

**T.C.  
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FOSFAZEN ESASLI SÜPER PLASTİKLEŞTİRİCİLERİN  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**HÜSEYİN ZOĞLAR  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GEBZE  
2019**

**T.C**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FOSFAZEN ESASLI SÜPER**  
**PLASTİKLEŞTİRİCİLERİN SENTEZİ VE**  
**KARAKTERİZASYONU**

**HÜSEYİN ZOĞLAR**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

DANIŞMANI  
DOÇ. DR. FERDA HACİVELİOĞLU

**GEBZE**  
**2019**

**T.R.**  
**GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY**  
**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION**  
**OF PHOSHAZENES BASED SUPER**  
**PLASTICIZERS**

**HÜSEYİN ZOĞLAR**  
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF**  
**MASTER OF SCIENCE**  
**DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**THESIS SUPERVISOR**  
**ASSOC. PROF. DR. FERDA HACIVELİOĞLU**

**GEBZE**  
**2019**

GTÜ Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26/06/2019 tarih ve 2019/29 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 17/07/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Hüseyin Zoğlar'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

:Doç.Dr. Ferda Hacivelioglu

ÜYE

:Prof. Dr. Hayal Bülbül Sönmez

ÜYE

:Prof. Dr. Tarık Eren

**ONAY**

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
..... tarih ve ..... sayılı kararı.

## ÖZET

Bu çalışmada, genel süper plastikleştiriciler olan polikarboksilik eter bazlı beton katkılarına alternatif inorganik temelli karboksilik asit ester ve fosfonik asit ester türevleri ile etilen glikol türevleri taşıyan yeni polifosfazen türevleri elde edildi. Poli(diklorofosfazen) organik kimyasallar bağlanarak maddeler elde edildi ve beton plastikleştiricisi olarak kullanıma uygunluğu incelendi. Polifosfazenlerin sentezi için öncelikle heksaklorosiklotrifosfazenin (trimer) halka açılma reaksiyonu sonucunda polidiklorofosfazen elde edildi ve hedef polimerlerin sentezi için başlangıç polimeri olarak kullanıldı. Bu amaçla ilk olarak polidiklorofosfazen (Polimer) dietilenglikolmonometileter (DEGMME) , trietilenglikolmonometileterle (TEGMME) ve tetraetilenglikolmonometileterle (TEGMME) ile karboksilik asit ester , fosfonik asit ester maddeleri sentezlenmiştir. Elde edilen maddelerin yapıları  $^{31}\text{P}$  NMR,  $^1\text{H}$  NMR ve FT-IR ile aydınlatıldı. Bu tez kapsamında elde edilen yeni polimerlerin hazır beton uygulamalarında süper plastikleştirici olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Elde edilen yeni polimerlerin performansları Ticari PCE (Polikarboksilik Eter) süper plastikleştiricilerine göre kıyaslamaları yapılarak, performans testleri (TS EN 196-1, TS EN 480-1) gerçekleştirilmiştir. Süper Plastikleştiricilerin Çimento ile uygulamalarında Harç (Çimento+Kum karışımı) üzerindeki kıvam artışı, dayanım gelişimi ve elektron mikroskobu altındaki görüntüleri gibi özellikleri incelendi.

**Anahtar Kelimeler: Süper Plastikleştiriciler, Poli(diklorofosfazen), Harç, Çimento.**

## SUMMARY

In this study, new polyphosphazene derivatives which include ether based concrete admixture as an alternative to polycarboxylic ether based concrete admixture, inorganic based carboxylic acid ester, phosphonic acid ester and ethylene glycole derivatives produced. Substances were derived by bonding organic chemicals to hexachlorocyclotriphosphazene and their suitability for use as a concrete plasticizer was analysed.

For the synthesis of polyphosphones, firstly poly dichloro phosphazene will be derived as a result of ring forming reaction of the h poly dichloro phosphazene and it will be used as start-polymer for the synthesis of target polymer.

For this purpose, firstly poly dichloro phosphazene (polymer) diethylene glycol monomethyl ether (DEGMME) triethylene glycol monomethyl ether, tetraethylene glycol monomethyl ether (TEGMME) and carboxylic acid ester, phosphonic acid ester substances were synthesized.

Structures of derivatived substances were enlightened with  $^{31}\text{P}$ NMR,  $^1\text{H}$ NMR and FT-IR. New polymers which were derivatived in the scope of this thesis was researched whether they can be used as super plasticizers in ready mixed concrete practices. New derivatived polymers' performance testings (TS EN 196-1, TS EN 480-1) were realised by comparing their performances to commercial PCE (polycarboxylic ester) superplasticizers. The characteristics of superplasticizers' usage with cement such as mortar consistency increase, strength and electron microscope images were analysed.

**Keywords: Super Plasticizers, poly dichloro phosphazene, Mortar, Cement.**

## TEŞEKKÜR

Öncelikle yüksek lisans tez çalışma konumu belirleyip bu konudaki tüm çalışmalarında bilgi ve tecrübelerini esirgmeden anlayış ve sabırla desteğini her zaman hissettiren danışman hocam Doç. Dr. Ferda HACİVELİOĞLU'na teşekkür ederim.

Beton numunelerimin değerlendirilmesinde SEM çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Sn Prof. Dr. Orhan ŞAHİN'e çok teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarında her türlü teknik ve bilgi birikimlerinden yararlandığım Dr. Elif Büşra Çelebi ve Halil Duyar' a tüm destekleri için teşekkür ederim ayrıca desteklerini esirgemeyen İlke Sayan ve Gürkan Sayan'a teşekkür ederim. Yüksek lisans eğitimim boyunca beni destekleyen BASF Kimya A.Ş yöneticilerine teşekkür ederim. Yüksek Lisans çalışmalarında her türlü desteği sağlayan değerli eşim Nurten Zoğlar'a ve çocuklarım Büşra ve Enes İsmail'e çok teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLOLAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. BETON KATKI MADDELERİ	6
2.1. Katkı maddeleri	6
2.1.1. Mineral Katkılar	6
2.1.2. Kimyasal Katkılar	7
2.2. Kimyasal Katkı Çeşitleri	7
2.2.1. Hava Sürükleyici Kimyasal Katkılar	8
2.2.2. Priz Geciktirici Kimyasal katkıları	8
2.2.3. Su Azaltıcı Kimyasal Katkılar	9
2.2.4. Priz Hızlandırıcı Kimyasal katkıları	10
2.3. Plastikleştirici Katkılar	10
2.3.1. Süper Plastikleştirici Katkılarının Kimyasal yapısı	11
2.3.2. Süper Plastikleştiricilerin çalışma Mekanizması	13
2.3.3. Süper Plastikleştiricilerin Etki Mekanizması	14
2.3.4. Süper Plastikleştiricilerin Sentezlenme Yöntemi	16
2.3.5. Fosfazenlerin Plastikleştirici Olarak Kullanımı	18
3. MALZEMELER ve YÖNTEM	19
3.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Malzemeler	19
3.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Araçlar	20
4. DENEYSEL	21
4.1. Genel İşlemler	21
4.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer)'in Saflaştırılması	21
4.1.2. Poli(diklorofosfazen) Sentezi	22

4.1.3. Dietil 4- Hidroksifenilfosfonat Sentezi	23
4.2. SENTEZ ÇALIŞMALARI	24
4.2.1. Poli(etil-4-hidroksibenzoat) (Metildiglikoksi) fosfazen sentezi	24
4.2.2. Poli((etil-4-oksibenzoat) (Metiltriglikoksi)fosfazen Sentezi	25
4.2.3. Poli((etil-4-hidroksibenzoat) (Methyl Tetraglycol) fosfazen	26
4.2.4. Poli((4-oksibenzen dietilfosfonat) ( Metildiglikoksi)) fosfazen Sentezi	27
4.2.5. Poli((4-hidroksifenil dietilfosfonat) ( Metiltriglikoksi)) fosfazen	28
4.2.6. Poli((4-hidroksifenil dietilfosfonat) ( Metilertaglikoksi)) fosfazen	29
5. BULGULAR	30
5.1. Poli(etil-4-hidroksibenzoat) (Metildiglikoksi) fosfazenin yapı tayini	30
5.2. Poli((etil-4-oksibenzoat) (Metiltriglokoksi)fosfazenin yapı tayini	33
5.3. Poli((etil-4-hidroksibenzoat) (Metiltetraglikoksi) fosfazenin yapı tayini	36
5.4. Poli((4-oksibenzen dietilfosfonat) Metildiglikoksi)) fosfazenin yapı tayini	39
5.5. Poli((4-hidroksifenil dietilfosfonat) ( Metiltriglycol-glikoksi)) fosfazenin yapı tayini	42
5.6. Poli((4-hidroksifenil dietilfosfonat) ( Metiltetraglikoksi)) fosfazenin yapı tayini	45
6. SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR	48
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	55

# SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
PÇ	: Portlant Çimento
PCE	: Polikarboksilat eter
FTIR	: Fouirer Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofur
BS	: British Standart ( İngiliz standardı)
EN	: Avrupa Standardı
ASTM	: Amerikan Standardı
TSE	: Türk Standardları Enstitüsü
SNF	: Sodyum Naftalin formaldehit
SMF	: Soyum Melamin Formaldehit
PNS	: PoliNaftalin sülfonat
PMS	: PoliMelamin sülfonat
SP	: Süper Plastikleştirici
PEG	: PoliEtilen Glikol
MPEG	: Metoksi Polietilen Glikol
DMSO	: Di Metilsulfoksit
CH	: Kalsiyum Hidroksit
CSH	: Kalsiyum silikat hidrat
SEM	: Taramalı elektron Mikroskopu
C <sub>3</sub> S	: Tri Kalsiyum Silikat
C <sub>2</sub> S	: Di Kalsiyum Silikat
C <sub>3</sub> A	: Tri kalsiyum Alüminat
DEGMME	: Dietilenglikolmonometileter
TEGMME	: Trietilenglikolmonometileter
TEGMME	: Tetraetilenglikolmonometileter
PCE	: Poli karboksilat eter

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Betonun oluşturan bileşenlerin görselleri.	4
2.1: Na Ligno sulfonat yapısı ve Ca ligno sulfonat yapısı.	9
2.2: Na BNS yapısı.	12
2.3: Melamin sülfonat yapısı.	12
2.4: PCE yapısı.	13
2.5: Beton süper plastikleştirici mekanizmasının gösterimi.	13
2.6: Elektrostatik itme mekanizması (üstte) ve sterik engelleme (altta).	15
4.1: Poli(diklorofosfazen) sentezi.	22
4.2: Dietil 4- Hidroksifenilfosfonat Sentezi.	23
4.3: Poli[(etil-4-hidroksibenzoat) (Metildiglikoksi)] fosfazen sentezi.	24
4.4: Poli[(etil-4-oksibenzoat) (Metiltriglikoksi)] fosfazen sentezi.	25
4.5: Poli[(etil-4-hidroksibenzoat) (Metiltetraglikoksi)] fosfazen sentezi.	26
4.6: Poli[(4-oksibenzen dietilfosfonat) (Metilglükoksi)] fosfazen sentezi.	27
4.7: Poli[(4-hidroksifenil dietilfosfonat) (Metiltriglikoksi)] fosfazen sentezi.	28
4.8: Poli[(4-hidroksifenil dietilfosfonat) (Metiltetraglikoksi)] fosfazen.	29
5.1: <sup>1</sup> H NMR Spektrumu: Poli[(etil-4-hidroksibenzoat) (Metildiglikoksi)] fosfazen.	30
5.2: <sup>31</sup> P NMR Spektrumu: Poli[(etil-4-hidroksibenzoat) (Metildiglikoksi)] fosfazen.	31
5.3: FTR Spektrumu: Poli[(etil-4-hidroksibenzoat) (Metildiglikoksi)] fosfazen.	32
5.4: TGA Grafiği: Poli[(etil-4-hidroksibenzoat) (Metildiglikoksi)] fosfazen.	32
5.5: <sup>1</sup> H NMR Spektrumu: Poli[(etil-4-oksibenzoat) (Metil triglikoksi)] fosfazen.	33
5.6: <sup>31</sup> P NMR Spektrumu: Poli[(etil-4-oksibenzoat) (Metil triglikoksi)] fosfazen.	34
5.7: FTR Spektrumu: Poli[(etil-4-oksibenzoat) (Metil triglikoksi)] fosfazen.	35
5.8: TGA Grafiği: Poli[(etil-4-oksibenzoat) (Metil triglikoksi)] fosfazen.	35
5.9: <sup>1</sup> H NMR Spektrumu: Poli[(etil-4-oksibenzoat) (Metil Tetraglikoksi)] fosfazen.	36
5.10: <sup>31</sup> P NMR Spektrumu: Poli[(etil-4-oksibenzoat) (Metil Tetraglikoksi)] fosfazen.	37
5.11: FTR Spektrumu: Poli[(etil-4-oksibenzoat) (Metil Tetraglikoksi)] fosfazen.	38
5.12: TGA Grafiği: Poli[(etil-4-oksibenzoat) (Metil Tetraglikoksi)] fosfazen.	38
5.13: <sup>1</sup> H NMR Spektrumu: Poli [(4-oksibenzen dietilfosfonat) (Metildiglikoksi)].	39
5.14: <sup>31</sup> P NMR Spektrumu: Poli [(4-oksibenzen dietilfosfonat) (Metildiglikoksi)].	40
5.15: FTR Spektrumu: Poli [(4-oksibenzen dietilfosfonat) (Metildiglikoksi)].	41
5.16: TGA Grafiği: Poli [(4-oksibenzen dietilfosfonat) (Metildiglikoksi)].	41

5.17:	<sup>1</sup> H NMR Spektrumu: Poli[(4-hidroksifenil dietilfosfonat) (Metiltriglikoksi)].	42
5.18:	<sup>31</sup> P NMR Spektrumu: Poli[(4-hidroksifenil dietilfosfonat) (Metiltriglikoksi)].	43
5.19:	FTR Spektrumu: Poli[(4-hidroksifenil dietilfosfonat) (Metiltriglikoksi)].	44
5.20:	TGA Grafiği: Poli[(4-hidroksifenil dietilfosfonat) (Metiltriglikoksi)].	44
5.21:	<sup>1</sup> H NMR Spektrumu: Poli[(4-hidroksifenil dietilfosfonat) (Metiltetraglikoksi)].	45
5.22:	<sup>31</sup> P NMR Spektrumu: Poli[(4-hidroksifenil dietilfosfonat) (Metiltetraglikoksi)].	46
5.23:	FTR Spektrumu: Poli[(4-hidroksifenil dietilfosfonat) (Metiltetraglikoksi)].	47
5.24:	TGA Grafiği: Poli[(4-hidroksifenil dietilfosfonat) (Metiltetraglikoksi)].	47
6.1:	Kalıp görünümleri .	48
6.2:	Karşılatırmalı TGA Grafiği.	49
6.3:	SEM Görüntüleri.	51

## TABLULAR DİZİNİ

<b><u>Tablo No</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
3.1: Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler.	19
3.2: Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar.	20
6.1: Standart harç karışım oranları.	48
6.2: Standart harç performast test sonuçları.	50

# 1.GİRİŞ

Betonun genel taze beton özelliklerini ve muakvemet gelişimini artırmak için beton üretimi esnasında veya döküm öncesinde beton mikserine gerekli miktarda ilave edilen maddelere katkı denir. Katkı maddeleri çeşidine göre kimyasal ve mineral katkılar olmak üzere iki gruba ayrılır.

Taze ve sertleşmiş betonun istenilen özelliklerini iyi yönde geliştirmek için beton içinde kullanılan çimento miktarı referans alınarak gerekli miktarlarda katılan organik veya inorganik kökenli kimyasallar katkı maddesi olarak nitelendirilir. Katkı maddeleri genellikle beton karışımında kullanılan suya ilave edilir. İhtiyaçtan fazla kullanıldığında negatif etkiler gösterebileceği gibi yine gerektiği kadarından az ilave edildiği takdirde hiçbir yararı olmayabilir [1].

Katkı maddelerinin farklı gruplar halinde sınıflandırılabilir ancak genel olarak, aşağıdaki kategorilere ayrılabilirler.

- Kimyasal katkılar: Genellikle suda çözünür, betonun su gereksinimini azaltmak erken ve nihai mukavemeti artırmak için kullanılırlar. Kimyasal katkı maddeleri arasında hızlandırıcılar, normal su azaltıcılar, süper plastikleştiriciler ve geciktiriciler olarak sınıflandırılabilir. Hızlandırıcılar kalsiyum klorür, alkali hidroksit, kalsiyum formiat, kalsiyum nitrat, vb. Geciktiricilerin örnekleri Şeker, Glukonatlar, Glukoz içerikli kimyasallar Lignosülfonik asitlerin Na, Ca veya NH<sub>4</sub> tuzları, hidroksi karboksilik asitler veya karbonhidrat türevleri. Normal su azaltıcılar rafine lignosülfonik Na, Ca, Mg tuzları içerebilir asitler, hidroksikarboksilik asitler, hidroksile polimerler, Melamin formaldehit reçineler, sülfonatlanmış naftalin formaldehit, karboksilatlanmış sentetik polimerler, vb.
- Hava sürükleyen kimyasallar: Beton karışımı esnasında kontrollü olarak küçük miktarlarda, homojen dağıtılmış ve sertleşme sonrasında da kalıcı olarak hava kabarcığı oluşturan kimyasal katkılardır. Genel olarak su yapıları, betonyollar, havaalanları gibi yerlerde kullanılır [2].
- Mineral katkılar: Çimento tanecikleri gibi ince öğütme yapılmış toz halde silolarda muhafaza edilen curuf, uçucu kül, silis dumanı, taş unu gibi çeşitli maddelere 'Mineral Katkı' adı verilir. Mineral katkılar tek başına kullanıldığında çimento gibi bağlayıcılık özelliği göstermezler fakat birlikte kullanıldıklarında

bağlayıcılık özelliği bakımından çimentoya benzer özellik gösterirler, dolayısıyla çimento kullanımının azalacağından dolayı çimento ekonomisi sağlarlar. Mineral katkıları kullanılarak yüksek dayanım ihtiyacı olan beton üretiminde de kullanılır. [3]

- Çeşitli Katkılar: Beton ve donatı arasında korozyonu önleyici, alkali-agrega genişlemesini azaltmak için kullanılan kimyasallar, renk verici pigmentler, su geçirimsizliği sağlayan çeşitli kimyasallar çeşitli katkıları grubunda değerlendirilebilirler.

Betonun taze ve sertleşmiş fazındaki performans özelliklerini büyük ölçüde geliştiren kimyasal katkı malzemeleri günümüz beton üretimlerinin en önemli bileşenlerindedir. Taze beton özelliklerinin geliştirilmesi ve aynı zamanda nihai olarak sertleşmiş betondan servis ömrü boyunca karşılanması beklenen mekanik ve çevreden gelecek etkilere karşı performansla destek sağlayan kimyasal katkı maddeleri ile elde edilebilmektedir. Çok farklı amaçlar için kullanılan kimyasal katkı maddelerinin betonun hem taze beton ve hem de sertleşmiş beton halindeki özelliklerine nasıl etki ettiğinin anlaşılması, yakın geçmişteki teknolojik gelişmelerin sunduğu makro ve mikro inceleme teknikleri kullanılarak daha detaylı araştırılmıştır. Diğer yandan bu ilerlemeler, bilim insanlarına malzemeleri en küçük boyutlarda inceleme, araştırma ve üretme olanağı vermiştir. Buna bağlı olarak, nano-bilimdeki gelişmeler yapı malzemesi alanında önemli etkiler yaratmıştır.

İnşaat sektöründe Portland Çimentolu (PÇ) ürünlerin beton içerisinde en çok kullanılan malzemelerden biri olarak kabul görmesinde en önemli etkenlerden biri; beton teknolojisindeki hızlı gelişmeler ile beton performans kalitesinin çok yüksek seviyelere ulaşmasıdır. Beton kalitesindeki bu yükseliş büyük oranda, betonu oluşturan temel malzemeler olan çimento, agrega, su ve mineral katkıların yanında katılan kimyasal katkı maddeleri ile sağlanmıştır. Katkı tanımı, “betonun veya harcın ana bileşenlerini oluşturan su, agrega, hidrolik çimento ve fiber takviye malzemeleri haricinde betonun üretim aşamasında veya öncesinde katılan malzemeler” [4] olarak yapılmaktadır. Kimyasal katkıları temel olarak betonun veya harcın taze ve sertleşmiş durumdaki özelliklerini iyi yönde geliştiren, su içinde çözünen kimyasallardır. Farklı nitelikteki kimyasal katkıların beton özellikleri üzerinde sağladığı iyi yöndeki geliştirmelere örnek olarak, basınç ve eğilme mukavemetleri üzerindeki iyileştirme, geçirimsizlik özellikleri ve buna bağlı olarak servis ömrü ve kalıcılık özellikleri üzerindeki iyileştirmeler, korozyonu önleme, büzülme ve genişlemeyi en aza indirme,

ayırışma olmadan yüksek kıvam elde etme gibi işlenebilirlik özellikleri üzerindeki iyileştirmeler, priz süresinin ayarlanması, yüksek pompalanabilirlik, ihtiyaca yönelik düzenlenebilir reolojik özellikler, çimento etkinliğinin artırılması ve alkali silika reaksiyon riskinin azaltılması gibi performans artırıcı etkiler sayılabilir [5].

Katkı maddeleri istenilen taze ve nihai beton özelliklerinin oluşturulabilmesi amacıyla tek olarak veya farklı katkı maddesi ile beraber kullanılarak betona veya harca ilave edilebilirler. Kullanım miktarı ise yine istenilen performans özelliklerini sağlayabilmek için ve aynı zamanda betonun taze ve sertleşmiş durumdaki niteliklerini zarar vermeyecek şekilde seçilir. Özellikli bir betonun sağlanması gereken üç ana özellik vardır. Bunlardan birinci özellik işlenebilirlik, ikinci özellik istenilen mukavemet özelliklerini sağlayabilmesi ve üçüncü özellik ise servis süresi boyunca bütünlüğünü kaybetmeden mukavemet özelliğini ve aynı esnada beton içerisinde kullanılan çelik donatıyı koruyabilmesidir. Kimyasal katkı çeşidi ve kullanım miktarı belirlenirken bu üç ana özelliğin elde edilmesi hedeflenir. Bu noktada dikkat edilmesi gereken bir diğer önemli noktada da katkı maddeleri ile betonda kullanılan diğer bileşenler arasındaki uyumdur. Mineral katkı ve çimento maddelerinin kimyasal nitelikleri, kullanılan agregaların kimyasal, geometrik ve fiziksel özellikleri katkıların etkinliğini belirleyen önemli parametrelerdir. Bu sebeple katkı uyumu ve miktarının belirlenmesi amacı ile yapılacak ön laboratuvar çalışmaları çok önemlidir. Günümüzde en geniş kullanım alanına sahip kimyasal beton katkıları “plastikleştirici” katkılardır. Plastikleştirici kimyasal katkı kullanımının taze betonun işlenebilirliği üzerinde sağladığı etki, sertleşmiş beton performansını en ileri düzeyde etkileyebilmektedir. Genel olarak bu katkıların kullanılmasıyla yüksek işlenebilirlik değerlerine sahip çok düşük su/çimento oranlı betonlar üretebilmek mümkün hale gelmiş, taze beton içerisine ilave edilen çimento ve mineral katkı maddeleri gibi yüksek incelikli malzemelerin beton içinde ayırışmadan homojen olması ve bu sayede daha yüksek hidrasyon derecelerine ulaşılabilmesine imkan sağlanmıştır. Plastikleştirici katkıların taze beton ve harç karışımlarında sağladığı bu iki önemli iyi yönde gelişim sayesinde ise sertleşmiş betonların mukavemet ve kalıcılığı servis ömrü özelliklerinin neredeyse tek bir kimyasal katkı çeşidi ile önemli ölçüde geliştirilmesi mümkün olmuştur [6].

