

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI MOLEKÜLER YAPILARA SAHİP YENİ NESİL
SÜPERAKIŞKANLAŞTIRICILARIN SENTEZİ VE ÇİMENTO
ESASLI SİSTEMLERDE
PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ**

Kubra KAYA

**Danışman
Yrd. Doç. Dr. S. Gamze ERZENGİN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA – 2018**

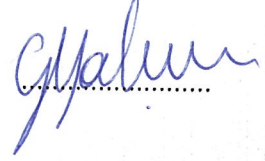


© 2018 [Kubra KAYA]

TEZ ONAYI

Kubra KAYA tarafından hazırlanan "**Farklı Moleküler Yapılara Sahip Yeni Nesil Süperakışkanlaştırıcıların Sentezi ve Çimento Esaslı Sistemlerde Performanslarının Belirlenmesi**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman **Yrd.Doç.Dr. S. Gamze ERZENGIN**
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi **Yrd.Doç.Dr. Cenk ÖCAL**
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi **Yrd.Doç.Dr. Hüseyin Hakan İNCE**
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi



Enstitü Müdürü **Prof. Dr. Yasin TUNCER**

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Kubra KAYA



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Akışkanlaştırıcıların Gelişimi.....	2
1.1.1. Lignosülfonat-bazlı akışkanlaştırıcılar	3
1.1.2. Melamin ve naftalin formaldehit sülfonat-bazlı akışkanlaştırıcılar...	3
1.1.3. Polikarboksilat-bazlı süperakışkanlaştırıcılar	4
1.2. Çimento Özellikleri	4
1.3. Çimento Hidratasyonu ve Hidratasyon Ürünleri.....	5
1.3.1. Hidratasyon aşamaları	6
1.4. Çimento-Süperakışkanlaştırıcı Katkı Uyumunu Etkileyen Faktörler	7
1.4.1. Çimentoya bağlı parametreler.....	7
1.4.2. Akışkanlaştırıcıya bağlı parametreler	8
2. AKIŞKANLAR İLE ÇİMENTO ARASINDAKİ ETKİLEŞİMLER.....	9
2.1. Elektrostatik İtme Kuvveti	9
2.2. Sterik Etki Kuvveti	10
2.3. Adsorpsiyon.....	11
2.3.1. Adsorpsiyon çeşitleri	12
2.3.2. Adsorpsiyonun oluşum mekanizması	13
2.3.3. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	14
2.4. SA'lar İle Hazırlanan Çimento Hamurlarının Reolojik Davranışı	16
2.4.1. Herschel-Bulkley Modeli.....	17
2.4.2. Bingham Modeli	18
3. KAYNAK ÖZETLERİ	19
4. MATERYAL VE YÖNTEM	26
4.1 Materyaller	26
4.2. Kullanılan Cihazlar.....	27
4.2.1. Süperakışkanlaştırıcı sentez düzeneği	27
4.2.2. pH metre	28
4.2.3. Reometre ölçüm ucu	28
4.2.4. Bilgisayar kontrollü reometre cihazı	29
4.2.5. Mini-çökme deney konisi	29
4.2.6. Çimento harcı yayılma tablası	30
4.2.7. Laboratuvar tipi çimento harç/hamur karıştırıcısı	31
4.2.8. Vikat test düzeneği	31
4.3. Süperakışkanlaştırıcı Sentezi.....	32
4.4. Süperakışkanlaştırıcıların Karakterizasyonu	34
4.4.1. Yapısal karakterizasyon ve polimer molekül ağırlıklarının belirlenmesi	34
4.5. Süperakışkanlaştırıcıların Çimento Yüzeyine Adsorpsiyonu	35
4.6. Çimento Hamurlarının İşlenebilirlik ve Reoloji Deneyleri	35

4.6.1. Çimento hamuruna uygulanan “mini çökme” deneyi.....	35
4.6.2. Çimento hamurunun reolojik davranışının belirlenmesi	36
4.6.3. Vikat düzeneği ile çimento hamurunun priz süresinin tayini	37
4.7. Çimento Harçlarının İşlenebilirlik Deneyleri	38
4.7.1. Çimento harçlarına uygulanan “yayılma tablası” deneyi	38
5. ARAŞTIRMA BULGULARI	39
5.1. mPEGA-co-MLA Yapısındaki Süperakışkanlaştırıcılar	39
5.1.1. mPEGA-co-MLA Kopolimerlerinin Karakterizasyonu	39
5.1.2. mPEGA-co-MLA İçeren Çimento Hamurlarının Reolojik Davranışının Belirlenmesi.....	41
5.1.3. mPEGMA-co-MLA Kopolimerlerinin Çimento Yüzeyine Adsorpsiyonu	52
5.1.4. mPEGA-co-MLA İçeren Çimento Hamur ve Harçlarının Yayılma Bulguları	54
5.1.5. mPEGA-co-MLA ile Hazırlanan Çimento Hamurlarının Priz Süreleri	57
5.2. mPEGMA-co-MAA Yapısındaki Süperakışkanlaştırıcılar	58
5.2.1. mPEGMA-co-MAA Kopolimerlerinin Karakterizasyonu	58
5.2.2. mPEGMA-co-MAA İçeren Çimento Hamurlarının Reolojik Davranışının Belirlenmesi.....	60
5.2.3. mPEGMA-co-MAA Kopolimerlerinin Çimento Yüzeyine Adsorpsiyonu	70
5.2.4. mPEGMA-co-MAA İçeren Çimento Hamurlarının Yayılma Bulguları.....	71
5.2.5. mPEGMA-co-MAA ile Hazırlanan Çimento Hamurlarının Priz Süreleri	74
5.2.6. mPEGMA-co-MAA ile Hazırlanan Çimento Harçlarında Mekanik Dayanım Bulguları.....	75
6. SONUÇLAR VE GENEL DEĞERLENDİRME.....	77
7. KAYNAKLAR	82
ÖZGEÇMİŞ	88

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FARKLI MOLEKÜLER YAPILARA SAHİP YENİ NESİL SÜPERAKIŞKANLAŞTIRICILARIN SENTEZİ VE ÇİMENTO ESASLI SİSTEMLERDE PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ

Kubra KAYA

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. S. Gamze ERZENGIN

Çalışmada, beş farklı yan zincir yoğunluğuna sahip metoksi polietilen glikol metil eter akrilat ve maleik anhidrit kopolimerleri (mPEGA-co-MLA); farklı yan zincir yoğunluğuna ve uzunluğuna sahip dört adet metoksi polietilen glikol metil eter metakrilat ve metakrilik asit kopolimerleri (mPEGMA-co-MAA) sentezlenmiş, karakterize edilmiş, çimento hamur ve harçlarında süperakışkanlaştırıcı olarak kullanımları araştırılmıştır. Polikarboksilat bazlı süperakışkanlaştırıcılar, inşaat yapı malzemeleri alanında yeni nesil süperakışkanlaştırıcılar olarak tanımlanmaktadır ve moleküler yapılarının değiştirilmesiyle çimento içerisindeki dağıtma kabiliyeti ve kararlılığının artırılabilmesi mümkün olmaktadır. Dolayısıyla, yüksek performanslı beton üretiminde bu katkılara ve yenilikçi formlarına olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Sentezlenen mPEGA-co-MLA kopolimerlerinin yapısında yan zincir yoğunluğu arttıkça ortalama molekül ağırlıklarının arttığı belirlenmiştir. mPEGMA-co-MAA kopolimerinde ise, yan zincir yoğunluğu artışı ile molekül ağırlığının arttığı ayrıca, kopolimer yan zincir uzunluğundaki artış ile molekül ağırlığının artışının sadece yüksek yan zincir yoğunluğuna sahip SA'lar arasında gerçekleştiği gözlenmiştir. Çimento hamurlarının reolojik davranışı doğrusal (Bingham) ve doğrusal olmayan (Herschel-Bulkley) model yaklaşımlarıyla incelenmiştir. Reolojik parametrelerden eşik kayma gerilimi, plastik viskozite, kıvam faktörü ve efektif viskoziteyi en yoğun yan zincirlere sahip mPEGA-co-MLA'nın düşürdüğü ve hamur kararlılığını zamana bağlı olarak koruduğu belirlenmiştir. Çimento hamurlarına eklenen mPEGMA-co-MAA kopolimerlerinde ise, reolojik davranışı en olumlu etkileyen ve işlenebilirliği zamana bağlı koruyan SA'nın az yoğun ve kısa yan zincirlere sahip SA olduğu gözlenmiştir. Her iki grup SA'nın çimento priz sürelerini bir miktar uzattığı ve uygun priz hızlandırıcılar ile bu durumun kontrol edilebileceği anlaşılmıştır. Ayrıca, mPEGMA-co-MAA yapısına sahip SA'ların harçların mekanik dayanımında katkısız harca göre %40-45 seviyelerinde artış sağladığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Süperakışkanlaştırıcı, polikarboksilat, çimento, reoloji, işlenebilirlik, mekanik dayanım

2018, 88 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

SYNTHESIS OF NEW GENERATION SUPERLASTICIZERS POSSESING DIFFERENT MOLECULAR STRUCTURES AND DETERMINATION OF THEIR PERFORMANCES IN CEMENT BASED SYSTEMS

Kubra KAYA

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering**

Supervisor: Asst. Prof. Dr. S. Gamze ERZENGIN

In this study, copolymers of metoxy polyethylene glycol methyl ether acrylate and maleic anhydride (mPEGA-co-MLA) with five different side chain densities; four copolymers of metoxy polyethylene glycol methyl ether methacrylate and methacrylic acid (mPEGMA-co-MAA) with different side chain densities and side chain lengths were synthesized, characterized and their applications as a superplasticizer in cement pastes and mortars were investigated. Polycarboxylate based superplasticizers are defined as new-generation superplasticizers in construction materials sector and, it is possible to increase their dispersion ability and stability in cement by changing the molecular structures. So, the requirement of these admixtures in high-performance concrete production is ascending day by day. It was determined that, by increasing the side chain density of synthesized mPEGA-co-MLA copolymers average molecular weights increase. In mPEGMA-co-MAA copolymers molecular weight increases with the increment of side chain densities besides, it was observed that the increment in molecular weight of copolymers with increasing side chain length actualize only in SPs having high side-chain densities. The rheological behaviours of cement pastes were examined with linear (Bingham) and non-linear (Herschel-Bulkley) model approaches. It was determined that, mPEGA-co-MLA having intense side chains decrease the rheological parameters such as yield stress, plastic viscosity, consistency factor and effective viscosity and retain paste stability throughout time. For PEGMA-co-MAA copolymers, the most effective SP in rheology and fluidity-retaining by time was the SP having less side chain density and short side chains. Both two group of SPs increased the setting time of cement on the other hand, this behaviour can be controlled by using proper set accelerators. In addition, mPEGMA-co-MAA type SPs provided an increment of 40-45% to the mechanical strengths of mortars comparing with reference mortar were also determined.

Keywords: Superplasticizer, polycarboxylate, cement, rheology, workability, mechanical strength

2018, 88 pages

TEŞEKKÜR

Bu araştırma için beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan değerli Danışman Hocam Yrd. Doç. Dr. S. Gamze ERZENİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Gerçekleştirdiğim tez çalışması, 213M373 no.lu projenin bir bölümündeki sentez, karakterizasyon ve uygulama bulgularını içermektedir. Dolayısıyla, tez çalışmama sağladığı finansal desteklerden ötürü Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Araştırmanın her aşamasında maddi ve manevi yardımlarını gördüğüm değerli arkadaşlarım Velican ÖZDEMİR'e, Anıl BODUR'a, Gülce ŞENTÜRK GÜZEY'e, Mihrace FİLİZ'e ve Murat ÇORBACI'ya teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında beni yalnız bırakmayan ailem; başta annem Neşe KAYA' ya, babam Yaşanur KAYA'ya ve kıymetli kardeşlerim; Ömür, Esra ve Nisa KAYA' ya yürekten sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Kubra KAYA
İSPARTA, 2018

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Katkısız, normal akışkanlaştırıcı ve SA kullanılmış çimento hamuru..	2
Şekil 2.1. Süperakışkanlaştırıcıların elektrostatik dağıtma etkisi	10
Şekil 4.1. Polimer sentez düzeneği	27
Şekil 4.2. Mettler Toledo Ph metre	28
Şekil 4.3. Reometre ölçüm ucu (st59-2v-44.3/120 stirrer)	28
Şekil 4.5. Kantro mini-çökme deney konisi (sol); dın en 1015'e uygun koni (sağ)	30
Şekil 4.6. TS EN 1015-3 "çimento harcı yayılma tablası deney seti"	30
Şekil 4.7. Laboratuvar tipi harç/hamur karıştırıcısı (liya test)	31
Şekil 4.8. Vikat test düzeneği.....	32
Şekil 4.9. mPEGA-co-MLA kopolimerinin sentez reaksiyonu	33
Şekil 4.10. mPEGMA-co-MAA kopolimerinin sentez reaksiyonu	33
Şekil 5.1. mPEGA-co-MLA'e ait FTIR spektrumu	39
Şekil 5.2. mPEGA-co-MLA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı plastik viskozite değişimleri.....	42
Şekil 5.3. mPEGA-co-MLA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı eşik kayma gerilimi değişimleri.....	43
Şekil 5.4. Farklı SA1-1 dozlarının çimento hamurlarının plastik viskozitelerine etkisi	44
Şekil 5.5. Farklı SA1-1 dozlarının çimento hamurlarının eşik kayma gerilimlerine etkisi.....	44
Şekil 5.6. mPEGA-co-MLA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı eşik kayma gerilimi değişimleri (HB modeli).....	46
Şekil 5.7. mPEGA-co-MLA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı kıvam faktörü değişimleri (HB modeli)	47
Şekil 5.8. mPEGA-co-MLA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı akış indeksi değişimleri (HB modeli)	48
Şekil 5.9. mPEGA-co-MLA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı efektif viskozite değişimleri (HB modeli)	49
Şekil 5.10. Farklı SA1-1 dozlarının çimento hamurlarının eşik kayma gerilimine (HB) etkisi	50
Şekil 5.11. Farklı SA1-1 dozlarının çimento hamurlarının kıvam faktörüne (HB) etkisi.....	51
Şekil 5.12. Farklı SA1-1 dozlarının çimento hamurlarının akış indeksine (HB) etkisi	51
Şekil 5.13. Farklı SA1-1 dozlarının çimento hamurlarının efektif viskozitelerine etkisi	52
Şekil 5.14. mPEGA-co-MLA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı mini çökme deney sonuçları.....	56
Şekil 5.15. mPEGA-co-MLA içeren çimento harçlarının yayılma tablası deney sonuçları	56
Şekil 5.16. Farklı SA1-1 dozunda hazırlanan çimento hamurlarının işlenebilirliğe etkisi	57
Şekil 5.17. mPEGA-co-MLA içeren çimento hamurlarının priz değerleri.....	58
Şekil 5.18. mPEGMA-co-MAA'e ait FTIR spektrumu	59

Şekil 5.19. Çimento hamurlarının farklı zamanlardaki akış eğrileri (su/çimento:0.33; SA dozu kütlece %0.3).....	62
Şekil 5.20. mPEGMA-co-MAA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı eşik kayma gerilimi değişimleri (bingham modeli)	64
Şekil 5.21. mPEGMA-co-MAA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı plastik viskozite değişimleri (bingham modeli).....	65
Şekil 5.22. mPEGMA-co-MAA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı eşik kayma gerilimi değişimleri (HB modeli).....	67
Şekil 5.23. mPEGMA-co-MAA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı kıvam faktörü değişimleri (HB modeli).....	68
Şekil 5.24. mPEGMA-co-MAA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı akış indeksi değişimleri (HB modeli).....	68
Şekil 5.25. mPEGMA-co-MAA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı efektif viskozite değişimleri (HB modeli).....	69
Şekil 5.26. Absorplanmamış polimer ve polikarboksilik eter kopolimerinin adsorpsiyon şematik gösterimi	71
Şekil 5.27. Çimento hamurlarının zamana bağlı mini çökme deney sonuçları (s/ç=0.33, kütlece %0.3 SA)	72
Şekil 5.28. Farklı dozlarda SA500-1-15 ile hazırlanan çimento hamurlarının yayılma sonuçları (s/ç=0.29).....	72
Şekil 5.29. Farklı su/çimento oranlarında hazırlanan çimento hamurlarının yayılma sonuçları (SA500-1-15 dozu=%0.3)	73
Şekil 5.30. mPEGMA-co-MAA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı priz değerleri	75
Şekil 5.31. mPEGMA-co-MAA ile hazırlanan çimento harçlarının mekanik dayanımları (Eşit işlenebilirlikte yayılma çapı 150 mm).....	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 4.1. Portland çimentosunun bileşen oranları, kimyasal ve fiziksel özellikleri	27
Çizelge 4.2. Polikarboksilat bazlı mPEGA-co-MLA kopolimerlerinin kimyasal bileşen oranları.....	33
Çizelge 4.3. Polikarboksilat bazlı mPEGMA-co-MAA kopolimerlerinin kimyasal bileşen oranları.....	34
Çizelge 5.1. Sentezlenen mPEGA-co-MLA kopolimerlerinin ortalama molekül ağırlıkları ve heterojenlik indeksi değerleri	40
Çizelge 5.2. mPEGA-co-MLA kopolimerlerinin adsorpsiyon miktarı ve yüzdeleri.....	54
Çizelge 5.3. Sentezlenen mPEGMA-co-MAA kopolimerlerin ortalama molekül ağırlıkları ve heterojenlik indeksi değerleri	59
Çizelge 5.4. mPEGMA-co-MAA içeren çimento hamurlarının adsorpsiyon miktarları ve yüzdeleri	71

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AA	: Akrilik asit
A	: Alan
Al ₂ O ₃	: Alüminyum oksit
APS	: Amonyum persülfat
ATR	: Attenuated Total Reflection (Zayıflatılmış Toplam Yansıma)
C ₃ A:	: trikalsiyum alüminat
C ₂ S	: bikalsiyum silikat
C ₃ S	: trikalsiyum silikat
C ₄ AF	: tetra kalsiyum alümino ferrit
CAE	: Akrilik asit ve Akrilik ester kopolimerleri
CLAP	: Çapraz bağlı akrilik polimer
CaO	: Kalsiyum oksit
F	: Kuvvet
Fe ₂ O ₃	: Demir (3) oksit
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
GPC	: Gel Permeation Chromatography (Jel-Geçirgenlik Kromatografisi)
HRWR	: High-Range Water-Reducer (Yüksek Oranda Su Azaltıcı)
H-NMR	: Proton-Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
IR	: Infrared Spektroskopisi
K	: Kıvam faktörü
K ₂ O	: Potasyum oksit
KBr	: Potasyum bromür
KYB	: Kendiliğinden Yerleşen Beton
MAA	: Metakrilik asit
MLA	: Maleik anhidrit
MgO	: Magnezyum oksit
MPC	: Modifiye polikarboksilat
M _n	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı
M _w	: Kütlece ortalama molekül ağırlığı
n	: Akış indeksi
NaOH	: Sodyum hidoksit
Na ₂ O	: Sodyum oksit
PAE	: Poliakrilik ester
PC	: Polikarboksilat
PCE	: Polikarboksilat ester
PDI	: Heterojenlik indeksi
PEG	: Polietilen glikol
PEGA	: Polietilen glikol metil eter akrilat
PEGMA	: Polietilen glikol metil eter metakrilat
PEO	: Polietilen oksit
PMAA	: Polimetakrilik asit
PPG	: Polipropilen glikol
SA	: Süperakışkanlaştırıcı
SCRC	: Self-compacting recycled concrete (Kendiliğinden yerleşen geri dönüştürülmüş beton)
SEM	: Scanning Electron Microscope/ Taramalı Elektron Mikroskobu

SiO ₂	: Silisyum oksit
SMF	: Slfon melamin formaldehit
SNF	: Slfon naftalin formaldehit
SO ₃	: Sülfür trioksit
S/Ç	: Su/Çimento
TOC	: Toplam Organik Karbon
XRD	: X-Ray Diffractometer / X Işıını Difraktometresi
τ_0	: Eşik kayma gerilimi (Pa)
τ	: Kayma gerilimi (Pa)
μ_{eff}	: Efektif viskozite (Pa.s)
μ_p	: Plastik viskozite (Pa.s)
γ	: Kayma hızı (s ⁻¹)



1. GİRİŞ

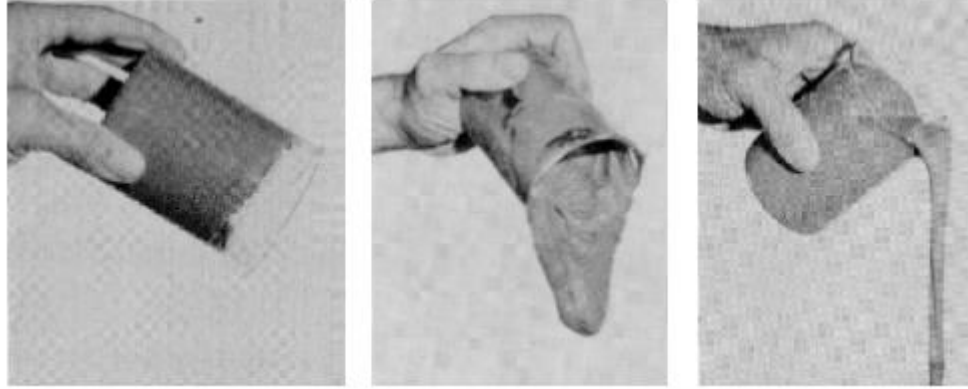
Çimento esaslı malzemeler dünya üzerinde en çok kullanılan yapı malzemeleridir. Özellikle beton; inşaat sektöründe sıklıkla kullanılan ve kum, çakıl (veya kırma taş, hafif agrega v.b.), çimento ve suyun belirli oranlarda karıştırılmasından elde edilen geleneksel bir yapı malzemesidir. Çimento esaslı malzemelerin, üretim aşamalarındaki kolay işlenebilir ve yerleştirilebilir olması gibi avantajlarının yanı sıra, uygun üretim prosedürlerine uyularak üretilen malzemelerin servis ömürleri boyunca yüksek dayanıma sahip olması ve çevresel etkiler karşısında dayanıklılık özellikleri göstermesi diğer önemli özelliklerindendir. Ayrıca, çimento esaslı malzemeleri diğer yapı malzemelerine göre üstün kılan en önemli özelliklerinden biri, istenilen biçimin verilebilmesini sağlayan plastik kıvamıdır.

