

Synthesis of Branched Polymers and Dispersion of Silica Nanoparticles and the Effect of Their Interaction on Hydrated Cement Morphology

Mohammad Reza Rostami Daroukola* and Mehrdad Fallah

Department of Polymerization Engineering, Faculty of Polymerization,
Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 15 November 2017, accepted: 22 July 2018

ABSTRACT

Hypothesis: Dispersion and stabilization of silica nanoparticles are novel approach in the synthesis of hybrid materials in interacting with cement particles. Branched polymers are able to enhance the dispersion and stability of these nanoparticles. Dispersed nanosilica and branched polymers have direct effects on the microstructure of cement. These materials have wide applications in concrete technology.

Methods: Various branched polymers were synthesized through in situ radical polymerization of acrylic acid, maleic anhydride and polyethylene glycol methyl ether methacrylate ($M_n=950$ g/mol) in presence of nanosilica with different contents.

Findings: The molecular structures of the synthesized branched polymers were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), proton nuclear magnetic resonance (1H NMR) and gel permeation chromatography (GPC) methods. Thermogravimetric analysis was used to identify the nature of interactions between the branched polymers and nanoparticles. The dispersion state of silica nanoparticles within branched polymer solution was studied by dynamic light scattering (DLS) and scanning electron microscopy (SEM) analysis. The results showed a low dispersion in acidic conditions due to agglomeration of nanosilica in the cement. Furthermore, after 30 min sonication, in a neutralized condition, the nanoparticles were dispersed well. In addition, the dispersibility of nanosilica dropped with increases in nanosilica loading. The SEM images showed good dispersion of nanoparticles in the cement medium. It was also demonstrated that the branched polymer had a great influence on the morphology of crystal structure formation in the hydrated cement. The SEM images revealed the best distribution of nanoparticles with 4.7 weight percent nanosilica in the presence of neutralized branching polymers under sonication. From the EDAX results it was also found that the silica nanoparticles and branched polymers were dispersed well in the cement medium.

Keywords:

branched polymer,
dispersion,
nanoparticles,
silica fume,
micronized cement particles

(*)To whom correspondence should be addressed.

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

Please cite this article using:

Rostami Daroukola M.R and Fallah M., Synthesis of Branched Polymers and Dispersion of Silica Nanoparticles and the Effect of Their Interaction on Hydrated Cement Morphology, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 239-250, 2018.

سنتز پلیمرهای شاخه‌دار و پراکنش نانوذرات سیلیکا و اثر برهم‌کنش آن‌ها بر شکل‌شناسی سیمان آبدار شده

محمدرضا رستمی درونکلا*، مهرداد فلاح

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و یکم، شماره ۳،

صفحه ۲۵۰-۲۳۹، ۱۳۹۷

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2018.1584

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

دریافت: ۱۳۹۶/۸/۲۴، پذیرش: ۱۳۹۷/۴/۳۱

چکیده

انواع پلیمرهای شاخه‌دار از واکنش پلیمرشدن درجای رادیکالی آزاد مونومرهای آکریلیک اسید (AA)، مالئیک انیدرید (MA) و پلی‌اتیلن گلیکول متیل‌اتر متاکریلات با وزن مولکولی ۹۵۰ g/mol (PEGMA) با درصدهای مختلف از نانوذرات سیلیکا سنتز شدند. شناسایی ساختاری این ترکیبات با روش‌های طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن (¹HNMR) و سوانگاری ژل تراوایی (GPC) انجام شد. نتایج بررسی برهم‌کنش میان پلیمرهای شاخه‌دار با نانوذرات با گرماوزن‌سنجی (TGA) نشان داد، در شرایط اسیدی پیوندهای هیدروژنی میان عاملیت‌های موجود در زنجیر پلیمری با سطح نانوذرات بسیار قوی‌تر از شرایط خنثی است. همچنین، نوع برهم‌کنش میان عاملیت‌های موجود در زنجیر پلیمری با گروه‌های هیدروکسی موجود در سطح نانوذرات در شرایط اسیدی و خنثی متفاوت است. بررسی پراکنش نانوذرات سیلیکا در مجاورت پلیمرهای شاخه‌دار با استفاده از روش‌های پراکنش نور دینامیکی (DLS) و میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) انجام شد. نتایج نشان داد، در شرایط اسیدی اندازه ذرات بسیار بزرگ بوده و پراکنش به‌خوبی انجام نشد. در شرایط خنثی و پس از صوت‌دهی، نیز پراکنش نانوذرات به‌خوبی انجام شد. همچنین، با افزایش درصد وزنی نانوذرات از ۴/۷٪ به ۲۳٪ وزنی، مقدار پراکنش نانوذرات کمتر شد. افزون بر این، نتایج SEM مربوط به سطح مقطع سیمان نشان داد، نانوذرات پراکنده شده به‌خوبی درون سیمان توزیع می‌شوند و پلیمرهای شاخه‌دار روی شکل‌شناسی ساختار بلورهای ایجاد شده در سیمان اثر شایان توجهی دارند. نتایج پراش پرتو X با انرژی پاشنده (EDAX) نشان داد، پلیمرهای شاخه‌دار و نانوذرات سیلیکا به‌خوبی درون سیمان پخش شدند.

واژه‌های کلیدی

پلیمر شاخه‌دار،
پراکنش،
نانوذرات،
سیلیکای دودی،
ذرات سیمان میکرونی شده

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

m.rostami@ippi.ac.ir

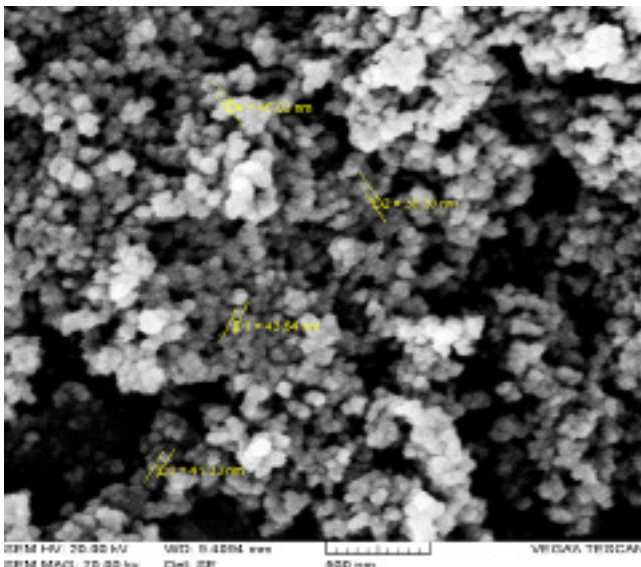
مقدمه

تکرار شونده آکرلیک اسید و مالئیک اسید با عاملیت اسیدی دارند. ترکیبات سنتز شده با روش‌های FTIR، $^1\text{H NMR}$ و GPC شناسایی شدند. افزون بر این، اثر ساختار پلیمرهای شاخه‌دار روی پراکنش و پایداری نانوذرات بررسی شد. در این راستا بررسی اثر pH، درصد نانوذرات سیلیکا و صوت‌دهی روی برهم‌کنش و پراکنش میان پلیمرهای شاخه‌دار و نانوذرات با روش‌های TGA، DLS و SEM انجام شد. در پایان نیز نانوذرات سیلیکای پراکنش‌یافته به همراه پلیمرهای شاخه‌دار به خمیر سیمان افزوده شد و نحوه توزیع نانوذرات سیلیکا درون سیمان و اثر پلیمرهای شاخه‌دار بر ساختار بلوری سیمان آب‌دار شده بررسی شد. پیش از این، پژوهش مشابهی مشاهده نشد.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از پلی‌اتیلن گلیکول متیل‌اتر متاکریلات با وزن مولکولی ۹۵۰ g/mol ساخت شرکت Aldrich، آکرلیک اسید، مالئیک انیدرید، حلال تتراهیدروفوران همگی از شرکت Merck، آغازگر آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل محصول Aldrich و عامل انتقال به زنجیر تیوگلیکولیک اسید محصول Merck با خلوص بیش از ۹۹٪ استفاده شد. از نانوذرات سیلیکا (اندازه ذرات نانومتر) و سدیم هیدروکسید تجاری استفاده شد. نانوذرات سیلیکای استفاده شده



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به نانوذرات سیلیکای دودی اولیه.

