمون رئولوژی در دمای محیط و سرعت برش ۱/s ۶۰۰-۱۰ در بازه زمانی ۶۰ s قرار گرفت. آزمون‌ها با رئومتر PaarPhysica، مدل MCR ۳۰۰ ساخت اتریش انجام شد. رئومتر به صورت صفحه‌های موازی با قطر صفحه و فاصله میان صفحه‌ها به ترتیب ۲۵ و ۲ mm بود. برای انجام آزمون رئولوژی با سرعت برش نوسانی، به‌طور مشابه دوغاب سیمان با ۰/۷٪ وزنی از پلیمرهای ۱ و ۲ ساخته شد و مقدار ۰/۸ g تأخیرانداز پودری بوریک اسید نیز افزوده شد. پس از ۱ min هم خوردن دوغاب سیمان، نمونه در آزمون رئولوژی در دمای محیط و در محدوده بسامد ۰/۱ rad/s تا ۶۰۰ rad/s و کرنش کم با مقادیر ثابت ۰/۵٪ به مدت ۲۰ min قرار گرفت.

نتایج و بحث

سنتز و شناسایی انواع کوپلیمر و ترپلیمر

سنتز انواع کوپلیمرهای آکریل‌آمید (AM) با AMPS در محیط آبی و با آغازگر اکسایش-کاهش آمونیم پرسولفات-سدیم متابی سولفیت انجام شد (طرح‌واره ۱). مقدار مولی مونومرها و سایر اجزای واکنش

جدول ۲- شرایط سنتز انواع کوپلیمرهای خطی و ترپلیمر شاخه‌ای دارای مونومرهای عامل‌دار AM/AMPS.

Table 2. Synthesis conditions of linear copolymers and branched terpolymers containing AM/AMPS functional monomers.

| Batch | AM×10 ⁻³ (mol) | AMPS×10 ⁻³ (mol) | [M]/[I] | Other feed ×10 ⁻³ (mol) | Solid (%) |
|-------|---------------------------|-----------------------------|---------|------------------------------------|-----------|
| 1 | 2.8 | 9.6 | 11.4 | TGA= 0.43 | 26.1 |
| 2 | 2.8 | 9.6 | 12.2 | TPEG ₂₄₀₀ = 0.83 | 27.9 |
| 3 | 28.1 | 9.6 | 17.2 | 0 | 29 |
| 4 | 28.1 | 9.6 | 34.5 | 0 | 27 |

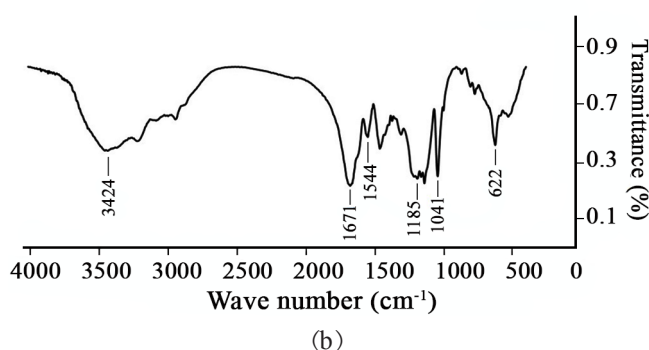
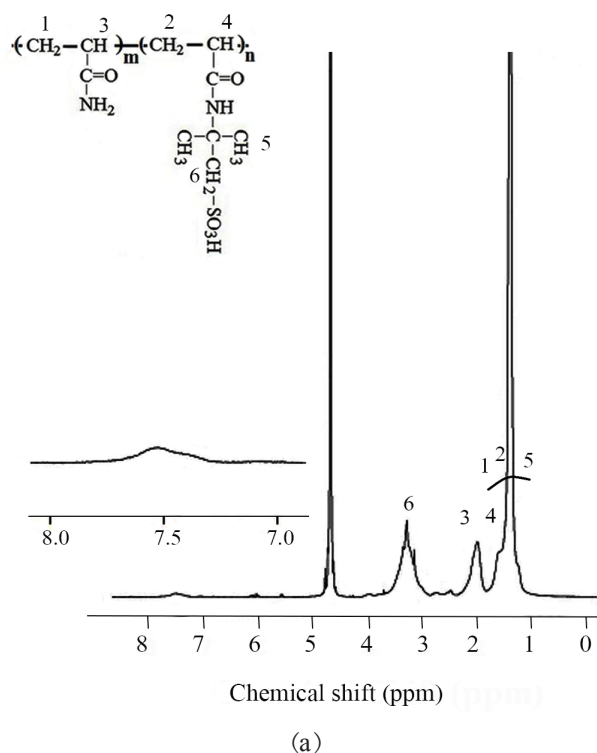
مولکولی برای کوپلیمر واکنش (۱) شده است. کوپلیمر واکنش (۱) دارای کمترین مقدار وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی است که در محدوده ترکیبات پراکنده ساز است [۱۰]. در مقابل، کوپلیمر واکنش (۴) دارای وزن مولکولی و توزیع بسیار بیشتری است. کوپلیمرهای سنتز شده می توانند خواص مختلف دوغاب شامل سیالیت و ته نشینی ذرات را کنترل کنند که وزن مولکولی کوپلیمر عامل بسیار مهمی در کنترل این ویژگی هاست [۱۹].

برهم کنش میان انواع پلیمرهای سنتز شده با ذرات سیمان

نمونه تعلیقه دارای ذرات سیمان نوع G و بخش محلول با نسبت آب به سیمان ۵ است. مقدار پلیمرهای محلول در آب مقطر ۰/۷٪ وزنی نسبت به سیمان (۰/۰۱۴ g) است. تعلیقه دارای ذرات سیمان با گذشت زمان زودتر از سایر نمونه ها ته نشین می شود (شکل ۳). پس از گذشت زمان ۱۰ min تقریباً ته نشینی ذرات به پایان می رسد. نمونه دارای کوپلیمر واکنش (۳) دارای درصد زیادی از آکریل آمید (۷۴/۴٪ مولی) با سرعت کمتر نسبت به نمونه سیمان ته نشین می شود. این نتیجه به دلیل برهم کنش میان عاملیت های موجود در زنجیرهای پلیمر و سطح سیمان است که با پراکنش ذرات موجب پایداری بیشتر آنها شده است [۱۹]. برای نمونه تعلیقه دارای کوپلیمر ۴ که درصد مولی آکریل آمید مشابه نمونه کوپلیمر ۳ و وزن مولکولی آن بیشتر است، روند ته نشینی ذرات سیمان پس از ۵ min مشابه نمونه سیمان بدون وجود پلیمر است. بنابراین کوپلیمر مدنظر اثر جزئی بر پراکنش ذرات سیمان دارد.