Çimento esaslı malzemelerin en yaygın kullanılan yapı malzemesi olmasının başlıca nedenleri; ekonomik olması, yüksek basınç dayanımına sahip olması, çok düşük olan çekme dayanımının tasarım ve uygulamada çelik donatı ile dengelenebilmesi, yangına dayanıklı olması, şekil verilebilme kolaylığına sahip olması ve istenen her yerde üretilebilir olması olarak sayılabilir (Erdem vd., 2012).

Kimyasal katkıları betonun akışkanlığının artırılması, erken ve yüksek dayanıma ulaşması, geçirimsizliğin ve donatı dayanımının sağlanması yanında priz sürelerini değiştirmek gibi amaçlarla kullanılmaktadır (Topçu, 1996). Akışkanlaştırıcılar uygulamada s/ç oranını azaltarak daha yüksek dayanım kazanabilmek, kütle betonlarında hidrasyon ısısını düşürmek için çimento miktarının azaltılması veya aynı işlenebilmeyi sağlamak ve kolay yerleşmeyi sağlamak amaçlarıyla kullanılmaktadırlar (Akman, 1987., Yıldırım, 1996). Akışkanlaştırıcılar su içerisinde eriyen boşluklu kimyasal dizilişleri ile suyun yüzey gerilimini düşüren organik maddelerdir ve beton içerisine hava sürükleyerek çimento topaklaşmasını önlemektedirler (Topçu, 1996).

Günümüzde dayanıklı betonlar genellikle süperakışkanlaştırıcılar (SA) kullanarak üretilmektedir. Süperakışkanlaştırıcılar, yüksek oranda su indirgeyiciler olarak da bilinir. Söz konusu katkıları, taze betonun kıvamını veya işlenebilirliğini geliştirmekte

kullanılmaktadır (Erdem vd., 2004). Şekil 1.1' de SA kullanılmış çimento hamurundaki etkileri gösterilmiştir (Çil, 2000).



Kimyasal katkısız

Normal
Akışkanlaştırıcı

Süperakışkanlaştırıcı

Şekil 1.1. Katkısız, normal akışkanlaştırıcı ve SA kullanılmış çimento hamuru

1.1. Akışkanlaştırıcıların Gelişimi

Kimya alanındaki gelişmeler ve polimer teknolojisinin ilerlemesi çok etkili yeni nesil akışkanlaştırıcıların keşfine sebep olmuştur (Felekoğlu ve Baradan, 2005). Bunlardan birisi yeni bir beton katkı sınıfı olan orta akışkanlaştırıcılardır ve kendine yüksek su azaltan akışkanlaştırıcılar ile geleneksel akışkanlaştırıcılar gruplarının arasında önemli bir yer edinebilmiştir (Yıldırım, 2009., Schaefer, 1995). Akışkanlaştırıcılar çimento esaslı malzemelerde su azaltma yeteneklerine göre, normal (%10-15 arası su azaltanlar), süper (%15-30 arası su azaltanlar) ve hiper (%30'un üstünde su azaltma özelliği olanlar) akışkanlaştırıcılar olmak üzere 3 sınıfa ayrılırlar (Ramachandran., Malhotra, 1984). Süperakışkanlaştırıcılar %15–30'luk bir su azalmasına izin verirler. 0.25 ve 0.45 arasında su-çimento oranıyla yapılmış betonlarda çimento taneciklerini dağıtmak için çok etkilidirler. 0.45 ve 0.60 arasında su-çimento oranına sahip bir beton için optimum dozaj çok yüksek değildir ve fiziksel kuvvet kaybı yoktur.

Endüstriyel uygulamalarda 0.45-0.60 arasında su-çimento oranına sahip betonda süperakışkanlaştırıcı kullanımı (çok az bir doz aşımı) segregasyonla veya (çok az doz altı) hızlı bir kıvam kaybıyla sonuçlanabilmektedir (Saric-Coric, vd., 2005). Bu

nedenle uygun dozaj seçimleri de katkıların etkin kullanımı açısından önemlidir (Topçu, 2004).

1.1.1. Lignosülfonat-bazlı akışkanlaştırıcılar

Birinci nesil olarak adlandırılan lignosülfonatlar üzerinde çalışan araştırmacılar şekeri rafine ederek ayırtmış ve modifiyelignosülfonatlar (MLS) geliştirilmiştir. (Parlak ve Akman, 2002).

Lignosülfatlı karbosilik asit türevleri ve tuzları su azaltıcı ve priz geciktirici katkılardır. İki saatten dört saate kadar priz geciktirici ve su ihtiyacını %8'den 15'e kadar düşürücü olarak bilinirler. 2 veya 3 günlük basınç dayanımları katkısız eş betonlarınkinden biraz daha yüksek veya eşittir. 28 günlük veya daha ileriki yaşlardaki dayanımları %10 ile 20 daha yüksek olabilmektedir. Bunlar hızlandırıcı veya geciktirici katkıları olarak da kullanılabilir. Ayrıca kalsiyumsülfat (jips), şeker ve karbonhidratlar priz geciktirirler. Karbonhidrat türevleri ve kalsiyum lignosülfat çimento ağırlığının yüzdesi olarak kullanılır. Hidroksillenmiş karbosilik asit türevleri çimento ağırlığı ile yüzde 0.1'den 0.2'ye kadar değişim aralığında yer alır. Bu katkıları daha yüksek çimento içeriklerinde (350 kg/m³ 'ten fazla) lignosülfatlardan daha etkilidir. Çimento kompozisyonlarında çeşitlemelere oldukça duyarsızdırlar. Diğer yandan modifiye edilmiş lignosülfatlar ise göreceli düşük çimento içerikli betonlarda daha etkilidir ve dozaj sodyum lignosülfat için yüzde 0.1'den 0.3'e, kalsiyum sülfat için yüzde 0.3'den 0.5'e değişebilmektedir (Gambhir,2004).

1.1.2. Melamin ve naftalin formaldehit sülfonat-bazlı akışkanlaştırıcılar

İkinci nesil olarak adlandırılan katkıları, melamin (SMF) ve naftalin (SNF) formaldehit sülfonat esaslı süperakışkanlaştırıcılarıdır. Su azaltma ve akışkanlık sağlama yönünden Lignosülfonatlar'a göre çok daha etkilidir. Su azaltma oranı yaklaşık %15-30'dur. Bu katkıları kullanımında karşılaşılan en yaygın sorun zamanla betonda meydana gelen işlenebilirlik kaybıdır (Mehta ve Monteiro, 1997).

1.1.3. Polikarboksilat-bazlı süperakışkanlaştırıcılar

Üçüncü nesil (ya da yeni nesil) olarak da adlandırılan polikarboksilat-bazlı katkılar, beton karışım suyunda diğer katkılara göre yüksek oranda su azaltma etkisine sahip olup, aynı zamanda malzemeye yüksek işlenebilme özelliği de sağlayan katkılardır (Çil, 2000). [Polietilen oksit (PEO)] yan zincirlerine sahip polikarboksilat kimyasına dayanan yeni SA sınıfı ilk olarak, Nippon Shokubai ve Nippon Master Builder Technologies birlikteliği tarafından 1980'li yılların ortalarında Japonya'da üretilmiştir (Plank, 2008). 1990'lı yıllardan beri yeni "yeni nesil" süperakışkanlaştırıcılar piyasaya sunuldu. Bunlar, geleneksel sülfonatlı malzemelerden (SNF ve SMF) büyük ölçüde farklıdır. Yeni süperakışkanlaştırıcılar çok daha az sayıda iyonik grup içerir (zayıf polielektrolitler) ve yan zincirlerin varlığı nedeniyle uzamsal yapıları farklıdır. Yeni süperplastikleştiriciler, polikarboksilatlar (PC), akrilik asit ve akrilik ester kopolimerleri (CAE), çapraz bağlı akrilik polimerler (CLAP'ler) ve poliakrilik esterler (PAE'ler) gibi akrilik, metakrilik ve maleik asitlerden türevleridir. "Yeni nesil" süperakışkanlaştırıcıların işlevsel mekanizması hem süperakışkanlaştırıcı adsorpsiyon nedeniyle çimento parçacıklarının yüzeylerinde görülen elektrik yüklerinin elektrostatik iticiliğine hem de uzun poli (oksietilen) yan zincirleri içermektedir. Genel olarak konuşursak, bir süperakışkanlaştırıcının işlevsel etkinliğinin oksietilize yan zincirlerin uzunluğu ve sayısı ile arttığı düşünülmektedir (Renkas, 2013). Diğer çimento süperakışkanlaştırıcılarına kıyasla polikarboksilatbazlı polimerler, molekül yapısının kolay değiştirilebilirliği, molekül ağırlığının ve yapısının kontrol edilmesiyle çeşitli özellikler kazanması, mükemmel dağıtma kabiliyetinin ve kararlılığının olması ve düşük dozajlarda bile çimento hamurunda dağılmayı sağlaması gibi ilave özelliklere sahiptir. Dolayısıyla günümüzde, beton katkı endüstrisinde bu sınıfa dahil süperakışkanlaştırıcıların dünyadaki gerekliliği hızla artmaktadır (Sökmen, 2005).

1.2. Çimento Özellikleri

Çimento, karma oksitlerden oluşan dört ana bileşenden oluşur. (TS EN 197-1, 2002).

- ❖ C₂S olarak kısaltılan (CaO)₂SiO₂ (bikalsiyum silikat)
- ❖ C₃S olarak kısaltılan (CaO)₃SiO₂ (trikalsiyum silikat)

- ❖ C_3A olarak kısaltılan $(CaO)_3Al_2O_3$ (trikalsiyum alüminat)
- ❖ C_4AF olarak kısaltılan $(CaO)_4Al_2O_3Fe_2O_3$ (tetrakalsiyum alüminoferrit)

Her bir karma oksitin çimentoya kattığı özellikler değişiktir (TS EN 197-1, 2002);

- ❖ C_3S : Hızlı sertleşir, priz başlangıç süresini ve erken yaş dayanımını etkiler.
- ❖ C_2S : Sertleşme yavaş olup bir haftadan sonraki dayanımlarda etkilidir.
- ❖ C_3A : Erken yaşlardaki dayanıma etkisi azdır. C_3A yüzdesi düşük çimento sülfat etkisine dayanıklıdır.
- ❖ C_4AF : Dayanım kazanımı azdır, hidratasyonu hızlıdır, renk verir.

C_3S ve C_2S sertleşmiş çimentonun taşıyıcı iskeletini oluştururken, C_3A bileşiği akışkanlaştırıcılar ile etkileşim içerisinde.

TS EN 197-1 standardı genel amaçlı çimentoları (CEM çimentoları) beş ana tipten oluşur (TS EN 197-1, 2002);

- ❖ CEM I Portland çimentosu
- ❖ CEM II Portland –kompoze çimento
- ❖ CEM III Portland Yüksek Fırın Cürüflu Çimento
- ❖ CEM IV Puzolanik çimento
- ❖ CEM V Kompoze çimento

1.3. Çimento Hidratasyonu ve Hidratasyon Ürünleri

Çimentonun su ile yapmış olduğu kimyasal reaksiyona hidratasyon denir. Aslında bu ilişki ve çimento etkileşimleri henüz tam bir netlik kazanmamaktadır. Fakat, çimento hidratasyonu aşağıdaki gibi basit bir şekilde açıklanmaktadır. Su ile çimentonun teması ile, çimentonun tüm reaktif fazlarda çeşitli iyonlar suya geçerek eriyebildikleri düşük hidrate bileşenler oluşur. Bu bileşenler daha önce su ile dolu olan boşlukları doldurarak poroziteyi azaltarak hidratasyon sırasında ısı açığa çıkarır. Hidratasyon ıssız, çimentonun kimyasal içeriği ve inceliği ile ilgilidir. Çimentonun etkili bir şekilde oranda hidrate olabilmesi için gayet ince bir şekilde öğütülmesi (tane çapının 20

mikron civarında olması) gerekir. Çimento tanelerinin boyutu küçülünce çimento tanelerinin yüzey alanı artar. Dolayısıyla hidrasyon olayı daha hızlı bir şekilde oluşur. Genel olarak hidrasyon olayının etkili ve yüksek oranda gerçekleşmesi için çimento tanelerinin uygun boyutta olması gerekir. Hidrasyon yapan çimento miktarı zamanla birlikte (yani çimentonun su ile temasa geçtiği andan itibaren geçen zamanla birlikte) artar. Hidrasyonun gelişmesi birçok faktörlere bağlı bulunmakla beraber genel olarak yıllarca devam eder. Hidrasyon olayının zamanın bir fonksiyonu olarak artması son derece önemli olup çimentonun çeşitli özelliklerinin değişmesine ve bu arada dayanımın zamana bağlı olarak artmasına neden olur. Hidrasyon hızının artması, dayanım artışına neden olur. Hidrasyon ısıısının artışı ile basınç dayanımının artışı arasında paralellik söz konusudur (Binici, 2006)

1.3.1. Hidrasyon aşamaları

İlk aşama: Su içinde asılı halde olan çimento taneleri ıslanmaya başlar. Alüminat ve sülfatların hidrasyonu ilk dakikalardan itibaren yüksek ısı açığa çıkarır, ortamda etrenjit kristalleri görünür. Daha sonra kalsiyum ve hidroksit iyonları serbest kalır, hidroliz başlar. Sonunda açığa çıkan ısı da hızla azalma görülmesinin nedeni ise, Alüminatların çözünabilirliğinin sülfatlı ortamda azalmasından dolayıdır.

İkinci aşama: İkinci aşamada ısı yayılmasında bir durgunluk söz konusudur. Bu arada hidroliz devam eder ve iyon yoğunlukları kristalleşme için gerekli değere ulaşır. Taze çimento hamurunda plastikliğin ilk kaybedilişi yani priz başlangıcı bu aşamanın sonunda meydana gelir. Bu aşamada ısı yayınması gene hızlanır. C3A'dan etrenjit oluşmaya devam eder, C3S'den C-S-H kristalleşmeye başlar, çözelti içinde CH kristalleri görülür. Çimento jeli tamamen katılaşır sertleşmeye başlar.

Üçüncü aşama: Gerek C3A taneleri yüzeyindeki etrenjit, gerekse C3S taneleri yüzeyindeki C-S-H su ile tane arasında bir sınır oluşturarak hidrasyonu yavaşlatır ve böylece ısı yayınması giderek azalır. Burada sadece ortamda sülfatın tükenip C3A'dan etrenjit yerine monosülfat oluşmaya başlar.

Son aşama: Çimento taneleri etrafındaki hidratasyon ürünlerinin, özellikle C-S-H'nin tabakaları gittikçe kalınlaştığından su içeriye, hidrate olmamış tane bölgesine ancak difüzyon ile ulaşabilir. Dolayısı ile hidratasyon ve ısı oluşumu giderek yavaşlar, ancak çok uzun süre devam edebilir.

1.4. Çimento-Süperakışkanlaştırıcı Katkı Uyumunu Etkileyen Faktörler

Süperakışkanlaştırıcıları diğer katkılardan ayıran en önemli özeliği çok fonksiyonlu iyileştirme sağlamasıdır. Sabit bir işlenebilme değerinde, süperakışkanlaştırıcının su azaltıcı olarak kullanılması durumunda, su/ çimento oranının azalmasıyla kapiler boşluk ve geçirimsizlik azalır. Böylece dayanım ve dayanıklılıkta artış sağlanır (Collepardi, 2005). Süperakışkanlaştırıcı katkı kullanarak, karışım su/çimento oranı sabit kalacak şekilde su ve çimento içeriği azaltılabilir. Böylece, karışımın dayanım ve işlenebilme özelliklerinde çimentonun azalmasıyla hidratasyon ısı azalır. Katkının bu amaçla kullanımı, özellikle sıcak iklimlerde ve kütle beton uygulamalarında kolaylık sağlayabilir. Bu gibi uygulamada, karışım azalan hamur hacminin yerini agrega alması sonucunda agrega/çimento oranı artar ve karışımın büzülmesi azalır. Kontrol karışımına, karışım oranlarına dokunmadan süperakışkanlaştırıcı eklenmesi durumunda ise dayanım ve durabilite özelliklerinde değişim olmadan, işlenebilmede artış gözlenir (Aïtcin, 2004).

1.4.1. Çimentoya bağlı parametreler

- ❖ Çimentonun kimyasal ve faz bileşimi (C_3A , C_4AF ve alkali içeriği)
- ❖ Çimentonun inceliği
- ❖ Çimentodaki kalsiyum sülfat miktarı ve tipi
- ❖ Çimentonun serbest kireci
- ❖ C_3A 'nın morfolojik yapısı
- ❖ Klinker sülfürizasyon derecesine bağlı reaktivitesi

1.4.2. Akışkanlaştırıcıya bağlı parametreler

- ❖ Süperakışkanlaştırıcının kimyasal yapısı ve ortalama molekül ağırlığı
- ❖ Süperakışkanlaştırıcının sülfonasyon derecesi ve karşıt iyonun kökeni
- ❖ Süperakışkanlaştırıcının polimerizasyon derecesi
- ❖ Zincirdeki sülfonat grubunun pozisyonu
- ❖ Süperakışkanlaştırıcının dozajı ve ekleme metodu gibi etkenlerdir.

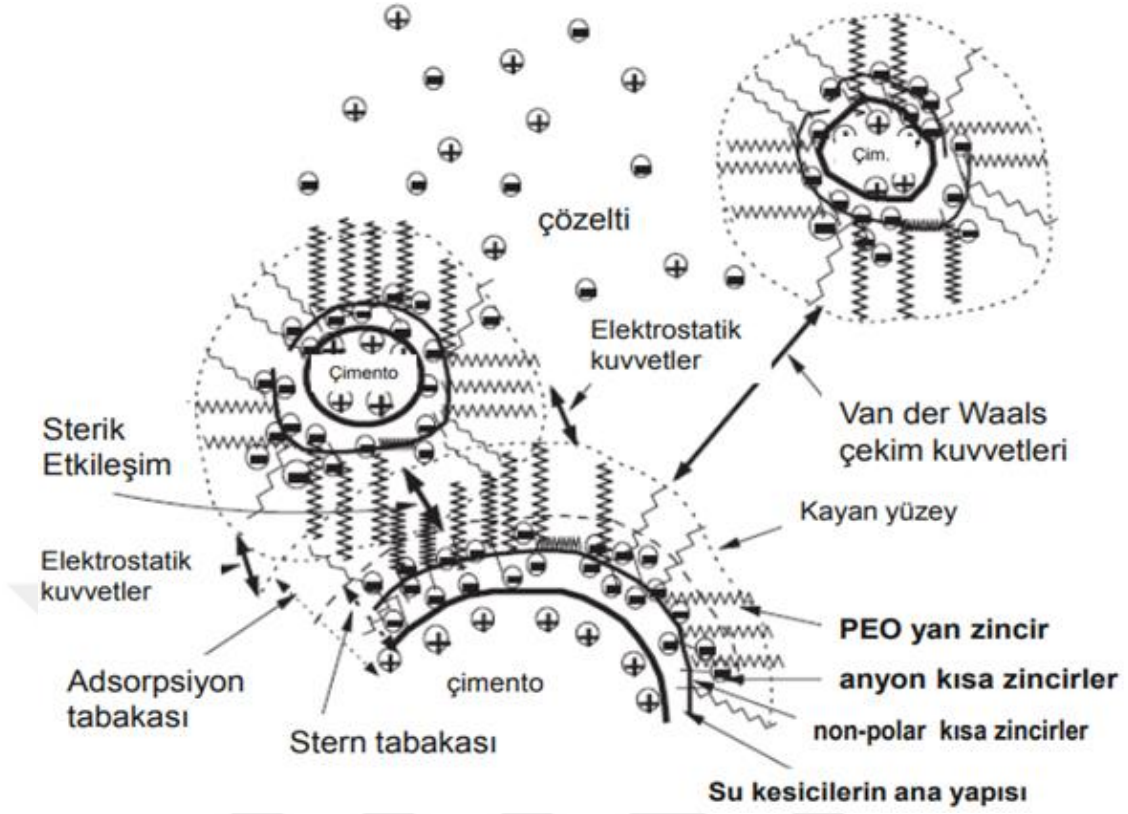


2. AKIŞKANLAR İLE ÇİMENTO ARASINDAKİ ETKİLEŞİMLER

Çimento ile kimyasal katkı maddeleri, fiziksel, fizikokimyasal ya da elektriksel bir etkileşime girip çimentonun hidrasyon oranını ve hızını değiştirebilmektedir. Ancak kimyasal katkıların temel etkisi fizikseldir (Türkel, 2004). Kimyasal katkılar, çimento hamuruyla kimyasal bir reaksiyona girmemekte fakat dolaylı yoldan çimento hamurunun hidrasyonunda hızlandırıcı veya yavaşlatıcı etki göstermektedir. Bu etkiler bazı araştırmacılar tarafından çökelme, iyon konsantrasyon değişimi, ayrıştırma ya da kümeleştirme gibi değişik mekanizmalarla açıklanmaktadır (Ramachandran ve Malhotra, 1984).

