

تحقیقات بتن

سال پانزدهم، شماره سوم

پائیز ۱۴۰۱

ص ۹۳ - ۱۰۴

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۱/۲۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۴/۲۸

## مطالعه آزمایشگاهی تاثیر گرافن اکساید اصلاح شده پلیمری بر خواص مکانیکی بتن

مریم آشوری

دانشجوی دکتری گروه عمران، واحد اراک، دانشگاه آزاد اسلامی، اراک، ایران.

احسان اله ضیغمی

استادیار گروه عمران، واحد اراک، دانشگاه آزاد اسلامی، اراک، ایران.

علیرضا آذریون\*

استادیار، دانشکده عمران و معماری، دانشگاه ملایر، همدان، ایران.

سید محمد میرحسینی

استادیار گروه عمران، واحد اراک، دانشگاه آزاد اسلامی، اراک، ایران.

ستار ابراهیمی یونسی

دانشیار گروه شیمی، واحد ملایر، دانشگاه آزاد اسلامی، ملایر، ایران.

### چکیده

در این پژوهش سعی شده است تا با اصلاح گرافن اکساید از طریق ساخت پلیمر به روشی جدید، ضمن برخورداری بیشتر از مزایای حضور آن در ترکیب بتن، معایب ایجاد شده به حداقل کاهش یابد. آزمایش‌های مقاومت کششی، فشاری و طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) بر روی ۵۴ نمونه با طرح اختلاط یکسان و نسبت آب به سیمان ۰/۴ شامل نمونه شاهد، نمونه حاوی ۰/۰۳ درصد وزنی گرافن اکساید و نمونه حاوی ۰/۰۳ درصد وزنی گرافن اکساید اصلاح شده (کوپلیمر) انجام شد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند افزودن این کوپلیمر به بتن باعث افزایش مقاومت کششی ۹۰ روزه از ۳/۱۲ به ۴/۳۳ مگا پاسکال (معادل ۳۸/۸ درصد) و افزایش مقاومت فشاری ۹۰ روزه از ۳۴/۵ به ۴۴/۶ مگا پاسکال (معادل ۲۹/۳ درصد) گردیده است. همچنین روانی بتن حاوی کوپلیمر، ۲۵ درصد بیشتر از بتن حاوی گرافن اکساید گردیده که نشان‌دهنده تأثیر مثبت آن در افزایش کارایی نسبت به بتن حاوی گرافن اکساید می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: بتن، گرافن اکساید، کوپلیمر، مقاومت کششی، مقاومت فشاری.

\* نویسنده مسئول: azarioon@gmail.com

## ۱- مقدمه

پیوند بزند. این ماده همچنین از سازگاری بهتری با محیط زیست برخوردار است. ذرات GO حدود ۱۰,۰۰۰ بار کوچکتر از سیمان هستند و بر خلاف سایر فرم‌های مواد نانو بر پایه کربن، ماده‌ای هیدروفیل<sup>۳</sup> (آب دوست) می‌باشد و قابلیت مناسبی برای پخش شدن در آب دارد [۶،۵]. صفحات GO قابلیت ایجاد پیوندهای مستحکم با فاز هیدرات سیلیکات کلسیم سیمان پرتلند (C-S-H) را دارند و از این نظر بر سایر فرم‌های مواد نانو بر پایه کربنی نظیر نانولوله‌های کربنی (CNT)<sup>۴</sup> برتری دارند [۸،۷]. مدول الاستیسیته GO در حدود ۲۳ الی ۴۲ گیگا پاسکال و مقاومت کششی آن در حدود ۱۳۰ مگا پاسکال است که بسیار بیشتر از خمیر سیمان می‌باشد [۱۰،۹]. همچنین GO بر کاهش جذب آب نمونه‌های بتنی مؤثر است، امری که با توجه به نقش اساسی عامل نفوذپذیری در کنترل نفوذ و تهاجم عوامل آسیب‌رسان می‌تواند بسیار مهم باشد. دلیل اصلی این پدیده، تشکیل نانو صفحات گرافنی و ژل سیلیکات به همراه کاهش میکرو ترک‌های حرارتی است. اصولاً وجود میکرو ترک‌ها به‌ویژه در ناحیه انتقالی، دلیل اصلی رفتار غیر خطی بتن و افت مدول الاستیسیته به‌ویژه در سطح تنش‌های زیاد است. این در حالی است که وجود GO به دلیل کاهش پتانسیل ترک خوردگی حرارتی و خاصیت مهار مؤثر ترک‌ها و حفرات مویینه توسط صفحات نانو (تسلیح این نواحی) موجب کاهش ایجاد و گسترش ترک شده و در نهایت موجب افزایش مشخصات مکانیکی بتن می‌شود.

در این زمینه، محمدی و همکاران [۲] در بررسی تأثیر نانو ذرات گرافن بر مشخصات مکانیکی و دوام بتن به این نتیجه رسیدند که کاربرد نانو گرافن در بتن باعث افزایش مقاومت فشاری، کششی، مدول الاستیسیته و کاهش قابل توجه جذب آب بتن در سن ۲۸ روزه می‌گردد.

رادمان و جورابچی [۱۱] در تحقیقی به بررسی خواص مکانیکی و دوام بتن حاوی GO به میزان ۰/۰۷۵ و ۰/۱ درصد وزنی سیمان پرداختند. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که اضافه نمودن GO ضمن افزایش مقاومت فشاری، کششی و مدول الاستیسیته بتن، کارپذیری بتن تازه را به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌دهد. همچنین افزودن GO اثر مثبتی بر دوام بتن داشته و باعث افزایش

بهبود خواص بتن به‌عنوان پرکاربردترین مصالح در صنعت ساخت و ساز، همواره مورد توجه محققان و پژوهشگران قرار داشته است. از آنجایی که بتن دارای معایبی از جمله مقاومت کششی و خمشی پایین، آسیب‌پذیری در برابر عوامل محیطی و ترد بودن می‌باشد، پژوهشگران همواره کوشیده‌اند تا با ارائه روش‌ها و راه‌حل‌های مختلف این معایب را برطرف ساخته و راه را جهت استفاده بهتر از این مصالح پرکاربرد هموار سازند [۱]. با توجه به اینکه عیوب میکروسکوپی متعدد در ریز ساختار داخلی خمیر سیمان سخت شده، منبع اصلی ایجادکننده نقاط ضعف در بتن است، راه حل اساسی در بهبود ریزساختار خمیر سیمان نهفته است [۱]. بنابراین محققان در پی جایگزین کردن بخشی از سیمان به‌عنوان ماده اصلی تولید بتن با مواد جدید بوده‌اند. این مسئله نه تنها باعث صرفه‌جویی در مصرف سیمان (به‌عنوان یک محصول استراتژیک) می‌گردد، بلکه به بهبود عملکرد و کارایی بتن و رفع نسبی نواقص و عیوب آن کمک می‌کند [۲].