برای نمونه های تعلیقه دارای پلیمرهای واکنش (۱) و (۲) نتایج تقریباً مشابه و کاملاً متفاوت از دو نمونه قبل است. همان طور که در شکل ۳ ملاحظه می شود، پایداری ذرات این نمونه ها بیشتر بوده و برای نمونه ترپلیمر ۲ پایداری کمی بیشتر از نمونه ۱ است. زنجیرهای کوپلیمر واکنش (۱) به دلیل داشتن درصد مولی بیشتر از واحد تکرارشونده AMPS با یون های سدیم سولفونات ($\text{SO}_3^- \text{Na}^+$) روی سطح سیمان دارای یون های کلسیم (Ca^{+2}) جذب می شوند و با سازوکار دافعه الکتروستاتیک موجب پراکنش ذرات و ممانعت از ته نشینی آنها می شود. در تعلیقه دارای ترپلیمر ۲، افزون بر یون های سدیم سولفونات، وجود شاخه های پلی (اتیلن گلیکول) موجب پراکنش ذرات و پایداری آنها در برابر ته نشین شدن با سازوکار ممانعت فضایی می شود (طرح واره ۲).

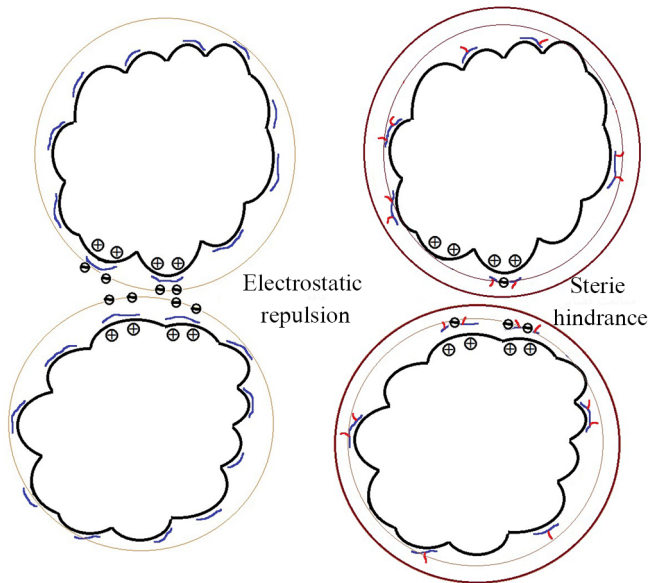
بررسی برهم کنش و جذب انواع زنجیرهای پلیمری سنتز شده با ساختارهای مختلف بر سطح ذرات سیمان با روش پتانسیل زتا انجام شد (شکل ۴) [۳۱، ۳۰]. برای تعلیقه دارای سیمان نوع G، مقدار اندازه گیری شده پتانسیل زتا $-4/5$ mV است. دلیل این نتیجه



شکل ۱- نتایج (a) H-NMR کوپلیمر ۱ و (b) FTIR کوپلیمر ۳ در طیف H-NMR، شدت پیک گروه متیلن متصل به سدیم سولفونات ۲۵/۵۵ و شدت پیک متین هر دو مونومر ۱۵/۸۸ است. بنابراین مقدار درصد مولی مونومرهای AM و AMPS در کوپلیمر به ترتیب ۱۹/۶ و ۸۰/۴ محاسبه شد.

Fig. 1. H-NMR (a) and FTIR (b) results related to the copolymers of 1 and 3 (in the HNMR spectrum, the peak intensity of the methylene group attached to sodium sulfonate is 25.55. The peak intensity of methin in both monomers is 15.88. Therefore, the molar percentage of AM and AMPS units in the copolymer was calculated as 19.6 and 80.4, respectively).

مولکولی افزایش می یابد و عامل انتقال به زنجیر تیوگلیکولیک اسید و نسبت فعالیت کمتر مونومر AMPS موجب دستیابی به کمترین وزن



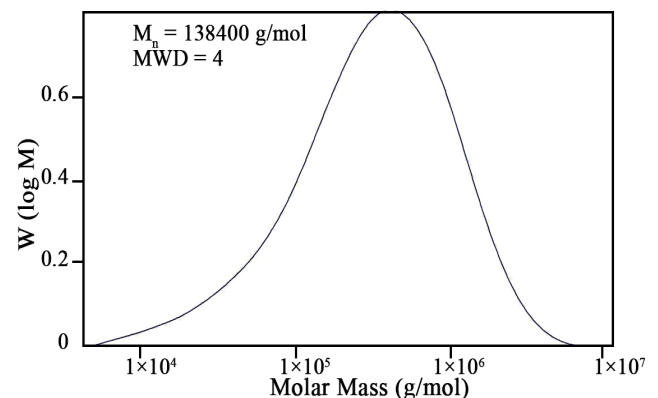
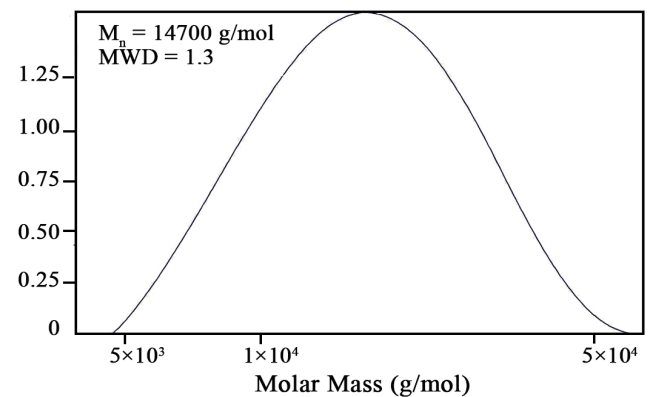
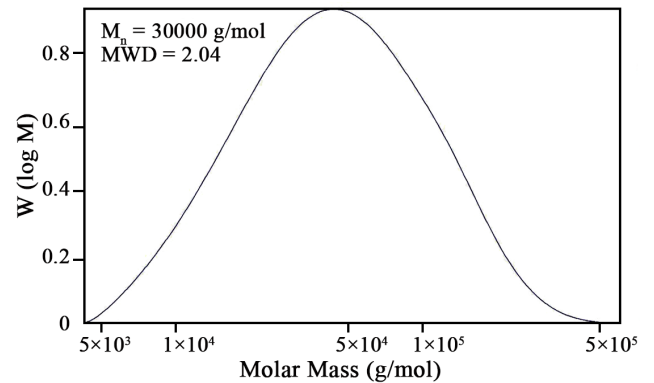
طرح‌واره ۲- سازوکار جذب زنجیرهای پلیمری واکنش (۱) (چپ) و (۲) (راست) و پراکندن ذرات سیمان.

Scheme 2. The mechanism of absorption of polymer chains 1 (left) and 2 (right) and dispersing cement particles.

پراکنش بهتر ذرات سیمان با سازوکار دافعه الکتروستاتیک می‌شود. برای تعلیق سیمان دارای ترپلیمر شاخه‌ای واکنش (۲)، پتانسیل زتا مقدار $10/4$ mV- به دست آمد. این موضوع به دلیل جذب زنجیرهای پلیمری دارای یون $SO_3^-Na^+$ روی سطح سیمان است [۱۰]. وجود شاخه‌های پلی (اتیلن گلیکول) درون زنجیر اصلی موجب ممانعت فضایی و کاهش برهم کنش میان زنجیرهای پلیمری با سطح ذرات سیمان می‌شوند. اما شاخه‌های ایجاد شده روی سطح سیمان موجب پراکنش بهتر ذرات با سازوکار ممانعت فضایی می‌شوند. برای کوپلیمر واکنش (۳) با مقادیر ۲۵/۶٪ مولی از مونومر AMPS، مقدار پتانسیل زتا 12 mV- به دست آمد. بنابراین می‌توان گفت، زنجیرهای پلیمری دارای بارهای منفی روی سطح سیمان جذب می‌شوند. گروه‌های آمین نیز با ایجاد ممانعت فضایی موجب پراکنش بهتر ذرات سیمان می‌شوند. در ادامه، با افزایش وزن مولکولی کوپلیمر دارای ۲۵/۶٪ مولی از مونومر AMPS، میان زنجیر پلیمر و بیش از یک ذره سیمان برهم کنش ایجاد می‌شود. زنجیرهای پلیمر موجب پراکنش ذرات سیمان نمی‌شوند. بنابراین، ذرات سیمان به طور تجمعی است و مقدار پتانسیل زتا $15/3$ mV- به دست آمد.