طراحی و سنتز ترکیبات جدید با عاملیت‌ها و توپولوژی‌های مختلف در راستای دستیابی به کاربردهای مدنظر است [۱-۳]. هر یک از اجزای پلیمرهای سنتز شده نقش ویژه‌ای برای کاربرد مدنظر دارند. پلیمرهای شاخه‌دار با رویکرد استفاده به‌عنوان عامل پراکنده‌ساز نانوذرات اهمیت زیادی دارند [۴-۶]. در این پلیمرها، واحدهای تکرار شونده موجود در زنجیر اصلی دارای عاملیت‌هایی است که با سطح نانوذرات برهم‌کنش داشته و شاخه‌ها نقش جداکننده و پایدارکننده را برای ذرات دارند. از میان انواع پلیمرهای شاخه‌دار سنتز شده، دسته‌ای شامل مونومرها با عاملیت اسیدی در زنجیر اصلی و شاخه‌های پلی‌اتیلن گلیکول هستند [۷-۹]. این پلیمرها با ساختارهای متنوع سنتز و شناسایی شدند و اثر ساختاری آن‌ها روی برهم‌کنش و پراکنش‌کنندگی با انواع ذرات نانو و میکرو بررسی شد. برهم‌کنش میان زنجیر پلیمری با سطح ذرات از هر دو نوع فیزیکی (پیوند هیدروژنی) [۵،۶] و شیمیایی (یونی) [۴] است. پیوند هیدروژنی میان گروه‌های اسیدی موجود در زنجیر و عاملیت هیدروکسیل روی سطح ذرات است و پیوند یونی شامل جاذبه الکتروستاتیک میان یون‌های منفی زنجیرهای پلیمری با یون‌های مثبت سطح ذرات است. در محیط‌های سیمانی افزون بر اینکه جاذبه الکتروستاتیک موجب جذب زنجیرها روی سطح سیمان می‌شود، با پیشرفت فرایند آبدارشدن سیمان، عملکرد پلیمرهای شاخه‌دار روی پراکندن ذرات میکرونی شده سیمان تغییر شایان توجهی دارد [۱۰-۱۲]. انواع کوپلیمرهای شاخه‌دار با درشت‌مونومر و وزن مولکولی شاخه پلی‌اتیلن گلیکول ۱۰۰۰ g/mol و مونومر AMPS سنتز شدند [۶]. کارایی این پلیمرها به‌عنوان پراکنده‌ساز نانوذرات آلومینا در محیط آبی بررسی شد. نتایج نشان داد، وزن مولکولی و ساختار این پلیمرها نقش زیادی در رفتار تعلیق نانوآلومینا دارد. در پژوهش دیگری، اثر طول شاخه‌های پلی‌اتیلن گلیکول روی ویژگی پراکنده‌سازی این پلیمرها روی نانوذرات کربنات کلسیم بررسی شد [۱۳]. نتایج نشان داد، طول شاخه‌ها اثر زیادی بر خاصیت پراکنده‌سازی دارد. Zhu و همکاران [۱۴] اثر طول شاخه‌های پلی‌اتیلن گلیکول روی عملکرد آن را در پراکنش ذرات زغال‌سنگ در آب بررسی کردند. زنجیرهای پلیمر روی سطح ذرات جذب می‌شوند و شاخه‌ها نقش پایدارسازی ذرات را درون تعلیق ایجاد شده دارند.

پراکنش و پایداری مناسب نانوذرات سیلیکا از موضوعات جدیدی است که امروزه مورد توجه قرار می‌گیرد. برای رسیدن به این هدف، در این پژوهش پلیمرشدن درجا برای سنتز پلیمرهای شاخه‌دار در مجاورت نانوذرات سیلیکا انجام شد. پلیمرهای شاخه‌دار واحدهای

حلال دوتریم‌دار D_2O در دمای $25^\circ C$ انجام شد.

سوانگاری ژل تراوایی (GPC)

نمونه ابرروان‌کننده سنتز شده درون آب حل و سپس با محلول سدیم هیدروکسید خنثی شد. ترکیب به دست آمده به خوبی درون گرم‌خانه خشک شد. در این آزمون، ستون استفاده شده برای استاندارد کردن پلی‌اتیلن و آشکارساز استفاده شده بر مبنای ضریب شکست (RI) محلول خروجی بود. فاز پیوسته محلول ۰/۱ مولار نیترات سدیم در آب بود و دما روی $35^\circ C$ تنظیم شد.

گرم‌اوزن‌سنجی (TGA)

نانوذرات سیلیکا و ابرروان‌کننده‌های سنتز شده دارای نانوذرات در شرایط اسیدی و خنثی آماده‌سازی شدند. نمونه‌ها به صورت پودر خشک شده و یکنواخت تهیه شدند. آزمون با گرم‌اوزن‌سنج TGA-PI در جو نیتروژن از دمای محیط تا دمای $600^\circ C$ با سرعت گرمادهی $10^\circ C/min$ انجام شد.

پراکندگی دینامیکی (DLS)

نمونه‌های پلیمر شاخه‌دار سنتز شده دارای درصدهای مختلف از نانوذرات درون آب حل شدند و تحت آزمون پراکندگی نور دینامیکی قرار گرفتند. همچنین، نمونه‌های محلول در آب با محلول سدیم هیدروکسید خنثی شدند و سپس به مدت ۳۰ min در شرایط صوت‌دهی قرار گرفتند. این نمونه‌ها نیز با روش DLS بررسی شدند. آزمون با دستگاه Malvern درون حلال آب در دمای محیط انجام شد.

میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)

برای انجام آزمون میکروسکوپی الکترونی، مقدار ۰/۱ g از نمونه ابرروان‌کننده دارای نانوذرات سیلیکا درون ۲۰ g آب مقطر حل شد. پس از خنثی‌سازی با محلول سدیم هیدروکسید به مدت ۳۰ min در شرایط صوت‌دهی قرار گرفتند. سپس، ۱ g از این ترکیب با ۹ g آب رقیق شد. نمونه واکنش ۴ دارای ۲۳٪ نانوذرات سیلیکا با مقدار ۳۹ g آب رقیق شد. در ادامه، مقدار یک قطره از این مخلوط روی لام ریخته شد و پس از خشک‌شدن درون گرم‌خانه برای آزمون میکروسکوپی الکترونی آماده شد.

برای پراکنش نانوذرات درون سیمان، مقدار ۸ g از مخلوط اولیه صوت‌دهی شده دارای نانوذرات پراکنده با ۳۰ g سیمان ترکیب شد. پس از ۸ h نمونه به دست آمده به صورت مقطعی شکافته و پس از برش عرضی درون گرم‌خانه خشک شد. سپس، برای انجام

(شکل ۱) از نوع آب‌دوست با اندازه ذرات در محدوده ۵۰-۳۰ nm بودند. همچنین، از سیمان پرتلند تیپ ۲ خوزستان - فارس بدون هیچ خالص‌سازی استفاده شد.

دستگاه‌ها

طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه مدل Equinox 55، ساخت شرکت Bruker آلمان، طیف‌سنج رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن (1H NMR 500 MHz) ساخت شرکت Bruker آلمان، سوانگار ژل تراوا (GPC) مدل LC-20A ساخت شرکت Shimadzu ژاپن، گرم‌اوزن‌سنج TGA-PI (Polymer Laboratories TGA) ساخت انگلستان، دستگاه Malvern ساخت انگلستان برای انجام آزمون پراکندگی نور دینامیکی و میکروسکوپ الکترونی پویشی TESCAN Brno مدل BH VEGA به کار گرفته شد.