نخست افزودن مواد معدنی و الیاف آلی مورد توجه قرار گرفت. افزودن این مواد به بتن تا حدودی موجب بهبود سختی، دوام و سایر مشخصات مکانیکی بتن می‌گردد، اما مواد مذکور نمی‌توانند طبیعت ریزساختاری مواد سیمانی را تغییر دهند. پس از مواد معدنی و آلی، توجه محققان و پژوهشگران به سمت مواد نانو جلب شد. با افزودن مواد نانو به بتن، مقاومت و سختی آن به‌طور قابل ملاحظه‌ای بهبود می‌یابد. ذرات نانو می‌توانند با عیوب میکروسکوپی به‌طور مؤثرتری مقابله کنند و شکل محصولات هیدراسیون را با نظم کریستالی بیشتر ارتقا دهند. مواد نانو با تأثیر بر ویژگی‌های محصولات هیدراسیون از طریق هیدراسیون ثانویه، به‌طور مؤثری ریزساختار خمیر سیمان را بهبود می‌بخشند [۱،۳،۴]. یکی از مواد نانو بر پایه کربن، گرافن اکساید<sup>۱</sup> (GO) می‌باشد. GO ماده‌ای با ساختار شش‌ضلعی تک لایه است که معمولاً به روش هامرز<sup>۲</sup> اصلاح شده از گرافن ساخته می‌شود و گروه‌های اکسیژنی (معمولاً هیدروکسیل و اپوکسید) بر روی صفحات آن موجود است. این گروه‌ها به GO این امکان را می‌دهند که بتواند با پیوندهای کووالانسی، صفحات خود را به پلیمرها یا مواد دیگر،

<sup>3</sup> Hydrophile

<sup>4</sup> Carbon Nanotubes

<sup>1</sup> Graphene Oxide

<sup>2</sup> Hummers

سیمان بهبود پیدا می کند. شانگ و همکاران<sup>۵</sup> [۱۶] در بررسی اثر GO بر خواص رئولوژیکی خمیر سیمان، پس از اصلاح GO به وسیله سیلیکا فیوم (GOSF) پرداختند. آنها با مقایسه خمیر سیمان حاوی SF به تنهایی و خمیر حاوی GOSF به این نتیجه رسیدند که GOSF تأثیر بهتری بر ویژگی های رئولوژیکی و مکانیکی خمیر سیمان دارد و می تواند به عنوان یک ترکیب جدید و راهی برای کاربرد GO در مواد پایه سیمانی مورد استفاده قرار گیرد.

به طور خلاصه، استفاده از GO در بتن علاوه بر تمام محاسن ذکر شده در افزایش مشخصات مکانیکی [۷، ۱۲، ۱۷، ۱۸] به واسطه افزودن مقدار ناچیزی (در حدود چند صدم درصد وزن سیمان)، معایبی نیز دارد. از جمله:

۱- تولید و کاربرد GO از نظر اقتصادی چندان مقرون به صرفه نیست. در سالیان اخیر، تحقیقات متعددی در داخل و خارج از کشور در جهت رفع این مشکل انجام گرفته است [۲۱-۱۹]. با توجه به کاربردهای متعدد GO، دستیابی به چنین هدفی در آینده نزدیک قابل حصول به نظر می رسد [۲۰].

۲- افزودن GO به خمیر سیمان و بتن به وضوح ویسکوزیته را افزایش می دهد و موجب کاهش روانی و کارایی می شود [۱]. با افزودن GO به خمیر سیمان، به دلیل سطح مخصوص زیاد، یک ساختار لخته ای و گروه های حاوی اکسیژن فراوان تشکیل می شود. ساختار آگلومره شده مقداری از آب مخلوط را هدر داده و کاهش می دهد و از طرفی حجم زیاد ذرات آگلومره شده در خمیر سیمان، اصطکاک داخلی را افزایش می دهد که این دو عامل منجر به کاهش روانی خمیر سیمان می شوند [۱۵، ۱۶]. بنابراین ارائه روشی مطمئن برای حفظ کارایی بتن حاوی GO و پراکندگی یکنواخت آن در بتن برای بر خورداری از مزایای بیشتر این افزودنی امری ضروری است.

۳- اگر چه می توان GO را در فاز آبی به راحتی پراکنده کرد، پراکندگی آن در خمیر سیمان و بتن با قلیابیت زیاد به راحتی انجام نمی شود و کنترل آن دشوار است. اگر پراکندگی ضعیف باشد، بر عملکرد خمیر سیمان و بتن تأثیر منفی خواهد گذاشت [۱]. گلوله

مقاومت بتن در محیط حاوی سولفوریک اسید و کلریدریک اسید می شود.

لی و همکاران<sup>۱</sup> [۱۲] به بررسی استحکام کامپوزیت های سیمانی حاوی GO پرداختند و به این نتیجه رسیدند که درصد بهینه، ۰/۰۲۵ درصد وزنی سیمان است و آزمون های حاوی GO دارای مقاومت فشاری ۱۰/۵ تا ۴۱/۶ درصد بیشتر هستند.

ولیزاده و همکاران<sup>۲</sup> [۱۳] به بررسی خواص مکانیکی و شیمیایی کامپوزیت های سیمانی حاوی گرافن اکساید کاهش یافته (rGO) پرداختند و به این نتیجه رسیدند که استفاده از ۰/۱ درصد وزن سیمان rGO در این کامپوزیت باعث افزایش ۵۳ درصدی مقاومت کششی و ۹۱ درصدی مقاومت فشاری خواهد شد.

یکی از موانع بهره وری مناسب از GO در بتن، پدیده ی آگلومراسیون<sup>۳</sup> می باشد. در شرایط محیطی بتن تازه نانو ذرات GO آگلومره شده و از حالت ورقه های تک لایه به صفحات چند لایه تغییر می یابند. این پدیده باعث عدم توزیع یکنواخت GO در بتن و متعاقباً ایجاد تمرکز تنش در نواحی آگلومره شده و کاهش مشخصات مکانیکی نانو کامپوزیت بتنی می گردد.

سزی پرور و حبیب نژاد [۱۴] به بررسی عوامل مؤثر بر آگلومراسیون GO در شرایط محیطی بتن تازه پرداختند. آنها به این نتیجه رسیدند که افزودن نانو ذرات GO به بتن و تولید نانو کامپوزیت بتنی، زمینه بهبود ظرفیت کششی را فراهم می آورد. آنها تأثیر شرایط محیطی بتن تازه از جمله تأثیر یون های آزاد موجود در بتن و نیز قلیایی بودن محیط به عنوان دو عامل مؤثر در وقوع این پدیده را بررسی کردند.

