T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİKARBOKSİLAT BAZLI SÜPERAKIŞKANLAŞTIRICILARIN SENTEZLENMESİ, KARAKTERİZASYONU VE BETONDAKİ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

NEŞE ALP DEMİRCAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİKARBOKSİLAT BAZLI SÜPERAKIŞKANLAŞTIRICILARIN SENTEZLENMESİ, KARAKTERİZASYONU VE BETONDAKİ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

NEŞE ALP DEMİRCAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. HAYAL BÜLBÜL SÖNMEZ

GEBZE
2019

T.C.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYCARBOXYLATE BASED SUPERPLASTICIZERS AND INVESTIGATION OF THEIR EFFECTS ON CONCRETE

NEŞE ALP DEMİRCAN

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. HAYAL BÜLBÜL SÖNMEZ

GEBZE

2019

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26/06/2019 tarih ve 2019/29 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 18/07/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Neşe ALP DEMİRCAN'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE (TEZ DANIŞMANI)	: Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ
ÜYE	: Doç. Dr. Bünyamin KARAGÖZ
ÜYE	: Doç. Dr. Ferda HACIVELİOĞLU

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

ÖZET

İşlenebilirliği yüksek, pompalanabilir, kendiliğinden yerleşen, yüksek mukavemetli beton ihtiyacının gün geçtikçe artması, bu amaçla beton karışımında kullanılan polimerler olan dispersantları betonun vazgeçilmez unsuru haline getirmiştir. Teknolojik gelişmeler, dünyanın önde gelen kimyasal katkı üreticilerini yeni ürünler geliştirmeye yöneltirken, yapılan çalışmalar, yeni nesil süperakışkanlaştırıcılar olarak adlandırılan polikarboksilat tipi dispersantların, istenilen betonu elde etmek için diğer geliştirilmiş olan kimyasal katkı tiplerine göre çok daha etkili olduklarını göstermiştir. Polikarboksilatlar, ana zincirde karboksilik gruplar ve yan zincirde polietilen glikoller içeren taraksı yapıdaki kopolimerlerdir. Çimento partikülleri karboksilat grupları tarafından adsorbe edilirken, polietilen oksit yan zincirler sterik etki oluşturmak ve çimento parçacıklarının kümeleşmesini önlemek için, çimento partiküllerinden sulu faza doğru uzayarak dispersiyon süresini arttırır.

Polikarboksilatların adsorpsiyon etkinlikleri; dolayısıyla, betonun işlenebilirliği, işlenebilirlik süresi ve mukavemetine olan etkileri; kimyasal tipine, kimyasal yapısına, ana zincir uzunluğuna, yan zincir yoğunluğuna, yan zincir uzunluğuna ve fonksiyonel grupların varlığı gibi etkenlere bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu esnek yapı, betonda istenilen özelliğin elde edilmesine yönelik olarak polikarboksilatların moleküler yapısının istenilen şekilde tasarlanabilir olmasını sağlamakta ve çimento parçacıkları üzerine adsorpsiyon davranışı ve hidratasyonu geciktirme etkilerinde farklılıklara yol açmaktadır. Polikarboksilatların çalışma mekanizmalarının çimento dolayısıyla beton üzerine olan etkilerinin anlaşılması için yapılan çalışmalar süregelmektedir.

Bu tez kapsamında, polimerizasyon koşullarının değiştirilmesi ile farklı moleküler yapıda polikarboksilatlar sentezlenerek, çimento harcının ve betonun işlenebilirliğine ve basınç dayanımına olan etkileri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Süperakışkanlaştırıcı, Polikarboksilat, Çimento-Süperakışkanlaştırıcı Uyumu, Adsorpsiyon, İşlenebilirlik

SUMMARY

Increase of the demand for high workability, pumpable, self-compacting, high strength concrete has brought dispersants to be indispensable components of concrete, that are used as polymers in concrete mixtures for this purpose.

While technological advances is driving the leading global producers of chemical admixtures to develop new products, studies have shown polycarboxylates that are called as new generation superplasticizers to be much more effective than other developed chemical admixture types to achieve the desired concrete.

Polycarboxylates are copolymers containing carboxylic function in the main chain and polyethylene glycols in the side chain. While cement particles are adsorbed by the carboxylate groups, polyethylene glycol side chains increases dispersion by stretching-out from the cement particle to create steric hindrance and to prevent agglomeration of cement particles.

The effectiveness of adsorption of polycarboxylates varies depending on the type, chemical structure, main chain length, number of side chains, side chain length and and the presence of functional groups of admixture.

The flexible structure enables the molecular structure of polycarboxylates to be designed in order to achieve the desired property in concrete and leads to differences in the adsorption behaviour and the hydration retarding effect on the cement particles. The studies underway to understand the effects of working mechanisms of polycarboxylates on cement and concrete.

In this thesis, by changing the polymerization conditions, different structures of polycarboxylates were synthesized and their effects on the workability and compressive strength of cement paste and concrete were investigated.

Keywords: Superplasticizers, Polycarboxylates, Cement- Superplasticizer Compatibility, Adsorption, Workability.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimde danışmanım olarak desteğini her zaman hissettiğim, bilgi, tecrübe ve sabrını esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ'e teşekkürlerimi bir borç bilirim. Test çalışmalarımdaki katkılarından dolayı İşyerim Chryso-Kat Katkı Kimyasalları San. Tic. A.Ş.'ye, Arge direktörüme ve manevi desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim. Ayrıca, her zaman yanımda olan arkadaşlarım Nurhak Aktaş, Emek Altun, Canan Erişmen ve Vildan Şanko'ya manevi destekleri için teşekkür ederim. Çalışmalarım süresince sevgi ve desteklerini her zaman hissettiğim annem Nimet ALP'e ve babam Nasri ALP'e, her zaman yanımda olarak bana güç veren sevgili eşim Başar DEMİRCAN'a, anlayış ve sevgisiyle ışığım olan canım kızım Bilge DEMİRCAN'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLOLAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. Aşı Kopolimerleri	5
2.1.1. Polielektrolit Olarak Poliakrilik Asit ve Polimetakrilik Asit	6
2.1.2. Polietilen oksit (PEO) / (Metoksi)polietilen glikol	8
2.1.3. Poli(akrilik asit)-aşı-poli(etilen glikol) metil eter ve poli(metakrilik asit)-aşı-poli(etilen glikol) metil eter kopolimerleri	9
2.2. Betonda Kullanılan Süperakışkanlaştırıcı Kimyasallar	11
2.2.1. Polikarboksilatların Kimyasal Yapısı ve Çalışma Mekanizması	12
2.2.2. Polikarboksilat Türleri	15
2.2.3. Polikarboksilatların Performansını Etkileyen Yapısal Faktörler	19
2.3. Betonda Performans	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM	27
3.1. Kullanılan Maddeler	27
3.2. Cihazlar	27
3.2.1. FTIR Spektrometresi	27
3.2.2. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	27

3.2.3. Katı Madde Ölçüm Cihazı 27
3.2.4. pH metre 27
3.2.5. Densitometre 28
3.2.6. Viskozimetre 28
3.2.7. Titratör 28
3.2.8. Alev Fotometresi 28
3.2.9. Harç Karıştırma Mikseri 28
3.2.10. Beton Mikseri 28
3.2.11. Beton Çökme (Slump) Seti 28
3.2.12. Beton Havametresi 29
3.2.13. Çimento Harcı Pres Makinesi 29
3.2.14. Beton Pres Makinesi 29
3.2.15. Beton Kür Havuzu 29
4. DENEYSEL BÖLÜM 30
4.1. Polikarboksilat Sentez Yönteminin Geliştirilmesi 30
4.1.1. Poli(akrilik asit)-aşı-poli(etilen glikol) metil eter (PAA-aşı-MPEG) reaksiyonu 30
4.1.2. Poli(akrilik asit)-aşı-poli(etilen glikol) metil eter (PAA-aşı-MPEG) reaksiyonu 31
4.1.3. Poli(metakrilik asit)-aşı-poli(etilen glikol) metil eter (PMA-aşı-MPEG) reaksiyonu 31
4.1.4. Poli(akrilik asit)-aşı-poli(etilen glikol) metil eter (PAA-aşı-MPEG) reaksiyonu 32
4.1.5. Poli(metakrilik asit)-aşı-poli(etilen glikol) metil eter (PMA-aşı-MPEG) reaksiyonu 32
4.1.6. Poli(akrilik asit)-aşı-poli(etilen glikol) metil eter (PAA-aşı-MPEG) reaksiyonu 33
4.1.7. Poli(akrilik asit)-aşı-poli(etilen glikol) metil eter (PAA-aşı-MPEG) reaksiyonu 33
4.2. Polikarboksilatların Harçtaki Performans İncelemeleri 33
4.2.1. Kıvam (Yayılma) Testi 34
4.2.2. Dayanım (Mukavemet) Testi 35
4.3. Polikarboksilatların Betondaki Performans İncelemeleri 36

4.3.1. Slump (Çökme) – Yayılma Testi 37
4.3.2. Dayanım (Mukavemet) Testi 38
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 40
5.1. Polikarboksilatların Fiziksel Analizleri 40
5.2. Polikarboksilatların FTIR Spektrumları 41
5.3. Polikarboksilatların GPC Diyagramları 43
5.4. Taze Beton ve Sertleşmiş Beton Test Sonuçları 44
5.4.1. Çimento Harcına Ait Test Sonuçları 44
5.4.2. Betona Ait Test Sonuçları 47
6. SONUÇ 51

KAYNAKLAR 52
ÖZGEÇMİŞ 59

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
APEG	:	Hidroksi Polietilen Glikol
C3A	:	Trikalsiyum alüminat
C/E	:	Karboksilat Eter Oranı
C_2S	:	Dikalsiyum silikat
C_3S	:	Trikalsiyum silikat
EO	:	Etilen Oksit
FTIR	:	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrofotometre
GPC	:	Jel Filtrasyon Kromatografisi
HPEG	:	Metalil Polietilen Glikol
MPEG	:	Metoksi Polietilen Glikol
MSF	:	Melamin Sülfonat Formaldehit Kondensatı
NSF	:	Naftalin Sülfonat Formaldehit Kondensatı
PAA	:	Poliakrilik Asit
PCE	:	Polikarboksilat
PEG	:	Polietilen Glikol
PMA	:	Polimetakrilik Asit
SAK	:	Süperakışkanlaştırıcı Katkı
SCC	:	Kendiliğinden Yerleşen Beton
S/Ç	:	Su/Çimento
VPEG	:	Vinil Polietilen Glikol

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	Fırça şeklinde polimer yapısının şematik gösterimi.	6
2.2:	Taraksı yapıdaki bir PCE' nin şematik gösterimi.	6
2.3:	Uygulama alanına göre 2016 yılı küresel poliakrilik asit pazarı hacmi (%) şematik gösterimi.	7
2.4:	Poliakrilik asit ve polimetakrilik asitin şematik gösterimi.	8
2.5:	Polietilen oksit tekrarlanan ünitesi.	9
2.6:	Akrilik veya metakrilik bazlı polikarboksilat sentezi için uygulanan iki sentez yolunun şematik gösterimi (R=H, CH_3).	10
2.7:	Polikarboksilatların elektrostatik ve sterik etkisi.	13
2.8:	PAA ana zinciri ve MPEG yan zinciri taşıyan bir polikarboksilat yapısının şematik gösterimi.	
2.9:	Taraksı yapıdaki polikarboksilat yapısının şematik gösterimi; n: tekrarlanan monomer ünitesi sayısı, P: yan zincir uzunluğu, C/E: karboksilat / eter oranı.	19
2.10:	Farklı polikarboksilatlara ait şematik gösterim (A ve B: yan zincirler arası mesafe, C ve D: farklı yan zincir uzunlukları, A, B, C, D ve E: ana zincir uzunlukları arasındaki farklılık).	20
2.11:	Taze betonun dökülmesi.	23
2.12:	Slump testi ekipmanları ve çökme testi görüntüsü.	23
2.13:	Beton teknolojisinde su azaltıcı-süperakışkanlaştırıcı katkıları (SAK) farklı şekillerde kullanımının şematik gösterimi	25
4.1:	PC 1' e ait polikarboksilat sentezi.	31
4.2:	PC 3' e ait polikarboksilat sentezi.	32
4.3:	Harç mikseri ve harç yayılma ölçümü görüntüleri.	35
4.4:	Harç pres makinesi ve deney esnasında numunenin görüntüsü.	36
4.5:	Yayılma testi esnasında numunenin görüntüsü.	38
4.6:	Basınç dayanımı ölçümü esnasında numunenin görüntüsü.	39
5.1:	Referanslar ve sentezlenen polikarboksilatların genel görüntüsü.	41
5.2:	Referans 1, referans 2 ve sentezlenen polikarboksilatlara ait FT-IR spektrumları.	42

5.3: Referans 1 ve PC 1 polikarboksilatlarına ait GPC diyagramı. 43
5.4: Çimento harcında yayılma değerleri gösterimi. 46
5.5: Çimento harcında mukavemet değerleri gösterimi. 46
5.6: Betonda çökme değerleri gösterimi. 48
5.7: Betonda yayılma değerleri gösterimi. 49
5.8: Betonda mukavemet değerleri gösterimi. 50

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
2.1:	Polikarboksilatların hedeflenen özelliklere bağlı göreceli yapısal özellikleri.	22
2.2:	Polikarboksilatlar için yapılacak testler ve gerekler (eşit su/çimento oranındaki çalışmalar için).	26
4.1:	Harç performans testi dizayn ve malzeme özellikleri.	34
4.2:	Beton performans testi dizayn ve malzeme özellikleri.	37
4.3:	Agrega fiziki deney sonuçları.	37
5.1:	Sentezlenen polimerlerin fiziksel analiz değerleri.	40
5.2:	Sentezlenen polimerlerin GPC analiz sonuçları.	44
5.3:	Polikarboksilatların çimento harcında performans test sonuçları.	45
5.4:	Polikarboksilatların beton çökme ve yayılma test sonuçları.	48
5.5:	Polikarboksilatların beton basınç dayanımı test sonuçları.	49

1. GİRİŞ

Dünyada en çok kullanılan ve kompozit bir malzeme olan betonun bileşimindeki ana malzemeler; çimento, agrega, su, mineral ve kimyasal katkılardır. Agregalar beton hacminin dörtte üçünü oluşturmasına rağmen, betonun aktif bileşeni çimento pastası olup, betonun özellikleri ve performansı büyük ölçüde çimento pastasının özellikleri ile belirlenir [Ramachandran, 1995]. Betonda kullanılan kimyasal katkılar, betonda su azaltma, plastikleştirme, betonun hidratasyon süresini hızlandırma veya geciktirme, betonda hava sürüklemeyi sağlama gibi birçok yararlı etki sağlar ve bu etkileri çimento ile etkileşimlerinden kaynaklanır.

Kimyasal beton katkıları içinde en geniş kullanıma sahip olan süperakışkanlaştırıcılar, betona kazandırdığı işlenebilme ömrü ve dayanım özellikleri temel alındığında, dayanıklı beton üretimine ve beton kalitesine olan doğrudan etkisinden dolayı büyük öneme sahiptir. Yüksek oranda su azaltıcı kimyasal katkılar olarak da bilinen süperakışkanlaştırıcılar, taze betonda istenen özelliklere ulaşmak için gereken su miktarını önemli ölçüde azaltan, sentetik, suda çözünür organik kimyasallardır. Süperakışkanlaştırıcıların sağladığı bu etki iki şekilde kullanılabilir; birinci durumda, taze beton karışımdaki su içeriği azaltılarak, daha fazla dayanıklılık, daha yüksek mukavemet ve daha az geçirgenlik sağlanır veya ikinci durumda, bir çimento dispersanı olarak, aynı su oranında, daha yüksek beton kıvamı ve daha yüksek işlenebilirlik sağlanır. Eğer süperakışkanlaştırıcı biraz daha fazla kullanılırsa, bu iki etki aynı beton karışımında birlikte elde edilebilir [Efca, 2002].

Yaygın olarak kullanılan süperakışkanlaştırıcılar olan polikondensatlar ve polikarboksilatlar, adsorpsiyon mekanizması yoluyla çimento ile etkileşime girer ve beton içindeki çimento partiküllerinin elektrostatik itme veya sterik etki ile dispersiyonunu arttırır. Daha üstün özelliklere sahip yeni jenerasyon katkılar olarak adlandırılan polikarboksilatlar, taraksı yapıdaki polimerlerdir ve çimento parçacıkları üstünde adsorbe edilir ve elektrostatik itmenin yanı sıra sterik etki ile de dispersant davranışı gösterir [Uchikawa et al., 1996]. Polikarboksilatlar, hazır beton ve prefabrik sektöründe yüksek performanslı beton üretimini sağlamak için kullanılırlar [Jansen et al., 2012].

Poli(met)akrilik asit-metoksipolietilen glikol sentezi olan polikarboksilatlar, diğer metotlar ve kimyasallar ile yapılan polikarboksilatlar ile karşılaştırıldığında,

betona kazandırdığı üstün özellikler ve hammaddelerinin kolay erişilebilir olması gibi nedenler sayesinde son yıllarda çalışmaların yoğun olarak yapıldığı polikarboksilat çeşididir. Poli(met)akrilik asitler, suda çözündüğünde ana yapıya negatif yük kazandırır ve pozitif yükleri olan çimento yüzeyine adsorpsiyonu sağlar. Adsorbe olmayan, hidrofilik yapıdaki polietilen oksitler, uzun yan zincirli yapısıyla dispersiyonu önemli ölçüde arttıran sterik etkiyi sağlar ve çimento taneciklerinin birbirine yapışmasını önler [Gelardi et al., 2016].

Diğer süperakışkanlaştırıcıların aksine, polikarboksilatların kimyasal gruplarının ve moleküler yapısının istenilen şekilde tasarlanabilir olması nedeni ile farklı performansta ve farklı uygulamalara yönelik polikarboksilatların geliştirilmesi, çalışma mekanizmalarının anlaşılması ve polikarboksilatların yapısı üzerinde yapılan modifikasyonların çimento, agrega ve nihai olarak beton ile olan etkileşimlerinde yarattığı etkiler üzerindeki çalışmalar devam etmektedir.

Bu çalışmada, poliakrilik asit veya polimetakrilik asit ile metoksipolietilen glikolün esterifikasyon reaksiyonu sonucu polimetakrilik asit ana yapı ve metoksipolietilen glikol yan zincirlerinden oluşan taraksı yapıda poli(akrilik asit)-aşı-poli(etilen glikol) metil eter (PAA-aşı-MPEG) ve poli(metakrilik asit)-aşı-poli(etilen glikol) metil eter (PMA-g-MPEG) kopolimerleri sentezlendi. Polimerlerin karakterizasyonu yapıldı ve harç ve beton üzerindeki performansları ölçüldü.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Beton, kendine özgü avantajları nedeniyle yeni yüzyılda en popüler ve en çok kullanılan malzeme olmaya devam etmektedir. Bu nedenle, betonun araştırılması ve geliştirilmesi, son kullanıcılardan gelecek olan ve gelişen teknoloji doğrultusunda oluşacak ihtiyaç ve talepleri karşılamak için gereklidir. Modern beton, genel olarak, kütlece yaklaşık %16 ile %20 arası çimento esaslı malzeme, %6 ile %8 arası karışım suyu, %60 ile %70 arası agrega ve %2 ile %3 arası katkı içerir [Li, 2011]. Betonun en önemli girdisi olan çimento ile uyumlu olacak ve betonda istenilen özelliklere ulaşılmasını sağlayacak olan su azaltıcı/süperakışkanlaştırıcı olarak tanımlanan polikarboksilatlar, gelişen inşaat teknolojisi içerisinde önemli bir yere sahip polimerlerdir. Polikarboksilatların inşaat sektöründe yaygın kullanım alanları; hazır beton, yüksek performanslı beton, prekast uygulamaları, geçirimsiz-yoğun ve düzgün

yüzeyli beton üretimi ile sıcak ve rüzgârlı ortamlarda bile plastik, akıcı, uzun süre kıvam koruması olan beton dökümünü olanaklı kılan uygulamalardır.

Günümüzde polikarboksilatların kullanımı diğer kimyasal katkılara göre daha az olmasına rağmen, gelişen teknolojiye paralel olarak getirdiği avantajları ile kullanımının gün geçtikçe artması ve zaman içerisinde lignin sülfonat, melamin sülfonat ve naftalin sülfonat esaslı katkıların yerini alması öngörülmektedir. Türkiye'de tüm dünyada olduğu gibi yeni yapıların inşasında polikarboksilatların kullanımı hızla artmaktadır. Polikarboksilatlar farklı çimento tipleri ile uyumluluk göstermekte, düşük su/çimento oranında yüksek akışkanlık ve işlenebilirlikte beton elde edilmesini olanaklı kılmaktadır. Bununla birlikte; kıvam koruma süresi uzun, yüksek dayanım ve durabiliteye sahip beton üretilmesini sağlamaktadır. Bu nedenle, geleceğin katkısı olan polikarboksilatlar ve farklı performans özelliklerine sahip yeni polikarboksilatların geliştirilmesi oldukça önemli hale gelmiştir. Bu alanda farklı yapı ve özelliklere sahip olan polikarboksilatlar kullanılmakla beraber, gelişen beton teknolojisine paralel olarak betonda daha düşük su/çimento oranlarını ve yüksek akıcı kıvamları mümkün kılacak ve betonun bu kıvamını uzun süre korumasını sağlayacak polikarboksilatlara ihtiyaç vardır. Polikondensatların yüksek oranda kullanılması ile istenilen her özellik sağlanamadığından, polikarboksilatlar özel uygulamalar ve projeler için özellikle son yıllarda popüler hale gelmiştir. Polikarboksilat bazlı süperakışkanlaştırıcıların, diğer süperakışkanlaştırıcılara oranla daha az kullanılarak daha yüksek performanslı beton elde edilmesini sağlaması kullanıcı açısından oldukça önemlidir. Ayrıca, günümüzde hazır beton üretici firmaların, polikarboksilatları diğer sülfonat bazlı akışkanlaştırıcıların ikamesi olarak C25-C30 gibi daha düşük beton sınıflarında da kullanmaya başlamaları, bu polimerlerin kullanımının gelecekte de artacağına işaret etmektedir.