روش‌ها

سنتز پلیمرهای شاخه‌ای دارای نانوذرات

واکنش پلیمرشدن درون لوله آزمایش ۵۰ mL انجام شد. مقادیر لازم از مواد اولیه شامل مونومرهای آکریلیک اسید، مالئیک انیدرید و PEGMA، حلال تراهایدروفوران، آغازگر آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل، عامل انتقال به زنجیر تیوگلیکولیک اسید و نانوذرات سیلیکا به درون لوله آزمایش افزوده شد. پس از یکنواخت‌شدن ترکیب، لوله آزمایش به مدت ۵ min در جریان گاز نیتروژن و سپس درون روغن در دمای مدنظر قرار گرفت. دمای واکنش روی $68^\circ C$ تنظیم و از همزن مغناطیسی استفاده شد. در انتهای واکنش محصول درون ظرف پتری ریخته شد و تا وزن ثابت و خروج اجزای فرار و حلال تراهایدروفوران خشک شد. این نمونه‌ها در مرحله بعد برای انجام آزمون‌های مختلف آماده شدند.

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه

نمونه نانوذرات سیلیکا و پلیمرهای شاخه‌دار دارای نانوذرات به حالت پودری تهیه شدند. برای انجام آزمون FTIR، نمونه‌ها درون KBr پخش و به شکل قرص تهیه شدند.

طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن

ابتدا پلیمر شاخه‌دار سنتز شده درون آب حل و سپس با محلول سدیم هیدروکسید خنثی شد. ترکیب به دست آمده به خوبی درون گرم‌خانه خشک شد. بررسی ساختاری ابرروان‌کننده سنتز شده با طیف‌سنج رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن (1H NMR 500 MHz) درون

جدول ۱- شرایط واکنش پلیمرشدن برای سنتز پلیمرهای شاخه‌دار با وجود نانوذرات سیلیکا.

شماره واکنش	مونومرهای اسیدی (/mol)	مونومر شاخه‌دار (/mol)	حلال (g)	نانوذرات سیلیکا (%wt)	مقدار جامد (%)
۱	۹۰/۵	۹/۵	۶	۰	۲۴
۲	۹۰/۵	۹/۵	۶	۴/۷	۲۵
۳	۹۰/۵	۹/۵	۶	۹/۳	۲۵/۸
۴	۹۰/۵	۹/۵	۹/۴	۲۳	۲۰/۶

مقدار وزنی مونومرهای آکریلیک اسید، مالئیک انیدرید و PEGMA در خوراک به ترتیب ۵/۰، ۳/۰ و ۱، مقدار آغازگر آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل و تیوگلیکولیک اسید به ترتیب ۲/۰ و ۱/۰، دمای واکنش ۶۸°C و زمان واکنش ۴ h بود.

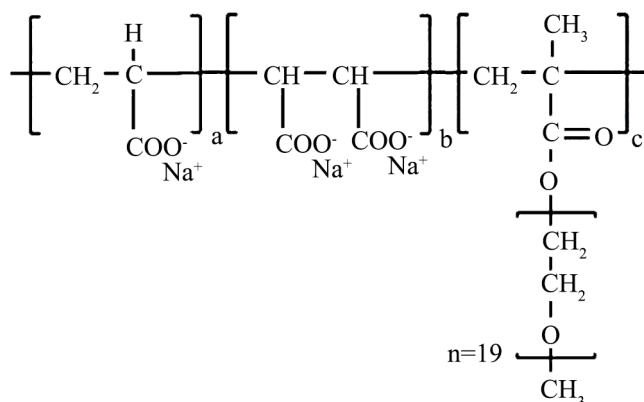
نانوذرات سیلیکا در محدوده ۲۳٪-۴/۷ وزنی کل مواد جامد اولیه بود. در **طرح ۱** شرایط مربوط به انجام واکنش پلیمرشدن رادیکالی آزاد در مجاورت نانوذرات سیلیکا آمده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، واکنش به روش محلولی در دمای ۶۸°C انجام شد. ساختار انواع پلیمرهای شاخه‌دار سنتز شده دارای درصدهای مختلف نانوذرات در شرایط خنثی و اسیدی شناسایی شد.

شناسایی پلیمرهای شاخه‌دار دارای نانوذرات سیلیکا

در **طرح ۲**، واحدهای تکرارشونده پلیمرهای شاخه‌دار سنتزی آمده است. این واحدها شامل شاخه‌های پلی‌اتیلن گلیکول و واحدهای تکرارشونده دارای عاملیت یونی هستند. ویژگی ساختاری پلیمرهای شاخه‌دار پس از خنثی‌سازی با محلول سدیم هیدروکسید به صورت واحدهای تکرارشونده بیان شده است.

شناسایی پلیمرهای شاخه‌دار دارای نانوذرات با روش FTIR

در **شکل‌های ۲-الف و ۲-ب** به ترتیب طیف‌های FTIR مربوط به نانوذرات سیلیکا و پلیمرهای شاخه‌دار خنثی شده دارای ۴/۷٪ وزنی نانوذرات سیلیکا ملاحظه می‌شود. همان‌طور که در طیف پایینی دیده می‌شود،



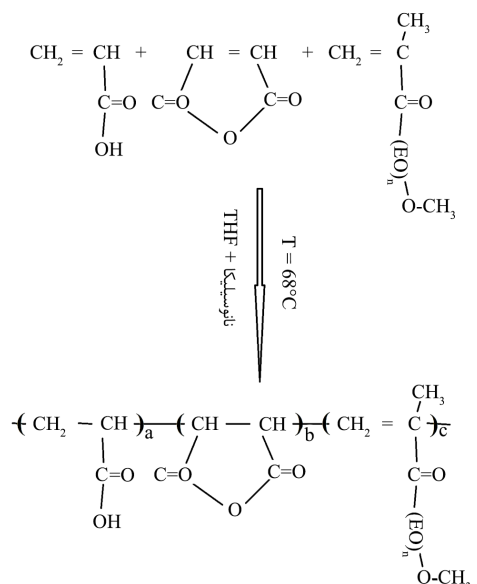
طرح ۲- نمای واحد تکرارشونده پلیمرهای شاخه‌دار در حالت خنثی.

آزمون میکروسکوپی الکترونی آماده شد. آزمون میکروسکوپی پس از پوشش‌دهی نمونه‌ها با لایه‌ای از طلا انجام شد. آزمون پراش پرتو X با انرژی پاشنده (EDAX) نیز برای شناسایی نحوه توزیع عناصر استفاده شد.

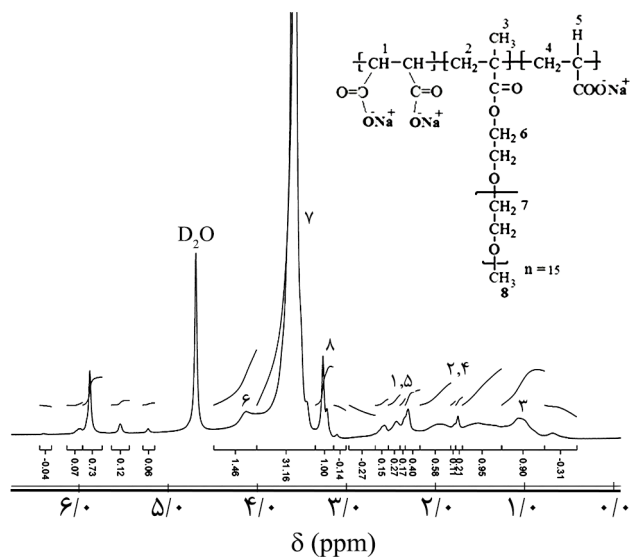
نتایج و بحث

پرسی پلیمرهای شاخه‌دار سنتزی

انواع پلیمرهای شاخه‌دار با واحدهای تکرارشونده دارای شاخه، عاملیت اسیدی و درصدهای مختلف از نانوذرات سیلیکا سنتز شدند. در **جدول ۱** مقادیر استفاده شده از انواع مونومرهای دارای عاملیت اسیدی و شاخه به همراه درصدهای وزنی مختلف از نانوذرات سیلیکا آمده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، مقدار درصد وزنی



طرح ۱- مراحل انجام پلیمرشدن رادیکالی آزاد برای سنتز پلیمرهای شاخه‌دار.