در تحقیقات اخیر، روش هایی برای اصلاح GO مورد بررسی قرار گرفته است. وانگ و همکاران<sup>۴</sup> [۱۵] در پژوهشی برای اصلاح GO به وسیله پلیمر از عملکرد شیمیایی بین پلی اتر آمین و GO استفاده کردند. آنها به این نتیجه رسیدند که اصلاح پلیمری باعث افزایش روانی و پراکندگی یکنواخت GO در خمیر سیمان می شود و با افزایش وزن مولکولی پلی اتر آمین، روانی و پراکندگی مؤثر افزایش می یابد. در نتیجه اثر منفی GO بر روانی تا حدی برطرف شده و خواص مکانیکی و رئولوژیکی خمیر

4. Wang et al.

5. Shang et al.

1 Lee et al.

2 Valizadeh et al.

3 Agglomeration

شدن ذرات GO نه تنها اثرات مثبت آن را کاهش می‌دهد بلکه در مواردی اثر معکوس داشته و سبب تضعیف ریزساختار می‌گردد. در این تحقیق برای اصلاح معایب GO و بهره‌مندی بیشتر از مزایای ذکر شده در بتن، از یک روش جدید بر مبنای اصلاح پلیمری GO استفاده شده است. روش پیشنهادی در مقایسه با تحقیقات قبل که محدود به استفاده از گرافن یا GO (اصلاح نشده) در بتن و یا GO اصلاح شده در خمیر سیمان است، گامی به جلو می‌باشد.

جدول ۱- مشخصات شیمیایی سیمان

ترکیب	درصد	ترکیب	درصد
SiO <sub>2</sub>	≥ ۲۱	K <sub>2</sub> O	≤ ۰/۵۸
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۴/۶۵ ± ۰/۵	Na <sub>2</sub> O	≤ ۰/۲۲
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۳/۹ ± ۰/۴	C <sub>3</sub> S	≥ ۵۳
CaO	≥ ۶۳/۵	C <sub>2</sub> S	۲۰ ± ۲
MgO	≤ ۳	C <sub>3</sub> A	۵/۵ ± ۱/۵
SO <sub>3</sub>	≤ ۳	C <sub>4</sub> AF	۱۲ ± ۲

جدول ۲- مشخصات فیزیکی سیمان

ویژگی	مقدار
چگالی (gr/cm <sup>3</sup> )	۳/۱۱
سطح مخصوص (cm <sup>2</sup> /gr)	۳۳۰۰ ± ۱۵۰
زمان گیرش اولیه (دقیقه)	۱۴۰ ± ۳۰
زمان گیرش نهایی (دقیقه)	۱۹۰ ± ۳۵
مقاومت خمشی ۲۸ روزه (kg/cm <sup>2</sup> )	۶۳ ≤
مقاومت فشاری ۲۸ روزه (kg/cm <sup>2</sup> )	۴۶۰ ≤

جدول ۳- مشخصات مصالح سنگی

نوع سنگ‌دانه	ماسه شکسته	شن ریز	شن درشت
وزن مخصوص (gr/cm <sup>3</sup> )	۲/۴۶	۲/۶	۲/۶۸
جذب آب (%)	۲/۲	۱	۰/۸
مدول نرمی	۳/۵۷	--	--

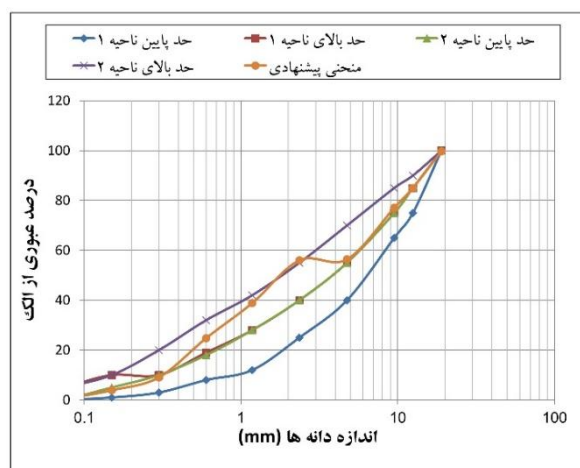
جدول ۴- مشخصات فیزیکی فوق روان کننده

مشکل ظاهری	شکل ظاهری
مایع قهوه‌ای تیره	۱/۱۱
ورن مخصوص (gr/cm <sup>3</sup> )	۶
عدد اسیدی	کمتر از ۰/۱۵ درصد
میزان کلر	کمتر از ۰/۶ درصد
میزان قلیائیت	

## ۲- مصالح و ساخت نمونه ها

سیمان به کاررفته در این پژوهش، سیمان پرتلند نوع یک تهیه شده از کارخانه لامرد فارس می‌باشد. مشخصات شیمیایی و فیزیکی آن در جدول‌های ۱ و ۲ آمده است.

مشخصات مصالح سنگی مصرفی در ساخت نمونه‌ها (با حداکثر اندازه ۱۹ میلی‌متر) مطابق جدول ۳ می‌باشد. در مخلوط سنگ‌دانه، ۵۰ درصد ماسه، ۲۰ درصد شن درشت و ۳۰ درصد شن لحاظ شده است. منحنی دانه‌بندی مخلوط در شکل ۱ ارائه شده است. جهت حصول کارایی مطلوب و روانی مخلوط، از فوق روان‌کننده پرومیکس<sup>۱</sup> بر پایه پلی‌کریوکسیلات استفاده شده است و مشخصات فیزیکی آن در جدول ۴ آمده است.



شکل ۱- منحنی دانه بندی مصالح سنگی

## ۲-۱- ساخت GO اصلاح شده با ونیل تری متوکسی سیلان

ساخت SGO با استفاده از روش ذکر شده در مرجع [۱] انجام گرفت. برای این منظور، ۵۰ میلی لیتر مخلوط اتانول/تولونن (به نسبت مساوی) و ۵ گرم GO در دستگاه همگن‌ساز فرا صوتی<sup>۲</sup> به

در این پژوهش از آب آشامیدنی شبکه آب‌رسانی شهرستان ملایر استفاده شده است. مشخصات شیمیایی آب در جدول ۵ آورده شده است. جدول ۶ مشخصات ترکیبات اصلی مورد استفاده در