Genel bir beton yapısı, agrega olarak tanımlanan kum, mıcır, çakıl gibi iri ve küçük boyutlu malzemeler ve bunlar arasında bağlayıcılık görevini yapan çimento ve su ile karıştırılması ile oluşturulur. Bu yapıda, çimento ve su karışımı olan çimento

hamuru kum (Doğal kum veya Kırma kum) ve büyük agrega tanelerini birbirine bağlar. Kum ise büyük agrega taneleri arasındaki boşlukları doldurarak betonun mukavemetini ve geçirimsizlik özelliğini iyileştirir. Agrega veya kum/kırmataş taneleri betonun genel yapısını ve betonun dış etkilerden maruz kaldığı kuvvetlere karşı koyar. Günümüzde bu yapı içerisinde betonun özelliklerini iyileştirmek ve geliştirmek için mineral katkıları ve kimyasal katkıları çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Beton mutlak hacim olarak genellikle %60-80 arasında agrega, %10 mertebesinde çimento, %15 oranında su ve % 1,5-2 oranında havadan oluşur. İhtiyaç halinde çimento miktarının %2' sinden fazla olmamak kaydı ile katkı maddesi ilave edilebilir [1]. [7].

Betonu oluşturan genel bileşenler [2].

- i) Çimento
- ii) Su
- iii) Agrega (Kum, Çakıl, Mıcır, İri agrega)
- iv) Kimyasal ve/veya mineral katkı
- v) Hava (Karışım içinde oluşabilecek boşluklar)



Şekil 1.1: Betonun oluşturan bileşenlerin görselleri.

Çimento, uygun oranlarda, silika, alüminyum oksit, kalsiyum oksit ve ferrik oksittir. Kireç kaynağı kireçtaşı veya kireçtaşı gibi kireçli bileşenler ile sağlanır ve silika ve alüminyum oksit kaynağı şeyl, kil veya slattır. [8].

Demir taşıyıcı malzemeler demir ve piritlerdir. Ferrik Oksit sadece bir katkı olarak değil, aynı zamanda kireç ve alümina ile bileşikler oluşturur. Hammaddeler ayrıca magnezya, alkaliler, fosfatlar, flor bileşikleri, çinko oksit ve sülfidler gibi az miktarda başka bileşikler de içerir. [8].

Çimento; Klinkerin öğütülerek bir fırın içerisinde yaklaşık 1300-1450 ° C sıcaklığa ısıtılması ile üretilir. Klinker oluşumunda yaklaşık 1100–1400 kcal / g enerji tüketilir.

Reaksiyonların sırası aşağıdaki gibidir: Yaklaşık 100 °C'lik bir sıcaklıkta (kurutma bölgesi) serbest su dışarı atılır. Ön ısıtma bölgesinde (750 °C) kilden sıkıca bağlı su kaybolur. Kalsine edici bölgede (750-1000 °C) kalsiyum karbonat ayrışır [8].

Yanma bölgesinde (1000–1450 °C) karışımın kısmen füzyonu, C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S ve klinker oluşumu ile gerçekleşir. Soğutma bölgesinde (1450–1300 °C) eriyik kristalleşmesi kalsiyum alüminat ve kalsiyum alüminoferit oluşumu ile gerçekleşir. Hammaddelerin istenen süre boyunca pişirilmesinden sonra, ortaya çıkan klinker soğutulur ve belirli bir incelik derecesinde yaklaşık% 4-5 alçı ile öğütülerek çimento elde edilir.

Beton içerisinde kullanılan ve betonun ortalama %60-80' ini oluşturan kırmataş, kum-çakıl gibi malzemelere agrega denir. Agregalar doğal (kum-çakıl, kırmataş) ve yapay (yüksek fırın cürufu, genişletilmiş kil, perlit) olmak üzere iki farklı çeşitten oluşur.

Beton üretimi için kullanılan su hidrasyon olarak tanımlanan kimyasal reaksiyonu başlatıp devam ettirmek ve betonun işlenebilirliği sağlamak gibi iki önemli görevi vardır. İçilebilir, temiz, kokusuz ve berrak her su beton üretiminde kullanılabilir. Beton üretiminde kullanılan su asit ve bazik özellik göstermemelidir. Sülfat, tuz, klor gibi betona istenmeyen etki yapacak kimyasal maddeleri içermemelidir.

Betonun istenilen özelliklerini iyileştirmek için beton üretimi esnasında veya döküm yapılmadan hemen önce beton mikserine belirli miktarda ilave edilen maddelere Kimyasal katkı adı verilir. Katkı maddelerini çeşidine göre kimyasal ve mineral katkıları olarak iki grupta sınıflandırılır. Betonun birtakım özelliklerini iyileştirmek için beton içerisindeki çimento miktarı referans alınarak istenilen oranlarda katılan organik veya inorganik kökenli kimyasallar katkı maddesi olarak sınıflandırılabilir.

## **2.BETON KATKI MADDELERİ**

### **2.1. Katkı Maddeleri**

Betonun istenilen niteliklerini iyileştirmek ve geliştirmek için üretim esnasında veya dökümden önce beton mikserine belirli miktarda ilave edilen maddelere katkı adı verilir. Katkı maddelerini yapısına göre kimyasal ve mineral katkıları olarak iki gruba ayırmak mümkündür. Betonun birtakım özelliklerini geliştirmek için beton içerisinde kullanılan çimento miktarı referans alınarak gerekli oranlarda katılan organik veya inorganik yapıları kimyasallar katkı maddesi olarak tanımlanırlar. Katkı maddeleri genellikle beton karışım suyunu ilave edilir. İhtiyaçtan fazla kullanıldığında yan etkiler görülebileceği gibi yine ihtiyaçtan az kullanıldığında hiç bir etkisi olmayabilir [9].

#### **2.1.1. Mineral Katkılar**

Mineral katkıları, büyük miktarlarda betona eklenen ince öğütülmüş çözünmez mineral maddedir. Her ne kadar çimento yerine kullanılabilen değiştirme malzemeleri (CRM), ek çimentolu malzemeler (SCM) veya tamamlayıcı çimentolu malzemeler terimleri bazen mineral katkıları için eş anlamlı olarak kullanılsa da bunların hiçbiri, çimento katkı sistemlerindeki mineral katkıların işlevini tam olarak açıklamıyor. Mineral katkıları, ince agreganın kısmen değiştirilmesi veya betonda başka bir ana bileşen olarak kullanılabilir. Sadece birkaç çimentolu olarak adlandırılmak üzere kendilerine ait hidrolik faaliyetlerini kısıtlamıştır. Mineral katkıların betonda kullanılmasının ana nedenleri doğrudan bileşen veya portland çimentosu (PÇ) ile birlikte kullanıldığında, taze betonun işlenebilirliğini ve sertleşmiş betonun dayanıklılığını artırır.[10] Sadece mineral katkıları kullanıldıklarında çimento gibi bağlayıcılık özelliği göstermezler fakat çimento ile birlikte kullanıldıklarında çimentoya benzer özellik gösterirler, dolayısıyla çimento kullanım miktarında azaltma yaparak çimento ekonomisi sağlanmış olur. Mineral katkıları kullanılarak arzu edilen yüksek dayanımlı beton üretiminde de kullanılır. Mineral katkıları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- Silika dumanı
- Uçusu kül
- Kireçtaşı tozu
- Doğal puzzolan
- Yüksek fırın cürufu

### **2.1.2. Kimyasal Katkılar**

Taze ve/veya sertleşmiş beton özelliklerini değiştirmek için karıştırma işlemi sırasında, betona çimento miktarının %5'ini aşmamak üzere ilave edilen kimyasal maddelerdir.

Kimyasal katkılar, taze veya sertleşmiş betonun veya her ikisinin özelliklerini değiştirmek veya iyileştirmek için beton karışımlarına eklenen maddelerdir. Genel olarak, bu değişiklikler karışımın hidrasyon, ısının serbest bırakılması, gözeneklerin oluşumu ve jel yapısının gelişimi üzerindeki etkisi ile gerçekleştirilir. Beton katkı maddeleri kullanımı, temel bileşenlerin oranlarını değiştirerek gerekli değişiklik yapıldığında katkı maddeleri ile istenilen etki daha ekonomiktir. Bir karışımın spesifik etkileri genellikle aşağıdakiler ile değişir.

- Çimento tipi
- Çimento-su oranı
- Ortam koşulları (özellikle sıcaklık)
- Dozu (Katkı ve/veya çimento miktarı)

Katkılar, BS, EN, ASTM, TSE şartnamelerine uygun olmalıdır [11].

## **2.2. Kimyasal Katkı Çeşitleri**

Genellikle betonun birkaç özelliğini değiştirmeyi amaçlayan birkaç kimyasal madde içeriğinden oluşan kimyasal katkıları vardır. Bu kimyasal katkıları, değiştirilmesi istenen betonun özelliğine göre gruplandırılır.

Farklı katkı türlerinden:

- Hava sürüklenme
- Geciktiriciler
- Su azaltıcı katkıları
- Hızlandırıcılar.
- Özel katkıları
- Süper Plastikleştiriciler en yaygın şekilde kullanılanlardır [12].

### **2.2.1. Hava Sürükleyen Kimyasal Katkıları**

Soğuk hava şartlarında donma-çözülme döngüsüne karşı koruyan bu kimyasallar, taze betonun işlenebilirliğini de arttırlar. Betonun içerisine kimyasal katkıları kullanılarak hava içeriği artırılır.

Havanın miktarı şunlara bağlıdır [12].

- Çimento tipi
- Karışım oranları
- Ortam sıcaklığı

### **2.2.2. Priz Geciktirici Kimyasal Katkıları**

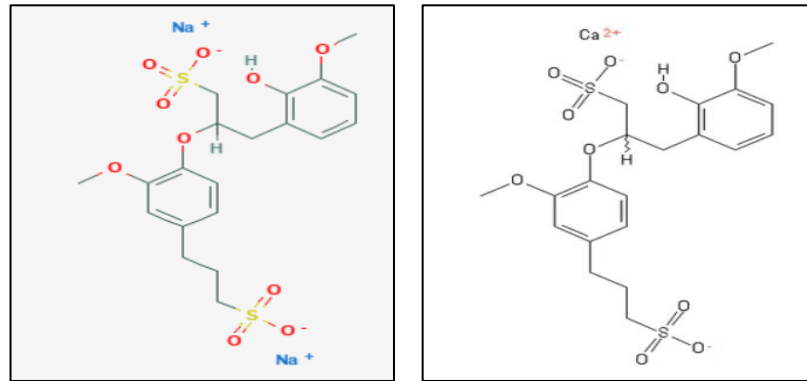
Çimento karışımının plastik fazdan katı faza geçmeye (prizin) başlama süresini uzatan kimyasal katkılarıdır. Aşırı sıcak ( $>30^{\circ}\text{C}$ ), düşük rutubetli ( $<40\%$ ), sert rüzgârlı ( $>25\text{ km/h}$ ) bölgelerdeki inşaatlarda kullanılır.

Bu gruptaki çoğu katkı, lignosülfonat veya hidroksile edilmiş karboksilik asitler ve bunların selüloz veya nişasta ile tuzları ve şeker bazlı malzemelerdir. Bir geciktirici katkı maddesinin karışıma eklenmesiyle, çimento pastası ayarında bir gecikme sağlanabilir. Bu geciktirici kimyasallar kullanıldığında, nihai beton mukavemetinde artış ile birlikte, hafifçe azaltılmış su içeriği kullanılabilir. Lignin sülfonat bazlı geciktiriciler bir miktar hava sürüklenmesine neden olur. Genel olarak, betonun taşınabileceği, yerleştirileceği ve sıkıştırılabildiği süreyi uzatırlar [13].

## 2.2.2. Su Azaltıcı Kimyasal Katkılar

Su azaltıcı katkıların işlevi, karışımın su içeriğini yüzde 5 veya 10, bazen (çok yüksek işlenebilirliğe sahip betonda) yüzde 15'e kadar azaltmaktır. Dolayısıyla, bir beton karışımında su azaltıcı katkıların kullanılması amacı, istenen işlenebilirliği korurken su / çimento oranında bir azalmaya izin vermek veya alternatif olarak, belirli bir su / çimento oranında işlenebilirliğini artırmaktır. Su azaltıcı bir karışım içeren beton, genellikle düşük ayrışma ve iyi "plastikleşme" sergiler. Su azaltıcı katkıları ayrıca pompalanma ve yerleştirmede kolaylık sağlar [13].

Su azaltıcı katkı maddeleri, birincil işlevi olarak, herhangi bir katkı maddesi içermeyen bir kontrol betonundan daha düşük bir su-çimento oranında çökme veya sıkıştırma faktörü ile ölçülen belirli bir işlenebilirlik betonu üretme kabiliyetine sahip ürünler grubudur. Çimento içeren bileşimlerin akışkanlığını arttırmak için az miktarda organik malzemenin kullanılmasına ilişkin bilinen en eski yayınlanmış referans, 1932'de yapıldı, burada polimerize naftalen formaldehit sülfonat tuzları talep edildi. Bunu, 1930'ların ortalarından 1940'ların başlarına kadar, lignosülfonatların kullanımı ve gelişmiş kompozisyonlar ile ilgili sayısız çalışma yapılarak izledi [13]. Lignosülfonatlar, 1950'lere kadar, bu ürün grubunda önemli fakat yine de azınlık bir pozisyonda yer alan, mevcut su azaltıcı katkıların temelini oluşturdu. Elde edilen glukoz ve hidroksillenmiş polimerler gibi malzemeler polisakkaritlerin kısmi hidrolizi ile ilk olarak Amerika'da yaygın olarak kullanılmaya başlandı [13].



Şekil 2.1: Na Ligno sulfonat yapısı ve Ca ligno sulfonat yapısı.

### 2.2.3. Priz Hızlandırıcı Kimyasal Katkılar

Hızlandırıcı katkıları, çimento ve su arasındaki reaksiyon hızını artıran ve böylece betonun oluşumunu ve erken dayanım gelişimini hızlandıran suda çözünür inorganik kimyasallardır. Hızlandırıcı su azaltıcı katkı maddeleri ayrıca su azaltıcı özellikler de içerir. Hızlandırıcı katkıları performanslarına ve uygulamalarına göre gruplara ayrılabilir [14]

Hızlandırıcı kimyasallar olarak genellikle amin türevleri, nitrat tuzları, klor içerikli kimyasallar ve sülfatlar kullanılabilir.

### 2.3. Plastikleştirici Katkılar

Süper plastikleştiriciler, su azaltıcı katkı maddelerine kıyasla su azaltıcı fakat önemli ölçüde ve belirgin şekilde daha fazla olan katkı maddeleridir. ASTM C 494-92, ve EN 934-2 (25) standartları kapsamında süper plastikleştiriciler "yüksek oranda su azaltıcı" olarak adlandırılır.

Üç ana süper akışkanlaştırıcı kategorisi vardır:

- Sülfonatlı melamin formaldehit kondensatları
- Sülfonatlı naftalen-formaldehit kondensatları
- Polikarboksilat eter, sülfonik asit esterleri, karbonhidrat esterleri ve modifiye fosfonatlar

Kısa zincir yapıları olarak en yaygın olarak aşağıdaki 2 plastikleştirici kullanılır. Bunların çimento ile etkileşimi polikarboksilat eter bazlı kimyasallara göre kısa zincirleri olmasından dolayı düşüktür.

- Melamin bazlı süper plastikleştiriciler
- Naftalen bazlı süper plastikleştiriciler

Polikarboksilat eter bazlı kimyasallarının uzun moleküllerin asıl etkisi, kendilerini çimento parçacıklarının etrafına sarmak ve birbirlerini itmeleri için yüksek negatif yük

vermektedir. Bu, çimento parçacıklarının bükülmemesine ve dağılmasına neden olur. İşlenebilirlikte ortaya çıkan ve iyileşme iki şekilde kullanılabilir:

- Çok yüksek işlenebilirliğe sahip beton üreterek
- veya çok yüksek mukavemetli beton

Belirli bir su / çimento oranında ve karışımdaki su içeriğinde, süper plastikleştiricilerin dağılma etkisi, betonun işlenebilirliğini artırır ve çok kuvvetlendirilmiş bölümlerde faydalıdır. Süper plastikleştiricilerin ikinci kullanımı, normal işlenebilirlikli beton üretiminde, ancak su / çimento oranındaki çok büyük bir düşüş nedeniyle oldukça yüksek mukavemet elde edilmesidir. Süper plastikleştiriciler büzülmeyi, sürünmeyi, elastikiyet modülünü veya donma ve çözölmeye karşı direnci etkilemez. Sülfata maruz kaldığında özellikle dayanıklılık etkilenmez [15].

Süper plastikleştiriciler, çok daha fazla su azaltımına veya alternatif olarak dahil oldukları betonun aşırı işlenebilirliğine izin veren malzemelerden formüle edilmeleri için özel bir su azaltıcı madde kategorisidir. Bu, aşırı hava sürüklenmesi veya geciktirme gibi istenmeyen yan etkiler olmadan başarılıdır.

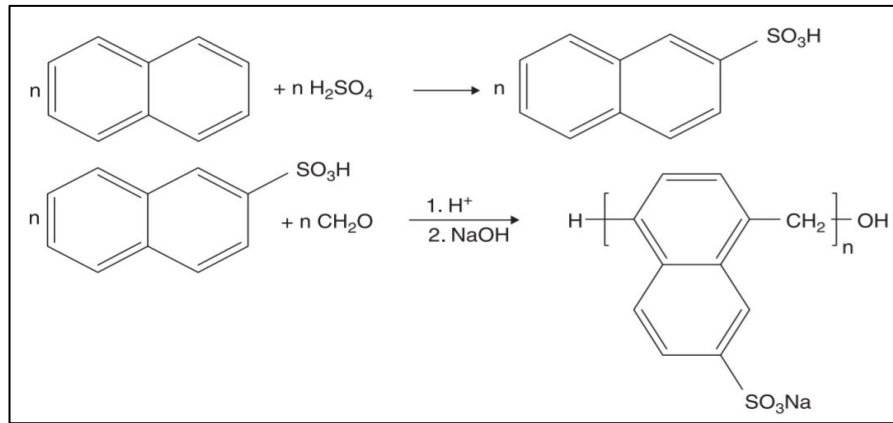
1960'larda süper plastikleştiriciler için temel olarak geliştirilen malzemeler, Japonya ve Almanya'da sırasıyla dünyada artan bir uygulama bulmuş olan sırasıyla sülfonatlı naftalin formaldehit (SNF) ve sülfonatlanmış melamin formaldehit (SMF) daha sonra 1980'lerin başında, süper plastikleştirici formülasyonları için poliakrilat esaslı polimerlerin tasarlanması çalışmaları Japonya, Almanya ve Amerika Birleşik Devletlerinde ortaya çıkmaya başladı [13].

### **2.3.1. Süper Plastikleştiricilerin Kimyasal Yapısı**

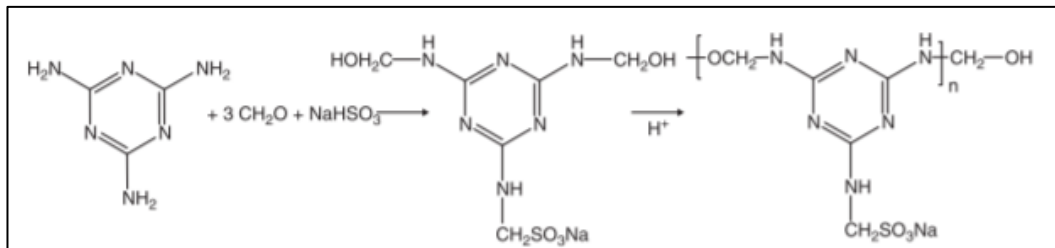
Plastikleştiriciler genel olarak iki kategoriye ayrılır: (1) normal ve (2) yüksek oranlı. Normal su azaltıcılar ayrıca "plastikleştiriciler" olarak adlandırılırken, yüksek aralıktaki su azaltıcılar "süper plastikleştiriciler" olarak adlandırılır. Normal su azaltıcılar su talebini% 5–10 azaltabilirken, yüksek orandaki su azaltıcılar% 15–40 oranında azalmaya neden olabilir. Lignosülfonat sodyum ve kalsiyum tuzları normal su azaltıcılara bir örnektir. Sülfonatlanmış naftalen formaldehit (SNF) ve polikarboksilik eter (PCE), yüksek orandaki su azaltıcıların örnekleridir. Polikarboksilik eter, serbest

radikal bir mekanizma olan bir polimerizasyon prosesi ile üretilir ve başlatıcı olarak peroksitler kullanılır.

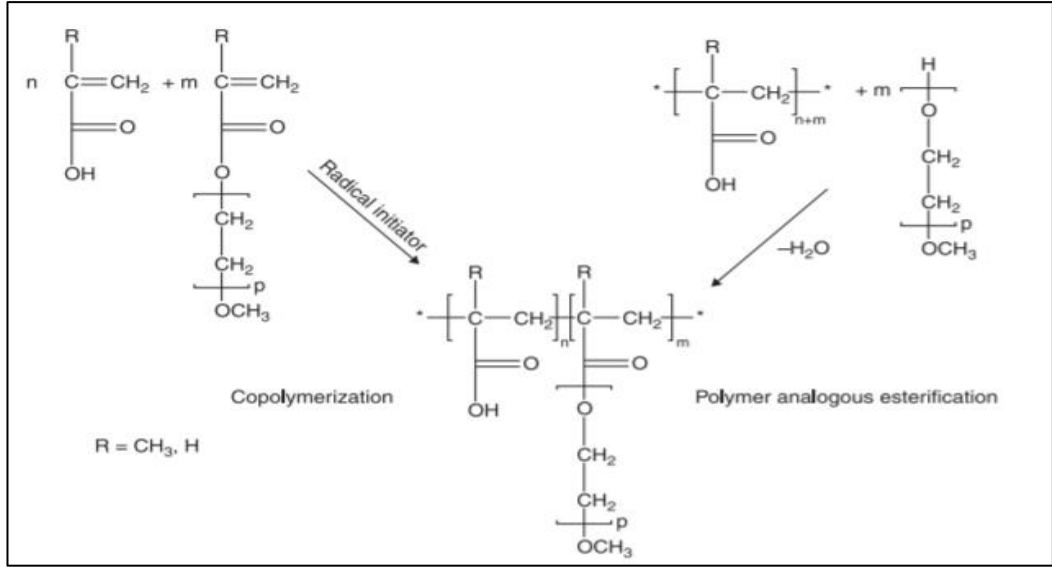
- Polinaftalen sülfonatlar (PNS) olarak da bilinen sülfonatlanmış naftalin formaldehit kondensatları (PNS), kil mineralleri ile zayıf bir etkileşime sahiptir. % 30'a kadar su azaltma özelliğine sahiptirler [13] (Şekil 2.2)
- Polimelamin sülfonat (PMS) ve sülfonatlı melamin formaldehit kondensat (PMS), betondaki su içeriğinin %20 ila 30'dan daha fazla bir oranda düşebileceğini göstermektedir [13]. (Şekil 2.3)
- Polikarboksilatlar (PCE) ve akrilik kopolimerler (PCE'ler) gibi sentetik polimerler, çok yönlü kimyasal yapılara sahiptir ve % 40'a kadar su azaltımı sağlayabilir [13]. (Şekil 2.4)



Şekil 2.2: Na BNS yapısı.