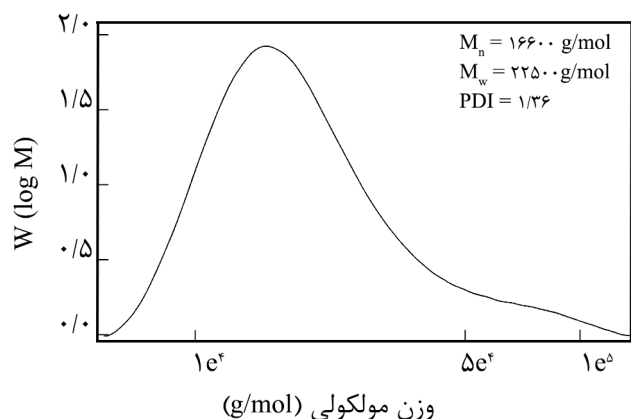


شکل ۳- طیف ^1H NMR پلیمر شاخه‌دار سنتز شده در شرایط خنثی درون حلال D_2O .

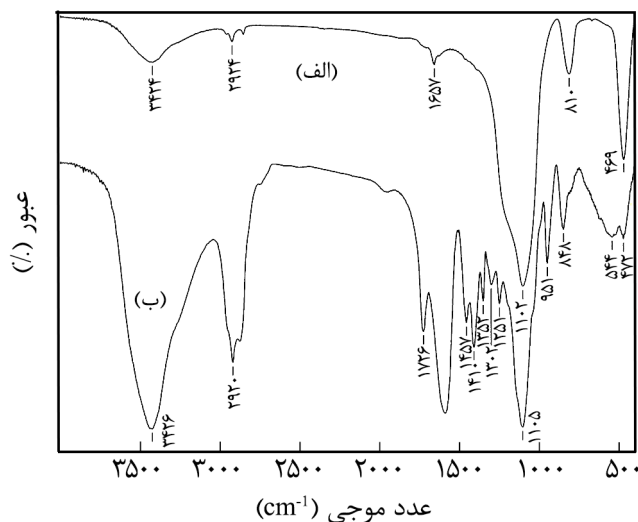
ppm ۲/۸-۲/۲ دیده می‌شوند. شاخه‌ها دارای دو پیک مشخصه اتیلن اکسید در واحد تکرارشونده و متیلوکسی در انتهای شاخه هستند که به ترتیب در ppm ۳/۹-۳/۴ و ppm ۳/۲ دیده می‌شوند [۵، ۱۷، ۱۸].

بررسی وزن مولکولی پلیمر شاخه‌دار سنتز شده با روش GPC

بررسی وزن مولکولی پلیمر شاخه‌دار سنتز شده در واکنش ۳ پس از خنثی‌سازی با روش GPC انجام شد [۱۹-۲۱]. در شکل ۴، منحنی GPC مربوط به پلیمر شاخه‌دار واکنش ۳ آمده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، مقدار وزن مولکولی پلیمر شاخه‌دار ۱۶۶۰۰ g/mol و توزیع آن ۱/۳۶ به دست آمد. توزیع وزن مولکولی به دست آمده بیانگر نزدیک بودن اندازه زنجیرها به هم است.



شکل ۴- منحنی وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی ابروان کننده واکنش ۳ در شرایط خنثی.

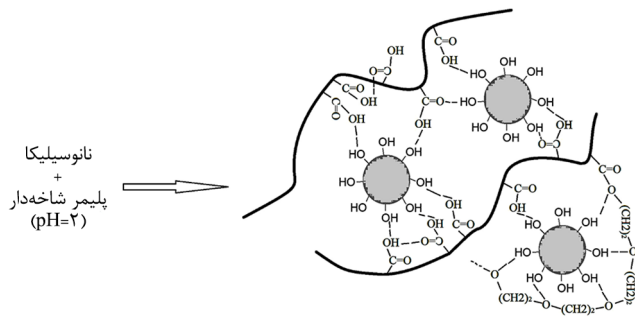


شکل ۲- طیف FTIR مربوط به: (الف) نانوذرات سیلیکا و (ب) ابروان‌کننده دارای ۴٪ وزنی نانوذرات سیلیکا در شرایط خنثی.

وجود نانوذرات سیلیکا موجب ظهور پیک‌هایی در ناحیه ۴۷۲ و 1105 cm^{-1} شده است. افزون بر این، اثر پیوندهای هیدروژنی گروه‌های هیدروکسی روی سطح نانوذرات موجب ظهور پیک پهن و قوی در 3426 cm^{-1} می‌شود. پیک مشخصه در ناحیه 1726 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه کربونیل عاملیت استر در پلیمر شاخه‌دار است [۱۵]. پیوندهای اتری موجود در شاخه‌های پلی‌اتیلن گلیکول دارای پیک قوی در ناحیه 1105 cm^{-1} است که با پیک نانوذرات سیلیکا هم‌پوشانی دارد. پیک موجود در محل 1588 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه کربونیل موجود در عاملیت سدیم کربوکسیلات است. پیک موجود در ناحیه 2940 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند C-H گروه‌های متیلن و متین در پلیمر شاخه‌دار است [۱۶، ۹]. پیک پهن در ناحیه 3475 cm^{-1} نیز مربوط به وجود پیوندهای هیدروژنی میان نانوذرات سیلیکا و زنجیر ابروان‌کننده است.

شناسایی پلیمر شاخه‌دار با روش ^1H NMR

در شکل ۳ طیف ^1H NMR نمونه پلیمر شاخه‌دار حاصل از واکنش ۳ در شرایط خنثی و حلال D_2O آمده است. جابه‌جایی شیمیایی هر یک از پروتون‌ها و مقدار شدت آن‌ها روی شکل دیده می‌شود. پیک موجود در ppm ۴/۲ مربوط به گروه متیلن متصل به پیوند استری موجود در شاخه‌های پلی‌اتیلن گلیکول است [۱۷، ۱۸]. پیک‌های مربوط به گروه‌های متیلن و متین موجود در زنجیر اصلی مربوط به مونومرهای سدیم آکریلات و مالئات به ترتیب در ناحیه ppm ۱/۲-۲/۲ و

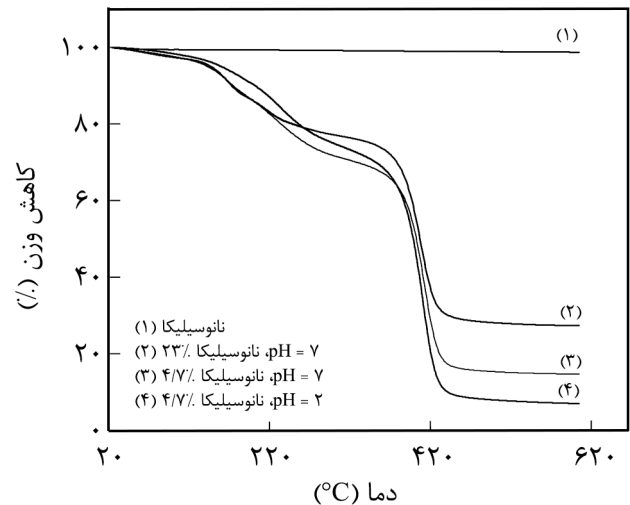


طرح ۳- پراکنش نانوذرات سیلیکا به وسیله پلیمرهای شاخه‌دار در شرایط اسیدی.