Polikarboksilatların yapısında diğer süperakışkanlaştırıcılarda bulunan formaldehit gibi tehlikeli kimyasallar bulunmamaktadır. Biyobozunur yani doğada parçalanabilir ürünler olduğu için çevreye etkisi minimum düzeydedir. Özellikle mineral katkı kullanımını olumlu yönde etkilemesi sayesinde, geleneksel kimyasal katkılar ile beton içindeki çimentonun %10- 20'si mineral katkılar ile ikame edilebilirken, son teknoloji ürünü "çevreci katkılar" ile betonda priz süresi değişmeden bu oranı %40 seviyelerine çıkarmak mümkün olmaktadır. Bu şekilde betona sağlanan katma değer, betonun daha uzun ömürlü ve ekonomik olmasını sağlamakta, enerji

tüketimini azaltmakta ve çimento üretilirken neden olunan karbondioksit emisyonunu azaltmaktadır. Bütün bunların yanında polikarboksilatlar, kendi sektörlerinde birer atık malzemesi olarak karşımıza çıkan kül ve cüruf gibi mineral katkıların yeniden kullanımına olanak sağlar. Bu nedenlerle, çevre ve insan dostu ürünler olarak geleceğin kimyasalları olarak nitelendirilmektedirler.

Bu çalışmada, poliakrilik asit veya polimetakrilik asit ana grubuna, metoksi polietilen glikol zincirleri aşılanarak, poli(akrilik asit)-aşı-poli(etilen glikol) metil eter ve poli(metakrilik asit)-aşı-poli(etilen glikol) metil eter taraksı kopolimerlerinin sentezleri gerçekleştirilip, farklı çimento tipleriyle katkı uyumluluğunu sağlayacak, uzun süreli kıvam koruma ve işlenebilirlik özelliklerine sahip, daha yüksek basınç dayanımlarına ulaşılabilen, düşük su/çimento oranlarında çalışan ve istenildiği durumlarda çimento kullanımını da azaltacak çok fonksiyonlu polikarboksilatlar geliştirilmiştir. Molekülün yapısal değişikliklere açık olması nedeniyle, şimdiye kadar yapılmış olan çalışmalardakilerden farklı, yeni ve özgün niteliklere sahip ürün elde ederek, nihai tüketici olan hazır beton üreticilerine yönelik beton katkısı ürünlerini çeşitlendirmek ve performanslarını arttırmak hedeflenmiştir. Deprem kuşağında yer alan ülkemizde, olası afetlerde can ve mal kaybını mümkün olduğunca önlemek için durabilitesi (zamana karşı dayanımı) ve mukavemeti yüksek yapıların inşası oldukça önemlidir. Sonuç olarak, tezde geliştirilen polikarboksilatlar; inşaat sektöründe, daha yüksek durabilitede ve mukavemette, işlenebilirliği ve yerleştirilmesi kolay beton üretimlerini mümkün kılacak ve ülkemizde polikarboksilatların kullanımının yaygınlaşmasını sağlayacaktır. Büyük oranda yurt dışı kaynaklara bağlı olan yapı kimyasalları sektörünün dışa bağımlılığını azaltmaya katkıda bulunacaktır. Hem yapılan ithalatın azaltılması hem de ilgili alanda ihracatın yapılacak duruma gelinmesi ile ülkemize kazandıracağı milli gelir açısından önem arz etmektedir.

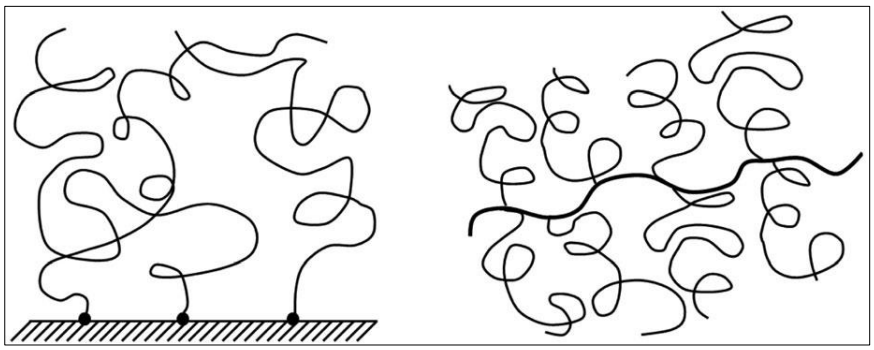
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Aşı Kopolimerleri

Polimerler en çok elastomer, plastik, elyaf gibi malzemeler olarak kullanımları ile bilinirler. Bununla birlikte, polimerlerin çözelti ve dispersiyon reolojisini kontrol etmek için kullanıldığı başka bir alan vardır. Dispersant olarak da tanımlanan bu polimerler, sıvı bir ortamda asılı partikülleri tutmak için kullanılmakta veya bunların dağıtılmasına yardımcı olmaktadır. Yağlayıcılar, yakıtlar, su arıtma kimyasalları, kaplamalar, gıda uygulamaları, çimento parçacıklarının dispersiyonunu sağlamak için kullanılan polikarboksilat esaslı kimyasal katkılar gibi birçok farklı endüstride bu amaçla kullanılırlar [Glass et al., 1991], [Hann, 2000]. Bazı uygulamalarda lineer polimerler yeterli olurken, birçok uygulamada (boya, mürekkep, çimento gibi) yeterli stabiliteyi sağlayamadıkları için dallanmış polimerler kullanılmaktadır. Dallanmış polimerlerden biri olan taraksı (*comb like*) yapıdaki kopolimerlerin oluşumu şu metotlar ile gerçekleştirilebilir: İlk yöntem; bir makromonomerin diğer monomerlerle kopolimerizasyonu, ikinci yöntem; önceden hazırlanmış bir polimerde bazı bölgelerden yan zincirler büyütmek, üçüncü yöntem ise; önceden hazırlanmış aktif uç grup polimer zincirlerinin veya makromonomerlerinin (yan zincir haline gelen), önceden hazırlanmış polimer (nihai polimerde omurga haline gelen) üzerine aşılanması şeklindedir [Wilks, 1997]. Taraksı yapıdaki birçok polimer, aşı polimeri olarak sınıflandırılır [Wilks, 2000]. Suda çözünebilir aşı kopolimerleri, bir ana zincir ve bir veya daha fazla kimyasal olarak bağlı yan zincirlerden oluşan yapıları ile büyük bir polimerik sistem oluşturur. Ana zincirler ve yan zincirler yüklendiğinde, bir aşı polimeri polielektrolitlerin viskoelastisite ve iletkenlik gibi bazı özelliklerini taşır [Zhou and Zhao, 2017].

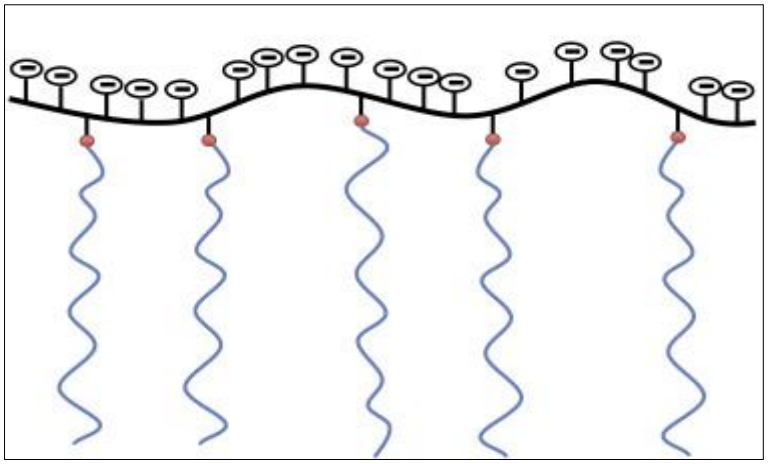
Polimer zincirleri aşılandıkları zaman veya iki bitişik aşılanmış polimer zinciri arasında yeterince yakın bir ara yüzde (katı-sıvı veya sıvı-sıvı) yerleşik oldukları zaman, tarak benzeri bir konfigürasyon oluştururlar. Bu aşılama yoğun olduğu zaman, polimer zincirleri düzensiz-sarmal yapı yerine, bağlanma yüzeyinden uzağa doğru uzayarak tarak şeklini aldığından aşılama yoğunluğu polimer yapısının önemli bir

parametresidir [Das et al., 2015]. Fırça şeklindeki polimer yapısı Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Fırça şeklinde polimer yapısının şematik gösterimi.

Son jenerasyon süperakışkanlaştırıcılar olarak tanımlanan polikarboksilatlar, taraksı yapıdaki kopolimerlerdir ve 1980'lerin ortasında geliştirilmişlerdir [Sakai et al., 2006], [Gelardi et al., 2016]. Tarak şeklindeki polikarboksilatların yapısı genellikle, Şekil 2.2'de görüldüğü üzere omurga denilen karboksilik gruplar içeren ana zincir ve bu ana zincire bağlı olan noniyonik polieter yan zincirlerinden oluşur.



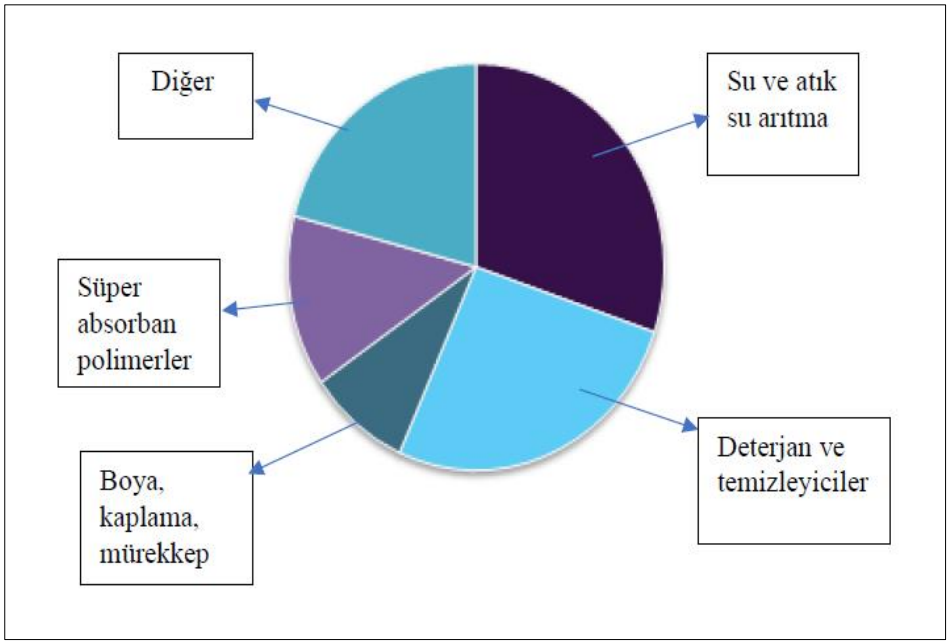
Şekil 2.2: Taraksı yapıdaki bir PCE' nin şematik gösterimi.

2.1.1. Polielektrolit Olarak Poliakrilik Asit ve Polimetakrilik Asit

Poliakrilik asitler, poliakrilik asitlerin sodyum tuzları (poliakrilatlar) ve polimetakrilik asitler, su bazlı boyalar, mürekkep formülasyonları, tekstil, su arıtma

gibi birçok farklı endüstriyel alanda polielektrolit olarak kullanılan düşük moleküler ağırlıklı polimerlerdir.

Pigment taneciklerine elektrostatik stabilizasyonu sağlamak üzere negatif yük vererek, pigmentlerin içinde bulundukları çözeltide asılı kalmasını sağlarlar. Polielektrolitlerin, akışı modifiye etmek ve topaklaşmayı başlatarak, kolloidal çözeltinin stabilitesinin arttırılmasını sağlamak için kullanıldıkları birçok uygulama vardır. Örneğin, bir kolloidal süspansiyonu dengesizleştirerek topaklaşma ve çökelmeyi başlatmak için kullanılabilirler. Ayrıca, nötr parçacıklara bir yüzey yükü vermek ve bunların sulu bir çözelti içinde dağılmalarını sağlamak için kullanılırlar. Bu amaçla, sık sık kalınlaştırıcılar, dispersiyon maddeleri, yumuşatıcılar, emülgatörler, iyon değiştirici ve arıtıcı maddeler olarak görev yaparlar. Örneğin, su arıtımında flokülasyon ajanı olarak, seramik çamurunda stabilize edici ajanlar olarak veya beton karışımlarında süperakışkanlaştırıcı olarak kullanılırlar [Zahran et al., 2016. Birçok şampuan, sabun, kozmetik ürünü ve hatta gıda maddesi de polielektrolitler içerir. Şekil 2.3'de polikakrilik asitin kullanım alanlarını gösteren 2016 yılı pazar hacmi yüzdesel olarak ifade edilmiştir.

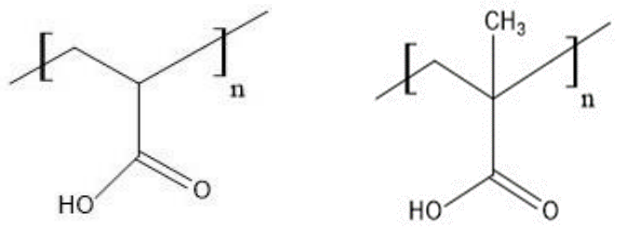


Şekil 2.3: Uygulama alanına göre 2016 yılı küresel poliakrilik asit pazarı hacmi (%) şematik gösterimi.

Polielektrolitlerin çözeltideki özellikleri, zincirdeki yüklü gruplar ile çözeltideki düşük molekül ağırlıklı iyonlar arasındaki elektrostatik etkileşim ile belirlenir.

Polielektrolitte yüklerin oluşturduğu kuvvetli elektrostatik alan, molekül yapısı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

1980'lerde polikarboksilat dispersantlarının bulunmasından günümüze dek, polikarboksilatların yaklaşık %98'i, ana yapılarında anyonik karboksilik asitler olan akrilik asit, metakrilik asit, itakonik ve maleik asitler kullanılarak sentezlenmektedir. Bunun sebebi, kolay erişilebilir, uygun fiyatlı, çoğunluğu toksik olmayan yapıda ve etkili adsorpsiyon sağlayabilme özellikleri sayesindedir [Stecher and Plank, 2019].



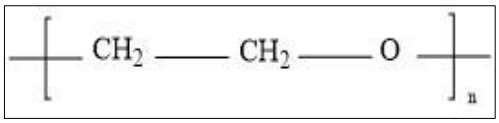
a) b)

Şekil 2.4: a) Poliakrilik asit ve b) polimetakrilik asitin şematik gösterimi

2.1.2. Polietilen oksit (PEO) / (Metoksi)polietilen glikol

Polietilen oksitler, etilen oksitin heterojen polimerizasyonu ile elde edilen yüksek moleküler ağırlıklı, suda çözünür ve nonyonik polimerlerdir [Back et al., 2000]. Tekrarlanan bir etilen oksit (EO) ünitesi, hidrofobik etilen grubu ve hidrofilik oksijen içerir [Gelardi et al., 2016]. Polietilen glikol (PEG), her iki zincir ucunda hidroksil grupları olan düşük moleküler ağırlıklı bir poli(etilen oksit)'dir. Hidroksil grupları, çok geniş bir yelpazedeki diğer fonksiyonel grupların bağlanmasına olanak sağlar [Odian, 2004]. Polikarboksilatların sentezinde kullanılan yan zincirler genellikle mol kütleleri 750 ile 5000 g/mol arasında olan polietilen glikollerdir. Polimere güçlü bağlanma eğilimi veren eter oksijenlerinin paylaşılmamış elektron çiftleri, çeşitli monomerik ve polimerik elektron alıcıları ile birleşme reaksiyonlarında yer alır. Bunlar arasında poliakrilik asit, polimetakrilik asit, maleik ve akrilik asit kopolimerleri, tannik asit, naftalik ve fenolik bileşiklerin yanı sıra üre ve tiyoüre bulunur [Back et al., 2000]. Polietilen glikol yan zincirlerinin olması, polikarboksilat

yapısına yüksek hidrofiliklik kazandırır. Polietilen glikol, özellikle metoksipolietilen glikol, polimerin esterleşmesinde ve radikal kopolimerizasyon için makromonomer sentezinde yaygın şekilde kullanılır. Esterifikasyon sırasında iki fonksiyonlu bir molekül olan polietilen glikollerin varlığı, polimer zincirlerinin çapraz bağlanmasına ve suda çözünmeyen bir jel oluşumuna yol açar. Öte yandan, hidroksil uçlu polietilen glikol yan zincirlerine sahip polikarboksilatlar, metakrilik asit ve hidroksi-polietilen glikol metakrilat makromonomerinin radikal kopolimerizayonu ile hazırlanabilirler [Plank et al., 2008]. Polietilen oksit tekrarlanan ünitesi Şekil 2.5'de gösterilmiştir.



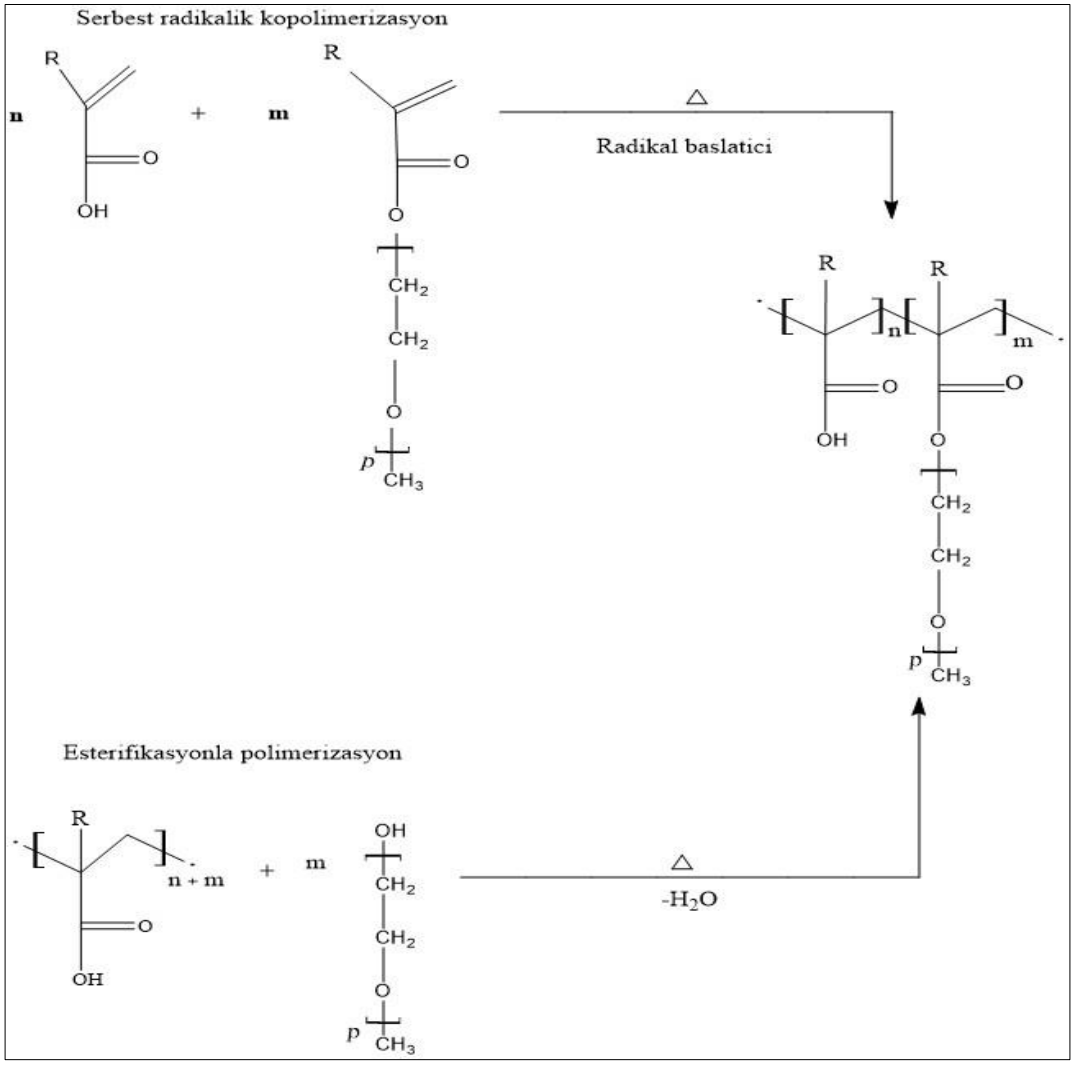
Şekil 2.5: Polietilen oksit tekrarlanan ünitesi.

2.1.3. Poli(akrilik asit)-aşı-poli(etilen glikol) metil eter ve poli(metakrilik asit)-aşı-poli(etilen glikol) metil eter kopolimerleri

Uzun bir ana zincir ve bir ucundan ana zincire bağlanan çok sayıdaki yan zincirden oluşan aşılanmış taraksı kopolimerler, her iki yapının kimyasal ve topolojik karmaşıklıkların birleştirildiği basit sistemlerden birini oluşturur. Yan zincirlerin ana zincire aşılanması, ana zincir yapısında ciddi bir değişikliğe yol açar. Ana zincirin birim uzunluğu başına karşılık gelen yan zincirlerin uzunluğunun ve sayısının, çözeltinin denge yapısı ve reolojik özellikleri üzerine güçlü bir etkisi olduğu söylenebilir [Rouault and Borisov, 1996].