<sup>2</sup> Ultrasonic Homogenizer

<sup>1</sup> Promix UW-154

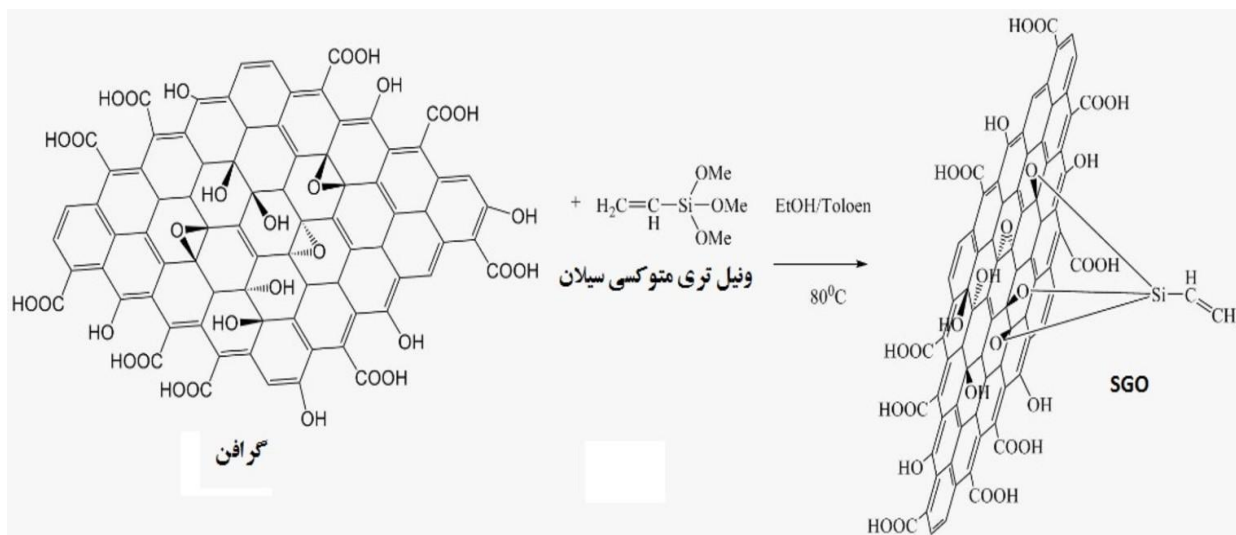
جدول ۵- مشخصات شیمیایی آب شرب

پارامتر	مقدار میانگین
pH	۶/۷۹
EC <sup>۱</sup> (dS/m)	۰/۶۹
K(mg/l)	۰/۴۱
Na (mg/l)	۱/۳۷
NO <sub>3</sub> (mg/l)	۲۷/۶۱

مدت ۳۰ دقیقه مخلوط گردید. سپس به آن ونیل تری متوکسی سیلان اضافه شد و مخلوط به مدت ۵ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد بهم زده شد. سپس مخلوط سرد و صاف شد و دو بار و هربار با ۵۰ میلی لیتر اتانول شستشو داده شد. در انتها در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۸ ساعت خشک شد و بدین ترتیب SGO حاصل گردید. واکنش های شیمیایی این فرآیند در شکل ۲ نمایش داده شده است.

جدول ۶- مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده

مشخصات	جرم ملکولی (gr/mol)	نام و فرمول شیمیایی
پودر سیاه رنگ، نامحلول در آب	۲۰۴۳/۸	گرافن اکساید C <sub>140</sub> H <sub>42</sub> O <sub>20</sub>
مایع بی رنگ، محلول در آب، دمای جوش ۱۱۱ °C، چگالی ۱/۲۲ (gr/cm <sup>3</sup> )	۱۰۶/۱۴	مرکاپتوپروپیلونیک اسید C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S
مایع بی رنگ، محلول در آب و الکل، دمای جوش ۱۴۱ °C، چگالی ۱/۰۵ (gr/cm <sup>3</sup> )	۷۲	آکریلیک اسید C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
مایع بی رنگ، رزین سلیکونی قابل اشتعال، نقطه جوش ۱۲۲ °C	۱۴۸/۲	ونیل تری متوکسی سیلان C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> Si
مایع، محلول در آب، کاهنده آب	۲۴۰۰	پلی اتیلن گلیکول متا کریلات C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>n</sub>
بلور بی رنگ، محلول در آب، ذوب ۱۲۰ °C، آغازگر رادیکالی.	۲۲۸/۱۸	آمونیم پرسولفات (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>



شکل ۲- تهیه سیلان اصلاح شده از ترکیب GO با ونیل تری متوکسی سیلان

انجام گرفت. ابتدا در بالن اول ۳۰ میلی لیتر آب مقطر و ۴ گرم

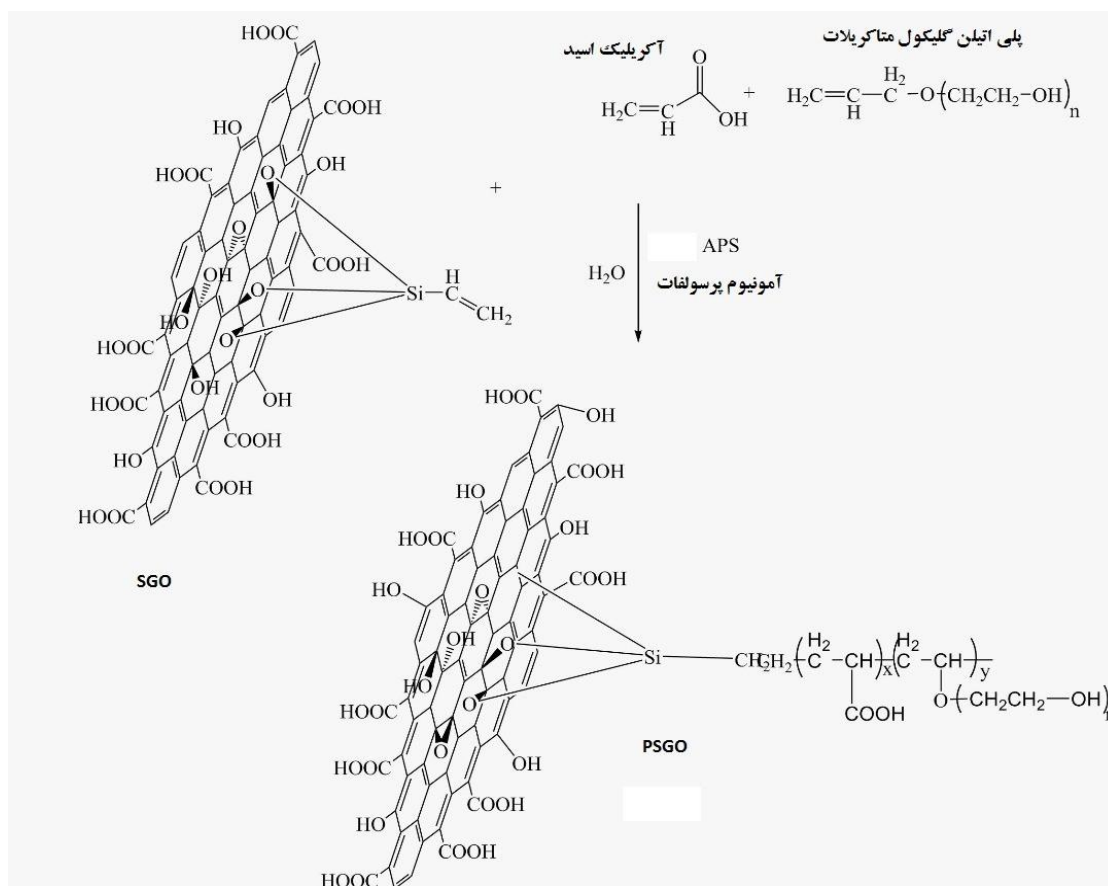
## ۲-۲- ساخت GO اصلاح شده با پلیمر

مراحل ساخت PSGO با استفاده از روش ذکر شده در مرجع [۱] SGO (حاصل از مرحله قبل) در دستگاه همگن ساز فرا صوتی به

<sup>۱</sup> Electrical Conductivity

گردید. در مرحله بعد، مخلوط به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به هم زده شد بعد از آن مخلوط سرد و صاف شد و دوبار، هر بار با ۵۰ میلی لیتر آب مقطر شستشو داده شد. در انتها در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد تا کوپلیمر GO اصلاح شده حاوی پلی کربوکسیلات به دست آید. واکنش های شیمیایی این فرآیند در شکل ۳ نمایش داده شده است.