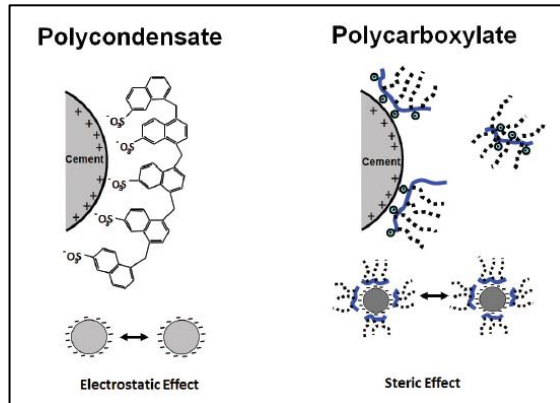
Şekil 2.3: Melamin sülfonat yapısı.



Şekil 2.4: PCE yapısı.

### 2.3.2. Süper Plastikleştiricilerin Çalışma Mekanizması

Çimento su ile temas ettiğinde, çimento parçacıkları pozitif ve negatif bölgeler arasındaki elektrostatik çekim nedeniyle etkileşirler. Çimento ile su toprakları arasında karışım suyunun bir kısmını tutan boşluklar vardır. Süper plastikleştiricilerin eklenmesi, kapana kısılmış suyu etkili bir şekilde salıverebilir ve çimento macununun veya betonun verim stresini azaltabilir. Çimento partiküllerinin yüzeyine adsorbe olan farklı kimyasal yapılara sahip süper plastikleştiriciler olduğunda farklı dispersiyon mekanizmaları önerilmiştir [16].



Şekil 2.5: Beton süper plastikleştiriciler iki dispersiyon mekanizmasının gösterimi.

- Elektrostatik itme

Melamin veya naftalen polikondensatlarına dayanan süper plastikleştiriciler elektrostatik itme ile işlev görür. Polimer zincirleri, çimento partiküllerinin yüzeyine, sülfonat grupları,  $-SO_3$  ile adsorbe edilir.

Bu şekilde, çimento parçacıkları negatif olarak yüklenir. Sonuç olarak elektrostatik itme çimento parçacıkları arasında gerçekleşir [16].

Elektrostatik itme, çözelti fazının ve polimerin adsorbe edilen miktarının bileşimine bağlıdır (adsorpsiyon arttıkça, itme daha iyidir). Öte yandan, sterik itme, ana zincirin uzunluğuna, ve yan zincirlerin sayısına bağlıdır [16].

- Sterik İtme

PCE'lerin dağılım mekanizmalarına ilişkin olarak yoğun çalışmalar yapılmıştır. Açıklamalar, PCE polimerleri ve çimento partikülleri arasında, yani sterik stabilizasyon arasında başka bir etki modunu önerir. Gözenek boşluğuna serbestçe çıkıntı yapan ve sistemdeki stabilize edici kuvvete en çok katkıda bulunan hidrofilik kolye zincirlerinden kaynaklanır. Bu etki, PCE'lerde negatif yüklü fonksiyonel grupların ( $-COO^-$ ) bulunması nedeniyle elektrostatik itme ile arttırılır. Bu mekanizma, PCE moleküllerinde neden  $-SO_4 / 3$  PMS veya BNS polikondensat gruplarına kıyasla daha az sayıda anyonik fonksiyonel grup olmasına rağmen, PCE'lerin hala üstün bir dağılıma etkinliği gösterdiğini açıklayabilir.

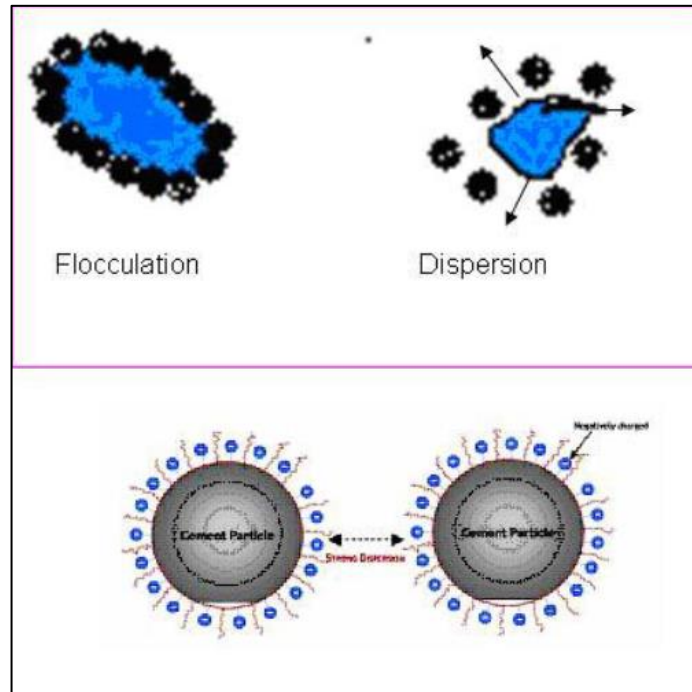
İki çimento parçacığı arasındaki mesafe ve adsorbe edilen tabaka kalınlığı sterik engellemeyi temsil eder [16].

### 2.3.3. Süper Plastikleştiricilerin Etki Mekanizması

Su azaltıcı kimyasallar “dağıtıcılar” olarak bilinen bir kimyasal gruba aittir. Dağıtıcının etkisi, ince çimento parçalarının topaklanmasını önlemektir. Bu dağıtıcılar, polar olmayan bir hidrofobik organik zincire (su) bağlanmış bir polar hidrofilik gruba ( $-COO^-$ ,  $-SO_3^-$ ,  $-NH_4^+$  gibi su çeken) sahip uzun zincirli organik moleküllerden oluşan bazı kutup gruplarıyla ( $-OH$ ) yüzey aktif kimyasallardır. Zincirdeki kutupsal gruplar çimento tanelerinin yüzeyinde emilir ve hidrofobik uçtaki kutupsal hidrofilik gruplarla sona erer ve uçtaki çimento tanesinden dışa doğru çıkıntı yapar. Hidrofilik uç, suyun

yüzey gerilimini azaltabilir ve adsorbe edilen polimer, elektrostatik itme ile çimento partiküllerini uzak tutar (Çimento öğütülmesi, yüzey yüküne sahip (zeta potansiyeli) zemin partiküllerine yol açar (karışım potansiyeli). Zeta potansiyelinin düşmesine ve nihayetinde çimento parçacıkları üzerinde yük (negatif) gibi nedenlere neden olur. Hidrasyonun ilerlemesiyle birlikte, elektrostatik yüklenme azalır ve hidrasyon ürününün topaklaşması meydana gelir.

Lignosülfonatlar (normal ve şeker rafine edilmiş), PMS ve BNS bazlı süper plastikleştiriciler, elektrostatik itmeye neden olan zeta potansiyelinin azaltılması mekanizması üzerinde çalışır. Öte yandan, PCE'ler, akrilik esterler ve çapraz bağlı akrilik polimerleri gibi omurga ve greft zincirlerine sahip polimerler, çimento tanelerinin sterik engelleme yoluyla dağılmasına neden olur [17]. Bu fenomen, karışımli moleküllerin, hacimli yan zincirler nedeniyle birbirlerinden ayrılması ile ilgilidir. Sterik engelleme, elektrostatik itmeden daha etkili bir mekanizmadır. Öncelikle çimento parçacıklarının yüzeyinde uzanan polietilen oksitten oluşan yan zincirler, su içinde taşınır ve çimento parçacıkları, yan zincirlerin sterik engeliyle dağılır.



Şekil 2.6: Elektrostatik itme mekanizması (üstte) ve sterik engelleme (altta).

Elektrostatik itme, çözültü fazının ve SP'nin adsorbe edilen miktarının bileşimine bağlıdır (adsorpsiyon arttıkça, itme daha iyidir). Öte yandan, sterik itme, ana zincirin uzunluğuna ve yan zincirlerin sayısına bağlıdır [16].

PCE bazlı katkılarda, akıcılığın tutulması için, ana zincir çok sayıda uzun yan zincirlerle kısa olmalıdır [16]. Sterik itme mekanizması nedeniyle, PCE'ler genellikle sülfonat bazlı katkılardan daha etkilidir ve genellikle düşük sudan çimento oranlarına kadar fazla sorun yaşamazlar. Ancak, aşırı doza karşı daha hassastırlar ve aşırı hava sürüklenmesi ve geciktirme gibi sorunlara yol açabilirler.

SP hareketinin ek mekanizmaları arasında, beton akış yönü boyunca lineer polimerlerin sıralanması ve düşük moleküler ağırlıklı polimerlerin ürettiği yağlama özellikleri nedeniyle, karışım suyunun yüzey geriliminde azalma ve çimento parçacıklarının dağılması direncindeki azalma yer almaktadır [17].

Betonun erken yaş fiziksel özelliklerini etkilemesinin yanı sıra, SP'ler de hidrasyon ürünlerinin morfolojisinde bazı değişikliklere neden olabilir. Katkılı kristallerin boyutu, katkıların ilavesiyle azalır [4]. SP varlığında (yüksek dozda) Ettringit, geleneksel iğne şeklinden ziyade küçük ve büyük kümelerde kristalleşir [4]. Genel olarak, SP'ler daha küçük hidrat parçacıkları vererek ve hidrasyon ürünlerinin komşu çimento parçacıklarını köprülemesini önleyerek reolojik özellikleri iyileştirir. Süperplastikleştirilmiş betonun gözeneklilik ve gözenek büyüklüğü dağılımında normal betona göre bir fark vardır. Büzülme derecesi üzerinde bir etkisi olabilecek süper plastikleşmiş karışımlarda daha küçük sayıda gözenek üretilir.

Su azaltıcı kimyasalların etki mekanizması oldukça iyi kurulmuş olsa da, zaman zaman bu kimyasalların neden istenildiği gibi çalışmadığını anlamada bazı boşluklar vardır. Bunun nedeni, çimento-süper akışkanlaştırıcı uyumluluk probleminin bununla ilgili birçok boyutu olmasıdır. Bir yandan yukarıda tartışıldığı gibi su düşürücünün bileşimi var. Spektrumun diğer ucunda çimentonun bileşimi, özellikle çimentodaki C<sub>3</sub>A, alkaliler ve C<sub>3</sub>S'nin nispi oranlarıdır. Ek olarak, mevcut alçı tipinin (alçıtaşı, hemihidrat veya anhidrit) oynayabileceği önemli bir rol vardır.

#### **2.3.4. Süper Plastikleştiricilerin Sentezlenme Yöntemi**

Yeni nesil polikarboksilat esaslı su azaltıcı katkının yapısı polietilen ana zincir den, polietilen glikol (PEG) yan zincirlerden ve karboksilat yan gruplardan

oluşmaktadır (Hanehara ve diğ. 2008). Söz konusu akışkanlaştırıcıların molekülleri yaklaşık olarak benzer yapılara sahip olmalarına rağmen farklı yan gruplar (anyonik monomerler) seçilerek de sentezlenebilmektedirler. Monomerlerin çimentoya adsorpsiyon özellikleri ile PEG yan zincirlerin sterik etkileri, katkının karışımdaki dağılıma mekanizmasında önemli rol oynamaktadır. Literatüre göre akışkanlaştırıcı katkının dağılıma mekanizması karboksilat gruplarda elektrostatik itmeden dolayı meydana gelirken, sterik itme mekanizması uzun eter yan zincirleriyle ilişkilidir. Betonda akışkanlığın süresi ve derecesi ise katkının yapısal faktörüyle ilişkilidir. Daha kısa bir ana zincir, daha uzun ve daha çok sayıda yan zincirler, daha fazla ve uzun ömürlü akışkanlığa sebep olmaktadır. Ayrıca bu katkıların molekül ağırlıkları da performanslarını önemli ölçüde etkilemektedir [18].

PCE süperplastikleştiricisi, yan zincire sahip ve kimyada tarak polimeri adı verilen aşılınmış bir kopolimerdir. PCE süperplastikleştiricisinin sentezlenmesi için, bir makromonomer ilk önce tekli veya farklı molekül ağırlıklı metoksi polietilen glikol ve metakrilik asit veya akrilik asit, ile reaksiyona oluşturulur ve bu reaksiyona esterifikasyon denir. Bu reaksiyon sırasında polimerleşecek çift bağın önlenmesi için, erken polimerizasyonu önlemek için bir polimerizasyon inhibitörü gerekir. Polimerizasyon önleyicisi olarak hidrokinon veya fenotiazin sıklıkla kullanılır. Bu reaksiyon sırasında, suyun reaksiyon sisteminden uzaklaştırılması için bir çözücüye ihtiyaç duyulur, çözücü olarak heksametilen, toluen ya da ksilen kullanılır. Esterifikasyon için bir katalizör sıklıkla kullanılır, örneğin p-toluen sülfonik asit veya konsantre sülfonik asit, vb. Makromonomerlerin daha iyi dönüşümünü sağlamak için, reaktif molar oranını, MPEG'ye metakrilik asit 1'den büyük olmalı ve daha iyi esterifikasyon sonuçları elde etmek için reaksiyon ürünleri su tamamen uzaklaştırılmalıdır. Polikarboksilat polimer, sulu çözeltide, metakrilik asit (MA), metilakrilat ve metoksi-polietilenin metakrilik esterlerinde polimerize edilerek sentezlenir. Zincir transfer ajanı olarak kullanılan Sodyum Methalilsülfonat başlatıcı olarak kullanılır. Değişik omurga uzunluğu, iyonik grupların içeriği, uzunluk ve miktar ve yan zincirlerin tipi, farklı monomerlerin molar oranı ile ürünler hazırlanabilir [19].

### 2.3.5. Fosfazenerin Plastikleştirici Olarak Kullanımı

Polifosfazener inorganik polimerlerin önemli bir sınıfını oluşturur [20]. Ana zincirlerinde birbirini takip eden P ve N atomları bulunduran polifosfazener üzerindeki fosfor atomları ile birçok reaktifin basit nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarından termosetlerden elastomere, suda çözünen polimerlerden hidrofobik polimere kadar değişen, fiziksel ve kimyasal özellikleri süstitüe edilen gruba göre ayarlanabilen bir çok türevi kolaylıkla hazırlanabilir [21]

Literatürde polifosfazen yapıları yapıkimyasaları sektöründe plastikleştirici olarak kullanılan mazleme bulunmamaktadır. Ticari süper plastikleştiricilerde ana zincir yapısı karbon zincirlerinden oluşmaktadır. Bu çalışma kapsamında ana düz zinciri polifosfazenden oluşturularak karboksilik asit ester, fosfonik asit ester, etilen glikol türevleri taşıyan polimerler sentezlenerek elde edilen yeni polimerlerin hazır beton uygulamalarında süper plastikleştirici olarak kullanılabilirliği araştırıldı. Elde edilen yeni polimerlerin performansları Ticari PCE (Polikarboksilik Eter) süper plastikleştiricilerine göre kıyaslamaları yapılarak, performans testleri (EN 934-2) gerçekleştirildi. Taze ve sertleşmiş betonun bir veya birden fazla özelliğini geliştirmek, betonun içerisindeki su oranını azaltarak veya kıvam artışı mukavemet gelişiminin sağlanması, mukavemet gelişimine paralel olarak beton içerisinde kullanılan çimento miktarında azalma sağlanması ve yüksek performanslı beton elde edilmesi için polimerler sentezlenerek referans çalışmaya göre kıvam artışı ve mukavemet gelişimi takip edildi.

Polifosfazenerin sentezi için öncelikle heksaklorosiklotrifosfazenerin (trimer) halka açılma reaksiyonu sonucunda polidiklorofosfazen elde edildi ve hedef polimerlerin sentezi için başlangıç polimeri olarak kullanıldı.

### 3. MALZEMELER ve YÖNTEM

#### 3.1. Laboratuvar Çalışmalarında Kullanılan Maddeler

Tablo 3.1: Laboratuvar Çalışmalarında Kullanılan Kimyasal Maddeler.

Kimyasalın Adı	Üretici Firma Adı	Katalog No	Kimyasalın Özelliği
Phosphonitrilic chloride (Trimer)	S. Aldrich	230286	Sentez için, □ 98,0 %
Tetrahydrofuran (THF)	Merck KGaA	1.08114	Sentez için, > 99,0 %
1,4-Dioxane	Merck KGaA	103132	Sentez için, > 99,0 %
n-Hexane	Merck KGaA	104368	Sentez için, > 99,0 %
Ethanol	Merck KGaA	100983	Saflaştırmak için,>99,0%
Sodium hydride dry	S. Aldrich	223441	Sentez için, 60 %
Diethylene glycol monomethyl ether	Abcr GmbH	AB115891	Sentez için, > 99,9 %
Triethylene glycol monomethyl ether	S. Aldrich	90450	Sentez için, 97 %
Tetraethylene glycol monomethyl ether	Abcr GmbH	AB118960	Sentez için, > 98,0 %
4-hidroksi benzaldehit	Acros Organics	150251000	Sentez için, 98 %
1,3,5-trimetilbenzen (mesitilen)	Alfa-Aesar	A15334	Sentez için, %97.0
4-bromfenol	S. Aldrich	B75808	Sentez için, %99
Trietilfosfit	Alfa-Aesar	L00339	Sentez için, %98.0
hidroklorik asit	Merck KGaA	100314	%37
sodyum sülfat	Merck KGaA	106649	Susuz, min %99.0

Tablo 3.1:Devam.

Fenol	Merck KGaA	100206	Sentez için, % 98
Ammonium persülfat	Alfa Aesar	10159293	Sentez için, % 98
Chloroform-D1	Merck KGaA	1.03420	NMR Analizi için,99,0 %
DMSO-D6	S. Aldrich	113364	NMR Analizi için, 99,0 %

### 3.2. Laboratuvar Çalışmalarında Kullanılan Araçlar

Tablo 3.2: Yapı Analizi Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar.

Cihaz Adı	Cihaz Modeli	Bulunduğu Yer
NMR	Varian 500 MHz	GTÜ
FT-IR	Perkin Elmer	BASF
TGA	Mettler Toledo TGA851	GTÜ
SEM	Philips XL 30 SFEG	GTU
TOC	Shimadzu	BASF
Harç Karıştırıcı	TestForm	BASF
Pres	Toni Technic	BASF

## 4. DENEYSEL

### 4.1. Genel İşlemler

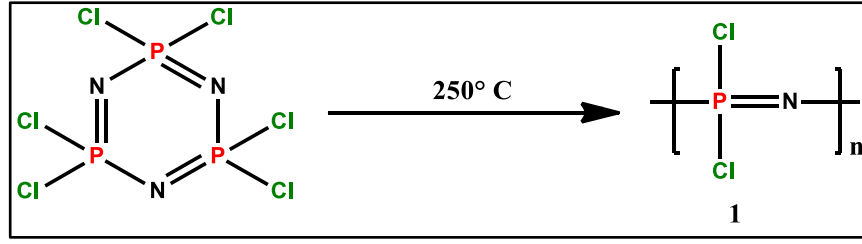
Sentez çalışmalarında kullanılan kimyasal maddelerin havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile kuru argon (inert ortam) atmosferinde yapıldı. Sentezi yapılan bileşiklerin, reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi ile yapıldı. Kolon kromatografisi teknikleri kullanılarak ayrıldı ve diğer uygun saflaştırma yöntemleri kullanılarak saflaştırıldı. Bileşiklerin  $^{31}\text{P}$  NMR ölçümlerinde dış standart olarak %85  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $^1\text{H}$  NMR ölçümlerinde iç standart olarak TMS, kullanıldı. NMR ölçümleri için bileşikler  $\text{CDCl}_3$ 'de ya da DMSO'da çözüldü.

Sentezlenen bileşiklerin standart harç yöntemiyle su ile karıştırılarak mukavemet ve akışkanlık deneyleri yapılarak özellikleri belirlenmiş ve endüstride kullanılan ticari PCE (Polikarboksilik Eter) süper plastikleştiricilerine göre kıyaslamaları yapılarak, performans testleri (EN 934-2) (23) gerçekleştirilecektir.

#### 4.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer)'in Saflaştırılması

Hekzaklorosiklotrifosfazen reaksiyonlarda kullanılmadan önce vakum süblimasyonu yöntemi ile süblimleştirildi. Elde edilen kristaller reaksiyonlarda kullanılmak üzere kuru ve ışık geçirmeyen bir flakton içerisine alınarak desikatör içerisinde muhafaza edildi.

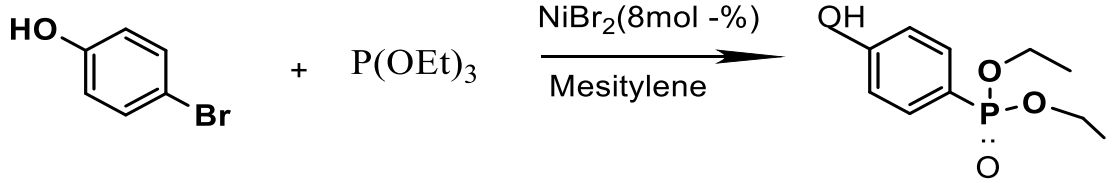
#### 4.1.2. Poli(diklorofosfazen) Sentezi



Şekil 4.1: Poli(diklorofosfazen) sentezi.