رئولوژی دوغاب سیمان

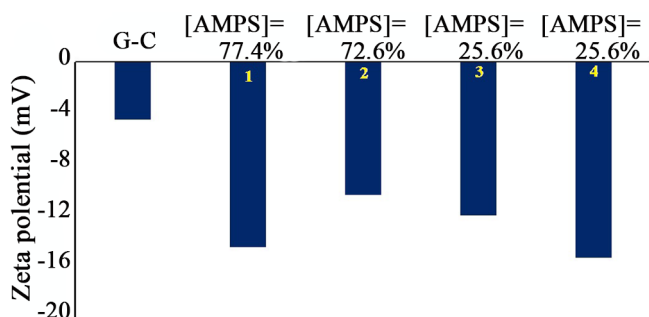
بررسی اثر غلظت انواع پلیمرهای سنتز شده با ساختارهای مختلف



شکل ۲- نتایج GPC مربوط به کوپلیمرهای ۱، ۳ و ۴.

Fig. 2. GPC results related to copolymers 1, 3 and 4.

جذب شدن مولکول‌های لیگنوسولفونات با یون‌های SO_3^- روی سطح سیمان با بارهای مثبت (Ca^{2+}) است. این موضوع به پراکنش ذرات سیمان کمک می‌کند. همان‌طور که در شکل ۴ ملاحظه می‌شود، نمونه تعلیق دارای سیمان و ۰/۷٪ وزنی از کوپلیمر واکنش (۱) که بخش بیشتر واحدهای تکرارشونده آن AMPS با یون‌های سدیم سولفونات منفی بوده، دارای پتانسیل زتا $14/5$ mV- است. بنابراین، افزون بر مولکول‌های لیگنوسولفونات، زنجیرهای کوپلیمر روی سطح سیمان جذب می‌شوند. بارهای منفی بیشتر روی سطح ذرات سیمان موجب

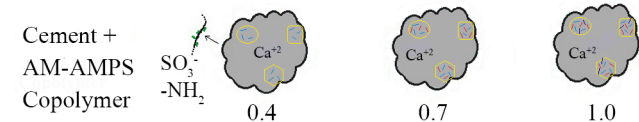


شکل ۴- اثر ساختار انواع پلیمرهای ساخته‌شده بر پتانسیل زتای تعلیقه سیمان (نسبت آب و پلیمر به سیمان به ترتیب ۵ و ۰/۰۷ است).

Fig. 4. The effect of the structure of various polymers on the zeta potential of cement suspension (The ratio of water and polymer to cement is 5 and 0.007 respectively).

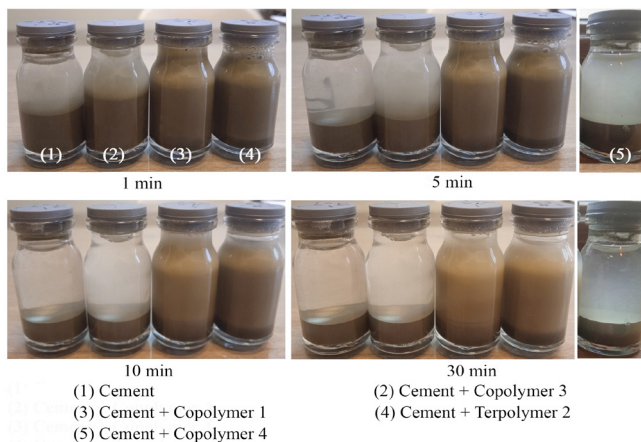
پارامترهای مولکولی ترکیبات اصلاح‌کننده رئولوژی می‌توانند سیالیت دوغاب سیمان را کنترل کنند. از آنجا که سازوکارهای عمل این پلیمرها در مواد بر پایه سیمان ارتباط نزدیکی با میل آن‌ها با سطح ذرات سیمان دارد، جذب انواع مختلف از این درشت‌مولکول‌ها اهمیت دارد. افزودن این ترکیبات می‌تواند عملکرد مواد بر پایه سیمان را به‌طور شایان توجهی کنترل کند. به‌ویژه هنگامی که به تنش تسلیم کم و گران‌روی متوسط تا زیاد برای اطمینان از پایداری مناسب لازم، نیاز باشد [۱۱،۱۲].

دوغاب سیمان با وجود ترپلیمر واکنش (۲) دارای گران‌روی متفاوت از نمونه‌های قبل است. این ترپلیمر دارای زنجیره‌هایی با شاخه‌های بلند است و پس از جذب روی سطح سیمان ممانعت فضایی مناسبی را ایجاد می‌کند و مانع از کلوخه‌شدن ذرات سیمان شده و سبب می‌شود، ذرات سیمان پراکنش و سیالیت مناسبی داشته باشند [۱۰،۱۳]. با وجود اینکه این ترپلیمر درصد زیادی از گروه‌های AMPS در زنجیر اصلی دارد، اما وجود شاخه‌های بلند، مانع برهم‌کنش و جذب کامل این زنجیرها روی سطح ذرات سیمان می‌شود. افزودن



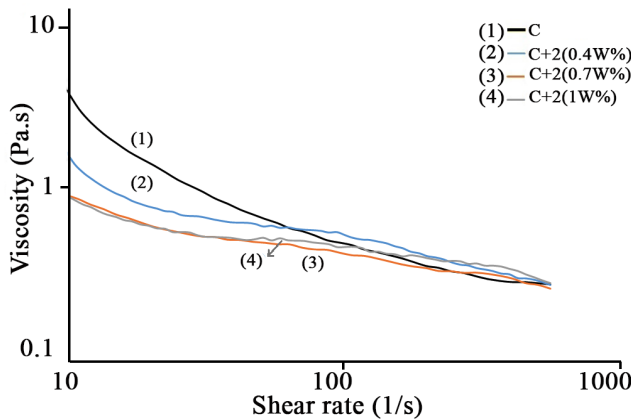
طرح‌واره ۳- اثر غلظت و ساختار کاپلیمر ۱ بر پوشاندن سطح ذرات سیمان.

Scheme 3. The effect of the concentration and structure of copolymer 1 on the surface coverage of cement particles.



شکل ۳- ته‌نشینی ذرات سیمان برای نمونه (از چپ به راست) تعلیقه سیمان، تعلیقه سیمان دارای ۰/۷٪ وزنی از کاپلیمرهای ۱، ۲، ۳ و ۴. Fig. 3. Sedimentation of cement particles for the cement suspension sample (from left to right), cement suspension containing 0.7% by weight of copolymers 1, 2, 3 and 4.

