

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**CEM I ÇİMENTO HARCİ İÇİN YENİ NESİL POLİMERİK KATKILARIN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Refik ARAT**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

OCAK 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**CEM I ÇİMENTO HARCİ İÇİN YENİ NESİL POLİMERİK KATKILARIN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Refik ARAT
(509061233)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Aralık 2009
Tezin Savunulduğu Tarih : 25 Ocak 2010**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Nurseli UYANIK (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Filiz ŞENKAL (İTÜ)
Prof. Dr. Hulusi ÖZKUL (İTÜ)**

OCAK 2010

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca yardım ve ilgisini esirgemeyen, her konuda yardımcı olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Nurseli UYANIK'a teşekkürlerimi sunarım.

Nuh Beton A.Ş.'de çalışmış olduğu dönemde, literatür araştırmam ve deneysel çalışmalarım sırasında göstermiş olduğu yakın ilgisinden dolayı Sayın Dr. Özlem AKALIN'a ve beton deneylerimde yardımcı olan Nuh Beton A.Ş. Sayın Tuncay ASLAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca tüm hayatım boyunca aldığım doğru ya da yanlış her kararına saygı gösteren, beni her zaman destekleyen başta ailem olmak üzere tüm dostlarıma sonsuz saygı ve sevgilerimle.

Ocak 2010

Refik ARAT

Kimyager

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY.....	xix
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. TEORİK KISIM.....	3
2.1 Yapı Malzemesi Olarak Betonun Tanımı.....	3
2.2 Betonun Ana Bileşenleri.....	5
2.2.1 Çimento	5
2.2.1.1 Portland çimentosu.....	5
2.2.1.2 Klinker.....	6
2.2.1.3 Klinker bileşenlerinin su ile tepkimeleri.....	7
2.2.2 Agregalar	8
2.2.2.1 Kaynağına göre agregalar.....	9
2.2.2.2 Özgül ağırlığına göre agregalar.....	9
2.2.2.3 Tane büyüklüğüne göre agregalar.....	9
2.2.2.4 Tane şekline göre agregalar	10
2.2.2.5 Yüzey dokusuna göre agregalar.....	10
2.2.2.6 Elde edilişlerine göre agregalar	10
2.2.2.7 Jeolojik orijinlerine göre agregalar.....	10
2.2.2.8 Mineralojik yapılarına göre agregalar.....	10
2.2.2.9 Reaktif özelliklerine göre agregalar	11
2.2.3 Beton katkı maddeleri	11
2.2.3.1 Kimyasal katkı maddeleri.....	12
2.2.3.2 Mineral katkı maddeleri.....	14
2.3 Süperakışkanlaştırıcı Katkılar.....	15
2.3.1 Süperakışkanlaştırıcıların bağlanma mekanizması.....	15
2.3.2 Süperakışkanlaştırıcı katkı tipleri.....	17
2.3.2.1 Sülfonlanmış sentetik polimerler.....	17
2.3.2.2 Modifiye linyosülfonatlar.....	18
2.3.2.3 Karboksillenmiş sentetik polimerler.....	18
3. DENEYSEL KISIM.....	23
3.1 Kullanılan Kimyasallar	23
3.1.1 İtikonik asit.....	23
3.1.2 Akrilik asit.....	23
3.1.3 Maleik anhidrit.....	23
3.1.4 Dimetil itakonat.....	23
3.1.5 Polietilen glikol 20000.....	24

3.1.6 Polietilen glikol 6000.....	24
3.1.7 Polietilen glikol 200.....	24
3.1.8 Dibenzoil peroksit (DBPO).....	24
3.1.9 Azobisisobütironitril (AIBN).....	24
3.1.10 Asetil klorür.....	24
3.1.11 Metanol.....	24
3.1.12 Etanol.....	25
3.1.13 İzopropil alkol.....	25
3.1.14 Oktanol.....	25
3.1.15 Benzen.....	25
3.1.16 Toluen.....	25
3.1.17 Ksilen.....	25
3.1.18 1,4-Dioksan.....	25
3.1.19 n-Hekzan.....	25
3.1.20 n-Heptan.....	26
3.1.21 Azot gazı.....	26
3.1.22 Sıvı azot.....	26
3.1.23 Potasyum hidroksit.....	26
3.1.24 Hidroklorik asit.....	26
3.1.25 Sodyum karbonat.....	26
3.1.26 Bromotimol mavisi.....	26
3.1.27 Metil kırmızısı.....	26
3.1.28 Kum.....	26
3.1.29 Çimento.....	27
3.1.30 Su.....	27
3.2 Kullanılan Aletler.....	28
3.2.1 Manyetik karıştırıcı ısıtıcı.....	28
3.2.2 Mikrodalga fırın.....	28
3.2.3 Vakum pompası.....	28
3.2.4 Etüv.....	28
3.2.5 Çimento mikseri.....	28
3.2.6 Çimento kalıbı.....	29
3.2.7 Beton yayılma masası.....	30
3.2.8 Sarsma masası cihazı.....	30
3.2.9 Beton basınç dayanım cihazı.....	30
3.2.10 Taze beton birim ağırlık ölçme kabı.....	31
3.3 Deney Yöntemleri.....	32
3.3.1 İtakonik asit polimerizasyonu (PIA).....	32
3.3.2 Monometil itakonat (MMI) sentezi.....	32
3.3.3 Monooktil itakonat (MOI) sentezi.....	32
3.3.4 PIA'nın aşılınması.....	33
3.3.5 PEG 6000'in aşılınması.....	33
3.4 Test Yöntemleri.....	33
3.4.1 Analitik yöntemle aşı oranının belirlenmesi.....	33
3.4.2 FT-IR spektrumları.....	34
3.4.3 Çimento harcında katkı performansı deneyi.....	34
3.4.3.1 Yayılma tablası deneyi.....	35
3.4.3.2 Birim ağırlık tayini.....	35
3.4.3.3 Basınç dayanımı tayini.....	36
4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	37

KAYNAKLAR.....	41
EKLER.....	45
ÖZGEÇMİŞ.....	53

KISALTMALAR

C₃S	: Trikalsiyum Silikat
C₂S	: Dikalsiyum Silikat
C₃A	: Trikalsiyum Aluminat
C₄AF	: Tetrakalsiyum Aluminaferrit
S/B Oranı	: Su/Bağlayıcı Oranı
DLVO	: Derjaguin, Landau, Verweck, Overbeck Liyofobik Kolloidler Teorisi
PNS	: Polinaftalen Sülfonat
PMS	: Polimelamin Sülfonat
PC	: Polikarboksilat
PAE	: Poliakrilat Esterleri
UHPC	: Ultra High Performance Concrete
CLAP	: Cross-Linking Acrylic Polymer
SRA	: Shrinkage Reducing Agent
PÇ	: Portland Çimentosu
PIA	: Poli(itakonik asit)
PEG	: Polietilen Glikol
MMI	: Monometil İtakonat
MOI	: Monooktil İtakonat
GR	: Grafting Ratio (Aşılama Oranı)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 1	: Portland çimentosunun ana bileşenleri.....	xv
Çizelge 2	: Sentezlenmiş SP içeren harçların birim ağırlıkları ve yayılmaları.....	xvii
Çizelge 3	: Sentezlenmiş PC bazlı SP'ların basınç dayanımları.....	.xviii
Çizelge 3.1.1	: CEN referans kumunun tanecik büyüklüğü dağılımı.....	27
Çizelge 3.1.2	: Çimento özellikleri.....	27
Çizelge 3.2.1	: Çimento mikserinin özellikleri.....	29
Çizelge 3.2.2	: Agregta büyüklüğü – ölçme kabı hacmi.....	31

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1	:	Süperakışkanlaştırıcı molekülün görünümü	16
Şekil 2.2	:	Süperakışkanlaştırıcı molekülün çimento üzerinde adsorpsiyonu.....	17
Şekil 2.3	:	PMS.....	17
Şekil 2.4	:	PNS.....	18
Şekil 2.5	:	PC.....	19
Şekil 2.6	:	Çapraz bağlı akrilik polimerinin (CLAP) yapısı.....	20
Şekil 2.7	:	Çimento pastasının alkali suyunda CLAP -bazlı SPs'nin hidrolizi.....	21
Şekil 2.8	:	PC ve EPBE – PC'in kimyasal yapısı.....	21
Şekil 3.1.1	:	İtakonik asitin yapısal formülü.....	23
Şekil 3.1.2	:	Dimetil itakonatin yapısal formülü.....	24
Şekil 3.2.1	:	EL34-3530 model ELE marka çimento mikseri.....	29
Şekil 3.2.2	:	Çimento kalıbı.....	29
Şekil 3.2.3	:	EYL-C208 model yayılma masası.....	30
Şekil 3.2.4	:	EL34-6260 model ELE marka sarsma masası.....	30
Şekil 3.2.5	:	EYL-E181 model basınç dayanım test cihazı.....	31
Şekil 3.3.1	:	MMI'nın reaksiyon şeması ve yapısal formül.....	32
Şekil 3.3.2	:	MOI'nın reaksiyon şeması ve yapısal formülü.....	33
Şekil 3.4.3.1	:	Çimentonun yayılması.....	35
Şekil 3.4.3.2	:	Çimentonun birim ağırlığının bulunması.....	35
Şekil 3.4.3.3	:	Çimento harcının kalıp betonlara dönüştürülmesi. (a) Sarsma tablası. (b) Çimento kalıbı. (c) Kalıp beton.....	36

CEM I ÇİMENTO HARCI İÇİN YENİ NESİL POLİMERİK KATKILARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Çimento (genellikle portland çimentosu), ince agrega(kum) ya da iri agrega (kırmataş, veya çakıltası) ve su karışımından elde edilen beton, yapı endüstrisi için temel yapı malzemesidir. Betonun ana bileşenlerinin oranı, çimento tipi seçimi, iri ve ince agregaların partikül büyüklükleri ve cinsi, yapımı amaçlanan betonun özelliklerine göre belirlenir.

Betonun özellikleri, öncelikle su ve çimento arasında meydana gelen ve betonun sertleşmesi süresince devam eden kimyasal reaksiyonlar (hidratasyon) ile saptanır. Ayrıca kimyasal katkılar ve ek çimento materyalleri arasındaki etkileşim de plastik (taze) ve sertleşmiş betonun üzerinde oldukça etkilidir.

Ham materyaller –kireç, silika, alumina ve demir oksit– bir fırın içerisinde yüksek sıcaklıkta birbiriyle etkileşerek, portland çimentosunun üretilmesinde kullanılan kompleks bir ürün oluştururlar. “Klinker” olarak belirtilen bu kompleks ürün, bu materyallerin oksitlerinden oluşmuştur ve 4 ana bileşenin karışım oranı ve kısaltma isimleri Çizelge 1 ile verilmiştir.

İstenilen biçimde üretilen betonun yeteneği, onun işlenebilirliği ile açıklanır. İşlenebilirlik; akışkanlık, sıkıştırılabilirlik, düzeltilebilirlik, bağlanabilirlik gibi özelliklerin tümünü kapsamaktadır. Bu özellikler, kimyasal katkılar eklenerek iyileştirilebilir.

Çizelge 1: Portland çimentosunun ana bileşenleri.

Bileşen adı	Oksit bileşimi	Kısaltma
Trikalsiyum silikat	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_3S
Dikalsiyum silikat	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_2S
Trikalsiyum aluminat	$2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Tetrakalsiyum aluminaferrit	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF

Beton su-azaltıcı katkıları olarak işlev gören kimyasal katkıları “su azaltıcılar” olarak belirtilmişlerdir ve etkilerine göre iki sınıfa ayrılmışlardır:

- Su – azaltıcılar ; %5 veya daha fazla su azaltırlar,
- Yüksek miktarda su – azaltıcılar ; %12 ya da daha fazla su azaltırlar.

Şimdiki kullanılan yüksek miktarda su azaltıcılar çok daha yüksek oranda su azaltma etkisi gösterirler, örneğin %30'lara kadar etkilidirler. Böyle katkıları genel olarak “süperakışkanlaştırıcı” olarak belirtilirler (SP). Süperakışkanlaştırıcılar polimerik dispersantlar ailesinin suda çözünebilen organik yapılarıdır. Yarı yüzyıldan beri süperakışkanlaştırıcı grup en çok iki tip polimerden oluşmaktaydı. Bunlar sülfonlanmış naftalen (PNS) ve sülfonlanmış melaminden (PMS) türetilmiş polimerlerdir. Son 10 yıldır polikarboksilat ana zincirli ve polietilen yan zincirli yeni polimerler geliştirilmiştir. Bu yeni polimerler, daha yüksek su azaltma, daha düşük çökme kaybı ve ilk yaşlarda düşük gecikme etkisi bakımından genel olarak daha yüksek etki gösterirler. Bu polimerler genellikle “polikarboksi süperakışkanlaştırıcı” (PC) olarak belirtilirler.

Süperakışkanlaştırıcılar, betonun çimento pastasında iri agrega parçalarının dispersiyonunu sağlar. Bu dispersiyon etkisi nedeniyle çimento karışımının akışkanlığı artar. Süperakışkanlaştırıcılar, karışım bileşenlerinden hiçbirinde değişiklik yapılmaksızın kullanıldığı zaman, taze betonun işlenebilirliğini artırıcı etki gösterir. Diğer yandan süperakışkanlaştırıcılar yüksek miktarda su azaltıcı olarak davranabilirler, su tutmazlığı ve dayanıklılığı arttırdığı gibi hem erken hem de geç sertleşmeyi arttırabilirler.

Bu çalışmada ana zinciri poli itakonik asit (PIA) ve yan zincir olarak akrilik asit (AA), itakonik asit (IA), maleik anhidrit (MAH), monometil itakonat (MMI), monooktil itakonat (MOI), dimetil itakonat (DMI), molekül ağırlıkları 200, 6000 ve 20.000 olarak değişen polietilen glikol (PEG)'in yan zincir olduğu yeni polimerler sentezlendi. Ayrıca ek olarak PEG 6000 ana zincirli ve AA, IA, MAH, MMI, MOI, DMI yan zincirli polimerler de sentezlendi.

İtakonik asidin 1,4-dioksanda 2,2'-azobisisobutyronitril (AIBN) başlatıcısıyla polimerizasyonu azot atmosferinde 60 °C de 72 – 96 saatte gerçekleştirildi.

MMI elde etmek için; IA ve metanol asetil klorür katalizörlüğünde 20 dakika kaynama noktasında reflüks edildi. Alkol aşırısı vakum ile ortamdan uzaklaştırıldı.

MOI, IA ve oktanolün asetil klorür katalizörlüğünde 2 saat boyunca kaynama noktasında reflüks edilmesiyle hazırlandı. Alkol aşırısı vakumla ortamdan uzaklaştırıldı.

Süperakışkanlaştırıcı olarak fonksiyonlandırılmış polimerler, PIA'nın ve monoesterlerin hazırlanmasından sonra sentezlendi. PIA'nın AA, IA vb. ile fonksiyonlandırılması 1,4-dioksanda DBPO başlatıcısıyla 60 – 80 °C'de 180 W gücündeki mikrodalga fırında 15 dakika bekletilmesiyle hazırlandı. Aşılınmış PEG6000, PEG6000– AA, PEG6000 – IA vb. toluende DBPO başlatıcısıyla 50 – 70 °C'de 180 W gücündeki mikrodalga fırında 10 dakika bekletilmesiyle hazırlandı.

Harç hazırlamak için; 1350 gr kum, 500 gr çimento, 205 ml su TS EN 480-1 standardına göre birlikte karıştırıldı. Ortam sıcaklığı 20 °C'de tutuldu. Daha sonra katkıların etkisi, yayılma ve basınç dayanımı karakterizasyon yöntemleriyle belirlendi. Ölçüm sonuçları Çizelge 2 ve 3'te verilmiştir.

Çizelgelere göre fonksiyonlandırılmış PIA örnekleri, fonksiyonlandırılmış PEG6000 örneklerinden daha iyi etki göstermiştir.

Çizelge 2: Sentezlenmiş SP içeren harçların birim ağırlıkları ve yayımları.

Madde	Harç sıcaklığı (°C)	Birim ağırlık (kg/m ³)	Yayılma (cm)
Referans Harç	22	2200	13.0
PEG 6000 – AA	22	2187	12.9
PEG 6000 – IA	22	2196	13.5
PEG 6000 – MAH	22	2210	13.6
PEG 6000 – MOI	22	2099	14.3
PEG 6000 – MMI	22	2179	12.9
PEG6000 – (IA+MMI)	22	2193	14.0
PIA – AA	22	2214	12.3
PIA – IA	22	2240	12.3
PIA – MAH	22	2229	11.8
PIA – DMI	22	2208	12.0
PIA – (MOI+IA)	22	2192	11.6
PIA – (DMI+IA)	22	2233	11.8
PIA – PEG 200	22	2229	12.2
PIA – PEG 6000	22	2244	13.2
PIA – PEG 20000	22	2234	13.2

Çizelge 3: Sentezlenmiş PC bazlı SP'ların basınç dayanımları.