Vakum süblimasyonu metoduyla saf hale getirilen heksaklorosiklotrifosfazen (trimer), (8 g, 23,01 mmol) uç kısımlarından biri daha önceden bek alevinde kapatılmış pyreks tüpe ( $\varnothing=15$  mm,  $\ell=120$  mm) yerleştirildi. Tüpün, havaya açık olan kısmına bağlanan üç yollu musluk ile içerisindeki hava boşaltıldı ( $\sim 1$  mmHg) ve vakum hattı kapatılarak tüp içindeki trimer önceden  $150^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtılan yağ banyosunda eritildikten sonra soğutularak kristallendirildi. Tüp içerisinde kalan havayı boşaltmak için vakum-eritme-argon işlemleri üç defa tekrarlandı ve son olarak 30 dakika süreyle vakum uygulandı. Bu süre sonunda vakum hattı kapatılmaksızın tüpün açık ucu bek alevinde kapatıldı. Kapalı tüpteki trimer önceden  $250^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtılmış kalay içerisine alınarak mekanik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırıldı. Tüp içerisindeki maddenin yeterli derecede viskoz hale gelmesi ile polimerizasyon reaksiyonu tamamlandı (24-48 saat). Spektroskopik saflıkta argon gazı ile doldurulan eldivenli kabine alınan tüp, 500 mL tek boyunlu balon içerisine konulan 50&100 mL kuru THF üzerine kırılarak 1-2 saat karıştırıldı. (Polimer tamamen çözülmüş olana dek.) Polimer çözeltisi süzgeç kâğıdından süzülerek cam parçacıklarından ayrıldı ve ham polimer çözeltisi 400 mL hekzan üzerinde dökülerek trimer ve diğer oligomerik fosfazen türevlerinden çöktürülerek ayrıldı. Çöken polidiklorofosfazen 250 mL tek boyunlu balonda 100 mL kuru THF içerisinde çözüldü. Bu çözeltiden alınan 0,5 mL örneğin çözücüsü uzaklaştırılarak, çözelti içerisindeki polimer derişiminin hesaplanması için kullanıldı (3 g/100 mL, %37,5).

### 4.1.3. Dietil 4- Hidroksifenilfosfonat Sentezi



Şekil 4.2: Dietil 4- Hidroksifenilfosfonat Sentezi.

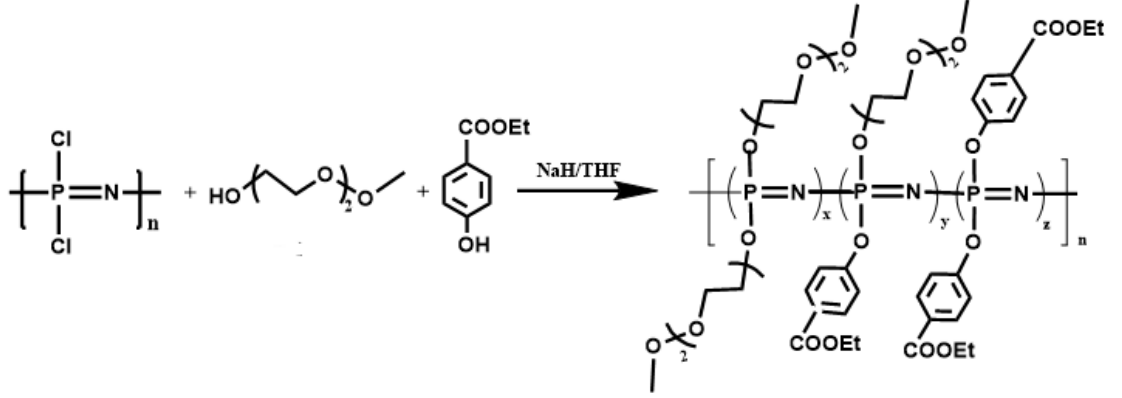
Elde edilen fosfonik asit esteri ve etilen glikol türevleri 1:1 oran da polidiklorofosfazen ile reaksiyona sokulup, istenilen polimerler sentezlendi. Bu reaksiyonun prosedürü üstteki kopolimer sentezi gibi yapıldı.

4-hidroksifenil dietilfosfonat bileşiği literatür bilgilerine göre sentezlendi [21]. 100 mL iki boyunlu reaksiyon balonunda argon atmosferi altında 10 mL 1,3,5-trimetilbenzen (mesitilen) içerisinde, 4-bromfenol (10 g, 58 mmol, 1 eq) ve NiBr<sub>2</sub> (1 g, 4.6 mmol, 0.08 eq) mesitilenin kaynama noktasına ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 30 dakika karıştırıldı.

Trietilfosfit (14.4 g, 87 mmol, 1.5 eq) damlatma hunisi yardımıyla karışıma ilave edildi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı mesitilenin kaynama noktasında 2 saat süreyle karışıma tabi tutuldu ve bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden süzülerek 50mL dietileter içerisinde çözüldü ve %10'luk NaOH çözeltisi ile üç defa ekstrakte edildi. Sulu faz 100mL dietileter ile iki defa yıkandı ve konsantre hidroklorik asit (%37) ile muamele edilerek tekrar 100 mL dietileter ile üç defa ekstrakte edildi. Eter fazları birleştirilerek sodyum sülfat üzerinden kurutuldu ve ham ürünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. 4-hidroksifenil dietilfosfonat yağimsı sıvı olarak elde edildi ve oda sıcaklığında kristallendi. Verim: 9.9 g (%74).

## 4.2. Sentez Çalışmaları

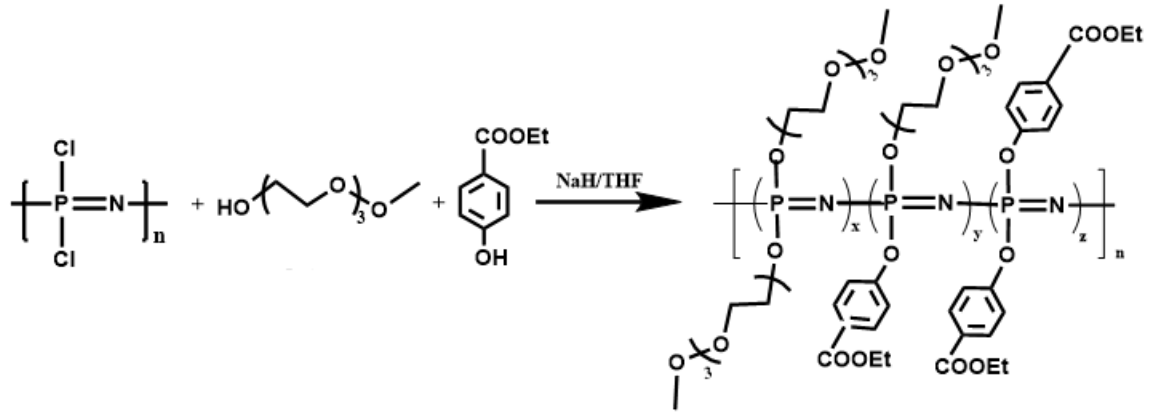
### 4.2.1. Poli[(Etil-4-hidroksibenzoat) (Metildiglikoksi)] Fosfazen Sentezi



Şekil 4.3: Poli[(Etil-4-hidroksibenzoat) (Metildiglikoksi)] fosfazen sentezi.

Poli [(etil-4-hidroksibenzoat) (Metildiglikoksi)] fosfazen reaktiflerin polidiklorofosfazen üzerine sıralı süstitüsyon reaksiyonu yöntemi ile sentezlendi. Bunun için öncelikle etil-4-hidroksibenzoat (4,3 g, 25,87 mmol) ve NaH (1,03 g, 42,9 mmol) 25 mL kuru THF içerisinde 100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 1 saat süre ile etkileştirildi. Elde edilen etil-4-hidroksibenzoat'ın soyum tuzu üzerine 50 mL kuru THF'de çözülen polidiklorofosfazen (3 g, 25,88 mmol-monomer) eldivenli kabin içerisinde argon atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Dietilenglikolmonometil eter (4,04 ml, 33,28 mmol) ve NaH (1,35 g, 56,25 mmol) 25 mL kuru THF içerisinde 100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu ayrı bir balonda 1 saat süre ile etkileştirildi. Eldivenli kabin içerisindeki reaksiyon karışımı üzerine ilave edilerek oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı ve eldivenli kabinden çıkarılan reaksiyon karışımı THF 'nin kaynama noktasında geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Sakız kıvamındaki ham polimer (cut off 2000Da) içerisinde alınarak saf su içinde 3 gün diyaliz edildi. Diyaliz membran içerisindeki polimer çözeltisi 250 mL yuvarlak dipli bir balona alınarak çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen polimer teflon petri kabı içerisinde alınarak vakum etüvünde 50 °C'de 2 gün kurutularak elde edildi.

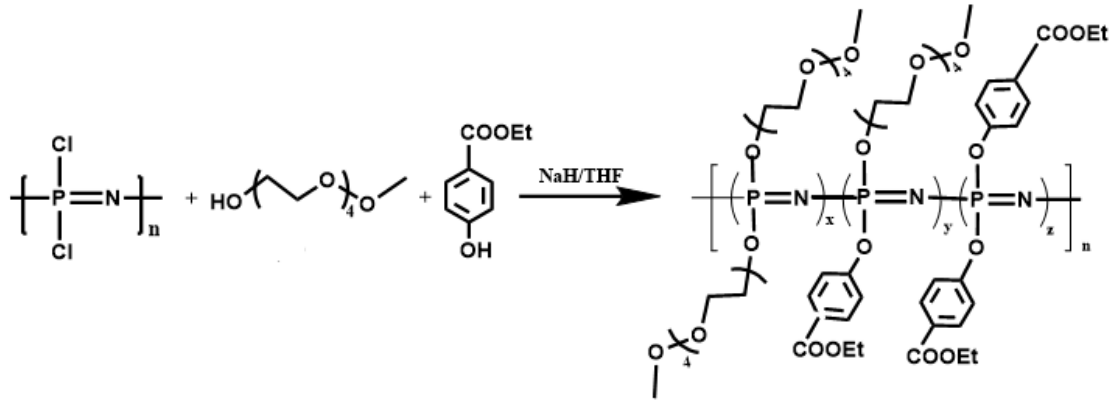
#### 4.2.2. Poli[(Etil-4-oksibenzoat) (Metil triglikoksi)] Fosfazen



Şekil 4.4: Poli[(Etil-4-oksibenzoat) (Metil triglikoksi)] fosfazen.

Poli [(Etil-4-oksibenzoat) (Metil triglikoksi)] fosfazen reaktiflerin polidiklorofosfazen üzerine sıralı süstitüsyon reaksiyonu yöntemi ile sentezlendi. Bunun için öncelikle etil-4-hidroksibenzoat (2,3 g, 13,84 mmol) ve NaH (0,555 g, 23,12 mmol) 25 mL kuru THF içerisinde 100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 1 saat süre ile etkileştirildi. Elde edilen etil-4-hidroksibenzoat'ın soyum tuzu üzerine 50 mL kuru THF'de çözülen polidiklorofosfazen (1,15 g, 9,92 mmol-monomer) eldivenli kabin içerisinde argon atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Trietilenglikolmonometil eter (1,6 ml, 9,66 mmol) ve NaH (1,35 g, 56,25 mmol) 25 mL kuru THF içerisinde 100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu ayrı bir balonda 1 saat süre ile etkileştirildi. Eldivenli kabin içerisindeki reaksiyon karışımı üzerine ilave edilerek oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı ve eldivenli kabinden çıkarılan reaksiyon karışımı THF 'nin kaynama noktasında geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Sakız kıvamındaki ham polimer (cut off 2000Da) içerisinde alınarak saf su içinde 3 gün diyaliz edildi. Diyaliz membran içerisindeki polimer çözeltisi 250 mL yuvarlak dipli bir balona alınarak çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen polimer teflon petri kabı içerisinde alınarak vakum etüvünde 50 °C'de 2 gün kurutularak elde edildi.

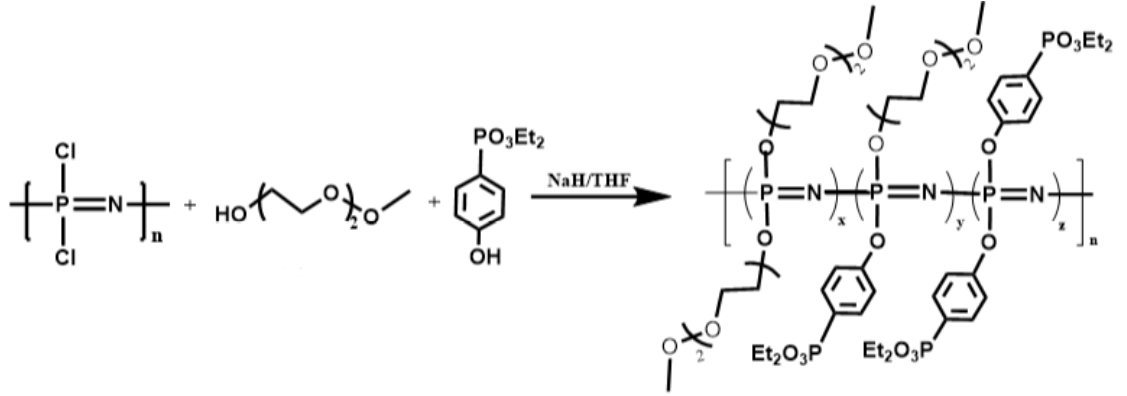
### 4.2.3. Poli [(Etil-4-hidroksibenzoat) (Metil Tetraglikoksi)] Fosfazen



Şekil 4.5: Poli [(Etil-4-hidroksibenzoat) (Metil Tetraglikoksi)] fosfazen.

Poli [(Etil-4-hidroksibenzoat) (Metil Tetraglikoksi)] fosfazen reaktiflerin polidiklorofosfazen üzerine sıralı süstitüsyon reaksiyonu yöntemi ile sentezlendi. Bunun için öncelikle etil-4-hidroksibenzoat (2,3 g, 13,84 mmol) ve NaH (0,555 g, 23,12 mmol) 25 mL kuru THF içerisinde 100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 1 saat süre ile etkileştirildi. Elde edilen etil-4-hidroksibenzoat'ın soyum tuzu üzerine 50 mL kuru THF'de çözülen polidiklorofosfazen (1,15 g, 9,92 mmol-monomer) eldivenli kabin içerisinde argon atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Tetraetilenglikolmonometil eter (2,1 ml, 9,89 mmol) ve NaH (0,4 g, 16,66 mmol) 25 mL kuru THF içerisinde 100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu ayrı bir balonda 1 saat süre ile etkileştirildi. Eldivenli kabin içerisindeki reaksiyon karışımı üzerine ilave edilerek oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı ve eldivenli kabinden çıkarılan reaksiyon karışımı THF 'nin kaynama noktasında geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Sakız kıvamındaki ham polimer (cut off 2000Da) içerisinde alınarak saf su içinde 3 gün diyaliz edildi. Diyaliz membran içerisindeki polimer çözeltisi 250 mL yuvarlak dipli bir balona alınarak çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen polimer teflon petri kabı içerisinde alınarak vakum etüvünde 50 °C'de 2 gün kurutularak elde edildi.

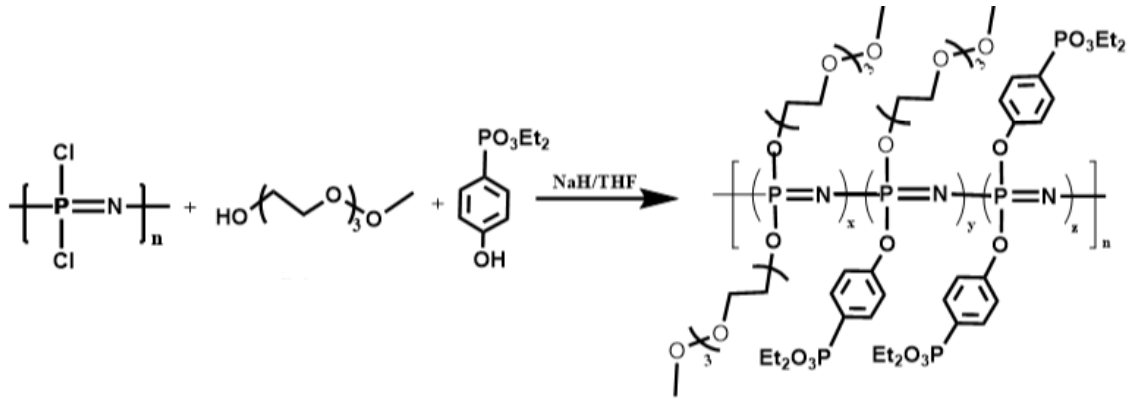
#### 4.2.4. Poli [(4-oksibenzen dietilfosfonat) (Metildiglikoksi)] Fosfazen



Şekil 4.6: Poli [(4-oksibenzen dietilfosfonat) (Metildiglikoksi)] fosfazen.

Poli [(4-oksibenzen dietilfosfonat) (Metildiglikoksi)] fosfazen reaktiflerin polidiklorofosfazen üzerine sıralı süstitüsyon reaksiyonu yöntemi ile sentezlendi. Bunun için öncelikle Dietilfosfonik asit esterini (1,98 g, 8,608 mmol) ve NaH (0,35 g, 14,58 mmol) 25 mL kuru THF içerisinde 100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 1 saat süre ile etkileştirildi. Elde edilen Dietilfosfonik asit esterinin sodyum tuzu üzerine 50 mL kuru THF'de çözülen polidiklorofosfazen (1 g, 8,62 mmol-monomer) eldivenli kabin içerisinde argon atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Dietilenglikolmonometil eter (1,03 ml, 8,4 mmol) ve NaH (0,35 g, 14,58 mmol) 25 mL kuru THF içerisinde 100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu ayrı bir balonda 1 saat süre ile etkileştirildi. Eldivenli kabin içerisindeki reaksiyon karışımı üzerine ilave edilerek oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı ve eldivenli kabinden çıkarılan reaksiyon karışımı THF 'nin kaynama noktasında geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Sakız kıvamındaki ham polimer (cut öncelikle off 2000Da) içerisine alınarak saf su içinde 3 gün diyaliz edildi. Diyaliz membran içerisindeki polimer çözeltisi 250 mL yuvarlak dipli bir balona alınarak çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen polimer teflon petri kabı içerisine alınarak vakum etüvünde 50 °C'de 2 gün kurutularak elde edildi.

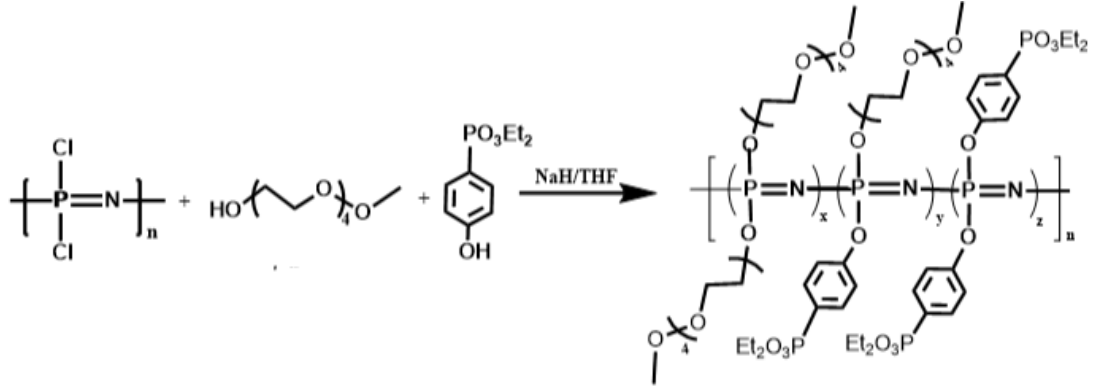
#### 4.2.5. Poli [(4-hidroksifenil dietilfosfonat) (Metiltriglikoksi)] Fosfazen



Şekil 4.7: Poli [(4-hidroksifenil dietilfosfonat) (Metiltriglikoksi)] fosfazen.

Poli [(4-hidroksifenil dietilfosfonat) (Metiltriglikoksi)] fosfazen reaktiflerin polidiklorofosfazen üzerine sıralı süstitüsyon reaksiyonu yöntemi ile sentezlendi. Bunun için öncelikle dietilfosfonik asit esterini (1,98 g, 8,608 mmol) ve NaH (0,35 g, 14,58 mmol) 25 mL kuru THF içerisinde 100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 1 saat süre ile etkileştirildi. Elde edilen dietilfosfonik asit esterinin sodyum tuzu üzerine 50 mL kuru THF'de çözülen polidiklorofosfazen (1 g, 8,62 mmol-monomer) eldivenli kabin içerisinde argon atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Trietilenglikolmonometil eter (1,38 ml, 8,65 mmol) ve NaH (0,35 g, 14,58 mmol) 25 mL kuru THF içerisinde 100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu ayrı bir balonda 1 saat süre ile etkileştirildi. Eldivenli kabin içerisindeki reaksiyon karışımı üzerine ilave edilerek oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı ve eldivenli kabinden çıkarılan reaksiyon karışımı THF 'nin kaynama noktasında geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Sakız kıvamındaki ham polimer (cut öncelikle off 2000Da) içerisinde alınarak saf su içinde 3 gün diyaliz edildi. Diyaliz membran içerisindeki polimer çözeltisi 250 mL yuvarlak dipli bir balona alınarak çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen polimer teflon petri kabı içerisinde alınarak vakum etüvünde 50 °C'de 2 gün kurutulularak elde edildi.

#### 4.2.6. Poli[(4-hidroksifenil dietilfosfonat) (Metiltetraglikoksi)] Fosfazen



Şekil 4.8: Poli [(4-hidroksifenil dietilfosfonat) (Metiltetraglikoksi)] fosfazen.

Poli [(4-hidroksifenil dietilfosfonat) (Metiltetraglikoksi)] fosfazen reaktiflerin polidiklorofosfazen üzerine sıralı süstitüsyon reaksiyonu yöntemi ile sentezlendi. Bunun için öncelikle dietilfosfonik asit esteri (1,98 g, 8,608 mmol) ve NaH (0,35 g, 14,58 mmol) 25 mL kuru THF içerisinde 100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda 1 saat süre ile etkileştirildi. Elde edilen dietilfosfonik asit esterinin sodyum tuzu üzerine 50 mL kuru THF'de çözülen polidiklorofosfazen (1 g, 8,62 mmol-monomer) eldivenli kabin içerisinde argon atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Tetraetilenglikolmonometil eter (1,818 ml, 8,64 mmol) ve NaH (0,35 g, 14,58 mmol) 25 mL kuru THF içerisinde 100 mL lik yuvarlak dipli tek boyunlu ayrı bir balonda 1 saat süre ile etkileştirildi. Eldivenli kabin içerisindeki reaksiyon karışımı üzerine ilave edilerek oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı ve eldivenli kabinden çıkarılan reaksiyon karışımı THF 'nin kaynama noktasında geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Sakız kıvamındaki ham polimer (cut öncelikle off 2000Da) içerisinde alınarak saf su içinde 3 gün diyaliz edildi. Diyaliz membran içerisindeki polimer çözeltisi 250 mL yuvarlak dipli bir balona alınarak çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen polimer teflon petri kabı içerisinde alınarak vakum etüvünde 50 °C'de 2 gün kurutularak elde edildi.