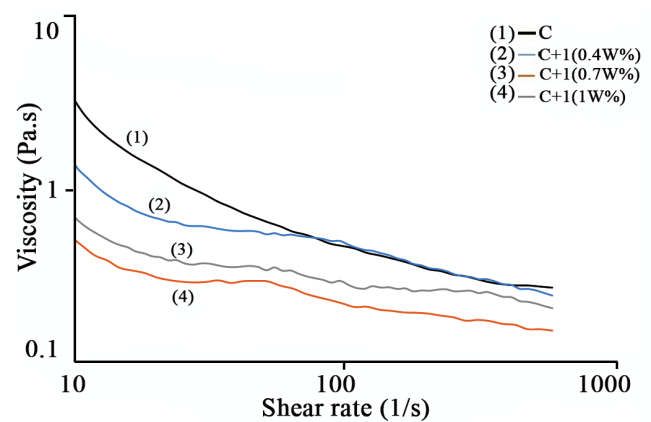
روی رئولوژی دوغاب سیمان نوع G بررسی شد. پلیمرهای سنتز شده ۱ تا ۴ به ترتیب دارای ۷۷/۴، ۷۲/۶، ۲۵/۶ و ۲۵/۶٪ مولی از مونومر AMPS دارای یون $\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ هستند. ترپلیمر ۲ دارای شاخه‌های پلی‌(اتیلن گلیکول) بوده و پلیمر ۴ به دلیل بیشتر بودن نسبت مونومر به آغازگر، دارای بیشترین وزن مولکولی است. اثر غلظت این پلیمرها با نسبت‌های وزنی ۰/۴، ۰/۷ و ۱٪ نسبت به سیمان روی رئولوژی دوغاب سیمان ساخته‌شده با نسبت آب به سیمان ۰/۴۵ بررسی شد. در شکل ۵ تغییرات کاهشی گران‌روی تعلیقه سیمان در مقادیر مختلف از کاپلیمر واکنش (۱) با سرعت برش آمده است. با افزودن ۰/۴٪ وزنی از کاپلیمر ۱ گران‌روی تعلیقه سیمان کاهش می‌یابد. این نتیجه به دلیل خاصیت پراکنده‌سازی زنجیرهای پلیمر جذب‌شده روی سطح سیمان و اثر یون سولفونات بر کاهش جذب آب و کندی در آبدارشدن سیمان است. با افزایش غلظت کاپلیمر تا مقدار ۰/۷٪ گران‌روی تعلیقه کاهش شایان توجهی دارد. بنابراین می‌توان گفت، سطح فعال سیمان (دارای یون Ca^{+2}) با افزایش غلظت کاپلیمر به‌وسیله زنجیرهای بیشتری پوشانده می‌شود (طرح‌واره ۳). بنابراین با جذب زنجیرها روی سطح ذرات سیمان اثر پراکنده‌سازی و کاهندگی جذب آب بیشتر می‌شود [۳۲-۳۴]. در ادامه همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود، با افزایش غلظت کاپلیمر از ۰/۷٪ به ۱٪ وزنی، گران‌روی کمی افزایش می‌یابد. دلیل این موضوع می‌تواند به افزایش برهم‌کنش‌ها میان زنجیرهای پلیمری جذب‌شده روی سطح ذرات سیمان نسبت داده شود.



شکل ۶- اثر غلظت ترپلیمر شاخه‌ای ۲ بر گران‌روی تعلیقه سیمان.
Fig. 6. The effect of concentration of branched terpolymer 2 on the viscosity of cement suspension.

دو غاب کاهش می‌یابد (شکل ۷). با افزایش غلظت پلیمر به مقادیر ۰/۷ و ۱٪ وزنی، گران‌روی تعلیقه کاهش شایان توجهی دارد. دلیل این موضوع کم‌بودن قدرت جذب زنجیرها روی سطح ذرات سیمان و بنابراین ضعیف‌تر بودن اثر پراکنده‌سازی کوپلیمر است. با وجود اثر پراکنده‌سازی اولیه کوپلیمر ۳، ضعف این کوپلیمر در پراکنده‌سازی پایای ذرات سیمان امکان به‌هم‌پیوستن دوباره این ذرات را فراهم می‌آورد که موجب کاهش گران‌روی می‌شود. یون‌های سولفونات نیز تا حدی موجب ممانعت از جذب آب می‌شوند. با افزایش غلظت کوپلیمر تا ۰/۷٪ وزنی اگرچه اثر جذب و پراکنده‌سازی زنجیرها بیشتر می‌شود و گران‌روی کاهش می‌یابد، اما به دلیل دینامیک بودن افزایش فعالیت سطح سیمان، زنجیرهای پلیمر نمی‌توانند پراکنشی دائم در ذرات سیمان ایجاد کنند. در ادامه، با افزایش غلظت تا مقادیر ۱٪، این اثر با جذب بیشتر زنجیرها روی سطح سیمان (طرح‌واره ۳) بیشتر می‌شود. تفاوت موجود برای اثر پراکنده‌سازی کوپلیمر ۳ نسبت به کوپلیمر ۱ به درصد بیشتر یون‌های سدیم سولفونات موجود در نمونه ۱ مربوط است که موجب برهم‌کنش میان پلیمر و ذرات سیمان می‌شود. بنابراین در غلظت‌های زیاد از زنجیر کوپلیمر، اثر پراکنده‌سازی غیرپایای نمونه ۳ بر کاهش گران‌روی تعلیقه سیمان بیشتر است (شکل ۷). در سرعت‌های برش زیاد، به دلیل برهم‌کنش ضعیف بین یون‌های سدیم سولفونات زنجیرهای پلیمر و ذرات سیمان، نقش کوپلیمر در تغییر گران‌روی به حداقل می‌رسد و نمونه‌ها فارغ از درصد کوپلیمر، به سمت مقدار مشخصی از گران‌روی برشی میل می‌کنند.

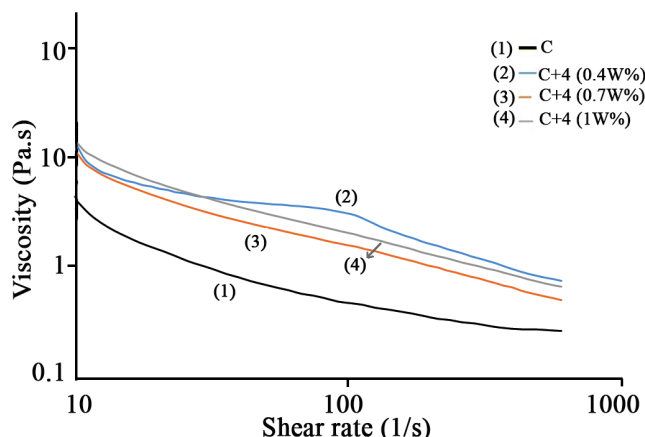
تغییرات گران‌روی دوغاب سیمان با وجود کوپلیمر واکنش (۴) در غلظت‌های ۰/۴، ۰/۷ و ۱٪ وزنی سیمان در شکل ۸ نشان داده شد.



شکل ۵- اثر غلظت کوپلیمر ۱ بر گران‌روی تعلیقه سیمان.
Fig. 5. The effect of concentration of copolymer 1 on the viscosity of cement suspension.