No	SP dozajı (%)	Madde	Basınç dayanımları (MPa)		
			1. gün	7. gün	28. gün
1	-	Referans Harç	19.7	52.7	61.3
2	0.33	PEG 6000-AA	18.5	50.8	60.7
3	0.33	PEG 6000-IA	20.7	51.5	67.5
4	0.33	PEG6000-MAH	22	53.2	66.7
5	0.33	PEG6000-MOI	16.9	49.9	57.3
6	0.33	PEG6000-MMI	18.6	50.3	61.8
7	0.33	PEG 6000-(IA+MMI)	18.9	49.2	59.1
8	0.33	PIA-AA	19.1	52.1	65.7
9	0.33	PIA-IA	24.5	54.2	66.6
10	0.33	PIA-MAH	25.1	58.4	72.0
11	0.33	PIA-DMI	22.5	57.6	64.4
12	0.33	PIA-(MOI+IA)	22.6	60	67.4
13	0.33	PIA-(DMI+IA)	22.1	54.6	65.9
14	0.33	PIA-PEG200	21.8	54.6	63.6
15	0.33	PIA-PEG6000	21.7	55.7	71.6
16	0.33	PIA-PEG20000	21.8	55.2	66.5

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW GENERATION POLYMERIC ADDITIVES FOR CEMENT MORTAR

SUMMARY

Concrete is a basic building materials for construction which is a composite material produced when cement (usually portland cement) is mixed with a fine aggregate (sand), a coarse aggregate (gravel or crushed stone) and water. The proportioning of the main ingredients, choice of the cement type and particle size gradations of the coarse and fine aggregate and type of aggregates used are dictated by the intended use of the concrete.

The properties of concrete are primarily determined by the chemical reactions (hydration) that occur initially between the cement and water and subsequent reactions that continue during the hardening of the concrete. This also includes the interaction involving chemical admixtures and supplementary cementing materials and effects they have on the plastic and hardened states of the concrete.

The raw materials – lime, silica, alumina and iron oxide – used in the manufacture of portland cement interact with one another in the kiln to form a series of complex products. These combined products referred to as the “clinker” are specified by their oxide contents and by the proportions of four main compounds are listed in Table 1 together with their abbreviated symbols.

The ability of the concrete to be produced in the desired shapes is governed by its workability. Workability includes properties such as flowability, moldability, cohesiveness and compactibility. Such properties are improved by the addition of chemical admixtures.

Table 1: Main compounds of portland cement.

Name of compound	Oxide composition	Abbreviation
Tricalcium silicate	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S
Dicalcium silicate	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S
Tricalcium aluminate	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Tetracalcium aluminaferrite	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF

Chemical additives which can function as concrete water-reducing admixtures are designated as “water reducers” and have been classified into two broad categories to their effectiveness.

- Water-reducers; water reduction of 5% or more,
- High-range water reducers; water reduction of 12% or more

Current employed high-range water reducer exhibit much higher water reduction, typically up to 30%, these are more commonly referred to as “superplasticizers” (SP). Superplasticizers are organic water-soluble polymers in the generic family of polymeric dispersants. For nearly half a century, the superplasticizer group comprised mostly two types of polymers, derived respectively from sulphonated naphthalene (PNS) and sulphonated melamine (PMS). During the last decade a new family of polymers based on polycarboxylate as the main polymer chain and polyether as side graft chains have been developed. These new family of products appear to be in general more effective in terms of higher water reduction, lower slump loss and lower retarding effect at very early ages. These are often referred to as polycarboxy superplasticizers (PC).

Superplasticizers cause dispersion of particles of coarse aggregates which predominate in the cement paste of the concrete. Due to the dispersion effect, there is a fluidity increase in the cement mixture. When superplasticizers are used without any change in the mixture composition they really act as admixture-enhancing fresh concrete workability. On the other hand, they can act as high-range water reducers and they can increase both early and later strength as well as improve durability and water-tightness.

In this study, we synthesized new polymers based on poly itaconic acid (PIA) as the main polymer chain and acrylic acid (AA), itaconic acid (IA), maleic anhydride (MAH), monomethyl itaconate (MMI), monooctyl itaconate (MOI), dimethyl itaconate (DMI), polyethylene glycol (PEG) of various molecular weight 200, 6000 and 20000 as side grafting chains. Moreover, PEG 6000 as the main polymer chain and AA, IA, MAH, MMI, MOI, DMI as side grafting chains were synthesized.

The polymerization of itaconic acid in 1,4-dioxane with 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as the initiator was prepared under nitrogen atmosphere at 60 °C for 72 – 96 hours.

To obtain MMI, IA and methanol were refluxed with acetyl chloride as the catalyst on the steam – bath for 20 minutes, solution taking place at boiling point. The excess alcohol was immediately evaporated in vacuum.

MOI was prepared by IA and octanol were refluxed on the steam – bath with acetyl chloride as the catalyst for 2 hours, solution taking place at boiling point. The excess alcohol was immediately evaporated in vacuum.

Functionalized polymers were synthesized after the preparation of the PIA and monoesters and these are as superplasticizers. Functionalized of PIA such AA, IA etc. In 1,4-dioxane with DBPO as the initiator were prepared with 180 W microwave input power for 15 minutes at 60 – 80 °C. Grafted PEG6000 such PEG6000 – AA, PEG6000 – IA etc. in toluene with DBPO as the initiator were synthesized with 180 W microwave input power for 10 minutes at 50 – 70 °C.

To obtain mortar, 1350 gr sand, 500 gr cement, 205 ml water mixed together as given in TS EN – 480-1 standart. The environmental temperature of this mixture must be 20 °C. Then, effects of the additives were determined by characterization methods, flow table spread and compressive strenght of mortar. The measurement results were given in Table 2. and 3.

According to these tables, functionalized PIA samples showed better effects on mortar than those of functionized PEG6000 samples.

Table 2: The unit weight and the flow table spread of synthesized superplasticizers containing mortars.

Compound	The temperature of mortar (°C)	Unit weight (kg/m ³)	Spread (cm)
Reference mortar	22	2200	13.0
PEG 6000 – AA	22	2187	12.9
PEG 6000 – IA	22	2196	13.5
PEG 6000 – MAH	22	2210	13.6
PEG 6000 – MOI	22	2099	14.3
PEG 6000 – MMI	22	2179	12.9
PEG6000 – (IA+MMI)	22	2193	14.0
PIA – AA	22	2214	12.3
PIA – IA	22	2240	12.3
PIA – MAH	22	2229	11.8
PIA – DMI	22	2208	12.0
PIA – (MOI+IA)	22	2192	11.6
PIA – (DMI+IA)	22	2233	11.8
PIA – PEG 200	22	2229	12.2
PIA – PEG 6000	22	2244	13.2
PIA – PEG 20.000	22	2234	13.2

Table 3: Compressive strength the synthesize of PC-based SP.

No	Dosage of SP (%)	Compound	Compressive strength (MPa)		
			1.day	7.day	28.day
1	-	Reference mortar	19.7	52.7	61.3
2	0.33	PEG6000-AA	18.5	50.8	60.7
3	0.33	PEG6000-IA	20.7	51.5	67.5
4	0.33	PEG6000-MAH	22	53.2	66.7
5	0.33	PEG6000-MOI	16.9	49.9	57.3
6	0.33	PEG6000-MMI	18.6	50.3	61.8
7	0.33	PEG6000-(IA+MMI)	18.9	49.2	59.1
8	0.33	PIA-AA	19.1	52.1	65.7
9	0.33	PIA-IA	24.5	54.2	66.6
10	0.33	PIA-MAH	25.1	58.4	72.0
11	0.33	PIA-DMI	22.5	57.6	64.4
12	0.33	PIA-(MOI+IA)	22.6	60	67.4
13	0.33	PIA-(DMI+IA)	22.1	54.6	65.9
14	0.33	PIA-PEG200	21.8	54.6	63.6
15	0.33	PIA-PEG6000	21.7	55.7	71.6
16	0.33	PIA-PEG20000	21.8	55.2	66.5

1. GİRİŞ VE AMAÇ

İnşaat sektöründeki gelişmeler yüksek performanslı beton ihtiyacını gündeme getirmiştir. Beton, agrega, çimento, su ve gerektiğinde bazı katkı maddelerinin birlikte karıştırılmasıyla elde edilen bir yapı malzemesidir. Beton agregaları, minerallerden oluşmuş taneli malzemeler; çimento ise bağlayıcı özelliğe sahip bir malzemedir. Çimento, su ve ince agrega (örn.kum) karışımına harç denilmektedir. Çimento ve suyun birleştirilmesiyle elde edilen çimento hamuru, başlangıçta şekil verilebilir plastik bir malzeme iken, bir veya birkaç saat içinde katılaşma başlar ve tamamen sertleşmiş beton elde edilir. Betonun plastikliğini koruduğu süredeki durumu “taze beton”, katılaştıktan sonraki durumu “sertleşmiş beton” olarak adlandırılır. Her iki durum için de betondan beklenen performans farklı olup, bunların iyileştirilmesi için karışıma muhtelif katkılar eklenmektedir. Bu katılardan en ilginç olanlar akışkanlığı arttırıcı (su azaltıcı) olarak adlandırılan katkılardır. Betonun karışım suyu ihtiyacını azaltan katkılar (akışkanlaştırıcılar), taze betonun priz almasını geciktiren katkılar ve priz almasını (katılaşma süresini) hızlandıran katkılar, bu grup içinde yer alan maddelerdir.

Akışkanlığı arttırıcı katkılar esas olarak polimer kökenli kimyasallardır. Bunlardan en bilinen ve kullanılanları naftalen sülfonat ve melamin sülfonat türevli olanlardır. Bu katkılar çimento taneciklerinin birbirleriyle topaklaşmasını önlemekte ve fakat etkinin kalıcılığı çok uzun olmamaktadır.

Akışkanlığı arttırma ve priz süresini hızlandırma amaçlı yeni polimerik katkılar üzerinde çalışılmış ve suda çözünabilir, ana zincirde polar grup içeren polimerlerin etkileri ve bunların modifikasyonları ile akışkanlığı arttırıcı etkinin arttırılması yanında sertleşmiş betonun performansına bu katkılarının etkisi incelenmiştir.

Bu çalışmada, bu amaçla ana zincirde polar grup içeren poli(itakonik asit) (PIA) ve polietilen glikol yapısının muhtelif polar gruplu monomerlerle graft edilerek fonksiyonlandırılması çalışmaları yapılmıştır. Graft etmek amaçlı kullanılan monomerler; itakonik asit, akrilik asit, maleik anhidrit, mono metil itakonat, mono oktil itakonat, muhtelif molekül ağırlığında polietilen glikoller, dimetil itakonattır. Bunlardan bazıları ana zincirde farklı polarlıklar meydana getirme amaçlı, graft için ikili monomerik karışımlar seçilmiş ve bunların da yapıya etkileri incelenmiştir. Elde edilen yeni tip katkıların fiziksel karakterizasyonları yapılarak, yeni katkıların çimento harcındaki akışkanlığı arttırma deneyleri TS EN 480-1 standardına göre yapılarak 1. 7. ve 28. gün performans deneyleri sonuçları elde edilmiştir. Her bir katkı için elde edilen sonuçlara göre, çok az miktarda kullanıldığı halde PIA ana zincirli polimerlerin bu amaçlara uygun katkıları olduğu gözlenmiştir.

2. TEORİK KISIM

2.1 Yapı Malzemesi Olarak Betonun Tanımı

Beton; agregâ, çimento, su ve gerektiğinde bazı katkı maddelerinin birlikte karılmasıyla elde edilen bir yapı malzemesidir. Çağımızda irili ufaklı birçok yapıda kullanılan en önemli ve popüler yapı malzemesidir.

Beton agregaları, minerallerden oluşmuş taneli malzemelerdir. Kum, çakıl ve kırmataş, beton yapımında en çok kullanılan agregâ cinsleridir. Türk standartlarının tanımlamasına göre, elendiğinde 4 mm gözaçıklıklı kare delikli elekten geçebilen boyutlardaki agregaya “ince agregâ” ve bu elek üzerinde kalan agregaya “iri agregâ” denilmektedir.

Çimento, bağlayıcı özelliğe sahip bir malzemedir. Çimentonun sağlayabileceği bağlayıcılık özelliği, bu malzemenin su ile birlikte karılması sonucunda elde edilmektedir. Çimento ve suyun oluşturduğu malzeme “çimento hamuru” olarak adlandırılmaktadır. Betonun oluşturulmasında çimento hamurunun işlevi, agregâ tanelerinin yüzeylerini kaplamak, agregâ taneleri arasındaki boşlukları doldurmak ve agregâ tanelerini bir arada tutacak bağlayıcılığı sağlamaktır. O bakımdan beton, “çimento hamurundan ve agregâlardan oluşan kompozit bir malzeme” olarak da tanımlanabilmektedir.

Çimento ve suyun birleştirilmesiyle elde edilen çimento hamuru başlangıçta, plastik (yumuşak, şekil verilebilir) bir malzeme durumundadır. Ancak çimento ve su arasında hemen başlayan ve devam etmekte olan kimyasal reaksiyonların (hidratasyon) etkisiyle, çimento hamurunun başlangıçtaki plastik özelliği, zaman ilerledikçe azalmaktadır. Böylece çimento hamuru, bir veya birkaç saat içerisinde katılaşmakta ve daha sonraları da tamamen sertleşmiş bir duruma gelmektedir.

Çimento hamurunun ilk zamanlardaki plastik özellik göstermesi nedeniyle beton da ilk karıldığı anı takiben bir veya birkaç saatlik süre içerisinde plastik yapısını korumaktadır. O nedenle elde edilen plastik durumdaki taze betonun, istenilen

şekildeki bir kalıba yerleştirilebilmesi, sıkıştırılabilmesi ve yüzeyinin düzeltilebilmesi mümkün olmaktadır. Çimento hamurunun zaman ilerledikçe daha katı ve sert bir özellik kazanması nedeniyle betonda da sertleşme ve dayanım artışı meydana gelmekte, istenilen boyutlarda ve şekilde taş gibi sert bir malzeme elde edilmektedir.

Betonun plastikliğini koruduğu süredeki durumuna, yani, malzemelerin karılmasıyla elde edilen plastik durumun, çimento ve su arasındaki kimyasal reaksiyonlar nedeniyle giderek azalıp, katılaşmanın başladığı ana kadarki haline “taze beton” denilmektedir. Betonun katılaşma olayından sonraki safhadaki durumu “sertleşmiş beton” olarak anılmaktadır.

Taze beton;

- Kolayca karılabilir, taşınabilir, yerleştirilebilir, sıkıştırılabilir ve yüzeyi düzeltilebilir olmalıdır. (Bu özelliklerin tümü “işlenebilirlik” olarak tanımlanmaktadır).
- Yerine yerleştirilen taze betonun içerisindeki suyun yukarıya çıkma eğilimi (terleme) mümkün olduğu kadar az olmalıdır. Betonun homojen yapısı bozulmamalıdır.
- Malzemelerin karılmasından hemen sonra plastik duruma sahip bir betonda, plastikliğin kaybolmasına kadar geçen sürenin uzunluğu (priz süresi), gerekenden daha uzun veya daha kısa olmamalıdır.

Sertleşmiş beton;

- 7 günlük, 28 günlük, 90 günlük gibi herhangi bir yaş için hedeflenmiş olan minimum beton dayanımından daha az bir dayanım göstermemelidir.
- Çevredeki suyun ve diğer sıvıların beton içerisine kolayca girerek olumsuz etki yaratmaması için yeterince geçirimsiz olmalıdır.
- Çevrede oluşan yıpratıcı etkenler karşısında yeterince dayanıklı olmalıdır. Başka bir deyişle, donma-çözölmeye, ıslanma-kurumaya, ısınma-soğumaya, aşınmaya, asitlere, sülfatlara ve alkali-agrega reaksiyonu gibi kimyasal reaksiyonlara karşı dayanıklılık gösterebilecek kalitede olmalıdır. (Betonun zaman içerisinde çevreden maruz kalabileceği etkenler karşısındaki dayanıklılığı “durabilite” olarak da adlandırılmaktadır).

- Yeterli hacim sabitliğine sahip olmalıdır. Yani çatlamalara yol açacak ölçüde büzülme (rötre) veya genleşme göstermemelidir.