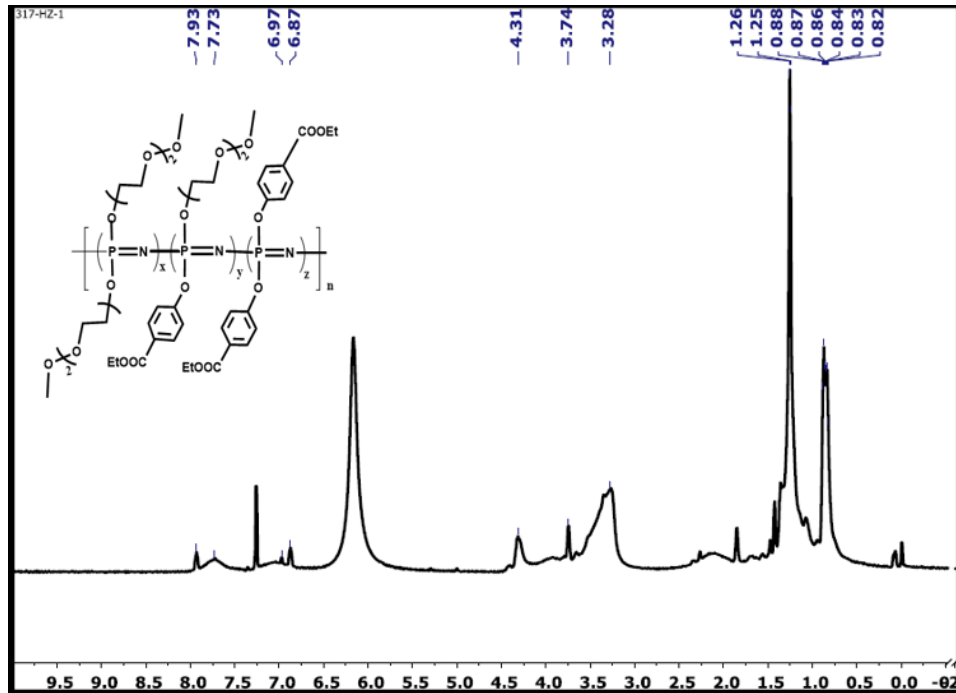
## 5.BULGULAR

### 5.1. Poli[(etil-4-hidroksibenzoat) (Metildiglikoksi)] Fosfazenin Yapı Tayini

Bileşik 1'in yapısı  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR, FT-IR ve teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Bileşik 1'in termal özellikleri TGA yöntemiyle, mekanik özellikleri ise mukavemet testi ile beton içerisindeki çimento ile birleşmesi sonucu oluşan beton yapısı yüzeyi karakteristik özellikleri SEM ile incelendi.

Şekil 5.1'de verilen 1 bileşiğinin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $\delta = 6.5\text{-}7.6$  ppm'de aromatik protonlar,  $\delta = 3\text{-}4.5$  ppm'de etil grubu üzerindeki alifatik metilen protonları ve  $\delta = 0.8\text{-}1.3$  ppm'de ise metil protonlarına ait yayvan pikler gözlenmektedir (Şekil 5.1).

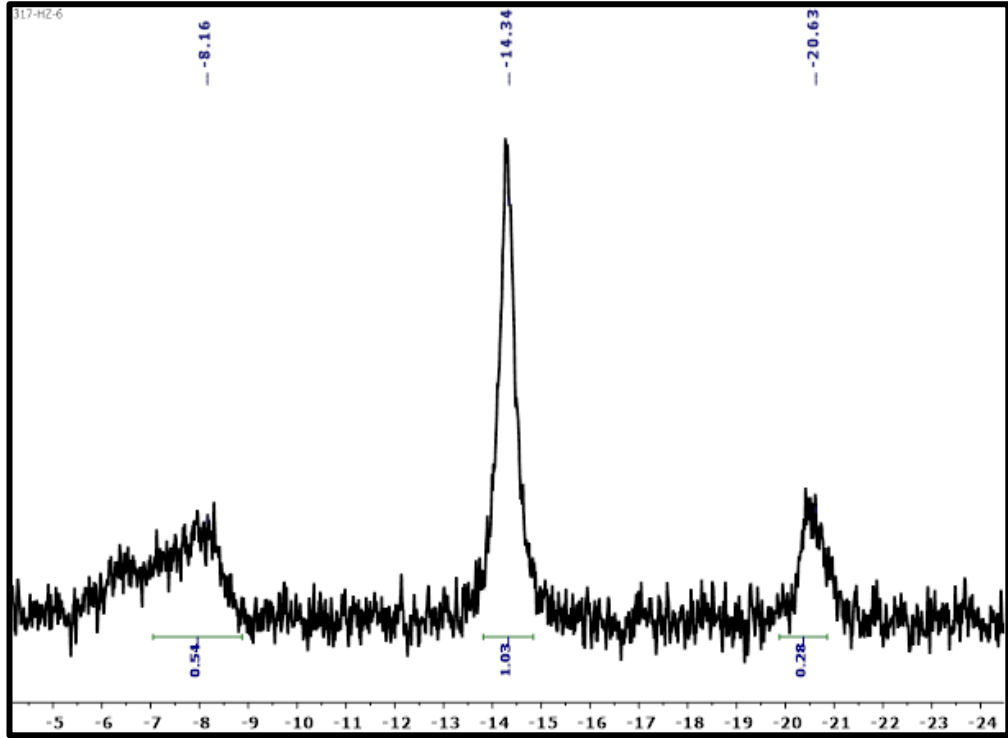
$\delta = 6.18$  ppm'de  $\text{H}_2\text{O}$  dan gelen -OH piki gözlemlenmektedir.



Şekil 5.1:  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu: Poli[(etil-4-hidroksibenzoat) (Metildiglikoksi)] fosfazen.

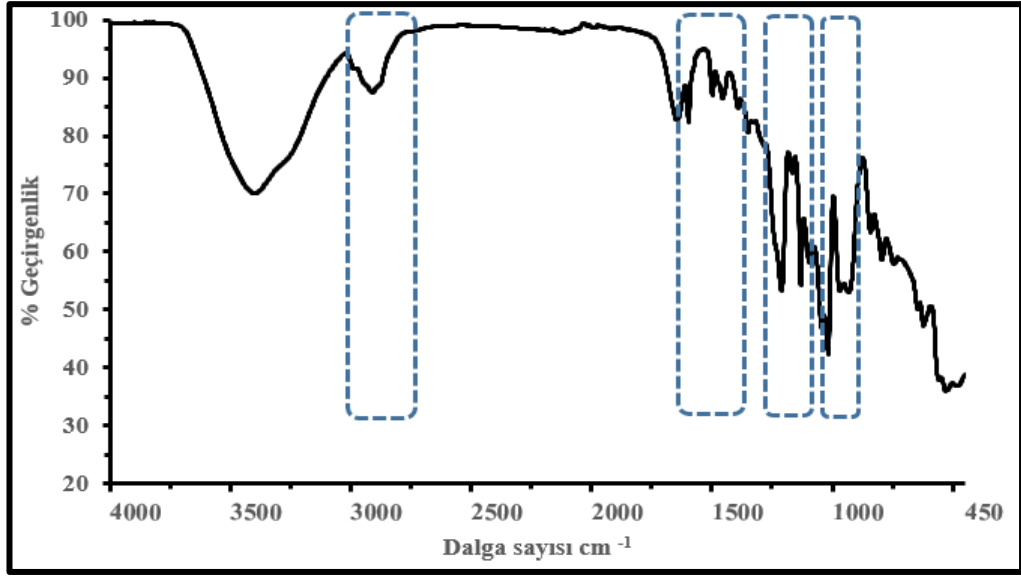
Şekil 5.2'de verilen 1 bileşiğinin  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınan protonlar ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $\delta = -20.6$  ppm'de gözlenen yayvan pik polimer ana

zincirindeki P-O-Aromatik grubu taşıyan fosfor atomlarına aittir. Bu fosfor atomlarına temel olarak fenol grupları bağlı olduğundan benzer kimyasal çevreye sahiptirler ve aynı frekansta rezonansa geldikleri görülmektedir.  $\delta = 8.16$  ppm'de gözlenen pik polimer zincirine süstitüe olan P-O-Alifatik grubundaki fosfor atomlarına aittir.  $\delta = 14.3$  ppm'de gözlenen pik polimer zincirine süstitüe olan P-O-Alifatik-Aromatik grubundaki fosfor atomlarına aittir.



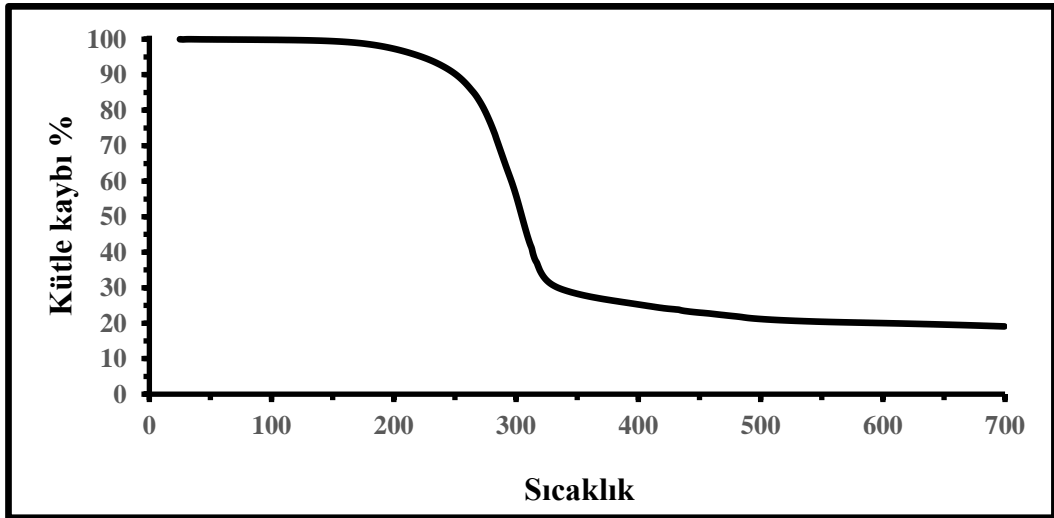
Şekil 5.2:  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrumu: Poli[(etil-4-hidroksibenzoat) (Metildiglikoksi)] fosfazen.

Şekil 5.3 'te verilen bileşiğinin FT-IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) spektrumunda  $\nu = 2980 \text{ cm}^{-1}$  aromatik  $\nu = 2920 \text{ cm}^{-1}$  alifatik C-H titreşimlerine,  $\nu = 1700 \text{ cm}^{-1}$  alifatik -C=O titreşimlerine,  $\nu = 1600, 1490, 1460 \text{ cm}^{-1}$  aromatik -C=C titreşimlerine,  $\nu = 900 \text{ cm}^{-1}$ - $1000 \text{ cm}^{-1}$  P-O-C titreşimlerine ait olup yapıyı desteklemektedir.  $\nu = 3400 \text{ cm}^{-1}$ - $3600 \text{ cm}^{-1}$  de -OH pikine aittir.



Şekil 5.3: FTR Spektrumu: Poli[(etil-4-hidroksibenzoat) (Metildiglikoksi)] fosfazen.

Şekil 5.4 'te verilen Bileşiğinin TGA grafiğinde ise polimerin bozunma başlangıç sıcaklığının (Td) 265 °C olduğu ve 700 °C'de bozunmadan %19'inin kaldığı tespit edildi.

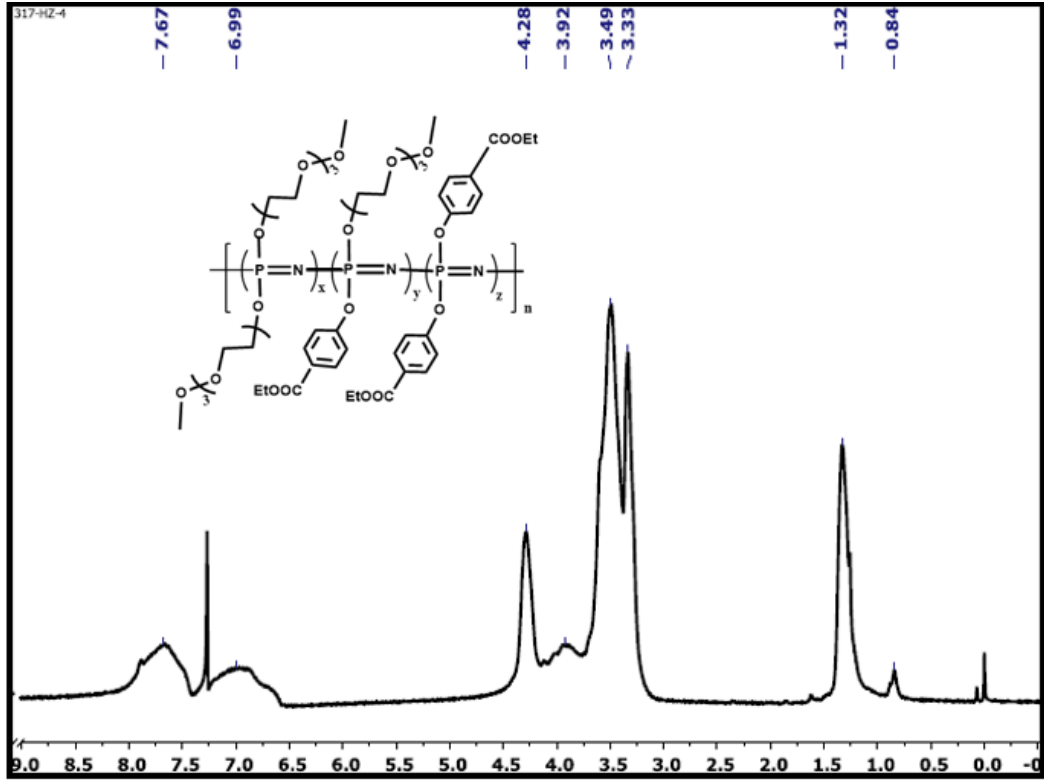


Şekil 5.4: TGA Grafiği: Poli[(etil-4-hidroksibenzoat) (Metildiglikoksi)] fosfazen.

## 5.2. Poli[(etil-4-oksibenzoat) (Metil triglikoksi)] Fosfazen Yapı Tayini

Bileşik 2'in yapısı  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR, FT-IR ve teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Bileşik 2'in termal özellikleri TGA yöntemiyle, mekanik özellikleri ise mukavemet testi ile beton içerisindeki çimento ile birleşmesi sonucu oluşan beton yapısı yüzeyi karakteristik özellikleri SEM ile incelendi.

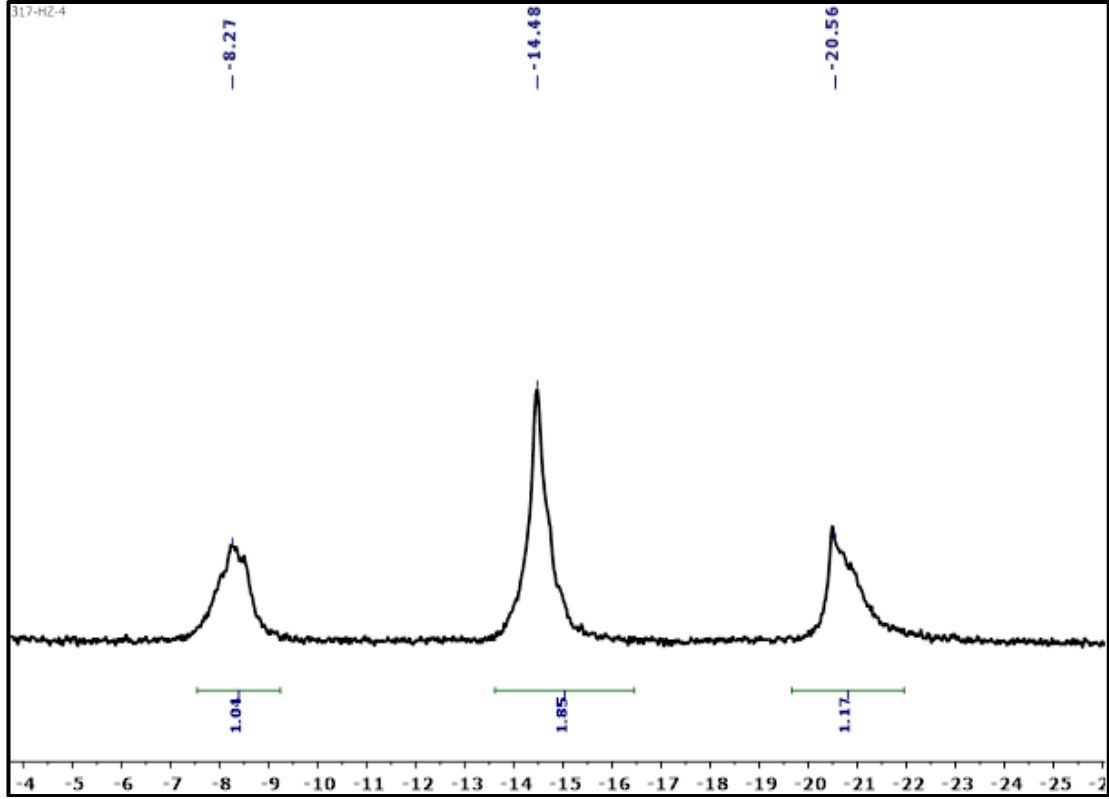
Şekil 5.2'de verilen 2 bileşiğinin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $\delta = 6.5-8.0$  ppm'de aromatik protonlar,  $\delta = 3-4.5$  ppm'de etil grubu üzerindeki alifatik metilen protonları ve  $\delta = 0.8-1.4$  ppm'de ise metil protonlarına ait yayvan pikler gözlenmektedir (Şekil 5.2).



Şekil 5.5:  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu: Poli[(etil-4-oksibenzoat) (Metil triglikoksi)] fosfazen.

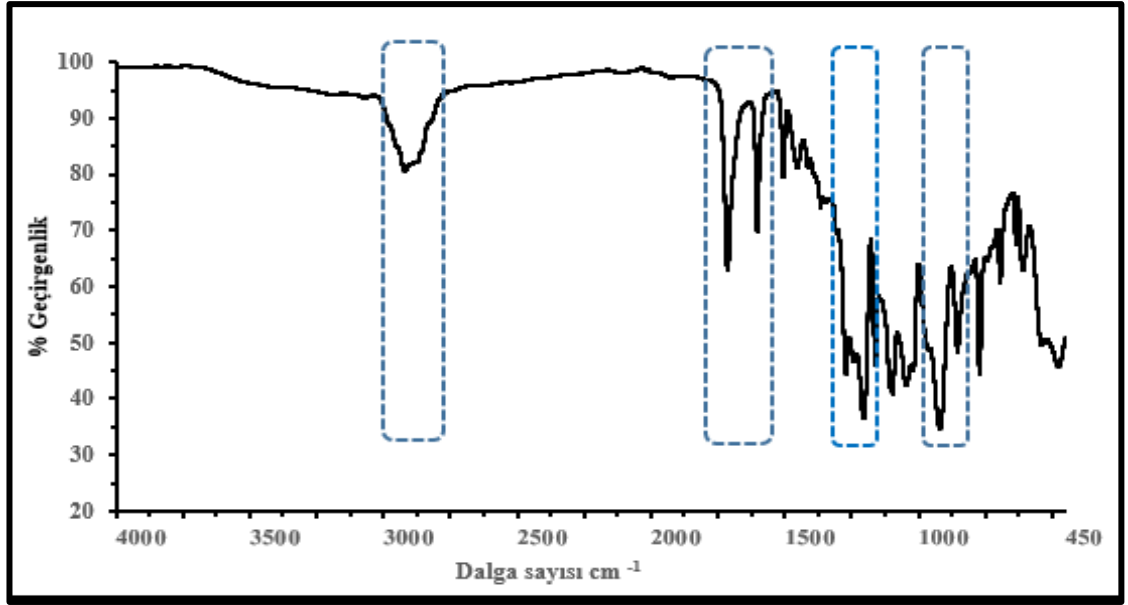
Şekil 5.6'de verilen 1 bileşiğinin  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınan protonlar ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $\delta = -20.56$  ppm'de gözlenen yayvan pik polimer ana zincirindeki P-O-Aromatik grubu taşıyan fosfor atomlarına aittir. Bu fosfor atomlarına temel olarak fenol grupları bağlı olduğundan benzer kimyasal çevreye sahiptirler ve aynı frekansta rezonansa geldikleri görülmektedir.  $\delta = 8.27$  ppm'de gözlenen pik

polimer zincirine süstitüe olan P-O-Alifatik grubundaki fosfor atomlarına aittir.  $\delta = 14.48$  ppm'de gözlenen pik polimer zincirine süstitüe olan P-O-Alifatik-Aromatik grubundaki fosfor atomlarına aittir.



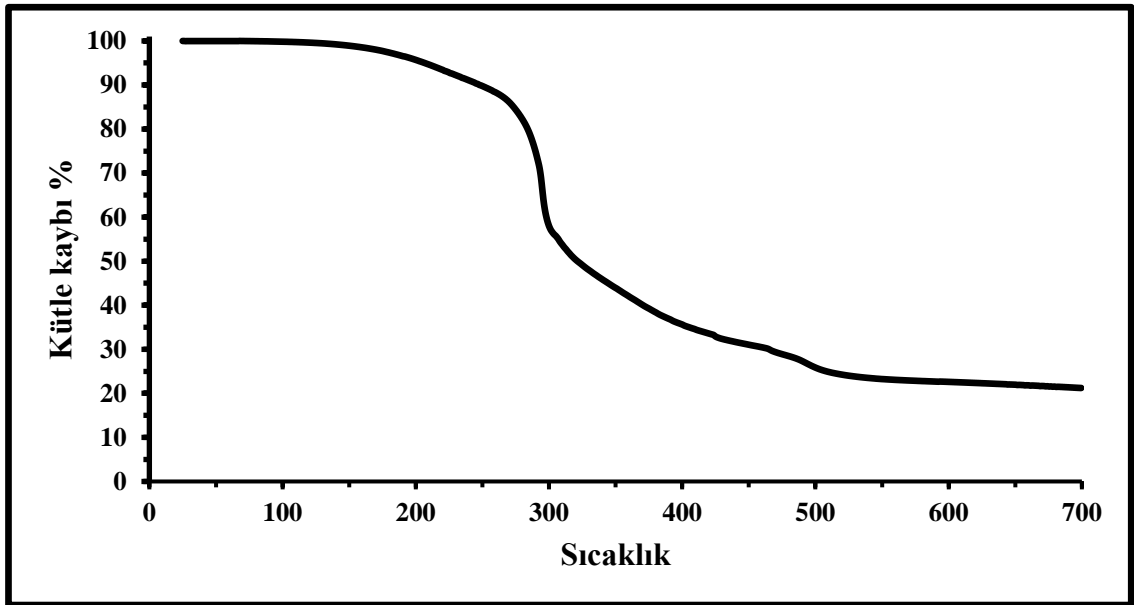
Şekil 5.6:  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrumu: Poli[(etil-4-oksibenzoat) (Metil triglikoksi)] fosfazen.