2.1. Elektrostatik İtme Kuvveti

Elektrostatik etkileşim, maddenin yüzeyinin polar bir ortam ile etkileşmesi sonucu yüzeyde oluşan elektriksel yüklerden dolayı meydana gelmektedir. Yüzeydeki yükler, onu çevreleyen çözeltildeki iyon ve molekülerin dağılımından etkilenmektedir. Bu da karmaşık çift elektriksel tabakalarına yol açar. Bu kuvvetler birçok yüzeysel kuvvetten daha güçlüdür. Bu etkileşimler daha çok yüksek dielektrik katsayısına sahip sıvılarda dağılmış partiküllerde gözlenmektedir (Sökmen, 2005). Şekil 2.1’de süperakışkanlaştırıcıların elektrostatik dağıtma etkisi gösterilmektedir (Li vd., 2005).



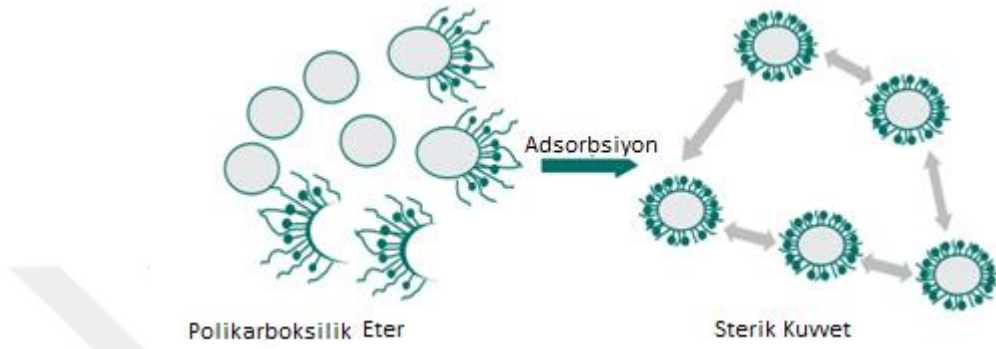
Şekil 2.1. Süperakışkanlaştırıcıların elektrostatik dağıtma etkisi

2.2. Sterik Etki Kuvveti

Polimer esaslı SA’larda ise elektrostatik etkinin yerini daha değişik ayırıcı etkiler almaktadır (Türkel, S., ve Felekoğlu, B., 2004). Özellikle polimer bazlı SA’larda elektrostatik etkinin yanında polimer zincirlerinin çimento tanesinin üzerine yapışarak oluşturduğu fiziksel etki daha baskın olmakta ve bu etki sterik etki olarak adlandırılmaktadır (Çil, 2000).

Polikarboksilat esaslı SA (mPEGA-co-MLA) polimerik yapısında yan zincirlerle ilgili sterik etkilere sahiptir, ancak ana polimerik zincirleri farklı işlevsel gruplar taşır. Süperakışkanlaştırıcıdaki karboksilik asitler ve anhidritlerin varlığı (karboksilik grup hidrolizinin bir sonucu olarak çimento esaslı sistemde -COO^- gruplarının oluşması nedeniyle), numunedeki süperakışkanlaştırıcı polimer içeriği, bununla birlikte, süperakışkanlaştırıcı etkinliği, reaksiyona girmemiş PEG glikollerin içeriğiyle azalır (Renkas, 2015).

Sterik kuvvetler polimer molekülerinin üst üste gelen partiküller tarafından adsorbe edilmesi sonucu oluşmaktadır. Polimerin ana zinciri çimento yüzeyine adsorbe olmakta, yan zincirleri ise ortam içinde kalıp çimento partiküllerinin kümeleşmesine karşı engel oluşturmaktadır. Süperakışkanlaştırıcı katkıların sterik etkisi şematik gösterimi Şekil 2.2’de sunulmuştur (Collepardi, M., 2005).



Şekil 2.2. Süperakışkanlaştırıcı katkıların sterik etkisi

2.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayıdır. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar, çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Adsorpsiyon olayı, maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelmektedir (Özvardarlı, 2006). Bir katının ya da bir sıvının, sınır yüzeyindeki derişim değişmesi olayına adsorpsiyon adı verilmektedir (Perry, R. H., ve Green, D., 1984). Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir (Özvardarlı, 2006).

(Atom iyon ya da moleküllerin katı yüzeyine tutunmasına ‘adsorpsiyon’, katıya (tutucu maddeye) ‘adsorbent’, katı yüzeyine tutunan maddeye ise ‘adsorbat’ denilir (Sarıkaya, 2000). Adsorpsiyon olayı yüzeyi ilgilendiren bir olay olduğu için, bir katı veya bir sıvının yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayı olarak ta tanımlanır (Choy ve ark., 1999).

Günümüzde adsorpsiyon birçok doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon prosesi, atık sulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla kullanılmaktadır. Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır (Özvardarlı, 2006).

2.3.1. Adsorpsiyon çeşitleri

Adsorpsiyon türleri; fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üçe ayrılır.

Fiziksel Adsorpsiyon: Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf van der Waals kuvvetleri etkindir ve işlem tersinirdir. Adsorpsiyon sonucu yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar.

Kimyasal Adsorpsiyon: Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı reaksiyon ısısından daha büyüktür.

İyonik Adsorpsiyon: Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihi olarak yüzeye tutulur (Arslan, 2013).

Fiziksel adsorpsiyonda Van der Waals kuvvetleri adsorplanan madde ile adsorplayıcı arasındaki bağlantıyı sağlar. Proses esnasında açığa çıkan ısı 2–5 kcal/mol'dür. Burada bir aktivasyon enerjisi mevcut değildir. Ancak elektrostatik kuvvetler aracılık etmektedir.

Kimyasal adsorpsiyonda adsorban ve adsorplanan arasında elektron alışverişi söz konusudur. Adsorban ile adsorplanan birbirlerine daha kuvvetli kimyasal bağlar ile

bağlıdır. Bu durum kimyasal ortamı gerektiği gibi değiştirmedikçe desorpsiyona imkân vermez. Adsorplanan adsorban yüzeyinde tek noktada kimyasal olarak bağlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için ortama dışarıdan ilave enerji vermek gerekir (Uysal 2012).

Kimyasal adsorpsiyonda (Kemosorpsiyon), adsorplayıcı ve adsorplanan madde arasında kimyasal bağlanma olur ve açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10–50 kcal/mol'dür. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir (Şengül ve Küçükgül, 1990). Bu iki tip adsorpsiyon arasındaki farklar aşağıda sıralanmıştır (Baran, 2012); Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorbent molekülleri arasında zayıf kuvvetler olan Van der Waals kuvvetleri etkili olup bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alışverişi veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. Buna karşılık, kimyasal adsorpsiyonda, adsorbent ve adsorbat molekülleri arasında karşılıklı elektron alış-verişi veya paylaşımı ile fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşmaktadır.

Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinir olup, adsorplanan moleküllerin adsorbent yüzeyinden ayrılması yani desorpsiyonu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon ise kimyasal şartlar değişmedikçe tersinmez bir reaksiyondur (Venedik, 2006).

2.3.2. Adsorpsiyonun oluşum mekanizması

Adsorpsiyon, katı yüzeyi ile çözücünde çözünmüş gaz ya da çözünen maddenin teması ile gerçekleşmektedir. Katı yüzeyinde bulunan bir atom veya molekül dengelenmemiş kuvvetlerin etkisi altında bulunmaktadır. Molekülü içe çeken kuvvet dışa çeken kuvvetten daha büyük olmaktadır. Bu nedenle molekülü aşağı doğru çeken kuvvet yüzeyi küçültme eğilimi göstermektedir. Çözücünde çözünmüş veya gaz halindeki moleküller katı yüzeyindeki atomların doyurulmamış kuvvetleri tarafından katı yüzeyine doğru çekilmektedir ve böylece dengelenmemiş yüzey kuvvetleri gaz veya çözünmüş moleküller tarafından dengelenmektedir. Yani katı maddenin yüzey gerilimi gaz moleküllerinin adsorpsiyonu ile küçültülmüş olmaktadır. Bu olay sistemin yüzey enerjisini azaltmaktadır.

Yüzey enerjisini azaltma kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır. Adsorpsiyon olayı ile sistemin serbest enerjisinde bir azalma olmaktadır dolayısıyla adsorpsiyon kendiliğinden olan bir olaydır (Özer, 2004).

2.3.3. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen temel faktörler adsorban maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri, adsorplanan maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın özelliğine bağlıdır. Bu ana başlıklar aşağıdaki biçimde özetlenebilir.

2.3.3.1. Adsorbentin yüzey alanı

Adsorpsiyonun büyüklüğü, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısım olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli veya parçacıklı bir yapının sonucu olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli veya parçacıklı bir yapının sonucu olarak adsorbanın geniş bir yüzey alanına sahip olması tercih edilir (Özer, 1994).

2.3.3.2. Adsorbentin gözenek yapısı

Adsorpsiyon yönteminin temel prensibi adsorbatı, adsorban üzerine almak olduğunu söyleyebiliriz. Burada adsorbanın gözenek büyüklüklerinin artması demek adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artması yani adsorpsiyonun artması demektir. (Kayacan, 2007).

2.3.3.3. Adsorbatın çözünürlüğü

Genellikle hidrofobik (suda az çözünebilen) yapıdaki adsorbanlarda, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi düşer. İnorganik bileşikler hidrofilik (suda çözünebilen) yapılarından dolayı az adsorplanır, hidrofobik maddeler tercihi olarak adsorplanır (Özer, 1994).

2.3.3.4. Adsorbentin tanecik boyutu

Adsorbentin tanecik boyutu, adsorblanan miktara olan etkisi doğru orantı gösterir. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbentin boyutu küçüldükçe, yüzey alanı da artacaktır ve dolayısı ile adsorplanan miktar artacaktır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan toz adsorbentin adsorplama hızı, büyük parçalar halindeki adsorbentin adsorplama hızından daha büyüktür (Keskinler vd., 1994). Parçacık boyutunun azalması ile adsorplama kapasitesinin arttığı belirtilmiştir (Weber ve Morris, 1964).

2.3.3.5. Temas süresi

Temas süresi ile adsorplama ilişkisini ele aldığımızda, en başta mevcut olan yüksek yüzey alanı sonucunda adsorplama miktarında bir artış beklenmektedir. Süre geçtikçe azalan yüzey nedeniyle, yüzeye tutunacak adsorbat miktarının da azalmasına bağlı olarak adsorblama oranının düşmeye başlaması gerekmektedir. Doygunluk değerine ulaşılmasının sonucunda adsorplama dış yüzey yerine adsorbentin gözeneklerinde gerçekleşmekte ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle, artan temas süresi, adsorplamanın azalmasına yol açmaktadır. Gözeneksiz olan adsorbentlerde denge noktasına kısa bir sürede ulaşılmakta ve adsorpsiyon hızı zamanla hızla düşmektedir (Yu vd., 2000).

2.3.3.6. pH

Ortamın pH'sı birkaç nedenden dolayı adsorpsiyonun büyüklüğünü etkileyebilir; Hidronyum (H_3O^+) ve Hidroksit (OH) iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi, adsorpsiyonu etkiler. Genellikle sulu çözeltilerden organik elektrolitlerin adsorpsiyonunun pH azaldıkça arttığı bilinmektedir (Özer, 1994).

2.3.3.7. Sıcaklık

Sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerinde iki önemli etkisi vardır. Sıcaklığın artmasıyla, çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak adsorbat moleküllerinin adsorbent partikülünün

gözeneklerine doğru ve sınır tabakasından difüzyon oranı artar. İkinci önemli etkisi ise sıcaklık değişimi adsorplanma işleminin denge kapasitesini değiştirecektir (Wang ve Li, 2007). Sıcaklık artışı genel olarak reaksiyon hızını da artırır. Ayrıca sıcaklık adsorpsiyonun tipini karakterize eder.

2.3.3.8. Başlangıç adsorbat derişimi

Farklı derişim değerlerinde, birim hacimdeki adsorbat miktarı değişeceği için buna bağlı olarak, adsorbant tarafından adsorblanan molekül miktarı da değişecektir. Adsorpsiyon ilerledikçe çözelti içerisindeki adsorbat miktarı azalacağından, adsorblama özelliğinde de yavaşlama söz konusu olmaktadır. Değişik adsorbent ve adsorbatlar kullanıldığında başlangıç derişiminin etkisi de değişmektedir (Erdem vd., 2004).

2.3.3.9. Polarite

Adsorpsiyonda polaritenin etkisini açıklayan genel kural polar bir çözünenin daha polar olan bir adsorbantı tercih edeceğidir. Yani, polar maddeler polar olmayan bir çözücünden daha çok adsorplanacaktır (Özer, 1994).

2.4. SA'lar İle Hazırlanan Çimento Hamurlarının Reolojik Davranışı

Reoloji bilimi, genel olarak katıların deformasyonu ve sıvıların akış özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılır. İster katı ister sıvı olsun her malzeme gerilme altında şekil değiştirir (Ferraris vd., 2001). Viskozite, akışkanın akma davranışında etkili olan bir özelliktir ve akışkanın kayma gerilimine karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanır. Bir kayma kuvveti durgun olan bir akışkana uygulandığında, o akışkanın deformasyonuna neden olur. Moleküler çekim ve moleküler momentumun taşınması akışkanın viskozitesinde iki ana sebeptir (Ün, 2007).

Taze betonun akış özelliklerinin ilk olarak ve geniş çapta bilinen bir deney düzeneği ile belirlenmesi Tattersall (1976) tarafından gerçekleştirilmiştir. Betonun reolojisi ve akış özellikleri, genellikle betonun yerleştirilmesi, durabilitesi (dayanıklılık) ve dayanımı üzerindeki etkilerinden dolayı önemlidir. Betonun taze hali akışkan davranış

sergilemektedir ve çoğunlukla Bingham akışkan özelliklerini gösterdiği varsayılmaktadır. Bu tip bir akışkan profilinde, eşik (kritik) kayma gerilimi ve plastik viskozite olmak üzere en az iki parametre akış davranışını açıklamakta kullanılmaktadır (Ferraris C.F vd., 1999). Bu model dışında, çimento esaslı sistemlerin reolojik davranışını temsil eden bir diğer model ise “Herschel-Bulkley” modelidir.

2.4.1. Herschel-Bulkley Modeli

Herschel-Bulkley (HB) modeline göre kayma gerilimi, belirli bir eşik kayma geriliminden sonra üs yasasına göre değişmektedir (Anton-Paar MCR Reometre Serisi Kullanım Kitabı). Newton yasasına uymayan akışkanların reolojik davranışları Herschel-Bulkley modeli ile aşağıdaki formülle gösterilebilmektedir.

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (2.1)$$

$$\mu_{eff} = K|\dot{\gamma}|^{n-1} + \tau_0|\dot{\gamma}|^{-1} (|\dot{\gamma}| \geq \dot{\gamma}_0) \quad (2.2)$$

Burada, τ kayma gerilimini (Pa), τ_0 eşik kayma gerilimini (Pa), K kıvam faktörünü (Pa.s^n), n akış indeksini ($n < 1$ kayma incelmesi, $n > 1$ kayma kalınlaşması, $n = 0$ Bingham plastiği), $\dot{\gamma}$ kayma hızını (s^{-1}) ve μ_{eff} efektif viskoziteyi (belirli bir kayma hızındaki viskozite) göstermektedir.

Malzemenin akış indeksi 1'e eşit olabileceği gibi, bu değerden büyük veya küçük de olabilir. Akış indeksi 1'e eşitse malzeme reolojik modellerden Bingham modeline uygun olur, 1'den büyükse kayma kalınlaşması davranışı ve 1'den küçükse kayma incelmesi davranışı sergiler. Kayma incelmesi; sürekli bir kayma akışıyla artan kayma hızıyla viskozitenin düşmesidir. Kayma kalınlaşması ise; sürekli bir kayma akışıyla viskozitenin artan kayma hızıyla atması olayıdır (Sökmen,2005).

2.4.2. Bingham Modeli

Bingham eşitliği, etkili/yeterli miktarda bir eşik gerilimi (τ_0) uygulandıktan sonra akış gösteren maddelerin viskozitesini hesaplamak için kullanılır. Bu maddeler Bingham plastik sıvıları olarak isimlendirilir ve aşağıdaki eşitlik ile gösterilir (Cho vd., 2005).

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma} \quad (2.3)$$

Burada, τ kayma gerilimini (Pa), τ_0 eşik kayma gerilimini (Pa), μ_p plastik viskoziteyi (Pa.s) ve $\dot{\gamma}$ kayma hızını (s^{-1}) ifade etmektedir.

3. KAYNAK ÖZETLERİ

Yoshioka vd. (1997), beton karışımlardaki çimento taneciklerini dağıtmada kullanılan poli (karboksilik asit)-tipi SA'ların partiküller arası potansiyel enerji hesaplamaları konusunda çalışmışlardır. Söz konusu hesaplamaların, yüksek oranda Van der Waals, elektrostatik ve sterik etkileşimlerden oluştuğu belirtilmiştir. Sterik etkilerin yokluğunda, çimento taneciklerinin topaklaşmamasını sağlayan elektrostatik etkileşimden kaynaklanan itme potansiyeli göz ardı edilebilir durumdadır. Çimento yüzeyine tutunmuş bir polikarboksilat zincire tutunmuş PEO yan zincirler için geliştirilen model ile, bu süperakışkanlaştırıcıların adsorpsiyon davranışının tanımlanabileceği ifade edilmiştir. Bu adsorpsiyon modeli kullanılarak, sterik etkilere sahip katkılardaki birim alan başına düşen PEO yoğunluğu ve PEO moleküler zincirinin uzunluğunun etkilerinin belirlenebileceği aktarılmıştır.

Hanehara (1999), beton özelliklerinin gelişiminde kimyasal katkıların etkili olduğunu belirtmiştir. Yüksek performanslı beton, yüksek dayanıma, akışkanlığa, kendinden yerleşebilme özelliğine sahiptir ve kimyasal katkıların uygulanması sonucunda bu özellikler gelişmektedir. Taze betonun reolojik özellikleri çimento-kimyasal katkı bileşimi, katkı ekleme metodu veya su/çimento oranından etkilenebilir. Hanehara ve ekibinin gerçekleştirdikleri bu çalışmada, çimento hidratasyonu bakış açısından kimyasal katkıların lignin sülfonat, naftalin sülfonat, melaminsülfonat, amino sülfonat ve polikarboksilatın ile çimento etkileşimi, işlevsel faktörler ve mekanizmalar yorumlanmıştır. Polikarboksilat-bazlı süperakışkanlaştırıcıların farklı çimento çeşitleriyle etkin uyumlulukları olmasına rağmen bu durumun çimento içindeki alkalin sülfatların miktarından oldukça etkilendiği belirtilmiştir. Betonun dayanımı ve reolojik özelliklerinin, beton tasarımında en başta olması gereken özellikler olduğu ifade edilmiştir.

Cyr vd. (2000), taze çimento hamurları, genellikle elektrostatik etki ile etkili olan bir süperakışkanlaştırıcı ile dağıtıldığında, kayma kalınlaşması ile (shear thickening) artan bir viskozitenin ortaya çıktığı görülmektedir. Mineral katkı maddeleri kullanıldığında ise, bu etkinin yoğunluğuna bağlı olarak: arttırılmış (metakaolin), yoğunluğu değiştirilmemiş (kuvars, uçucu küller) veya azaltılmış (silika dumanları) olabilir.

Literatüre göre, kayma kalınlaşması, süspansiyonların yüksek bir katı konsantrasyona sahip olduğu ve elektrostatik etkileşimlerin daha baskın olduğu görülmüştür. Bu etki, SA'ların çimento hamurlarında dağıtıcı etkisinden kaynaklanmaktadır. Bu durumda kayma kalınlaşması davranışı, artan kayma gerilim kuvveti tarafından oluşturulan mekanik etkilere bağlı olabilir.

Yamada vd. (2000), polietilen oksit (PEO) yan zincirleri taşıyan polikarboksilat bazlı süperakışkanlaştırıcıların kimyasal yapılarına dayanan çalışmada, bu yapıların çimento taneciklerini dağıtma özellikleri araştırılmıştır. Bu çalışmada incelenen özellikler PEO yan zincirinin kuvveti, polimer omurgasının (ana zincirinin) ölçüsü, karboksilik ve sülfonik grupları gibi fonksiyonel grupların bileşimi ve polimerlerin saflığıdır. Sentezlenen polikarboksilatbazlı polimerlerin birbirlerine göre etkinliği, farklı su/çimento oranlarında çimento hamurlarının plastik viskoziteleri ve akış diagramları incelenerek değerlendirilmiştir. Elde edilen bulgulardan biri, süperakışkanlaştırıcıların kimyasal yapısının çimento hamurunun akışkanlığı üzerine etkilerinin yüksek su/çimento oranına kıyasla düşük (%25'in altında) su/çimento oranlarında önemli olduğu bulgusudur. Diğer önemli bir bulguda, uzun PEO yan zincirler taşıyan polimerlerin, düşük polimerizasyon derecesine ve yüksek sülfonik grup içeriğine sahip olanlarının çimento hamurlarında yüksek dağıtma gücü göstermesidir. Ancak, süperakışkanlaştırıcı polimerlerin kullanımı ile çimento hidrasyon sürelerinin uzadığı belirlenmiştir.