مدت ۶۰ دقیقه مخلوط شد. سپس به آن پلی اتیلن گلیکول متاکیلات و آمونیوم پرسولفات به عنوان آغازگر<sup>۱</sup> اضافه و در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت به هم زده شد. در بالن دوم، آکرلیک اسید و مرکاپتوپروپینیک اسید اضافه کرده و سپس محلول ۲٪ اسکوربیک اسید به آن اضافه شد. سپس محلول بالن دوم به تدریج در طول ۱/۵ ساعت به بالن اول اضافه



شکل ۳- تهیه کوپلیمر پلی کربوکسیلات از سیلان اصلاح شده

با حدود ۵۰۰ گرم آب مخلوط و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد داخل دستگاه مذکور قرار داده شد. جهت باردار کردن ذرات به منظور پراکندگی بهتر، ۶ گرم از فوق روان کننده مورد استفاده در طرح مخلوط بتن نیز به محلول فوق اضافه گردید تا با خاصیت پراکندگی بهتر آماده اضافه شدن به بتن گردد.

هنگام ساخت نمونه ها، پس از مرطوب نمودن سطح داخلی مخلوط کن، ابتدا نیمی از سنگ دانه را به همراه همهٔ سیمان داخل مخلوط کن ریخته و اجازه داده شد تا به مدت حدود ۲ دقیقه کاملاً

### ۳-۲- ساخت و نگهداری نمونه ها

در این پژوهش از سه طرح مخلوط بتنی مطابق جدول ۷ برای ساخت سه سری نمونه استفاده شد. شرایط ساخت و نگهداری نمونه ها کاملاً یکسان بوده و در هر سه سری به میزان ۰/۰۳ درصد وزن سیمان، روان ساز اضافه گردید.

جهت پراکندگی بهتر GO و پلیمر در بتن، در آماده سازی طرح های مخلوط CG و CP، از دستگاه همگن ساز فراصوتی (شکل ۴) استفاده شد. بدین صورت که ابتدا GO یا پلیمر SGO

<sup>1</sup> Initiator

مخلوط شود. سپس ۷۰ درصد آب و بقیه سنگ دانه و روانساز که مقدار مناسب آن در مرحله ساخت بتن شاهد بدست آمده اضافه شد و به مدت حدود ۲ تا ۳ دقیقه مخلوط گردید. در ادامه، محلول حاوی GO یا PSGO و باقیمانده آب طرح مخلوط اضافه شد تا مخلوط نهایی آماده گردد. پس از اندازه گیری میزان اسلامپ، نمونه ها

قالب گیری شدند. در هر سری ساخت، ۹ آزمون مکعبی  $10 \times 10 \times 10$  و ۹ آزمون استوانه ای  $20 \times 10$  سانتیمتر تهیه گردید. آزمون های قالب گیری شده در شکل ۵ دیده می شوند. پس از  $24 \pm 2$  ساعت قالب ها باز شده و آزمون ها در حوضچه حاوی آب و آهک در دمای  $23 \pm 2$  درجه سانتیگراد تا سن مقرر نگهداری شدند.

جدول ۷- طرح های مخلوط

کوپلیمر (درصد)	GO (درصد)	سنگ دانه ( $kg/m^3$ )	آب ( $kg/m^3$ )	سیمان ( $kg/m^3$ )	طرح مخلوط
-	-	۱۸۵۰	۱۴۰	۳۵۰	CO
-	۰/۰۳	۱۸۵۰	۱۴۰	۳۵۰	CG
۰/۰۳	۰	۱۸۵۰	۱۴۰	۳۵۰	CP

### ۳- نتایج آزمایش ها

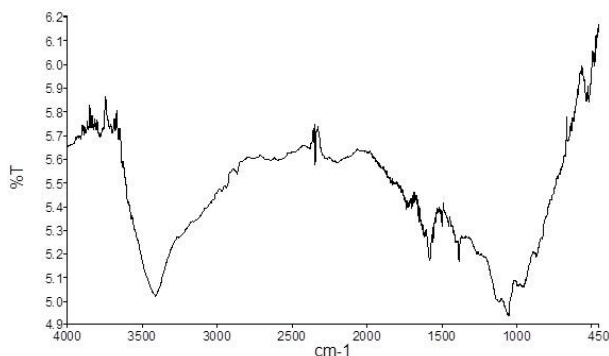
#### ۳-۱- نتایج آزمایش FT-IR

در این بخش به تفسیر پیک های مشاهده شده در طیف ها پرداخته شده است. برای این منظور از محدوده های ذکر شده در مرجع [۲۲] استفاده گردید.

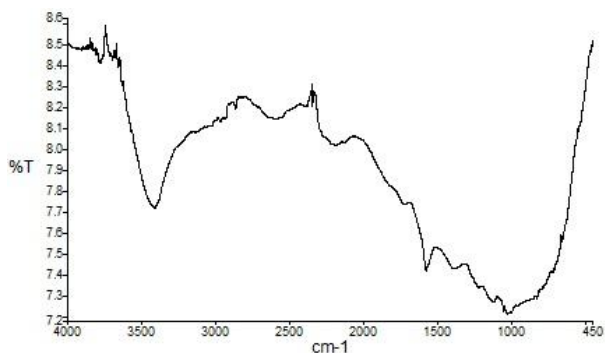
طیف های مادون قرمز مربوط به GO، SGO و PSGO به ترتیب در شکل های ۶ تا ۸ ملاحظه می گردند.