۰/۴٪ وزنی از این ترپلیمر به دوغاب سیمان، جذب نسبی آن روی سطح ذرات سیمان به‌دنبال دارد. افزون بر اثر شاخه‌ها، وجود عاملیت‌های سدیم سولفونات مقدار آب جذب‌شده به‌وسیله سیمان را کاهش می‌دهد و باعث کاهش گران‌روی اولیه دوغاب سیمان می‌شود. همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود، افزایش مقدار وزنی ترپلیمر به ۰/۷٪ باز گران‌روی را کاهش می‌دهد. دلیل این نتیجه افزایش پوشاندن سطح ذرات با زنجیرهای پلیمر است (طرح‌واره ۳) و شاخه‌های پلی‌(اتیلن گلیکول) نیز موجب افزایش سیالیت تعلیقه می‌شوند. افزایش غلظت ترپلیمر به ۱٪ وزنی اثر جزئی بر کاهش گران‌روی دارد. بنابراین می‌توان گفت، وجود شاخه‌های بلند مانع از جذب مقادیر بیش از ۰/۷٪ وزنی از ترپلیمر روی سطح ذرات سیمان می‌شود. وجود این ترپلیمر با غلظت‌های مختلف در دوغاب سیمان، موجب کاهش گران‌روی در سرعت‌های برش کمتر از 100 s^{-1} می‌شود. اما به تدریج کاهش گران‌روی با سرعت برش، با سرعت کمتری انجام می‌شود. دلیل این موضوع آبدار شدن و ایجاد سطح فعال جدید روی ذرات سیمان است. پلیمرهای شاخه‌ای دارای مقادیر مختلف از یون و شاخه با اندازه‌های مختلف، روی نحوه جذب بر سطح ذرات سیمان اثر دارند. دافعه الکتروستاتیک میان یون‌های منفی به‌عنوان سازوکار پراکنش مناسب برای ذرات سیمان مطرح است. اندازه شاخه‌ها یا عاملیت‌های موجود در زنجیر اصلی ارتباط مستقیمی با جذب پلیمرها روی ذرات سیمان دارد [۳۲].

اثر کوپلیمر ۳ بر گران‌روی تعلیقه سیمان متأثر از کسر مولی AMPS است که موجب ایجاد برهم‌کنش با سطح ذرات سیمان می‌شود [۲، ۱۹]. برای کوپلیمر واکنش (۳) با درصد کمتر از مونومر دارای یون سدیم سولفونات، با افزودن ۰/۴٪ وزنی از کوپلیمر مقدار گران‌روی اولیه

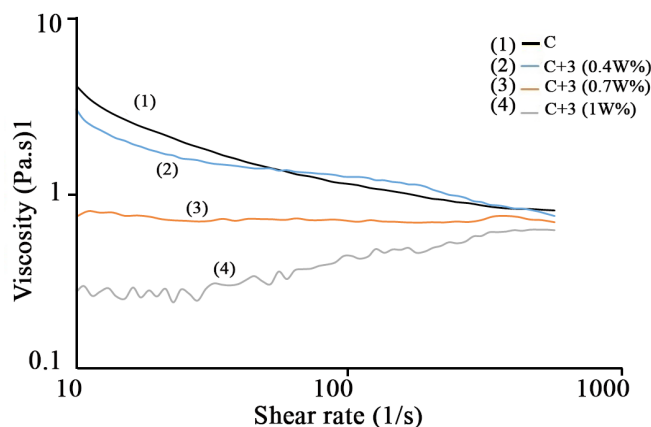


شکل ۸- اثر غلظت کوپلیمر ۴ بر گرانروی تعلیق سیمان.

Fig. 8. The effect of concentration of copolymer 4 on the viscosity of cement suspension.

در جدول ۳ مقادیر مربوط به تنش تسلیم دوغاب سیمان و دوغاب دارای درصدهای مختلف از انواع پلیمرهای سنتز شده آمده است. همانطور که دیده می شود، افزودن پلیمرهای ۱ تا ۳ موجب کاهش تنش تسلیم دوغاب سیمان می شوند که این مسئله برای کوپلیمر واکنش (۴) به صورت افزایشی است. دلیل این نتایج اثر جذب زنجیرها بر سطح سیمان و برهم کنش یون های سدیم سولفونات است که موجب پراکنش بهتر ذرات و افزایش سیالیت اولیه دوغاب می شود. برای نمونه تعلیق دارای کوپلیمر ۴ به دلیل بیشتر بودن مقادیر وزن مولکولی و برهم کنش زیاد میان زنجیرها و ذرات سیمان، تنش تسلیم سه برابر می شود. در تمام دوغاب ها دیده شد، با افزایش مقدار پلیمر از ۰/۴٪ به ۰/۷٪ وزنی، تنش تسلیم کاهش می یابد. دلیل این موضوع پوشش سطح ذرات با پلیمرها و اثر برهم کنش بیشتر یون سدیم سولفونات است. در مقادیر وزنی بیشتر پلیمر، می توان گفت، سطح ذرات پوشانده شده است و تفاوت در درصد یون سولفونات و وزن مولکولی روی برهم کنش با ذرات سیمان و در نتیجه بر مقادیر تنش تسلیم اثر می گذارد. کمترین مقدار تنش تسلیم به تعلیق دارای ۱٪ وزنی کوپلیمر ۳ مربوط است.

در بررسی انجام شده با استفاده از مدل بینگهام و نتایج تنش برشی دیده شد، ساختارهای مختلف از کوپلیمر شاخه ای که به عنوان پراکنده ساز استفاده می شوند، روی مقادیر تنش تسلیم خمیرهای سیمان اثر مستقیم دارند [۳۵]. نکته شایان توجه اینکه تنش تسلیم معیاری است که نشان می دهد، شروع سیالیت خمیر سیمان تحت اثر وزن آن با چه نیرویی انجام می شود. بنابراین با توجه به نوع و تعداد شاخه ها و تعداد یون های موجود در کوپلیمر، مقدار تنش تسلیم تغییر



شکل ۷- اثر غلظت کوپلیمر ۳ بر گرانروی تعلیق سیمان.

Fig. 7. The effect of concentration of copolymer 3 on the viscosity of cement suspension.

مقدار گروه های AMPS در این نمونه حدود ۳۰٪ (مشابه کوپلیمر ۳) بوده، اما وزن مولکولی آن بیشتر است. بنابراین کوپلیمر واکنش ۴ دارای تعداد زنجیر کمتر اما وزن مولکولی بیشتر نسبت به کوپلیمر ۳ است. برخلاف سه نمونه پلیمر قبلی، وجود کوپلیمر ۴ موجب افزایش گرانروی دوغاب می شود. این موضوع می تواند به دلیل افزایش برهم کنش میان عاملیت های منفی موجود در زنجیرهای پلیمر و ذرات سیمان باشد [۹]. افزون بر این، افزایش وزن مولکولی کوپلیمر موجب غلیظ تر شدن دوغاب می شود، زیرا بخشی از آب محیط به وسیله زنجیرهای کوپلیمر جذب شده است. افزون بر این می توان گفت، زنجیرهای کوپلیمر واکنش (۴) اثر پراکنده سازی روی ذرات سیمان ندارند. با افزایش مقدار وزنی کوپلیمر از ۰/۴٪ به ۰/۷٪، گرانروی دوغاب کمی کاهش می یابد که می تواند به واسطه افزایش برهم کنش میان یون سولفونات زنجیرها و ذرات سیمان باشد که موجب رهاش آب از سطح سیمان و افت گرانروی می شود. افزایش بیشتر مقدار کوپلیمر تا مقدار ۱٪ وزنی، موجب افزایش جزئی در گرانروی دوغاب می شود که می تواند به بیشتر شدن برهم کنشها میان ذرات سیمان و زنجیرها نسبت داده شود.