Cho vd. (2005), diğer çimento süperakışkanlaştırıcılarına kıyasla poli(karboksilat-g-(etilen glikol) metil eter)'in (P(C-g-E)), molekül yapısının kolay değiştirilebilirliği, molekül ağırlığının ve yapısının kontrol edilmesiyle çeşitli özellikler kazanması, mükemmel dağıtma kabiliyetinin ve kararlılığının olması ve düşük dozajlarda bile çimento hamurunda dağılmayı sağlaması gibi artı özellikleri Cho vd.'nin (2005) gerçekleştirdikleri çalışmada aktarılmıştır. Özellikle P(C-g-E) yapısına sahip süperakışkanlaştırıcının çimento hamurundaki üstün dağıtma kararlılığının, diğer süperakışkanlaştırıcıların kullanımında meydana gelen büyük problemleri açıkça çözdüğü ifade edilmiştir. Bu sebeple, P(C-g-E)'in beton katkı endüstrisinde dünyadaki gerekliliğinin günümüzde hızla arttığı belirtilmiştir.

Li vd. (2005), bu çalışmada, blok ve graft zincir gruplarına sahip polietilen oksit (PEO) zincirlerinden polikarboksilik asit bazlı kopolimerler sentezleyerek, farklı PEO zincirli kopolimerlerin çimento harcının akışkanlığı üzerine etkilerini, zeta potansiyel değerlerini, çimento hamurunun adsorpsiyonunu ve betondaki performanslarını tartışmıştır. Graft ve blok zincir içeren PEO içeren MPC kopolimerlerinin yüksek dağıtma kabiliyetine ve aynı zamanda iyi muhafaza özelliklerine sahip olduğu gösterilmiştir. Polimer adsorpsiyonunun %40-65 aralığında olmasının çökme kaybında iyi sonuçlar elde edilmesinde etkili olduğu belirtilmiştir. Elektrostatik itme kuvveti ve sterik engelin, eş zamanlı olarak dağıtma kabiliyetine katkıda bulunabileceği ifade edilmiştir. Bu çalışmada, PEO blok zinciri %12,5 oranında olan kopolimerin yüksek su azaltma kabiliyeti ve iyi akışkanlık koruma özelliği gibi karakteristik özelliklere sahip olduğu için, yüksek akış kapasiteli beton hazırlamakta kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Plank vd. (2006), 0-130 aralığında etilen oksit (EO) birimine sahip α -allil- ω -metoksi polietilenglikol-maleik anhidrit kopolimerlerini sentezleyerek, molekül ağırlıklarını su bazlı GPC ile karakterize etmiştir. Kopolimerlerdeki etilen oksit sayısı ya da yan zincir uzunluğu arttıkça çimento yüzeyine adsorplanan polimer miktarında azalma olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, allil eter-bazlı polikarboksilat bazlı süperakışkanlaştırıcıların moleküler yapılarına bağlı olarak farklı konformasyonlarda çimento yüzeyine adsorplandıkları tespit edilmiştir.

Plank (2008), metakrilik ester bazlı polikarboksilat süperakışkanlaştırıcıların sentezi ve performansı üzerine çalışmıştır. Burada sentezlenen süperakışkanlaştırıcılar, polietilen glikolün metoksi sonlanması yerine hidroksi sonlanmasına sahiptir. Süperakışkanlaştırıcıların çimento hamurundaki performansları, hidroksi ve metoksi sonlanması yanında üç farklı yan zincir uzunluğuna sahip metakrilik asit-poli(etilen glikol)metakrilik ester kopolimerleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Süperakışkanlaştırıcıların karakterizasyonu için, anyonik yükünün belirlenmesinin yanında Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile molekül ağırlık ve heterojenlik indeksi değerleri tayin edilmiştir. Polimerlerin çimento hamurundaki performansları, zeta potansiyelinin yanında adsorpsiyon davranışı ve çimento hamurunun akış ölçümleri gerçekleştirilerek, test edilmiştir. Süperakışkanlaştırıcı polimerlerin çimento

fazındaki dispersiyon (dağıtma) etkisi için, bu moleküllerin çimento tanecik yüzeyine adsorbe olması (tutunması) gerekmektedir. Süperakışkanlaştırıcının adsorpsiyonu için tercih edilen çimento hidrasyon fazı etrenjittir. Çalışmada, süperakışkanlaştırıcının çimento yüzeyine adsorpsiyonu Toplam Organik Karbon (TOC) yöntemi ile test edilmiştir.

Feys vd. (2008), yapılan çalışmada, betonun reolojik özellikleri üzerinde çalışılmıştır. Sisteme Bingham modeli uygulandığında KYB'nin kayma gerilimi sıfıra yakın olabilmekte veya negatif değerler alabilmektedir. Negatif değerlerin gözlemlendiği durumlarda Bingham modelinin geçerli bir model olmadığı ifade edilmiştir. Bu makalede, taze KYB'nun doğrusal olmayan reolojik davranışı modifiye Bingham modeliyle açıklanmıştır. Analizler sonucunda kayma kalınlaşmasının süperakışkanlaştırıcı türü, dolgu türü, su/çimento oranı ve betonun çökme akışıyla ilişkili olduğu belirtilmiştir.

Feys vd. (2009), bu çalışmaya göre, taze betonun reolojik özelliklerini genellikle Bingham modeli ile uyumlu olduğunu göstermişlerdir. KYB için Bingham modeli birçok duruma uygulanabilir. Ancak bazı literatür çalışmalarına göre, reolojik davranışın doğrusal olmadığını bildirmektedir. Görünür viskozite kayma hızının artmasıyla artar ve kayma kalınlaşması davranışı gözlenir. Kayma kalınlaşması, karıştırma ya da pompalama sürecindeki yüksek akış hızlarında önem kazanmaktadır. Bu durumda; karıştırıcı, pompa ya da boruların kırılmasını önlemek için kayma kalınlaşması davranışının göz önünde bulundurulmasının gerekliliğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada, literatürdeki reoloji çalışmasında yayınlanan sonuçlara dayanılarak KYB'nin kayma kalınlaşması davranışına yönelik 2 olası teori açıklanmıştır. Birinci teori, küçük parçacıkların belirli kayma gerilmelerinde (kritik kayma gerilmelerinde) geçici kümelenmesi sonucu hidrokümelenme denilen yapılar oluşur. Bu da kayma hızıyla artan viskozite artışına sebep olmaktadır. İkinci teori ise, kayma kuvvetinin bir kısmının katı parçacıklar arasında doğrudan momentum transferi yoluyla iletildiği tanecik hareketsizliğine dayanmaktadır. Çimento hamurlarının sonuçlarına bakıldığında kayma kalınlaşmasının ana nedeninin tanecik hareketsizliği olmadığı görülmüştür. Sonuçta, birkaç parametrenin KYB'nin kayma kalınlaşması davranışı üzerine etkisinin kümelenme teorisi ile açıklanabileceğini ifade edilmiştir.

Yahia (2010), çalışmasına göre, betonun reolojisi akış performansı, yerleşimi ve birleşmesi açısından büyük önem taşır. Yapışkan reolojinin iyi anlaşılmasıyla taze beton akış davranışının tam olarak anlaşılması sağlanabilir. Çimento macunları, su/çimento oranı (s/ç), yüksek oranda su azaltıcı (HRWR) tipi ve dozajı ve çimento özellikleri dahil olmak üzere çeşitli fiziksel ve kimyasal faktörlerden etkilenen karmaşık bir reolojik davranış sergilemektedir. s/ç, HRWR çimento kombinasyonları ve ilave çimentolu materyallerin (SCM) yüksek performanslı çimento harçlarının psödoplastik davranışına etkisini değerlendirmek için deneysel bir araştırma yapıldı. %8 silis dumanı ve 0.30; 0.33; 0.36; 0.40 oranlarında su/çimento içeren yüksek oranda su azaltıcı-çimento kombinasyonlarını araştırılmıştır. Silika dumanı, mekanik dayanıklılık performanslarını geliştirirken, yüksek oranda su azaltıcı katkıların karışımların kayma gerilimini düşürdüğü sonucuna varmıştır. Ayrıca yüksek performanslı yapısal harçlarda kayma kalınlaşması davranışı düşük s/ç oranlarında; kayma incelmesi davranışı ise nispeten daha yüksek su/çimento oranlarında gözlemiştir. Sterik etki ile hareket eden polikarboksilat bazlı yüksek oranda su azaltıcılar ile yapılan karışımların, elektrostatik etki ile hareket eden polinaftalin sülfanat bazlı yüksek oranda su azaltıcı ile yapılan karışımlara göre daha fazla kayma kalınlaşması davranışı gösterdiğini belirtmiştir.

Renkas (2013), Akrilik asidin (SP-A ve SP-B olarak gösterilen) veya maleik asidin (SP-C ve SP-D) türevlerinin dört yeni jenerasyon süperplastikleştiricisinin kimyasal yapısının çimento hamurlarında etkinliği üzerine etkisi araştırıldı.

Jel permeasyon kromatografisi (GPC) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) süperplastikleştiricilerin molekül yapısını araştırmak için uygulanmıştır. Süperakışkanlaştırıcının performansı, yani plastik viskozitede azalma, kimyasal yapısına bağlı olduğu kanıtlanmıştır. Maleik esaslı süperakışkanlaştırıcılar, daha uzun omurgalar ve yan zincirlerin yanı sıra karboksilik gruplara (COO⁻) sahip olduğundan, daha yüksek moleküler kütle ve hidrofilikliği sergilemektedir, daha verimli. Öte yandan, daha kısa omurgalar ve yan zincirler ve karboksil grupları olan akrilik asit türevleri, daha az verimli görünmektedir. Ayrıca, maleik esaslı süperplastikleştiricilerin hidrasyon işlemini akrilik asitten türetilmiş süperplastikleştiricilerden daha fazla derecede yavaşlattığı kanıtlanmıştır.

Liu vd. (2015), bu çalışmada farklı yapılara sahip bir dizi polikarboksilat bazlı süperakışkanlaştırıcı sentezleyerek kimyasal yapının zeta potansiyeli değerine ve çimento harcının reolojik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Sentez sonrasında polikarboksilatların her bir numunesindeki artık monomerler niceliksel olarak belirlenmiştir. Çimento harcında katkı olarak kullanılan polimerlerin özelliği, mikro-elektroforez cihazı ve R/S reometresi ile test edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde zeta potansiyelinin ve reolojik özelliklerin polikarboksilatların yan zincir uzunlukları ve yoğunlukları ile ilişkili olduğu belirtilmiştir. Daha kısa yan zincire ve daha düşük yan zincir yoğunluğuna sahip olan polikarboksilatların daha yüksek anyonik yük yoğunluğu sergilediği bilindiğinden daha yüksek zeta potansiyeline neden olduğu belirtilmiştir. Yan zincir yoğunluğunun zeta potansiyeline etkisi, yan zincir uzunluğunun etkisinden daha belirgindir. Bu nedenle çimento harcının başlangıç kayma-akma gerilmesi ve görünür viskozitesini etkilemektedir. Yan zincir uzunluğunun artırılması anyonik yük yoğunluğunun azalmasına neden olsa da, çimento parçacıklarının dağılımını arttırabilecek olan sterik engel etkisine açık olduğu belirtilmiştir.

Zhang vd. (2015), farklı tür süperakışkanlaştırıcıların adsorpsiyon tayininde, çimento taneciklerinin yüzeyine adsorplanan polimerleri TOC analizleri ile belirlemişlerdir. Söz konusu çalışmada, çimento yüzeyine karboksil gruplarının adsorpsiyon kabiliyetinin sülfonik gruplardan daha güçlü olduğu ifade edilmiştir.

Bunun nedeni sülfonik grupların çimento yüzeyine adsorpsiyonunda etkili kuvvetin sadece elektrostatik çekime dayanmasına karşın, karboksil grubu içeren PC kopolimerlerin adsorpsiyonlarında elektrostatik kuvvet ve Ca^{2+} iyonlarıyla kompleks oluşturma birleşik etkilerinin bulunmasıdır. Dolayısıyla, PC moleküllerinden karboksil grubu fazla olanların çimento yüzeyine daha yüksek oranda adsorplanabileceği belirtilmiştir.

Renkas (2015), çimento hamurlarında polioksietilen glikoller (PEG) ile esterleştirildikten sonra polikarboksilik süperakışkanlaştırıcıların (akrilik (SP-A ve SP-B) veya maleik (SP-C ve SP-D) asitlerinin türevleri) etkinliklerini incelemiştir. Deneysel sonuçlara göre, maleik asidin türevlerinin daha büyük molekül ağırlığa sahip

olduğu yani ana zincirde yüksek polimaleik birimlerden ve çok uzun polioksietilen zincirlerden oluştuğu ifade edilmiştir. Akrilik esaslı süperakışkanlaştırıcılar ile karşılaştırıldığında, maleik anhidrit esaslı olanların daha yüksek hidrofilitesi olduğu ve imento esaslı sistemlerde yüksek performans sağladığı belirtilmiştir.



4. MATERYAL VE YÖNTEM

Gerçekleştirilen tez çalışmasında, polimer ana zinciri iki tür (metakrilik asit ve maleik anhidrit) monomerden biri ile ayrı ayrı oluşturulmuş; polimere ait yan zincirler ise uzunlukları ve yapıda bulunma yoğunlukları değiştirilerek özgün yeni nesil süperakışkanlaştırıcılar sentezlenmiştir. Bu bölümde, SA sentezi ve karakterizasyonu, çimento yüzeyine adsorpsiyonu, süperakışkanlaştırılmış çimento harçlarının ve hamurlarının işlenebilirliğinin tayini, çimento hamurlarının reolojik davranışlarının incelenmesi, çimentonun priz süresinin belirlenmesi ve harçların mekanik dayanım deneylerinde kullanılan malzemeler, cihazlar ve yöntemler hakkında bilgiler yer almaktadır.

4.1 Materyaller

Kopolimer sentezinde kullanılan monomerlerden metakrilik asit ve maleik anhidrit ile makromonomerden metoksi polietilen glikol metil eter akrilat (mPEGA - Mn: 480 g/mol) ve metoksi polietilen glikol metil eter metakrilat (mPEGMA - Mn: 500, 950 g/mol) Aldrich'ten temin edilmiştir. Kopolimerleşme reaksiyonunda başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS) (Merck) ve reaksiyon pH'ını ayarlamakta 5M'lık NaOH (Merck) çözeltisi kullanılmıştır. Kopolimerlerden mPEGMA-co-MAA sentezinde zincir transfer ajanı olarak sodyum allil sülfonat (SAS) (Aldrich) tercih edilmiştir. Kopolimer çözeltisinde çözünmüş olarak bulunan katı kopolimer, gerekli bazı durumlarda (analiz amacıyla) kullanılmak üzere yüksek saflıkta etanol (C₂H₅OH) (%99,9- Merck) ile çöktürülmüştür. İşlenebilirlik ve reoloji deneylerinde kullanılmak üzere çimento hamuru ve çimento harcı CEM I 42.5 R Portland çimentosu (TS EN 197-1,2012) ve CEN standart kumu (EN 196-1) ile hazırlanmıştır. Kopolimer sentezinde deiyonize su, hamur ve harç karışımlarda ise şehir şebeke suyu kullanılmıştır. SA ile akışkanlaştırılan çimentonun priz süresinin tayininde bazı deneylerde priz hızlandırıcı katkı olarak trietanol amin (TEA) (Aldrich) sisteme ilave edilmiştir. CEM I 42.5 R Portland çimentosunun bileşen oranları, kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 4.1'de sunulmaktadır.

Çizelge 4.1. Portland çimentosunun bileşen oranları, kimyasal ve fiziksel özellikleri

Bileşen oranları	Küt.%	Fiziksel Özellikler
C ₃ S	61.34	Özgül ağırlık (g/cm ³)
C ₂ S	10.66	3.14
C ₃ A	5.60	Blaine incelik (cm ² /g)
C ₄ AF	10.25	3480
		Priz başlangıcı (dak.)
		150
Kimyasal bileşim		Priz bitişi (dak.)
SiO ₂	20.26	195
Al ₂ O ₃	4.27	
Fe ₂ O ₃	3.37	
CaO	63.05	
MgO	1.53	
SO ₃	3.01	
Na ₂ O	0.10	
K ₂ O	0.59	
Kızdırma kaybı	2.85	

4.2. Kullanılan Cihazlar

4.2.1. Süperakışkanlaştırıcı sentez düzeneği

Polikarboksilat bazlı SA'ların sentezi, Serbest Radikalik Polimerizasyon Reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Söz konusu sentezde Şekil 4.1'de gösterilen ısıtıcı ve karıştırıcı özelliği olan düzenek kullanılmıştır.



Şekil 4.1. Polimer sentez düzeneği

4.2.2. pH metre

Reaksiyon öncesi ve sonrası polimer çözeltilerinin pH değerlerinin ayarlanması/belirlenmesi amacıyla Şekil 4.2’de gösterilen METTLER TOLEDO marka pH metre kullanılmıştır.



Şekil 4.2. Mettler Toledo pH metre

4.2.3. Reometre ölçüm ucu

Anton Paar MCR52 reometre ile çimento hamurunun reolojik davranışının incelenmesi, aşağıdaki Şekil 4.3’de yer alan ST59-2V-44.3/120 ölçüm ucu ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.3. Reometre ölçüm ucu (ST59-2V-44.3/120 stirrer)

4.2.4. Bilgisayar kontrollü reometre cihazı

Süperakışkanlaştırıcı olarak sentezlenen kopolimerlerin çimento esaslı sistemlere kazandırdıkları reolojik davranışlarının incelenmesi amacıyla, Şekil 4.4.'de gösterilen bilgisayar kontrollü Anton Paar MCR52 reometre kullanılarak deneyler yürütülmüştür.



Şekil 4.4. Bilgisayar kontrollü Anton Paar MCR52 reometre

4.2.5. Mini-çökme deney konisi

Sentezlenen kopolimerler (SA'lar) ile hazırlanan çimento hamurlarının işlenebilirliğinin zamana bağlı olarak belirlenmesinde, Şekil 4.5'de görülen "Kantro mini-çökme deney konisi" tercih edilmiştir.



Şekil 4.5. Kantro mini-çökme deney konisi (sol); DIN EN 1015'e uygun koni (sağ)

4.2.6. Çimento harcı yayılma tablası

Süperakışkanlaştırıcıların çimento harcının kıvama etkileri "Taze Harç Kıvamının Tayini-(yayılma tablası)" deneyi ile TS EN 1015-3 standardına göre belirlenmiştir. Şekil 4.6'da deneylerde kullanılan “yayılma tablası deney seti” gösterilmektedir.



Şekil 4.6. TS EN 1015-3 “Çimento harcı yayılma tablası deney seti”

4.2.7. Laboratuvar tipi imento harç/hamur karıştırıcısı

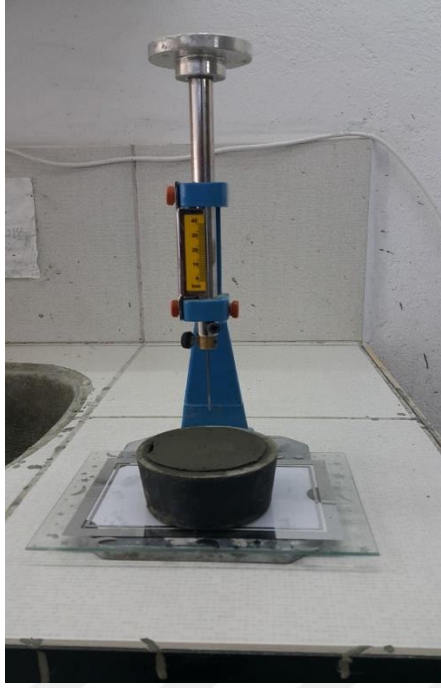
şekil 4.7’de gösterilen laboratuvar tipi imento harç/hamur karıştırıcısı sentezlenen polimerler ile imento harç ve hamurlarının etkin bir şekilde karıştırılması ve homojen bir karışım elde edilmesi sağlanmıştır.



şekil 4.7. Laboratuvar tipi harç/hamur karıştırıcısı (Liya Test)

4.2.8. Vikat test düzeneği

Sentezlenen SA’lar ile hazırlanan imento hamurlarının priz başlama ve priz bitiş sürelerinin tespiti TS EN 196-3 standardına göre, şekil 4.8’de görülen Vikat Test Düzeneği ile yapılmıştır.