Şekil 5.7 'te verilen bileşiğinin FT-IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) spektrumunda  $\nu = 2980 \text{ cm}^{-1}$  aromatik  $\nu = 2920 \text{ cm}^{-1}$  alifatik C-H titreşimlerine,  $\nu = 1700 \text{ cm}^{-1}$  alifatik -C= O titreşimlerine,  $\nu = 1600, 1490, 1460 \text{ cm}^{-1}$  aromatik -C=C titreşimlerine,  $\nu = 900 \text{ cm}^{-1}$ - $1000 \text{ cm}^{-1}$  P-O-C titreşimlerine ait olup yapıyı desteklemektedir.



Şekil 5.7: FTR Spektrumu: : Poli[(etil-4-oksibenzoat) (Metil triglikoksi)] fosfazen.

Şekil 5.8 'te verilen bileşiğinin TGA grafiğinde ise polimerin 2 basamakta bozunduğu ilk bozunma başlangıç sıcaklığının (Td) 276 °C olduğu ve 700 °C'de bozunmadan %22'nin kaldığı tespit edildi.

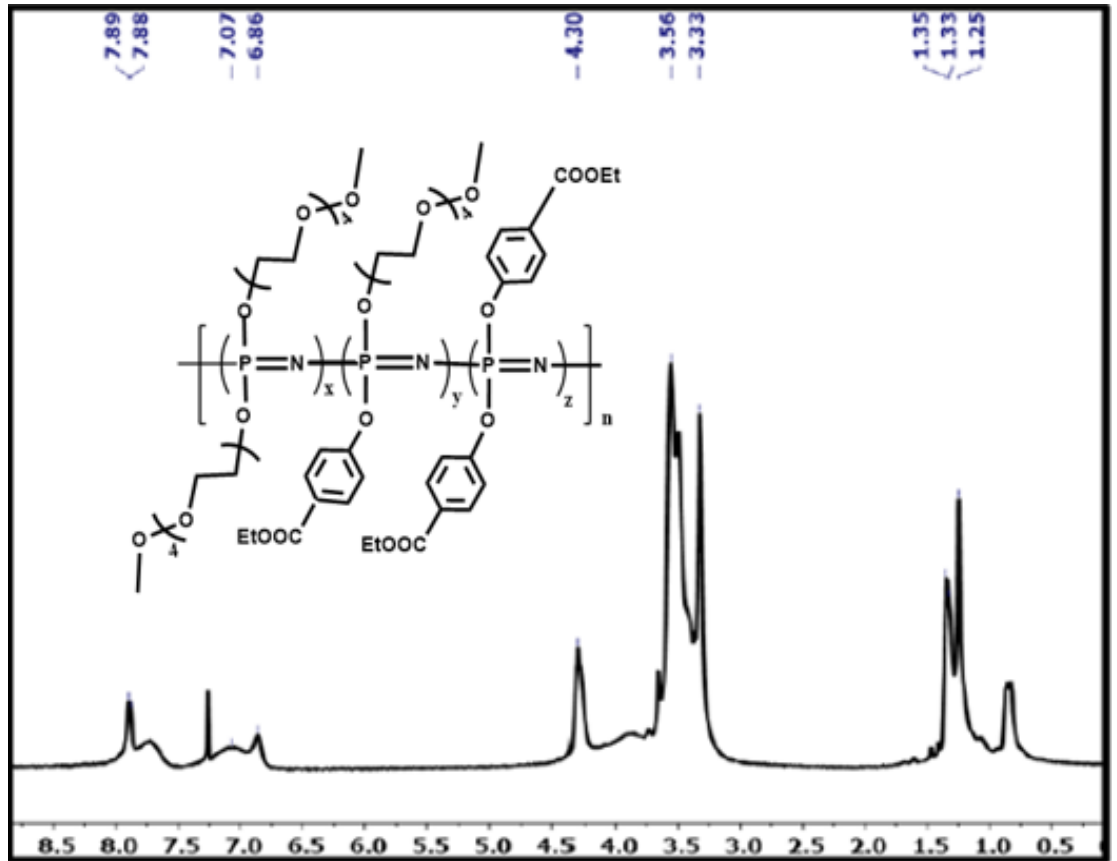


Şekil 5.8: TGA Grafiği: Poli[(etil-4-oksibenzoat) (Metil triglikoksi)] fosfazen.

### 5.3. Poli [(etil-4-oksibenzoat) (Metil Tetraglikoksi)] Fosfazen Yapı Tayini

Bileşik 3'ün yapısı  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR, FT-IR ve teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Bileşik 3'in termal özellikleri TGA yöntemiyle, mekanik özellikleri ise mukavemet testi ile beton içerisindeki çimento ile birleşmesi sonucu oluşan beton yapısı yüzeyi karakteristik özellikleri SEM ile incelendi.

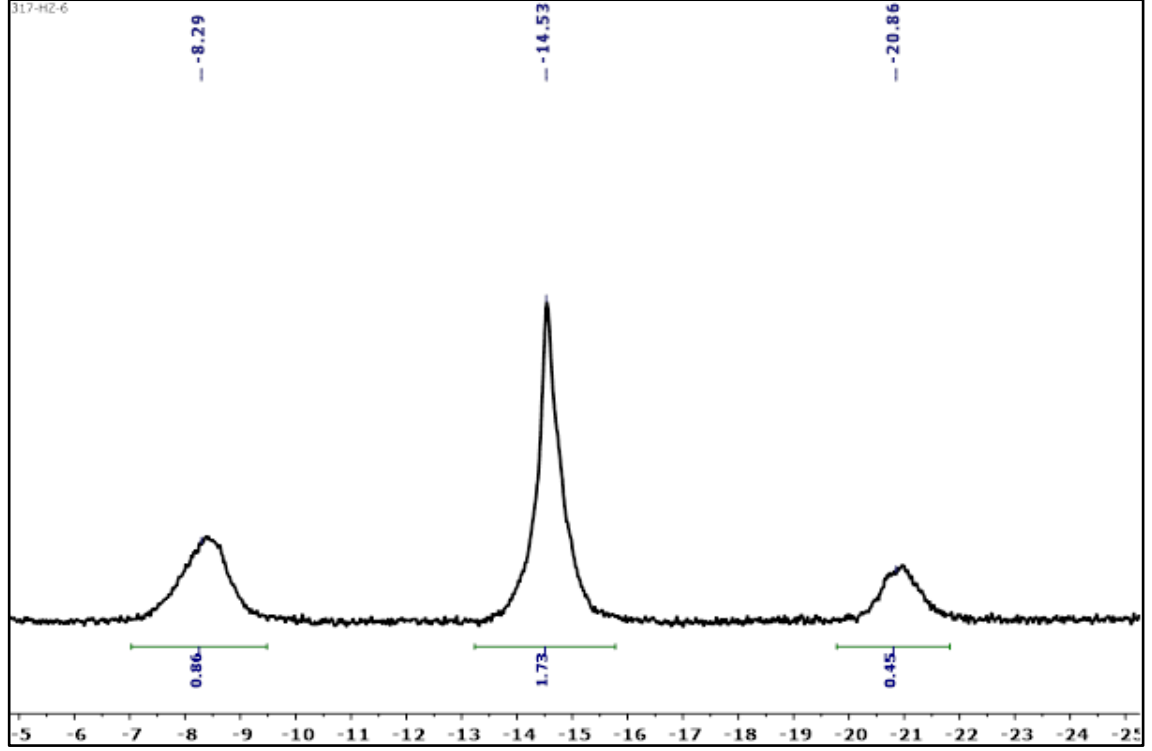
Şekil 5.9'de verilen 3 bileşiğinin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $\delta = 6.5-8.0$  ppm'de aromatik protonlar,  $\delta = 3-4.5$  ppm'de etil grubu üzerindeki alifatik metilen protonları ve  $\delta = 0.8-1.5$  ppm'de ise metil protonlarına ait yayvan pikler gözlenmektedir (Şekil 5.9).



Şekil 5.9:  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu: Poli[(etil-4-oksibenzoat) (Metil Tetraglikoksi)] fosfazen.

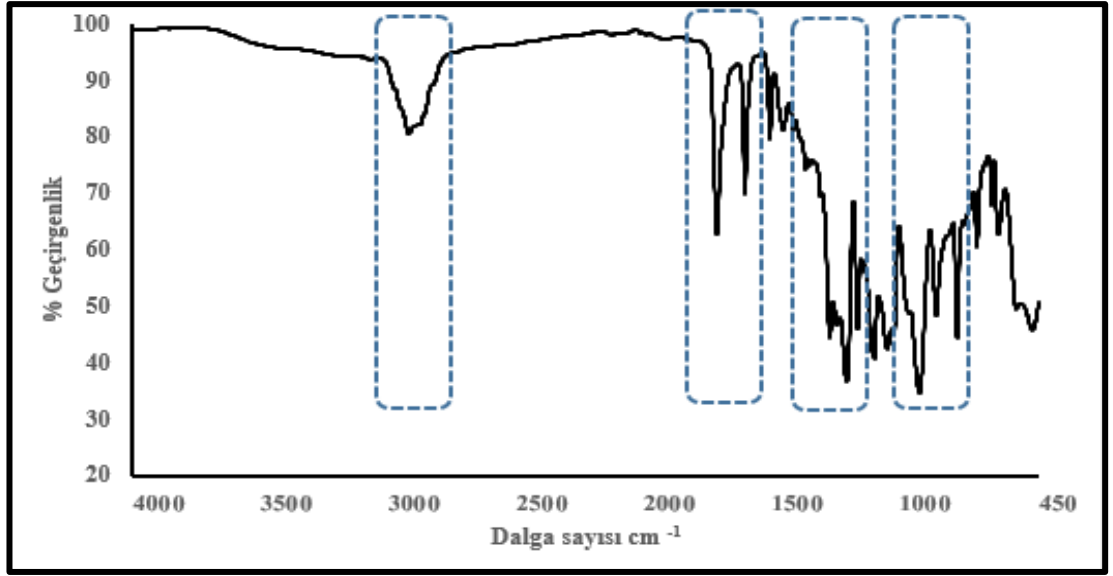
Şekil 5.10'de verilen 3 bileşiğinin  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınan protonlar ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $\delta = -20.86$  ppm'de gözlenen yayvan pik polimer ana zincirindeki P-O-Aromatik grubu taşıyan fosfor atomlarına aittir. Bu fosfor

atomlarına temel olarak fenol grupları bağlı olduğundan benzer kimyasal çevreye sahiptirler ve aynı frekansta rezonansa geldikleri görülmektedir.  $\delta = 8.29$  ppm'de gözlenen pik polimer zincirine süstitüe olan P-O-Alifatik grubundaki fosfor atomlarına aittir.  $\delta = 14.53$  ppm'de gözlenen pik polimer zincirine süstitüe olan P-O-Alifatik-Aromatik grubundaki fosfor atomlarına aittir.



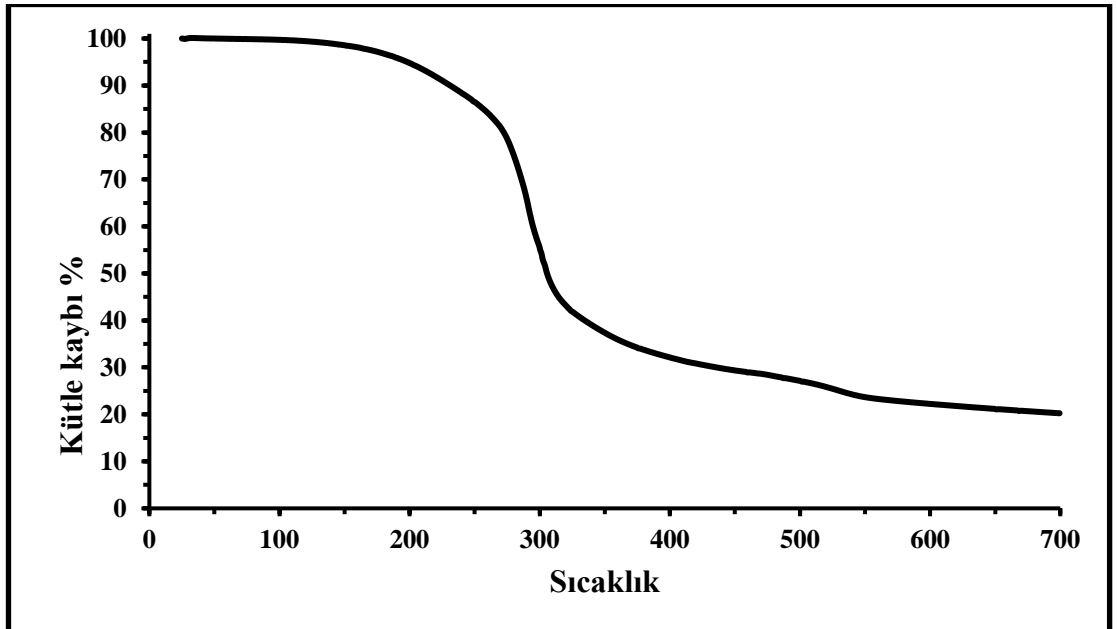
Şekil 5.10:  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrumu: Poli[(etil-4-oksibenzoat) (Metil Tetraglikoksi)] fosfazen.

Şekil 5.11 'te verilen bileşiğinin FT-IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) spektrumunda  $\nu = 2980$   $\text{cm}^{-1}$  aromatik  $\nu = 2920$   $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H titreşimlerine,  $\nu = 1700$   $\text{cm}^{-1}$  alifatik -C= O titreşimlerine,  $\nu = 1600, 1490, 1460$   $\text{cm}^{-1}$  aromatik -C=C titreşimlerine,  $\nu = 900$   $\text{cm}^{-1}$ - $1000$   $\text{cm}^{-1}$  P-O-C titreşimlerine ait olup yapıyı desteklemektedir.



Şekil 5.11: FTR Spektrumu: Poli [(etil-4-oksibenzoat) (Metil Tetraglikoksi)] fosfazen.

Şekil 5.12 'te verilen bileşiğinin TGA grafiğinde ise polimerin 1 basamakta bozunduğu bozunma başlangıç sıcaklığının (Td) 273 °C olduğu ve 700 °C'de bozunmadan %20'inin kaldığı tespit edildi.

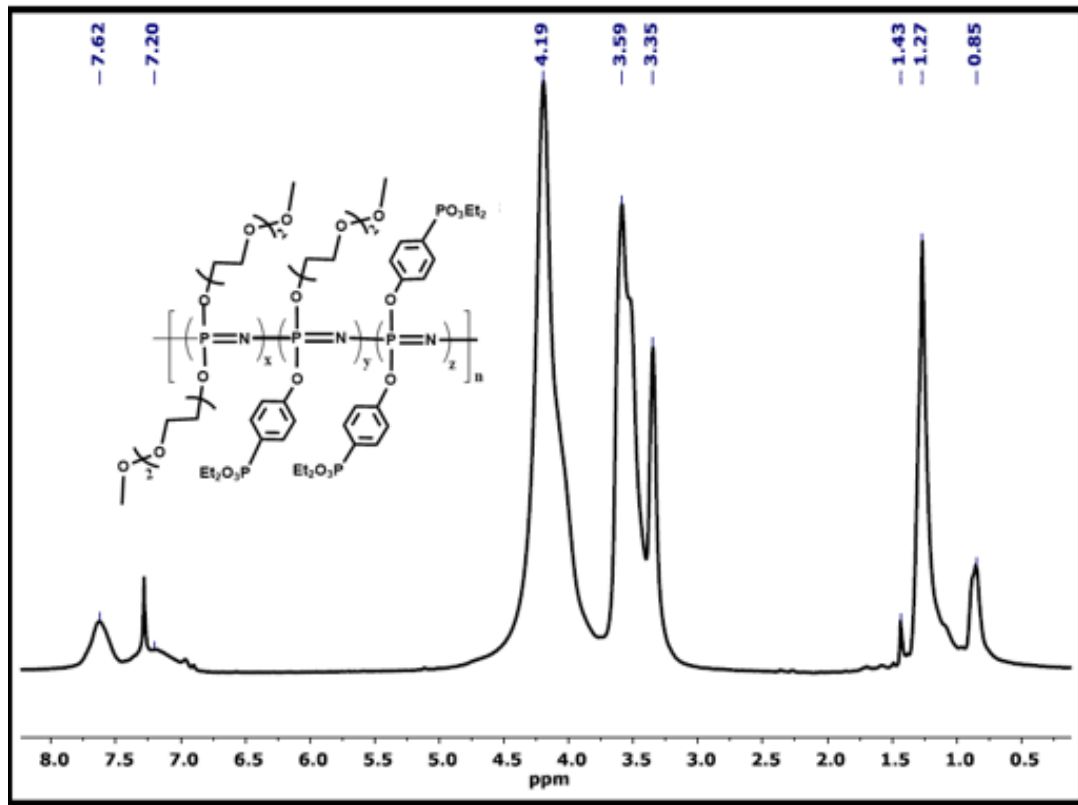


Şekil 5.12: TGA Grafiği: Poli [(etil-4-oksibenzoat) (Metil Tetraglikoksi)] fosfazen.

## 5.4. Poli[(4-oksibenzen dietilfosfonat) (Metildiglikoksi)] Fosfazen Yapı Tayini

Bileşik 4'in yapısı  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR, FT-IR ve teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Bileşik 4'ün termal özellikleri TGA yöntemiyle, mekanik özellikleri ise mukavemet testi ile beton içerisindeki çimento ile birleşmesi sonucu oluşan beton yapısı yüzeyi karakteristik özellikleri SEM ile incelendi.

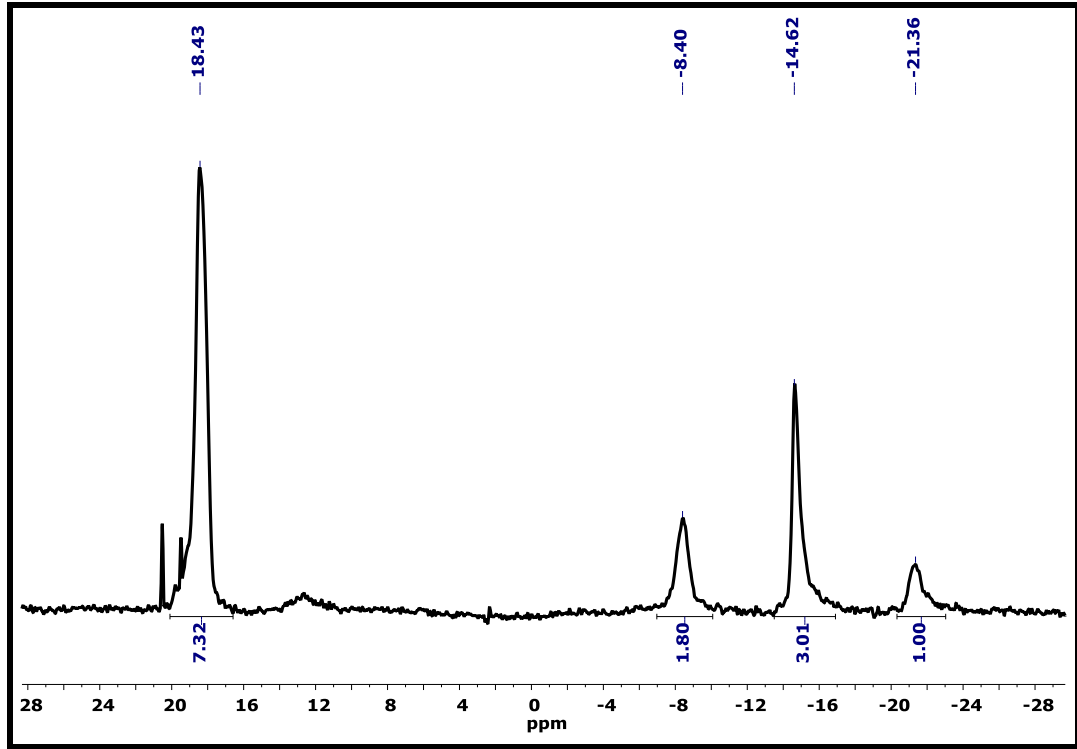
Şekil 5.13'de verilen 3 bileşiğinin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $\delta = 6.5-7.8$  ppm'de aromatik protonlar,  $\delta = 3-4.5$  ppm'de etil grubu üzerindeki alifatik metilen protonları ve  $\delta = 0.8-1.5$  ppm'de ise metil protonlarına ait yayvan pikler gözlenmektedir (Şekil 5.13).



Şekil 5.13:  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu: Poli [(4-oksibenzen dietilfosfonat) (Metildiglikoksi)] fosfazen.

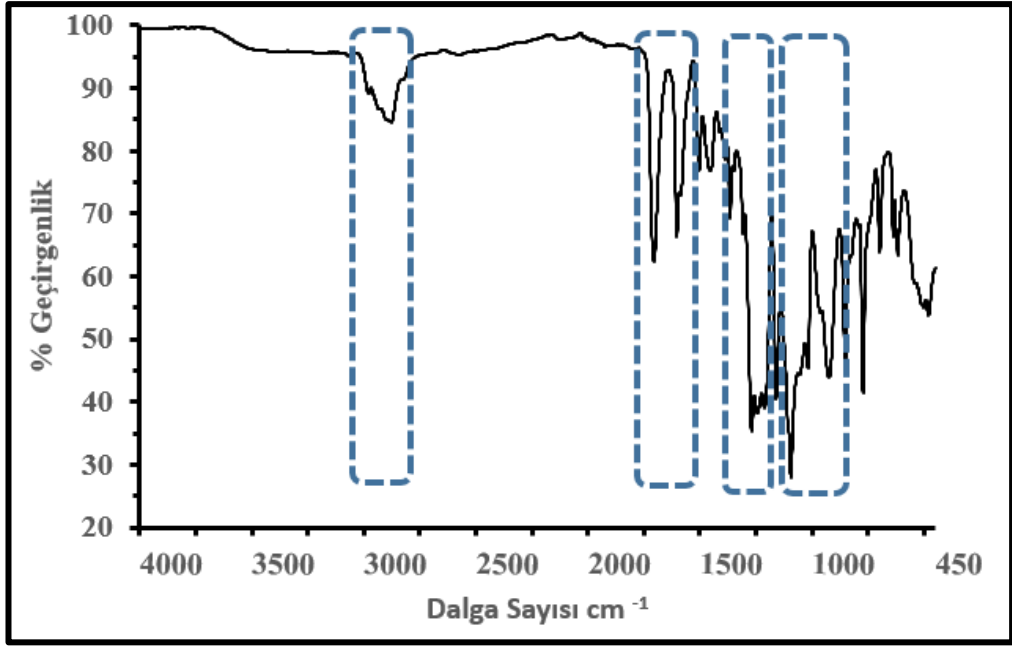
Şekil 5.14'de verilen 4 bileşiğinin  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınan protonlar ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $\delta = -21.36$  ppm'de gözlenen yayvan pik polimer ana zincirindeki P-O-Aromatik grubu taşıyan fosfor atomlarına aittir. Bu fosfor atomlarına temel olarak fenol grupları bağlı olduğundan benzer kimyasal çevreye sahiptirler ve aynı frekansta rezonansa geldikleri görülmektedir.  $\delta = 8.40$  ppm'de

gözlenen pik polimer zincirine süstitüe olan P-O-Alifatik grubundaki fosfor atomlarına aittir.  $\delta = 14.62$  ppm'de gözlenen pik polimer zincirine süstitüe olan P-O-Alifatik-Aromatik grubundaki fosfor atomlarına aittir.  $\delta = 18.43$  ppm'de gözlenen pik polimer zincirine süstitüe olan - PO<sub>3</sub>Et grubundaki fosfor atomlarına aittir.