مقایسه عملکرد و تحلیل سازوکار جذب افزودنی های پلی آنیونی برای دوغاب سیمان نشان می دهد، نوع یون ها و ساختار مولکولی، قابلیت جذب و برهم کنش زنجیرها روی سطح سیمان را بهبود می دهند. نیروهای الکتروستاتیکی چندوجهی کنترل شده نیز بر این برهم کنش ها اثر می گذارند [۳۳].

جدول ۳- اثر غلظت انواع پلیمرهای سنتز شده بر مقادیر تنش تسلیم تعلیقه سیمان.

Table 3. The effect of the concentration of various synthesized polymers on the yield stress values of cement suspension.

| Synthesized polymers | - | Polymer 1 | | | Polymer 2 | | | Polymer 3 | | | Polymer 4 | | |
|------------------------|------|-----------|-----|-----|-----------|-----|-----|-----------|-----|-----|-----------|-----|-----|
| Polymer weight percent | 0 | 0.4 | 0.7 | 1.0 | 0.4 | 0.7 | 1.0 | 0.4 | 0.7 | 1.0 | 0.4 | 0.7 | 1.0 |
| Yield stress (Pa) | 35.4 | 15 | 5.2 | 7.3 | 15.5 | 8.6 | 8.6 | 21.7 | 2.3 | 0.5 | 107 | 93 | 116 |

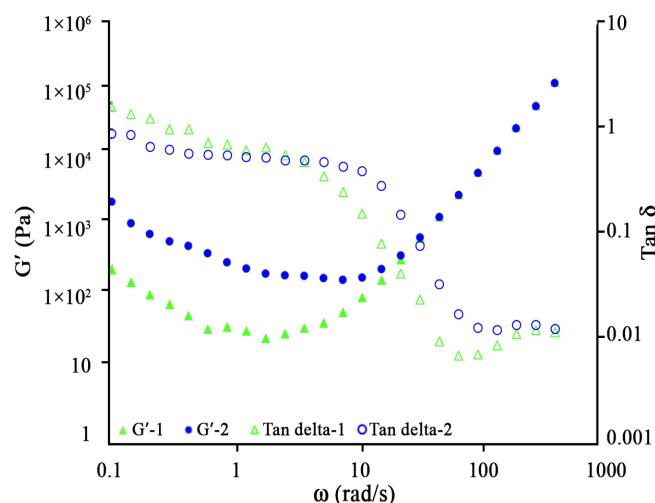
به طور خلاصه، مقدار کمی از کوپلیمر انسجام (وابسته به مقادیر G') خمیر سیمان را در نسبت آب به سیمان ۰/۳ کاهش می دهد. در حالت دوغاب دارای سیالیت زیاد، کوپلیمر با اثر ایجاد سیالیت روی دوغاب با نسبت زیاد از آب به سیمان (۰/۵) بر کارایی تعلیقه اثر می گذارد [۳۷].

تغییرات گرانروی کمپلکس نسبت به بسامد برای دوغاب های سیمان شامل پلیمرهای ۱ و ۲ در شکل ۱۰ آمده است. هر دو دوغاب تا محدوده بسامد ۱۰ rad/s رفتار شبه پلاستیک نشان دادند. نمونه تعلیقه دارای پلیمر ۱ به دلیل برهم کنش بیشتر یون های سدیم سولفونات رقیق تر است و گرانروی کمتری را نسبت به نمونه ۲ تا بسامد بیان شده نشان می دهد. با افزایش بسامد

می کند. زنجیرهای پلیمر روی سطح سیمان جذب شده و افزون بر ممانعت از جذب آب، موجب سیالیت ذرات سیمان و کاهش شایان توجه مقدار تنش تسلیم می شوند.

شکل ۹ تغییرات مدول ذخیره و ضریب اتلاف ($\tan\delta$) برای دو نمونه دوغاب سیمان دارای پلیمرهای واکنش (۱) و (۲) را در محدوده بسامد ۰/۱ rad/s تا ۶۰۰ rad/s و مقادیر کم کرنش ثابت ۰/۵٪ نشان می دهد. همان طور که در شکل ۹ دیده می شود، مدول ذخیره پس از کاهش در بسامدهای کم، شروع به افزایش می کند. با وجود تفاوت در مدول ذخیره این دو دوغاب در بسامدهای کم، این مشخصه در بسامدهای زیاد مقادیر مشابهی نشان می دهد. در واقع در بسامدهای کم (زمان های طولانی تر)، سامانه دوغاب شامل پلیمر، ذرات سیمان و آب و برهم کنش های احتمالی بین این اجزا فرصت کافی برای پاسخ گزینی به نیروی دینامیکی اعمال شده را دارند [۳۶، ۳۷].

همان طور که پیش تر نیز بیان شد، پلیمر ۱ ریزساختار خطی دارد که در آن گروه های AMPS کسر زیادی (۷۰٪) از ساختار پلیمر را تشکیل می دهند، در حالی که تریپلیمر ۲ دارای شاخه های بلند پلی اتری است و گروه های AMPS در آن یک کسر ۳۰٪ را دارد. چنین ساختاری موجب برهم کنش سریع زنجیرهای کوپلیمر ۱ با ذرات سیمان و ممانعت از جذب آب به وسیله سیمان شده و باعث ایجاد دوغاب رقیق تر در شرایط آزمون می شود. بنابراین، در مقایسه با دوغاب دارای پلیمر ۲، سفتی و مدول ذخیره کمتری را نشان می دهد. بررسی $\tan\delta$ نیز این نکته را تأیید می کند که در بسامدهای کم (تا حدود ۲/۵ rad/s) دوغاب دارای کوپلیمر ۱ رفتار گرانروی بیشتری را نشان می دهد. در بسامدهای بیشتر، با توجه به کوتاه شدن زمان در دسترس برای پاسخ دهی دوغاب ها به نیروی اعمال شده، مدول ذخیره این دو سامانه شیب افزایشی پیدا می کند. کاهش شایان توجه $\tan\delta$ در بسامدهای بیشتر نیز نشان دهنده این موضوع است که پاسخ سامانه به تنش اعمال شده پاسخی کشسان است. در مطالعه انجام شده درباره اثر کوپلیمر شاخه ای دارای یون دیده شد که



شکل ۹- تغییرات مدول ذخیره تعلیقه سیمان دارای پلیمرهای ۱ (▲) و ۲ (●) و فاکتور اتلاف ($\tan\delta$) دارای پلیمرهای ۱ (▲) و ۲ (●) با بسامد.