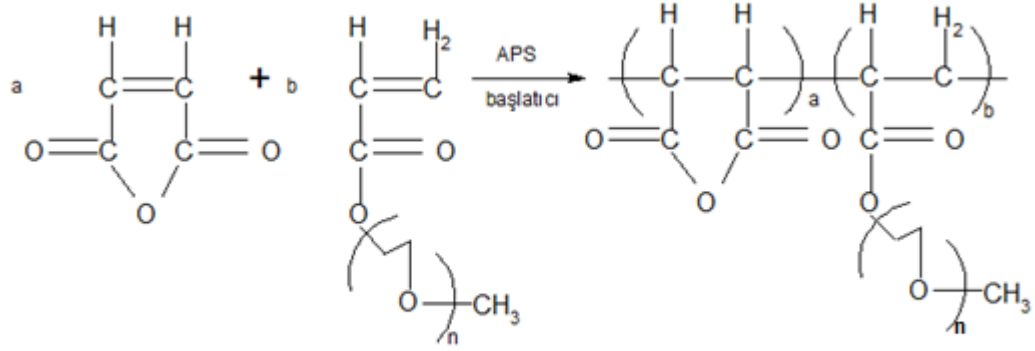


4.8. Vikat test düzeneği

4.3. Süperakışkanlaştırıcı Sentezi

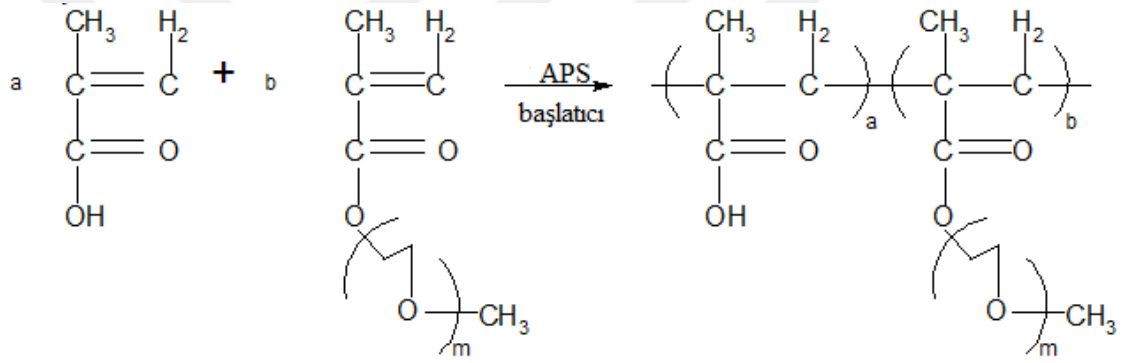
Suda çözünen ve betonda süperakışkanlaştırıcı olarak kullanılabilirliği olan kopolimer sentezinde, monomer olarak metakrilik asit (veya maleik anhidrit) ve makromonomer olarak mPEGA (veya mPEGMA) kullanılarak monomer çözeltisi hazırlanmıştır. Monomerler 100 ml saf suda çözülerek 5M'lık NaOH çözeltisi ile pH 8'e ayarlanmıştır. Geri soğutucu altında 75°C'de 4 saat boyunca N₂ ortamında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonu başlatmak amacıyla monomer çözeltisine APS damla damla ilave edilmiştir. Dört saatin sonunda elde edilen süperakışkanlaştırıcı çözeltisi oda sıcaklığına gelmek üzere soğutulmuştur. Serbest radikalik kopolimerizasyon reaksiyonuyla sentezlenen SA'lar ilave bir ayırma ve saflaştırma işlemine gerek olmadan çözelti formunda kullanılabilir.

Sentezlenen süperakışkanlaştırıcılara (mPEGA-co-MLA ve mPEGMA-co-MAA) ait sentez reaksiyonları sırasıyla Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da yer almaktadır. Ayrıca, bu SA'ların kimyasal bileşen oranları da Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'de verilmektedir.



(a: MLA; b: mPEGA)

Şekil 4.9. mPEGA-co-MLA kopolimerinin sentez reaksiyonu



(a: MAA; b: mPEGMA)

Şekil 4.10. mPEGMA-co-MAA kopolimerinin sentez reaksiyonu

Çizelge 4.2. Polikarboksilat bazlı mPEGA-co-MLA kopolimerlerinin kimyasal bileşen oranları

SA	Kopolimer	Yan zincir molekül ağırlığı (M_n)	Yan zincir yoğunluğu (mPEGA/MLA molar oranı)
SA1-1	mPEGA-co-MLA	480	1/1
SA1-5			1/5
SA1-10			1/10
SA1-15			1/15
SA1-20			1/20

Çizelge 4.3. Polikarboksilat bazlı mPEGMA-co-MAA kopolimerlerinin kimyasal bileşen oranları

SA	Kopolimer	Yan zincir molekül ağırlığı (M_n)	Yan zincir yoğunluğu (mPEGMA/MAA molar oranı)
SA500-1-10	mPEGMA-co-MAA	500	1/10
SA500-1-15	mPEGMA-co-MAA	500	1/15
SA950-1-10	mPEGMA-co-MAA	950	1/10
SA950-1-15	mPEGMA-co-MAA	950	1/15
PMAA	PMAA	-	-

4.4. Süperakışkanlaştırıcıların Karakterizasyonu

4.4.1. Yapısal karakterizasyon ve polimer molekül ağırlıklarının belirlenmesi

“Fourier Transform Infrared-(FTIR)” spektroskopi tekniğinde, hücresel bileşenlere zarar vermediği bilinen IR ışınının soğurulması, moleküle özgü titreşime ve bunun sonucu olarak da belirli frekans değerlerinde karakteristik sinyallerin (bantların) oluşmasına neden olmaktadır. Bu sinyallerin şiddetinde, bant genişliğinde ve frekans değerinde meydana gelen değişiklikler incelenen sistem hakkında moleküler düzeyde önemli bilgiler vermektedir (Toyran,2007). Sentezlenen kopolimerlerin yapısal karakterizasyonu FTIR analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla kopolimer çözeltisinde çözünmüş olarak bulunan kopolimer yüksek saflıkta etanol (%99,9-Merck) ile çöktürülmüş, yine etanol ile birkaç kez yıkanarak oligomer ve reaksiyona girmemiş monomerlerden arındırılmıştır.

mPEGMA-co-MAA ve mPEGA-co-MLA kopolimerlerinin kuru örnekleri hazırlanarak spektrum BX (Perkin Elmer) spektrometre ile 400-4000 cm^{-1} aralığında analiz edilmiştir. KBr hap (pellet) tekniği, kopolimer örneklerinin IR spektrumlarını elde edebilmek amacıyla kullanılmıştır.

Süperakışkanlaştırıcıların molekül ağırlıklarının belirlenmesi amacıyla su bazlı Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) yönteminden yararlanılmıştır. Polimer molekül ağırlığı tayininde kullanılan Agilent 1260 Infinity cihazına, kromatografi kolonları

Ultrahydrogel 250, Ultrahydrogel 500 (Waters) ve kırılma (refraktif) indeksi dedektörü eklenerek analizler gerçekleştirilmiştir. Kopolimer örnekleri, 0.15 M fosfat tamponunun (pH 7,2) eluent olarak kullanılmasıyla ve 0.7 ml/dak akış hızında cihazda analiz edilmiştir. Polimer molekül ağırlığının tayini amacıyla kullanılan standartlar 1870-594000 ortalama molekül ağırlığına sahip polietilen oksit ve polietilen glikollerden oluşmaktadır.

4.5. Süperakışkanlaştırıcıların Çimento Yüzeyine Adsorpsiyonu

Çimento yüzeyine adsorplanan süperakışkanlaştırıcıların miktarı Toplam Organik Karbon (TOC) analizleri ile belirlenmiştir. Bu amaçla kütleye %0,2 katı kopolimer kütlesine denk gelen kopolimer çözeltisi su içerisinde çözülerek, 0.30 su/çimento oranında çimento hamurları hazırlanmıştır. Burada seçilen polimer kütlesi ve su/çimento oranı Yamada vd. (2000) çalışmasından alınmıştır. Çimento hamuru 10 dakika bir baget yardımıyla iyi bir şekilde karıştırılmıştır. Karışım santrifüj tüplerine alınarak 4000 rpm üzerinde 2 dakika santrifüjlenmiştir. Tüp içinde katı kısım üzerinde kalan süpernatant bir enjektör yardımıyla alınmıştır. Çimento yüzeyinde adsorplanan süperakışkanlaştırıcı miktarı, orijinal süperakışkanlaştırıcı çözeltisi ve katı kısım üzerinde kalan süpernatantın TOC analizleri sonucu elde edilen sayısal değerlerin farkından belirlenmiştir.

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{(X_1 - X_2)}{X_1} \times 100 \quad (4.1)$$

x_1 = adsorpsiyon işlemine girmemiş orijinal polimer çözeltisinin TOC sonucu (mg/L)

x_2 = adsorpsiyon sonrası elde edilen süpernatant çözeltisinin TOC sonucu (mg/L)

4.6. Çimento Hamurlarının İşlenebilirlik ve Reoloji Deneyleri

4.6.1. Çimento hamuruna uygulanan “mini çökme” deneyi

Çimento hamurunun işlenebilirliğinin belirlenmesinde kullanılan metod Kantro “mini çökme” metodudur. Kantro’nun çalışmasında (Kantro, 1980) çimento-SA uyumu mini çökme konisi ile tayin edilmektedir. Burada kullanılan çökme konisinin boyutları; 36

mm üst iç çap, 64 mm alt iç çap ve 60 mm yükseklik şeklindedir. Deney şu şekilde gerçekleştirilmektedir: Laboratuvar tipi karıştırıcıda çimento, su ve SA ile karıştırılarak çimento hamuru hazırlanır. Mini çökme konisi bir cam plaka üzerine yerleştirilir ve hazırlanan çimento hamuru ile doldurulur. Üst yüzeyi metal bir çubuk ile düzlenerek dikey yönde çekilir. Cam plakaya yayılan çimento hamurunun çapı, birbirleriyle 90° açı yapacak şekilde 2 defa ölçülür ve ortalaması hesaplanır. Hamurun içinde bulunduğu kabın yüzeyi nemli bir bezle tamamen örtülerek bir sonraki ölçüm beklenir.

4.6.2. Çimento hamurunun reolojik davranışının belirlenmesi

Sentezlenen SA'ların çimento esaslı sistemlerde reolojik etkilerini incelemek amacıyla kullanılacak SA katkılı çimento hamurları TS EN 196-1 standardı uyarınca hazırlanmıştır. Öncelikle, 1000 g çimentoya su/çimento oranına göre eklenmesi gereken su miktarı belirlenmiştir. Örneğin su/çimento=0.31 için 310 g su gerekmektedir ancak, kullanılacak SA da çözelti formunda olduğundan içeriğindeki su miktarı 310 g'dan eksiltilerek net su miktarı hesaplanır. Çimento hamuru 90 s boyunca düşük hızda (140 ± 5 rpm) ve 150 s boyunca yüksek hızda (285 ± 10 rpm) Şekil 4.7'de gösterilen laboratuvar mikserinde karıştırılmıştır. Düşük hızda karıştırma sırasında net suyun bir kısmı kullanılmış, geri kalan su ise SA çözeltisi ile birlikte hamura eklenerek yüksek hızda karıştırmaya geçilmiştir. Polikarboksilat bazlı mPEGMA-co-MAA ve mPEGA-co-MLA polimerleriyle akışkanlaştırılan çimento hamurlarının reolojik davranışları, Anton Paar MCR 52 reometrede yer alan “yapı malzemeleri hücresi-BMC” kullanılarak 25°C oda sıcaklığında kontrollü kayma hızı modunda belirlenmiştir. Burada, artan kayma hızlarında $0,1-1 \text{ s}^{-1}$ ve $1-100 \text{ s}^{-1}$ olmak üzere birleşik iki rota kullanılarak, 275 s test süresi boyunca 50 veri alınmıştır.

Alınan veriler ile cihaz tarafından oluşturulan “akış eğrileri” RheoCompass 1.11 yazılımı ile reolojik modeller uyarınca analiz edilmiştir. Çalışmada kullanılan modeller: 1.Bingham modeli ve 2. Herschel-Bulkley modelidir. Çimento hamurlarına ait reolojik davranışlar 5, 30, 60, 90 ve 120 dakika olmak üzere toplamda 2 saat boyunca incelenmiştir. Her ölçümden sonra çimento hamuru ölçüm hücresinden çıkarılarak, içeriğindeki suyun buharlaşmaması için kapaklı bir kapta bekletilmiştir.

Çimento hamuru tiksotropik bir akışkandır, karıştırma etkisi ortadan kalktığında zamanla süspansiyon içindeki tanecikler kümeleşme eğilimindedir. Dolayısıyla takip eden ölçüm zamanı geldiğinde, çimento hamurundaki tiksotropik etkileri ortadan kaldırmak ve malzemeyi homojen hale getirmek için elle karıştırma işleminden sonra karışım BMC'ye aktarılmıştır.

4.6.3. Vikat düzeneği ile çimento hamurunun priz süresinin tayini

Sentezlenen polimer katkılı çimento hamurlarının priz başlama ve bitiş süresinin tespiti için, TS EN 196-3 standartlarına göre, Şekil 4.8'de gösterilen vikat deney düzeneği kullanılmıştır. Çelikten yapılmış silindir şeklinde etkili uzunluğu en az 45 mm ve çapı $(1,13 \pm 0,05)$ mm olan iğne takılır. Hareketli kısmın toplam kütlesi (300 ± 1) g olmalıdır. Deneyden önce iğne takılmış Vikat düzeneği, iğnenin kullanılacak taban plakasına temas edinceye kadar indirilmesi ve taksimatlı skala üzerindeki ibrenin sıfıra getirilmesi suretiyle ayarlanır. Ardından iğne yukarı kaldırılarak deneye hazır konuma getirilir. Vikat kalıbı, karıştırılmış standard kıvama sahip çimento hamuru ile doldurulur. Çimento hamuru ile dolu Vikat kalıbı taban plakası ile birlikte rutubet odası veya kabini içerisine yerleştirilir ve uygun bir süre sonra, kalıp taban plakası ve kap Vikat cihazı iğnesinin altına yerleştirilir. İğne, hamur ile temas edinceye kadar yavaşça indirilir. Hareket eden parçaların hızla inmesini önlemek için, iğne bu durumda (1-2) saniye tutulur. Sonra hareketli parçalar birden bırakılır ve iğnenin düşey olarak hamurun içine girmesi sağlanır. İğnenin hamura batması tamamlandıktan sonra veya iğnenin serbest bırakılmasından 30 saniye sonra (hangisi daha önce olmuşsa) skala okunur.

Çalışmamızda bu standartlara göre, öncelikle süperakışkanlaştırıcı eklenmemiş 500 g çimento ve 125 g su (şebeke suyu) karıştırılarak referans çimento hamuru hazırlanmıştır. Çimento hamuru bir spatula yardımıyla düzenekte bulunan koninin içerisine boşluksuz şekilde doldurulmuştur. Belirli zaman aralıklarıyla, Vikat iğne ucunun salınmasıyla örnek içine batma derinliği değerleri (mm) kaydedilmiştir. Priz başladıktan sonra çimento hamuruyla dolu olan koni ters çevrilerek daha sık aralıklarla ölçüm alınmaya devam edilmiştir. Ölçülen değerler 40 mm olunca deney

sonlandırılmıştır. Başlangıç anından itibaren geçen süre çimento hamurunun priz süresi olarak kaydedilmiştir.

4.7. Çimento Harçlarının İşlenebilirlik Deneyleri

4.7.1. Çimento harçlarına uygulanan “yayılma tablası” deneyi

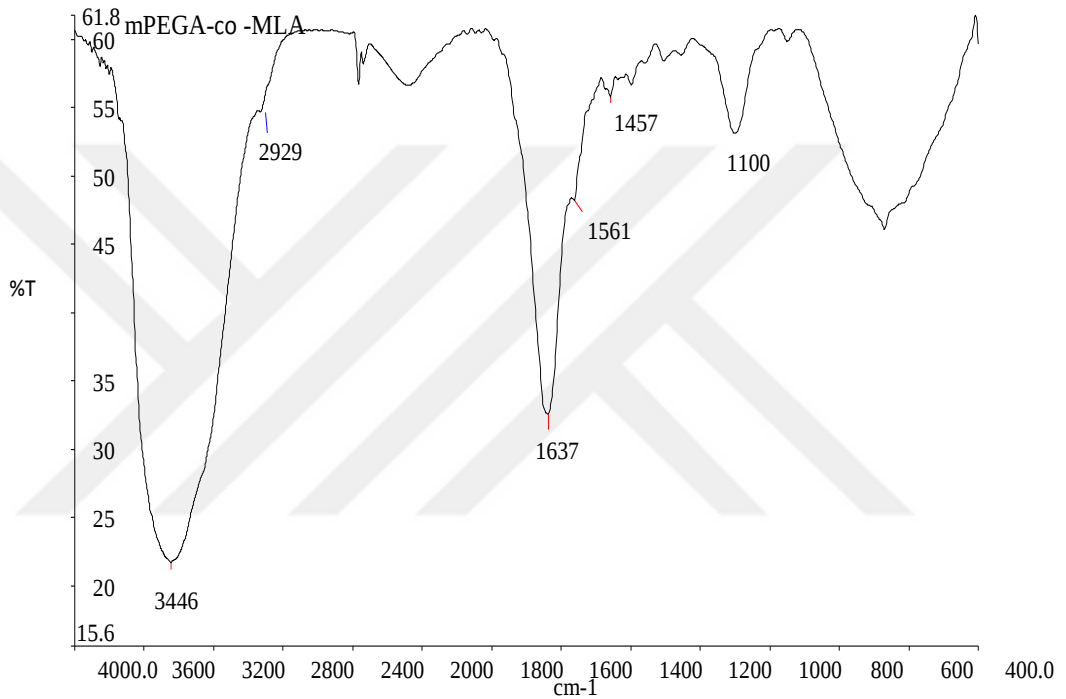
Çimento harcının işlenebilirliği, TS EN 1015-3 Kagit harcı- Deney metotları "Taze Harç Kıvamının Tayini- (yayılma tablası ile)" standardına uygun olarak belirlenir. Öncelikle, çimento harcı TS EN 196-1 (Çimento deney metotları) standardına göre 450 ± 2 g çimento, 1350 ± 5 g kum ve 225 ± 1 g su kullanılarak hazırlanır. Su ve çimento birbiriyle temas eder etmez karıştırıcı düşük hızla (TS EN 196-1-Çiz.2) çalıştırılmaya başlanırken, aynı anda karıştırma kademelerinin süresi de başlatılır. 30 saniyelik karıştırmanın ardından, kumun tamamı, kesintisiz şekilde 30 saniye içinde kaba ilave edilir. Karıştırıcı yüksek hızla (TS EN 196-1-Çiz.2) getirilir ve karıştırmaya bu hızda 30 saniye daha devam edilir. Karıştırıcı durdurulur ve 90 saniye beklenir. Bu sürenin ilk 30 saniyelik kısmında, kabın çeperlerine ve tabanına yapışan harç lastik veya plastik bir sıyrıcı ile sıyrılıp kabın ortasında toplanır. Karıştırmaya 60 saniye daha yüksek hızda devam edilir ve çimento harcı hazırlanır. Çimento harcı deney konisine (TS EN 1015-3) yerleştirilir, koni içerisindeki harca deney tokmağıyla 10 kısa vuruş yapılır. Koni düşey doğrultuda yukarı çekilerek, yayılma tablasındaki kol yardımıyla harca saniyede 1 defa olmak üzere toplamda 15 düşüş yaptırılır. Çimento harcının yayılma değeri, tabla üzerinde dairesel yayılan harcın birbiriyle 90^0 açı yapacak şekilde 2 kez ölçümü sonucunda ortalaması alınarak hesaplanır.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. mPEGA-co-MLA Yapısındaki Süperakışkanlaştırıcılar

5.1.1. mPEGA-co-MLA Kopolimerlerinin Karakterizasyonu

Sentezlenen mPEGA-co-MLA kopolimerlerinin yapısal karakterizasyonu FTIR spektroskopisiyle belirlenmiştir.



Şekil 5.1. mPEGA-co-MLA'e ait FTIR spektrumu

Makromonomer mPEGA'ya ait FTIR spektrumunda, 2871 cm^{-1} de (alkan C-H gerilme), 1457 cm^{-1} 'de (alkan C-H eğilme), 951 cm^{-1} ve 853 cm^{-1} 'de (alken C-H eğilme, çift bant), ve 1723 cm^{-1} 'de (ester C=O gerilme), 1296 cm^{-1} ve 1196 cm^{-1} 'de (ester C-O gerilme, çift bant), 1636 cm^{-1} 'de (C=C gerilme) ve 1109 cm^{-1} 'de (C-O gerilme) elde edilen pikler tipik adsorbsiyon bantlarını göstermektedir. FTIR spektrumunda gözlenen bu bantlar mPEGA'nın karakteristik yapısı ile uyumludur (Erzengin vd., 2016). Şekil 5.1. incelendiğinde mPEGA-co-MLA kopolimerlerine ait FTIR spektrumunda, O-H ve C-H gerilme bantlarına ait pikler sırasıyla 3446 cm^{-1} ve 2929 cm^{-1} 'de yer almaktadır.

Yine aynı spektrumda 1637 cm^{-1} 'de görülen pik, kopolimerdeki tekrar eden MLA birimleri ile makromonomer mPEGA'nın yapılarındaki $\text{C}=\text{O}$ 'e aittir. Ayrıca, 1457 cm^{-1} 'de C-H eğilme bandına ait ve 1100 cm^{-1} 'de ise mPEGA yapısındaki eter (C-O-C) grubuna ait karakteristik pikler gözlenmektedir.