شاخه‌دار در مجاورت نانوذرات انجام شد، وجود نانوذرات موجب ایجاد برهم‌کنش قوی میان مونومرها و پلیمرهای تشکیل شده با این ذرات می‌شود (طرح ۳). بنابراین، ذرات موجب افزایش گرانی و واکنش می‌شوند. پلیمر دارای نانوذرات سیلیکا دارای برهم‌کنش‌های بسیار زیادی با این ذرات است. این برهم‌کنش‌ها مانع از پراکنش نانوذرات سیلیکا می‌شوند.

در ادامه، دانگاشت DTGA این ترکیبات رسم و مقایسه شد. همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود، دانگاشت مربوط به نانوذرات سیلیکا با دما خطی، صاف و بدون کاهش وزن است. برای نمونه‌های پلیمر شاخه‌دار دارای نانوذرات سیلیکا و در شرایط اسیدی و خنثی در محدوده $100-300^{\circ}\text{C}$ دو نوع کاهش وزن وجود دارد. کاهش وزن اول برای نمونه‌ها در شرایط خنثی مشابه هم است و زودتر از نمونه دارای عاملیت اسیدی اتفاق می‌افتد. کاهش وزن دوم نیز برای نمونه در شرایط اسیدی دیرتر اتفاق می‌افتد. دلیل این مطلب وجود پیوندهای هیدروژنی قوی میان گروه‌های هیدروکسیل روی سطح نانوذرات سیلیکا و عاملیت‌های مختلف موجود در زنجیر پلیمرهای شاخه‌دار است.

عمده برهم‌کنش میان سطح نانوذرات دارای عاملیت هیدروکسیل به صورت پیوند هیدروژنی با عاملیت‌های اسیدی و گروه‌های اکسیژن موجود در شاخه‌های پلی‌اتیلن گلیکول است. بنابراین دمای تخریب تأخیر دارد. در شرایط خنثی عمده برهم‌کنش میان سطح نانوذرات



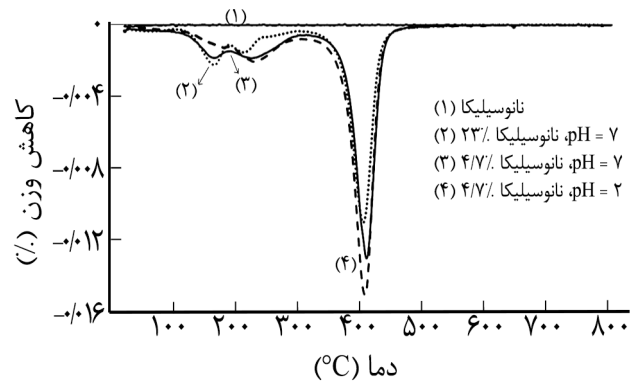
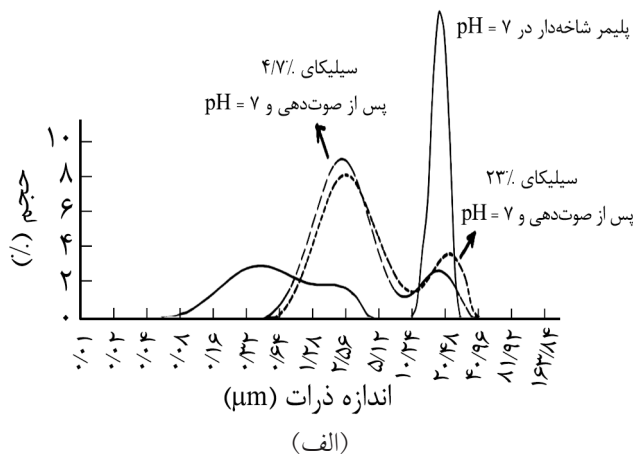
شکل ۵- دانگاشت TGA نانوذرات سیلیکا و پلیمرهای شاخه‌دار دارای نانوذرات سیلیکا در شرایط اسیدی و خنثی.

برهم‌کنش پلیمرهای شاخه‌دار با نانوذرات سیلیکا

از روش‌های بررسی برهم‌کنش میان زنجیرهای پلیمرهای شاخه‌دار با نانوذرات سیلیکا در شرایط اسیدی و خنثی استفاده از روش گرمایزن سنجی پویا است. همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود، تغییرات کاهش وزن بر حسب دما برای درصدهای مختلف از نانوسیلیکا آمده است. کمترین مقدار کاهش وزن تا دمای 600°C مربوط به نانوذرات سیلیکا بوده و بیشترین مقدار مربوط به پلیمر شاخه‌دار خنثی نشده دارای ۴/۷٪ وزنی نانوذرات سیلیکا است. مقادیر کاهش وزن به ترتیب ۲ و ۹۳٪ است (جدول ۲). به‌طور مشابه، با تغییر عاملیت‌های پلیمر شاخه‌دار از حالت اسیدی به خنثی کاهش وزن از ۹۳٪ به مقدار ۸۵/۸٪ رسید [۲۲]. وقتی که درصد نانوذرات سیلیکا از ۴/۷٪ به ۲۳٪ افزایش می‌یابد، روند کاهش وزن نیز کمتر می‌شود. در این حالت، کاهش وزن تا مقدار ۷۳٪ بود. دلیل این موضوع، بیشتر بودن مقدار نانوذرات به نسبت زنجیرهای پلیمر شاخه‌دار و افزایش اثر پیوندهای هیدروژنی میان نانوذرات سیلیکا و زنجیرهای پلیمر شاخه‌دار است. در حالتی که پلیمر شدن برای سنتز پلیمرهای

جدول ۲- نتایج مربوط به دمای تخریب گرمایی پلیمرهای شاخه‌دار دارای نانوذرات سیلیکا در شرایط اسیدی و خنثی.

نمونه	نانوذرات سیلیکا (%wt)	pH	دمای تخریب پیک ۱ ($^{\circ}\text{C}$)	کاهش وزن تا پیک ۱ (%)	دمای تخریب پیک ۲ ($^{\circ}\text{C}$)	کاهش وزن تا پیک ۲ (%)	دمای تخریب پیک ۳ ($^{\circ}\text{C}$)	کاهش وزن نهایی (%)
۱	۲۳	۷	۱۶۴	۱۲/۵	۲۱۳	۲۳/۲	۴۰۴	۷۲/۲
۲	۴/۷	۷	۱۶۳	۱۳/۷	۲۲۴	۲۹	۴۱۷	۸۵
۳	۴/۷	۲	۱۷۹	۸/۲	۲۳۲	۲۵/۸	۴۰۹	۹۲/۵



شکل ۶- دمانگاشت DTGA نانوذرات سیلیکا، پلیمرهای شاخه‌دار دارای نانوذرات سیلیکا در شرایط اسیدی و خنثی.

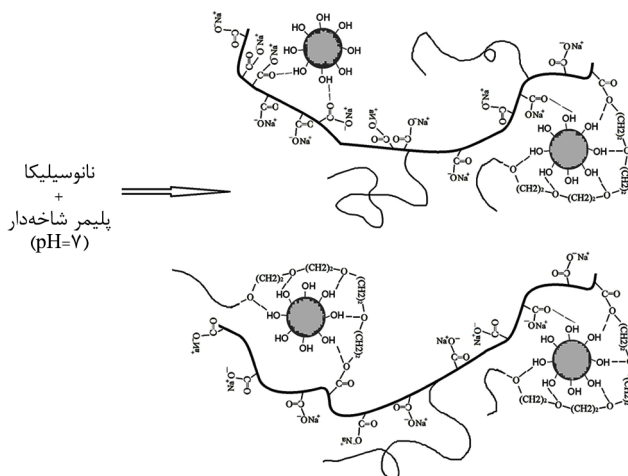
با شاخه‌های پلی‌اتیلن گلیکول به صورت پیوند هیدروژنی است. بنابراین با افزایش درصد سیلیکا این پیوندها بیشتر می‌شود و دمای تخریب تأخیر دارد. بیشترین مقدار تخریب در دمای ۴۰۰°C بوده که مربوط به تخریب شاخه‌های پلی‌اتیلن گلیکول است.