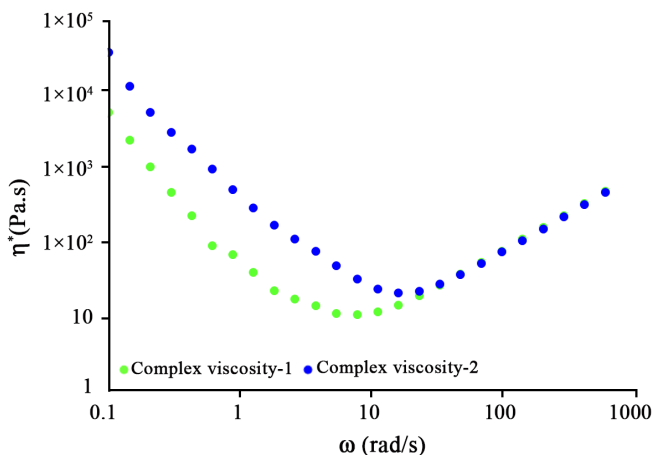
Fig. 9. Changes of storage modulus (G') of cement suspension containing polymers 1 (▲) and 2 (●) and loss factor ($\tan\delta$) containing polymers 1 (▲) and 2 (●) with frequency.

نتیجه گیری

انواع پلیمر بر پایه AM/AMPS با ساختارهای مولکولی مختلف سنتز و با روش های FTIR، HNMR، و GPC شناسایی شدند. برهم کنش پلیمرها با سیمان نوع G و با نسبت آب به سیمان ۵ نشان داد، پلیمرها موجب بهبود پراکنش ذرات شده و افزایش درصد مولی AMPS و وجود شاخه های پلی (اتیلن گلیکول) در پلیمر موجب کندتر شدن ته نشینی ذرات سیمان با سازوکار پراکنش ذرات می شوند. با توجه به ساختار مولکولی پلیمرها، مقادیر پتانسیل زتا برای تعلیقه سیمان دارای ۰/۷٪ وزنی از انواع پلیمر در محدوده ۱۰/۴ mV تا ۱۵/۳- به دست آمد. گرانروی تعلیقه سیمان با افزایش غلظت کوپلیمر ۱ از ۰/۴٪ تا ۰/۷٪ وزنی کاهش می یابد. اما، با افزایش غلظت این کوپلیمر تا ۱٪، گرانروی تعلیقه بیشتر می شود. افزایش غلظت ترپلیمر به مقدار ۱٪ وزنی اثری بر کاهش گرانروی ندارد. با افزایش غلظت کوپلیمر ۳، گرانروی تعلیقه کاهش می یابد. متفاوت از سه نمونه قبلی، گرانروی دوغاب سیمان با وجود کوپلیمر ۴ افزایش می یابد. پلیمرهای ۱ تا ۳ موجب پراکنش بهتر ذرات و کاهش تنش تسلیم دوغاب سیمان می شوند. نمونه تعلیقه دارای کوپلیمر ۴ به دلیل بیشتر بودن مقادیر وزن مولکولی و برهم کنش زیاد میان زنجیرها و ذرات سیمان، تنش تسلیم سه برابر دوغاب سیمان دارد. در تمام دوغاب ها دیده شد، با افزایش مقدار پلیمر از ۰/۴٪ به ۰/۷٪ وزنی، تنش تسلیم کاهش می یابد. کمترین مقدار تنش تسلیم مربوط به تعلیقه دارای ۱٪ وزنی کوپلیمر ۳ است. گرانروی کمپلکس دوغاب سیمان در مجاورت پلیمرهای خطی و شاخه ای تا محدوده بسامد ۱۰ rad/s به صورت شبه پلاستیک است. با وجود تفاوت در مدول ذخیره این دو دوغاب در بسامدهای کم، این مشخصه در بسامدهای زیاد مقادیر مشابهی دارد. مقادیر $\tan \delta$ در بسامدهای کم (تا حدود ۲/۵ rad/s) برای دوغاب دارای کوپلیمر ۱ رفتار گرانرو بیشتری دارد. در بسامدهای بیشتر پاسخ سامانه به تنش اعمال شده کشسان است.

مراجع

- Zhao J., Hu M., Liu W., Feng J., Zhang H., Liu M., and Guo J., Toughening Effects of Well-dispersed Carboxylated Styrene-Butadiene Latex Powders on the Properties of Oil Well Cement, *Constr. Build. Mater.*, **340**, 127768, 2022.
- Narimani A., Kordnejad F., Kaur P., Trivedi J.J., Ferhi N., Hemmati M., and Duong A., Synthesis and Preparation of Poly(AM-



شکل ۱۰- تغییرات گرانروی مختلط دوغاب سیمان نسبت به بسامد با وجود پلیمرهای ۱ (●) و ۲ (●).

Fig. 10. Changes in the complex viscosity of the cement slurry with respect to frequency in the presence of polymers 1 (●) and 2 (●).

به مقادیر بیشتر هر دو دوغاب گرانروی مشابهی را نشان می دهند که می تواند به دلیل افزایش جذب آب و گرانروی آنها با زمان باشد. یادآور می شود، ذرات سیمان در دوغاب دارای پلیمر ۲، جذب معدودی از زنجیرهای پلیمری دارند و بنابراین از همان ابتدای آزمون جذب آب بیشتری نشان می دهد. در ادامه و با گذشت زمان، ذرات سیمان آب دار می شوند و دوغاب های دارای هر دو پلیمر آب جذب می کنند که با افزایش غلظت محیط، موجب افزایش گرانروی می شود. شایان ذکر است، طی زمان آزمایش مقدار جذب آب دوغاب دارنده پلیمر ۱ کمتر از دوغاب دارنده پلیمر ۲ است و به همین دلیل گرانروی دوغاب دارای پلیمر ۱ کمتر از دوغاب دارنده پلیمر ۲ است. بدیهی است، این رقیق بودن دوغاب دارای کوپلیمر ۱ می تواند به جریان پذیری بهتر این نمونه منجر شود.

co-AMPS)/GO Nanocomposites Hydrogel as a Rheology Modifier and Fluid Loss Vontroller for use in Oil Well Cementing, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **44**, 1-12, 2022.

- Falin Zh.P., Feng Q., and Zheng Y., Enhancing the CO₂-H₂S Corrosion Resistance of Oil Well Cement with a Modified Epoxy Resin, *Constr. Build. Mater.*, **326**, 126854, 2022.