شکل ۴- دستگاه همگن ساز فرا صوتی



شکل ۶- طیف FT-IR مربوط به GO



شکل ۷- تصویر طیف FT-IR مربوط به SGO

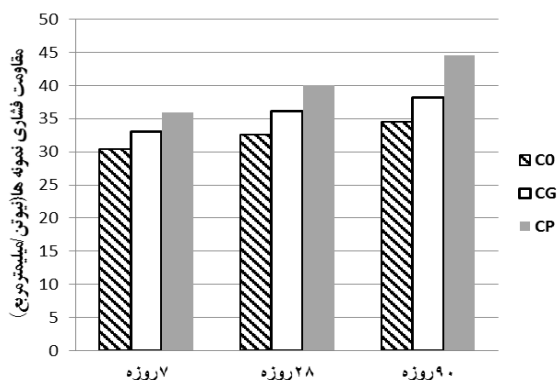


شکل ۵- آماده سازی آزمون ها

می باشد. پیک مشخص شده در  $1406\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه های  $\text{CH}_2$  است. پیک های ناحیه  $1000$  تا  $1166\text{ cm}^{-1}$  متعلق به فرکانس  $\text{Si-O}$  و فرکانس  $\text{C-O}$  های موجود در ساختار می باشد. افزایش شدت پیک گروه های  $\text{CO}$  در ناحیه  $1000$  تا  $1500$  نشان از اتصال ترکیب پلی اتیلن گلیکول متاکریلات به SGO است، که در مقایسه با طیف SGO مشهود می باشد. همچنین شدت پیک ها در محدوده  $2800$  تا  $3000$  که متعلق به پیک  $\text{CH}_2$  می باشد، نسبت به SGO افزایش یافته است که می توان آن را به اتصال اکریلیک اسید و پلی اتیلن گلیکول متاکریلات ربط داد. این امر نشان از ساخته شدن پلیمر مربوطه می باشد، بدون اینکه در ساختار اصلی GO تغییری ایجاد گردد.

### ۳-۲- نتایج آزمایش مقاومت فشاری

برای طرح های مخلوط ارائه شده در جدول ۷، آزمایش مقاومت فشاری در سنین ۷، ۲۸ و ۹۰ روزه انجام گرفته و نتایج در شکل ۹ آورده شده اند.

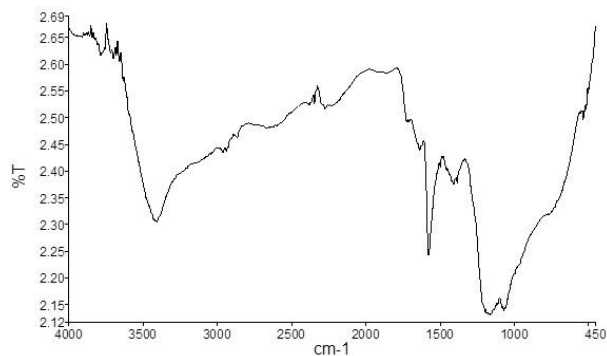


شکل ۹- تغییرات مقاومت فشاری در طرح های مخلوط در سنین مختلف

همانطور که در شکل ۹ مشخص است، مقاومت فشاری طرح مخلوط CP (حاوی کوپلیمر PSGO) از دو طرح مخلوط دیگر بیشتر می باشد. مقاومت فشاری ۹۰ روزه طرح CG نسبت به بتن شاهد به میزان  $10/7$  درصد و مقاومت فشاری ۹۰ روزه طرح CP نسبت به بتن شاهد به اندازه  $29/3$  درصد افزایش یافته است.

### ۳-۳- نتایج آزمایش مقاومت کششی

آزمایش مقاومت کششی در سنین ۷، ۲۸ و ۹۰ روزه انجام شده و نتایج در شکل ۱۰ ارائه شده است.



شکل ۸- تصویر طیف FT-IR مربوط به PSGO

### ۳-۱-۱- بررسی طیف مادون قرمز ترکیب GO

در طیف مادون قرمز GO پیک های نشان داده شده در حدود  $3400-3000\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه های هیدروکسیل می باشد. گروه کربنیل در حدود  $1700\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. پیک مشخص شده در  $1570\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای دو گانه  $\text{C=C}$  ساختار GO می باشد. پیک مشخص شده در  $1385\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه های  $\text{CH}_2$  است. پیک های ناحیه  $1000$  تا  $1100$  متعلق به فرکانس  $\text{C-O}$  اسیدی و الکی ساختار می باشند.

### ۳-۱-۲- بررسی طیف مادون قرمز ترکیب SGO

در طیف مادون قرمز SGO، پیک های نشان داده شده در حدود  $3412-3000\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه های هیدروکسیل می باشد. گروه کربنیل در حدود  $1700\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. پیک مشخص شده در  $1582\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای دو گانه  $\text{C=C}$  و پیک مشخص شده در  $1400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه های  $\text{CH}_2$  است. پیک های ناحیه در  $1207\text{ cm}^{-1}$  مربوط به  $\text{Si-O}$  و ناحیه حدود  $1100\text{ cm}^{-1}$  متعلق به فرکانس  $\text{C-O}$  ساختار می باشد. ظاهر شدن پیک  $\text{Si-O}$ ، دلیلی بر اتصال ونیل تری متوکسی سیلان به GO است.

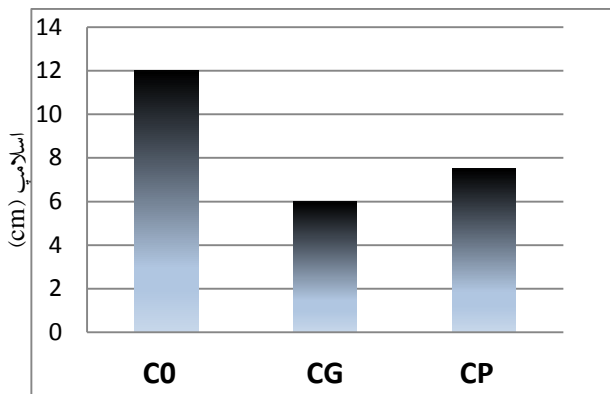
### ۳-۱-۳- بررسی طیف مادون قرمز ترکیب گرافن

#### اکساید اصلاح شده با پلیمر (PSGO)

پیک های طیف مادون قرمز PSGO در حدود  $2600\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه های هیدروکسیل می باشند. گروه کربنیل در حدود  $1700\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. پیک مشخص شده در  $1600\text{ cm}^{-1}$  و  $1578\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای دو گانه  $\text{C=C}$



از آگلومره شدن GO در بتن باشد. در ضمن روانی طرح CP نسبت به بتن شاهد تنها حدود ۳۸ درصد کاهش یافت. بنابراین اصلاح پلیمری GO توانسته است سبب افزایش روانی بتن گردد. این امر می‌تواند به دلیل پراکندگی بهتر و یکنواخت تر PSGO نسبت به GO در بتن باشد.