پراکنش نانوذرات سیلیکا با پلیمرهای شاخه‌دار

برای بررسی پراکنش درصدهای مختلف وزنی از نانوذرات و اثر برهم‌کنش میان پلیمرهای شاخه‌دار روی پخش شدن این ذرات، از روش پراکنش نور دینامیکی (DLS) استفاده شد [۲۳، ۲۴]. در شرایط pH اسیدی و خنثی نحوه برهم‌کنش و پراکنش میان زنجیرهای پلیمر با نانوذرات متفاوت است. در شکل ۷-ب توزیع اندازه ذرات پلیمرهای شاخه‌دار دارای ۴٪ وزنی نانوذرات سیلیکا در شرایط اسیدی آمده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، زمانی که پلیمرهای شاخه‌دار دارای عاملیت اسیدی هستند، به شدت به نانوذرات سیلیکا متصل شده و موجب تجمع ذرات می‌شوند (طرح ۳). در این شرایط ذرات به شکل کلوخه بوده و توزیع اندازه ذرات آن بسیار پهن است. همان‌طور که در شکل ۷ دیده می‌شود، بخش عمده ذرات در محدوده ۷۰۰-۱۰ μm هستند. بر این اساس، برای شکستن پیوندهای هیدروژنی و بررسی اثر پلیمرهای شاخه‌دار روی پراکنش نانوذرات، محلول پلیمرهای شاخه‌دار دارای نانوذرات پس از خنثی‌سازی، به مدت ۳۰ min در شرایط صوت‌دهی قرار گرفت. سپس، توزیع ذرات با روش DLS بررسی شد. طبق شکل ۷-الف، عمده ذرات در محدوده کمتر از ۹ μm هستند. مقدار متوسط اندازه ذرات نیز ۲-۲/۵ μm است. با توجه به این نتایج می‌توان گفت، زنجیرهای پلیمر روی سطح نانوذرات پراکنش یافته جذب شده و آن‌ها را پایدار می‌کنند. در طرح ۴ نحوه برهم‌کنش پلیمرهای شاخه‌دار

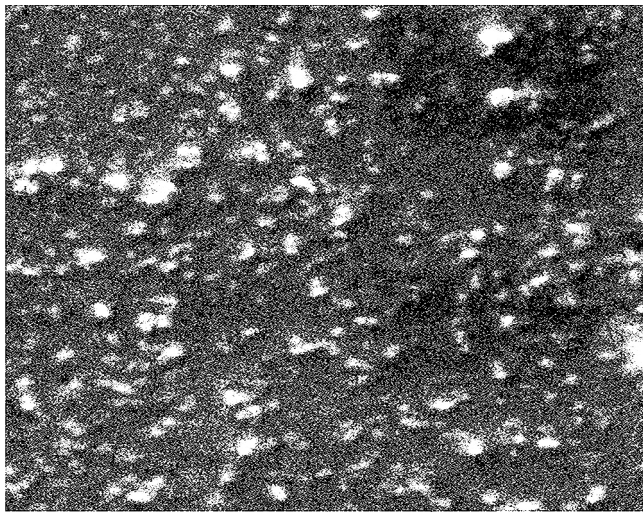
شکل ۷- اندازه ذرات پلیمرهای شاخه‌دار دارای نانوذرات در حالت (الف) خنثی و (ب) اسیدی.

با نانوذرات سیلیکا آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود، میان عاملیت‌های کربونیل و شاخه‌های پلی‌اتیلن گلیکول موجود در زنجیر

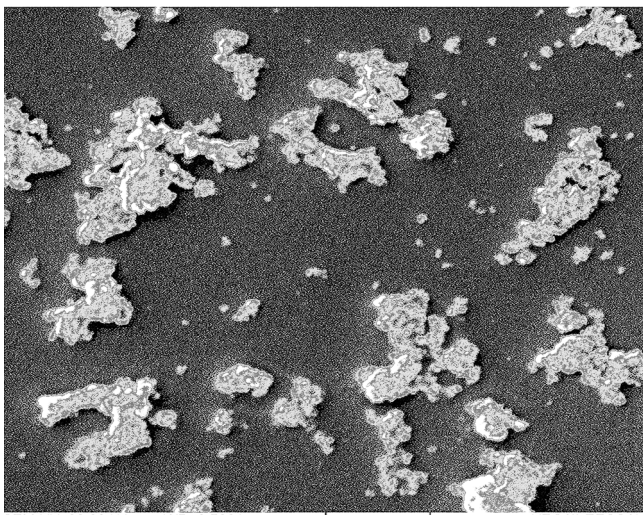


طرح ۴- پراکنش نانوذرات سیلیکا با پلیمرهای شاخه‌دار در شرایط خنثی.

اندازه ذرات مربوط به نمونه‌های دارای ۴/۷ و ۲۳٪ وزنی از نانوذرات سیلیکا می‌تواند به دلیل اثر مقدار نانوسیلیکا روی کاهش وزن مولکولی زنجیرهای پلیمری باشد. این مطلب به تفصیل در بخش میکروسکوپی الکترونی نانوذرات پراکنش‌یافته توضیح داده می‌شود. بررسی کیفی نحوه پراکنش نانوذرات درون محلول پلیمرهای شاخه‌دار در شرایط خنثی انجام شد. همان‌طور که در شکل ۸ دیده می‌شود، تمام نمونه‌های دارای نانوذرات سیلیکای دودی درون محلول پلیمرهای شاخه‌دار در شرایط خنثی پراکنده شدند. این پراکنش تا چند ساعت پایدار است. فقط نمونه سیلیکای دودی پراکنده در آب



(الف)



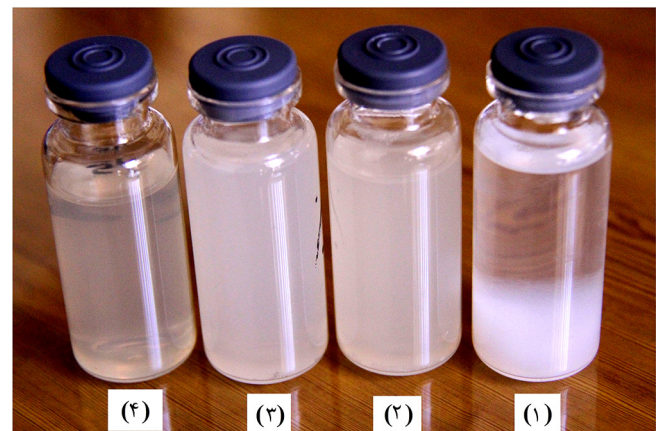
(ب)

شکل ۹- بررسی پراکنش نانوذرات سیلیکا درون پلیمرهای شاخه‌دار در مقادیر (الف) ۴/۷٪ و (ب) ۲۳٪ و pH برابر ۷ پس از صوت‌دهی.

پلیمر و گروه‌های هیدروکسیل نانوذرات برهم‌کنشی از نوع پیوندهای هیدروژنی وجود دارد. در این حالت ذرات به‌خوبی پراکنش دارند. پلیمرهای شاخه‌دار واکنش ۱ بدون نانوذرات و در حالت خنثی دارای دو پیک پهن در محدوده ۷۰ nm تا ۴ μm و باریک در محدوده ۱۰-۲۸ μm هستند. از مقایسه این طیف با دو طیف مربوط به پلیمرهای شاخه‌دار دارای ۴/۷ و ۲۳٪ وزنی نانوذرات سیلیکا پراکنش‌یافته می‌توان گفت، نانوذرات موجب کنترل و باریک‌تر شدن اندازه ذرات پلیمری حین واکنش پلیمر شدن می‌شوند. افزون بر این، پلیمرهای شاخه‌دار روی پراکنش نانوذرات اثر دارند. شباهت توزیع



(الف)



(۱) سیلیکای دودی
(۲) ۲۳٪ سیلیکای دودی در محلول
(۳) ۹/۳٪ سیلیکای دودی در محلول
(۴) ۴/۷٪ سیلیکای دودی در محلول

(ب)

شکل ۸- پراکنش نانوذرات سیلیکا در محلول دارای پلیمرهای شاخه‌دار و درصد‌های مختلف از نانوذرات سیلیکا: (الف) بلافاصله پس از همزدن و (ب) از ۲ min تا چند ساعت پس از زمان همزدن. محلول‌ها شامل ۰/۱ g از جامد ترکیبات جدول ۱ در شرایط خنثی (نمونه ۲-۴) و ۰/۱ g سیلیکای دودی خالص (نمونه ۱) در ۲۰ آب هستند.