Gerek taze betonun gerekse sertleşmiş betonun tüm özellikleri, beton karışımının oluşturulmasında kullanılan çimentonun, agreganın, suyun ve katkı maddelerinin özellikleri ve karışımın içerisinde yer almış oldukları oranlar tarafından etkilenmektedir.

Sertleşmiş beton, taze betonun katılaşmasından sonraki safhadaki durumu olarak tanımlandığı için, sertleşmiş betondan beklenen performans, önemli ölçüde taze betonun özelliklerine bağlı olmaktadır. Bunun dışında taze betonun uygun tarzda taşınması, yerine yerleştirilmesi, sıkıştırılması, yüzeyinin düzgünleştirilmesi ve hidrasyonun sağlıklı şekilde yer alabilmesi için kür edilmesi (bakım), sertleşmiş betonun özelliklerini etkileyen diğer unsurlardır.

2.2 Betonun Ana Bileşenleri

2.2.1 Çimento

Avrupa Birliği ülkelerinin geniş ölçekli katılımıyla oluşturulan EN 197-1 standardına göre çimento; “su ile karıştırıldığı zaman bir hamur oluşturabilen, su ile gerçekleşen tepkimeler ve süreçler kanalıyla gittikçe katılaştıran ve sertleşen, ayrıca sertleştikten sonra ise su altında kalsa bile belirli bir dayanıma ve ayrıca hacimsel olarak kalıcı bir dengeye ulaşan, genleşmeyen, çok ince öğütülmüş inorganik bir malzeme, sonuçta hidrolik bir bağlayıcıdır”.

Bu tanıma uygun çimento, eğer uygun miktardaki ve nitelikteki agregalar ve su ile karıştırılıp yoğrulursa “harç” ya da “hazır beton” oluşturacaktır. Hazırlanan bu harç, sınırlı bir zaman aralığında kendisine biçim verilmesine izin verecek, ilerleyen zamanda da sertleşecek, dayanımı artacak ve kalıcı bir hacim dengesine ulaşacaktır.

2.2.1.1 Portland çimentosu

Doğada çokça bulunan “kalker” ya da “kili” ya da benzer fiziksel ve kimyasal yapıya sahip malzemeleri, yaklaşık 1400 °C’ye değin ısıtmak yoluyla, renk olarak gri-siyah, biçim olarak ise toz, leblebi, ceviz büyüklüğünde, çeşitli parçacıkların karışımından oluşan bir ürün elde edilir. Bu ürüne “klinker” adı verilir [1]. Klinker bir ara üründür ve tek başına bir işe yaramaz. Ağırlığının çok az bir yüzdesi ile

(yaklaşık % 4-6'sı kadar kalsiyum sülfat (CaSO_4) ile) öğütülürse, elde edilen çok ince öğütülmüş toz ürüne “çimento” adı verilir [2-4]. CaSO_4 doğada çokça bulunur ve bilinen, yaygın olarak kullanılan adı “alçı”dır. Bu tanım, çimento endüstrisinde en çok üretilen “portland çimentosu” içindir. Sonradan çeşitli standartlar ile öğütme aşamasında başka katkı maddelerinin de kullanılmasıyla farklı özellikte çimentolar üretilmiş ve bu tür çimentolar için de “katkılı çimentolar” terimi kullanılmıştır.

2.2.1.2 Klinker

Ara ürün olarak bilinen klinkerde dört ana bileşen bulunmaktadır [4-8]. Bunlar:

- Alit: Portland çimentosu klinkerinin % 50-70' ini oluşturmaktadır. Tri-kalsiyum silikat olup, kimyasal olarak (Ca_3SiO_5) ya da $(3\text{CaO}).\text{SiO}_2$ ya da kısaca C_3S olarak belirtilmektedir. Son tanımlamada $\text{C}=\text{CaO}$ ve $\text{S}=\text{SiO}_2$ olarak anlaşılmalıdır. Kolaylık olsun diye çimento yazınında bu semboller kullanılmaktadır.
- Belit: Portland çimentosu klinkerinin % 15-30'unu oluşturmaktadır. Kimyasal olarak adı di-kalsiyum silikat olup (Ca_2SiO_4) ya da $(2\text{CaO}).\text{SiO}_2$ ya da kısaca C_2S olarak belirtilmektedir.
- Aluminat: Klinkerin içinde % 5-10 oranında yer almaktadır. Kimyasal olarak adı tri-kalsiyum aluminat olup, ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) ya da $(3\text{CaO}).\text{Al}_2\text{O}_3$ ya da kısaca C_3A olarak tanımlanmaktadır. Son tanımlamada verilen sembolde $\text{A}=\text{Al}_2\text{O}_3$ olarak anlaşılmalıdır.
- Ferrit: Klinkerin % 5-15'ini oluşturmaktadır. Kimyasal olarak adı tetra-kalsiyum aluminoferrit olup, ($2\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$) ya da $(4\text{CaO}).\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$ ya da kısaca C_4AF ile anlatılmaktadır. Son tanımlamada $\text{F}=\text{Fe}_2\text{O}_3$ olarak anlaşılmalıdır.

Klinkerde yüzde olarak: %58-70 CaO , %16-26 SiO_2 , %3-8 Al_2O_3 ve %0.5-6 Fe_2O_3 bulunmaktadır. Ayrıca çok az da olsa bunlara ek olarak; %0.1-5 arasında magnezyum oksit (MgO), %0.2-1.3 arasında alkali bileşikler denilen potasyum oksit (K_2O) ve sodyum oksit (Na_2O), %0.1-3 arasında mangan trioksit (Mn_2O_3), %0.1-0.4 arasında titan dioksit (TiO_2), %0.1-1.5 arasında fosfor pentaoksit (P_2O_5) ve %1-3 arasında sülfat (SO_3) iyonları bulunmaktadır.

2.2.1.3 Klinker bileşenlerinin su ile tepkimeleri

Alit (C_3S), su ile çok çabuk tepkimeye girer. Portland çimentosunun içerdiği dört fazın içinde çimentonun yirmi sekiz günlük dayanımları açısından en önemlisi budur.

Belit (C_2S), su ile çok yavaş tepkimeye girer ve bu yüzden çimentonun yirmi sekiz günlük dayanımına katkısı görece olarak azdır. Ancak ilerleyen zamanlarda katkısı daha da yükselir. Öyle ki bir yıl sonra saf alitten elde edilen dayanım ile saf belitten elde edilen dayanım benzer olmaktadır.

Aluminat (C_3A), su ile çok çabuk tepkimeye girer; böylece çimentonun çok kısa sürede sertleşmesine, donmasına neden olur. Bu nedenle söz konusu olan çabuk donmayı engellemek ve çimentoyu gecikmeli olarak dondurabilmek amacıyla, klinker çimento olmak üzere öğütülürken, çimento değirmenlerinde öğütme aşamasında klinkere ‘alçı’ ilave edilir.

Ferrit (C_4AF)’in su ile tepkimesi ise onun yapısal özelliklerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Ancak genel olarak şu söylenebilir ki, su ile tepkime hızı başlangıçta yüksek ama ilerleyen zamanlarda başlangıç ile karşılaştırıldığında görece olarak düşük seyretmektedir.

Magnezyum oksit (MgO)’in, çimento standartlarında uyulması gereken sınır değeri %4-5 olarak belirtilmiştir. Bu bileşiğin araştırmalara göre ağırlıkça yaklaşık %2’ye kadar olan kısmı klinkerin ana fazları içerisinde barındırılabilir ancak; bu değer yukarısında kalan MgO ise serbest MgO ya da “periclase” olarak ortaya çıkmaktadır. MgO düşük yüzdelerde kalırsa, çimentonun su ile tepkimesinde, betonlaşma süresince onun bir zararı görülmez. Ancak tüm asıl sertleşme tepkimeleri tamamlanıp, beton sertleşip donduktan sonra, söz konusu serbest MgO , diğer bir ifadeyle “periclase”, betonun bünyesinde bir şekilde kalmış olan su ile çok çok yavaş ve oldukça geniş bir zaman aralığında tepkimeye girerek magnezyum hidroksit $\{Mg(OH)_2\}$ dönüşür ve hacimsel olarak MgO ’ten çok daha fazla yer işgal eder. Bu nedenle de $Mg(OH)_2$ sertleşmiş betonda, kendisinin olduğu mekanda zamanla genişlemelere, betonda hacimsel dengeye ulaşmış kısımlarda basınca ve bu nedenle sonuçta betonda çatlamalara neden olur.

“Serbest kireç” adı verilen ve klinker fazları dışında kalan, faz oluşturmayan, tepkimeye girmeyen kalsiyum oksit (CaO), tıpkı MgO gibi benzer davranışları

sergiler. Betonun bünyesindeki su ile tepkimeye giren serbest kirecin ortaya çıkardığı kalsiyum hidroksit $\{Ca(OH)_2\}$, hacimsel olarak CaO'ten daha fazla yer kaplar ve bu da sertleşmesini tamamlamış betonda ilerleyen zaman içerisinde, olduğu yerde genleşmelere, çevresine basınca ve sonuçta betonda çatlamalara neden olur.

SO₃ iyonu için de çimentoda genelde üst limit olarak standartlarda %3.5 istenir. Çünkü bu miktarın fazlası da tıpkı MgO ve serbest kireç (CaO) gibi betonda genleşmelere ve çatlamalara neden olmaktadır.

Alkaliler (Na₂O ve K₂O) ise zaman içerisinde bazı agregalarla betonda genişmeye ve dolayısıyla çatlamaya neden olacak kimyasal bir tepkimeye girebilirler. Bu nedenle alkaliler için, bu tür olumsuz nitelikli agregaların kullanılmak zorunda olduğu yerlerde, çimentolarda uyulması gereken bazı sınır değerler ortaya atılmıştır. Bu değer, “eşdeğer sodyum oksit $[(Na_2O)_e]$ ” adı verilen bir terim ile belirlenmektedir. Bu değer %0.6'dan küçük olması beklenmektedir.

Çimento, su ve agregaların birlikte karılmasıyla elde edilen beton, ilk zamanlarda plastik yapıdadır ve birkaç saat içerisinde katılaşmakta, sertleşmektedir. Sertleşmeye başlayan beton, zaman ilerledikçe daha büyük dayanım kazanmaktadır. Betonun bu özellikleri, hidrasyon nedeniyle çimento hamurunun yapısında yer alan değişikliklerden ileri gelmektedir. Ayrıca sertleşmiş betonda zamana bağlı olarak yer alabilecek büzülme (rötre) veya sünme deformasyonları, aslında çimento hamurunda yer alan hacim değişiklikleridir. Dolayısıyla, çimentonun özellikleri ve beton içerisinde ne miktarda çimento kullanıldığı, sadece taze betonun özelliklerini ve sertleşmiş betonun dayanımını değil, aynı zamanda betonun dayanıklılığını da önemli ölçüde etkilemektedir.

2.2.2 Agregalar

Agregalar, beton yapımında çimento ve su ile birlikte kullanılan kum, çakıl, kırmataş gibi taneli malzemelerdir. Beton hacminin yaklaşık % 75'i agrega tarafından oluşturulmaktadır.

Çimento hamuru, zamanla kuruyarak büzülme gösteren bir malzemedir. Betonun içerisinde bulunan agrega taneleri, çimento hamurunun zamana bağlı olarak

gösterebileceği hacim değişikliğinin serbestçe yer alabilmesini belirli ölçüde engellemektedir.

Beton yapımında kullanılan agregalar, genellikle sert ve dayanımı oldukça yüksek olan malzemelerdir. Agreganın dayanımının yüksek olması, beton dayanımının da yüksek olmasına katkıda bulunmaktadır. Sert ve dayanıklı agregalar, betonun aşınmaya karşı veya çevreden gelebilecek diğer yıpratıcı etkenlere karşı daha dayanıklı olabilmesine yardımcı olmaktadır.

Agregalar için genel olarak yapılan sınıflandırmalar şöyledir [9-11]:

2.2.2.1 Kaynağına göre agregalar

- Doğal: Nehir yatakları, eski buzul yatakları, deniz ve göl kenarları, taş ocakları gibi doğal kaynaklardan elde edilmiş olan agregalardır. Kum, çakıl ve kırmataş, en tipik ve en çok kullanılan doğal agregalardır.
- Yapay: Beton üretimiyle doğrudan ilgisi olmayan bir endüstri kolunda yan ürün veya atık malzeme olarak ortaya çıkan malzemelerden üretilen agregalardır. En çok kullanılanları; yüksek fırın cürufu, genleştirilmiş kil agregası, uçucu kül agregası, genleştirilmiş perlit ve geri kazanılmış agregalardır.

2.2.2.2 Özgül ağırlıklarına göre agregalar

- Normal Ağırlıklı: Özgül ağırlığı 2.4 – 2.8 arasında olan agregalardır. Kum, çakıl, kırmataş bu sınıfa dahildir.
- Hafif: Özgül ağırlığı 2.4'ten küçük olan agregalardır. Genleştirilmiş kil, genleştirilmiş perlit gibi agregalar, hafif agregalardır.
- Ağır: Özgül ağırlıkları 2.8'den büyük olan agregalardır. Kırılarak taneli duruma getirilmiş hematit, magnetit, barit gibi demir cevherleri, ağır agregalardır.

2.2.2.3 Tane büyüklüğüne göre agregalar

- İnce: Türk standartlarına göre, 4.0 mm göz açıklıklı kare delikli eleklerden geçen agregalardır. Kum en çok bilinen ince agregadır.
- İri: Bu elekler üzerinde kalan agregalardır. Çakıl örnek verilebilir.

2.2.2.4 Tane şekline göre agregalar

- Yuvarlak
- Köşeli
- Yassı
- Uzun

2.2.2.5 Yüzey dokusuna göre agregalar

- Düzgün
- Granüler
- Pütürlü
- Kristalli
- Petekli

2.2.2.6 Elde edilişlerine göre agregalar

- Doğal
- Yan ürün
- Isıl işleme tabi tutulmuş

2.2.2.7 Jeolojik orijinlerine göre agregalar

- Volkanik
- Tortul
- Metamorfik

2.2.2.8 Mineralojik yapılarına göre agregalar

- Silis mineralli
- Karbonat mineralli
- Mikalı

2.2.2.9 Reaktif özelliklerine göre agregalar

Agregaların yapısında, çimento içerisindeki alkalilerle reaksiyona girerek betonda genleşme yaratabilecek reaktif silis ve reaktif karbonat içerip içermediklerine göre agregalar iki gruba ayrılırlar:

- Reaktif
- Reaktif olmayan

Genel olarak, beton agregaları atıl (kimyasal etkisi olmayan, tembel) malzemeler olarak kabul edilmektedir. Ancak reaktif silika veya reaktif karbonat içeren bazı agregalar, zamanla betonun içerisindeki alkalilerle reaksiyona girebilmekte ve çok büyük genleşmelere yol açabilmektedir. Reaktif silika içeren agregalarla alkaliler arasındaki reaksiyon “alkali-silika reaksiyonu” olarak adlandırılmaktadır. Alkali-silika reaksiyonu, alkalilerin, agregadaki reaktif silikaya hücum etmesiyle başlar. Bu reaksiyonun sonucunda agrega tanelerinin yüzeyinde “alkali-silika jeli” denilen ve aşağıda gösterilen yapıda jeller oluşmaktadır [12].



Alkali-silika jeli, büyük miktarda su içermektedir. Büyük miktarda su emme kapasitesine sahip olan bu jelin oluşmasıyla betonun içerisinde çok büyük genleşmelere, sertleşmiş betonda çatlamalara ve kırılmalara yol açılmaktadır [3,4,12,13].

2.2.3 Beton katkı maddeleri

Beton karışımını oluşturmak üzere kullanılan temel malzemelerin (çimentonun, agreganın ve suyun) karılma işleminden hemen önce veya karılma işlemi esnasında beton karışımının içerisine katılan malzemeye “beton katkı maddesi” denilmektedir. [14-22]. TS EN 934-2 no.lu Türk standardında da yukarıdaki tanımın aynısı yapılmakta fakat kimyasal katkı maddelerinin çimento kütlesinin % 5’inden fazla olmaması gerektiği ayrıca belirtilmektedir [23].

Beton katkı maddeleri, betonun bazı özelliklerini değiştirerek performansını arttırabilmek ve/veya betonun daha ekonomik olmasını sağlayabilmek için kullanılmaktadır.