Akrilik veya metakrilik bazlı, PAA-aşı-MPEG veya PMA-aşı-MPEG tipi kopolimerlerin sentezinde takip edilen iki yöntemden birisi, karboksilik grupları taşıyan bir monomer ve yan zinciri oluşturacak bir monomerin serbest radikal kopolimerizasyonu ile elde etmektir. Bu sentez yolu, deneysel prosedürünün kolay olması, uygun maliyetli olması ve farklı monomer tiplerinin ana zincire dahil edilebilmesi için idealdir ve endüstride genellikle tercih edilmektedir. Radikalik kopolimerizasyonda, iki monomerin reaktivitesi farklı olabileceğinden, omurga boyunca yan zincirlerin gradyan dağılımı gözlemlenebilir. Bu yöntem, polidispersitesi yüksek olan kopolimerlerin oluşumuna olanak sağlar.

Diğer sentez yolu, monofonksiyonel polietilen glikol ile karboksilik gruplar taşıyan polimerik omurganın esterleşme veya amidasyona benzer polimerleştirilmesidir. Akrilik esaslı kopolimerlerde omurganın monomer birimi akrilik asittir ve bu birimler ile yan zincirler arasındaki bağ ester bağıdır. Akrilik asit yerine metakrilik asit kullanılırsa, yan zincirlerin hidrolizine karşı daha dayanıklı polikarboksilat kopolimeri elde edilmiş olur [Gelardi et al., 2016]. Metakrilik asit bazlı polikarboksilatların üretilmesinde RAFT polimerizasyon tekniği de kullanılmaktadır [Rinaldi et al., 2009]. Akrilik veya metakrilik bazlı polikarboksilat sentezi için uygulanan iki sentez yolu Şekil 2.6'da şematik gösterilmiştir (R=H, CH_3).



Şekil 2.6: Akrilik veya metakrilik bazlı polikarboksilat sentezi için uygulanan iki sentez yolunun şematik gösterimi (R=H, CH_3).

2.2. Betonda Kullanılan Süperakışkanlaştırıcı Kimyasallar

Beton, katı parçacıkların (kaba agregalar) bir harç matrisinde süspanse edildiği çok fazlı bir materyal olarak kabul edilebilir. Harç matrisi, çimento macunu içindeki kum parçacıklarının süspansiyonu olarak daha ince bir matris şeklinde nitelendirilebilir ve çimento pastası olarak isimlendirilir. Beton, ayrıca, sert kum ve agrega parçacıklarının, bir çimento macunu matrisinde süspanse edildiği iki fazlı bir malzeme olarak da görülebilir [Yahia et al., 2016]. Günümüze dek beton kalitesinde sağlanan artışın önemli sebeplerinden biri kimyasal katkıların beton özellikleri üstüne yaptıkları iyileştirmelerden kaynaklanmaktadır. Kimyasal katkı maddesinin tanımı; betonun üretim aşamasında veya öncesinde betonun ana bileşenlerini oluşturan su, agrega, çimentonun yanı sıra betona katılan malzemeler olarak yapılmaktadır [ASTM C125-12, 2012].

Günümüzde en yaygın olarak kullanılan kimyasal beton katkıları ‘‘normal su azaltıcı-akışkanlaştırıcı’’ veya ‘‘yüksek oranda su azaltıcı-süperakışkanlaştırıcı’’ olarak sınıflandırılan organik dispersantların oluşturduğu gruptur.

Uzun bir süre, betonun daha kolay veya daha zor yerleştirilebilmesini ifade etmek üzere ‘işlenebilirlik’ terimi kullanılmıştır. Bununla birlikte, daha ayrıntılı bir şekilde incelendiğinde üç farklı işlenebilirlik değerlendirmesi önerilmiştir. Betonda elde edilmesi beklenen işlenebilirlik değeri, betonun kullanıldığı uygulamaya bağlıdır. Süperakışkanlaştırıcılar, betonun işlenebilirliğini geliştirmek için yaygın olarak kullanılır ve taze betonun su ihtiyacını azaltmak ve işlenebilirlik özelliklerinin geliştirmek için betonun vazgeçilmez unsuru haline gelmiştir [Zhang et al., 2014]. İşlenebilirlik süresi; betonun transmikserle taşınması, pompalanması, yerleştirilmesi ve dökümü gibi birçok proses aşamasında oldukça önemlidir.

Süperakışkanlaştırıcı kimyasal katkılar genel olarak 3 sınıfa ayrılır; 1. nesil olarak değerlendirilen lignosülfonatlar (yüksek oranda kullanım), 2. nesil olarak değerlendirilen melamin sülfonat formaldehit (MSF) ve naftalin sülfonat formaldehit (NSF) kondensatları ve 3. nesil olarak değerlendirilen polikarboksilatlar (PCE).

Lignosülfonatlar doğal polimerlerdir ve 1990’larda kullanılmaya başlanmıştır. Betonda su azaltma yetenekleri yaklaşık %10 civarıdır ve özellikle hazır beton uygulamalarında işlenebilirlik süresini arttırmak için kullanılır [Nkinamubanzi and Flatt, 2016]. Performansları sentetik polimerlere göre daha limitli olmasına rağmen,

fiyatları daha düşük olduğu için kullanımları devam etmektedir. Sentetik polimerler olan polinaftalin sülfonat, polimelamin sülfonat ve vinil kopolimerleri, lignosülfonatlara göre daha yüksek dispersiyon etkileri olduğundan daha yüksek oranda su kesen süperakışkanlaştırıcılar olarak 1960'lardan itibaren kullanımı devam eden elektrostatik dipersantlardır [Gelardi and Flatt, 2016]. Betonda %30'a ulaşan oranda su azaltma yetenekleri vardır [Nkinamubanzi and Flatt, 2016]. Polikarboksilat ve akrilik kopolimerler, çok yönlü bir kimyasal yapıya sahiptir ve %40'a kadar su azaltma yetenekleri vardır. İyi tasarlanmış olan bir polikarboksilat, eşdeğer çimento yüzeyini kaplamakta polinaftalin sülfonata göre daha etkilidir. Bunun sebebi polikarboksilat ile daha kalın bir polimerik tabaka oluşturulması ve daha etkili bir sterik etki sağlanmasıdır [Gelardi and Flatt, 2016].

2.2.1. Polikarboksilatların Kimyasal Yapısı ve Çalışma Mekanizması

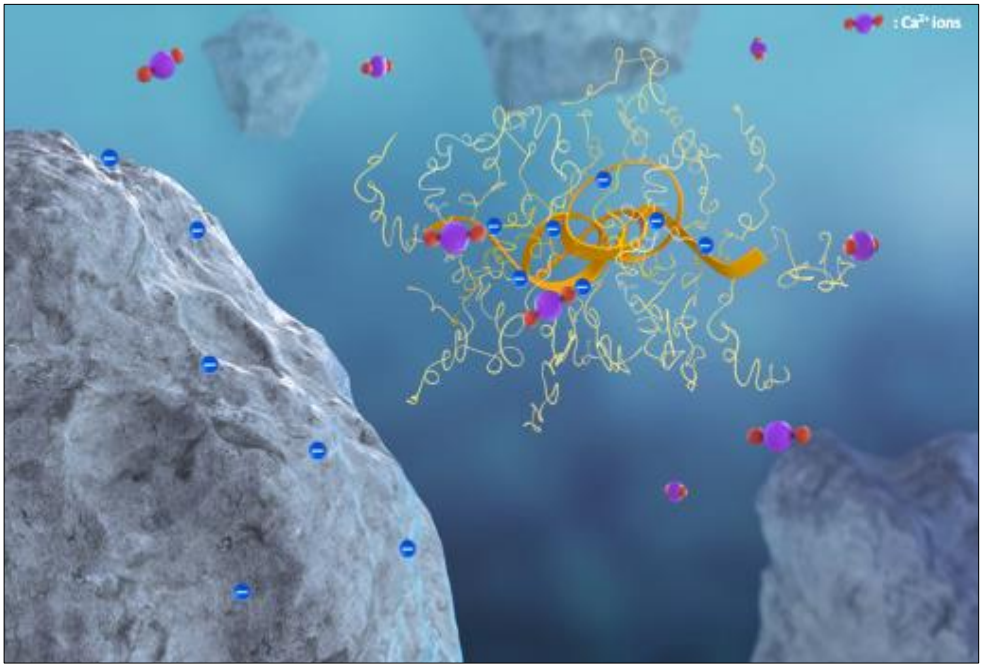
Polikarboksilat esaslı superakışkanlaştırıcılar, yüksek performanslı beton veya kendiliğinden yerleşen beton üretiminde önemli rol oynayan çimento dispersantlarıdır. Üstün performanslarının anahtarı onların çok iyi derecede su azaltma performanslarıdır.

Polikarboksilatlar, ana yapıdaki karboksilik gruplardan ve ana yapıya bağlı uzun, düz zincirli eter gruplarından oluşmaktadır. Karboksilik grupları, elektrostatik etki ile polimerin çimento parçacıkları üzerine adsorpsiyonunu sağlar, uzun eter zincirleri ise sterik itme etkisi ile polikarboksilatların dispersiyon kuvvetini arttırır [Puertas et al., 2005].

Çimentonun su ile reaksiyona girmesi, yani hidratasyon, iki eşzamanlı proses içerir; çimento içerisindeki susuz fazların çözünmesi ve hidrasyon ürünlerinin (hidratlar) çökelmesi [Bullard et al., 2011]. Bir çimento pastasında (tipik olarak çimento+su sistemi), en büyük hacimli parçayı işgal eden hidrat, kalsiyum-silika-hidrat (C-S-H) fazıdır. Standart çimento notasyonunda; C:CaO, S:SiO_2, H:H_2O olarak ifade edilir. C-S-H fazının nano ölçekli bileşenleri arasındaki güçlü elektrostatik bağ, pastayı bağlar ve çimentonun priz alarak sertleşmesi için gereken katı-katı faz bağlantısını sağlar [Thomas et al., 2009]. Bu açıdan, çimento pastasının mekanik özelliklerini kazanması önemli ölçüde C-S-H fazı ile ilgilidir ve çimento pastasında

yer alan polikarboksilatlar, C-S-H fazının oluşumunda ve büyümesinde önemli bir etki yaratır [Cook et al., 2019].

Polikarboksilatlar, birinci nesil süperakışkanlaştırıcılara göre daha az negatif Zeta potansiyeli (adsorbe olan polimer ile çimento partiküllerinin taşıdığı yükün bir fonksiyonu) oluşturur. Sakai ve Daimon'a göre, bu polimerlerin Zeta potansiyeli -5 ile -10 mV arasındadır [Sakai ve Daimon, 1995]. Dispersiyon etkisi, karboksilik gruplar yerine, ana yapıya aşılanmış nötral yapıdaki hidrofilik yan grupların sağladığı sterik etki sayesinde gerçekleşir. Çimento yüzeyindeki polimerin yan grupları, çimento parçacıklarının büyük ve düzensiz topaklar haline gelmesini önler [Collepardi, 2005].



Şekil 2.7: Polikarboksilatların elektrostatik ve sterik etkisi.

Adsorpsiyona bağlı olarak betonda ilk akışkanlığın sağlanması ve akışkanlığın ilk iki saatlik hidratasyon süresince korunması, polikarboksilat çimento etkileşiminde önemlidir. Çimento parçacıklarının yüzeyi tamamen kaplanıncaya kadar, polimer dozajı arttıkça adsorpsiyon artar. Aynı zamanda akışkanlık artar ve adsorbe olan polimer yapısına ve yüzeyin doyma derecesine bağlı olarak maksimum seviyeye ulaşır [Yamada et al., 2000]. Polimerin, çimento parçacıkları yüzeyine olan yönelimi, yüzey kaplanmadan önce eklenmesi gereken polimer miktarı üzerinde kritik bir etkiye sahiptir. Örneğin, yüzeye düşük yönelimi olan bir polimerin daha yüksek miktarlarda eklenmesi gerekecektir, çünkü bunun büyük bir kısmı adsorbe edilmek

yerine çözelti içinde kalır. Doyma dozajı olarak tanımlanan dozajın üstünde, polimer eklenmesi akışkanlığı çok fazla etkilemez. Kritik dozaj olarak tanımlanan dozajın üstünde dispersiyon etkisi fark edilir. Bu dozajın test edilmesinden elde edilen sonuçlar, su/çimento oranı, çimento tipi, polimerin kimyasal yapısı ve tipi gibi deneysel şartlara bağlıdır [March et al., 2016].

Akışkanlık kaybı, çözeltide kalan polimer miktarı ile ilgilidir [Vickers et al., 2005]. Bu açıklama, çözelti içinde yeni oluşan hidratlar üzerinde adsorbe olmak için çözelti içinde polimerin mevcut olduğu düşünülerek yapılabilir [Flatt et al., 2004a,b]. Polimer adsorpsiyonun hemen değil de zaman içinde olması iki şekilde açıklanabilir; eğer katı parçacıkların yüzeyi ile çözelti arasında denge varsa, polimerlerin her ikisi arasında dağılımı, yüzey alanının çözelti hacmine oranına bağlıdır. Sonuç olarak, eğer daha fazla yüzey oluşturulursa, emilmeyen polimerlerin en az bir kısmı, orijinal yüzey tamamen örtülmemiş olsa bile, yeni oluşturulan yüzeye ilerler. İkinci sebep, ilk 1-2 saatlik hidratasyon sırasında, oluşan hidratların çoğu, polimerlerin daha yüksek bir yönelime sahip olduğu, alüminatlardır. Polimerler çözelti içinde olduğu sürece, kısmen kaplanmış silikat yüzeyler ile dengede kalırken, alüminatlar üzerinde yoğun biçimde adsorbe edilir [Marchon et al., 2016].

Jansen ve arkadaşları, anyonik yüklü polikarboksilatların, pozitif yüklü alüminat fazı üzerinde güçlü bir şekilde adsorbe olabileceğini veya Ca^{+2} iyonunun kompleks etkisi ile silikat fazı gibi negatif yüklü mineral yüzeylerin üzerine adsorbe olabileceğini göstermişlerdir [Jansen et al., 2012]. Plank, süperakışkanlaştırıcıların adsorpsiyonunda çimentonun ilk hidratasyon ürünlerinin yüzey yükünün önemli olduğunu ve polikarboksilatların çözeltide zıt yüklü minerallerin (C_3A ve etrinjit) yüzeyine adsorbe olduğunu söylemiştir [Plank, 2007]. Yoshioka' nın farklı süperakışkanlaştırıcıların portland çimentosu mineralojik kompozisyonu üzerindeki adsorpsiyon davranışını incelediği çalışmasına göre; süperakışkanlaştırıcı olmadan çimentonun trikalsiyum silikat (C_3S) ve dikalsiyumsilikat (C_2S) fazları negatif Zeta potansiyeli yüklü, trikalsiyumalüminat (C_3A) ve ferrit (C_4AF) fazları ise pozitif Zeta potansiyeli yüklüdür ve bu zıt yükler sebebi ile çimento parçacıkları hızlı bir şekilde topaklaşarak akışkanlığın düşmesine sebep olmaktadır. Süperakışkanlaştırıcı varlığında ise, çimentonun tüm mineralojik bileşenleri çözelti içinde negatif Zeta potansiyeli değeri taşır. Bu nedenle, çimentonun ilk hidratasyon aşamasında, bu

topaklaşmanın önlenmesi ve akışkanlığın arttırılması sağlanması gerekmektedir [Yoshioka, 2002].

Hamada, çalışmasında kopolimerin yapısına kıvam korumayı arttırmak amacıyla yeni bir kıvam kontrol ajanı ilave edildiğini ve bu yapının çimento çamurunun alkali ortamında parçalanarak, dispers etme etkisini yavaş yavaş sağlayarak uzun süreli dispersiyon etkisi yarattığını belirtmiştir [Hamada, 2003].

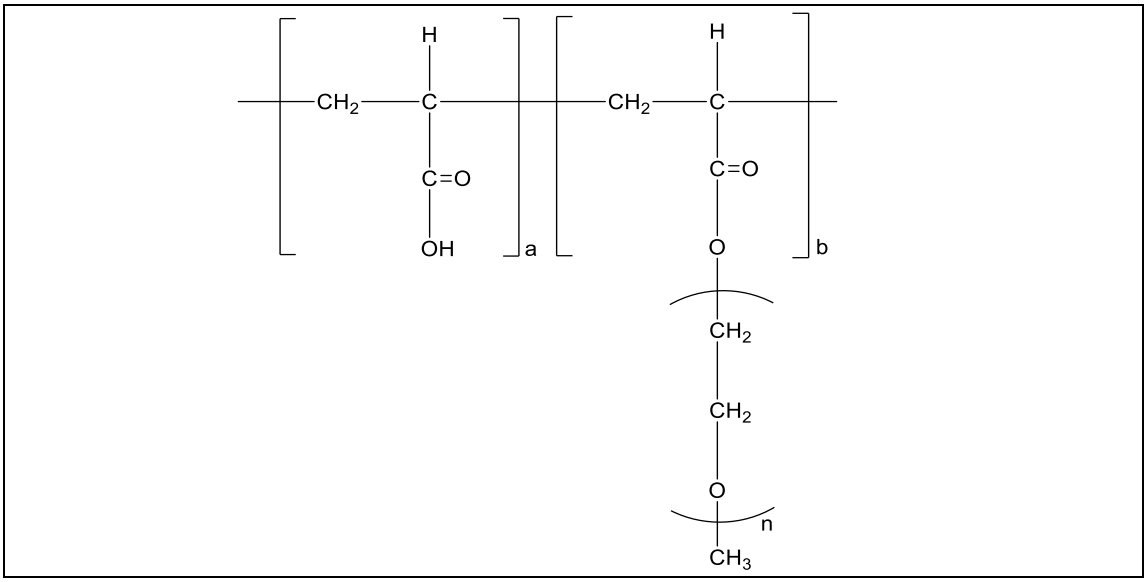
2.2.2. Polikarboksilat Türleri

Süperakışkanlaştırıcıların, inorganik bir bağlayıcı olan çimento hidratasyonu üzerindeki etkileri ile bunların morfoloji ve mikro yapı gelişimi üzerindeki etkileri incelenmiş, çimento ve süperakışkanlaştırıcı arasında oluşabilecek uyumsuzlukların proseste istenmeyen etkilere yol açmasını önlemek için farklı tipte süperakışkanlaştırıcılar sentezlenerek, bu polimerlerin farklı tipte çimentolar üzerindeki etkileşimleri incelenmiştir [Prince, 2003], [Agarwal, 2000].

1981'deki keşiflerinden bugüne, yeni nesil süperakışkanlaştırıcılar olan polikarboksilatlar üzerine çalışmalar devam etmiştir ve yapılarında yaratılan farklılıkla birbirinden farklı özellikler gösterebilen yeni polikarboksilatlar geliştirilmiştir [Plank et al, 2015].

Metoksi polietilen glikol (MPEG) tipi polikarboksilatlar, Japonya'da ilk polikarboksilat üreticisi firmanın geliştirdiği tipteki polimerlerdir. Genel olarak, iki farklı metot ile sentezlenirler. İlk metot; poli(met)akrilik asitin, metoksipolietilen glikol ile bir asit katalizörü varlığında, azeotropik çözücü veya vakum altında suyun uzaklaştırılması ile gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonudur. Bu proses sayesinde, polianyonik ana yapıya aşılanmış olan metoksipolietilen glikol yan zincirlerinin, ana yapı üzerinde oldukça düzgün dağılım gösterdiği bir taraksı kopolimer (gelişigüzel kopolimer) elde edilir [Plank et al., 2015]. Bu prosesin dezavantajı, sentez sırasında kullanılan asit katalizörünün kalitesine bağlı olarak esterifikasyon derecesinin düşük olması ihtimali ve uzun reaksiyon süreleridir. Reaksiyona girmeyen MPEG, betonda hava sürüklenmesine sebep olabilir [Lange and Plank, 2012]. Alternatif olarak poli(metakrilat metil esteri)nin metoksipolietilen glikol ile trans-esterifikasyon reaksiyonu gerçekleştirilebilir [Plank et al., 2008]. Bu metodun avantajı, daha yüksek derecede esterifikasyonun elde edilmesidir, çünkü metanol suya göre daha iyi bir çıkış

grubudur. Dezavantajı ise, polimetakrilik asit metil esterinin yüksek fiyatı ve aşılama sonrasında kalan metil esteri grubunun hidrolize edilmesi gerekliliğidir [Plank et al., 2015]. İkinci metot; ω-metoksi poli(etilen glikol) metakrilat esteri makromonomerinin metakrilik asit ile suda serbest radikalik kopolimerizasyonudur. Bu şekilde elde edilen taraksı kopolimerin avantajı, polimerin kompozisyonunun ve performans özelliklerinin monomerlerin molar oranları ile kontrol edilebilmesi ve ana zincir uzunluğunun farklı tipteki zincir transfer ajanları (örneğin; merkaptanlar, metalil sülfonik asit, hipofosfit vb.) kullanılarak ayarlanabilmesidir. Bu metotta, pH değişimine bağlı olarak, monomerlerin reaktivitesi değişebilir ve makromonomer, metakrilik asite göre daha reaktif olabilir. Sonuçta, düzenli olmayan, polimerizasyonun başında, reaksiyonun sonuna oranla daha yüksek yan zincir yoğunluğu olan, gradyan kopolimerler elde edilir. Bu polimerler, bazı çalışmalarda RAFT polimerizasyon tekniğine başvurularak sentezlenmiştir [Pourchet et al., 2012].



Şekil 2.8: PAA ana zinciri ve MPEG yan zinciri taşıyan bir polikarboksilat yapısının şematik gösterimi.

Her iki metotta da diol içeriğine dikkat edilmelidir. Esterifikasyon prosesinde polietilen glikol olduğunda, iki poli(metakrilik asit) omurgası arasında çapraz bağlanma olabilir. Bu durumda, polimerin dispersiyon etkisi oldukça düşük olur. Makromonomer metoksipolietilen glikol-metakrilat esteri sentezlenirken de benzer şekilde, polietilen glikol safsızlığı varsa, diester oluşur ve kopolimerin çapraz

bağlanmasına sebep olur. Metoksipolietilen glikolde bulunan diol içeriğinin ideal olarak %1'den az olması gerektiği belirtilmiştir [Paas, 2015].