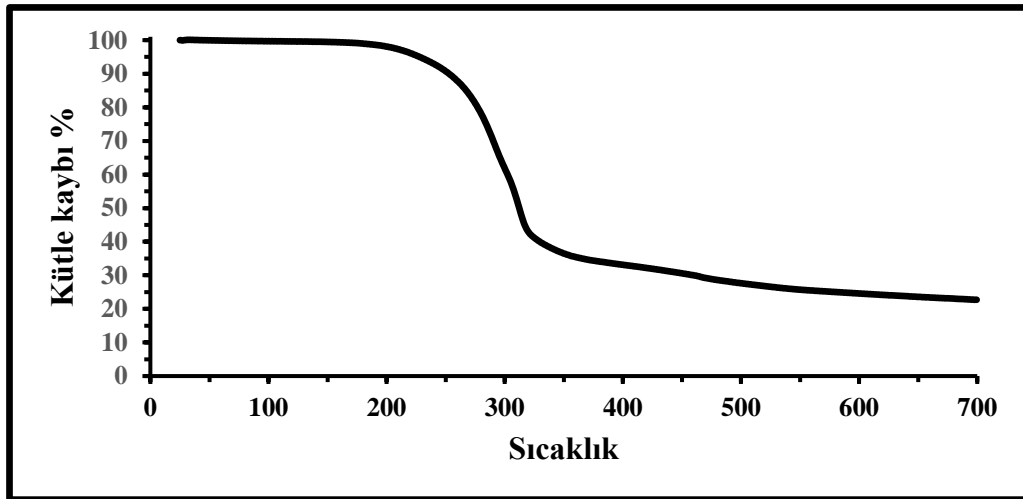
Şekil 5.14: <sup>31</sup>P NMR Spektrumu: Poli [(4-oksibenzen dietilfosfonat) (Metildiglikoksi)] fosfazen.

Şekil 5.15 'te verilen bileşiğinin FT-IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) spektrumunda  $\nu = 2980$  cm<sup>-1</sup> aromatik  $\nu = 2920$  cm<sup>-1</sup> alifatik C-H titreşimlerine,  $\nu = 1700$  cm<sup>-1</sup> alifatik -C= O titreşimlerine,  $\nu = 1600, 1490, 1460$  cm<sup>-1</sup> aromatik -C=C titreşimlerine,  $\nu = 900$  cm<sup>-1</sup>- $1000$  cm<sup>-1</sup> P-O-C titreşimlerine ait olup yapıyı desteklemektedir.



Şekil 5.15: FTR Spektrumu: Poli [(4-oksibenzen dietilfosfonat) (Metildiglikoksi)] fosfazen.

Şekil 5.16 'te verilen bileşiğinin TGA grafiğinde ise polimerin 1 basamakta bozunduğu bozunma başlangıç sıcaklığının (Td) 261 °C olduğu ve 700 °C'de bozunmadan %22'inin kaldığı tespit edildi.

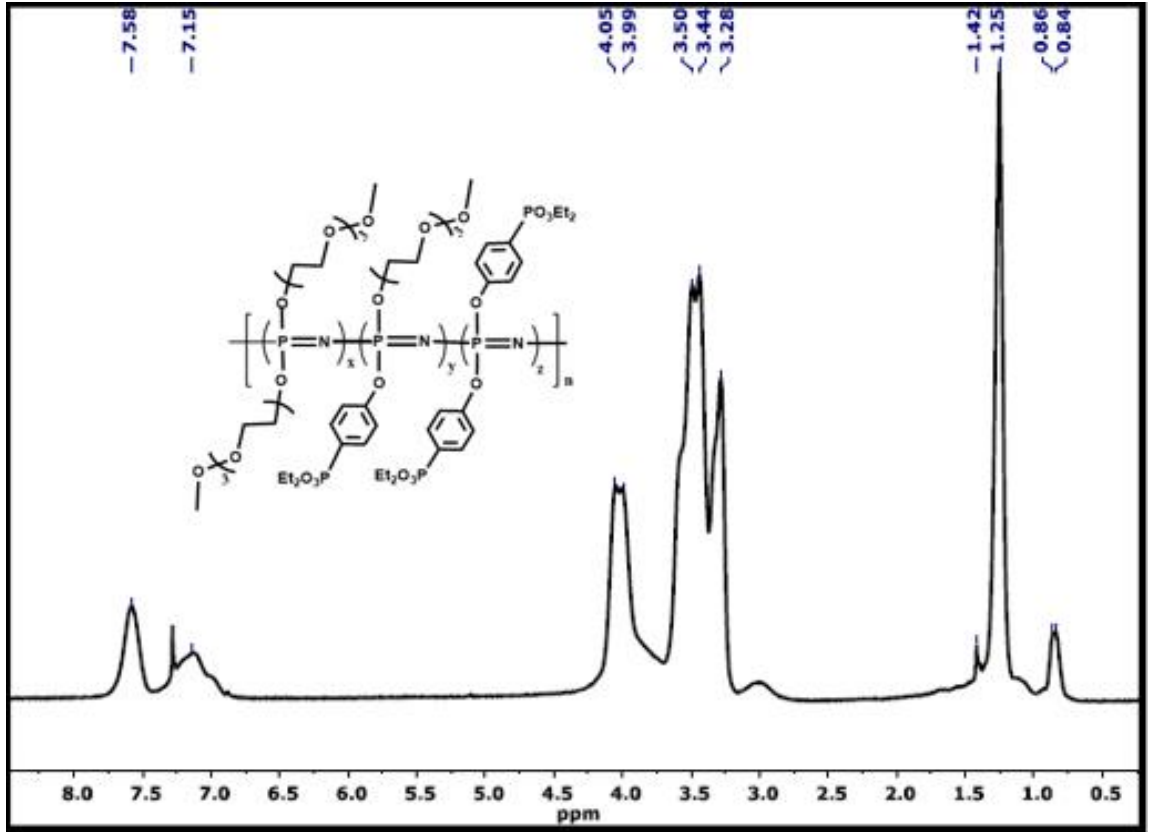


Şekil 5.16: TGA Grafiği: Poli [(4-oksibenzen dietilfosfonat) (Metildiglikoksi)] fosfazen.

## 5.5. Poli[(4-hidroksifenil dietilfosfonat) (Metiltriglikoksi)] Fosfazen Yapı Tayini

Bileşik 5'in yapısı  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR, FT-IR ve teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Bileşik 5'in termal özellikleri TGA yöntemiyle, mekanik özellikleri ise mukavemet testi ile beton içerisindeki çimento ile birleşmesi sonucu oluşan beton yapısı yüzeyi karakteristik özellikleri SEM ile incelendi.

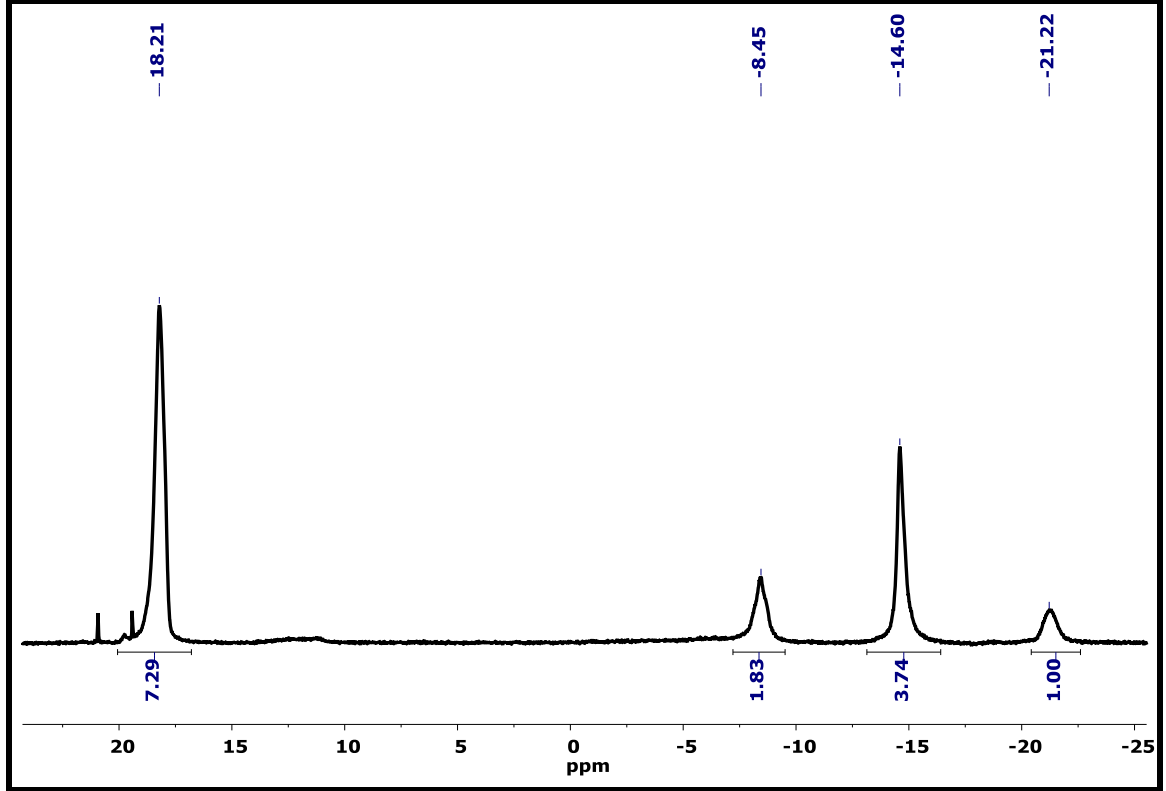
Şekil 5.17'de verilen 5 bileşiğinin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $\delta = 6.7-7.8$  ppm'de aromatik protonlar,  $\delta = 3-4.5$  ppm'de etil grubu üzerindeki alifatik metilen protonları ve  $\delta = 0.8-1.5$  ppm'de ise metil protonlarına ait yayvan pikler gözlenmektedir (Şekil 5.18).



Şekil 5.17:  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu: Poli [(4-hidroksifenil dietilfosfonat) (Metiltriglikoksi)] fosfazen.

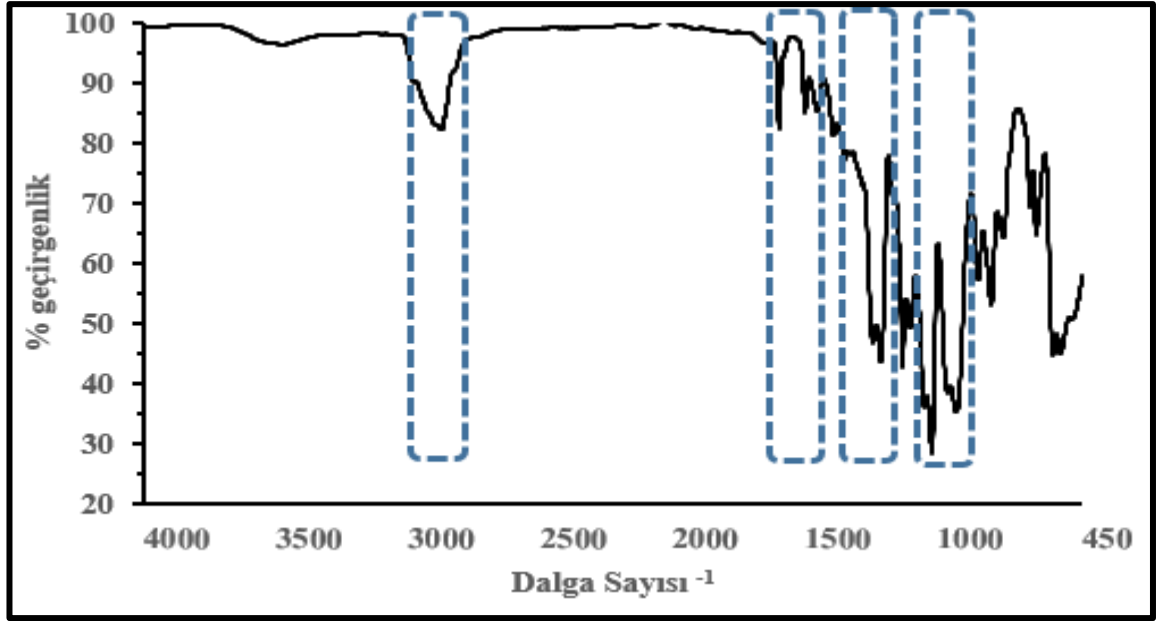
Şekil 5.18'de verilen 4. bileşiğinin  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınan protonlar ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $\delta = -21.22$  ppm'de gözlenen yayvan pik polimer ana zincirindeki P-O-Aromatik grubu taşıyan fosfor atomlarına aittir. Bu fosfor atomlarına temel olarak fenol grupları bağlı olduğundan benzer kimyasal çevreye

sahiptirler ve aynı frekansta rezonansa geldikleri görülmektedir.  $\delta = 8.45$  ppm'de gözlenen pik polimer zincirine sübtitüe olan P-O-Alifatik grubundaki fosfor atomlarına aittir.  $\delta = 14.60$  ppm'de gözlenen pik polimer zincirine sübtitüe olan P-O-Alifatik-Aromatik grubundaki fosfor atomlarına aittir.  $\delta = 18.21$  ppm'de gözlenen pik polimer zincirine sübtitüe olan - PO<sub>3</sub>Et grubundaki fosfor atomlarına aittir.



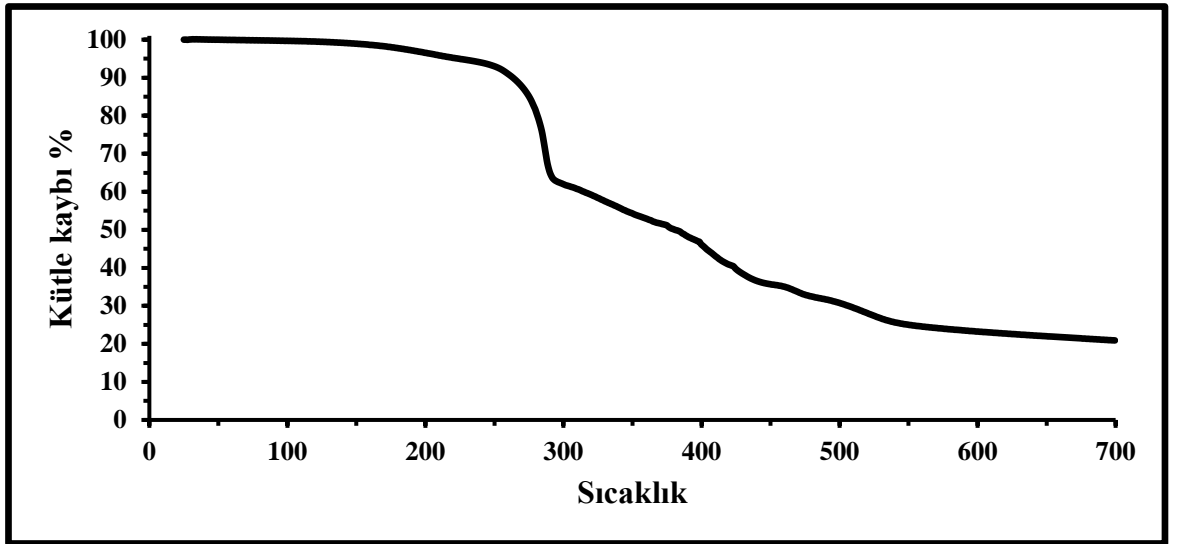
Şekil 5.18: <sup>31</sup>P NMR Spektrumu: Poli[(4-hidroksifenil dietilfosfonat) (Metiltriglikoksi)] fosfazen.

Şekil 5.19 'da verilen bileşiğinin FT-IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) spektrumunda  $\nu = 2900$  cm<sup>-1</sup> aromatik  $\nu = 2920$  cm<sup>-1</sup> alifatik C-H titreşimlerine,  $\nu = 1700$  cm<sup>-1</sup> alifatik -C=O titreşimlerine,  $\nu = 1600, 1490, 1460$  cm<sup>-1</sup> aromatik -C=C titreşimlerine,  $\nu = 900$  cm<sup>-1</sup> -  $1000$  cm<sup>-1</sup> P-O-C titreşimlerine ait olup yapıyı desteklemektedir.



Şekil 5.19: FTR Spektrumu: Poli [(4-hidroksifenil dietilfosfonat) (Metiltriglikoksi)] fosfazen.

Şekil 5.20 'de verilen bileşiğinin TGA grafiğinde ise polimerin 2 basamakta bozunduğu bozunma başlangıç sıcaklığının (Td) 272 °C olduğu ve 700 °C'de bozunmadan %20,9'inin kaldığı tespit edildi.

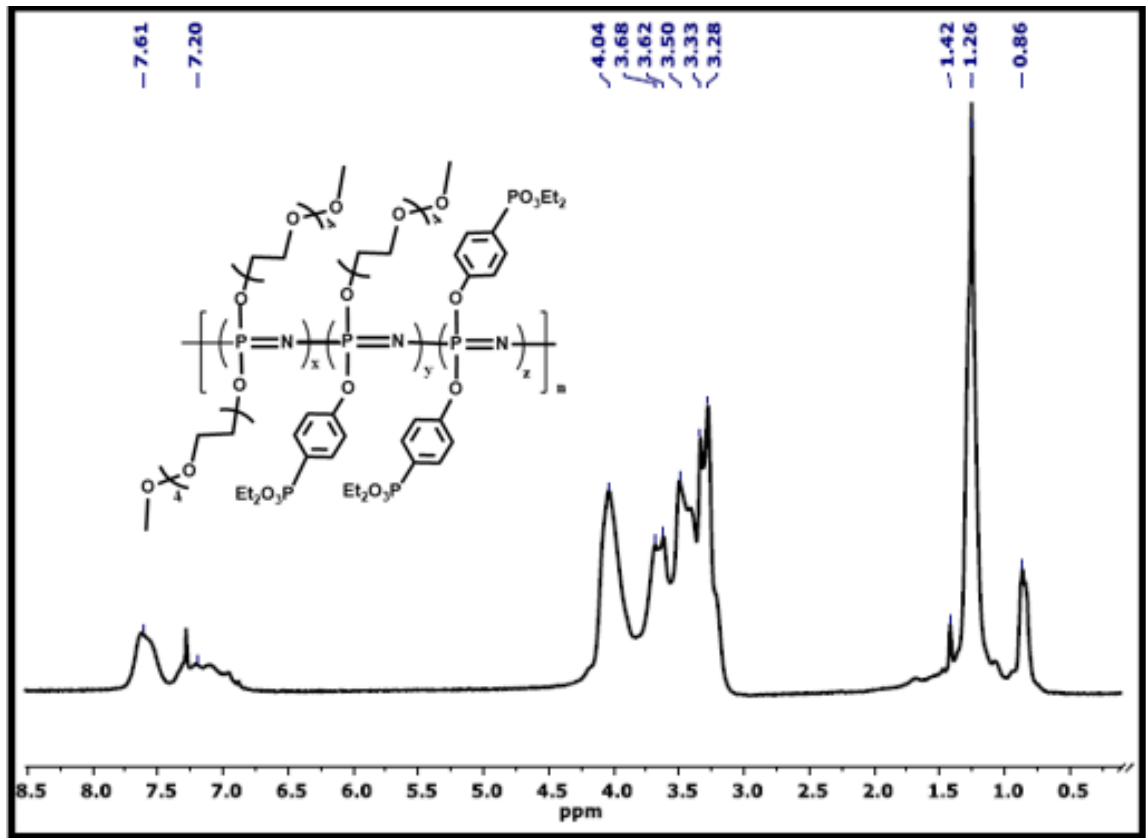


Şekil 5.20: TGA Grafiği: Poli [(4-hidroksifenil dietilfosfonat) (Metiltriglikoksi)] fosfazen.

## 5.6. Poli[(4-hidroksifenil dietilfosfonat) (Metiltetraglikoksi)] Fosfazen Yapı Tayini

Bileşik 6'nın yapısı  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR, FT-IR ve teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Bileşik 6'nın termal özellikleri TGA yöntemiyle, mekanik özellikleri ise mukavemet testi ile beton içerisindeki çimento ile birleşmesi sonucu oluşan beton yapısı yüzeyi karakteristik özellikleri SEM ile incelendi.

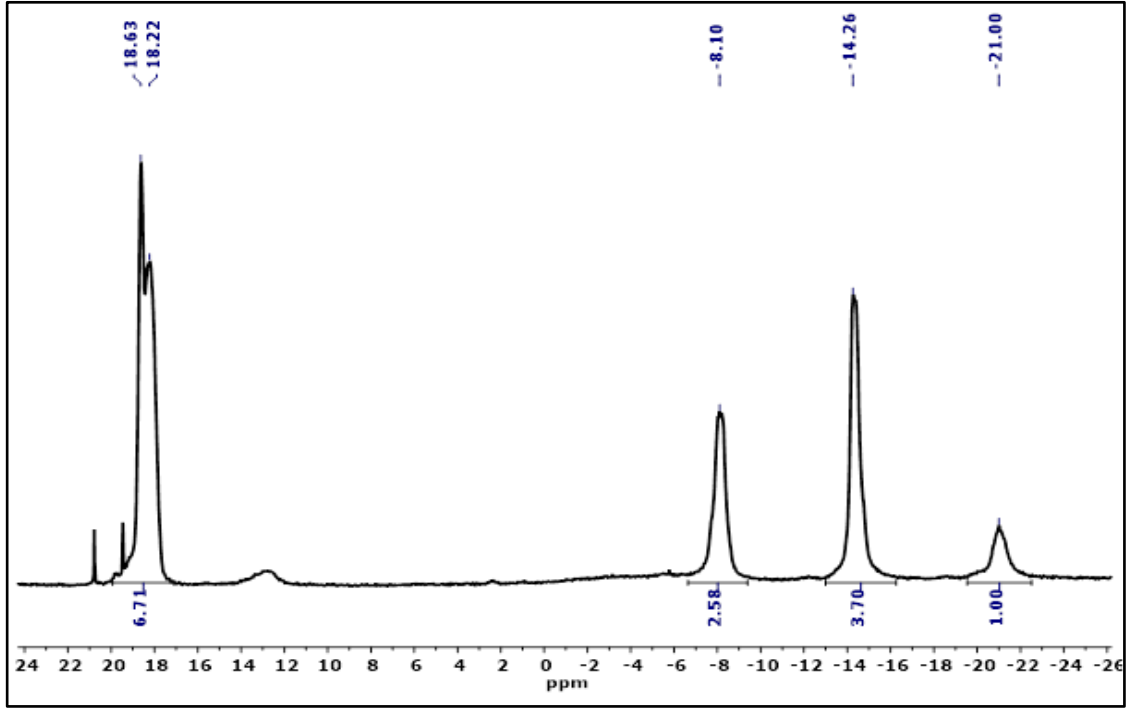
Şekil 5.21'de verilen bileşiğinin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $\delta = 6.7\text{-}7.8$  ppm'de aromatik protonlar,  $\delta = 3.1\text{-}4.5$  ppm'de etil grubu üzerindeki alifatik metilen protonları ve  $\delta = 0.8\text{-}1.5$  ppm'de ise metil protonlarına ait yayvan pikler gözlenmektedir (Şekil 5.21).