Değişik amaçlarla kullanılmak üzere, değişik malzemelerden özel patentlerle ve değişik isimlerle üretilmiş olan binlerce katkı maddesi bulunmaktadır. Bu katkı maddelerinin özelliklerinin ayrı ayrı ele alınabilmesi mümkün değildir. Katkı maddelerinin sınıflandırılması işlemi, betonda kullanılacak katkıları daha iyi tanıyabilmek ve her sınıftaki katkı maddelerinin özelliklerini genel olarak açıklayabilmek amacıyla yapılmaktadır. Beton katkı maddelerini en genel haliyle “kimyasal katkı maddeleri” ve “mineral katkı maddeleri” olmak üzere iki ana grupta toplayabiliriz:

2.2.3.1 Kimyasal katkı maddeleri

Beton teknolojisinde kimyasal katkı maddeleri, su içerisinde erime özelliği gösteren katkı maddeleri olarak tanımlanmaktadır [14-21].

Kimyasal katkı maddeleri, karışım suyu içerisine çok az miktarda katılarak (çimento kütlesinin % 1 - % 2’si kadar katılarak) kullanılmaktadır. TS EN 934-2’ye göre beton yapımında kullanılacak kimyasal katkı maddelerinin, çimento kütlesinin % 5’inden fazla olmaması gerekmektedir [23].

Kimyasal katkı maddelerini kullanılma amaçlarına göre aşağıdaki gibi sınıflandırmak mümkündür:

- **Su Azaltıcı Katkı Maddeleri (Akışkanlaştırıcılar):** Betonda su azaltıcı etki yapan katkı maddeleri, azalttıkları su miktarına göre ve ayrıca, su azaltmanın yanı sıra betonun priz süresinde yaratmış oldukları etkiye göre aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadırlar [15-21].

Normal miktarda su azaltıcı katkı maddeleri (akışkanlaştırıcılar); karışım suyunda katkı maddesinin yol açtığı azalmanın miktarı %5 ile %11 arasında olduğu takdirde, bu tür katkı maddelerine “normal miktarda su-azaltıcı katkı maddeleri” veya “plastikleştirici” veya “akışkanlaştırıcı” denilmektedir.

Orta miktarda su azaltıcı katkı maddeleri; katkı maddesinin karışım suyunda meydana getirdiği su azalması miktarı %10 – 12 arasında olduğu takdirde, bu tür katkı maddelerine “orta miktarda su azaltıcı katkı maddeleri” denilmektedir.

Yüksek miktarda su azaltıcı katkı maddeleri (süperakışkanlaştırıcılar); karışım suyunda katkı maddesinin yol açtığı azalmanın miktarı %12’den yüksek olduğu takdirde, bu tür katkı maddelerine “yüksek miktarda su-azaltıcı katkı

maddeleri” veya “süperakışkanlaştırıcı (SP)” veya “süperplastikleştirici” denilmektedir.

Su azaltıcı ve priz geciktirici katkı maddeleri; bazı katkı maddeleri, hem sabit bir kıvam için gerekli su miktarını %5 - %11 kadar azaltmakta hem de taze betonun priz (katılaşma) süresini uzatabilmektedir. Bu iki işlevi yerine getiren katkı maddeleri, “su-azaltıcı ve priz-geciktirici katkı maddeleri” olarak adlandırılmaktadır.

Su azaltıcı ve priz hızlandırıcı katkı maddeleri; sabit bir kıvam için gerekli su miktarını %5 - %11 kadar azaltan ve aynı zamanda beton prizinin daha çabuk olmasını sağlayan katkı maddeleridir.

Yüksek miktarda su azaltıcı ve priz geciktirici katkı maddeleri; sabit bir kıvam için gerekli su miktarını en az %12 kadar azaltan ve aynı zamanda priz geciktiren katkı maddeleridir.

- Hava Sürükleyici Katkı Maddeleri: Beton karışımının içerisine katıldıklarında, çimento hamurunun içerisinde birbiriyle bağlantısı olmayan çok küçük ve kararlı hava kabarcıkları oluşturan katkı maddeleridir. Betonun dona karşı dayanıklılığını arttırmak amacıyla kullanılmaktadır. Betonun işlenebilme özelliğini ve dona dayanıklılığını artırırken, yaratmış olduğu hava kabarcıkları nedeniyle basınç dayanımı üzerinde olumsuz etki yapmaktadırlar.
- Priz Geciktirici Katkı Maddeleri: Taze betona uygulanacak taşıma, yerleştirme, sıkıştırma ve yüzey düzeltme işlemlerinin beton katılaşmadan önce yerine getirilmesi gerekmektedir. Hava sıcaklığının yüksek olması, rüzgar hızının yüksek olması ya da havadaki nemin düşük olması gibi koşullar, beton üzerinde olumsuz etkilere yol açmaktadır. Priz geciktirici katkı maddeleri, sıcak hava koşullarının beton üzerinde yaratabileceği çok hızlı priz yapma etkisini telafi edebilmek üzere, betonun priz süresinin daha uzun olmasını sağlayan (çimento ve su arasındaki hidratasyon reaksiyon hızını yavaşlatan) katkı maddeleridir. Linyonik asitler ve tuzlarından, hidroksi-karboksilik asitler ve tuzlarından, şekerli maddelerden ve fosfat, borat, çinko gibi organik olmayan maddelerden elde edilmektedirler.
- Priz Hızlandırıcı Katkı Maddeleri: Kullanıldıkları betondaki katılaşmanın, katkısız betondakine göre daha hızlı oluşmasını sağlayan katkı maddeleridir.

Betondaki hidratasyonun daha hızlı olmasını sağlayarak, betonun daha hızlı dayanım kazanmasına yol açmaktadırlar. Priz hızlandırıcı katkı maddeleri suda çözünebilen organik veya inorganik tuzlardan elde edilmektedir. Suda çözünebilen organik tuzlar arasında priz hızlandırıcı olarak en çok kullanılanları, trietanolamin ve kalsiyum formattır. Diğer organik tuzlar olarak kalsiyum asetat, kalsiyum propionat, laktik asit, formaldehit gibi maddeler sıralanabilir. Klorürler, bromidler, floridler, karbonatlar, nitratlar ve alkali hidroksitler, suda eriyebilen inorganik tuzlardır. Priz hızlandırmada en etkili tuzlar, kalsiyum tuzlarıdır. Kalsiyum klorür tuzları en bilenen priz hızlandırıcı katkı maddeleridir. Ancak betonda fazla miktarda klorür iyonu bulunması, korozyona yol açtığı için sakıncalı görülmektedir. Bu nedenle kalsiyum nitritli katkı maddelerinin kullanımı tercih edilmekte ve bu tür katkı maddeleri korozyona neden olmamaktadır.

- Değişik Tiplerdeki Diğer Katkı Maddeleri: Korozyon önleyici katkılar, nem önleyici katkılar, su geçirgenliğini azaltan katkılar, renklendirici katkılar bu grup içinde yer alan bazı kimyasal katkı maddeleridir.

2.2.3.2 Mineral katkı maddeleri

Beton üretiminde mineral katkı maddesi olarak kullanılan birçok malzeme türü mevcuttur. Elde edildikleri kaynaklara göre mineral katkı maddelerini 3 grupta toplamak mümkündür:

- Doğal malzemeler: Volkanik küller, traslar, diatomlu topraklar ve taşı bu grupta yer alan malzemelerdir.
- Beton üretimiyle doğrudan ilgili olmayan bir endüstri kolundan yan ürün olarak elde edilen malzemeler: Uçucu küller, silis dumanı ve granüle yüksek fırın curufu bu grubu oluşturan malzemelerdir.
- Isıl işlem uygulanmış olan malzemeler: Pişirilmiş kil bu grupta yer alan malzemedir.

Betonda katkı maddesi olarak kullanılan mineral malzemelerin mutlaka ince taneli durumda olmaları gerekmektedir.

İnce taneli mineral katkı maddeleri, beton üretiminde kullanılan temel malzemelerin (çimentonun, agreganın ve suyun) yanı sıra ayrı bir malzeme olarak

beton karışımına doğrudan dahil edilmekte ve temel malzemelerle birlikte karıştırılmaktadır. Kullanıldıkları oran genellikle beton karışımında yer alan çimento miktarının %10 – 50'si kadardır. Çoğu zaman, beton karışımında kullanılacak çimento miktarı azaltılmakta ve azaltılan miktar kadar ince taneli mineral katkı maddesi konulmaktadır. Betonun işlenebilmesini, dayanımını, dayanıklılığını ve ekonomikliğini arttırmak amacıyla kullanılmaktadırlar.

2.3 Süperakışkanlaştırıcı Katkılar

Süperakışkanlaştırıcı katkıları son yıllarda en çok kullanılan katkı sınıfıdır. Yüksek oranda su azaltıcı katkıları olarak da adlandırılırlar. Süperakışkanlaştırıcı betona eklendiğinde;

- Ekstra su eklemeyen işlenebilirliği (kıvamı) artırır ve betonu akışkanlaştırır,
- Betonun işlenebilirliğini değiştirmeden kullanılan su miktarını azaltır,
- Önemli bir maliyet artışı olmaksızın betonun işlenebilirliğiyle beraber dayanımını da artırır.

Yüksek oranda su azaltıcılar ile süperakışkanlaştırıcıların kimyasal birleşimleri aynı olmakla beraber kullanım amaçlarına bağlı olarak bunlara iki farklı isim verilmiştir. Süperakışkanlaştırıcıların ana hedefi su/bağlayıcı (S/B) oranını değiştirmeksizin betonu akışkan hale getirmek iken; yüksek oranda su azaltıcıların ana hedefi S/B oranını azaltmak ve beton dayanımını yükseltmektir. Mühendisler ve araştırmacılar tarafından fark gözetilmeksizin bu iki isim de kullanılmaktadır. Çünkü düşük S/B oranı ve akıcı beton aynı anda sağlanabilmektedir.

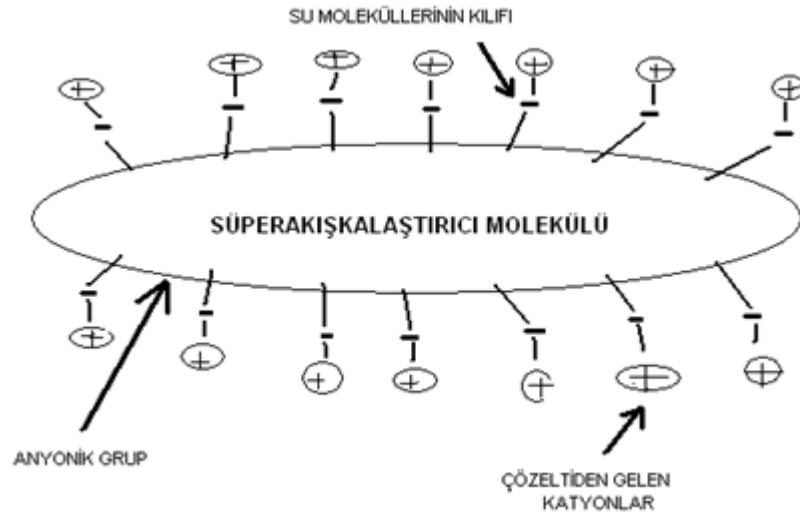
2.3.1 Süperakışkanlaştırıcıların bağlanma mekanizması

Süperakışkanlaştırıcıların akışkanlaştırıcılık özelliği, yüksek oranda dağıtıcılık (dispersiyon) özellikleri ile katı bağlayıcı tanecikleri birbirinden uzaklaştırmasından ileri gelmektedir. Dağılma olayı, süperakışkanlaştırıcı moleküllerinin bağlayıcı tanecikler tarafından adsorbe edilmesi sonucunda oluşur. Çimento partiküllerinin dağılma sonrasında kararlı kalması da önemlidir. Partiküllerin dağılması ve kararlılığı farklı teoriler ile açıklanabilmektedir. İlk teori DLVO (Derjaguin, Landau, Verweck, Overbeck) “liyofobik kolloidler teorisi”dir. Buna göre süperakışkanlaştırıcılar, çimento taneciklerini negatif elektrik yükü ile yükleyerek

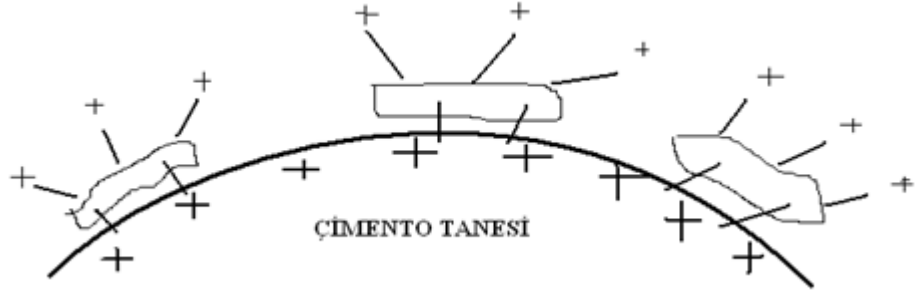
taneler arasında elektrostatik itme yaratmaktadırlar. Bu elektrostatik itme, polinaftalen sülfonat (PNS) ve polimelamin sülfonat (PMS) gibi sülfone sentetik polimerlerin çimento tanelerini birbirinden uzaklaştırmasındaki ana nedendir. İkinci teori “sterik etki teorisi”dir. Sterik etki sonucu oluşan dağılma, polikarboksilat (PC) tipi süperakışkanlaştırıcılarda meydana gelmektedir. Bunların uzun ana zincirleri, polietilen veya polieter yan zincirleriyle büyüterek çimento içinde daha geniş bir hacim kaplamakta ve bu yapı çimento partiküllerinin birbirine yaklaşmasını önlemektedir [24-26].

Süperakışkanlaştırıcıların dağılma özelliği, yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerde daha iyi olmaktadır. Bunların çimento tarafından adsorpsiyonları daha ileri düzeydedir. Ancak molekül ağırlığının aşırı yüksek olması halinde dağılma yeteneği azalmaktadır [27-29].

Süperakışkanlaştırıcılar, suda çözündüğü zaman negatif iyon yüküne sahip olurlar. Bu negatif iyonlar, çimento tanelerinin etrafında adsorbe olarak, tanelerle su arasında bir tabaka oluştururlar. Suyun bu şekilde tutulması ile çimento tanelerinin hareket kabiliyeti artar ve böylece betonun işlenebilirliği artmış olur. Elektrostatik etki ve büyük iyonik yapı nedeniyle süper akışkanlaştırıcı molekülleri çimento taneleri üzerinde çabucak dağılırlar.



Şekil 2.1 : Süperakışkanlaştırıcı molekülün görünümü.



Şekil 2.2 : Süperakışkanlaştırıcı molekülün çimento üzerinde adsorpsiyonu.

2.3.2 Süperakışkanlaştırıcı katkı tipleri

Beton içerisinde benzer özellikler gösteren farklı kimyasal yapıda birkaç çeşit süperakışkanlaştırıcı katkı vardır. Hepsi organik bileşiklerdir ve yüksek molekül ağırlığına sahiptirler. Bazıları sentetik bazıları doğal ürünlerden elde edilirler.

Süperakışkanlaştırıcılar, organik polielektrolit ve polimerik dispersantlar (dağıtıcılar) olup kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırılmışlardır [30].

2.3.2.1 Sülfonlanmış sentetik polimerler

- Polimelamin Sülfonat (PMS): Yapısal formülü aşağıda verildiği gibidir. Polimerizasyon derecesi n ile gösterilmiş olup, bir polimer zincirindeki monomer sayısını ifade eder. Bu sayı 50-60 arasındadır ve molekül ağırlığı 20.000 civarındadır. Polimer sodyum tuzu formundadır ve yan zincirindeki sülfone grupların varlığında bağlı olarak su içerisinde çok iyi çözünür.

Şekil 2.3 : PMS.

- Polinaftalen Sülfonat (PNS): Bu polimer de sodyum tuzu formundadır. Sülfone grupların varlığıyla suda çok iyi çözünür. Polimerizasyon derecesi n, 5-10 arasındadır ve moleküllerin ağırlığı 2000 civarındadır.

Şekil 2.4 : PNS.

2.3.2.2 Modifiye linyosülfonatlar

Akışkanlaştırıcı olarak kullanılan linyosülfonat, ağaç hamurundan elde edilmektedir ve etkisini arttırmak için rafine edilerek modifiye edilir. Bu işlem şeker ve istenmeyen maddelerin ayrılmasından sonra yüksek molekül ağırlıklı fraksiyonun seçilerek sülfonlanması veya kısmi polimerizasyonu şeklindedir. Kalsiyum veya alkali metal tuzları ihtiva eder.