Plank ve arkadaşları çalışmalarında, hidroksi uçlu polietilen oksit ve metoksi uçlu polietilen oksit yan zincirleri olan iki ayrı metakrilik asit-poli(etilenglikol) metakrilat esteri makromonomerini sentezleyerek, hidroksil uçlu polietilen oksit yan zincirinin polikarboksilat performansındaki etkisini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, süperakışkanlaştırıcı dozajı, Zeta potansiyeli ölçüm sonuçları, mikro beton (harç) yayılma değerleri, kıvam koruma değerlerinin birbirine yakın olduğunu belirtmişlerdir [Plank et al., 2008].

Akrilik esaslı ve maleik esaslı polikarboksilatların, ester bağının alkali ortamda hidrolize olması ile bazı yan zincirlerin ayrılması, serbest karboksilik grupların sayısında bir artışa yol açar. Böylece daha yüksek yük yoğunluğuna ve dolayısıyla adsorpsiyon kabiliyetine sahip polikarboksilatlar oluşur. MPEG-tipi polikarboksilatların yapısal modifikasyonu üzerinde çalışmalar devam ederken, ester bağı yerine, eter, amid veya imid bağları gibi daha dayanıklı bağların oluşturulmasının amaçlandığı farklı tipte polikarboksilatlar da sentezlenmiştir.

Allil metoksipolietilen glikol veya allil hidroksipolietilen glikol eter makromonomerlerinin, akrilik asit, maleik asit veya maleik anhidrit ile kopolimerleşmesi ile geliştirilen allil eter bazlı polikarboksilatlar (APEG-tipi), endüstriyel olarak genellikle çözelti polimerizasyonu ile üretilir [Liu et al., 2013]. Plank ve Sachsenhauser, maleik anhidrit veya allil eterin yalnız başlarına homopolimerizasyona girmedikleri bilgisinden yola çıkarak, α-allil-ω-metoksipolietilen glikol-maleik anhidriti kopolimerinin ardışık bir monomer birimi dizilişinde olduğunu belirtmişlerdir [Plank and Sachsenhauser, 2006]. Çözelti polimerizasyonu, yan zincir uzunluğunda 34 etilen oksit (EO) ünitesine kadar, iyi performans gösterir ve sonuçta, su ile seyreltilerek %60 katı oranına indirilecek olan koyu kıvamlı bir polikarboksilat elde edilir. Genellikle, yaklaşık 10 tekrarlanma ünitesinden oluşan bir kısa ana zincire sahip (yıldız polimer), iyi dispersiyon özelliğine sahip kopolimerler elde edilir. Bu tip polikarboksilatın dezavantajları, uzun reaksiyon süresi, monomerlerin düşük dönüşüm oranı ve oluşan polimerin konsantrasyonunun düşük olması olarak gösterilmektedir [Plank et al., 2015]. Liu ve arkadaşları, bu yapıdaki polikarboksilatların, metakrilik asit bazlı polikarboksilatlara göre daha az adsorbe olabildiklerini fakat daha iyi kıvam koruma özelliği gösterdiklerini söylemiştir

[Liu et al., 2013]. Yapılan bazı çalışmalarda, bu tip polimerlerde görülen geç plastikleşmeye yol açma problemi ise, polimer yapısına stiren gibi monomerlerin eklenerek ana yapıya esneklik kazandırılması ile çözüldüğü ve bu şekilde adsorpsiyonun daha hızlı olduğu belirtilmiştir [Plank et al., 2015].

Maleik anhidrit veya akrilik asit ile 4-hidroksi bütil-polietilen glikol vinil eterin sulu serbest radikalik kopolimerizasyonu ile VPEG-tipi polikarboksilatlar elde edilir. Monomer parçalanmasını önlemek için 30°C'nin altında polimerizasyon yapılması gerekir, bu nedenle düşük sıcaklıkta aktive olabilecek başlatıcı ajan kullanılmalıdır [Albrecht et al., 1996]. APEG teknolojisine göre VPEG teknolojisinin daha avantajlı olan yanı, vinil eterlerin reaktivitesinin daha yüksek olmasıdır.

α-metalil-ω-metoksi veya α-metalil-ω-hidroksi poli(etilen glikol) ile akrilik asitin kopolimerizasyonu ile yapılan HPEG-tipi polikarboksilatlar, APEG-tipi polikarboksilatlardan farklı olarak alil eter grubu yerine metalil eter grubu taşır.

Isoprenil oksi poli(etilen glikol) makromonomerlerinin, akrilik asit ile kopolimerleştirilmesi ile sentezlenen IPEG-tipi polikarboksilatlar eter yan grupları içerir [Yamamoto et al., 2004]. Bu polikarboksilat tipi, çok iyi performans göstermesi nedeniyle son yıllarda özellikle Çin'de oldukça popüler olmuştur. Olumsuz yanı ise, isoprenin, su ve glikole parçalanabilme olasılığı taşımalarıdır. Bu olasılığı önlemek için, kullanım ömrü süresince, mutlaka su ile seyreltilerek katı madde oranı düşürülmeli ve su içeren polimer olarak (örneğin; %60 katı madde oranında) tutulmalıdır.

Bunların yanı sıra, sülfata ve kile toleranslı polikarboksilatlar üzerine çalışmalar devam etmektedir. Organo-silan ile modifiye edilmiş polikarboksilatlar ile yüksek aşı derecesi elde edilerek adsorpsiyon arttırılmaya çalışılmıştır [Witt and Plank, 2012]. Yeni tip polikarboksilatlardan biri dispersiyon süresini uzatmak amacıyla üzerinde çalışmaların yapıldığı çapraz bağlı polikarboksilatlardır. Liu ve arkadaşları, serbest radikalik polimerizasyonla, akrilik asit ve alkenil alkol tipi polioksietilen eter ile suda çözünen, çapraz bağlı bir kopolimer sentezledikleri çalışmalarında, bu tip polikarboksilat ile daha uzun süreli dispersiyon yani kıvam koruma etkisi gözlemlemişlerdir [Liu et al., 2014]. Diğer bir tip olan amfoterik polikarboksilatların sentezlenmesi ile, ester ve amid, çimento süspansiyonunda süperakışkanlaştırıcıların negatif yüklü silika ve kalsiyum silikat hidratların yüzeyine daha fazla adsorbe olması amaçlanmıştır. Bu tip polikarboksilatlar, karboksilik gruplar ile kuaterner amonyum

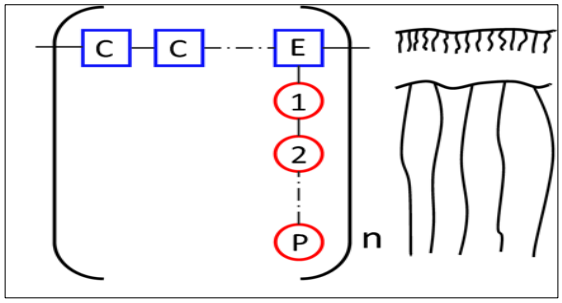
grupları taşıyan monomerlerin polimerleştirilmesi ile elde edilir [Miao et al., 2011]. Diğer bir tip polikarboksilat grubu, fosfatlanmış polikarboksilatlardır. Adsorpsiyonun arttırılması için genellikle karboksilat veya dikarboksilat grupları içeren anyonik ana grupların yerine onlara göre daha güçlü bir bağlanma grubu içeren fosfonat grubu kullanılmıştır [Dalas et al., 2015] Fosfatlama ile, örneğin; hidroksietil metakrilat ile fosforik asitin esterleştirilmesi ile elde edilen bir kopolimer oluşturulur. Fosfatlanan polikarboksilatlar, çimento yüzeyine özellikle de etrinjit yüzeyine hızlı bir şekilde adsorbe olduklarından bu özellikleri ile özel beton çalışmaları ve kuru-karışım harç uygulamalarında avantaj yaratırlar [Plank et al., 2015].

Bu tez kapsamında, düşük moleküler ağırlıklı poliakrilik veya polimetakrilik asidin, metoksipolietilen glikol ile polimerleştirilmesi ile kopolimerler sentezlenmiştir.

2.2.3. Polikarboksilatların Performansını Etkileyen Yapısal Faktörler

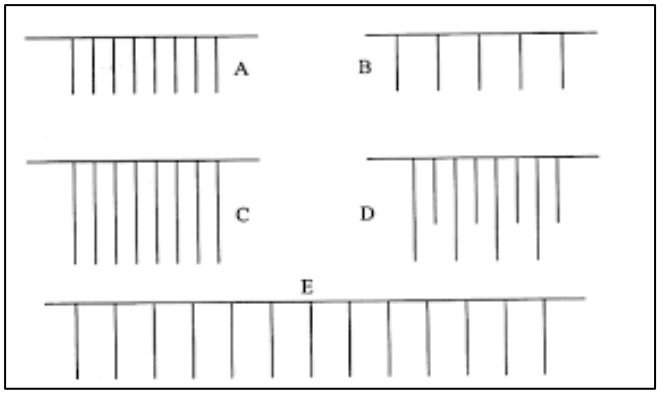
Polikarboksilatların moleküler yapısı, polimerik ana zincirin uzunluğu, negatif yüklü fonsiyonel grupların noniyonik yan zincirlere oranı (yan zincir yoğunluğu) ve yan zincir uzunluğu gibi etkilere bağlı olarak esnek ve çok yönlüdür. Birbirlerinden farklı olan polikarboksilatların moleküler yapılarındaki değişikliklerin, çimento parçacıkları üzerine adsorpsiyon davranışı ve hidratasyonu geciktirme etkilerinde farklılıklara yol açtığı bilinmektedir [Flatt et al., 2009]. Dalas ve arkadaşları, anyonik yapı üzerinde modifikasyonlar yaparak, dozajı ve adsorpsiyonu optimize etmeye çalışmışlardır [Dalas et al., 2015].

Cook ve arkadaşları, çalışmalarında, polikarboksilat omurgasına aşılanan yan zincirlerin yoğunluğunun düşük olması (diğer bir deyişle, karboksilat / eter oranının yüksek olması), yan zincir uzunluğunun düşük olması (her bir yan zincir ünitesindeki monomer sayısı- P) ve polimer moleküler ağırlığının düşmesi, polikarboksilatın silikat yüzeyi üzerine (CaSiO5- terminolojik olarak: C3S) daha çok adsorbe olma potansiyelini arttırdığını söylemiştir [Cook et al., 2019]. Şekil 2.9'da n: tekrarlanan monomer ünitesi sayısı, P: yan zincir uzunluğu, C/E: karboksilat / eter oranı olan polikarboksilat yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.9: Taraksı yapıdaki polikarboksilat yapısının şematik gösterimi; n: tekrarlanan monomer ünitesi sayısı, P: yan zincir uzunluğu, C/E: karboksilat / eter oranı.

Polikarboksilat performansını etkileyen ana faktörler; ana zincirin uzunluğu, ana zincirin kimyasal yapısı (akrilik, metakrilik, maleik vb.), yan zincirlerin uzunluğu, yan zincirlerin kimyasal yapısı (PEG, polipropilen oksit vb.), yan zincirlerin ana zincir boyunca dağılımı (düzensiz, gradyan, blok vb.), anyonik yük yoğunluğu, fonksiyonel ana yapı ile yan zincirler arasındaki bağ (ester, eter, amid vb.) olarak gösterilmektedir [Yamada et al., 2000].



Şekil 2.10: Farklı polikarboksilatlara ait şematik gösterim (A ve B: yan zincirler arası mesafe, C ve D: farklı yan zincir uzunlukları, A, B, C, D ve E: ana zincir uzunlukları arasındaki farklılık).

1981'de polikarboksilatların bulunmasından itibaren, gelişim süreci içerisinde moleküler yapının çeşitliliği ile bağlantılı olarak çok sayıda çalışma yapılmıştır [Plank et al., 2008]. Örneğin, Burgos-Montes ve arkadaşları, sodyum lignosülfonat ve naftalin sülfonat gibi geleneksel akışkanlaştırıcıların, çimento üzerinde yüksek adsorpsiyon değeri olduğunu ve bu adsorpsiyonun, yük yoğunluğu ve adsorbe olan moleküllerin konfigürasyonu ile ilgili olduğu sonucuna varmışlardır [Burgos-Montes et al., 2012]. Houst ve arkadaşları, uzun yan zincirli polikarboksilatların, lignosülfonatlardan daha

güçlü dispersiyon kabiliyeti olduğunu belirtmişlerdir [Houst et al., 1999]. Winnefeld ve arkadaşları ise daha spesifik bir çalışma yaparak, süperplastikleştiricilerin farklı yapılara sahip olmasının etkilerini araştırmış ve çimento yüzeyindeki adsorpsiyon miktarının artması için, daha yüksek moleküler ağırlıklı, daha düşük yan zincir yoğunluğu ve daha kısa yan zincirlere sahip olan PCE'lerin, adsorpsiyona daha elverişli olduğunu savunmuştur [Winnefeld et al., 2007]. Pourchet ve arkadaşları, sadece karboksil gruplarının olması değil, aynı zamanda bu grupların polimer omurgası boyunca yenilenmesinin adsorpsiyon davranışını önemli ölçüde etkilediğini belirtmiştir. Bunlara ek olarak, Zingg ve arkadaşları, polikarboksilatların geciktirici etkisinin, ana zincirin yük yoğunluğu ve adsorbe olan süperakışkanlaştırıcı molekülündeki karboksil gruplarının sayısı ile ilgili olduğunu savunmuştur [Zingg et al., 2009]. Yamada ve arkadaşları ise çalışmalarında, karboksil ve sülfonik grupların varlığının, polietilenoksit yan zincirinin uzunluğunun ve ana zincirin polimerizasyon derecesinin, polikarboksilat performansına etkisini incelemişlerdir. Çalışmaları sonucunda polikarboksilatların uzun yan zincir, kısa ana zincir ve yüksek yoğunluklu karboksil ve sülfonik gruplara sahip olduğunda daha iyi bir dispersiyon etkisi olduğu sonucuna varmışlardır. Aynı zamanda, tüm polikarboksilatların plastik viskoziteyi ve akma gerilmesini düşürdüğünü söylemişlerdir [Yamada et al., 2000]. Başka bir çalışmada ise, Kjeldsen ve arkadaşları, adsorbe olmuş süperakışkanlaştırıcının polietilen oksit yan zincirlerinin uzunluğu arttığında, topaklaşan çimento parçacıklarının bağlar arası kuvvetinin azalacağını söylemişlerdir ve bu sonuç, topaklaşmayı ve akma gerilmesini düşüren polimerin sterik etkisindeki artışla uyumludur [Kjeldsen et al., 2006].

Polikarboksilatların etkin çalışmasında çimento ile olan uyumları önem taşır. Örneğin, yüksek alkali çimentoda, alkali sülfatların oranındaki bir artış, adsorpsiyonu ve akışkanlığı düşürecektir. Polikarboksilatların bu duruma karşı duyarlılığı, yüzeye olan çekimleriyle dolayısıyla moleküler yapılarına bağlı olarak farklılık gösterir [Marchon et al., 2016]. Marchon ve Flatt, daha sonraki çalışmalarında, polimetakrilat (moleküler ağırlığı 5300 g/mol) ana zinciri ile polietilen glikol yan zincirleri arasındaki esterifikasyon reaksiyonu ile farklı polikarboksilatlar sentezleyerek, farklı karboksilat/ester ve EO üniteleri sayısının (yan zincir uzunluğu) etkilerini inceleyerek araştırmalarını devam ettirmiştir [Marchon and Flatt, 2019]. Comparet ve arkadaşları, esterifikasyon reaksiyonu ile, ana zincir oranı sabit tutularak, farklı ester oranlarında

polimetakrilik asit ve polietilen oksit zincirlerinden oluşan kopolimerler sentezlemiş ve karboksilik ester oranı değişiminin, yüksek trikalsiyum alüminat (C_3A) ve çözünür alkali içerikli bir çimento ile kendiliğinden yerleşen betondaki (SCC) etkisi incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, ana zincir uzunluğu ve yan zincir uzunluğu sabit tutularak, ester oranı arttıkça adsorpsiyonun düştüğü ve sülfat konsantrasyonu arttıkça bu adsorbsiyondaki azalmanın daha fazla olduğunu belirtmişlerdir [Comparet et al., 2003].

Tablo 2.1: Polikarboksilatların Hedeflenen Özelliklere Bağlı Göreceli Yapısal Özellikleri.

Hedeflenen Özellikler	**Ana Polimer Zincir Uzunluğu**	**Yan Zincir Uzunluğu**	**Yan Zincir Sayısı**	**Uygulama Alanı**
Düşük Dispersite ve Kısa Dispersiyon Süresi	Uzun	Kısa	Çok	Hazır Beton
Yüksek Dispersite	Kısa	Uzun	Az	Prekast
Uzun Dispersiyon Süresi	Kısa	Uzun	Çok	Kıvam korumalı beton

Bu çalışmaların tümü, polikarboksilatların yapısı ve özellikleri arasındaki ilişkiyi anlamamıza ve yeni geliştirilecek polikarboksilatların özelliklerinin geliştirilmesine yardımcı olmaktadır.

2.3. Betonda Performans

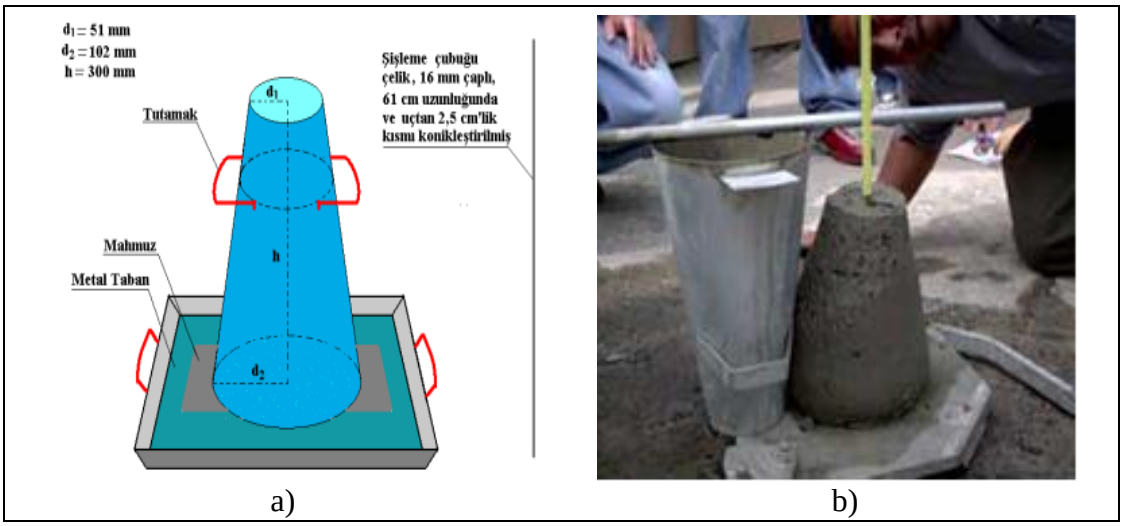
Modern beton teknolojisinde beton katkıları, yüksek performanslı beton üretiminin ön koşulu haline gelmiştir ve aynı zamanda farklı beton uygulamalarında yaygın kullanımları vardır [Lv et al., 2012]. Beton formülasyonu içerisinde diğer kimyasal katkılara göre çok daha düşük oranlarda kullanılmasının bile etkili olduğu polikarboksilatların uygulanması ile çok iyi işlenebilirliğe sahip, yüksek dayanıklılıkta betonların üretilebilmesi mümkün olmuş ve betonun kullanım ömrü arttırılmıştır

[Winnefeld et al., 2007]. İşlenebilirlik kelimesi, betonun taze özelliklerini, yani priz alma ve sertleşme öncesi halini ifade eden bir terimdir [Tattersall, 1991].

Kimyasal katkı kullanımının taze beton işlenebilirliği üzerinde sağladığı etki, mukavemet ve dayanıklılık gibi sertleşmiş beton özelliklerini de etkiler. Bu sayede yüksek işlenebilirlik özelliğine sahip, düşük su/çimento oranlı betonlar üretmek mümkün hale gelmiştir. Örneğin, süperakışkanlaştırıcılar, iyi mekanik özellikleri ve uzun süreli dayanıklılığı garanti etmek için, taze beton içeriğinde düşük su/çimento oranını sağlarken, reolojik özellikleri iyi olan betonu oluşturur.

Şekil 2.11: Taze betonun dökülmesi [Web 3]

İşlenebilirliğin ölçülmesi, iyi bir beton kalitesini garanti etmek için esastır ve onlarca yıldır çeşitli şekillerde değerlendirilmiştir. Harç akışkanlık testi, bir laboratuvar mikseri ve üniversal standart kum kullanılarak, çimento ve süperakışkanlaştırıcının akış performansını değerlendirmenin en yaygın, benimsenmiş ve pratik metodudur [Yamada et al., 2006]. Bu test için su/çimento oranı, çimentonun tipi, kumun tipi ve kullanılan akışkanlaştırıcının tipi istenilen özelliklere uygun olarak tasarlanmalıdır. Slump (çökme) testi, taze betonun işlenebilirlik performansını değerlendirmek için en çok kullanılan pratik bir metottur.