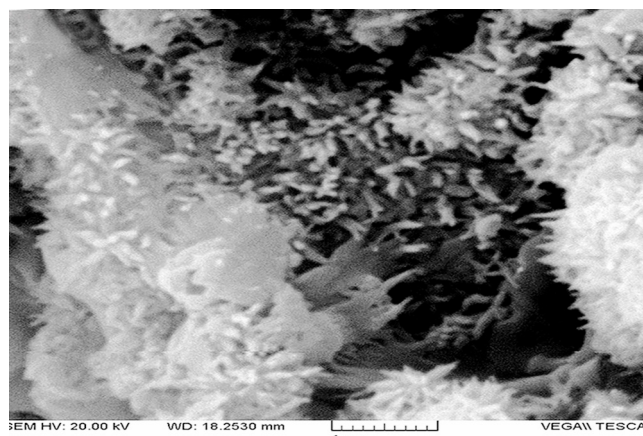
در مدت کوتاهی (کمتر از ۲ min) ته‌نشین شد.

یکی دیگر از روش‌های بررسی پراکنش نانوذرات سیلیکا درون محلول پلیمرهای شاخه‌دار استفاده از روش میکروسکوپی الکترونی است [۲۵،۲۶]. همان‌طور که در شکل ۹ دیده می‌شود، با افزایش درصد نانوذرات، پراکنش ذرات کاهش می‌یابد و ذرات به حالت انبوهه درمی‌آیند. در ۴/۷٪ وزنی از نانوذرات سیلیکا، ذرات به خوبی پراکنش یافتند. اما، با افزایش نانوذرات پراکنش آن‌ها به خوبی انجام نمی‌شود. از مقایسه این نتایج و نتایج شکل ۷ می‌توان گفت، افزایش نانوذرات موجب کاهش وزن مولکولی و اندازه زنجیر پلیمر شاخه‌دار می‌شود. دلیل این موضوع افزایش قطبیت محیط واکنش پلیمر شدن است. در ادامه، محلول پلیمرهای شاخه‌دار دارای نانوذرات به سیمان افزوده شد تا بتوان اثر برهم‌کنش پلیمرها بر پراکنش نانوذرات سیلیکا، برهم‌کنش با ذرات سیمان میکرونی شده و شکل‌شناسی بلورهای ایجاد شده را بررسی کرد [۲۶-۳۰]. در این راستا، نمونه واکنش ۴ دارای ۲۳٪ نانوذرات سیلیکا در شرایط خنثی و پس از صوت‌دهی به سیمان افزوده شد. نانوذرات سیلیکا به دلیل داشتن سطح زیاد و فعال، برهم‌کنش با سطح سیمان داشته و نقش مناسبی در هسته‌زایی و رشد بلورها در سیمان دارند [۳۱،۳۲].

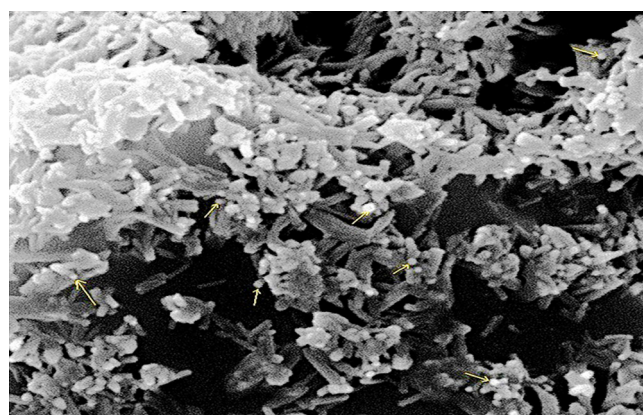
مقایسه اندازه و شکل بلورهای روشن در شکل‌های ۱۰-الف و ب متفاوت است. دلیل آن اثر پلیمرهای شاخه‌دار روی روند شکل‌گیری این بلورهاست. همچنین، نانوذرات سیلیکا به خوبی درون سیمان پخش شدند (پیکان سفیدرنگ). برهم‌کنش پلیمرهای شاخه‌دار با سطح ذرات سیمان میکرونی شده و نانوذرات سیلیکا به ترتیب از نوع جاذبه الکتروستاتیکی و پیوندهای هیدروژنی است. بنابراین، با توجه به قوی‌تر بودن پیوندهای شیمیایی از نوع جاذبه الکتروستاتیک، زنجیرهای پلیمری روی نقاط فعال سطح سیمان با بار مثبت جذب می‌شوند. افزون بر این، همان‌طور که در شکل ۱۰-ج دیده می‌شود، نحوه پراکنش زنجیرهای پلیمری و ذرات نانوسیلیکا مشابه است. بنابراین پلیمرهای شاخه‌دار و نانوذرات سیلیکا در کنار هم درون سیمان پراکنده شدند.

نتیجه‌گیری

پلیمرهای شاخه‌دار دارای درصدهای مختلف از نانوذرات سیلیکا سنتز شدند. ویژگی ساختاری این ترکیبات با روش‌های FTIR، ¹H NMR و GPC شناسایی و تأیید شد. برهم‌کنش میان پلیمرهای شاخه‌دار با نانوذرات سیلیکا در شرایط اسیدی و خنثی با روش TGA و DTGA نشان داد، در شرایط اسیدی این برهم‌کنش‌ها بسیار قوی‌تر هستند.

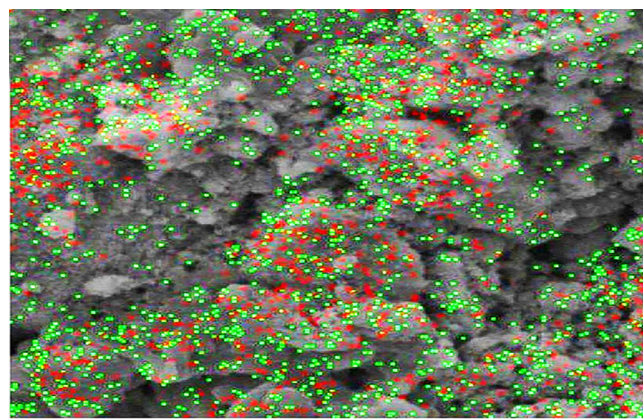


(الف)



Cement + Nano dispersion contain 23%w silica fume particles

(ب)



Cement + Nano dispersion contain 23%w silica fume particles

(ج)

شکل ۱۰- تصاویر SEM سطح سیمان، دارای پلیمرهای شاخه‌دار و ۲۳٪ نانوذرات سیلیکا: (الف) سیمان تنها و (ب) و (ج) توزیع اتم‌ها در سطح سیمان دارای نانوذرات با دو بزرگ‌نمایی مختلف.

یافته‌اند. نتایج آزمون SEM و پراش پرتو X با انرژی پاشنده نشان داد، نانوذرات سیلیکا به خوبی درون سیمان پخش شدند و پلیمرهای شاخه‌دار موجب کنترل و منظم‌تر شدن شکل‌شناسی سیمان می‌شوند.

قدردانی

از حمایت مالی صندوق حمایت از پژوهشگران کشور در قالب طرح با کد ۹۵۸۱۷۱۰۲ برای انجام واکنش‌های انجام شده تقدیر و تشکر می‌شود.