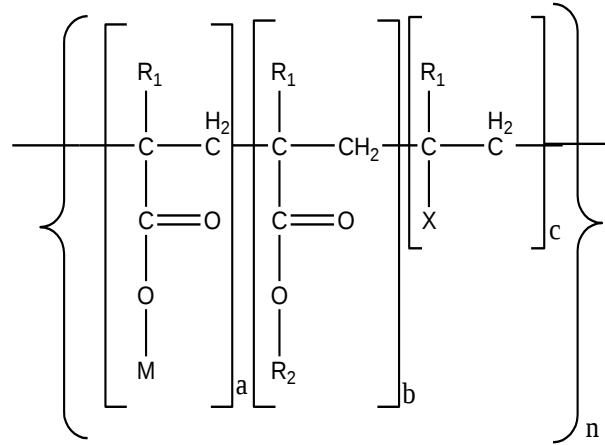
Linyosülfonat molekülünün temel tekrarlanan birimi, oldukça kompleks fenilpropan yapısıdır. Bağlanan grup sülfonata eklenen fenolik, karboksilik veya metoksi grubuyla değişir. Çözelti içinde moleküller küresel yumaklar halindedir ve iyonize gruplar yüzeyde veya yüzeye yakındır.

2.3.2.3 Karboksillenmiş sentetik polimerler

İşlenebilirlik, yüksek dayanıklılık ve sağlamlıktaki artan talep, iyileştirilmiş performanslı yeni nesil sentetik süperakışkanlaştırıcıların geliştirilmesini teşvik etmiştir [31,32]. Bu yeni nesil süperakışkanlaştırıcılar uzun, tarak tipi yan zincirli olarak geliştirilen polikarboksilat (PC) polimerlerine dayanmaktadır. Bu nedenle bazı araştırmacılar tarafından “polikarboksilatlar” olarak da adlandırılmaktadırlar [33,34].

Bu kimyasalların, su azaltma ve çökme kaybı önleme yeteneği çok daha yüksektir. Ayrıca çimento partiküllerinin dispersiyonu, sadece elektrostatik itme kuvvetleriyle değil aynı zamanda sterik engel etkisiyle de sağlanmaktadır [35].

Şu anki en geniş kullanımıyla polikarboksilat tipi süperakışkanlaştırıcı yapısı aşağıda verilmiştir. Karboksilat gruplarının bir kısmına polietilen oksit yan zincirli poliakrilat ana zinciri graft olurken; kalan karboksilat grupları polimerin çimento partikülleri yüzeyine adsorpsiyonu sağlar. Bu tip süperakışkanlaştırıcılar “poliakrilat esterleri” (PAE) olarak belirtilirler. Ana zincir uzunluğunda değişiklikler, graft edilen zincirlerin tipi ve uzunluğu, iyonik grupların tipi ve polimerin iyon yük yoğunluğu gibi tüm özellikler birbirini etkilemeden değiştirilebilir. Polimer bileşimi ve yapısındaki farklılıklar, belirli özellikteki ürünlerin (yüksek su kesici, yüksek çökme kaybı önleyici gibi) üretilmesine olanak sağlar.



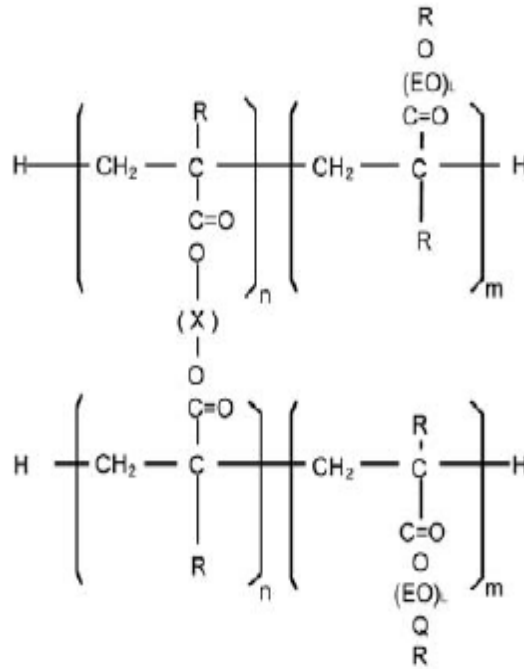
Şekil 2.5 : PC.

Genel olarak PC’lerin performansı yan zincir uzunluğu, yan zincir yük yoğunluğu (negatif yüklü grupların miktarı) ve ana zincir uzunluğu gibi parametrelerle belirlenir [36-37]. Radikal kopolimerizasyonu ile sentezlenen bu süperakışkanlaştırıcıların avantajları nedeniyle özellikle yüksek performanslı uygulamalarda (UHPC gibi) klasik polikondensatların yerini almaktadırlar [38].

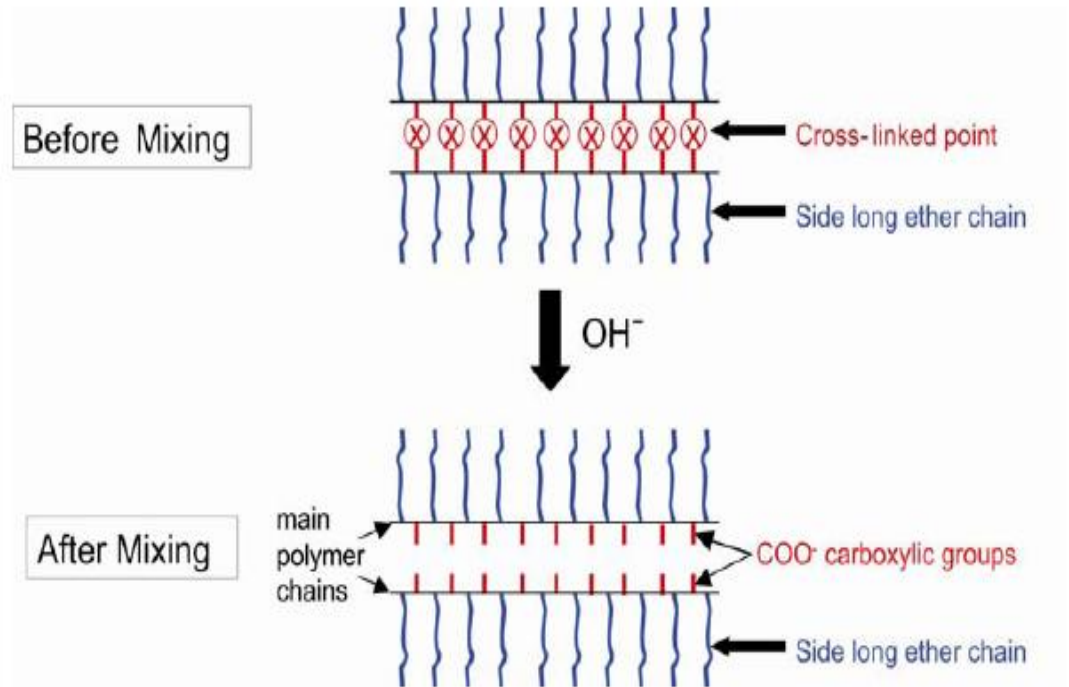
Lim ve arkadaşları [39] -COO⁻ fonksiyonel gruplu karboksilik asit polimerinin çökme kaybı azaltıcı etkisi olduğunu açıklamıştır. Ağırlıkça 20% oranında maleik anhidrit ve akrilik asit kopolimerinin katıldığı PNS’nin, çimento pastasının çökme kaybında mükemmel bir kontrol ve görünür viskozitede artış gösterdiğini açıklamıştır.

Collepardi ve arkadaşları [40] PC bazlı süperakışkanlaştırıcıların hazır beton karışımları üzerindeki etkisi üzerine çalışmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen katkılar, hem süperakışkanlaştırıcı hem de çökme kaybı azaltıcı ajan olarak davranarak, SNF bazlı süperakışkanlaştırıcılara göre daha fazla etki göstermiştir.

Tanaka ve arkadaşları ise [41] CLAP (çapraz bağlı akrilik polimer) bazlı süperakışkanlaştırıcıların beton karışımlarının çökme kaybı üzerinde etkisini araştırmıştır. Bu süperakışkanlaştırıcılar, akrilik asit ile polietilen glikol mono-alkil eterin kısmi çapraz bağlı kopolimeridir (Şekil 1.5). Tanaka ve çalışma arkadaşlarına göre bu kısmi çapraz bağlı polimer çimento pastasının alkali su fazında hidrolize uğrayarak PC bazlı polimere dönüşür (Şekil 1.6). Alkali hidroliz nedeniyle oluşan negatif karboksilik gruplar, çimento partiküllerinin yüzeyine adsorbe olarak, partiküllerin dispersiyonunu ve karışımın akışkan hareketini sağlarlar. Akrilik polimerinin asılı yan zincir sayısındaki artış, süperakışkanlaştırıcının düşük çökme kaybı etkisi göstermesinin nedeni olarak görülmektedir.

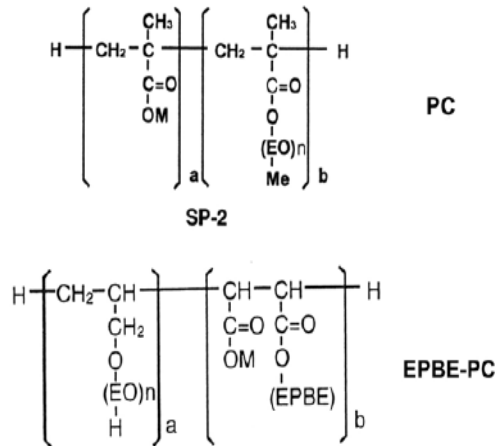


Şekil 2.6 : Çapraz bağlı akrilik polimerinin (CLAP) yapısı. X, çapraz bağlayıcı grup [41].



Şekil 2.7 : Çimento pastasının alkali suyunda CLAP – Bazlı SPs’nin hidrolizi: COO⁻ sayısı zamanla yükselir ve düşük çökme kaybı göstermesini sağlar [41].

Sugiyama ve arkadaşları [42] yüzey gerilimi azaltıcı ve rötne kesici (SRA) etkisine sahip, fonksiyonel grubu EPBE olarak isimlendirilen yeni süperakışkanlaştırıcı sentezlemişlerdir. Bunlar çeşitli polikarboksilat polimerlerinin yapısına bağlanabilirler (Şekil 1.7).



Şekil 2.8 : PC ve EPBE – PC ‘in kimyasal yapısı [42].

Nakanishi ve arkadaşları [43] polikarboksilat zincirinde hem rötre kesici ajan hem de su azaltıcı olarak davranış gösteren, çok fonksiyonlu ve çok amaçlı başka bir katkı sentezlemişlerdir. R tre kesici grup olarak dietilen glikol mono butil eter kullanılmıştır.

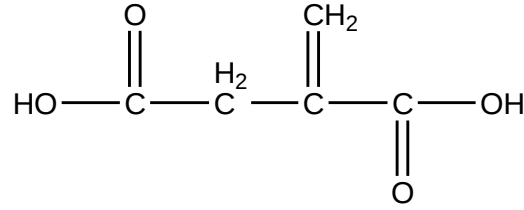
Liao ve arkadaşları [44] ise kimyasal katkı olarak suda çözünebilir karboksilik asit/sülfonik asit kopolimeri sentezlemiştir. Metakrilik asit ve 2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asidin, bazik şartlar altında serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Bu katkı maddesinin  imento partiküllerinin i lenebilirli inin iyileştirilmesinde etkili olduğu bulunmuştur.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Kimyasallar

3.1.1 İtakonik asit

Sistemik adı 2-metil süksinik asittir ve Fluka A.G.'nin ürünüdür. %99 saflıkta olduğundan saflaştırma işlemi yapılmamıştır. (E.N=165-167 °C). Molekül ağırlığı 130.10 g/mol'dür.



Şekil 3.1.1: İtakonik asitin yapısal formülü.

3.1.2 Akrilik asit

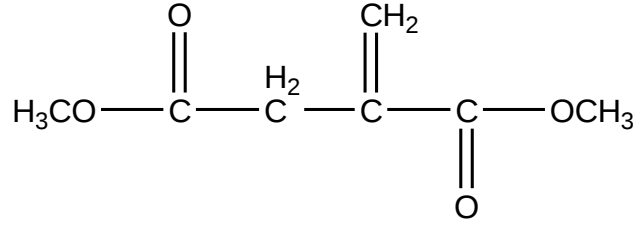
Merck A. G. ürünüdür. Yoğunluğu 1.048 – 1.050 gr/ml'dir. Molekül ağırlığı 72.06 g/mol'dür.

3.1.3 Maleik anhidrit

Merck A. G.'nin ürünüdür. %99 saflıkta olduğundan saflaştırma işlemi yapılmamıştır. Molekül ağırlığı 98.06 g/mol'dür.

3.1.4 Dimetil itakonat

Fluka A. G. ürünüdür. % 97' den büyük saflıkta olduğundan saflaştırma yapılmamıştır. Molekül ağırlığı 158.16 g/mol'dür.



Şekil 3.1.2: Dimetil itakonatin yapısal formülü.

3.1.5 Polietilen glikol 20000

Molekül ağırlığı 20.000 gr/mol olan polietilenglikol, Artel Kimya Firma'sından alınmıştır.

3.1.6 Polietilen glikol 6000

Molekül ağırlığı 6000 gr/mol olan polietilenglikol, Artel Kimya Firma'sından alınmıştır.

3.1.7 Polietilen glikol 200

Molekül ağırlığı 200 gr/mol olan polietilenglikol, Artel Kimya Firma'sından alınmıştır.

3.1.8 Dibenzoil peroksit (DBPO)

Peroxide Chemie GmbH ürünüdür ve başlatıcı olarak kullanılmıştır. (Münih, Almanya). Molekül ağırlığı 242.23 g/mol'dür.

3.1.9 Azobisisobütironitril (AIBN)

Peroxide Chemie GmbH ürünüdür ve başlatıcı olarak kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 164.21 g/mol'dür.

3.1.10 Asetil klorür (AcCl)

Merck A.G. ürünüdür ve monoester sentezinde katalizör olarak kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 82.5 g/mol'dür.

3.1.11 Metanol

Merck A. G. ürünüdür ve kimyasal reaksiyonlarda solvent olarak kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 32.04 g/mol'dür.

3.1.12 Etanol

Merck A. G. ürünüdür ve analitik ölçümlerde solvent olarak kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 46.07 g/mol'dür.

3.1.13 İzopropil alkol

Merck A. G. ürünüdür ve analitik ölçümlerde solvent olarak kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 60.10 g/mol'dür.

3.1.14 Oktanol

Merck A. G. ürünüdür ve kimyasal reaksiyonlarda solvent olarak kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 130.23 g/mol'dür.

3.1.15 Benzen

Merck A. G. ürünüdür ve kimyasal reaksiyonlarda solvent olarak kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 78.11 g/mol'dür.

3.1.16 Toluen

Merck A. G. ürünüdür ve kimyasal reaksiyonlarda solvent olarak kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 92.14 g/mol'dür.

3.1.17 Ksilen

Merck A. G. ürünüdür ve analitik ölçümlerde solvent olarak kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 106.16 g/mol'dür.

3.1.18 1,4-Dioksan

Merck A. G. ürünüdür ve kimyasal reaksiyonlarda solvent olarak kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 88.11 g/mol'dür.

3.1.19 n-Hekzan

Merck A. G. ürünüdür ve kimyasal reaksiyonlarda solvent olarak kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 86.18 g/mol'dür.

3.1.20 n-Heptan

Merck A. G. ürünüdür ve kimyasal reaksiyonlarda solvent olarak kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 100.21 g/mol'dür.

3.1.21 Azot gazı

İnert ortamın sağlanmasında %99.99 saflıktaki azot gazı kullanılmıştır.

3.1.22 Sıvı azot

Vakum pompası kullanıldığında toplama kabındaki çözeltinin donmasını sağlamak için kullanılmıştır.

3.1.23 Potasyum hidroksit

Merck A. G. ürünüdür ve analitik ölçümlerde kullanılmıştır.

3.1.24 Hidroklorik asit

Merck A. G. ürünü %37'lik çözeltisi analitik ölçümlerde kullanılmıştır.

3.1.25 Sodyum karbonat

Merck A. G. ürünüdür ve analitik ölçümlerde kullanılmıştır.

3.1.26 Bromotimol mavisi

Ürün örneklerinin geri titrasyonlarında belirteç olarak kullanılmıştır.

3.1.27 Metil kırmızısı

Titrasyon çözeltilerinin standartlaştırılması için belirteç olarak kullanılmıştır.

3.1.28 Kum

Beton ve harç karışımlarında CEN Referans kumu kullanılmıştır. CEN Referans kumunun tanecik büyüklüğü aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 3.1.1: CEN Referans kumunun tanecik büyüklüğü dağılımı.

Kare göz açıklığı mm	Kümülatif elekte kalan %
2,00	0
1,60	7 ± 5
1,00	33 ± 5
0,50	67 ± 5
0,16	87 ± 5
0,08	99 ± 1

3.1.29 Çimento

Hazırlanan beton ve harç karışımlarında PÇ 42.5 portland çimentosu kullanılmıştır. Çimentoya ait kimyasal analiz sonuçları aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 3.1.2: Çimento özellikleri.