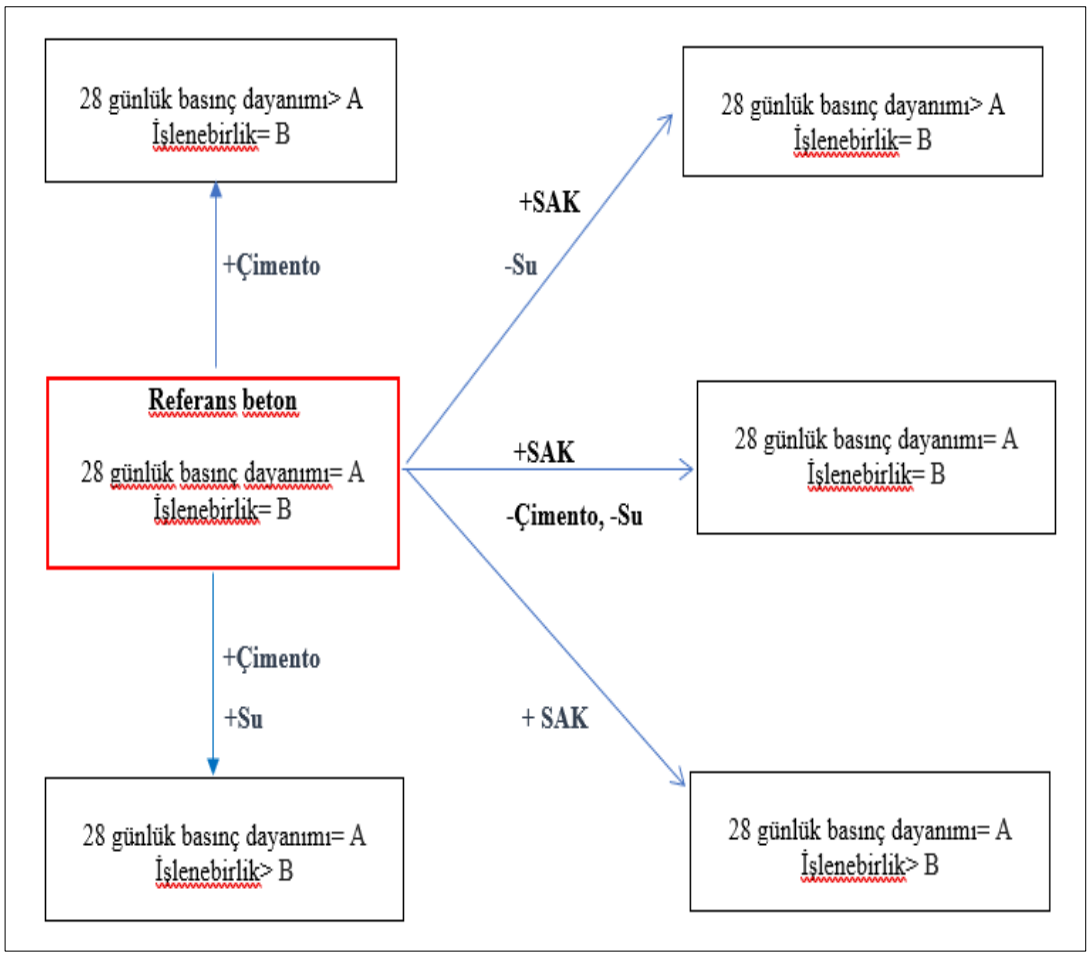


Şekil 2.12: a) Slump testi ekipmanları, b) Çökme testi görüntüsü [Web 4, 2015]

Kimyasal katkıların beton üzerindeki etkisi; çimento kompozisyonu ve inceliği, betonun çimento içeriği, agrega gradasyonu ve içeriğindeki safsızlıklar, betonun karışım oranları, betonda kullanılan diğer katkılar, karıştırıcının türü ve karışım süresi, katkının betona eklenme yöntemi, betonun sıcaklığı, kür koşulları gibi çok sayıda faktöre bağlıdır. Liu ve arkadaşları, farklı su/binder oranlarında, polikarboksilatların kullanılma oranlarını (dozaj) değiştirerek, yeterli çimento pastası akışkanlığını sağlamaya çalışmış ve çimento pastasının viskozite değişimini incelemiştir [Liu et al., 2017].

Su azaltıcı-süperakışkanlaştırıcı katkıların beton teknolojisinde farklı şekillerde kullanımları ile betonda referans betona göre basınç dayanımı ve işlenebilirlik değerleri değiştirilebilir [Rixom and Mailvaganam, 1999]. Birinci durumda; süperkışkanlaştırıcı katkı (SAK) eklendiğinde, su/çimento oranında azalma olur. Sonuç olarak, referans betona göre daha yüksek basınç dayanımı (mukavemeti) olan ve referans beton ile aynı işlenebilirlikte olan bir beton elde edilir. İkinci durumda; süperakışkanlaştırıcı katkı, karışım oranlarında değişiklik yapılmaksızın, beton karma suyunun bir parçası olarak doğrudan betona eklenirse, referans beton ile aynı dayanıma sahip, ancak daha iyi işlenebilme değerleri olan bir beton elde edilir. Üçüncü durumda; referans beton ile aynı dayanım ve işlenebilirlikte olan bir beton, betonun dayanıklılığını veya mühendislik özelliklerini olumsuz yönde etkilemeden, referans betondan daha az çimento kullanılarak elde edilebilir. Bu değerlendirmeler, 350 kg m³' e kadar düşük ve ortalama çimento muhtevasında doğruysa da çimento muhtevasını daha da artırarak daha yüksek mukavemet ve işlenebilirlik elde etmek

daha zordur. Bu alanda, polikarboksilatların kullanılması ile çimento artışlarının masrafı ve istenmeyen yan etkileri olmadan dayanımın arttırılmasını sağlamaları açısından özellikle faydalıdır [Rixom and Mailvagan].



Şekil 2.13: Beton teknolojisinde su azaltıcı- süperakışkanlaştırıcı katkıların (SAK) farklı şekillerde kullanımının şematik gösterimi [Rixom and Mailvaganam, 1999].

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda, referans polikarboksilatlar ile sentezlenen polikarboksilatların çimento harcı ve beton üzerindeki etkilerini incelemek için kullanılan yöntemde; TS EN 934-2; 'Kimyasal katkılar- beton, harç ve şerbet için Bölüm 2: Beton katkıları- tarifler ve özellikler, uygunluk, işaretleme ve etiketleme' standardına uygunluk temel alınmıştır. Tablo 2.2' de süperakışkanlaştırıcı kimyasal katkılar için özel gerekler TS EN 934.2 standardı içerisinde yer alan Çizelge 3.2' ye göre gösterilmiştir.

Tablo 2.2: Polikarboksilatlar için yapılacak testler ve gerekler (eşit su/çimento oranındaki çalışmalar için).

No	Özellik	Şahit beton	Deney yönetimi	İstenen değerler
1	Kıvamdaki artış	EN 480-1 Şahit beton IV	EN 12350-2'ye göre çökme veya EN 12350-5'e göre yayılma	Başlangıç (30 ± 10) mm olmak üzere, çökmedeki artış en az 120mm. Başlangıç (350 ± 20) mm olmak üzere, yayılmadaki artış en az 160 mm.
2	Kıvam koruma	EN 480-1 Şahit beton IV	EN 12350-2'ye göre çökme veya EN 12350-5'e göre yayılma	Deneyi yapılan betonun kimyasal katkı eklendikten 30 dakika sonraki kıvamı, şahit betonun ilk kıvamının altına düşmemelidir.
3	Basınç dayanımı	EN 480-1 Şahit beton IV	EN 12390-3	28 günde: Deneyi yapılan betonun basınç dayanımı, şahit betonun en az %90'ı.
4	Taze betondaki hava miktarı	EN 480-1 Şahit beton IV	EN 12350-7	Üretici tarafından aksi belirtilmedikçe, deneyi yapılan beton karışımındaki hava miktarı, şahit beton karışımının en çok %2 (hacimce) üzerinde

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Maddeler

Metoksipolietilen glikol 1000 ve Metoksipolietilen glikol 2200 Sabo S.p.A, poliakrilik asit ve polimetakrilik asit Dow Chemical firmasından temin edilmiştir. Kullanılan kimyasallar saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

3.2. Cihazlar

Tez kapsamında kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları aşağıda sunulmaktadır:

3.2.1. FTIR Spektrometresi

Sentezlenen polimerlerin FTIR spektrumları için Perkin Elmer Infrared spektrometresi kullanıldı ve 4000-450 cm^{-1} arasında ölçümleri yapıldı.

3.2.2. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Polimerlerin molekül ağırlıkları ölçümleri için Malvern GPC Max (Viscotek-TDA 305) üçlü dedektör sisteminden oluşan GPC sistemi kullanıldı.

3.2.3. Katı Madde Ölçüm Cihazı

Polimerlerin katı madde ölçümleri AND MX 50 cihazı ile TS EN 480-8 standardına uygun olarak yapıldı.

3.2.4. pH metre

Polimerlerin pH ölçümleri Mettler Toledo S220 cihazı ile ISO 4316 standardına uygun olarak yapıldı.

3.2.5. Densitometre

Polimerlerin yoğunluk ölçümleri Mettler Toledo DA-100M cihazı ile yapıldı. Ölçümler 20 °C'de yapıldı.

3.2.6. Viskozimetre

Polimerlerin viskozite ölçümleri 20°C' de, Brookfield DV2T cihazı ile Spinle 3 kullanılarak yapıldı.

3.2.7. Titratör

Polimerlerin klorür analizleri Metrohm 916 Ti-touch titratör cihazı ile yapıldı.

3.2.8. Alev Fotometresi

Polimerlerin suda çözünebilen alkali miktarının ölçümleri JENWAY PFP 7 cihazı ile yapılmıştır.

3.2.9. Harç Karıştırma Mikseri

Harç karıştırma mikseri kullanılarak harç karışımları hazırlandı.

3.2.10. Beton Mikseri

Beton mikseri kullanılarak beton karışımları hazırlandı.

3.2.11. Beton Çökme (Slump) Seti

Çökme hunisi, tablası ve şişleme çubuğu kullanılarak TS EN 480-1, TS EN 934-2+A1 standardı Çizelge 3.1 ve 3.2 ve atıfta bulunulan 'EN 12350-2 Çökme Deneyi'

standardına uygun olarak ürünlerin taze betondaki çökme deneyi ile kıvam ölçümleri yapıldı.

3.2.12. Beton Havametresi

Formtest beton havametresi ile TS EN 480-1, TS EN 934-2+A1 standardı Çizelge 3.1 ve 3.2 ve atıfta bulunulan 'EN 12350-7 Hava Muhtevasının Tayini' standardına uygun olarak taze beton hava tayini ölçümleri yapıldı.

3.2.13. Çimento Harcı Pres Makinesi

Formtest çimento harcı pres makinesi ile TS EN 196-1 standardına uygun olarak ürünlerin çimento harcında basınç dayanım tayinleri yapıldı. Deneylerde eğilme için 0.5 kN/sn, basınç için 1.5 kN/sn sabit yükleme hızları seçildi.

3.2.14. Beton Pres Makinesi

Pres makinesi ile TS EN 480-1, TS EN 934-2+A1 standardı Çizelge 3.1 ve 3.2 ve atıfta bulunulan 'TS EN 12390-3 Basınç Dayanım Tayini' standardına uygun olarak ürünlerin sertleşmiş betondaki basınç dayanımı tayinleri yapıldı. Deneylerde 0.6 MPa/s ($N/mm^2.s$) sabit bir yükleme hızı seçildi ve yük, numuneye, darbe tesiri olmaksızın, seçilen hızdan sapma, ± %10'u geçmeyecek şekilde, en büyük yüke ulaşılıncaya kadar sabit hızda uygulandı.

3.2.15. Beton Kür Havuzu

Kür havuzu kullanılarak TS EN 480-1, TS EN 934-2+A1 standardı Çizelge 3.1 ve 3.2'ye uygun olarak ürünlerin sertleşmiş betondaki performans etkisini görmek için 20ºC'ye şartlandırılmış su havuzunda kürlendirme yapıldı.

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Polikarboksilat Sentez Yönteminin Geliştirilmesi

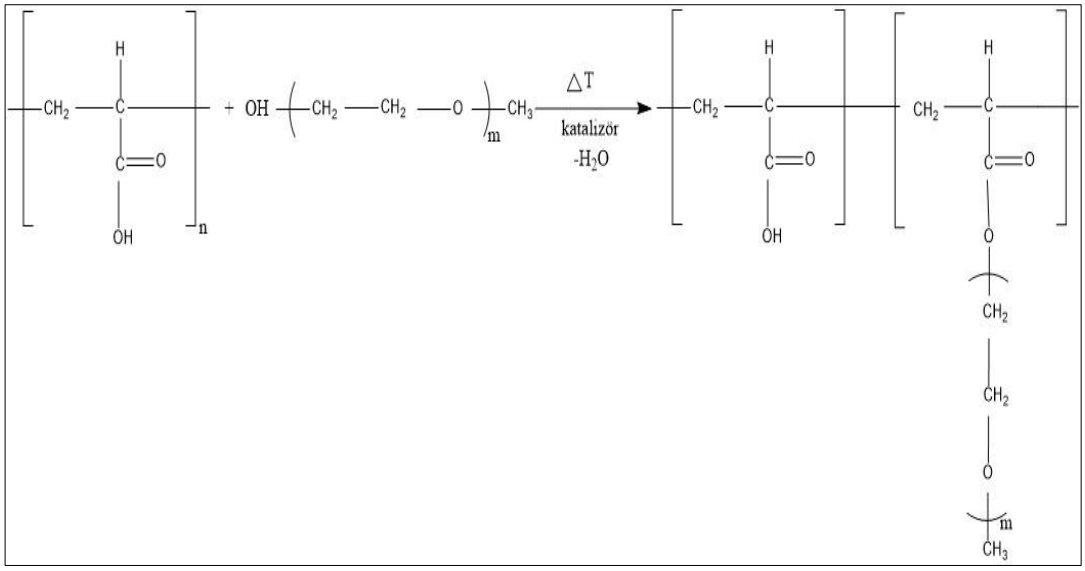
Metoksipolietilen glikol tipi polikarboksilatlar, anyonik ana yapıya bağlı poliglikol yan zincirlerden oluşan taraksı yapıdaki makromoleküllerdir. Bu tez çalışmasındaki MPEG tipi polikarboksilatlar; metoksipolietilen glikollerin, düşük moleküler ağırlıklı poliakrilik asit veya polimetakrilik asit omurgasına aşılanması ile sentezlenen kopolimerlerdir.

Met(akrilik) asit-aşı-metoksipolietilen glikol metil eter olarak tasarlanan kopolimerler, optimizasyon çalışmalarında farklı monomer, sıcaklık, süre ve mol oranlarında sentezlenmiş, karakterizasyonları tamamlandıktan sonra performansları karşılaştırılmıştır.

Ayrıca referans polikarboksilatlar temin edilerek, sentezlenen polikarboksilatların harç ve beton performans testlerinde çökme, yayılma ve mukavemet gelişimi değerleri bu referans polikarboksilatlarla karşılaştırılmış ve performansları değerlendirilmiştir. Bu hedefe ulaşmak için polimerizasyon koşulları değiştirilerek 7 farklı polimer sentezlenmiştir ve bu polimerler PC 1'den PC 7'ye kadar numaralandırılmıştır. Referans polimerler ise; Referans 1 ve Referans 2 olarak belirtilmiştir. Metoksi poletilen glikol mol oranları X<Y<Z olarak sıralanmıştır.

4.1.1. Poli(akrilik asit)-aşı-poli(etilen glikol) metil eter (PAA-aşı-MPEG) reaksiyonu

Basınca dayanıklı reaktörde 1/X mol/mol oranında poliakrilik asit ve metoksipolietilen glikol 1000 alınarak, reaksiyon 150°C'de, orta vakum altında ve asidik katalizör kullanılarak 8 saat süresince gerçekleştirilmiştir. Elde edilen polimer %50'lik sulu polimer çözeltisi elde edilecek şekilde su ile seyreltilmiştir.



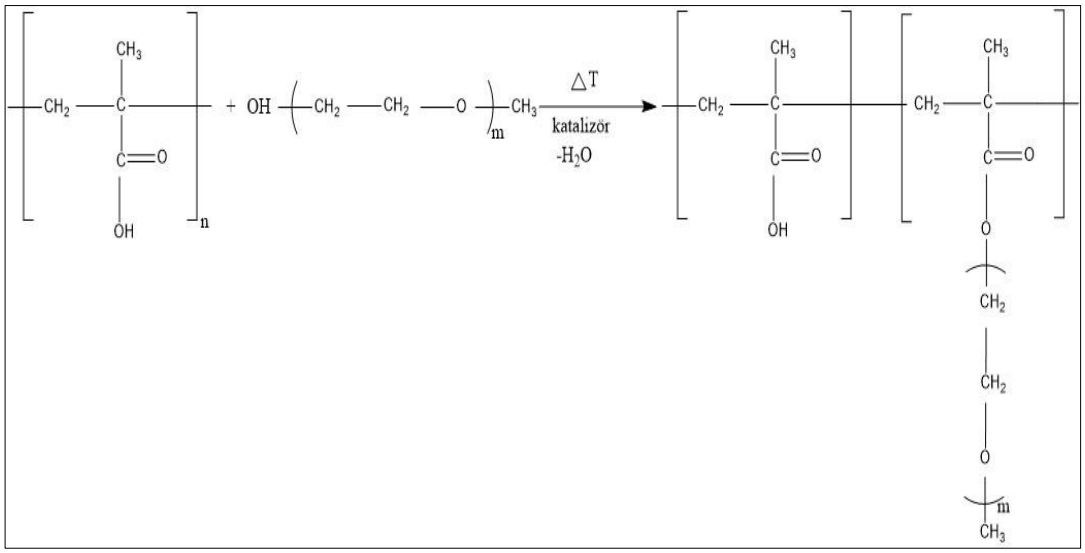
Şekil 4.1: PC 1'e ait polikarboksilat sentezi.

4.1.2. Poli(akrilik asit)-aşı-poli(etilen glikol) metil eter (PAA-aşı-MPEG) reaksiyonu

Basınca dayanıklı reaktörde 1/Z mol/mol oranında poliakrilik asit ve metoksipolietilen glikol 1000 alınarak, reaksiyon 150°C'de, orta vakum altında 8 saat süresince gerçekleştirilmiştir. Elde edilen polimer %50'lik sulu polimer çözeltisi elde edilecek şekilde su ile seyreltilmiştir.

4.1.3. Poli(metakrilik asit)-aşı-poli(etilen glikol) metil eter (PMA-aşı-MPEG) reaksiyonu

Basınca dayanıklı reaktörde 1/Z mol/mol oranında polimetakrilik asit ve metoksipolietilen glikol 1000 alınarak, reaksiyon 150°C'de orta vakum altında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi 8 saat olarak belirlenmiştir. PC 1'e göre poliakrilik asit yerine polimetakrilik asit karboksilik ana yapısı seçilmiştir. Elde edilen polimer %50'lik sulu polimer çözeltisi elde edilecek şekilde su ile seyreltilmiştir. Şekil 4.2'de PC 3'e ait polikarboksilat sentezi gösterilmektedir.



Şekil 4.2: PC 3’ e ait polikarboksilat sentezi.

4.1.4. Poli(akrilik asit)-aşı-poli(etilen glikol) metil eter (PAA-aşı-MPEG) reaksiyonu

Basınca dayanıklı reaktörde 1/Y mol/mol oranında poliakrilik asit ve metoksipolietilen glikol 2200 alınarak reaksiyon 150 °C’de orta vakum altında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi 8 saat olarak belirlenmiştir. PC 1, PC 2 ve PC 3’e göre polimerin eter yan zinciri daha uzundur. Elde edilen polimer %50’lik sulu polimer çözeltisi elde edilecek şekilde su ile seyreltilmiştir.

4.1.5. Poli(metakrilik asit)-aşı-poli(etilen glikol) metil eter (PMA-aşı-MPEG) reaksiyonu

Basınca dayanıklı reaktörde 1/Y mol/mol oranında polimetakrilik asit ve metoksipolietilen glikol 2200 alınarak reaksiyon 170°C’de orta vakum altında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi 8 saat olarak belirlenmiştir. Polimerin yan zincir uzunluğu Deney 4 ile aynı tutulmuştur. Elde edilen polimer %50’lik sulu polimer çözeltisi elde edilecek şekilde su ile seyreltilmiştir.

4.1.6. Poli(akrilik asit)-aşı-poli(etilen glikol) metil eter (PAA-aşı-MPEG) reaksiyonu

Basınca dayanıklı reaktörde 1/Z mol/mol oranında poliakrilik asit ve metoksipolietilen glikol 2200 alınarak reaksiyon 150 °C'de orta vakum altında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi 8 saat olarak belirlenmiştir. Yan zincir uzunluğu 4 ve 5 numaralı deney ile aynı alınmıştır. Elde edilen polimer %50'lik sulu polimer çözeltisi elde edilecek şekilde su ile seyreltilmiştir.

4.1.7. Poli(akrilik asit)-aşı-poli(etilen glikol) metil eter (PAA-aşı-MPEG) reaksiyonu

Basınca dayanıklı reaktörde 1/Y mol/mol oranında poliakrilik asit ve metoksipolietilen glikol 1000 alınarak orta vakum altında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Polimerin yan zincir uzunluğu 1,2 ve 3 numaralı deneyler ile aynıdır, farklı olarak deney sıcaklığı arttırılarak 170 °C'ye çıkarılmıştır. Elde edilen polimer %50'lik sulu polimer çözeltisi elde edilecek şekilde su ile seyreltilmiştir.

Laboratuvar denemeleri sonucu elde edilen polimerler FTIR, GPC analizleri paralelinde, referans 1 ve referans 2 isimli polikarboksilat numuneleri ile kıyaslanarak spektroskopik açıdan yorumlanmıştır. Performans testlerinde harç ve beton testleri ile kıvam ve dayanım değerleri ölçülmüştür. Testlerde kullanılan yöntemde; TS EN 934-2 Kimyasal katkılar- beton, harç ve şerbet için Bölüm 2: Beton katkıları- tarifler ve özellikler, uygunluk, işaretleme ve etiketleme' standardına uygunluk temel alınmıştır.

4.2. Polikarboksilatların Harçtaki Performans İncelemeleri

Harç testleri yapılacak tüm polikarboksilat örnekleri, aynı katı madde oranında olacak şekilde su ile seyreltilmiş ve harçta hava sürükleme olasılığını önlemek için hepsine hava kesici eklenmiştir. Kullanılan polikarboksilat miktarı, her bir testte 7 g (çimento miktarının kütlece %2'si oranında) alınmıştır. Tablo 4.1'de harç testlerinde kullanılan malzemelerin özellikleri ve dizayn verileri gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Harç performans testi dizayn ve malzeme özellikleri.