4. Xu Y., Liu M., Li P., Zhu L., Xia X., Zhang Ch., Yu Y., and Gue J., Effect of Dispersant Types on the Rheological and Mechanical Properties of Oil Well Cement Paste with Nanosilica, *Constr. Build. Mater.*, **271**, 121576, 2021.
5. Wu X., Li M., Sun Y.J., Guo C., Zhang Zh., and Fang L., Preparation and Performance of Oil Well Cement Fluid Loss Additive ANAFM, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **44**, 1-10, 2023.
6. Zhai W., Wang Ch., Yao X., Dai D., Wang L., Geng Ch., Wu X., and Hua S., Characteristics of Polycarboxylate-based Dispersant Suitable for Medium and Low Temperature Oil Well Cementing, *Constr. Build. Mater.*, **290**, 123239, 2021.
7. Bu Y., Xu M., Liu H., Zhou A., Du J., Yang X., and Guo Sh., A Novel Hydrophobically Associating Water-soluble Polymer Used as Constant Rheology Agent for Cement Slurry, *Roy. Soc.*, **9**, 211170, 2022.
8. Wang G., Tan H., Zhu J., Lu Ch., and Sun A., The Effect of SiO₂/PEGMA/AA Nanocomposites on Hydration Process and Mechanical Properties of Oil Well Cement, *Constr. Build. Mater.*, **328**, 127032, 2022.
9. Ashkani M., Bouhendi H., Kabiri K., and Rostami M.R., Synthesis of Poly(2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid) with High Water Absorbency and Absorption under Load (AUL) as Concrete Grade Superabsorbent and its Performance, *Constr. Build. Mater.*, **206**, 540-551, 2019.
10. Rostami M.R., Abbassi-Sourki F., and Bouhendi H., Synergistic Effect of Branched Polymer/nano Silica on the Microstructures of Cement Paste and Their Rheological Behaviors, *Constr. Build. Mater.*, **201**, 159-170, 2019.
11. Bessaies-Bey H., Khayat K.H., Palacios M., Schmidt W., and Roussel N., Viscosity Modifying Agents: Key Components of Advanced Cement-based Materials with Adapted Rheology, *Cem. Concr. Res.*, **152**, 106646, 2022.
12. Schutter G., Ezzat M., Lesage K., and Hoogenboom R., Responsive Superplasticizers for Active Rheology Control of Cementitious Materials, *Cem. Concr. Res.*, **165**, 107084, 2023.
13. Rostami-Daroukola M.R., Novel Branched Polymers and Their Structural Effects on Intercalation into Na-MMT and Silica Fume Slurries, *Polym. Bull.*, **75**, 4055-4072, 2018.
14. Rostami Daronkola M.R., Synthesis and Characterization of Different Quaterpolymers as Superplasticizer and Their Effectiveness on Micronized Cement Particles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 221-233, 2017.
15. Ashkani M., Bouhendi H., Rostami M.R., Kabiri K., and Ghias M., Preparation of Superabsorbent Microparticles for Production of Concrete Using Ultrasound: A Performance Study, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 61-72, 2023.
16. Kazemian M. and Shafei B., Investigation of Type, Size, and Dosage Effects of Superabsorbent Polymers on the Hydration Development of High-performance Cementitious Materials, *Constr. Build. Mater.*, **422**, 135801, 2024.
17. Guan X., Zhang J., and Zao Sh., Design, Synthesis and Characterization of a Starch-based Superabsorbent Polymer and its Impact on Autogenous Shrinkage of Cement Paste, *Constr. Build. Mater.*, **415**, 134986, 2024.
18. Lei L., Hirata T., and Plank J., 40 Years of PCE Superplasticizers - History, Current State-of-the-art and an Outlook, *Cem. Concr. Res.*, **157**, 106826, 2022.
19. Wang H., Dong Z., and Wang D., Preliminary Evaluation of Poly(AA-co-AMPS) on the Properties of Sulphoaluminate Cement, *Constr. Build. Mater.*, **347**, 128571, 2022.
20. Wang J., Kong X., and Yin J., Formation of Synthetic C-S-H in the Presence of Triethanolamine and/or Polycarboxylate Polymers, *Constr. Build. Mater.*, **424**, 135881, 2024.
21. Virgilio G.B. and Richar G., Well Cementing Method Using an AM/AMPS Fluid Loss Additive Blend, *US Pat. 4632186A*, 1986.
22. Ma J., Xia B., Yu P., and An Y., Comparison of an Emulsion- and Solution-Prepared Acrylamide/AMPS Copolymer for a Fluid Loss Agent in Drilling Fluid, *ACS Omega*, **5**, 12892-12904, 2020.
23. Li M., Xie D., Guo Z., Lu Y., and Guo X., A Novel Terpolymer as Fluid Loss Additive for Oil Well Cement, *Int. J. Polym. Sci.*, **12**, 1-8, 2017.
24. Liu H., Bu Y., Sanjayan J.G., Nazari A., and Shen Zh., Suitability of Polyacrylamide Superabsorbent Polymers as the Internal Curing Agent of Well Cement, *Constr. Build. Mater.*, **112**, 253-260, 2016.
25. Feng J., Zheng L., Wu X., Wu J., Yu Y., Li L., and Li M., Preparation and Characterization of Polymer Retarder for Plugging Cement Slurry, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **44**, 2239, 2023.
26. Yihan M., Shengnan Sh., Beibei Zh., Fengzhen L., Yi L., Yuchong X., and Caijun Sh., Adsorption and Dispersion Capability of Polycarboxylate-based Superplasticizers: A Review, *J. Sustain. Cem.-Bas. Mater.*, **11**, 319-344, 2022.
27. Travas-Sejdic J. and Eastal A., Study of Free-Radical Copolymerization of Acrylamide with 2-Acrylamido-2-Methyl-1-Pro-

- pane Sulphonic Acid, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 619-628, 2000.
28. Feng Q., Yang X., Peng Zh., Zheng Y., and Liu H., Preparation and Performance Evaluation of Hydrophobically Associating Polymer Anti-water Channeling Agent for Oil Well Cement, *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**, 50564, 2021.
 29. Ma J., Xia B., Yu P., and An Y., Comparison of an Emulsion- and Solution-Prepared Acrylamide/AMPS Copolymer for a Fluid Loss Agent in Drilling Fluid, *ACS Omega*, **5**, 12892-12904, 2020.
 30. Liu L., Sun J., Wang R., Liu F., Gao Sh., Yang J., Ren H., Qu Y., Cheng R., Geng Y., and Feng Zh., New Zwitterionic Polymer as a Highly Effective Salt- and Calcium-Resistant Fluid Loss Reducer in Water-Based Drilling Fluids, *Gels*, **8**, 735, 2022.
 31. Wang F., Kong X., Wang D., and Wang Q., The Effects of Nano-C-S-H with Different Polymer Stabilizers on Early Cement Hydration, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **102**, 5103, 2019.
 32. Emaldi I., Erkizia E., Leiza J.R., and Dolado J.S. Understanding the Effect of MPEG-PCE's Microstructure on the Adsorption and Hydration of OPC, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **106**, 2567-2579, 2023.
 33. Li P., Lu H., Hu M., Yu Y., Liu M., Xia X. Cao J., Cheng Y., and Guo J., Performance Comparison and Adsorption Mechanism Analysis of Polyanionic and Zwitterionic Copolymer Fluid Loss Additives for Oil-well Cement Paste: An Experimental and Computational Study, *Constr. Build. Mater.*, **415**, 134955, 2024.
 34. Boddepalli U., Panda B., and Ranjani Gandhi I.S., Rheology and Printability of Portland Cement Based Materials: A Review, *J. Sustain. Cem.-Bas. Mater.*, **12**, 789-807, 2023.
 35. Lange A. and Plank J., Optimization of Comb-shaped Polycarboxylate Cement Dispersants to Achieve Fast-Flowing Mortar and Concrete, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 42529, 2015.
 36. Feng K., Li W., Ma K., Yu L., Zou W., and Long G., Effect of Pre-shearing Regimes on Rheological Parameters of Cement Paste, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **107**, 2093, 2024.
 37. Liberto T., Bellotto M., and Robisson A., Small Oscillatory Rheology and Cementitious Particle Interactions, *Cem. Concr. Res.*, **157**, 106790, 2022.