مراجع

- Lin S.H., Lai S.M., Lin C.M., Chou C.W., and Lee C.H., Preparation and Characterization of Polystyrene Sulfonic Acid-co-Maleic Acid Copolymer Modified Silica Nanoparticles, *J. Polym. Res.*, **23**, 44, 2016.
- Jing X., Gong W., Feng Zh., Meng X., and Zheng B., Influence of Comb-Like Copolymer Dispersants with Different Molecular Structures on the Performance of CaCO₃ Suspension in Organic System, *J. Disper. Sci. Technol.*, **38**, 1311-1318, 2017.
- Liu J., Ran Q., Miao Ch., and Zhou D., Synthesis and Characterization of Comb-Like Copolymer Dispersant with Methoxy Poly(ethylene oxide) Side Chains, *Polym-Plast. Technol. Eng.*, **50**, 59-66, 2011.
- Jin H., Chen Q., Wu Sh., and Shen J., Effect of Length of Branched-Chain of PAA-g-MPEO on Dispersion of CaCO₃ Aqueous Suspensions, *Polym. Bull.*, **68**, 597-605, 2012.
- Whitby C.P., Scales P.J., Grieser F., Healy T.W., Kirby G., Lewis J.A., and Zukoski C.F., PAA/PEO Comb Polymer Effects on Rheological Properties and Inter Particle Forces in Aqueous Silica Suspensions, *J. Colloid. Interface Sci.*, **262**, 274-281, 2003.
- Akhlaghi O., Akbulut O., and Menciloglu Y.Z., Extensional Rheology and Stability Behavior of Alumina Suspensions in the Presence of AMPS-Modified Polycarboxylate Ether-Based Copolymers, *Colloid. Polym. Sci.*, **293**, 2867-2876, 2015.
- Erzengin S.G., Kaya K., Özkorucuklu S.P., Özdemir V., and Yıldırım G., The Properties of Cement Systems Superplasticized with Methacrylic Ester-Based Polycarboxylates, *Construct. Build. Mater.*, **166**, 96-109, 2018.
- Kong F.R., Pan L.Sh., Wang Ch.M., Zhang D.L., and Xu N., Effects of Polycarboxylate Superplasticizers with Different Molecular Structure on the Hydration Behavior of Cement Paste, *Construct. Build. Mater.*, **105**, 545-553, 2016.
- Wang A., Qiao M., Xu J., Pan Y., Ran Q., Wu Sh., and Chen Q., POEGMA-*b*-PAA Comb-like Polymer Dispersant for Al₂O₃ Suspensions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, 43352-43357, 2016.
- Cho H.Y. and Sun J.M., Effects of the Synthetic Conditions of Poly{carboxylate-*g*-(ethylene glycol) methyl ether} on the Dispensability in Cement Paste, *Cement and Concrete Res.*, **35**, 891-899, 2005.
- Winnefeld F., Becker S., Pakusch J., and Götz T., Effects of the Molecular Architecture of Comb-shaped Superplasticizers on Their Performance in Cementitious Systems., *Cement Concrete Compos.*, **29**, 251-262, 2007.
- Plank J., Pöllmann K., Zouaoui N., Andres P.R., and Schaefer C., Synthesis and Performance of Methacrylic Ester Based Polycarboxylate Superplasticizers Possessing Hydroxy Terminated Poly(ethylene glycol) Side Chains, *Cement Concrete Res.*, **38**, 1210-1216, 2008.
- Jin H., Chen Q., Wu Sh., and Shen J., Effect of Length of Branched-Chain of PAA-g-MPEO on Dispersion of CaCO₃ Aqueous Suspensions, *Polym. Bull.*, **68**, 597-605, 2012.
- Zhu J., Li Y., Zhang G., Wang R., and Qu Q., Impact of the length of PEO Side Chain on the Properties of Polycarboxylate Copolymers in Coal-water Suspensions, *Colloid Polym. Sci.*, **293**, 1093-1100, 2015.
- Imani M., Sharifi Sh., Mirzadeh H., and Ziaee F., Monitoring of Polyethylene Glycoldiacrylate-based Hydrogel Formation by Real Time NMR Spectroscopy, *Iran. Polym. J.*, **1**, 13-20, 2007.

16. Miladinovic Z.R., Micic M., and Suljovrujic E., Temperature/pH Dual Responsive OPGMA Based Copolymeric Hydrogels Prepared by Gamma Radiation: An Optimisation Study, *J. Polym. Res.*, **23**, 77, 2016.
17. Kim B. and Peppas N.A., Analysis of Molecular Interactions in Poly(methacrylic acid-g-ethylene glycol) Hydrogels, *Polymer*, **44**, 3701-3707, 2003.
18. 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.
19. Yamada K., Takahashi T., Henahara S., and Matsuhira M., Effects of the Chemical Structure on the Properties of Polycarboxylate Type Superplasticizer, *Cement Concrete Res.*, **30**, 197-207, 2000.
20. Plank J., Zhimin D., Keller H., Hössle F., and Seid W., Fundamental Mechanisms for Polycarboxylate Intercalation into C3A Hydrate Phases and the Role of Sulfate Present in Cement, *Cement Concrete Res.*, **40**, 45-57, 2010.
21. Li Y., Yang Ch., Zhang Y., Zheng J., Guo H., and Lu M., Study on Dispersion, Adsorption and Flow Retaining Behaviors of Cement Mortars with TPEG-type Polyether Kind Polycarboxylate Superplasticizers, *Construct. Build. Mater.*, **64**, 324-332, 2014.
22. Rostami Daroukcola M.R., Novel Branched Polymers and Their Structural Effects on Intercalation into Na-MMT and Silica Fume Suspensions, *Polym. Bull.*, **75**, 4055-4072, 2018.
23. Jafari V., Allahverdi A., and Vafaei M., Ultrasound-assisted Synthesis of Colloidal Nanosilica from Silica Fume: Effect of Sonication Time on the Properties of Product, *Adv. Powder Technol.*, **25**, 1571-1577, 2014.
24. SadeghHassani S., Rashidi A., Adinehnia M., and Montakhaba N., Facile and Economic Method for Preparation of Nanocolloidal Silica with controlled Size and Stability, *Int. J. Nano Dimens.*, **5**, 177-185, 2014.
25. Zhou L., Zhang, H., Zhang H., and Zhang Z., Homogeneous Nanoparticle Dispersion Prepared with Impurity-free Dispersant by the Ball Mill Technique, *Particuology*, **11**, 441-447, 2013.
26. Biricik H. and Sarier N., Comparative Study of the Characteristics of Nanosilica, Silica Fume and Fly Ash Incorporated Cement Mortars, *Mater. Res.*, **17**, 570-582, 2014.
27. Mohammadi Atashgah K., Hashempour, H., and Karbalaee Rezaei M., An Investigation into the Role of Nano-Silica in Improving Strength of Lightweight Concrete, *Eur. Online J. Natural Soc. Sci.*, **3**, 1058-1067, 2014.
28. Singh L.P., Agarwal S.K., Bhattacharyya S.K., Sharma U., and Ahalawat S., Preparation of Silica Nanoparticles and Its Beneficial Role in Cementitious Materials, *Nanomater. Nanotechnol.*, **1**, 44-51, 2011.
29. Li L.G., Huang Z.H., Zhu J., Kwan A.K.H., and Chen H.Y., Synergistic Effects of Micro-Silica and Nano-silica on Strength and Microstructure of Mortar, *Construct. Build. Mater.*, **140**, 229-238, 2017.
30. Meier M.R., Napharatsamee T., and Plank J., Dispersing Performance of Superplasticizers Admixed to Aged Cement, *Construct. Build. Mater.*, **139**, 232-240, 2017.
31. Land G. and Stephan D., Controlling Cement Hydration with Nanoparticles, *Cement Concrete Compos.*, **57**, 64-67, 2015.
32. Gaël B., Christelle T., Gilles E., Sandrine G., and Tristan S.F., Determination of the Proportion of Anhydrous Cement Using SEM Image Analysis, *Construct. Build. Mater.*, **126**, 157-164, 2016.