Çimento Kaynağı	**Cem I 42.5 R**
Su/Çimento Oranı (s/ç)	**0.45**
Çimento Miktarı (kg/m³)	**350**
Katkı Dozajı (%) (gr katkı/gr toplam bağlayıcı) *100)	**2.0**
Agrega-Kırma Kum (mm)	**0-3**
Kırma Kum Metilen değeri	**0.24**
Kırma Kum Özgül Ağırlık (g/cm³)	**2.61**

4.2.1. Kıvam (Yayılma) Testi

Çimento harcında işlenebilirliği ölçmek için 'mini çökme' metodu yaygın olarak kullanılır. Laboratuvar tipi mikser kullanılarak çimento, su, ince agrega ve polikarboksilat esaslı süperakışkanlaştırıcı karıştırılarak çimento hamuru hazırlanır. Metal koni cam plakanın üzerine yerleştirilir ve koninin içi çimento harcı ile doldurulur. Üst yüzey düzlenir ve koni yukarı doğru çekilerek harcın yayılması gözlemlenir. Harcın çapı birbiriyle 90° açı yapacak şekilde 2 farklı ölçümle belirlenir ve ortalama alınır. İlk yayılma değeri belirlendikten sonra harç tekrar karıştırma kabına konularak üstü nemli bezle örtülür ve 30 dk veya daha uzun süre işlenebilirliği gözlemlemek için bekletilir.

Bu çalışmada harç performans testlerinde, Oyak Bolu Çimento CEM I 42.5 çimento ve 0-3 mm agrega kullanılmış, eşit su/çimento ve eşit katkı kullanım oranı alınarak, polikarboksilatların kıvam ve kıvam koruma değerleri ölçülmüştür. Kıvam koruma ölçümleri, harcın ilk ölçümden sonra yarım saat ve bir saat bekletilmesi sonunda yapılmıştır. Şekil 4.3'de çimento harcının karıştırıldığı mikser ve numunenin yayılma değeri ölçümü gösterilmektedir.

a) b)

Şekil 4.3: a) Harç mikseri, b) harç yayılma ölçümü görüntüleri.

4.2.2. Dayanım (Mukavemet) Testi

Kıvam ölçümleri tamamlanan harçlar, 1. gün, 7. gün ve 28. günde mukavemet ölçümleri yapılmak üzere kalıplara alınarak ve pres makinesinde kırım yapılana dek sabit 20°C sıcaklığında tutulan kür havuzlarında bekletilerek kürlendirilmiştir. Şekil 4.4'de kürlendirilen harç numunelerinin mukavemet ölçümlerinin yapıldığı pres makinesi ve test esnasında bir numunenin görüntüsü gösterilmektedir.

Şekil 4.4: Harç pres makinesi ve test esnasında numunenin görüntüsü.

4.3. Polikarboksilatların Betondaki Performans İncelemeleri

Beton testleri yapılacak tüm polikarboksilat örnekleri, aynı katı madde oranında olacak şekilde su ile seyreltilmiş ve betonda hava sürükleme olasılığını önlemek için hepsine hava kesici eklenmiştir. Polikarboksilatların beton üzerindeki etkilerini incelemek için çökme, yayılma, birim ağırlık ve dayanım testleri yapılmıştır. Beton performans testlerinde kullanılan malzeme özellikleri Tablo 4.2'de ve agrega fiziki deney sonuçları Tablo 4.3'de gösterilmiştir.

Testlerde TS EN 480-1, TS EN 934-2+A1 standardı ve bu standartlar içerisinde atıfta bulunulan standartlara uygun olarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Deneylerde laboratuvar ortam sıcaklığı 20°C ± 2°C'de tutulmuştur.

Tablo 4.2: Beton performans testi dizayn ve malzeme özellikleri.

Çimento Kaynağı	Traçim Cem I 42.5 R
Su/Çimento Oranı (s/ç)	0.50
Çimento Miktarı (kg/m3)	350
Katkı Dozajı (%) (gr katkı/gr toplam bağlayıcı) *100)	Numunelere göre değişken
Çimento Özgül Ağırlık (g/cm3)	3.15

Tablo 4.3: Agrega Fiziki Deney Sonuçları.

Agrega Fiziki Deney Sonuçları				
Agrega Adı	**Özgül Ağırlık (kg/m3)**	**Su Emme (%)**	**Elek değeri <25 mm**	**Metilen Mavisi**
Doğal Kum	2.55	1.4	52.0%	0.95
Kırma Kum	2.61	1.9	10.0%	0.71
No 1	2.62	0.5	-	-
No 2	2.66	0.2	-	-

4.3.1. Çökme – Yayılma Testi

İşlenebilirliği tam olarak ölçen bir deney olmasa da kıvamı ölçen ve yansıtan deneyler vardır. Genel kabul; çökme veya yayılma testleri ile işlenebilirliğe karar vermektir. Bu çalışmada TS EN 12350-5 standardına uygun olarak yayılma testi yapılarak, tez kapsamında sentezlenen polikarboksilatlar ile hazırlanan beton karışımına ait sonuçlar, referans polikarboksilat içeren beton karışımlarının sonuçları ile kıyaslanmıştır. Tüm testlerde beton sıcaklığı 20°C olarak ölçülmüştür. Tüm çalışmalar eşit su/çimento oranında yapılmış, betonda çökme ve yayılma değerlerine bakılmış ve referans numunelerin test sonuçları ile kıyaslanmıştır. Daha önce yapılmış olan harç performans deneylerinde referans polikarboksilatların su kesme oranının

sentezlenen polikarboksilatlara göre daha düşük olduğu görüldüğü için, bu deneylerde polikarboksilat miktarları farklı alınarak beton karışımları hazırlanmış ve betondaki segregasyon önlenmeye çalışılmıştır. Polikarboksilat numunesinin yayılma testi esnasındaki görüntüsü Şekil 4.5'de gösterilmiştir. Her bir test örneği için kalıplara alınmadan önce, TS EN 12390-6 standardına göre taze betonun sıkıştırılarak birim hacimdeki ağırlığı (kg/m^3) ölçülmüştür.

Şekil 4.5: Yayılma testi esnasında numunenin görüntüsü.

4.3.2. Dayanım Testi

Beton numunelerinin basınç dayanımını tespit etmek için yapılan testler TS EN 12390-3 ve TS EN 12390-4 standartlarına göre yapılmıştır. Kırım günü gelmiş numuneler kür havuzundan çıkarılır ve yaklaşık 1 saat kurumaya bırakılmıştır. Beton pres makinesi kırıma hazır hale getirildikten sonra küp numuneler pürüzlü yüzey ön tarafa gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Kırım işlemi sonunda cihazın göstergesinde okunan en büyük yük kaydedilmiştir. Basınç dayanımı ölçümü esnasında bir numunenin görüntüsü Şekil 4.6'da gösterilmiştir.

Şekil 4.6: Basınç dayanımı ölçümü esnasında numunenin görüntüsü.

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

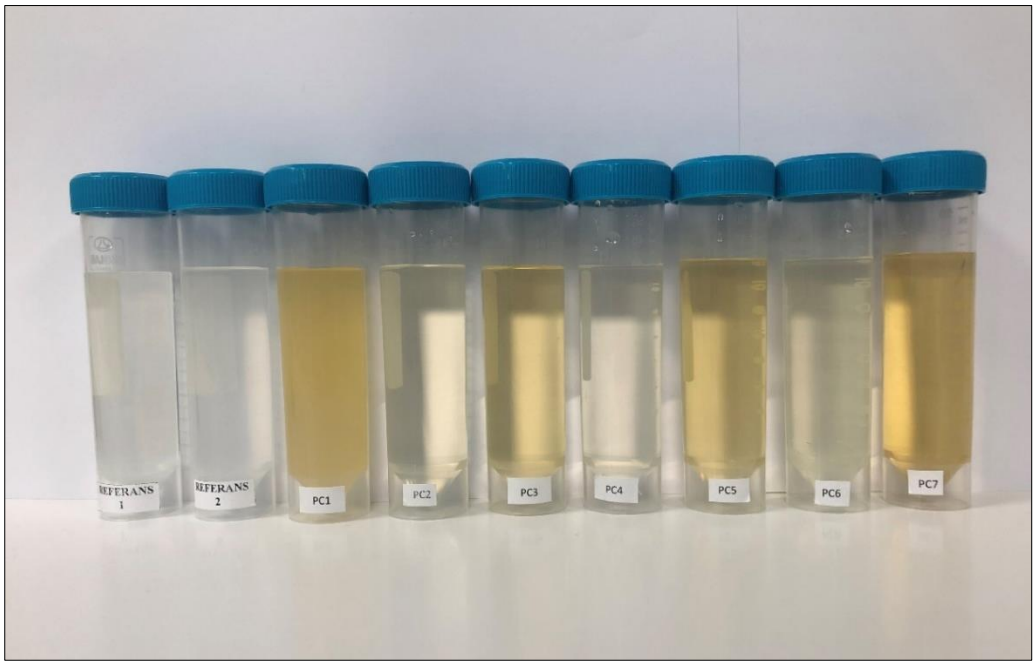
5.1. Polikarboksilatlara Ait Fiziksel Analizler

Sentezlenen polikarboksilatların fiziksel analiz değerlerine ait sonuçlar Tablo 5.1'de verilmektedir. Sentez sonunda elde edilen ürünlerin tümünün katı madde oranı %50 yapılarak sulu polimer çözeltisi halinde saklanmıştır.

Tablo 5.1: Sentezlenen Polimerlerin Fiziksel Analiz Değerleri.

Polimer Kodu	Görünüş	pH	Yoğunluk (g/cm) (20 °C)	Viskozite (cP) (20 °C)	Katı Madde %	Suda Çözünebilen Klor %	Alkali Miktarı %
Referans 1	Hafif bulanık, renksiz, homojen sıvı	2.30	1.101	592	50.3	0.005	0.7
Referans 2	Hafif bulanık, renksiz, homojen sıvı	3.56	1.103	992	49.4	0.004	0.5
PC 1	Koyu sarı, homojen sıvı	4.47	1.111	796	49.3	0	0.5
PC 2	Açık sarı homojen sıvı	4.11	1.104	470	50.1	0	0.7
PC 3	Sarı homojen sıvı	4.33	1.104	624	50.3	0	0.6
PC 4	Hafif bulanık, renksiz, homojen sıvı	4.37	1.101	560	49.8	0	0.6
PC 5	Sarı homojen sıvı	3.79	1.105	1072	50.2	0	0.5
PC 6	Açık sarı homojen sıvı	4.01	1.084	540	49.9	0	0.7
PC 7	Koyu sarı homojen sıvı	4.07	1.088	620	50.2	0	0.6

Referans polikarboksilatların görünüşlerinin renksiz ve hafif bulanık olduğu gözlemlenmektedir. Sentezlenen polikarboksilatların görünüşleri ise renksiz, hafif bulanık veya sarı renklidir. Şekil 5.1'de tüm polikarboksilat örnekleri gösterilmektedir. Polikarboksilatların tümünde yoğunluk değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Referans 1 polikarboksilatının pH değeri, diğer polikarboksilatlara göre biraz daha düşüktür, diğer tüm polikarboksilatların pH değerleri 3.5- 4.5 arasında değişmektedir ve tümü asidiktir. Suda çözünebilen klorür, sentezlenen polikarboksilatların hiçbirinde görülmemiştir. Referans polikarboksilatlarda görülen çok düşük oranlardaki klorürün deiyonize olmayan su kullanılmış olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Tüm polikarboksilatların katı madde miktarı, sentez sonunda referans polikarboksilatlar ile aynı konsantrasyona getirilmiştir ve birbirine eşittir. Alkali miktarının tüm polikarboksilatlarda birbirine yakın olduğu görülmektedir.

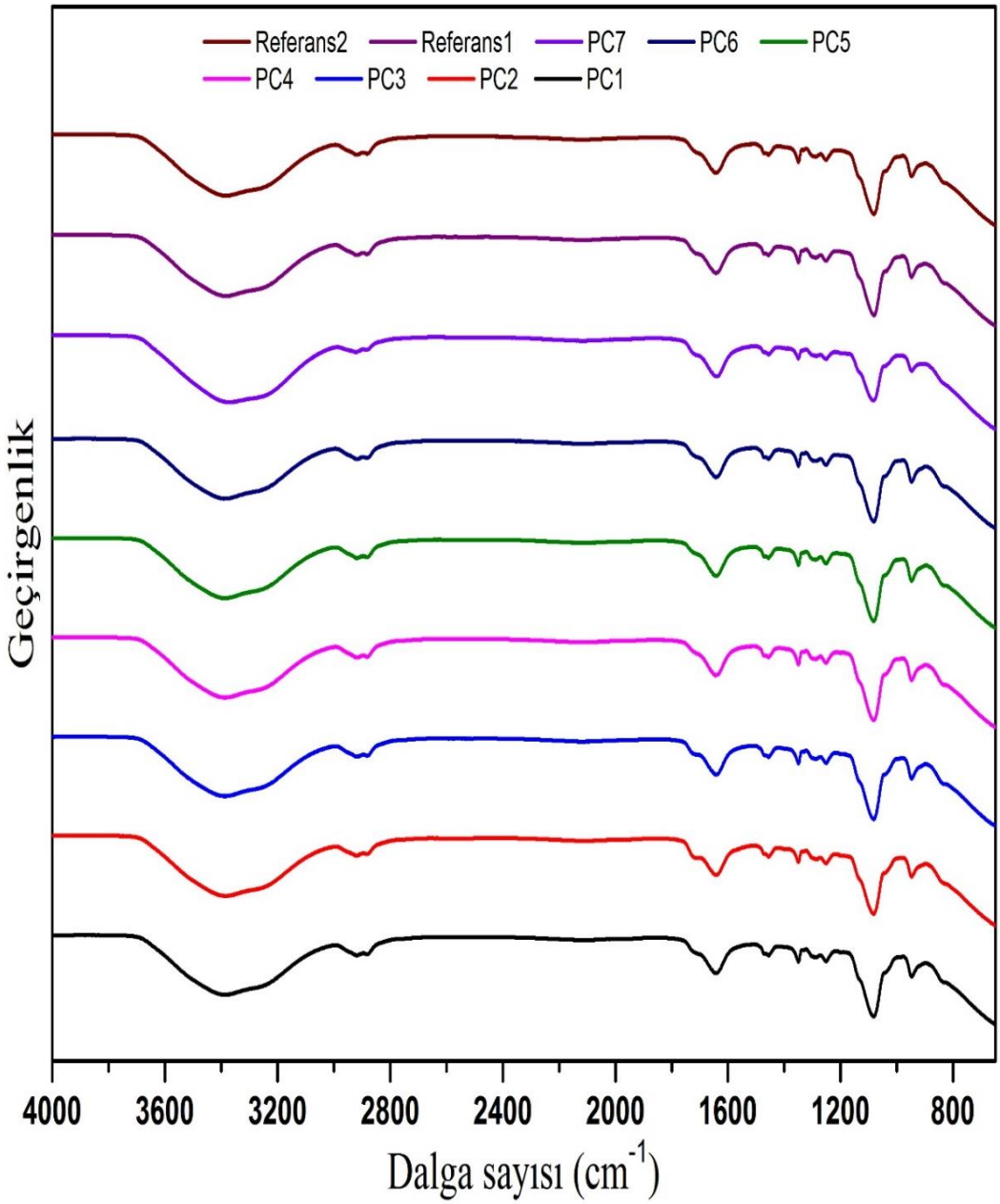


Şekil 5.1: Referanslar ve sentezlenen polikarboksilatların genel görüntüsü.

5.2. Polikarboksilatların FTIR Spektrumları

Referans olarak alınan iki polikarboksilat ve sentezlenen polikarboksilatların FTIR spektrumlarının birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Şekil 5.2'de tüm

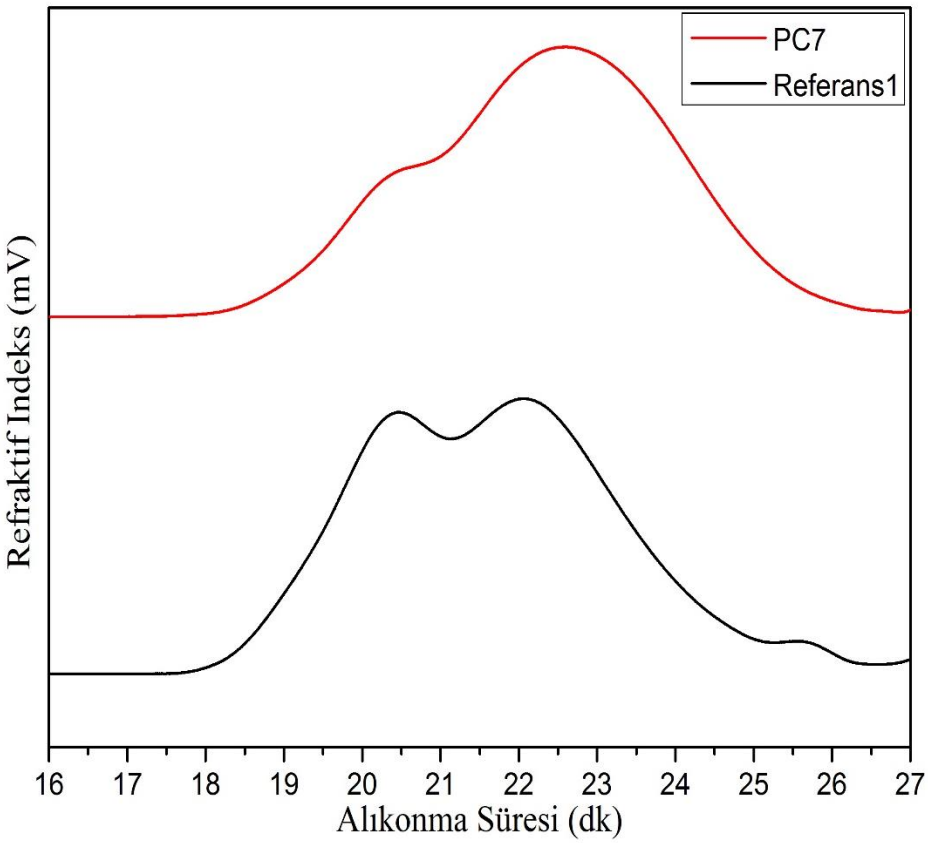
polikarboksilatların FTIR spektrumları verilmektedir. Spektrum incelendiğinde; 2922 cm^{-1} piki; hidrofobik alifatik grupların (CH, CH_2) karakteristik adsorpsiyonunu göstermektedir. 947 cm^{-1} ve 1082 cm^{-1} pikleri; oksietilen gruplarını ($[-O-CH_2-CH_2-]_n$) işaret eden C-O-C gerilmesini, 1644 cm^{-1}, 1252 cm^{-1} ve 1349 cm^{-1} pikleri; akrilik gruplarını (-COOH) işaret eden C=O ve C-O gerilmelerini göstermekt



Şekil 5.2: Referans 1, Referans 2 ve Sentezlenen Polikarboksilatlara Ait FT-IR Spektrumları.

5.3. Polikarboksilatların GPC Analiz Sonuçları

Referans polikarboksilatlar ile sentezlenen polikarboksilatların GPC diyagramları incelendiğinde, PC 5 haricindeki polikarboksilatların çıkış sürelerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. PC 5 polikarboksilatının moleküler ağırlığının, diğer polikarboksilatlara göre daha yüksek olduğu ve kolondan erken çıktığı sonucuna varılabilir. Referans 1 ve Referans 2 polikarboksilatlarının, sentezlenen diğer polikarboksilatlara göre daha yüksek moleküler ağırlıkta oldukları görülmektedir. Polidispersite indeksi (PI); Referans 1 ve PC 4 polikarboksilatlarında birbirine yakın çıkmıştır. Bu polimerlerin zincir uzunluklarının birbirine olan yakınlığının benzer olduğu düşünülmüştür. Referans 2 ile PC 1, PC 2, PC 3, PC 6 ve PC 7 polikarboksilatlarının PI değerlerinin de birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. PC 5 polikarboksilatının PI değeri ise beklenenden yüksektir. GPC analiz değerleri Tablo 5.2'de verilmektedir. Şekil 5.3'de örnek olarak Referans 1 ve PC 7'ye ait GPC diyagramı gösterilmektedir.



Şekil 5.3: Referans 1 ve PC 1 Polikarboksilatlarına Ait GPC Diyagramı.

Tablo 5.2: Sentezlenen Polimerlerin GPC Analiz Sonuçları

Deney No	Mn (Da)	Mw (Da)	Mw/Mn (PI)	Alıkonma Süresi	RI Alan
Referans 1	25435	64873	2.550	22.057	1120.39
Referans 2	25876	88531	3.421	20.280	972.35
PC 1	12855	45311	3.525	22.593	928.91
PC 2	9377	32015	3.414	22.757	495.35
PC 3	14712	50019	3.400	22.503	744.11
PC 4	10648	29158	2.738	22.600	369.29
PC 5	40530	346800	8.556	17.737	633.65
PC 6	17238	57249	3.321	22.317	720.91
PC 7	13708	47791	3.486	22.59	1060.09

5.4. Taze Beton ve Sertleşmiş Beton Test Sonuçları

5.4.1. Çimento Harcına Ait Test Sonuçları

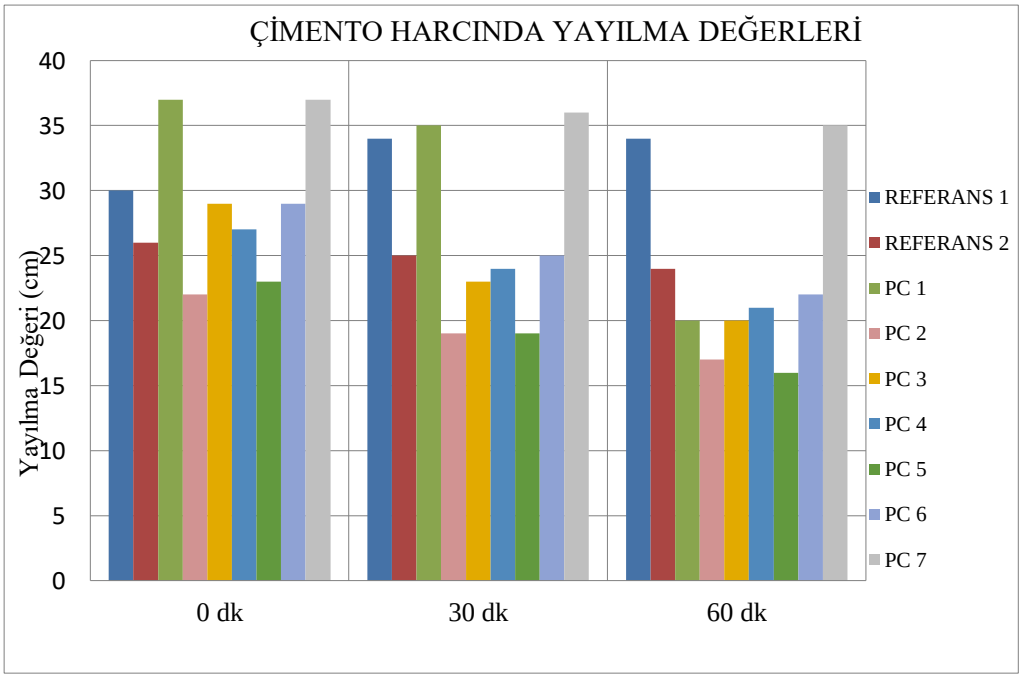
Sentezlenen polimerlerin çimento harcı üzerindeki etkilerinin sonuçları Tablo 5.3'de sunulmaktadır.