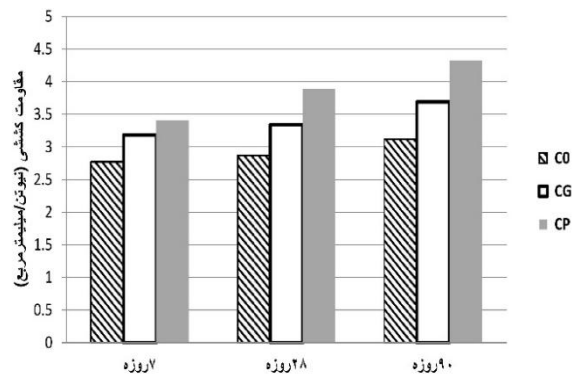
شکل ۱۱- تغییر روانی در نمونه‌ها

#### ۴- نتیجه‌گیری

مقاومت فشاری ۹۰ روزه بتن حاوی GO نسبت به بتن شاهد ۱۰/۷ درصد افزایش و مقاومت فشاری ۹۰ روزه بتن حاوی PSGO نسبت به بتن شاهد ۲۹/۳ درصد افزایش پیدا کرد. از مقایسه دو عدد فوق می‌توان نتیجه گرفت که هم گرافن اکساید و هم گرافن اکساید اصلاح شده (کوپلیمر) هر دو باعث افزایش مقاومت فشاری بتن میشوند اما اصلاح GO از طریق ساخت پلیمر مقاومت فشاری را تقریباً ۱۹ درصد بیشتر نسبت به حالت اصلاح نشده افزایش می‌دهد که مقدار قابل ملاحظه‌ای می‌باشد.

مقاومت کششی ۹۰ روزه بتن حاوی GO نسبت به بتن شاهد به اندازه ۱۸/۴ درصد و مقاومت کششی ۹۰ روزه بتن حاوی PSGO نسبت به بتن شاهد به اندازه ۳۸/۸ درصد افزایش یافت. از مقایسه دو عدد فوق می‌توان نتیجه گرفت که هم GO و هم PSGO هر دو باعث افزایش مقاومت کششی بتن می‌شوند، اما اصلاح GO از طریق ساخت پلیمر مقاومت کششی را تقریباً ۲۰ درصد بیشتر نسبت به حالت اصلاح نشده افزایش می‌دهد که عدد قابل ملاحظه‌ای می‌باشد.

از مقایسه دو عدد مربوط به افزایش مقاومت فشاری و مقاومت کششی نتیجه می‌شود که در هر دو حالت افزودن GO و PSGO میزان افزایش مقاومت کششی نسبت به مقاومت فشاری بیشتر بوده



شکل ۱۰- تغییرات مقاومت کششی در طرح‌های مخلوط در سنین مختلف

همانطور که در شکل ۱۰ مشخص می‌باشد، مقاومت کششی طرح CP از طرح CG و بتن شاهد بیشتر است. مقاومت کششی ۹۰ روزه طرح CG نسبت به بتن شاهد به میزان ۱۸/۴ درصد و مقاومت کششی ۹۰ روزه طرح CP نسبت به بتن شاهد به اندازه ۳۸/۸ درصد افزایش یافته است.

افزایش مشخصات مکانیکی طرح‌های حاوی GO و PSGO نسبت به طرح شاهد را می‌توان به دلیل تأثیر این مواد بر محصولات هیدراسیون از طریق هیدراسیون ثانویه دانست که به طور مؤثری سبب ارتقای ریزساختار سیمان می‌شوند [۱،۳،۴]. همچنین به نظر می‌رسد ایجاد پیوند مستحکم بین صفحات GO و PSGO با فاز هیدرات سیلیکات کلسیم خمیر سیمان و مهار مؤثر ترک‌ها و حفرات مویینه توسط صفحات نانو، موجب می‌شود احتمال ایجاد و گسترش ترک که به نحو قابل توجهی کاهش پیدا کند [۲،۷،۸]. در نهایت این امر منجر به بهبود مشخصات مکانیکی بتن خواهد شد. در ضمن به نظر می‌رسد افزایش بیشتر مقاومت‌های کششی و فشاری بتن حاوی کوپلیمر نسبت به بتن حاوی GO به دلیل اصلاح ساختار GO است که با جذب شدن بر روی سطح ذرات سیمان و ایجاد دافعه الکترواستاتیک سبب پراکندگی بهتر و بیشتر آن در بتن می‌باشد [۱].

#### ۴-۳- نتایج آزمایش اسلامپ (روانی)

نتایج آزمایش اسلامپ در شکل ۱۱ ارائه شده است. همانطور که در شکل ۱۱ مشخص است، در طرح CG با افزودن GO، روانی بتن نسبت به بتن شاهد به میزان ۵۰ درصد کاهش یافت که می‌تواند به دلیل کاهش آب آزاد در بتن و افزایش اصطکاک داخلی ناشی

reducing agent in cement pastes,” *New Carbon Materiales*, 33 (2), 131–139, 2018.

[۲] محمدی، محمدرضا، احمدی، جمال، محمدی، سمیه، "تأثیر نانو گرافن بر روی مشخصات مکانیکی و دوام بتن های ساخته شده با سیمان پرتلند،" *مجله تحقیقات بتن*، سال دوازدهم، شماره اول، ص ۱۰۹-۱۱۸، ۱۳۹۸.

[3] Lv, SH., Deng, LJ., Yang, WQ., Zhou QF., Cui, YY., "Fabrication of polycarboxylate/ grapheme oxide nanosheet composites by copolymerization for reinforcing and toughening cement composites," *Cement & Concrete Composites*, 66, 1-9, 2016.

[4] Wang, Q., Wang, J., Lu, C., Liu, Zhang, K., Li, C., "Influence of graphen oxide additions on the microstructure and mechanical strength of cement," *New Carbon Materials*, 30(4), 349-356, 2015.

[5] Qiu, L., Yang, X., Gou, X., Yang, W., Ma, Z F., Wallace, G. G., & Li, D., "Dispersing carbon nanotubes with graphene oxide in water and synergistic effects between graphene derivatives," *Chemistry—A European Journal*, 16(35), 10653-10658, 2010.

[6] Konstantin, S., Miguel, F.G., "How Nanotechnology Can Change the Concrete World," *The American Ceramic Society*, 84(11), 113-116, 2009.

[7] Gong, K., Pan, Z., Korayem, A. H., Qiu, L., Li, D., Collins, F., Duan, W. H., "Reinforcing effects of graphene oxide on portland cement paste," *Journal of Materials in Civil Engineering*, 27(2), A4014010, 2015.

[8] Lv, S., Ma, Y., Qiu, C., Sun, T., Liu, J., Zhou, Q., "Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites," *Construction and building materials*, 49, 121-127, 2013.

[9] Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., Ruoff, R. S., "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications," *Advanced materials*, 22(35), 3906-3942, 2010.

[10] Dikin, D. A., Stankovich, S., Zimney, E. J., Piner, R. D., Dommett, G. H., Evmenenko, G., Ruoff, R. S., "Preparation and characterization of graphene oxide paper," *Nature*, 448(7152), 457-460, 2007.

[۱۱] رادمان، آرش و جورابچی، نازنین، "بررسی خواص مکانیکی و دوام بتن های حاوی اکسید گرافن،" *یازدهمین کنگره مهندسی عمران*، شیراز، ۱۱ و ۱۲ اردیبهشت ۹۸، دانشگاه شیراز.