Elementler	PÇ 42.5 %
SiO ₂	20.89
Al ₂ O ₃	4.94
Fe ₂ O ₃	4.50
CaO	62.34
MgO	1.20
Na ₂ O + K ₂ O	0.76
SO ₃	2.51
C ₃ S	43.11
C ₂ S	27.37
C ₃ A	5.48
C ₄ AF	13.69
Birim Ağırlık (gr/cm ³)	3.12
İncelik (cm ² /gr)	3.302

3.1.30 Su

Çimento harcının hazırlanmasında kuyu suyu kullanılmıştır.

3.2 Kullanılan Aletler

3.2.1 Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı

Kimyasal reaksiyonların gerçekleştirilmesinde, maksimum 1250 dev/dk karıştırma hızı ve 300 °C ısıtma kapasitesine sahip Heidolph MR 3001 marka karıştırıcı kullanılmıştır.

3.2.2 Mikrodalga fırın

Moulinex 5133 AFM4 model mikrodalga fırının iç ölçüleri, 484x393x285 mm (genişlikxyükseklikxderinlik)'dir. Mikrodalga'nın çıkış gücü 850 W ve mikrodalga frekansı 2.45 GHz'tir.

3.2.3 Vakum pompası

Monoester sentezi sonrası oluşan yan ürünlerin ortamdaki uzaklaştırılmasında, Edwards 8 E2M8 model vakum pompası kullanılmıştır. Maksimum 7.5×10^{-4} Torr (1×10^{-3} mbar) basınçla vakum uygulayabilmektedir.

3.2.4 Etüv

Sentezlenen numunelerin kurutulmasında Nüve FN 055 model etüv kullanılmıştır. Cihaz, 55 L iç hacim, ortam sıcaklığı 5 – 250 °C arasında çalışmaktadır.

3.2.5 Çimento mikseri

Çimento karışımlarının hazırlanmasında EL34-3530 model ELE marka 4.7 L kapasiteli çimento mikseri kullanılmıştır. Karıştırıcı dört kısımdan oluşur; Karıştırıcı, karıştırıcı kabı, karıştırıcı palet ve kumanda panosu. Karıştırıcı kabı paslanmaz çelikten yapılmıştır. Palet ise hem kendi eksenini etrafında hem de karıştırma kabının eksenini etrafında birbirlerine zıt yönde olacak şekilde dönerek karıştırma işlemi yapar. Karıştırıcı yavaş ve hızlı olmak üzere 2 devirde manuel olarak ayarlanarak çalıştırılır. Aşağıdaki tabloda karıştırıcının yavaş ve hızlı kademedeki dönme hızı verilmiştir.

Çizelge 3.2.1: Çimento mikserinin özellikleri.

	Kendi ekseninde dönmeye hızı (devir/dak)	Kabın ekseninde dönmeye hızı (devir/dak)
Düşük Hız	140 ± 5	62 ± 5
Yüksek Hız	285 ± 10	125 ± 10



Şekil 3.2.1: EL34-3530 model ELE marka çimento mikseri.

3.2.6 Çimento kalıbı

40x40x160 mm ebatlarında, Cr/Ni çelikten üretilmiş prizma kalıplar kullanılmıştır.



Şekil 3.2.2: Çimento kalıbı.

3.2.7 Beton yayılma masası

Dirsek sapı vasıtasıyla elle çalışan ve 12.7 mm yükselip serbest olarak düşebilen, masa çapı 762 mm olan EYL-C208 model yayılma masası kullanılmıştır.



Şekil 3.2.3: EYL-C208 model yayılma masası.

3.2.8 Sarsma masası cihazı

Çimento kalıplarının sıkıştırılması için EL34-6260 model ELE marka sarsma masası kullanılmıştır. İki kademeli olan cihaz, 230 V , 50 Hz ve 500 W çıkış gücüne sahiptir.



Şekil 3.2.4: EL34-6260 model ELE marka sarsma masası.

3.2.9 Beton basınç dayanım cihazı

0 – 2500 N/sn yükleme hızında EYL-E181 model basınç dayanım test cihazı kullanılmıştır. Cihaz 230 V, 50 Hz ve 750 W çıkış gücüne sahiptir.



Şekil 3.2.5: EYL-E181 model basınç dayanım test cihazı.

3.2.10 Taze beton birim ağırlık ölçme kabı

Ölçme kabı içine sıkıştırılarak doldurulmuş olan taze betonun ağırlığının belirlenmesinde kullanılmıştır. En büyük agregata tane büyüklüğüne göre ölçme kabı hacimleri değişmektedir. Aşağıdaki tabloda değerler verilmiştir.

Çizelge 3.2.2: Agregata büyüklüğü – ölçme kabı hacmi.

Agregata maksimum tane çapı (mm)	Ölçme kabı minimum hacmi (dm ³)
25	6
40	11
50	14
71	28
112	71

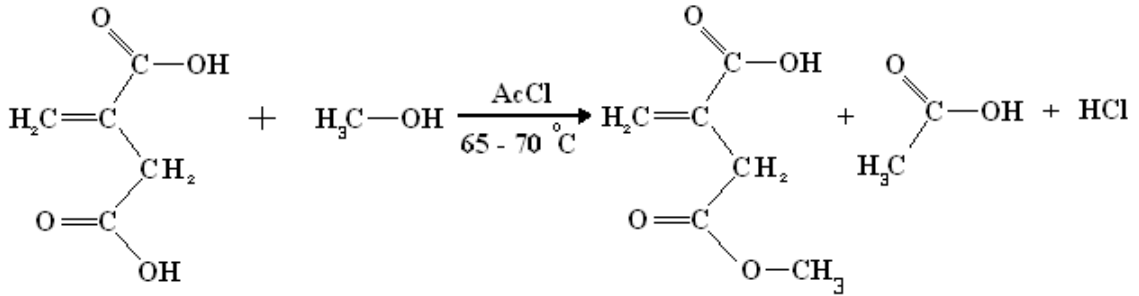
3.3 Deney Yöntemleri

3.3.1 İtakonik asit polimerizasyonu (PIA)

Poliitakonik asit, başlatıcı olarak AIBN ‘nin kullanıldığı 1,4-dioksan çözeltisi içinde azot atmosferinde hazırlanmıştır [45]. Monomer (IA) konsantrasyonu 1.5 mol/L ve başlatıcı konsantrasyonu 0.005 mol/L olarak kullanıldı. IA dioksanda çözüldükten sonra AIBN çözeltiye eklendi. 60 °C sıcaklıkta, azot atmosferinde 72 – 96 saat boyunca reaksiyona devam edildi. Reaksiyon sonunda n-hekzanda çöktürülen poliitakonik asit (PIA), tekrar n-hekzanda yıkanarak reaksiyona girmemiş itakonik asitten uzaklaştırıldı. Vakumda kurutulan PIA’nın karakterizasyonu yapıldı.

3.3.2 Monometilitakonat (MMI) sentezi

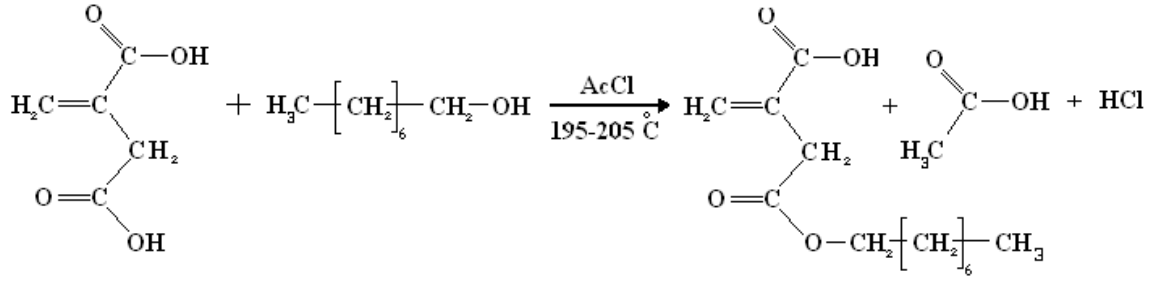
0.5 mol itakonik asit, 1.5 mol metil alkolde çözüldükten sonra asetil klorür katalizör olarak eklendi ve 20 dakika boyunca karışım reflüks edildi. Süre sonunda reaksiyona girmeyen metil alkol ve oluşan yan ürünler vakum ile ortamdan uzaklaştırıldı. Oluşan MMI, %70 benzen + %30 n-heptan karışımında çöktürüldü [46-48]. Vakumda kurutulduktan sonra karakterizasyonu yapıldı.



Şekil 3.3.1: MMI’nin reaksiyon şeması ve yapısal formülü.

3.3.3 Monooktilitakonat (MOI) sentezi

MMI sentezine benzer şekilde yapıldı. Ancak MOI sentezinde reaksiyon süresi daha uzundur. İtakonik asit oktanolde çözüldü ve asetil klorür ilavesinden sonra 120 dakika reflüks edildi. Süre sonunda oluşan yan ürünler ve reaksiyona girmemiş oktanol fazlası vakum yardımıyla ortamdan uzaklaştırıldı. Oluşan MOI, n-hekzanda çöktürüldü, kurutuldu ve karakterizasyonu yapıldı.



Şekil 3.3.2: MOI'nın reaksiyon şeması ve yapısal formülü.

3.3.4 PIA'nın aşılınması

Aşılama reaksiyonları 1,4-dioksan ortamında gerçekleştirildi. Başlatıcı DBPO (0.75 ağırlık %) ve 20 ağırlık % monomer kullanıldı. Monomer olarak; AA, IA, MAH, DMI, MOI, PEG(200), PEG(6000), PEG(20.000) kullanıldı. Karışımlar, 60 – 80 °C aralığında 180 W gücündeki Moulinex 5133 AFM443 Model Mikrodalga (MW) fırında 15 dakika bekletildi. n-hekzanda çöktürülerek elde edilen ürünlerin, vakumda kurutulduktan sonra karakterizasyonu yapıldı.

3.3.5 PEG (6000)'nin aşılınması

PEG (6000)'in aşılınması toluen ortamında yapıldı. 0.75 ağırlık % DBPO ve monomer olarak; AA, IA, MAH, MMI, MOI 20 ağırlık % oranında kullanıldı. Reaksiyonlar, 50 – 70 °C aralığında 180 W gücündeki Moulinex 5133 AFM443 Model Mikrodalga (MW) fırında 10 dakika bekletilerek gerçekleştirildi. n-heptanda çöktürülen ürünlerin, vakumda kurutulduktan sonra karakterizasyonu yapıldı.

3.4 Test Yöntemleri

3.4.1 Analitik yöntemle aşı oranının belirlenmesi

0.5 gr aşı polimeri 100 ml ksilende çözüldü ve 110 °C'de 60 dakika reflüks edildi. Tekrar 60 °C'ye soğutulduktan sonra 0.005 N KOH/Etanol çözeltisi ilave edildi ve karışım 10 dakika daha reflüks edildi. Alkali derişimi 0.005 N HCl/isopropanol çözeltisi ile titre edildi. İndikatör olarak 0.1 % bromotimol mavisi kullanıldı. Kör deneme aynı yöntemle yapıldı. Aşılama derecesi aşağıdaki eşitlikten yararlanılarak belirlendi.

$$GR = \frac{N(V_0 - V) MW}{n \times W \times 1000} \times 100 \%$$

Bu formülde N; HCl/isopropanol (mol/L) derişimi, MW; monomerin moleküler ağırlığı, V; titrasyonda kullanılan HCl/isopropanol hacmi, V₀; kör denemede kullanılan HCl/isopropanol hacmi, n; monomer üzerinde bulunan karbonil grubu sayısı ve W; analiz için kullanılan örneğin miktarı (gr)'dır.

3.4.2 FT-IR spektrumları

Numunelerin spektrumları Jasco FT-IR 5300 model spektrometre ile çekildi. Katı halde bulunan PIA, PEG6000, MMI ve MOI, porselen kapta iyice ezilerek toz haline getirildi ve katı fazda IR spektrumları çekildi. Çekilen spektrumlar Ek 10, 11, 12 ve 13'te verilmiştir.

3.4.3 Çimento harcında katkı performansı deneyi

TS En 480-1'deki deney prosedürüne göre yapılan çalışmalarda referans harç karışımı 1350 gr kum, 500 gr çimento ve 205 ml su kullanılarak hazırlandı. Taze harçta performans ölçümü için yapılan katkılı deneyler, katkı dozajı ve su miktarı sabit tutularak gerçekleştirildi. Polimerik akışkanlaştırıcıların performans ölçüm deneylerinde, çimento dozajının %0.33'ü kadar katı polimerik katkı, toplam 205 ml suda çözünerek karışım hazırlandı. Katkılı ve katkısız harçlar, yavaş ve hızlı olmak üzere iki devirde çalışan çimento mikserinde toplam 210 saniye karıştırıldı. Bu sürenin ilk 30 saniyesi kum ve çimento karışımının kuru olarak yavaş karıştırılmasıdır. İkinci 30 saniyede ise su ve kimyasal katkı, kum-çimento karışımına eklenerek karıştırma işlemine yavaş devirde devam edildi. Sonra 60 saniye süresince yavaş devirde sadece karıştırma işlemi gerçekleştirildi. Bu süre sonunda karıştırıcı durdurularak, karıştırıcı kabın cidarına yapışmış olan harç, kauçuk başlı bir çubuk ile kabın içine kazınarak malzemeye karıştırıldı. Bu işlem ideal olan 30 saniyede tamamlandı. Daha sonra karışımın 60 saniye boyunca hızlı devirde karıştırılarak homojen olması sağlandı. Hazırlanan bu harç daha sonra çimento harcında katkı performans deneylerinde kullanıldı.

3.4.3.1 Yayılma tablası deneyi

Huni yayılma masasının ortasına yerleştirildi ve içine hazırlanmış olan harç iki tabaka halinde ve 25 şişleme yapılarak döküldü. Huni doldurulduktan sonra kaldırıldı. Daha sonra yayılma olması için çevirme kolu saniyede bir dönüş yapacak şekilde ve metal platform 15 düşüş yapıncaya kadar çevrildi. Bu düşüşlerle harcın masa üzerinde yayılması sağlandı. Harcın yayılma genişliği, farklı noktalardan (tercihen 3) ölçülerek ortalaması alındı.



Şekil 3.4.3.1: Çimentonun yayılması.

3.4.3.2 Birim ağırlık tayini

Birim ağırlık tayini için ölçü kabı harçla dolduruldu. 1g duyarlıklı terazide tartım yapıldı ve aşağıdaki hesaplamayla harcın birim ağırlığı bulundu.

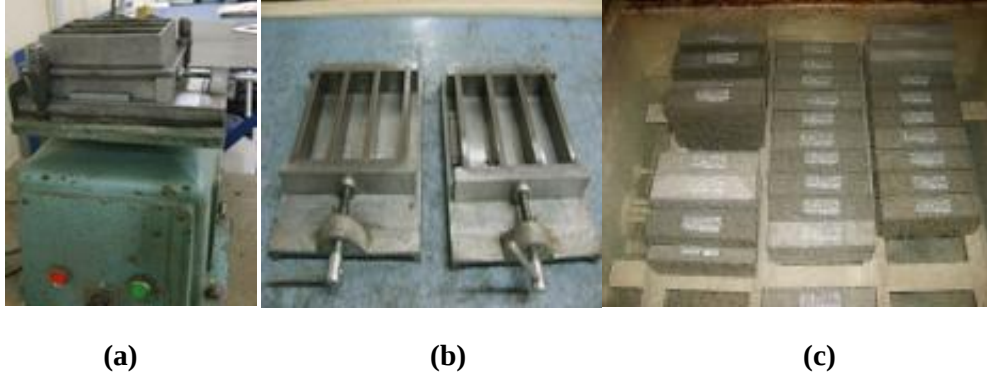
$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V}$	ρ, Harcın yoğunluğu, kg/m^3 m_1, Kabın kütlesi (260 g), m_2, Kabın içerisindeki beton numune ile birlikte toplam kütlesi, g V, Kabın hacmi (502.5 cm^3)
------------------------------	---



Şekil 3.4.3.2: Çimentonun birim ağırlığının bulunması.