Kopolimerlerin molekül ağırlıkları ve heterojenlik indeksleri (PDI), Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) analizleri ile belirlenmiştir. Polimerlerin heterojenlik indeksleri aşağıdaki bağıntıyla hesaplanır;

$$\text{PDI} = M_w / M_n \quad (4.2)$$

Burada M_w polimerin kütlece ortalama molekül ağırlığını ve M_n ise, polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığını temsil etmektedir. Çizelge 5.1'de mPEGA-co-MLA kopolimerlerinin molekül ağırlıkları ve heterojenlik indeksleri verilmektedir.

Çizelge 5.1. Sentezlenen mPEGA-co-MLA kopolimerlerinin ortalama molekül ağırlıkları ve heterojenlik indeksi değerleri

Süperakışkanlaştırıcı	M_w [Da]	M_n [Da]	PDI
SA1-1	59,728	26,917	2.21
SA1-5	35,549	27,216	1.30
SA1-10	27,057	25,483	1.06
SA1-15	26,623	25,188	1.05
SA1-20	25,231	24,163	1.04

Bu çizelgeye göre, süperakışkanlaştırıcıların sayıca ortalama molekül ağırlıklarının 24,163-27,216 Da ve kütlece ortalama molekül ağırlıklarının 25,231-59,728 Da aralığında olduğu görülmektedir. Süperakışkanlaştırıcı sentezinde yan zincirin (mPEGA) uzunluğu sabit tutularak, yan zincir yoğunlukları değiştirilmiştir. Burada SA1-1 en yoğun yan zincir taşıyan kopolimeri, SA1-20 ise en düşük yan zincir yoğunluğuna sahip mPEGA-co-MLA kopolimerini temsil etmektedir. GPC sonuçlarında, SA yapısında yan zincir yoğunluğu arttıkça ortalama molekül ağırlıklarının da arttığı görülmektedir. Bu durum, kütlece ortalama molekül ağırlığı- M_w ve sayıca ortalama molekül ağırlığı- M_n birlikte incelendiğinde açıkça değerlendirilebilmektedir.

Çizelge 5.1’den de görüleceği üzere, kopolimer yan zincir yoğunluğunun değişmesiyle süperakışkanlaştırıcıların heterojenlik indeksleri de değişmektedir. Yan zincir yoğunluğunun artışı ile kopolimere ait polimer molekül ağırlığı dağılımı daha geniş bir aralıkta gözlemlenmekte yani PDI artmaktadır. Sonuç olarak, mPEGA-co-MLA kopolimerlerinde yan zincir yoğunluğundaki azalmanın polimerizasyon reaksiyonunu daha kontrol edilebilir bir duruma dönüştürdüğü ve molekül ağırlığı dağılımının daha dar bir aralıkta gerçekleştiği ifade edilebilir.

5.1.2. mPEGA-co-MLA İçeren Çimento Hamurlarının Reolojik Davranışının Belirlenmesi

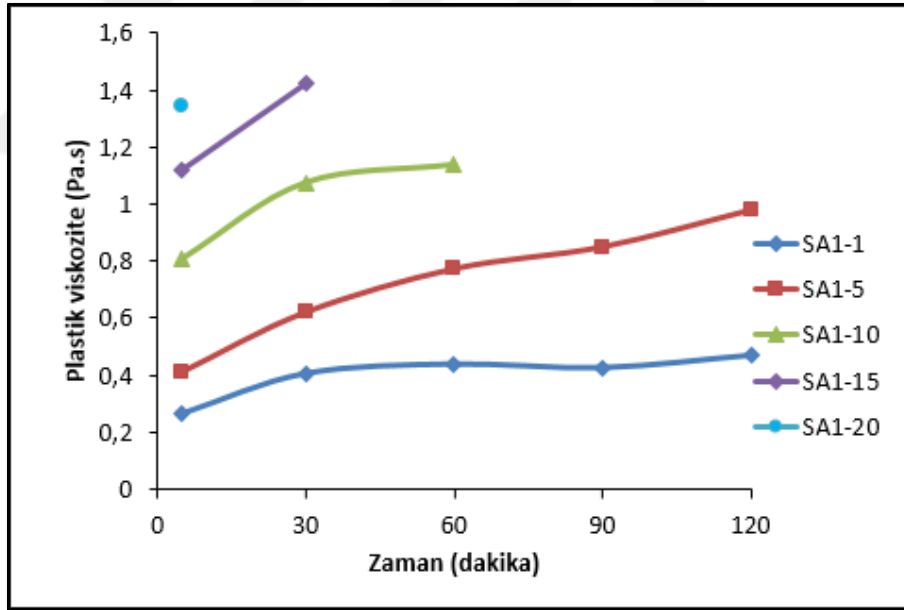
5.1.2.1. Bingham Modeli

Çimento ve süperakışkanlaştırıcı arasındaki etkileşimler, yakın zamanda literatürde tartışılan diğer özellikler gibi, çimento esaslı sistemlerin reolojik özelliklerini de kontrol eden mekanizmalardır. Süperakışkanlaştırılmış çimento hamurlarının reolojik özellikleri, işlenebilirlik veya yayılma deney sonuçları ile yakından ilişkilidir. Bingham modelinde, sistemin akışkanlık davranışı sırasıyla plastik viskozite- μ_p (Pa.s) ve eşik kayma gerilimi - τ_0 (Pa) olmak üzere iki parametre ile tanımlanmaktadır.

Aşağıda yer alan Şekil 5.2. ve 5.3’de sırasıyla plastik viskozite-zaman ve eşik kayma gerilimi-zaman grafikleri görülmektedir; burada çimento hamurlarını akışkanlaştırmak için kullanılan mPEGA-co-MLA dozu çimento kütlesine göre %0.3 ve su-çimento oranı 0.35’tir. Çimento yüzeyine süperakışkanlaştırıcının adsorplanmasından sonra, kopolimer moleküllerinin çimento hamurlarını dağıtması ile reolojik davranış değişmektedir. Winnefeld vd., (2007) SA kimyasal bileşiminin ve moleküler yapısının, çimento içeren malzemenin reolojik özelliklerini (örneğin, eşik kayma gerilimi, viskozite, işlenebilirlik) etkilediğini aktarmışlardır. Şekil 5.2’de zamana bağlı plastik viskozite değişimleri görülmektedir. Burada, plastik viskoziteyi en fazla düşüren SA’nın en yoğun yan zincirlere sahip olan SA1-1 olduğu görülmektedir. Kopolimer yapısındaki yan zincir yoğunluğunun azalması ile plastik viskozitelerde zamana bağlı artışlar gözlenmiştir. En düşük yan zincir yoğunluğuna sahip SA1-20 ile hazırlanan hamurda, ölçümlerin gerçekleştirildiği 0.35 s/ç oranı ve

%0.3 SA dozunda yeterli akışkanlığın sağlamaması üzerine başlangıç ölçümü (5.dakika) dışında veri alınamamıştır.

Dolayısıyla, yan zincir yoğunluğunun sistemi etkin olarak akışkanlaştırmada önemli bir parametre olduğu belirlenmiştir. Burada değerlendirilmesi gereken bir diğer kriter de, çimento esaslı sistemin plastik viskozitesinin zamana bağlı olarak ne kadar korunduğudur. Şekil 5.2’den, çimento hamurunun plastik viskozitesi üzerinde zamana bağlı en olumlu etkiyi de, viskoziteyi etkin olarak azaltan yoğun yan zincirli kopolimerin gösterdiği belirlenmiştir. Renkas (2015) çalışmasında, plastik viskozite analizinde, süperakışkanlaştırıcının hidrofilik katsayısı ne kadar yüksek olursa verimliliğinin o kadar iyi olacağını ifade etmiştir. Süperakışkanlaştırıcıların hidrofilikliği, yapılarında bulunan karboksil asitler ve anhidritlerin hidrolizini takiben oluşan karboksil grupları ($-\text{COO}^-$) ile artmaktadır, dolayısıyla elde edilen sonuçlar literatürü doğrulamaktadır.

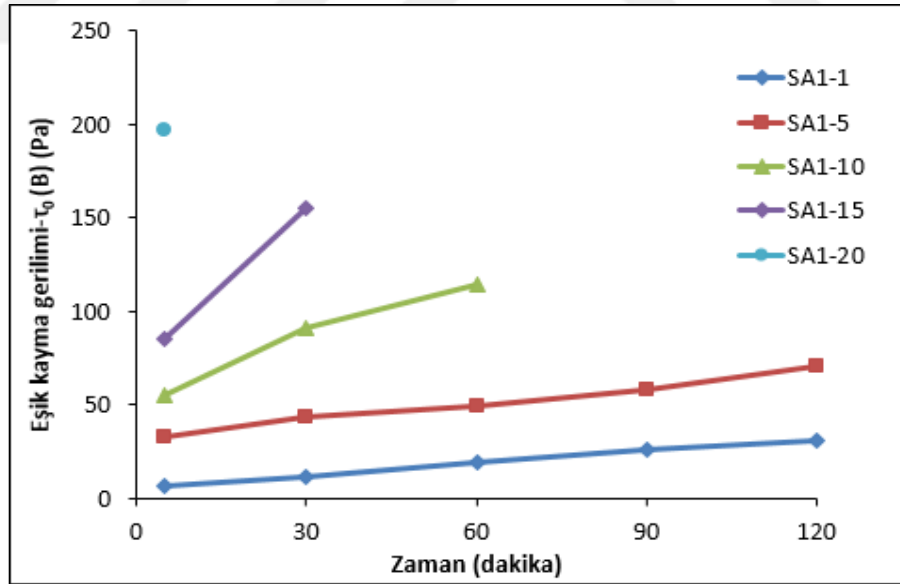


Şekil 5.2. mPEGA-co-MLA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı plastik viskozite değişimleri

Şekil 5.3’te, mPEGA-co-MLA ile akışkanlaştırılan çimento hamurlarının eşik kayma gerilimi-zaman ilişkisi sunulmaktadır. Plastik viskozite bulgularıyla benzer şekilde, yoğun yan zincire sahip kopolimerin kayma eşiğini azaltmada da etkin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yan zincir yoğunlukları fazla olan kopolimerler, zamana bağlı

olarak kayma eşiğini de en iyi koruyan SA'lardır. Liu vd. (2015) çalışmalarında, polikarboksilatların yan zincir yoğunlukları ve uzunluklarının zeta potansiyelini ve sistemin reolojik özelliklerini etkilediğini ifade etmiştir.

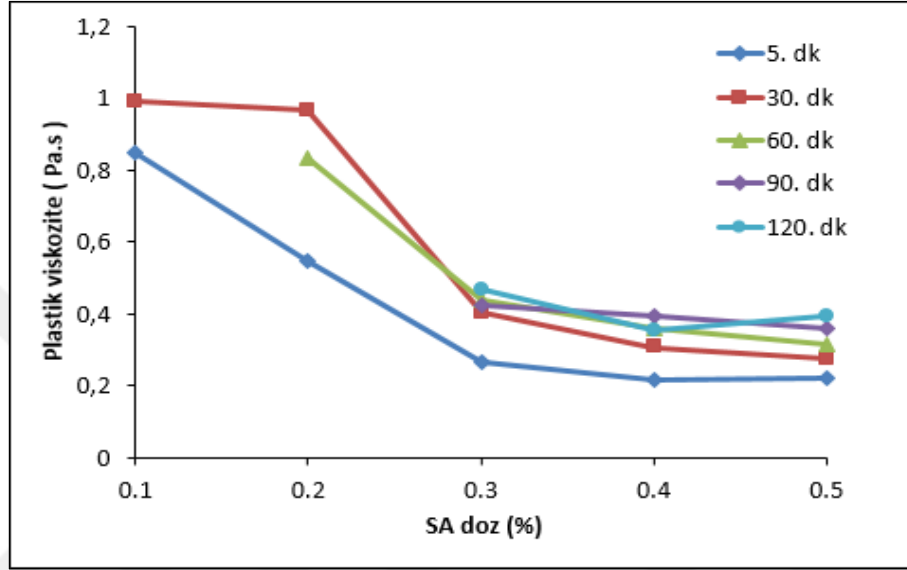
Daha kısa yan zincire ve daha düşük yan zincir yoğunluğuna sahip olan polikarboksilatların daha yüksek anyonik yük yoğunluğu sergilediği, dolayısıyla daha yüksek zeta potansiyeline neden olduğu belirtilmiştir. Yan zincir yoğunluğunun zeta potansiyeline etkisi, yan zincir uzunluğunun etkisinden daha belirgindir. Bu nedenle, çimento esaslı sistemlerin reolojik davranışını etkilemektedir. Çalışmamızda, SA1-20 en düşük yan zincir yoğunluğuna dolayısıyla yüksek anyonik yük yoğunluğuna sahip kopolimerdir. Bu kopolimerin etki mekanizması, yan zincir kaynaklı sterik etkiden çok elektrostatik itme ağırlıklıdır. Ancak, elektrostatik itme kuvvetlerinden kaynaklanan akışkanlaştırma özelliğinin Şekil 5.3'ten de görüleceği üzere, SA1-20 açısından yeterli olmadığı belirlenmiştir. Yüksek sterik engelleme kuvvetlerine sahip, yoğun yan zincirli 1.grup polikarboksilatların (SA1-1 ve SA1-5) ise akışkanlığı ve akışkanlık korumayı daha iyi sağlayarak etkin performans gösterdiği ifade edilebilir.



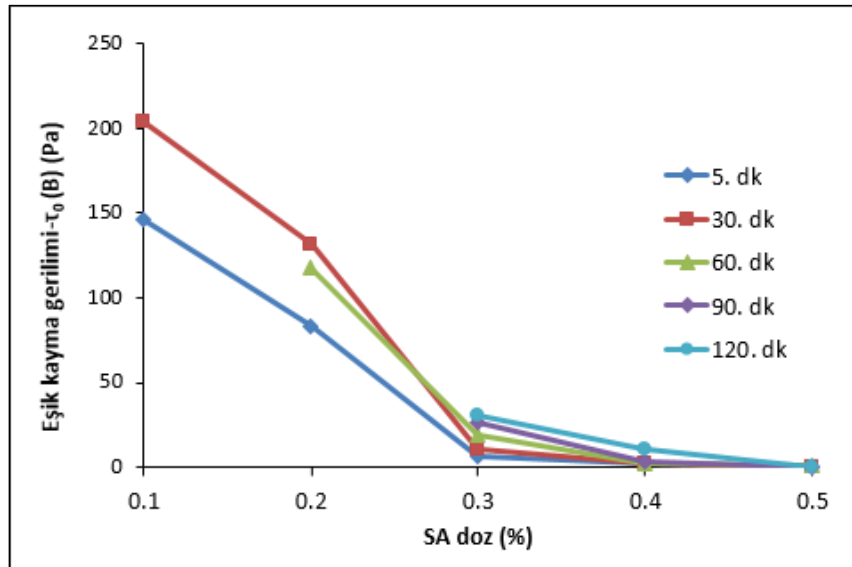
Şekil 5.3. mPEGA-co-MLA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı eşik kayma gerilimi değişimleri

5.1.2.1.1. mPEGA-co-MLA İçeren Çimento Hamurlarında (Bingham Modeli) SA Dozu Etkilerinin İncelenmesi

Bingham yaklaşımı ile değerlendirme kapsamında, son olarak mPEGA-co-MLA kullanım dozunun çimento esaslı sistemlere ($s/\phi=0.35$) etkileri araştırılmıştır. Şekil 5.4 ve Şekil 5.5’de sırasıyla plastik viskozite ve eşik kayma geriliminin SA dozuna bağlı değişimleri görülmektedir.



Şekil 5.4. Farklı SA1-1 dozlarının çimento hamurlarının plastik viskozitelerine etkisi

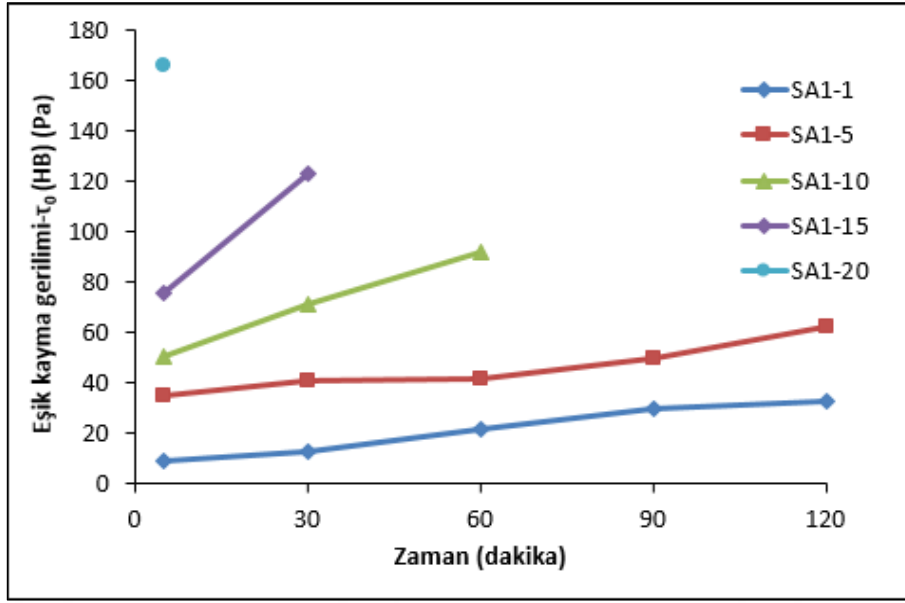


Şekil 5.5. Farklı SA1-1 dozlarının çimento hamurlarının eşik kayma gerilimlerine etkisi

Burada tercih edilen kopolimer, çimento hamurlarında en iyi performansı gösteren en yüksek yan zincir yoğunluğuna sahip mPEGA-co-MLA yani SA1-1'dir. Şekil 5.4 ve Şekil 5.5 birlikte incelendiğinde, düşük SA1-1 dozlarında (%0.1 ve %0.2) yüksek plastik viskozite ve kayma eşiği değerleri elde edilmiştir, ayrıca sistemin katılaşmasından dolayı 2 saat boyunca veriler alınamamıştır. %0.3 ve üzerindeki SA1-1 dozlarında, çimento hamurlarının yüksek akışkanlık kabiliyetinden dolayı zamana bağlı veriler alınmış ve bu dozdan sonra sistemin reolojik parametrelerinde keskin değişimler gözlenmemiştir. Dolayısıyla, hem zamana bağlı çimento hamurlarının akışkanlık performansının yeterli olması hem de ekonomik katkı dozunun tercih edilmesi gerekliliği bakımından, optimum SA dozu %0.3 (çimento kütlesine göre katı polimer) olarak belirlenmiştir.

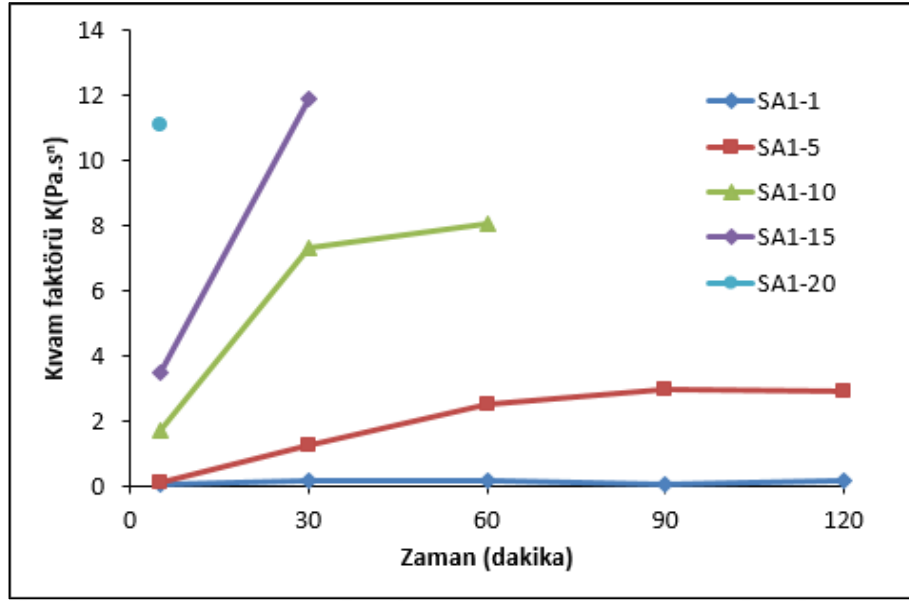
5.1.2.2. Herschel-Bulkley Modeli

Çimento hamurlarının reolojik davranışlarının modellenmesinde kullanılan bir diğer model de “Herschel-Bulkley” modelidir. Gerçekleştirdiğimiz reoloji deneyleri sonucunda hem Bingham hem de Herschel-Bulkley modelinin %99'un üzerinde (Örneğin SA1-1 katkı çimento hamurunun 5. ve 120.dakikalar arasındaki R^2 değerlerinin sırasıyla 0.99902 0.99917, 0.99897, 0.99871, 0.99885 yani $R^2=0.99$ üzerinde) doğrulukla çimento hamuru sistemlerinde uygulanabileceği görülmüştür. Bilindiği gibi, eşik kayma gerilimi- τ_0 (Pa), kıvam faktörü-K (Pa.sn) ve akış indeksi-n Herschel-Bulkley modelini temsil eden reolojik parametrelerdir. Ayrıca, başlangıç kayma hızından farklı herhangi bir kayma hızında akışkanın efektif viskozitesi (Pa) de belirlenebilmektedir. Aşağıda Şekil 5.6, Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'de çimento hamurlarının sırasıyla eşik kayma gerilimi-zaman, kıvam faktörü-zaman ve akış indeksi-zaman ilişkileri yer almaktadır.