[12] Lee, S.J., Jeong, S.H., Kim, D.U., Won, J.P., "Graphene oxide as an additive to enhance the strength of cementitious composites," *Composite Structures*, 242, 1398.

است. با توجه به ضعف بتن در کشش، می توان امیدوار بود که با افزودن کوپلیمر بتوان تا حدود زیادی این ضعف را بر طرف کرد، بدون آنکه کاهش شدیدی در روانی بتن ایجاد گردد. بنابراین می توان گفت یکی از اهداف این پژوهش که برطرف نمودن ضعف بتن در کشش است تا حد زیادی از طریق افزودن کوپلیمر به بتن محقق شده است.

- افزودن GO به بتن، روانی را به اندازه ۵۰ درصد کاهش داده است، در حالی که افزودن کوپلیمر به بتن سبب کاهش روانی به میزان ۳۸ درصد گردیده است. این تفاوت می تواند به دلیل پراکندگی بهتر و یکنواخت تر کوپلیمر نسبت به GO در بتن باشد. بنابراین اصلاح GO از طریق ساخت کوپلیمر می تواند تا حد زیادی مشکل کاهش روانی بتن ناشی از کاربرد آن را برطرف نماید.

- از آنجایی که میزان مقاومت کششی و فشاری بتن حاوی کوپلیمر نسبت به بتن حاوی GO افزایش یافته است، می توان نتیجه گرفت که احتمالاً پراکندگی کوپلیمر در بتن به مراتب بیشتر از GO بوده است و پراکندگی یکنواخت تر در بتن باعث توزیع یکنواخت تر تنش ها و در نتیجه بهبود مشخصات مکانیکی مورد مطالعه گردیده است.

- از بررسی و مقایسه طیف های IR مربوط به GO، گرافن اکساید اصلاح شده با ترکیب سیلانی (SGO) و کوپلیمر نهایی (PSGO)، چنین به نظر می رسد که اتصال های مورد نظر بین مواد شیمیایی سازنده به خوبی انجام شده اند.

با توجه به نتایج به دست آمده در این پژوهش می توان گفت که روش اصلاح پلیمری- که تاکنون در بتن مورد استفاده قرار نگرفته است- در مقایسه با سایر روش های مورد استفاده در پژوهش های قبلی (استفاده از گرافن به تنهایی یا اکسید آن) می تواند به عنوان یک روش مؤثر و قابل توجه مورد استفاده قرار گیرد. زیرا در این روش علاوه بر بهبود خواص مکانیکی بتن، مشکل کاهش روانی و عدم پراکندگی یکنواخت GO در بتن تا حد زیادی برطرف گردیده است.

## ۵- مراجع

[1] Wang, Q., Li, S.Y., Guo, Z.W., Pan, Sh., "Synthesis and properties of a silane and copolymer-modified graphene oxide for use as a water-

[13] Valizadeh Kiamahalleh, M., GHolampour, A., Tran, D.N.H., Ozbakkaloglu, D.L., "Physiochemical and mechanical properties of reduced grapheme oxide–cement mortar composites: Effect of reduced graphene oxide particle size," *Construction and Building Material*, 250, 118832, 2020.

[۱۴] سبزی پرور، امیرمحمد و حبیب نژاد، اصغر. " بررسی عوامل موثر بر اگلومراسیون GO در شرایط محیطی بتن تازه،" *کنفرانس ملی کامپوزیتها در صنعت ساخت، دانشگاه علم و صنعت، ۱۳۹۵.*

[15] Wang, Q., Cui, X., Wang, J., Li, S., Lv, C., Dong, Y., "Effect of fly ash on rheological properties of grapheme oxide cement paste," *Construction & Building Materials*, 138, 35-44, 2017.

[16] Shang, Y., Zhang, D., Yang, C., Liu, Y., "Effect of graphen oxide on the rheological properties of cement pastes," *Construction & Building Materials*, 96, 20-28, 2015.

[17] Pan, Z., He, L., Qiu, L., Korayem, A.H., Li, G., Zhu, J.W., "Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide–cement composite," *Cement and Concrete Composites*, 58, 140–147, 2015.

[18] Lv, S.h., Ma, Y.J., Qiu, C.C., Sun, T., Liu, J.J., Zhou, Q.F., "Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites," *Construction and Building Materials*, 49, 121–127, 2013.

[19] Abdolhosseinzadeh, S., Asgharzadeh, H., & Seop Kim, H., "Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide," *Scientific reports*, 5(1), 1-7, 2015.

[20] Ranjan, P., Agrawal, S., Sinha, A., Rao, T. R., Balakrishnan, J., & Thakur, A. D., "A low-cost non-explosive synthesis of graphene oxide for scalable applications," *Scientific reports*, 8(1), 1-13, 2018.

[21] Singh, P. K., Sharma, K., & Singh, P. K., "A low cost, bulk synthesis of the thermally reduced graphene oxide in an aqueous solution of sulphuric acid & hydrogen peroxide via electrochemical method," *Inorganic Chemistry Communications*, 140, 109378, 2022.

[22] Pavia, Donald L., Gary M. Lampman, George S. Kriz, and James A. Vyvyan. *Introduction to spectroscopy*. Cengage learning, 2014.

## **Experimental Study on the Effect of Polymer-Modified Graphene Oxide on the Mechanical Properties of Concrete**

**Maryam Ashouri**

**Ph.D. student, Department of Civil Engineering, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran.**

**Ehsanollah Zeighami**

**Assistant Professor, Department of Civil Engineering, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran.**

**Alireza Azarioon \***

**Assistant Professor, Department of Civil and Architectural Engineering, Malayer University, Malayer, Iran.**

**Seyyed Mohammad Mirhosseini**

**Assistant Professor, Department of Civil Engineering, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran.**

**Sattar Ebrahimi Yonesi**

**Associate Professor, Department of Chemistry, Malayer Branch, Islamic Azad University, Malayer, Iran.**

### **Abstract**

In this research, it has been tried to reduce the disadvantages of GO to a minimum by modifying through the production of a polymer in a new way, while having more advantages of its presence in concrete compounds. Tensile, compressive strength and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) tests on 54 specimens with the same mix design and 0.4 water-cement ratio, including the control sample, the sample containing 0.03% by weight of graphene oxide, and the sample containing 0.03% of modified graphene oxide (copolymer) was done, the results show that adding this copolymer to concrete increases the 90-day tensile strength from 3.12 to 4.33 MPa (equivalent to 38.8%) and increases the 90-day compressive strength from 34.5 to 44.6 MPa (equivalent to 29.3%). Furthermore, the workability of concrete containing copolymer is 25% higher than concrete containing graphene oxide, which indicates its positive effect in increasing workability compared to concrete containing graphene oxide.

**Keywords:** Concrete, Graphene oxide, Copolymer, Tensile strength, Compressive strength.

---

\* Corresponding Author: azarioon@gmail.com