3.4.3.3 Basınç dayanımı tayini

Çimento harcı, harç sarsma tablasına alındı. Otomatik vuruşlar iki kademede gerçekleştirildi. İlk kademede tablanın alt kısmı dolduruldu ve 60 vuruş yaptırıldı; ikinci kademeye geçmeden önce de üst kısım dolduruldu ve 60 vuruş daha yaptırıldı. Böylece çimento harcı arasındaki boşluklar mümkün olduğunca en aza indirildi ve daha sağlam bir beton elde edildi. Homojen bir şekilde doldurulan kalıplardan numunelerin sökülmesi için uygun sertliğe gelinceye kadar (genellikle 24 saat) beklendi. Kalıplardan çıkarılan numunelerden 1. parça su dolu kür tankına girmeden, 2. parça su dolu kür tankında 7 gün bekletildikten sonra ve 3. parça ise su dolu kür tankında 28 gün bekletildikten sonra basınç dayanım deneyine tabi tutuldu. (Su dolu kür tankının sıcaklık set ayarı $20^{\circ}\text{C} \pm 2$ de sabit tutuldu). 40x160x40 mm boyutlarında prizma şeklindeki numuneler, betonlar için kullanılan basınç presinden farklı bir pres makinesinde kırıldı. Numune iki tarafından kırıldı ve değerlerin ortalaması alındı.



Şekil 3.4.3.3: Çimento harcının kalıp betonlara dönüştürülmesi.
(a) Sarsma tablası (b) Çimento kalıbı (c) Kalıp beton.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada çimento harcında performans arttırıcı polimer yapıda katkılar hazırlanmış ve bu katkılar uygun görülen oranlarda çimento ile karıştırılarak betonda katkı performans ölçümü deneylerinde kullanılmıştır.

Bu amaçla önce suda çözünebilir (polar) homo polimerler seçilmiş ve bunlar polar monomerler graft edilerek fonksiyonlandırılmış, böylece polar ana zincirin daha fazla polarlaştırılması sağlanmıştır. Ana zincirin polarlığı, graft amaçlı kullanılan monomerin polarlığı, graft edilme yüzdesinin sonuç performans artırımına en fazla etki eden faktörler olduğu deney sonuçlarından gözlenmiştir.

Bu ölçümler için önce tipleri bir önceki paragrafta anılan yeni nesil akışkanlaştırıcı katkılar hazırlanmıştır. IA polimerleştirilmiş ve AA, IA, MAH, DMI, MMI, MOI, PEG 200, PEG 6000, PEG 20000 graft edilerek ana zincirdeki polarlığın değiştirilmesi sağlanmıştır. Hazırlanma yöntemleri deneysel yöntemde belirtilmiştir. Burada ticari olarak mevcut olmayan MMI ve MOI sıra ile Bölüm 3.3.2 ve 3.3.3. de belirtildiği gibi sentezlenmiştir.

Ayrıca literatürde tercih edilen PEG ile karşılaştırma amaçlı, PEG 6000 ana zinciri kullanılarak, AA, IA, MAH, MMI, MOI monomerleri graft edilmiş polimerler de hazırlanmıştır.

Laboratuarda sentezlenen PIA, PEG 6000, MMI ve MOI'nın FT-IR'leri Ek 10, 11,12, 13'te verilmiştir. Bu grafiklere göre, gözlenen pikler tablo halinde Çizelge Ek1'de verilmiştir. Bu tabloya göre sentezlenen örneklerin spektroskopik karakterizasyonu beklenen değerleri göstermiştir. Fonksiyonlandırılmış kopolimerlerinin FT-IR spektumları da çekilmiş, ancak fonksiyonlandırma yüzdelерinin düşük olması nedeniyle gerek PIA gerekse PEG ana zincirli örneklerde kopolimerlerin FT-IR spektrumlarında belirgin farklar gözlenmemiştir.

PEG 6000 içeren örneklerin GR'ları Bölüm 3.4.1 de belirtilen yöntemle belirlenmiştir (Çizelge Ek 2). PEG 6000 içeren örneklerin başlatıcı konsantrasyonları aynı tutulmasına rağmen aşılama yüzdelерinde, aşılama monomerin tipine bağlı

olmak üzere reaktiflik oranları farklarından kaynaklanan belirgin farklar gözlenmiştir. Aşılanan ana zincir PIA'lı örneklerde, sentezlenen PIA'nın molekül ağırlığı bilinmediği için, bu örneklerin GR'ları ölçülememiştir.

Hazırlanan performans arttırıcı polimer yapıda katkıların çimento harcında performans deneyleri Bölüm 3.4'de belirtilen şekilde yapılmıştır. Bu deneyler için hazırlanan TS EN 480-1'e göre hazırlanan referans harcın özelliği Çizelge Ek 3'de verilmiştir. Katkı /çimento oranı olarak % 0.33 alınmak üzere katkılar sabit sıcaklıklarda (22 °C) karıştırılmış ve deney örnekleri Bölüm 3.4'de anlatıldığı şekilde hazırlanmıştır.

Hazırlanan örneklerin, birim ağırlık tayini, yayılma ve performans deneyleri yapılmış, sonuçlar çizelgeler halinde Ekler Bölümünde verilmiştir.

Bu sonuçlara göre, sentezlenen kimyasal katkıların, Çizelge Ek 4'teki PIA ana zincirli örneklerde referans harcın içindeki hava boşluklarının azaltarak birim hacme düşen ağırlığı arttırdığı belirlenmiştir. PEG 6000 ana zincir ile hazırlanan katkıların içinde ise bu açıdan sadece MAH ile fonksiyonlandırılmış PEG 6000 örneğinde belirgin artış olmakla beraber, diğer katkılarda da azalmanın % 5 'in altında olması nedeniyle birim ağırlıkta bir artış olmamasına rağmen önemli bir değişiklik göstermediği anlamına geldiği söylenebilir (Çizelge Ek 5).

Harcın kıvamının arttırılması yayılma deneyleri ile izlenmiş ve yayılmaların PEG6000 ana zincirli olan örneklerde daha iyi olduğu görülmüştür. MOI ile aşılanmış PEG6000, hava sürüklediği için harcın birim ağırlığı düşmüş, ancak yayılma artmıştır. PIA ana zincirli örneklerde PEG ile aşılanmış yapılara göre yayılmanın arttığı ve azaldığı örnekler mevcuttur. PIA-MAH, PIA-(MOI+IA) ve PIA-(DMI+IA) örneklerinde yayılmaların % 10 kadar daha düşük olduğu görülmektedir. Birim ağırlıkların referans karışıma göre yüksek değer veren PIA ana zincirli PEG aşılanmış örneklerde yayılmanın da referansa yakın ve üzerinde olması bu kopolimerlerin akışkanlaştırıcı özelliklerinin uygun olabileceğini göstermiştir. Benzer durum PEG 6000 ana zincirli örneklerde de gözlenmiş ve bu sonuçlara göre özellikle bu örneklerde performans deneylerinin daha önemli olacağı anlaşılmıştır.

Performans deneyleri Bölüm 3.4.3.3'de bahsedildiği şekilde hazırlanan örneklerde ve başlık içerisinde sözü edilen yöntemle yapılmıştır. Sonuçlar tablolar halinde verilmiştir.

Çizelge Ek 6’da verilen PIA ana zincirli katkıların 1., 7. ve 28. gün performans deneylerindeki sonuçlarına göre katkıların 1., 7. ve 28. gün performansları farklılıklar göstermiştir.

1. gün ve 7. gün deneylerinde AA graft edilmiş olan hariç tüm katkılarla elde edilen sonuçların katkısız örnek olan referanstan daha iyi olduğu Çizelge Ek 7’de görülmektedir. Ancak hazırlanan tüm katkıların 28. gün performans deney sonuçlarının referanstan daha iyi olduğu tablolarda gözlenmektedir. Birim ağırlık artışı iyi olmakla beraber, yayılması çok iyi olmayan PIA-MAH örneğinin performans sonuçları çok mükemmel çıkmıştır.

Çizelge Ek 8’de PEG 6000 ana zincirli katkıların 1., 7. ve 28. gün performans deneylerindeki sonuçları verilmiştir. Bunlara göre katkıların 1., 7. ve 28. gün performansları farklılıklar göstermiştir. PEG 6000 ana zincirli katkılardaki performans deneylerinde ise en iyi sonucun, birim ağırlık ve yayılma deneyleri açısından da iyi sonuç veren MAH graft edilmiş PEG 6000 için olduğu Çizelge Ek 9’dan görülmektedir.

Bu sonuçlara göre bu çalışmada sentezlenen, polar ana zincirli ve polar grup ile fonksiyonlandırılmış yeni nesil akışkanlaştırıcı katkıları birim ağırlık, yayılma ve performans deneyleri açısından irdelediğimizde, PEG 6000 aşılanmış PIA olan PIA-PEG 6000 örneğinin en iyi sonucu verdiği belirlenmiştir. Çalışmanın devamı olmak üzere PEG 6000’in aşılama derecesi değiştirilerek, katkı özelliklerinin incelenmesinin yanında puzolanik katkıların bu katkılara etkisinin de araştırılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Duda, W. H.**, 1985: *Cement Data Book I*, Third Edition, Bauverlang Gmbh., Wiesbaden und Berlin.
- [2] **Erdoğan, T.Y.**, 1995: Çimentolar, *Türkiye Hazır Beton Birliği*, İstanbul.
- [3] **Mindess, S. and Young, J.F.**, 1981: *Concrete*, Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
- [4] **Neville, A.M.**, 1981: *Properties of Concrete*, Longman Scientific & Technical, England.
- [5] **Hewlett, P. C.**, 1998: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Fourth Edition, Elsevier Butterworth-Heinemann Publications.
- [6] **Lea, F. M.**, 1970: *The Chemistry of Cement and Concrete*, Third Edition, Chemical Publishing Co. Inc.
- [7] **Labahn, O., Kohlhaas, B.**, 1983: *Cement Engineers' Handbook*, Fourth Edition, Bauverlang Gmbh., Wiesbaden und Berlin.
- [8] **Bye, G. C.**, 1983: *Portland Cement*, Pergamon Press, Oxford.
- [9] **Popovics, S.**, 1979: *Concrete-Making Materials*, Hemisphere Publishing Corporation, Washington.
- [10] **Erdoğan, T. Y.**, 1995: Agregalar, *Türkiye Hazır Beton Birliği*, İstanbul.
- [11] **TS 706 EN 12620**, 2003: Beton Agregaları, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- [12] **Vail, J.G.**, 1979: *Soluble Silicates*, Vol. 1, Reinhold Publishing Corporation, New York, p. 98-99.
- [13] **Hadley, D.W.**, 1964: "Alkali Reactivity of Dolomitic Carbonate Rocks", *Highway Research Record No.45*, p.1-20.
- [14] **ACI Committee 116, (116R-90)**, 1994: "Cement and Concrete Terminology," *ACI Manual of Concrete Practice*, Part I.
- [15] **ACI Committee 212, (212, IR-81)**, 1994: "Admixtures for Concrete," *ACI Manual of Concrete Practice*, Part I.
- [16] **ACI Committee 212, (212, 3R-91)**, 1994: "Guide for Use of Admixtures for Concrete," *ACI Manual of Concrete Practice*, Part I.

- [17] **Ramachandran, V.S.**, 1995: *Concrete Admixtures Handbook*, Noyes Publication, New Jersey, U.S.A.
- [18] **Rixom, M. R. and Mailvaganan, N. P.**, 1978: *Chemical Admixtures for Concrete*, E. & F. N. Spon Ltd., Cambridge, Great Britain.
- [19] **Erdoğan, T. Y.**, 1977: *Admixtures for Concrete*, Middle East Technical University Press, Ankara.
- [20] **ASTM C 494**, 1994: Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [21] **Transportation Research Board / National Research Council on Chemical Additions and Admixtures for Concrete**, Dec. 1990: "Admixtures and Ground Slag for Concrete," *Transportation Research Circular*, No.365.
- [22] **Whiting, D.**, 1979: "Effects of High Range Water Reducers on Some Properties of Fresh and Hardened Concrete," R & D Bulletin No. RD-61-OIT, *Portland Cement Association*, Skokie, Illinois.
- [23] **TS EN 934-2**, 2002: Kimyasal Katkılar, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- [24] **Verwey, E.J.W., Overbeck, J.T.G.**, 1948: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloid*, Elsevier Ed., Amsterdam.
- [25] **Moriya, Y., Ohta, A.**, 1994. Trends of Air Entraining and High Range Water Reducing Agents in Japan, *Journal of Materials Science (Japan)*, V.43, N.491, 919, Japanese.
- [26] **Sakai, E., Daimon, M.**, 1997: Dispersion Mechanisms of Alite Stabilized by Superplasticizers Containing Polyethylene Oxide Graft Chains, *ACI SP-173*, p.187-201, U.S.A.
- [27] **Kinoshita, M., Suzuki, T., Soeda, K., Nawa, T.**, 1997: Properties of Metacrylic Water Soluble Polymer as a Superplasticizer for Ultra High Strength Concrete, *ACI SP-173*, p.143-162, U.S.A.
- [28] **Uchikawa, H., Hanehara, S.**, 1997: Influence of Characteristic of Sulphonic Acid Based Admixture on Interactive Force Between Cement Particles and Fluidity of Cement Particles and Fluidity of Cement Paste, *ACI SP-173*, p.23-24, U.S.A.
- [29] **Lee, Y.F., Chen, S.D., Hsu, K.C.**, 1997: Effects of Molecular Weight of Sulphonated Phenolic Resins on the Properties of Cementitious Materials, *CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Rome, p.97-108, U.S.A.

- [30] **Ramachandran, V.S., Malhotra, V.M.**, 1998: Jolicoeur C., Spuratos, N., *Superplasticizer: Properties and Applications in Concrete*, CANMET Publication, MTL., Canada.
- [31] **Shiba, D., Kitagawa, K., Shimoda, M., Izumi, T.**, 1988: Study on the Qualities of High Flow Concrete Using a New High Range Water Reducing Agent Polyether Type, *4th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, p.71-85, U.S.A.
- [32] **Shonaka, M., Kitagawa, K., Shimoda, M., Izumi, T.**, 1997: Chemical Structures and Performance of New High Range Water Reducing and Air Entraining Agents, *ACI SP-173*, p. 599-614, U.S.A.
- [33] **Sakai, E., M. Daimon, Editor : Malhotra, V. M.**, 1997: *Proceedings of the 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, American Concrete Enstitute, **SP – 173**, p. 187 – 202, Detroit.
- [34] **Uchikawa, H., Hanehara, S., Sawaki, D.**, 1997: “*Cement and Concrete Research*”, **27 (1)** p.37 – 50.
- [35] **Khurana, R., Torresan, I., Editor: Malhotra, V.M.**, 1997: *Proceedings of the 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, p. 83. Rome.
- [36] **Yamada, K., T. Takahashi, T., Hanehara, S., Matsuhisa, M.**, 2000: “*Cement and Concrete Research*”, **30 (2)** p. 197 – 207.
- [37] **Cho, H.Y., Suh, J.M., Kim, J.M.**, 2005: “*Eurasian Chem.- Technol. J.*”, **7 (1)** p.47 – 55.
- [38] **Sakai, E., Ishida, A., Ohta, A.**, 2006: “*J. Adv. Concr. Technol.*”, **4 (2)** p. 211 – 223.
- [39] **Lim, G.G., Hong, S.S., Kim, D.S., Lee, B.J., Rho, J.S.**, 1999: “*Cement and Concrete Research*”, **29 (1)** p. 223.
- [40] **Colleparadi, M., Coppala, L., Cerulli, T., Ferrari, G., Pistolesi, C., Zaffaroni, P., Quek, F., Editor: Tam, C.T.**, 1993: *Proceedings of the Congress “Our World in Concrete and Structures”*, p.73 – 80, Singapore.
- [41] **Tanaka, M., Matsuo, S., Ohta, A., Veda, M., Editors : Dhir R.K. and McCarthy, M.J.**, 1996: *Proceedings of the Concrete in the Service of Mankind*, p. 291 – 300.
- [42] **Sugiyama, T., Ohta, A., Tanaka, Y.**, 2000: *Proceedings of the CANMET/ACI Symposium on Advances in Concrete Technology*, p. 189 – 200.

- [43] **Nakanishi, H., Tamaki, S., Yaguchi, M., Yamada, K., Kinoshita, M., Ishimori, M., Okazawa, S.**, 2003: *Proceedings of 7th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures In Concrete*, **SP-217**, p. 327-342, Berlin, Germany, 20-24 October.
- [44] **Liao, T.S., Hwang, C.L., Ye, Y.S., Hsu, K.C.**, 2006: "*Cement and Concrete Research*", **36**, p. 650 – 655.
- [45] **Filipovic J, Kalagasidis M, Petrovi_c-Djakov D, Katsikas.**, 2001: *Proceedings of the 7th European Conference on Advanced Materials and Processes*, Rimini, 10–14 June, vol. **1**.
- [46] **Gutawska, A., Bark, J.S., Kwon, I.C., Bae, Y.H., Kim, S.W.**, 1997: "*J. Controlled Release*", **48**, pp. 141.
- [47] **Bilia, A., Carelli, V., Di Colo, G., Nannipieri, E.**, 1996: "*Int. J. Pharm.*", **130**, pp. 83.
- [48] **Carelli, V., Coltelli, S., Di Colo, G., Nannipieri, E., Serafini, M.F.**, 1999: "*Int. J. Pharm.*", **179**, p. 173.