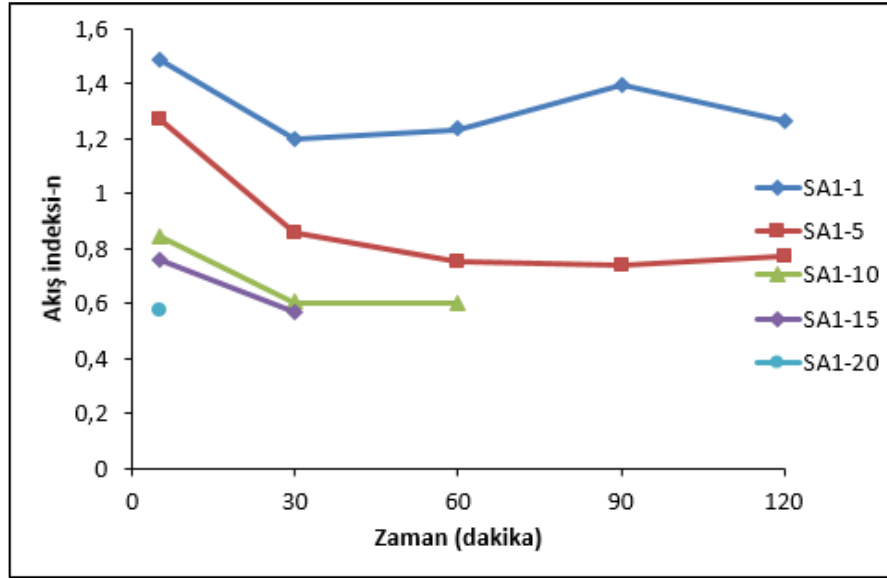
Şekil 5.6. mPEGA-co-MLA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı eşik kayma gerilimi değişimleri (HB modeli)

Şekil 5.6 incelendiğinde, yoğun yan zincirlere sahip SA'ların çimento hamurlarının eşik kayma gerilimini en yüksek oranda düşürdüğü görülmektedir. Söz konusu SA'lar, sahip oldukları yüksek sterik etki kuvvetleriyle çimento taneciklerini etkin bir şekilde dağıtmakta ve bu kararlılığını zamana bağlı olarak yüksek oranda sürdürmektedir. Şekil 5.7 ve Şekil 5.6 birlikte değerlendirildiğinde elde edilen bulguların birbiri ile örtüştüğü görülmektedir, burada SA1-1'in kıvam faktörünü de önemli oranda azaltan etkileri belirlenmiştir. SA yapısındaki yan zincir yoğunluğundaki azalmanın çimento hamurlarının kayma eşiği ve kıvam faktörü üzerindeki olumsuz etkileri, bu kopolimerin düşük sterik etki kabiliyetine ve baskın elektrostatik kuvvetleri ile sistemi yeterince akışkanlaştıramamasına dayandırılabilir.



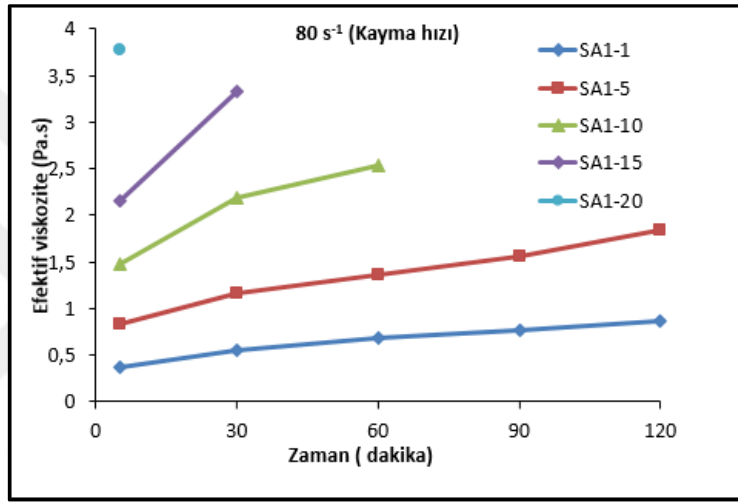
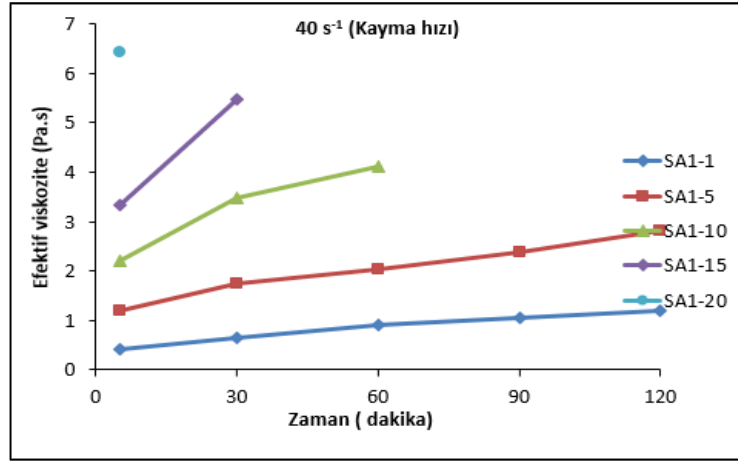
Şekil 5.7. mPEGA-co-MLA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı kıvam faktörü değişimleri (HB modeli)

Şekil 5.8’de, mPEGA-co-MLA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı akış indeksi değişimleri yer almaktadır. Birçok araştırmacı polikarboksilat bazlı SA’ların çimento esaslı sistemlerde kayma kalınlaşması davranışını geliştirebileceğini ifade etmişlerdir (D.Feys vd.2008, D.Feys vd.2009, M.-H.Zhang vd.2010, M.Cyr vd.2000, A.Yahia vd.2011). Bu duruma temelde, diğer SA’ların kullanımında çalışılmayan düşük su/çimento oranlarında polikarboksilatlarla çalışmanın mümkün olması ve polikarboksilat-çimento etkileşimi yol açmaktadır. Şekil 5.8’de özellikle yüksek yan zincir yoğunluğuna sahip kopolimerin (SA1-1) çimento hamuruna kayma kalınlaşması davranışı sağladığı belirlenmiştir. SA’ların yan zincir yoğunluklarının azalması ile (SA1-10, SA1-15 ve SA1-20) hamurların reolojik davranışı kayma incelmesi ($n<1$) yaklaşımına uygun olmaktadır. Burada önemli olan diğer bir bulgu da, SA1-5 ile hazırlanan hamur başlangıçta kayma kalınlaşması davranışı gösterirken, zamanla yapıda gerçekleşen reaksiyonlara bağlı olarak oluşan hidratasyon ürünleriyle reolojinin önce Bingham ($n=1$) ve daha sonra kayma incelmesi bölgesine doğru geçiş yapmasıdır. Sonuç olarak, mPEGA-co-MLA yan zincir yoğunluğunun sistemin akış indeksi üzerinde etkili olduğu, yüksek yan zincir yoğunluğunun hamurda kayma kalınlaşması davranışına ve düşük yan zincir yoğunluğunun ise kayma incelmesi davranışına neden olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.8. mPEGA-co-MLA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı akış indeksi değişimleri (HB modeli)

Herschel-Bulkley modelinde, akışkanın efektif viskozitesi başlangıç kayma hızından farklı kayma hızlarında hesaplanabilmektedir. Şekil 5.9'da mPEGA-co-MLA kopolimerleri ile hazırlanan çimento hamurlarının 40 s^{-1} ve 80 s^{-1} kayma hızlarındaki efektif viskozite değerlerinin zamanla değişimleri yer almaktadır. Artan kayma hızıyla hamur viskozitelerinin azaldığı iki grafik karşılaştırıldığında görülmektedir, bu duruma çimento taneciklerinin kayma hızı artışı ile daha fazla birbirinden ayrılması ve tiksotropinin kaybolması neden olmaktadır. Özellikle düşük kayma hızlarında taneciklerin tekrar kümelenmesine neden olan tiksotropik davranış görülebilmektedir. Şekil 5.9'da HB reolojik parametrelerinin bulgularıyla paralel olarak, her iki kayma hızında efektif viskoziteyi en etkin azaltan ve zamana bağlı olarak en iyi muhafaza edenin SA1-1 yani yoğun yan zincirli kopolimer olduğu belirlenmiştir. SA yan zincir yoğunluğunun azalması ile akışkanın efektif viskozitesi artmış ve en düşük yan zincirli kopolimer için 5.dakika verisinden sonra katılaşmaya bağlı olarak HB modeline uyan veri alınamamıştır.

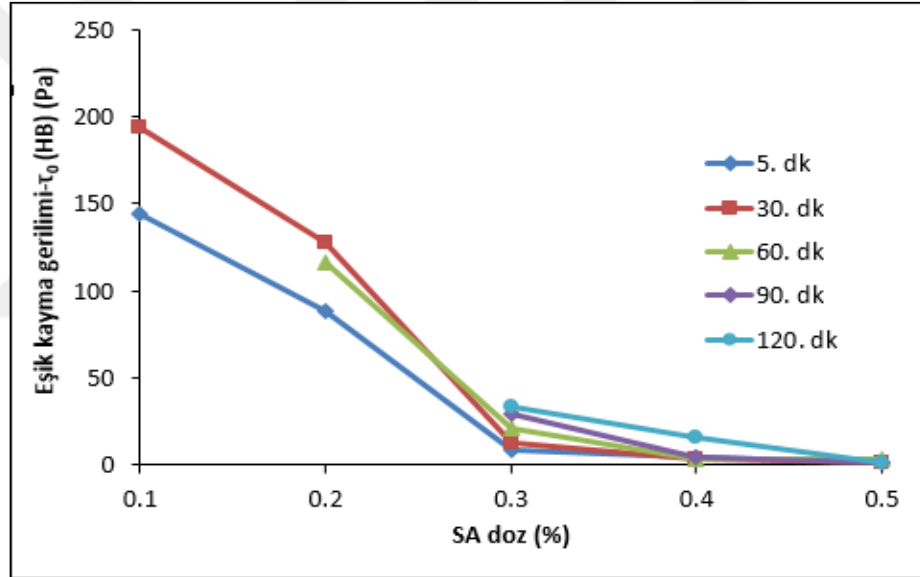


Şekil 5.9. mPEGA-co-MLA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı efektif viskozite değişimleri (HB modeli)

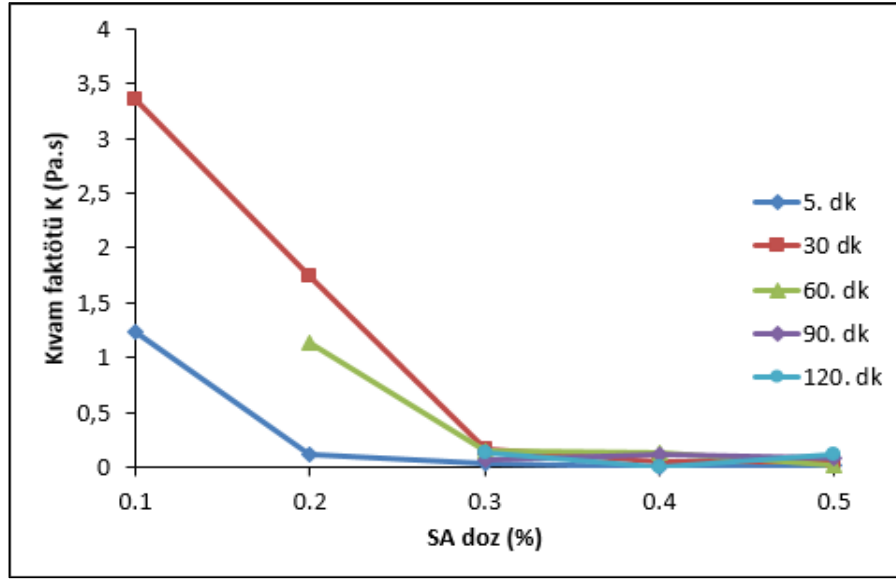
5.1.2.2.1. mPEGA-co-MLA İçeren Çimento Hamurlarında (HB Modeli) SA Dozu Etkilerinin İncelenmesi

Aşağıda yer alan Şekil 5.10, Şekil 5.11 ve Şekil 5.12’de farklı SA1-1 dozunda hazırlanan hamurların ($s/\dot{\gamma}=0.35$) HB reolojik parametrelerine etkisi sunulmaktadır. Sırasıyla %0.1 ve %0.2 SA dozu için yüksek eşik kayma gerilimi ve kıvam faktörü değerleri elde edilmiştir. Ayrıca, söz konusu düşük SA dozlarından %0.1’de sistemin katılaşma davranışından dolayı ilk 30 dakika veri alınabilirken, %0.2’de bu aralık 0-90.dakikaya kadar uzamıştır. Bingham modeli bulgularından da optimum doz olarak belirlenen %0.3 SA dozu ve üzerinde, 120 dakika boyunca etkin bir şekilde akışkanın kıvamının zamanla korunduğu ve kayma eşiğinin kontrol edilebilir olduğu belirlenmiştir.

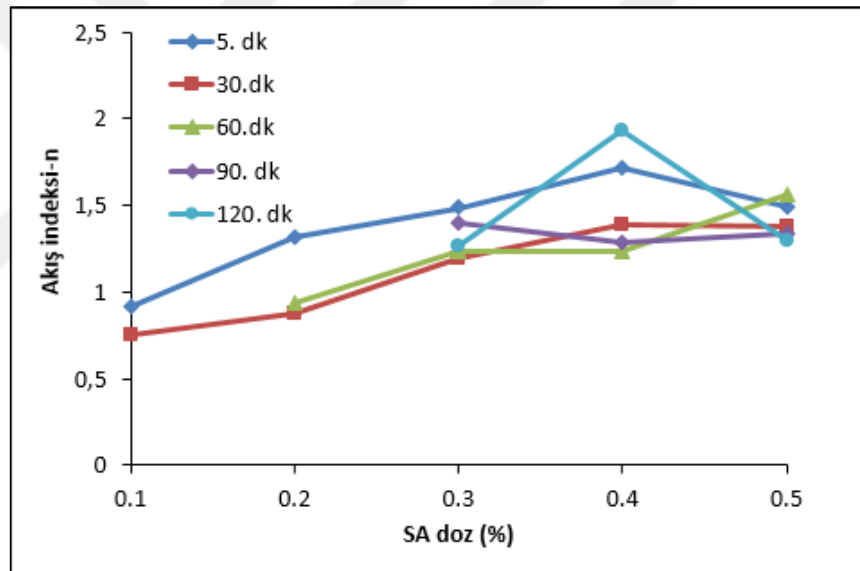
SA dozuna karşı akış indeksi değişimleri incelendiğinde, sabit s/ç oranında (0.35) düşük SA dozlarında kayma incelmeleri davranışı gözlemlenirken, özellikle optimum SA ve üzerinde akışkanın genel reolojik davranışı kayma kalınlaşması ile uyumlu olmaktadır. Feys vd. (2009) çalışmalarında polimerlerle kaplanan çimento taneciklerinin itici kuvvetlerinin yapısının değişeceği ve bunun doğrudan kritik kayma gerilimini etkileyeceği ifade edilmiştir. Burada, Brownian tanecikler tarak tipi polimerlerle kaplanarak yüksek kritik kayma gerilimi sergilemektedir. Şekil 5.10'da, düşük SA dozlarında sistemin iyi akışkanlaştırılamadığı, %0.3 ve üzeri dozlarda SA tarafından çimento taneciklerinin yeterince kaplanarak etkin akışkanlaşmanın sağlanabildiği ve bu dozlarda sistemin davranışının artan kayma hızıyla viskozitenin artması yani kayma kalınlaşması olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.10. Farklı SA1-1 dozlarının çimento hamurlarının eşik kayma gerilimine (HB) etkisi

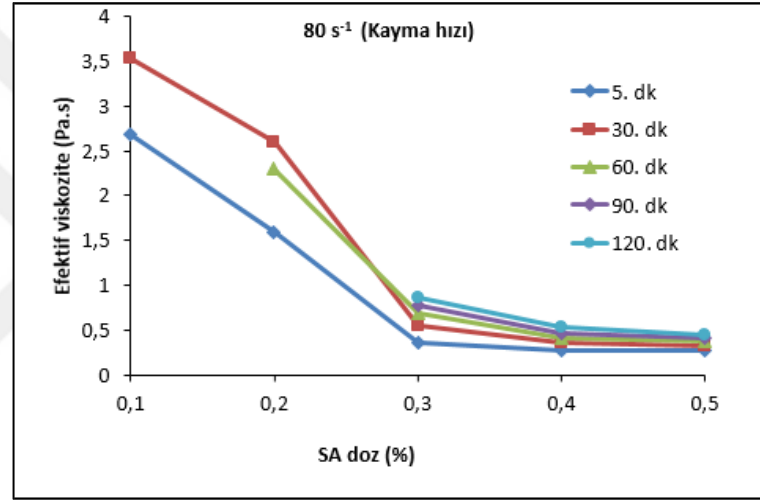
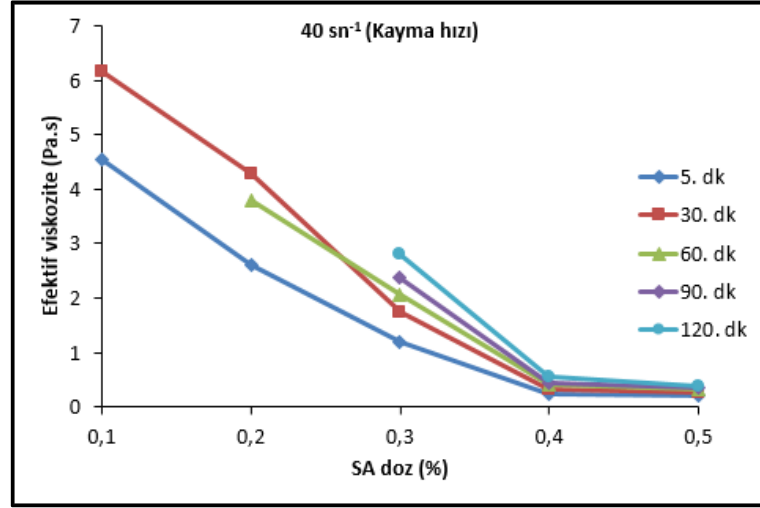


Şekil 5.11. Farklı SA1-1 dozlarının çimento hamurlarının kıvam faktörüne (HB) etkisi



Şekil 5.12. Farklı SA1-1 dozlarının çimento hamurlarının akış indeksine (HB) etkisi

Farklı SA1-1 dozunda hazırlanan hamurların efektif viskoziteye etkisi Şekil 5.13'te verilmektedir. Artan kayma hızında akışkanın efektif viskozitesindeki azalma grafikler karşılaştırıldığında görülmektedir. Ayrıca, optimum doz olarak belirlenen %0.3'ün üzerinde efektif viskozitelerde etkin azalma ve zamana bağlı kararlılığın söz konusu olduğu, %0.3'ün altındaki dozlarda ise bu durumun tam tersi bir oluşumun belirlendiği ifade edilebilir.



Şekil 5.13. Farklı SA1-1 dozlarının çimento hamurlarının efektif viskozitelerine etkisi

5.1.3. mPEGMA-co-MLA Kopolimerlerinin Çimento Yüzeyine Adsorpsiyonu

Sentezlenen mPEGMA-co-MLA kopolimerlerinin ana zincirinde tekrarlanan maleik anhidrit birimleri bulunmaktadır. Dolayısıyla, söz konusu SA karboksil gruplarından ötürü çimento gözenek çözeltisinde anyonik yük taşımaktadır. Polikarboksilat bazlı polimerler yapılarındaki karboksil gruplar sayesinde hem elektrostatik çekim kuvvetine hem de çimento gözenek suyundaki Ca^{2+} iyonlarıyla bileşik (şelat) oluşturma potansiyeline sahiptir. Bu polimerler çimento yüzeyine adsorplandıktan sonra, tarak dişlerine benzeyen yan zincirlerinin sterik etkileri sayesinde çimento taneciklerinin etkin ve homojen dağılmasına neden olurlar. Polikarboksilatların moleküler tasarımının çimento hamurlarının özelliklerine etkileri birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir (Winnefeld vd. 2007; Plank vd. 2008; Yamada vd. 2000).

Süperakışkanlaştırıcıların çimento içerisinde yüksek dağıtma etki gösterebilmesi için çimento yüzeyine adsorplanması gerekmektedir. Sentezlenen SA'lar çimento

hidratasyon ürünü olan etrenjit üzerine adsorplanırlar. Burada önemli olan özellik, kopolimer ana zincirinin yüksek anyonik yüke sahip olmasıyla pozitif yüklü çimento yüzeyine adsorplanmasıdır. Plank ve Hirsch (2007) çalışmalarında, etkin bir SA adsorpsiyonu için yüksek pozitif zeta potansiyeli gerekliliğini ifade etmişlerdir. Zira negatif zeta potansiyeli SA adsorpsiyonunu engelleyen bir faktördür. Bir diğer çalışmada (Yoshioka vd., 2002), yüksek miktarda SA'nın çimentonun C3S ve C2S'e (negatif zeta potansiyeline sahip) kıyasla C3A ve C4AF (pozitif zeta potansiyeline sahip) bileşenleri yüzeyine adsorplandığını belirtmişlerdir. mPEGA-co-MLA ve mPEGMA-co-MAA kopolimerleri, adsorpsiyona meyilli bir ana zincir ile hidrofilik polietilen oksit (PEO) yan zincirleri taşıyan tarak tipine benzeyen bir yapıdadır. Kopolimerin çimento içerisindeki dağıtma özelliği, kopolimerin molekül ağırlığı, yan zincir uzunluğu ve yan zincir yoğunluğunun farklılaştırılmasıyla değiştirilebilir özelliğine sahiptir. Qiu vd. (2011) polimerdeki anyonik gruplardan kaynaklanan elektrostatik itme kuvvetlerinin çimento tanelerini dağıtma etkisi yanında, yan zincirlerden kaynaklanan sterik engel kuvvetlerinin çimento taneciklerini daha baskın bir şekilde birbirinden ayırdığını belirtmişlerdir.