Çimento harcında yapılan çalışmalarda, kıvam-yayılma deney sonuçları incelendiğinde, Referans 1 polikarboksilatının ilk su kesme değerinin düşük olduğu, 30 dk ve 60 dk sonra yapılan ölçümlerde de ilk kıvama göre kıvam artışı olduğu gözlenmiştir. Polikarboksilatların su kesici veya kıvam koruyucu olarak sınıflandırılmasına göre; bu polikarboksilat kıvam koruyucu tipte polikarboksilat gibi davranmaktadır, fakat zaman içerisinde kıvam artışının olması polikarboksilatlarda işlenebilirliği olumsuz etkilediğinden çimento üzerindeki bu etkiden kaçınılmaktadır. Referans 2'nin, sentezlenen diğer polikarboksilatlara göre ilk yayılma değerinin daha düşük olduğu ve buna dayanarak, su kesme performansının daha az olduğu gözlenmiştir. Referans 2'nin, 30 dk ile 60 dk sonrasında ilk kıvamına yakın yayılma

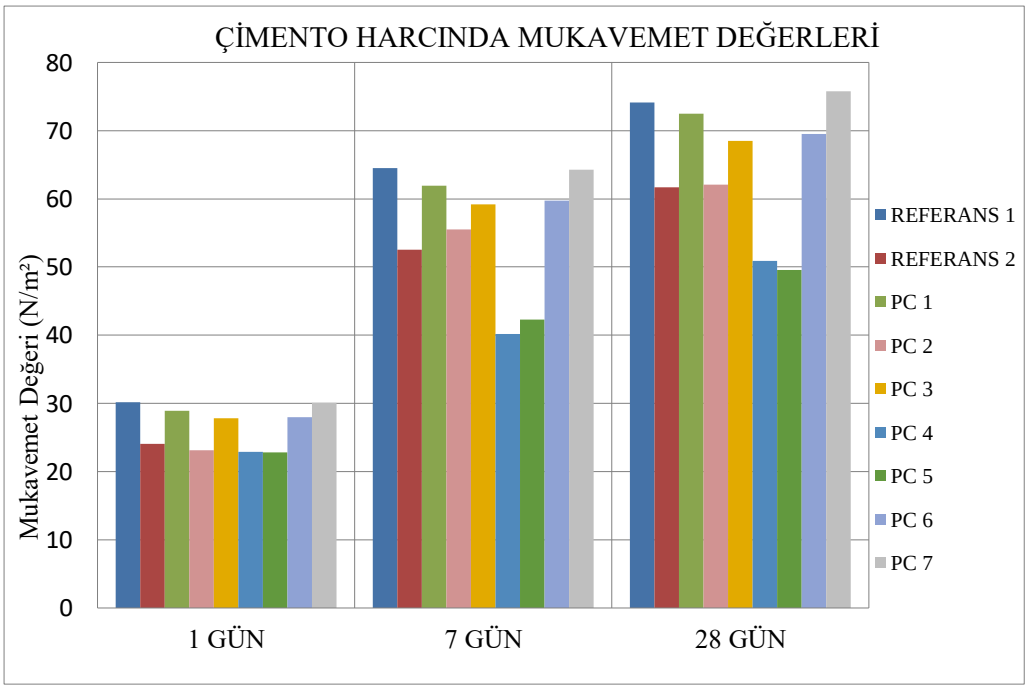
değeri sonuçları vermesi kıvam koruyucu tipte bir polikarboksilat olduğunu göstermektedir. Sentezlenen PC 1 ve PC 7 polikarboksilatlarının ilk yayılma değerlerinin yüksek olduğu ve çimento harcı üzerinde daha etkin su kesme performansı sağladığı görülmüştür. PC 1 polimeri, PC 7'ye göre daha hızlı kıvam kaybettiğinden, PC 7'nin dispersiyon süresinin daha uzun olduğu sonucuna varılabilir. Sentezlenen polikarboksilatlardan PC 2 ve PC 5, ilk yayılma değerlerine bakıldığında diğer polikarboksilatlara göre daha düşük yayılma sonuçları verdiğinden, dispersiyon özelliklerinin diğer polikarboksilatlara göre daha düşük olduğu düşünülmektedir. PC 3 ve PC 6 polikarboksilatları, Referans 2 polikarboksilatı ile benzer sonuçları vermiştir. Çimento harcında polikarboksilatların mukavemet ölçüm sonuçları incelendiğinde, 1 günlük (erken dayanım) değerlerinin Referans 1, PC 1, PC 3, PC 6 ve PC 7 polikarboksilatlarında yüksek ve birbirine yakın olduğu görülmüştür. Referans 2, PC 2, PC 4 ve PC 5 ise daha düşük erken dayanım sonuçları göstermektedir. 7 günlük ve 28 günlük (nihai dayanım) sonuçlarında da Referans 1, PC 1 ve PC 7 polikarboksilatları yüksek mukavemet değerleri vermektedir. Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'de tüm polikarboksilatların yayılma ve mukavemet değerleri gösterilmektedir.

Tablo 5.3: Polikarboksilatların Çimento Harcında Performans Test Sonuçları.

Polimer Kodları	**Kıvam-Yayılma Ölçümleri**			**Mukavemet Ölçümleri**		
	0 (ilk yayılma zamanı)	**30 dk sonraki ölçüm**	**60 dk sonraki ölçüm**	**1 gün**	**7 gün**	**28 gün**
Referans 1	30	35	35	30.2	64.5	74.1
Referans 2	26	25	24	24.1	52.5	61.7
PC 1	37	35	25	28.9	61.9	72.5
PC 2	22	19	17	23.1	55.5	62.1
PC 3	29	23	20	27.8	59.2	68.5
PC 4	27	24	21	22.9	40.2	50.9
PC 5	23	19	16	22.8	42.3	49.6
PC 6	29	25	22	28.0	59.7	69.5
PC 7	37	36	35	30.1	64.3	75.8



Şekil 5.4: Çimento Harcında Yayılma Değerleri Gösterimi.



Şekil 5.5: Çimento Harcında Mukavemet Değerleri Gösterimi

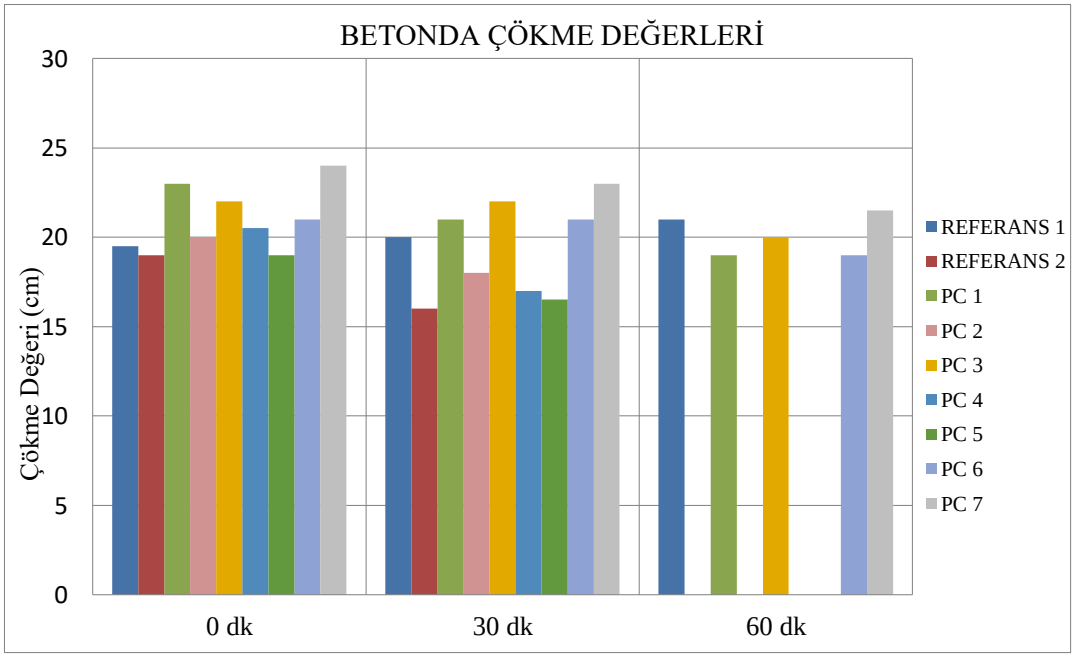
5.4.2. Betona Ait Test Sonuçları

Sentezlenen polimerlerin beton üzerindeki etkilerinin incelendiği çalışma sonuçları Tablo 5.4 ve Tablo 5.5'de verilmiştir.

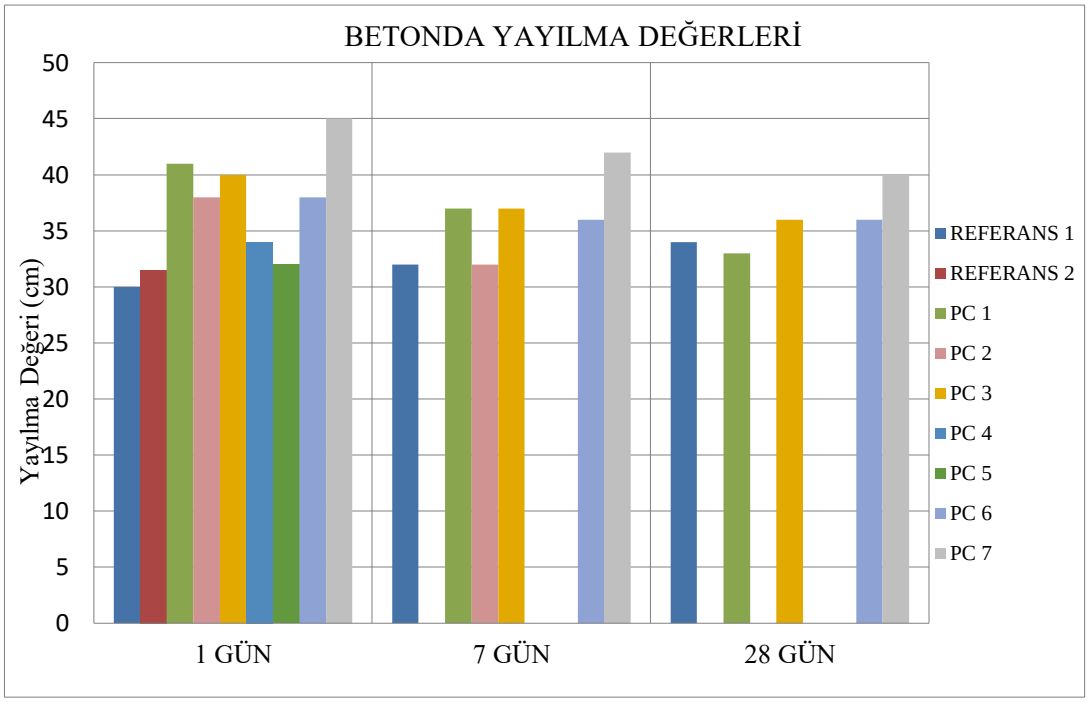
Betonda yapılan çalışmalar sonucu, çökme testi sonuçları ile yayılma testi sonuçlarının birbirini doğruladığı görülmektedir. Yayılma deney sonuçları incelendiğinde, Referans 1 polikarboksilatı, çimento harcındaki sonuçlara benzer davranış göstermiş ve ilk kıvam değeri daha düşükken, zamanla beton karışımında kıvam artışı olduğu gözlenmiştir. Referans 2'nin yayılma değeri, sentezlenen PC 4 ve PC 5 polikarboksilatları ile yakındır ve ilk yayılma değerleri diğer polikarboksilatlara göre daha düşüktür. Referans 2, çimento harcında daha fazla kıvam korumuş, fakat betonda kıvam değeri daha hızlı düşmüştür. Bu sonuçta çimento tipinin de etkisi olduğu düşünülebilir. Sentezlenen polikarboksilatlardan PC 2, PC 4 ve PC 5, 60. dk' da kıvam değeri ölçülemeyecek kadar kıvam kaybetmiştir. Bu açıdan dispersiyon etkilerinin zayıf olduğu düşünülmüştür. PC 3 ve PC 6 polikarboksilatları daha yüksek ilk yayılma değerleri ve kıvam koruma etkisi göstermiş, PC 3'ün çökme ve ilk yayılma değerlerinin, PC 6'ya göre daha iyi olduğu gözlenmiştir. Polikarboksilatların mukavemet ölçüm sonuçları incelendiğinde, 1 günlük (erken dayanım) değerlerinin, Referans 1, PC 1, PC 3, PC 6 ve PC 7 polikarboksilatlarında yüksek ve birbirine yakın olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar harç üzerinde gösterdikleri mukavemet etkisi ile örtüşmektedir. Referans 2, PC 2, PC 4 ve PC 5 ise daha düşük erken dayanım sonuçları göstermektedir. 7 günlük ve 28 günlük (nihai dayanım) sonuçlarında da Referans 1, PC 1, PC 3 ve PC 7 polikarboksilatları yüksek mukavemet değerleri vermektedir. Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de tüm polikarboksilatların betondaki çökme-yayılma değerleri, Şekil 5.8'de ise betonda mukavemet değerleri gösterilmektedir. Betonda hava sürüklenmesini önlemek üzere tüm polikarboksilatlara eklenen hava kesici sayesinde, beton havametresi ile yapılan ölçümler, tüm beton karışımlarındaki hava miktarının %2'nin altında olduğu göstermiştir.

Tablo 5.4: Polikarboksilatların Beton Çökme ve Yayılma Test Sonuçları.

Polimer Kodları	Çökme (cm)			Yayılma (cm)			Birim Ağırlık (kg/m3)
	0	30 dk	60 dk	0	30 dk	60 dk	
Referans 1	1.5	20	21	30	32	34	2418
Referans 2	19	16	-	31.5	-	-	2412
PC 1	23	21	19	41	37	33	2411
PC 2	20	18	-	38	32	-	2410
PC 3	22	22	20	40	37	36	2415
PC 4	20.5	17	-	34	-	-	2418
PC 5	19	16.5	-	32	-	-	2413
PC 6	21	21	19	38	36	36	2410
PC 7	24	23	21.5	45	42	40	2417



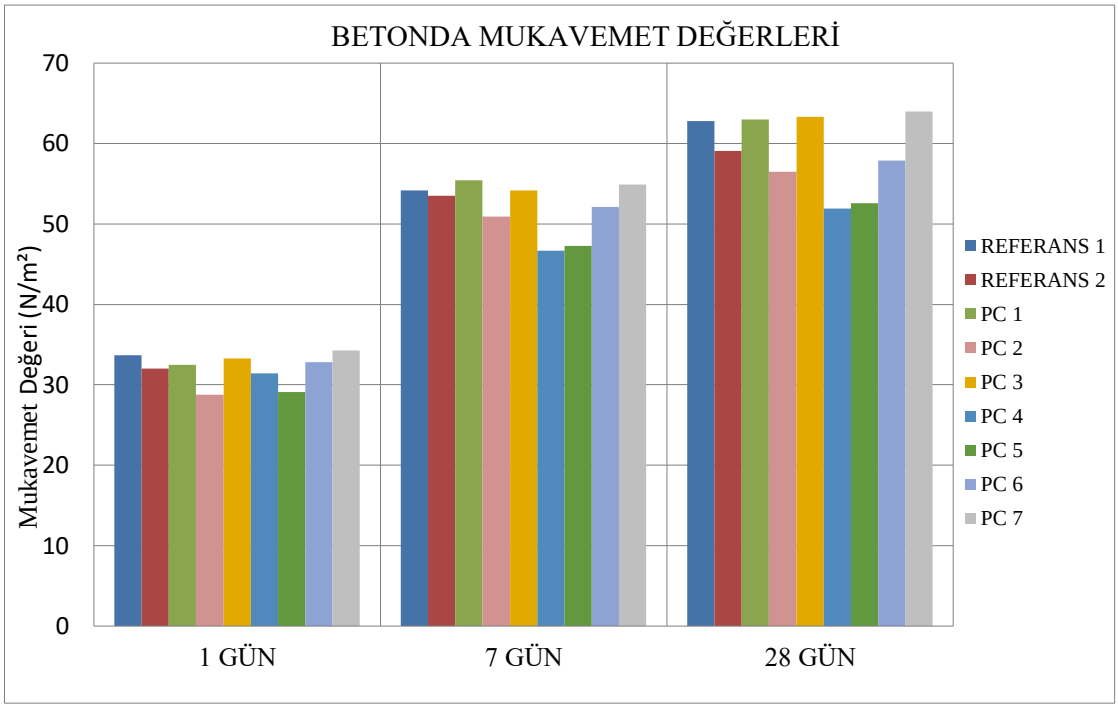
Şekil 5.6: Betonda Çökme Değerleri Gösterimi.



Şekil 5.7: Betonda Yayılma Değerleri Gösterimi

Tablo 5.5: Polikarboksilatların Beton Basınç Dayanımı Test Sonuçları

Polimer Kodları	**Basınç Dayanımları (N/mm^2)**		
	1 gün	***7 gün***	***28 gün***
Referans 1	33.7	54.2	62.8
Referans 2	32.0	53.5	59.1
PC 1	32.5	55.4	63.0
PC 2	28.8	50,9	56.5
PC 3	33.3	54.2	63.3
PC 4	31.4	46.7	51.9
PC 5	29.1	47.3	52.6
PC 6	32.8	52.1	57.9
PC 7	34.3	54.9	64.0



Şekil 5.8: Betonda Mukavemet Değerleri Gösterimi

6. SONUÇ

Sentezlenen polikarboksilatların çimento harcı ve beton üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmalarda elde edilen sonuçlara göre; molekül ağırlığı ve polidispersite değerleri birbirine yakın olan PC 1 ve PC 7 polikarboksilatları, diğer polikarboksilatlara göre çimento ve beton üzerinde daha etkili bir dispersiyon etkisi göstermiştir. Moleküler ağırlığı diğer polikarboksilatlara göre daha yüksek olan PC 5 polimerinin, çimento ve beton üzerindeki dispersiyon etkisinin az olduğu gözlenmiştir. PC 4 ve PC 6 polikarboksilatlarının test sonuçları, eşit yan zincir uzunluğu ve sıcaklıkta, yan zincirin mol oranı arttırıldığında ilk yayılma değerinin biraz daha düşük olduğunu göstermiştir. Ana zincir yapısında poliakrilik asit veya polimetakrilik asit olmasının çok farklı etki yarattığı gözlemlenmemiş, PC 1 ve PC 3 polikarboksilatlarını sonuçları değerlendirildiğinde, aynı moleküler ağırlıklı monomerler kullanılarak, yan zincirin mol oranı arttırıldığında, ilk dispersiyon etkisinin düşük, kıvam koruma etkisinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Sıcaklıklar arttırılarak, eşit mol oranlarında karboksilik asit/PEO ile yapılan sentezlerde, düşük moleküler ağırlıklı polietilen glikol zinciri içeren kopolimer ile daha iyi yayılma ve mukavemet sonuçları elde edilmiştir. Çimento ve beton üzerindeki dayanım etkileri PC 1, PC 3 ve PC 7 polikarboksilatlarında sentezlenen diğer polikarboksilatların üstündedir.

Sonuç olarak; PC 2, PC 4, PC 5 ve PC 6 polimerleri, betonda istenen özelliğe bağlı olarak kullanılabilirliği olan polikarboksilatlar olarak değerlendirilmekle beraber, PC 1, PC 3 ve PC 7 polikarboksilatları daha iyi dispersiyon özelliği göstermiştir. Bu nedenle, betonda su azaltma ve istenen mukavemet değerlerini sağlamak üzere hazır beton sektöründe kullanılabilir özelliklerde polimerler olarak değerlendirilmiştir.

KAYNAKLAR

Agarwalu S.K., Masood I., Malhotra S.K., (2000), ‘’Compatibility of Superplasticizers with Different Cements’’, Construction and Building Materials, 14, 253-259.

Akhlaghi O., Aytas T., Tatli B., Sezer D, Hodaei A., Favier A., Scrivener K., Menceloglu Y.Z., Akbulut Ö., (2017), ‘‘Modified Poly(Carboxylate Ether)-Based Superplasticizer for Enhanced Flowability of Calcined Clay-Limestone-Gypsum Blended Portland Cement’’, Cement and Concrete Research, 101, 114-122.