EKLER

Çizelge Ek 1: Fonksiyonel grup piklerinin absorpsiyon dalga boyları.

Fonksiyonel grupların absorpsiyon dalga boyları (cm ⁻¹)	Absorpsiyon piklerinin dalga boyları (cm ⁻¹)			
	PIA	PEG6000	MMI	MOI
C – H gerilme	2900	2930	2900	2920
– C = O gerilme	1690		1695	1715
C = C gerilme			1645	1675
C – O gerilme	1267	1290	1200	1180
–OH bükülme			1440	1400
–C – O – C– gerilme		1110		

Çizelge Ek 2: Fonksiyonlandırılmış PEG6000'in aşılama oranı.

No	Monomer	Aşılama Oranı % (g /100 g PEG6000)
1	AA	2.026
2	IA	4.532
3	MAH	2.781
4	MOI	5.012
5	MMI	7.593
6	IA + MMI	4.414

Çizelge Ek 3: Harç bileşenleri ve çevre koşulları.

Kum (gr)	Çimento (gr)	Su (ml)	Ortam (°C)	Çimento (°C)	K. Suyu (°C)
1350	500	205	20	20.5	20.3

Çizelge Ek 4: Fonksiyonlandırılan PIA'nın birim ağırlığı ve yayılması.

Madde	Harç (°C)	Birim ağırlık (kg/m ³)	Yayılma (cm)
Referans	22	2200	13.0
PIA – AA	22	2214	12.3
PIA – IA	22	2240	12.3
PIA – MAH	22	2229	11.8
PIA – DMI	22	2208	12.0
PIA – (MOI+IA)	22	2192	11.6
PIA – (DMI+IA)	22	2233	11.8
PIA – PEG 200	22	2229	12.2
PIA – PEG 6000	22	2244	13.2
PIA – PEG 20000	22	2234	13.2

Çizelge Ek 5: Fonksiyonlandırılmış PEG'in birim ağırlığı ve yayılması.

Madde	Harç (°C)	Birim Ağırlık (kg/m ³)	Yayılma (cm)
Referans	22	2200	13
PEG 6000 – AA	22	2187	12.9
PEG 6000 – IA	22	2196	13.5
PEG 6000 – MAH	22	2210	13.6
PEG 6000 – MOI	22	2099	14.3
PEG 6000 – MMI	22	2179	12.9
PEG6000-(IA+MMI)	22	2193	14

Çizelge Ek 6: Fonksiyonlandırılmış PIA'nın basınç dayanımı.

			Basınç Dayanımları (MPa)		
No	Katkı dozajı (%)	Madde	1. gün	2. gün	28. gün
1	-	Referans	19.7	52.7	61.3
2	0.33	PIA-AA	19.1	52.1	65.7
3	0.33	PIA-IA	24.5	54.2	66.6
4	0.33	PIA-MAH	25.1	58.4	72.0
5	0.33	PIA-DMI	22.5	57.6	64.4
6	0.33	PIA-(MOI+IA)	22.6	60	67.4
7	0.33	PIA-(DMI+IA)	22.1	54.6	65.9
8	0.33	PIA-PEG200	21.8	54.6	63.6
9	0.33	PIA-PEG6000	21.7	55.7	71.6
10	0.33	PIA-PEG20000	21.8	55.2	66.5

Çizelge Ek 7: Fonksiyonlandırılmış PIA ana zincirli katkıların basınç dayanımlarına etkisi.

	Referansa Göre Basınç Dayanımlarındaki Değişiklik		
Madde	1. gün	7. gün	28. gün
PIA-AA	% 3 -	% 1 -	% 7 +
PIA-IA	% 24 +	% 3 +	% 9 +
PIA-MAH	% 27 +	% 11 +	% 18 +
PIA-DMI	% 14 +	% 9 +	% 5 +
PIA-(MOI+IA)	% 15 +	% 14 +	% 10 +
PIA-(DMI+IA)	% 12 +	% 4 +	% 8 +
PIA-PEG 200	% 11 +	% 4 +	% 4 +
PIA-PEG 6000	% 10 +	% 6 +	% 17 +
PIA-PEG 20000	% 11 +	% 5 +	% 9 +

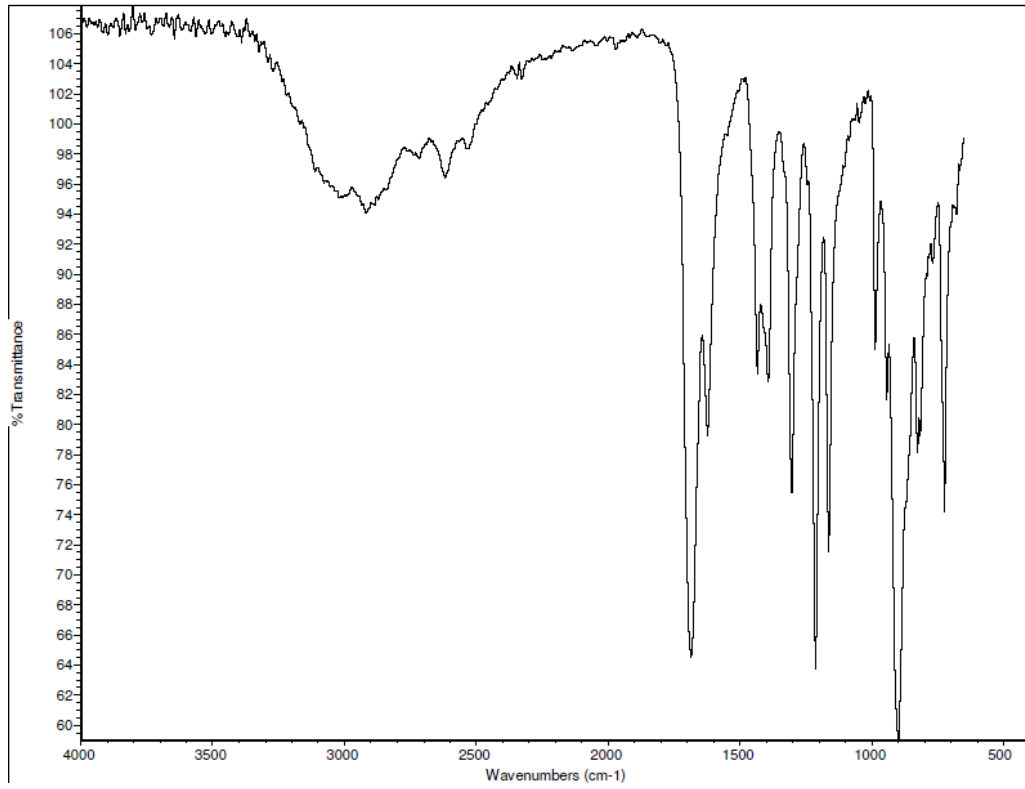
Çizelge Ek 8: Fonksiyonlandırılmış PEG 6000'in basınç dayanımı.

			Basınç Dayanımları (MPa)		
No	Katkı Dozaj (%)	Madde	1.gün	7.gün	28.gün
1	-	Referans	19.7	52.7	61.3
2	0.33	PEG6000-AA	18.5	50.8	60.7
3	0.33	PEG6000-IA	20.7	51.5	67.5
4	0.33	PEG6000-MAH	22	53.2	66.7
5	0.33	PEG6000-MOI	16.9	49.9	57.3
6	0.33	PEG6000-MMI	18.6	50.3	61.8
7	0.33	PEG6000-(IA+MMI)	18.9	49.2	59.1

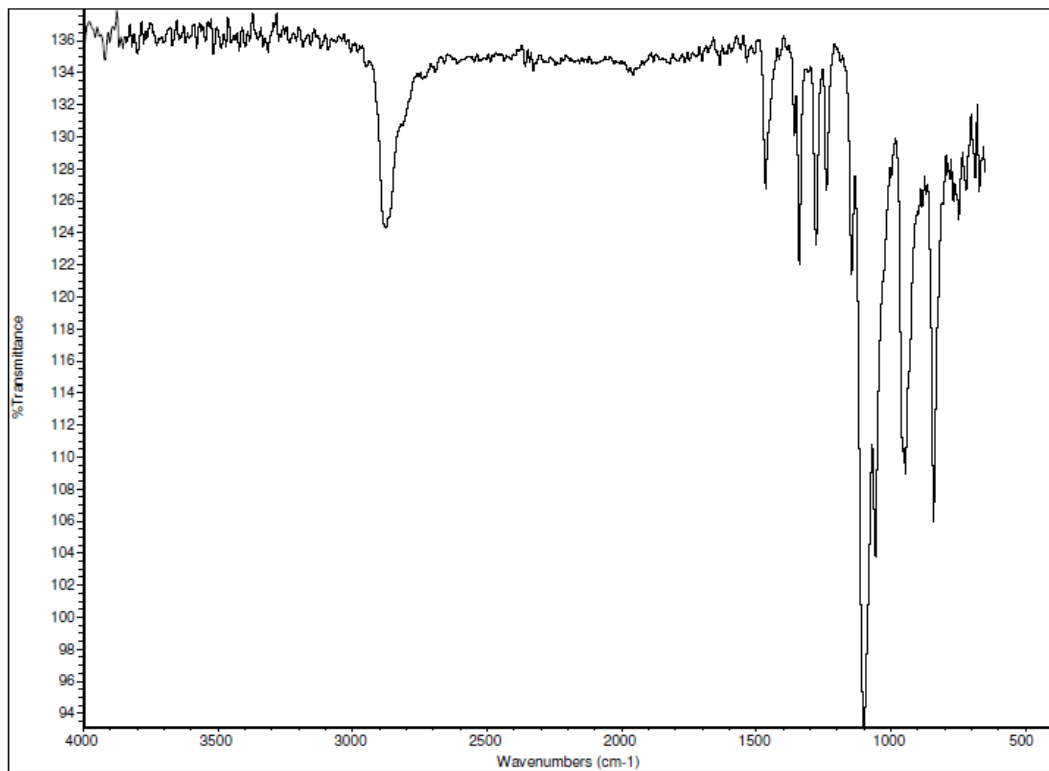
Çizelge Ek 9: Fonksiyonlandırılmış PEG 6000 ana zincirli katkıların basınç dayanımlarına etkisi.

Madde	Referansa Göre Basınç Dayanımlarındaki Değişiklik		
	1. gün	7. gün	28. gün
PEG 6000-AA	% 6 -	% 4 -	% 1 -
PEG 6000-IA	% 5 +	% 2 -	% 10 +
PEG 6000-MAH	% 12 +	% 1 +	% 9 +
PEG 6000-MOI	% 14 -	% 5 -	% 7 -
PEG 6000-MMI	% 6 -	% 5 -	% 1 +
PEG 6000-(IA+MMI)	% 4 -	% 7 -	% 4 -

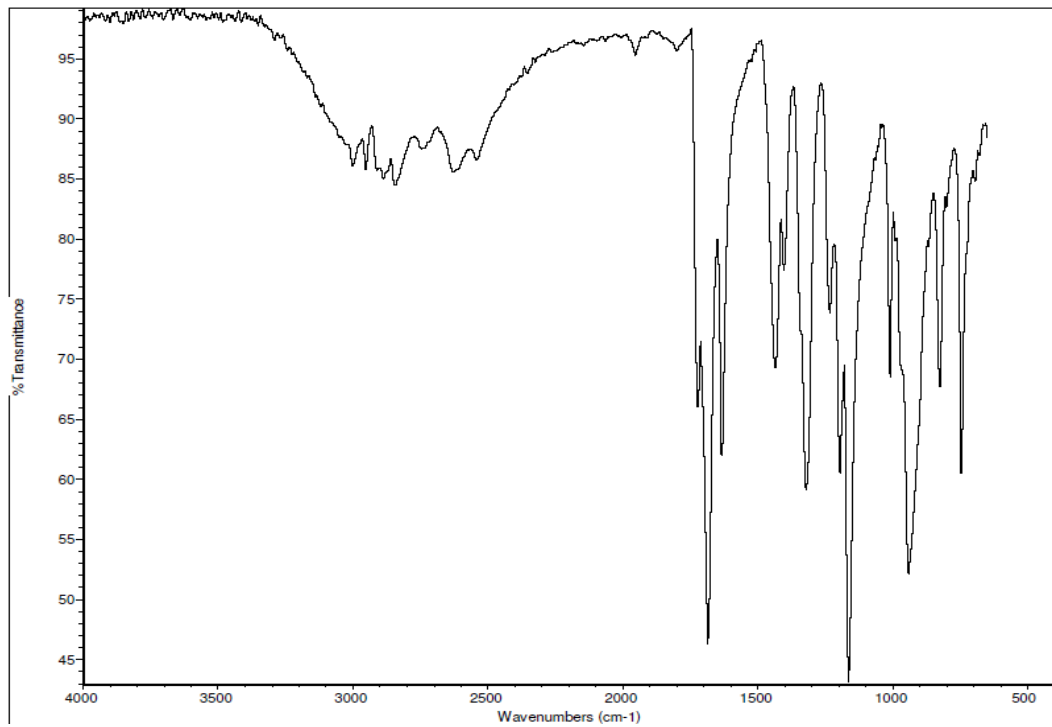
Ek 10: PIA'nın FT-IR spektrumu.



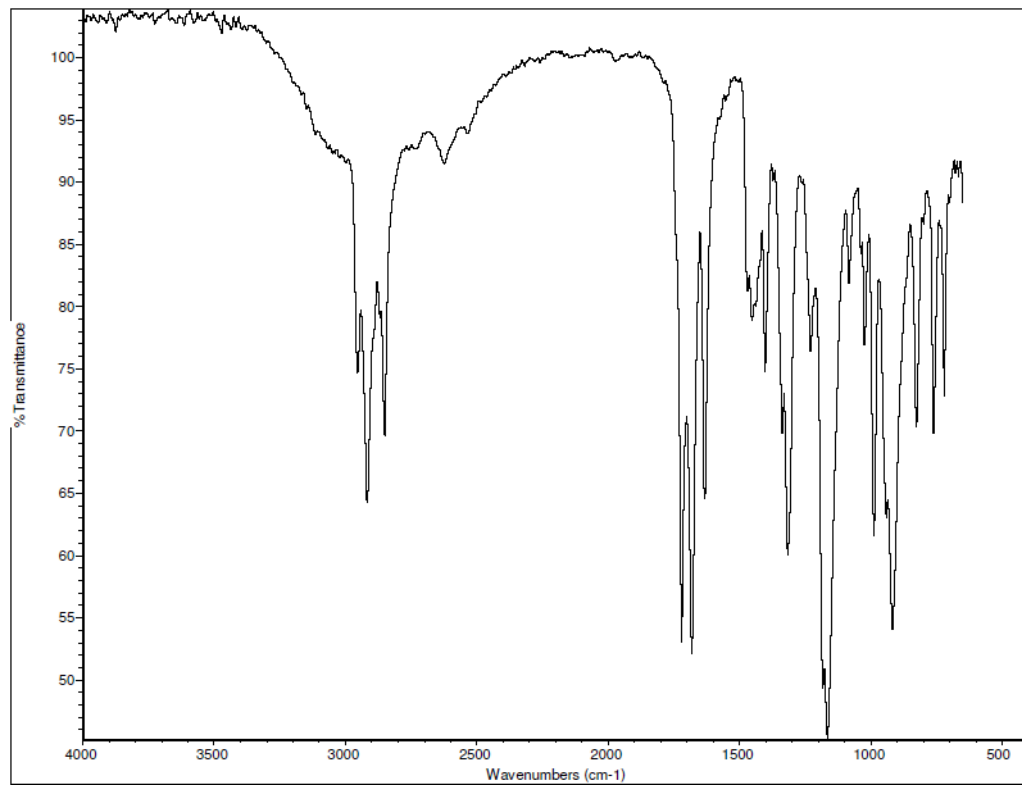
Ek 11: PEG 6000'in FT-IR spektrumu.



Ek 12: MMI'nin FT-IR spektrumu.



Ek 13: MOI'nin FT-IR spektrumu.



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Refik ARAT

Doğum Yeri ve Tarihi: Şarköy / 08.10.1984

Adres: PTT Evleri Mah. Manolya Sok. No:6/4 Sarıyer/İstanbul

Lisans Üniversite:İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fak. Kimya Böl.
(2001 – 2005)

Askerlik : Aralık 2005 – Aralık 2006.

Yayın Listesi : –