Şekil 5.21:  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu: Poli [(4-hidroksifenil dietilfosfonat) Metiltetraglikoksi)] fosfazen.

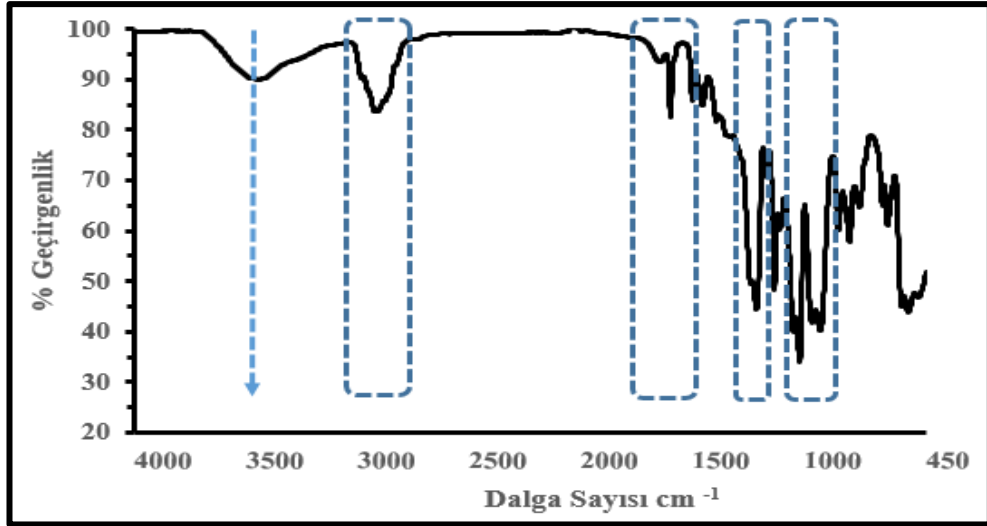
Şekil 5.22'de verilen 6 bileşiğinin  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınan protonlar ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $\delta = -21.00$  ppm'de gözlenen yayvan pik polimer ana zincirindeki P-O-Aromatik grubu taşıyan fosfor atomlarına aittir. Bu fosfor atomlarına temel olarak fenol grupları bağlı olduğundan benzer kimyasal çevreye

sahiptirler ve aynı frekansta rezonansa geldikleri görülmektedir.  $\delta = 8.1$  ppm'de gözlenen pik polimer zincirine sübtitüe olan P-O-Alifatik grubundaki fosfor atomlarına aittir.  $\delta = 14.26$  ppm'de gözlenen pik polimer zincirine sübtitüe olan P-O-Alifatik-Aromatik grubundaki fosfor atomlarına aittir.  $\delta = 18.63-18.22$  ppm'de gözlenen pik polimer zincirine sübtitüe olan - PO<sub>3</sub>Et grubundaki fosfor atomlarına aittir.



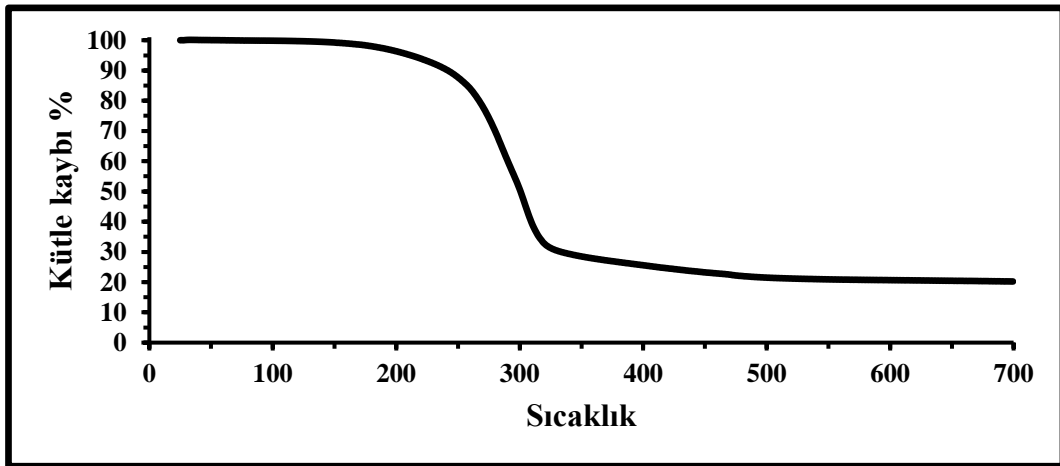
Şekil 5.22: <sup>31</sup>P NMR Spektrumu: Poli [(4-hidroksifenil dietilfosfonat) (Metiltetraglikoksi)] fosfazen.

Şekil 5.23 'te verilen bileşiğinin FT-IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) spektrumunda  $\nu = 2900$  cm<sup>-1</sup> aromatik  $\nu = 2920$  cm<sup>-1</sup> alifatik C-H titreşimlerine,  $\nu = 1700$  cm<sup>-1</sup> alifatik -C= O titreşimlerine,  $\nu = 1600, 1490, 1460$  cm<sup>-1</sup> aromatik -C=C titreşimlerine,  $\nu = 900$  cm<sup>-1</sup>- $1000$  cm<sup>-1</sup> P-O-C titreşimlerine ait olup yapıyı desteklemektedir.  $\nu = 3400$  cm<sup>-1</sup> - $3600$  cm<sup>-1</sup> de -OH pikine aittir.



Şekil 5.23: FTR Spektrumu: Poli[(4-hidroksifenil dietilfosfonat) (Metiltetraglikoksi)] fosfazen.

Şekil 5.24 'te verilen bileşiğinin TGA grafiğinde ise polimerin 1 basamakta bozunduğu bozunma başlangıç sıcaklığının (Td) 265 °C olduğu ve 700 °C'de bozunmadan %20,2'inin kaldığı tespit edildi.



Şekil 5.24: Bileşiğinin TGA Grafiği: Poli [(4-hidroksifenil dietilfosfonat) (Metiltetraglikoksi)] fosfazen.

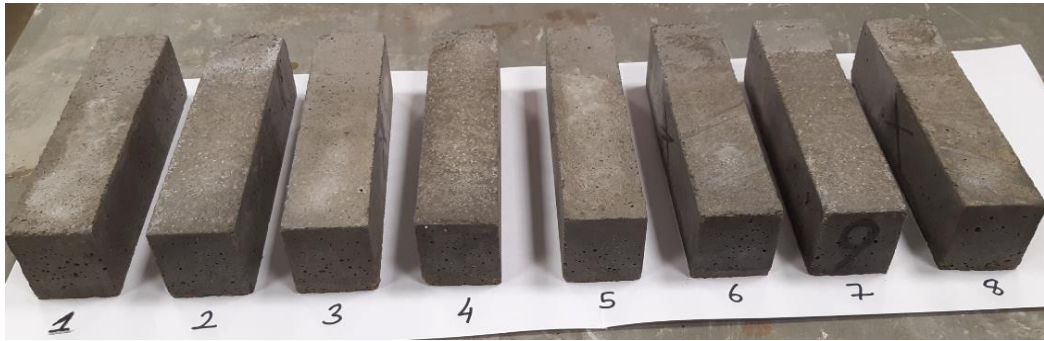
## 6. SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR

Bu tez çalışması sonucunda endüstride beton üretiminde süper plastikleştirici olarak kullanılan polikarboksilat eter polimerlerine alternatif olması amacıyla fosfazen bazlı 6 farklı madde sentezlendi ve standart harç içerisinde çimento ile uyumu incelendi. Standart harç numunelerinin elektron mikroskopunda görüntüleri, standart harç kıvam artış oranları ve mukavemet gelişimleri incelendi.

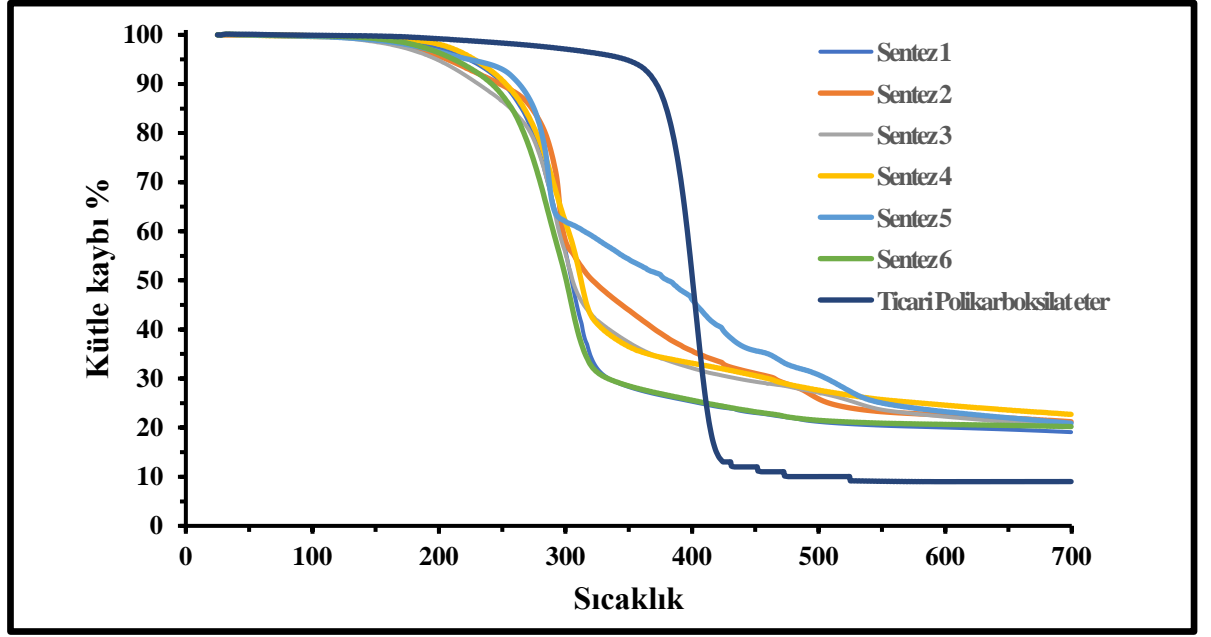
Sentezlenen 6 adet polimer hazır beton endüstrisinde kullanılan ticari polikarboksilat eter ve plastikleştirici kullanılmadan toplam 8 adet standart harç numunesi hazırlanmıştır. Performansın ölçüm deneyleri TS EN 196-1 ve TS EN 480-1 kapsamında yapıldı. Karışım oranları aşağıdaki tabloda verilmiştir. Cen Standart kumu özellikleri TS EN 196-1 standardında belirtilmiştir.

Tablo 6.1: Standart harç karışım oranları.

	Karışım
CEN Standard Kum	1350
Çimento	450
Su	225
Su/Çimento oranı	0,5
Plastikleştirici kullanım miktarı (gr)	0,5



Şekil 6.1: Kalıp görünümleri 1: Sentez 1 , 2: Sentez 2 , 3: Sentez 3 , 4: Sentez 4 , 5: Sentez 5 , 6 : Sentez 6 , 7: Ticari PCE , 8: Referans (Plastikleştirici kullanılmamış).



Şekil 6.1: Karşılaştırmalı TGA Grafiği.

Şekil 6.1’de sentezlenen polimerler ile endüstride kullanılan polikarboksilat malzemelerinin karşılaştırmalı grafiği verilmiştir.

Fosfazen esalı polimerlerlerin 212 °C ilk bozunmaya başladığı 700 °C ‘de ortalama %20-23 arasında bozunmadan madde kaldığı görülmektedir. Bu karşılık olarak ticari polikarboksilat eterin 372 °C’de bozunmaya başladığı 700 °C’de %9 unun bozunmadan kaldığı görülmektedir.

Sentezlenen 6 adet fosfazen esalı polimer TS EN 196-1 standardına göre harç karışımları hazırlanmıştır ve mukavemet ölçümü için 4x4x16 prizma kalıplara alınarak mukavemet ölçümleri ve electron mikroskopu altında 28 gün sonunda görüntüleri alınmıştır.

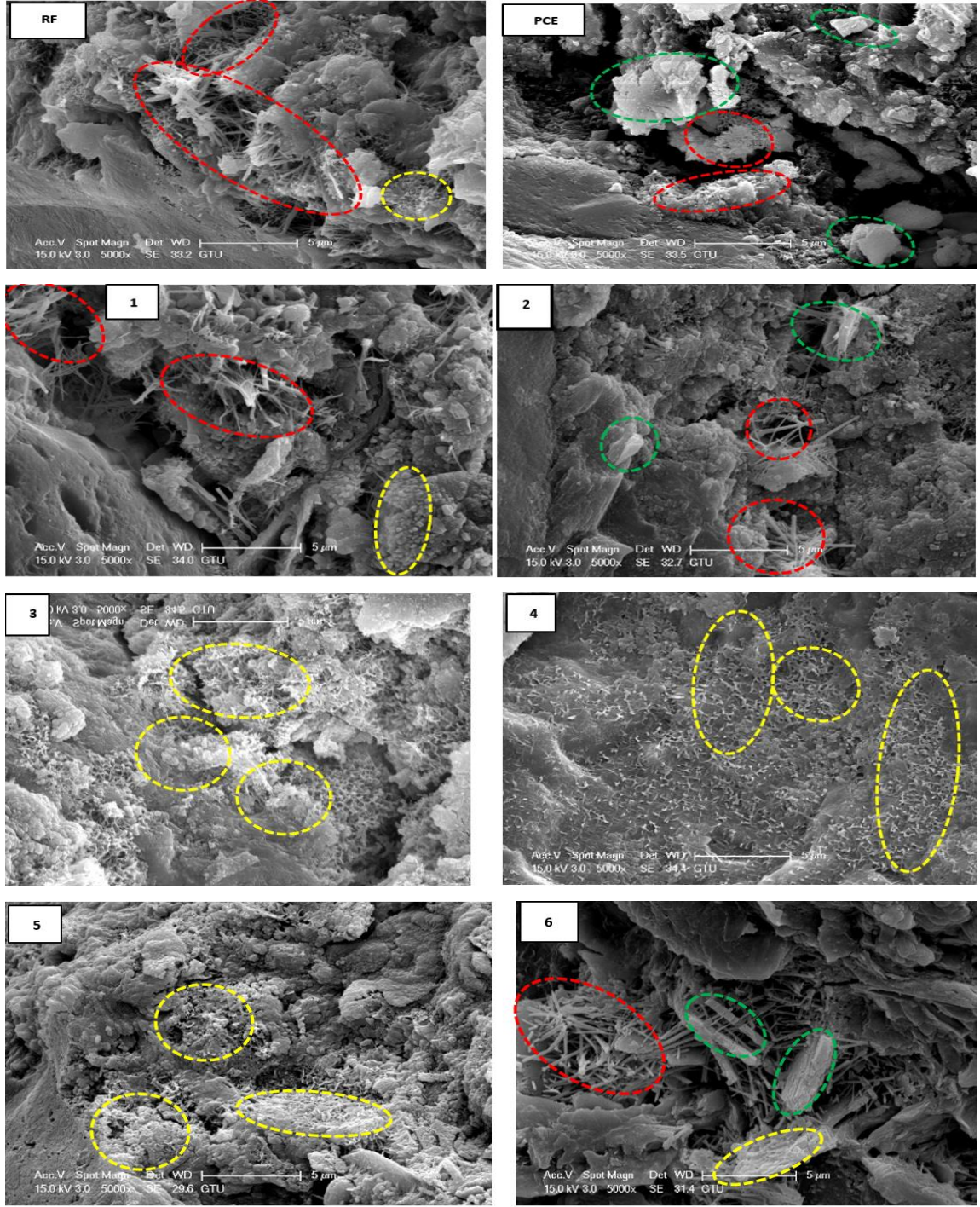
Tablo 6.2: Standart harç performast test sonuçları.

	Referans	Ticari PCE	Sentez 1	Sentez 2	Sentez 3	Sentez 4	Sentez 5	Sentez 6
CEN Standard Kum (gr)	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350
Çimento (gr)	450	450	450	450	450	450	450	450
Su (gr)	225	225	225	225	225	225	225	225
Su/Çimento oranı	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Kıvam artışı (%)	0	23,5	3,6	11,4	5,4	1,2	7,8	7,2
Plastikleştirici kullanımı (gr)	0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Kıvam (cm)	16,6	20,5	17,2	17,5	18,5	16,8	17,9	18,8
Kıvam artışı %		23,5	3,7	5,4	11,4	1,2	7,8	13,3
Mukavemet gelişim	Referans	PCE	1	2	3	4	5	6
48 saat (mpa)	23,5	25,6	18,9	20,4	22,1	15,5	16,8	19,5
7 gün (mpa)	35,8	38,9	36,2	37,5	38,2	33,5	37,1	34,2
28 gün (mpa)	47,6	56,8	46,8	47,8	54,5	47,2	48,8	55,4

-Referans: Plastikleştirici kullanılmamış harç

Tablo 6.2 de sonuçlar incelendiğinde sentezlenen polimerler referans standart harç sonuçlarına göre kıvam artışı göstermiştir. Referans numune başlangıç noktası 28 günlük mukavemet sonuçları referans numuneye göre mukavemet performansının artış gösterdiği ölçümlendirilmiştir.

Sentezlenen bileşikler endüstride kullanılan ticari polikarboksilat eter ile karşılaştırıldığında kıvam artış oranı ve mukavemet gelişimi düşük kalmıştır. Ticari polikarboksilat etere kıvam artışı ve mukavemet gelişimi olarak en yakın sonuç veren bileşikler Sentez 3 ve Sentez 6 bileşikleri olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 6.3 SEM görüntüleri ( Rf: referans , PCE : Polikarboksilat eter , 1 : Sentez 1 , 2 : Sentez 2 , 3 : Sentez 3 , 4 : Sentez 4 , 5 : Sentez 5 , 6 : Sentez 6).

----- Entrejit kristalleri      - - - - - C-S-H Kristalleri      - - - - - CH Kristalleri

Harç numunelerinin 28 günlük betonlardan elde edilen SEM görüntülerini değerlendirdiğimizde CH ve C-S-H kristallerinin bütün numunelerde oluştuğunu görüntülerde kristaller olarak görebiliriz. CH ve C-S-H kristalleri yanısıra iğne

şeklinde kristallerin görülmesi etrenjit oluşumunun olduğunu göstermektedir. Referans, PCE, 1, 2 , 6 numaralı fotoğraflarda etrenjit oluşumu mevcuttur. Entrenjit oluşumu ileri sürelerde betonda çatlamlar neden olarak betonun ömrünü ve durabilitesini olumsuz yönde etkilemektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] Okamura H., (1997), "Self Compacting High Performance" Concrete International, 19(7), 50-53.
- [2] Katkı Üreticileri Birliği El Kitabı, (2017) ,73.
- [3] Alkan G., (2004). "Polipropilen Lifli Betonun Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [4] Zongjin Li., (2011), "Advanced Concrete Technology"37, John Wiley & Sons.
- [5] Okamura H., (1997), Self Compacting High Performance Concrete International, 19(7), 54.
- [6] Pekmezci B.Y., Atahan H.N., (2013), "Kimyasal ve Nano Katkılar: Betonda Kullanımı ve Beton Performansına Etkileri", Hazır Beton Kongresi, İstanbul Türkiye, 21 Şubat.
- [7] ACI, (1996), "State of the Art Report on Fibre Reinforced Concrete" 544.1R-96, The American Concrete Institute.
- [8] Ramachandran V.S., (2000) "Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology" (2-3).
- [9] Gaimster R., Dixon N., (2003). "Self-Compacting Concrete, in Advanced Concrete Technology".
- [10] Tokyay M., (2016), "Cement and Concrete Mineral Admixtures", International Standard Book Number-13: 978-1-4987-1655-0 (eBook - PDF),CRC Press.
- [11] Jackson N., (1980) "Civil Engineering Material" 2th Edition, The Macmillan Press Ltd.
- [12] Abdel R.M., (2001.) "The Effect of Admixtures on Concrete Properties". Master Thesis, University of Khartoum.
- [13] Rahim A. B., (2001). "The Effect of Admixtures on Concrete Properties" Master Thesis, University of Khartoum.
- [14] Roger R., Noel. M., (1999) "Chemical Admixtures for Concrete". 5th Edition, E & FN Spon.
- [15] Fahim N., "CIV-E2020 Concrete technology (5 cr)" Alto University, Finland.

- [16] Nkinamubanzi P.C., Mantellato S., (2016). "Science and Technology of Concrete Admixtures" Institute for Building Materials, ETH Zurich, Zurich, Switzerland, Elsevier Ltd.
- [17] Lei A., (2010)., "Comprehensive Study of Interactions Occurring Between Superplasticizers and Clays, and Superplasticizers and Cement Doktors der Naturwissenschaften". Technische Universitat Munchen.
- [18] Grabiec A.M, Laurow R.K, (1997), "Influence of melamine superplasticizer on some characteristics of concrete" 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Goteborg, Sweden, (6–14).
- [19] Ozen S, Mardani A, Muhammaet G.A, Ünlü A., (2010) "Polikarboksilat Esasli Yuksek Oranda Su Azaltici Katki Ana Zincir Uzunlugunun Cimentolu Sistemlerin Taze Hal Ozelliklerine Etkisi" 10. Uluslararası Beton Kongresi, Bursa, Türkiye.
- [20] Bian R.B, Miao C.W, Shen J. (2006) "Review of Chemical Structures and Syntetic Methods for Polycarboxylate Superplasticizer". 8th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete China.
- [21] Allcock H.R., (2003) "Chemistry and Applications of Polyphosphazenes", Wiley-Interscience: Hoboken, Chapter 5 (145-149).
- [22] Allcock H.R., (2012) "Polyphosphazene elastomers, gels, and other soft materials. Soft Matter". 8 (7521–7532).
- [23] TSE, (2010), Admixtures for concrete, mortar and grout Part 2 Concrete admixtures Definitions, requirements, conformity, marking and labelling, EN 934-2+A1, Türk Standartları Enstitüsü.

## ÖZGEÇMİŞ

Hüseyin ZOĞLAR 01 KASIM 1979 tarihinde Gümüşhane’de doğdu. Lisans eğitimini 1998 yılında başladığı Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya bölümünde 2002 yılında başarıyla tamamlayıp, Tezsiz lisansüstü eğitimine 2003-2004 yılları arasında Atatürk Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü Matematik ve Fen Bilimleri eğitimi anabilim dalında tamamladı. 2015 yılında Gebze Teknik Üniversitesinde Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans’a başlamıştır.2005 yılında BASF TÜRK Kimya A.Ş şirketinde Yapı Kimyasalları Araştırma Geliştirme bölümünde başladığı göreve devam etmektedir.