Akhlaghi O., Menceloglu Y.Z., Akbulut Ö., (2017), ‘‘Poly(Carboxylate Ether)-Based Superplasticizer Achieves Workability Retention in Calcium Aluminate Cement’’, Scientific Reports, 7(41743), 1-7.

American Society for Testing and Materials, (2012), ‘‘C 109/C 109m Test Method For Compressive Strength Of Hydraulic Cement Mortars’’, ASTM International.

Back D. M., Clark E. M., Ramachandran R., (2000), ‘‘Polyethers, Ethylene Oxide Polymers’’, Union Carbide Corporation, 10, 673-695.

Borget P., Galmiche L., Le Meins J.F., Lafuma F., (2005), ‘‘Microstructural Characterisation and Behaviour in Different Salt Solutions of Sodium Polymethacrylate-g-PEO Comb Copolymers’’, Colloids and Surfaces A: Physicochem Engineering Aspects, 260, 173–182.

Chandra S., Björnström J., (2002), ‘‘Influence of Superplasticizer Type and Dosage on the Slump Loss of Portland Cement Mortars Part II’’, Cement and Concrete Research, 32, 1613–1619.

Cheung J., Jeknavorian A., Roberts L., Silva D., (2011), ‘‘Impact of Admixtures on the Hydration Kinetics of Portland Cement’’, Cement and Concrete Research, 41, 1289–1309.

Cho H. Y., Suh J. M., (2004), ‘Effects of the Synthetic Conditions of Poly{Carboxylate-G-(Ethylene Glycol) Methyl Ether} on the Dispersibility in Cement Paste’’, Cement and Concrete Research, 35, 891-899.

Collepardi M., (2005), ‘‘Advances in Chemical Admixtures for Concrete’’, 257-289.

Comparet C., Nonat A., Pourchet S., Mosquet M., Maitrasse P., (2003), ‘‘The Molecular Parameters and the Effect of Comb-Type Superplasticizers on Self Compacting Concrete. A Comparison of Comb-Type Superplasticizers Adsorption onto a Basic Calcium Carbonate Medium in the Presence of Sodium Sulphate’’, Technical Report No: Ms #B50, Université De Bourgogne 5613 Faculté Des Sciences, France.

Cook R., Ma H., Kumar A., (2019), ‘‘Mechanism of Tricalcium Silicate Hydration in the Presence of Polycarboxylate Polymers’’, SN Applied Sciences, 1:145, 1-18.

Dalas F., Nonat A., Pourchet S., Mosquet M., Rinaldi D., Sabio S., (2015) ‘‘Tailoring the Anionic Function and the Side Chains of Comb-Like Superplasticizers to Improve their Adsorption’’, Cement and Concrete Research, 67, 21-30.

Dalas F., Pourchet S., Nonat A., Rinaldi D., Sabio S., Mosquet M., (2015), ‘‘Fluidizing Efficiency of Comb-Like Superplasticizers: The Effect of the Anionic Function, the Side Chain Length and the Grafting Degree’’, Cement and Concrete Research, 71, 115–123.

Das S, Banik M., Chen G., Sinhaa S., Mukherjee R., (2015), ‘‘Polyelectrolyte Brushes: Theory, Modelling, Synthesis and Applications’’, The Royal Society of Chemistry, 11, 8550—8583.

EFCA- European Federation Of Concrete Admixture Associations, (2002), ‘‘Superplasticizing Admixtures’’, The Netherlands, November, 1-2.

Ferrari L., Bernard L., Deschner F., Kaufmann J., Winnefeld F., Plank J., (2012), ‘‘Characterization of Polycarboxylate-Ether Based Superplasticizer on Cement Clinker Surfaces’’, Journal of American Ceramic Society, 95 (7), 2189–2195.

Flatt R.J., Schober I., Raphael E., Plassard C., Lesniewska E., (2009), ‘‘Conformation of Adsorbed Comb Copolymer Dispersants’’, Langmuir, 25, 845-855.

Giraudeau C., D’espinose De Lacaillerie J.B., Souguir Z., Nonat A., Flatt, R.J. (2009), ‘‘Surface and Intercalation Chemistry of Polycarboxylate Copolymers in Cementitious Systems’’ Journal of the American Ceramic Society, 92 (11), 2471–2488.

Habbaba A., Plank J., (2010), Interaction Between Polycarboxylate Superplasticizers and Amorphous Ground Granulated Blast Furnace Slag’’ The American Ceramic Society, 93(9), 2857–2863.

Hamada D., (2003), ‘‘Development of Slump-Loss Controlling Agent with Minimal Setting Retardation. in Superplasticizers and Other Chemical Minimal Setting Retardation’’, Proceedings Seventh International Conference CANMET, 127-142, Berlin, Germany, 7-9 January.

Hanehara S., Yamada K., (1999), ‘‘Interaction Between Cement and Chemical Admixture from the Point of Cement Hydration, Absorption Behaviour of Admixture and Paste Rheology’’, Cement and Concrete Research, 29, 1159–1165.

Houst Y.F., Flatt R. J, Bowen P., Hofmann H., Widmer J., Mäder U., Sulser U., Bürge T. A., (1999), ‘‘New Superplasticizers: from Research to Applications’’, Modern Concrete Materials: Binders, Additions and Admixtures (R, K. Dhir And T. D. Dyer, Eds.), Thomas Telford, London, 1-12.

Hu K., Sun Z., Yang H., (2019), ‘‘Effects of Polycarboxylate Superplasticizers with Different Functional Units on Early Hydration Behavior of Cement Paste’’, Journal of Materials in Civil Engineering, 31(5), 1-10.

Ichebadu G., Amadi & Kemejika I., Amadi-Oparaeli, (2018), ‘‘Effect of Admixtures on Strength and Permeability of Concrete’’, The International Journal of Engineering and Science (IJES), 7(7), 01-07.

Jansen D., Neubauer J., Neunhoeffer F.G., Haerzschel R., Hergeth W.D., (2012), ‘‘Change in Reaction Kinetics of A Portland Cement Caused by a Superplasticizer Calculation of Heat Flow Curves From XRD Data’’, Cement and Concrete Research, 42, 327–332.

Javadi A., Mehr H. S., Soucek M., (2017), ‘‘(Meth)Acrylated Poly(Ethylene Glycol)s as Precursors for Rheology Modifiers, Superplasticizers and Electrolyte Membranes a Review’’, Society of Chemical Industry Polymer International, 66, 1765–1786.

Jin H., Chen Q., Wu S., Shen J., (2012), ‘‘Effect of Length of Branched-Chain of Paa-g-Mpeo on Dispersion of CaCO3 Aqueous Suspensions’’, Polymer Bull., 68, 597–605.

Kjeldsen A.M., Flatt R.J., Bergström L., (2006), ‘‘Relating the Molecular Structure of Comb-Type Superplasticizers to the Compression Rheology of MgO Suspensions’’, Cement and Concrete Research, 36, 1231–1239.

Kong H. J., Bike S.G., Li V.C., (2006), ‘‘Effects of a Strong Polyelectrolyte on the Rheological Properties of Concentrated Cementitious Suspensions’’, Cement and Concrete Research, 36, 851–857.

Kuıla D., Blay G.A., Borjas R.E., Hughes S., Maddox P., Rice K., Stansbur W., Laurel N., (1999), ‘‘Polyacrylic Acid (Poly-A) as a Chelant and Dispersant’’, Journal of Applied Polymer Science, 73, 1097–1115.

Laichaoui A., Zidol A., Kettab R.M., Bali A., Hamou A.T., (2019), ‘‘Effect of the Type of Superplasticizer on the Properties of Cementitious Systems Incorporating Slag’’ Journal of Adhesion Science and Technology, 33(2), 187-207.

Lange A., Plank J., (2012), ‘‘Study on the Foaming Behaviour of Allyl Ether-Based Polycarboxylate Superplasticizers’’, Cement and Concrete Research, 42, 484–489.

Lei L., Plank J., (2014), ‘‘A Study on the Impact of Different Clay Minerals on the Dispersing Force of Conventional and Modified Vinyl Ether Based Polycarboxylate Superplasticizers’’, Cement and Concrete Research, 60, 1–10.

Liu J., Ran Q., Miao1 C., Qiao M., (2012), ‘‘Effects of Grafting Densities of Comb-Like Copolymer on the Dispersion Properties of Concentrated Cement Suspensions’’, Materials Transactions, 53(3), 553-558.

Liu J., Wang K., Zhang Q., Han F., Sha J., Liu J., (2017), ‘‘Influence of Superplasticizer Dosage on the Viscosity of Cement Paste with Low Water-Binder Ratio’’, Construction and Building Materials, 149, 359–366.

Liu M., Lei J., Du X., Chen B., J., Chen L., (2013), ‘‘Synthesis and Properties of Methacrylate-Based and Allylether-Based Polycarboxylate Superplasticizer in

Cementitious System'', Journal of Sustainable Cement-Based Materials, 2(3-4) ,218-226.

Liu X., Guan J., Lai G., Zhengy., Wang Z., Cui S., Lan M., Li H., (2017), ''Novel Designs of Polycarboxylate Superplasticizers for Improving Resistance in Clay-Contaminated Concrete'', Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 55, 80-90.

Liu X., Wanga Z., Zhu J., Zheng Y., Cui S., Lan M., Li H., (2014), ''Synthesis, Characterization and Performance of a Polycarboxylate Superplasticizer with Amide Structure'', Colloids and Surfaces A: Physicochem Engineering Aspects, 448, 119-129.

Lv S., Duan J., Gao R., Cao Q., Li D., (2012), ''Effects of Poly(Ethylene Glycol) Branch Chain Linkage Mode on Polycarboxylate Superplasticizer Performance'', Polymers Advanced Technologies, 23, 1596-1603.

Lv S., Ju H., Qiu C., Ma J., Zhou Q., (2012), ''Effects of Connection Mode Between Carboxyl Groups and Main Chains on Polycarboxylate Superplasticizer Properties'', Journal of Applied Polymer Science, 3925-3932.

Marchon D., Boscaro F., Flatt R.J., (2019), ''First Steps to the Molecular Structure Optimization of Polycarboxylate Ether Superplasticizers: Mastering Fluidity and Retardation'', Cement and Concrete Research, 115, 116-123.

Marchon D., Mantellato S., Eberhardt A.B., Flatt R.J., (2016), ''Adsorption of Chemical Admixtures'', Science and Technology of Concrete Admixtures, Elsevier Ltd., 219-256.

Miao C., Ran Q., Liu J., Mao Y., Shang Y., Sha J., (2011), ''New Generation Amphoteric Comb-Like Copolymer Superplasticizer and its Properties'', Polymers & Polymer Composites, 19(1), 1-8.

Mikanovic N., Jolicoeur C., (2008), ''Influence of Superplasticizers on the Rheology and Stability of Limestone and Cement Pastes'', Cement and Concrete Research, 38, 907–919.

Ming L., Jiaheng L., Yao B., Xiaodi D., Qinglin Z., Xuqing Z., (2015), ''Preparation of Polycarboxylate-Based Superplasticizer and its Effects on Zeta Potential and Rheological Property of Cement Paste'', Journal of Wuhan University of Technology-Mater, 30(5), 1009-1011.

Montes O.B., Palacios M., Rivilla P., Puertas F., (2012), ''Compatibility Between Superplasticizer Admixtures and Cements with Mineral Additions'', Construction and Building Materials, 31, 300-309.

Odian G., (2004), ''Principles of Polymerization'', 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc.

Paas J., Müller M.V., Plank J., (2015), ''Influence of Diester Content in Macromonomers on Performance of Mpeg-Based PCEs, 11th International

Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete'', Canmet/ACI, Ottawa (On/Canada), July 12-15.

Plank J., (2012), ''Interaction Mechanisms between Na Montmorillonite Clay and Mpeg-Based Polycarboxylate Superplasticizers'', Cement and Concrete Research, 42, 847-854.

Plank J., Pöllmann K., Zouaoui N., Andres P.R., Schaefer C., (2008), ''Synthesis and Performance of Methacrylic Ester Based Polycarboxylate Superplasticizers Possessing Hydroxy Terminated Poly(Ethylene Glycol) Side Chains'', Cement and Concrete Research, 38, 1210-1216.

Plank J., Sachsenhauser B., (2009), ''Experimental Determination of The Effective Anionic Charge Density of Polycarboxylate Superplasticizers in Cement Pore Solution'', Cement and Concrete Research, 39, 1-5.

Plank J., Sakai E., Miao C.W., Yu C., Hong J.X., (2015), ''Chemical Admixtures-Chemistry, Applications and their Impact on Concrete Microstructure and Durability'', Cement and Concrete Research, 78, 81-99.

Pourchet S., Liautaud S., Rinaldi S., Pochard I., (2012), ''Effect of the Repartition of the PEG Side Chains on the Adsorption and Dispersion Behaviors of PCP in Presence of Sulfate'', Cement and Concrete Research, 42, 431-439.

Prince W., Espagne M., Aitcin P.C., (2003), ''A Crucial Step in Cement Superplasticizer Compatibility'', Cement and Concrete Research, 33, 635–641.

Puertas F., Santos H., Palacios M., Martinez-Ramirez S., (2005), ''Polycarboxylate Superplasticiser Admixtures: Effect on Hydration, Microstructure and Rheological Behaviour in Cement Pastes'', Advances in Cement Research, 17(2), 77–89.

Qian Y., De Schutter G., (2018), ''Different Effects of NSF and PCE Superplasticizer on Adsorption, Dynamic Yield Stress and Thixotropy of Cement Pastes'', 11(695), 2-10.

Ramyar K., (2007), ''Portland Çimentosu- Süperakışkanlaştırıcı Katkı Uyumunu Etkileyen Faktörler'', 2. Yapılarda Kimyasal Katkılar Sempozyumu, Ankara, 13 Nisan.

Ran Q., Liu J., Yang Y., Shu X., Zhang J., Mao Y., (2016), ''Effect of Molecular Weight of Polycarboxylate Superplasticizer on its Dispersion, Adsorption and Hydration of a Cementitious System'', J. Material Civil Engineering, 28(5), 1-6.

Ran Q., Somasundaran P., Miao C., Liu J., Wu S., Shen J., (2009) , ''Effect of the Length of the Side Chains of Comb-Like Copolymer Dispersants on Dispersion and Rheological Properties of Concentrated Cement Suspensions'', Journal of Colloid and Interface Science, 336, 624–633.

Ran Q., Wu S. and Shen J., (2007), ''Effects of Poly(Acrylic Acid) on Rheological and Dispersion Properties of Aqueous TiO2 Suspensions'', Polymer-Plastics Technology and Engineering, 46, 1117-1120.

Renkas E.J., (2015), ‘‘The Influence of The Chemical Structure of Polycarboxylic Superplasticizers on their Effectiveness in Cement Pastes’’, Procedia Engineering, 108, 575-583.

Rinaldi D., Hamaide T., Graillat C., D’agosto F., Spitz R., Georges S., Mosquet M., Maitrasse P., (2009), ‘‘Raft Copolymerization of Methacrylic Acid and Poly(Ethylene Glycol) Methyl Ether Methacrylate in the Presence of a Hydrophobic Chain Transfer Agent in Organic Solution and in Water ‘’ Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 47, 3045-3055.

Rixom R., Mailvaganam N., (1999), ‘‘Chemical Admixtures for Concrete’’, 3th Edition, Taylor & Francis E-Library.

Rouault Y., Borisov O.V., (1996), ‘‘Comb-Branched Polymers: Monte Carlo Simulation and Scaling’’, American Chemical Society, 29, 2605-2611.

Sakai E., Ishida A., Ohta A., (2006), ‘‘New Trends in the Development of Chemical Admixtures in Japan’’ Journal of Advanced Concrete Technology, 4(2), 211-223.

Shin J.Y., Hong J.S., Suh J.K., Lee Y.S., (2008), ‘‘Effects of Polycarboxylate-Type Superplasticizer on Fluidity and Hydration Behavior of Cement Paste’’, Korean Journal Chemical Engineering, 25(6), 1553-1561.

Shu X., Zhaoh., Wang X., Zhang Q., Yang Y., Ran Q., Liu J., (2017), ‘‘Effect of Hydrophobic Units of Polycarboxylate Superplasticizer on the Flow Behavior of Cement Paste’’, Journal of Dispersion Science and Technology, 38(2), 256-264.

Stecher J., Plank J., (2019), ‘‘Novel Concrete Superplasticizers Based On Phosphate Esters’’, Cement and Concrete Research, 119, 36-43.

Tan H., Qi C., Ma B., Li X., Jian S., (2015), ‘‘Effect of Polycarboxylate Superplasticizer Adsorption on Fluidity of Cement–Clay System’’, Materials Research Innovations, 19, 423-428.

Tattersall G.H., (1991), ‘‘Workability and Quality Control of Concrete’’, 1st Edition, Taylor & Francis.

Tiana H., Kong X., Su T., Wang D., (2019), ‘‘Comparative Study Of two PCE Superplasticizers with Varied Charge Density in Portland Cement and Sulfoaluminate Cement Systems’’, Cement and Concrete Research, 115, 43-58.

TSE, (2013), Kimyasal Katkılar- Beton, Harç ve Şerbet İçin- Bölüm 2: Beton Etiketleme, TS EN 934-2+A1: 2013, Türk Standartları Enstitüsü.

Tsubakimoto T., Hosoido M., Tahara H., (1984), ‘‘Copolymer and Method for Manufacture Thereof’’, US 4,471,100.

Uchikawa H., Hanehara S. and Sawaki D., (1996), ‘‘The Role of Steric Repulsive Force in the Dispersion of Cement Particles in Fresh Paste Prepared with Organic Admixture’’, Cement and Concrete Research, 27(1), 37-50.

Web 1, (2019), https://Www.Grandviewresearch.Com/İndustry-Analysis/Polyacrylic-Acid-Market, (Erişim Tarihi: 19/06/2019)

Web 2, (2016), http://Blogs.Dickinson.Edu/Mindmeetsmatter/Category/Artificial-Skin/, (Erişim Tarihi 18/04/2016).

Web 3, (2019), https://Www.Shutterstock.Com/Tr/Search/Concrete, (Erişim Tarihi 17/06/2019).

Web 4, (2015), https://Www.Shutterstock.Com/Tr/Search/Concrete, (Erişim Tarihi 17/06/2019).

Wilks E.S., (1997), ‘‘Polymer Nomenclature and Structure: A Comparison Of Systems Used By CAS, IUPAC, MDL and Dupont. 3. Comb/Graft, Cross-Linked, and Dendritic/ Hyperconnected/ Star Polymers’’, J. Chem. Inf. Comput. Sci, 37, 209-223.

Wilks E.S., (2000), ‘‘Polymer Nomenclature: The Controversy Between Source-Based and Structure-Based Representations (A Personal Perspective)’’, Progress in Polymer Science, 25, 9-100.

Winnefeld F., Becker S., Pakusch J., Götz T., (2007), ‘‘Effects of the Molecular Architecture of Comb-Shaped Superplasticizers on Their Performance in Cementitious Systems’’, Cement & Concrete Composites, 9, 251–262.

Yamada K., Sugamata T., Nakanishi H., (2006), ‘‘Fluidity Performance Evaluation of Cement and Superplasticizer ‘’, Journal of Advanced Concrete Technology, 4(2), 241-249.

Yamada K., Takahashi T., Hanehara S., Matsuhisa M., (2000), ‘‘Effects of the Chemical Structure on the Properties of Polycarboxylate-Type Superplasticizer’’, Cement and Concrete Research, 30, 197-207.

Yamamoto M., Uno T., Onda Y., Tanaka H., Yamashita A., Hirata T., Hirano N., (2004), ‘‘Copolymer for Cement and its Production Process and Use’’, Us 6,727,315 B2.

Yoon Y.J., Kim J.H., (2018), ‘‘Evaluation on the Consumption and Performance of Polycarboxylates in Cement-Based Materials’’, Construction and Building Materials, 158, 423-431.

Yoshioka K., (1997), ‘‘Role of Steric Hindrance in the Performance of Superplasticizers for Concrete’’, Journal of the American Ceramic Society, 80(10), 2667-71.

Yoshioka K., Tazawa E., Kawai K., Enohata T., (2002), ‘‘Adsorption Characteristics of Superplasticizers on Cement Component Minerals’’, Cement And Concrete Research, 32, 1507-1513.

Zhang Y., Kong X., (2015), ‘‘Correlations of the Dispersing Capability of NSF and PCE Types of Superplasticizer and their Impacts on Cement Hydration with the Adsorption in Fresh Cement Pastes’’, Cement and Concrete Research, 69, 1-9.

Zhang Y.R., Kong X.M., Lu Z.B., Lu Z.C., Hou S.S, (2015), ‘‘Effects of the Charge Characteristics of Polycarboxylate Superplasticizers on the Adsorption and the Retardation in Cement Pastes’’, Cement and Concrete Research, 67, 184–196.

Zhou X., Zhao K., (2017), ‘‘How Side Chains Affect Conformation and Electrical Properties of Poly(Acrylic Acid) in Solution?’’, Phys. Chem. Chem. Phys.,19, 20559-20572.

Zingg A., Winnefeld F., Holzer L., Pakusch J., Becker S., Figi R., Gauckler L., (2009), ‘‘Interaction of Polycarboxylate-Based Superplasticizers with Cements Containing Different C3A Amounts’’, Cement & Concrete Composites, 31, 153–162.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Balıkesir' de doğan Neşe ALP DEMİRCAN, ilk ve orta öğretimini Ankara' da tamamladı. 1996 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü lisans eğitimine başladı ve 2001 yılında mezun oldu. 2012 yılında İstanbul Bilgi Üniversitesi' nde MBA eğitimine başladı ve 2013 yılında mezun oldu. 2013 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans çalışmalarına başladı. 2001 yılından itibaren özel sektörde kimya alanında lider firmaların Arge bölümlerinde önce uzman, daha sonra Birim Yöneticisi olarak çalıştı. 2016 yılından bu yana beton ve çimento kimyasalları üreten uluslararası bir firmada Arge Kimya Laboratuvarı Yöneticisi olarak kariyerine devam etmektedir. Evlidir ve bir kız çocuğu vardır.