Çalışmamızda çimento yüzeyine SA adsorpsiyonun belirlenmesi amacıyla, çimento miktarına bağlı olarak kütlece %0,2 kopolimer (saf katı kopolimer) kullanılmıştır (Yamada vd., 2000). Ran vd. (2009)'nin aktardığı üzere, tüm polikarboksilat bazlı polimerler için çimento yüzeyine adsorplanma oranı 0-2,0 mg/g aralığında yüksek oranda artış gösterirken, yüksek SA dozlarında (> 2,0 mg/g) adsorplanma miktarı sabit plato bölgesine ulaşmaktadır. Burada polikarboksilat miktarı, çimento yüzeyine tek tabakalı olarak adsorplanma durumunda hesaplanmıştır. Bir diğer çalışmada (Ye vd., 2006) çimento gözenek suyundaki serbest SA moleküllerinin adsorpsiyon süresi ile ilişkisi aktarılmıştır. Adsorpsiyonun başladığı ilk dakikalardan itibaren ilk on dakikalık periyotta yüksek oranda SA adsorpsiyonunun gerçekleştiği, çimento gözenek suyundaki SA moleküllerinin sabit bir değere ulaşmasıyla belirlenmiştir.

Çizelge 5.2. mPEGA-co-MLA kopolimerlerinin adsorpsiyon miktarı ve yüzdeleri

SA	Adsorpsiyon miktarı (mg SA/g çimento)	Adsorpsiyon yüzdesi (%)
SA1-1	1.346	67.3
SA1-5	0.998	49.9
SA1-10	0.878	43.9
SA1-15	0.538	26.9
SA1-20	0.76	38.0

Çizelge 5.2’de sentezlenen her bir SA’nın adsorpsiyon yüzdesi ve çimento yüzeyine adsorplanma miktarı yer almaktadır. Burada, kopolimer yapısında yan zincir yoğunluğunun artışı ile çimento yüzeyine adsorpsiyon miktarında doğru bir oran yani artış belirlenmiştir. Literatürde, kısa yan zincire ve düşük yan zincir yoğunluğuna sahip olan polikarboksilatların yüksek anyonik yük yoğunluğu sergilediği ifade edilmiştir (Liu vd.2015). Dolayısıyla, aynı molekül uzunluğundaki polimerler arasında yan zincir yoğunluğu fazla olanın sahip olacağı düşük anyonik yük yoğunluğu sebebi ile çimento yüzeyine daha düşük oranda adsorplanması beklenmektedir. Oysa, Çizelge 5.2’den bu durumun tam tersi yönünde sonuçlar elde edilmektedir. Bu durumda araştırılması gereken bir diğer faktör, söz konusu SA’ların molekül ağırlıklarıdır.

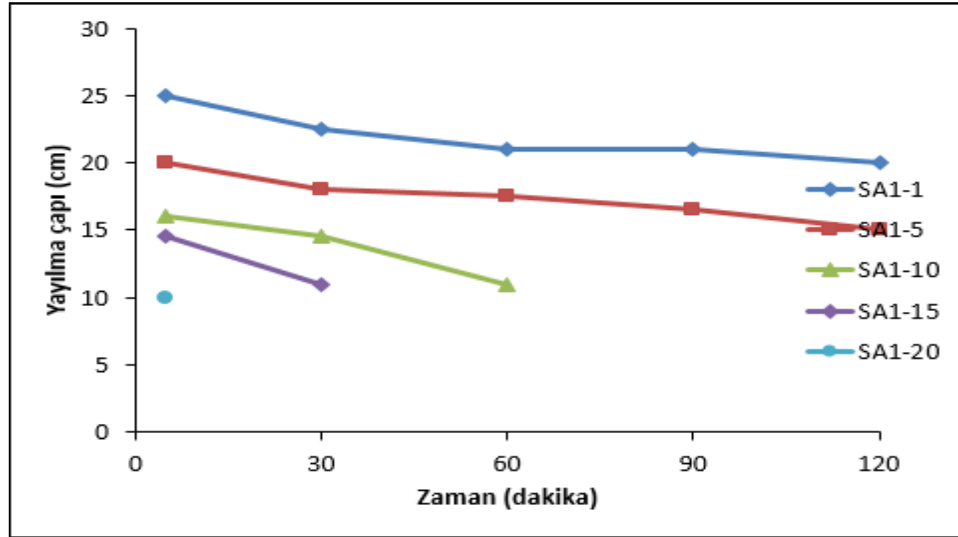
Çizelge 5.1’de, artan SA yan zincir yoğunluklarına bağlı olarak polimer molekül ağırlıklarının arttığı görülmektedir. Sentezlenen SA’ların polimerleşme dereceleri ($DP=M_n/M_{birim}$) incelendiğinde, $DP(SA1-1) > DP(SA1-5) > DP(SA1-10) > DP(SA1-15) > DP(SA1-20)$ yani $46.6 > 28.1 > 17.5 > 12.9 > 9.9$ olmaktadır. Yamada vd. (2000) çalışmalarında, polikarboksialt bazlı SA’ların artan polimerleşme derecesi ile adsorpsiyon oranlarının arttığını belirtmişlerdir. Dolayısıyla, yoğun yan zincirlere sahip SA1-1’in muadilleri arasında en yüksek adsorplanan polimer olması literatür ile uyumlu bir sonuçtur.

5.1.4. mPEGA-co-MLA İçeren Çimento Hamur ve Harçlarının Yayılma Bulguları

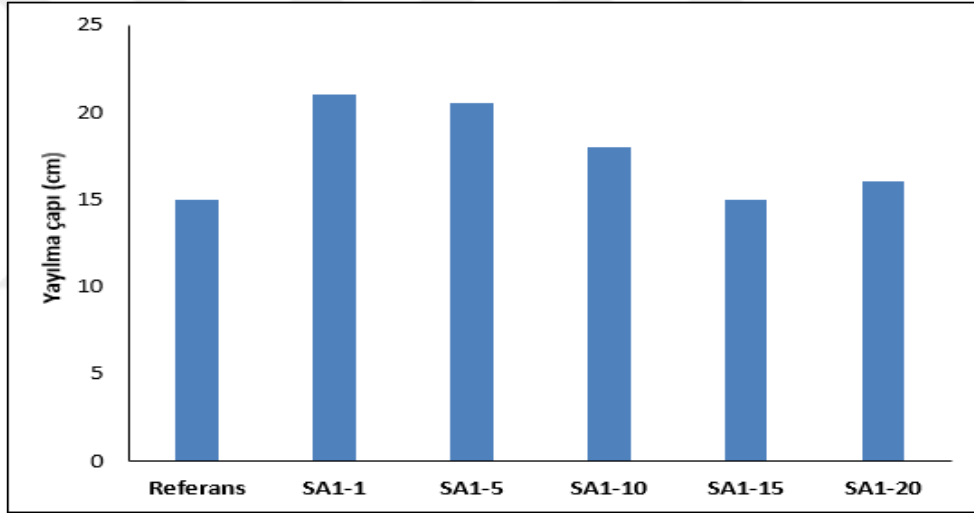
Sentezlenen kopolimerlerin çimento hamur ve harçlarının işlenebilirlik özelliğine etkileri, sırasıyla Kantro mini-çökme deneyi ve TS EN 1015-3 standardına göre ($s/\phi=0.5$; SA dozu=%0.3) incelenmiştir. Burada, çimento hamurları reoloji

ölçümlerinde kullanılan 0.35 s/ç oranı ve %0.3 SA dozu ile çalışılmıştır. Ayrıca, aynı s/ç oranında SA doz çalışması da gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.14’de mPEGA-co-MLA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı işlenebilirlik değişimi, Şekil 5.15’te ise aynı SA’lar ile hazırlanan çimento harçlarının işlenebilirlik sonuçları yer almaktadır. Reoloji sonuçları ile paralel olacak şekilde, yüksek yan zincir yoğunluğuna sahip SA1-1 ve SA1-5’in muadillerine kıyasla çimento hamur ve harçlarında işlenebilirliği en iyi şekilde arttırdığı Şekil 5.14 ve 5.15’ te görülmüştür. Harç deneylerinde, referans (katkısız) harç da hazırlanarak işlenebilirlik performansı karşılaştırmalı olarak araştırılmıştır. Harç bulgularında hamurlardan farklı olarak, diğer SA’ların da işlenebilirlik açısından referansın üzerinde değerler verdiği belirlenmiştir. Ancak burada önemli olan bir diğer konu, çimento esaslı sistemlerde yeterli işlenebilirliğin zamana bağlı olarak (5. 30. 60. 90. ve 120. dakika aralıklarında) devam ettirilebilmesidir. Süperakışkanlaştırıcılardan SA1-1 ve SA1-5’in zamana bağlı işlenebilirliğin korunmasında etkin olduğu ancak, 1/5 üzeri mPEGA/MLA oranlarında düşük sterik kuvvetlere sahip olunması nedeniyle hem işlenebilirliğin istenilen düzeyde gerçekleşmemesi hem de zamanla çabuk katılaşmaya bağlı olarak ölçümlerin alınamaması (Şekil 5.14) söz konusu olmuştur.

Bilindiği gibi çimento esaslı malzemelerin üretiminden, taşınması ve yerleştirilmesine kadar geçen sürede akışkanlığını yüksek oranda koruması beklenmektedir. Yapısal özelliği bakımından beton, hidrasyon reaksiyonlarına bağlı olarak zamanla katılaşma eğilimi olan bir malzemedir. Beton ve çimento esaslı malzeme üretiminde yeterli akışkanlığın sağlanması kadar, bu akışkanlığın en az iki saatlik zaman periyodunda sürdürülmesi de oldukça önem taşımaktadır. Dolayısıyla, 1/5 mPEGA/MLA oranının üzerindeki mPEGA-co-MLA kopolimerlerinin çimento içeren sistemlerde beklenen etkinliği gösteremeyeceği sonucu ortaya çıkmıştır.



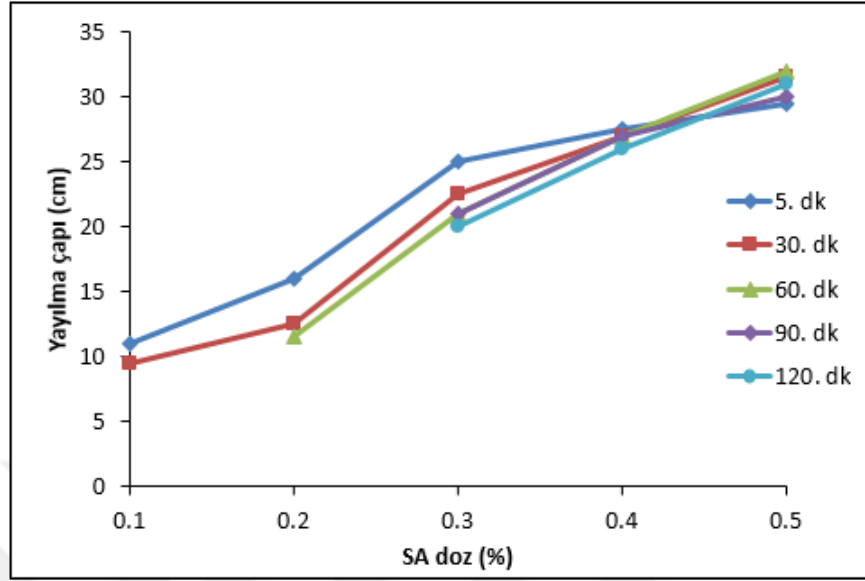
Şekil 5.14. mPEGA-co-MLA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı mini çökme deney sonuçları



Şekil 5.15. mPEGA-co-MLA içeren çimento harçlarının yayılma tablası deney sonuçları

Son olarak, SA dozunun etkisi yayılma sonuçları açısından da irdelenmiştir. Şekil 5.16'da mPEGA-co-MLA ile hazırlanan çimento hamurlarının SA dozu-yayılma çapı ilişkisi görülmektedir. SA dozu olarak %0.1-0.3 aralığında hazırlanan hamurların işlenebilirliğinde keskin artışlar belirlenmiştir ancak %0.3'ün üzerindeki dozlarda bu artışlar devam etmekle beraber şiddetini azaltmaktadır. Zamana bağlı işlenebilirliğin devam ettirilmesinde %0.3 ve üzeri dozlar etkin olmaktadır. Hem maliyet açısından hem de sistemde oluşabilecek ayrışmaların önüne geçilmesi için 0.35 s/ç oranında

%0.3 SA dozu yeterli görülmektedir, ancak daha düşük s/ç oranlarında %0.4 ve üzeri dozların katı-sıvı faz ayrışmasına dikkat edilerek kullanılabileceği düşünülmektedir.



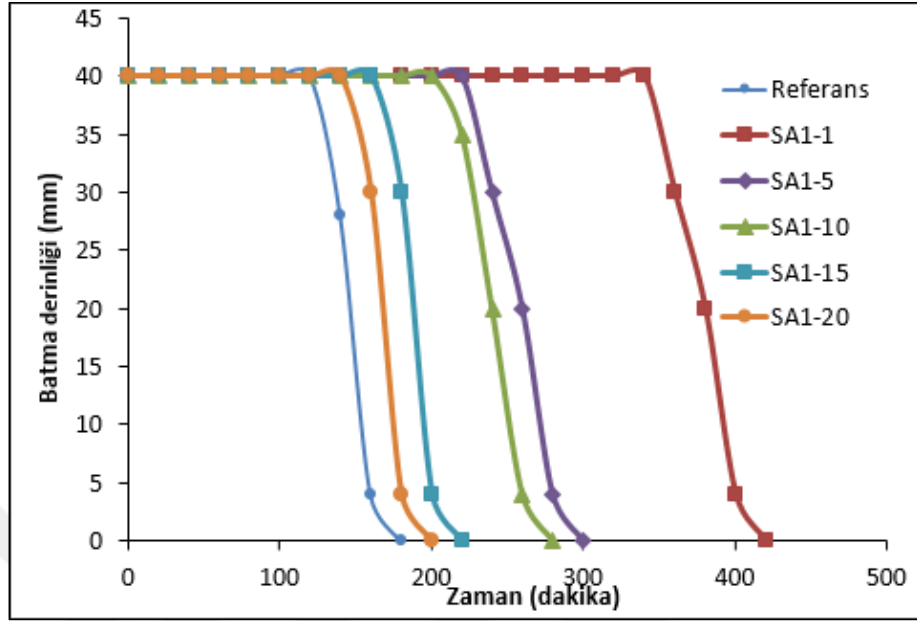
Şekil 5.16. Farklı SA1-1 dozunda hazırlanan çimento hamurlarının işlenebilirliğe etkisi

5.1.5. mPEGA-co-MLA ile Hazırlanan Çimento Hamurlarının Priz Süreleri

Priz sürelerinin belirlenmesi amacıyla, %0.3 SA dozu kullanılarak referans hamur ile eşit kıvamda örnekler hazırlanmıştır. Şekil 5.17 incelendiğinde, referans örnek (katkısız) için priz süresi yaklaşık 180 dakika olarak belirlenmiştir. Burada, referansı takip eden ilk örnek düşük yan zincir yoğunluğuna sahip SA1-20 ile hazırlanan örnek olmaktadır ve priz süresi yaklaşık 200 dakika olarak belirlenmiştir.

Şekil 5.17'den, kopolimer yan zincir yoğunluğunun artışının çimentonun priz süresini artırdığı ve özellikle en yoğun yan zincirlere sahip SA1-1'in priz süresini 400 dakikanın üzerine çıkarabileceği görülmektedir. Sonuç olarak, yoğun yan zincirlere sahip mPEGA-co-MLA kopolimerlerinin çimento esaslı sistemlerin işlenebilirlik ve reolojik özelliklerine zamana bağlı olarak olumlu katkıları olmakla beraber, çimentonun hidrasyonunu geciktirici yani priz süresini uzatıcı etkileri de olabilmektedir. Dolayısıyla hem olumlu özellikleri muhafaza etmek hem de istenmeyen özellikleri sınır koşullara indirgeyebilmek için, etkin olan mPEGA-co-

MLA süperakışkanlaştırıcılarının priz hızlandırıcı katkıları ile birlikte kullanılması önerilebilir.

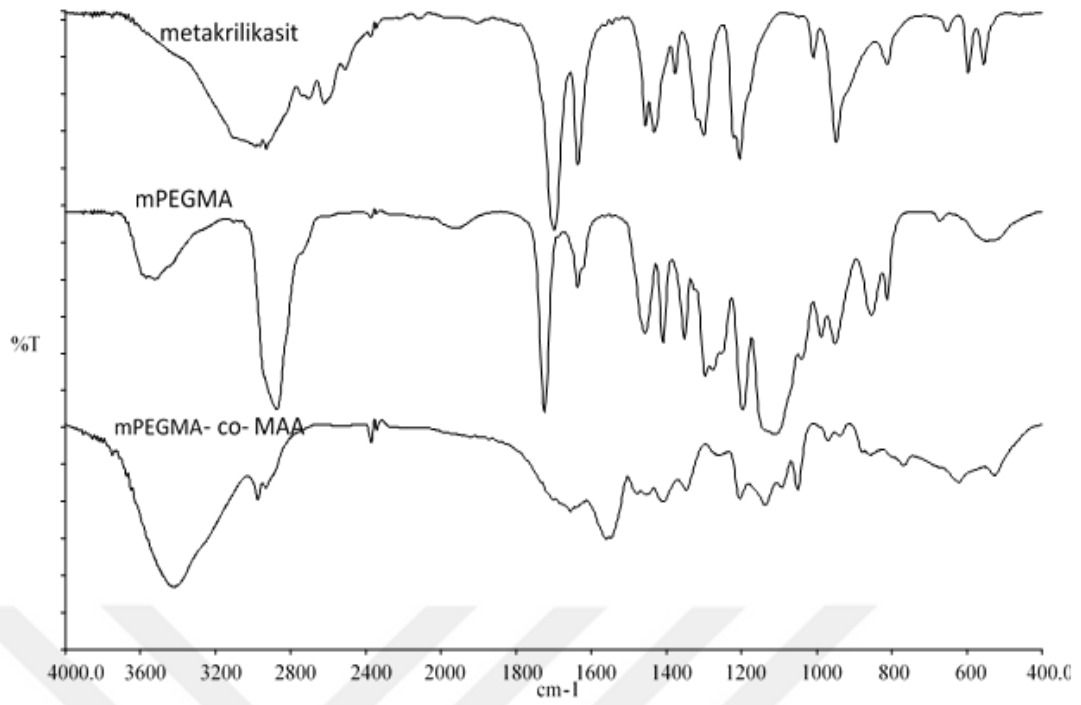


Şekil 5.17. mPEGA-co-MLA içeren çimento hamurlarının priz değerleri

5.2. mPEGMA-co-MAA Yapısındaki Süperakışkanlaştırıcılar

5.2.1. mPEGMA-co-MAA Kopolimerlerinin Karakterizasyonu

Sentezlenen mPEGMA-co-MAA kopolimerinin FTIR spektroskopisiyle gerçekleştirilen analizi sonucunda aşağıda Şekil 5.18'de verilen spektrum elde edilmiştir.



Şekil 5.18. mPEGMA-co-MAA'ye ait FTIR spektrumu

Şekil 5.18'de metakrilik asit, makromonomer (mPEGMA) ve kopolimerin (mPEGMA-co-MAA) kimyasal yapılarını açıklayan spektrumlar yer almaktadır. Burada 3420 cm^{-1} civarında gözlenen geniş ve 2975 cm^{-1} 'deki keskin pikler sırasıyla O-H ve C-H gerilme bantlarının varlığını göstermektedir. 1685 cm^{-1} 'deki pik, mPEGMA makromonomerinin ve metakrilik asitin yapısındaki C=O'ye ait bantların örtüşmesini açıklamaktadır. Ayrıca mPEGMA makromonomerinin karakteristik bandı, C-O-C asimetrik gerilmesi için 1136 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. MAA ve mPEGMA spektrumlarında 810 cm^{-1} ve 950 cm^{-1} civarlarında bulunan alken yapısındaki C-H'ye ait keskin piklerin kopolimerin spektrumunda gözlenmemesi kopolimer yapısının oluştuğunu açıklamaktadır.

Çizelge 5.3. Sentezlenen mPEGMA-co-MAA kopolimerlerinin ortalama molekül ağırlıkları ve heterojenlik indeksi değerleri

Süperakışkanlaştırıcı	M_w [Da]	M_n [Da]	PDI
SA500-1-10	188,390	37,820	5.0
SA500-1-15	114,550	19,312	5.9
SA950-1-10	196,190	52,860	3.7
SA950-1-15	92,120	18,789	4.9
PMAA	23,645	11,379	2.1

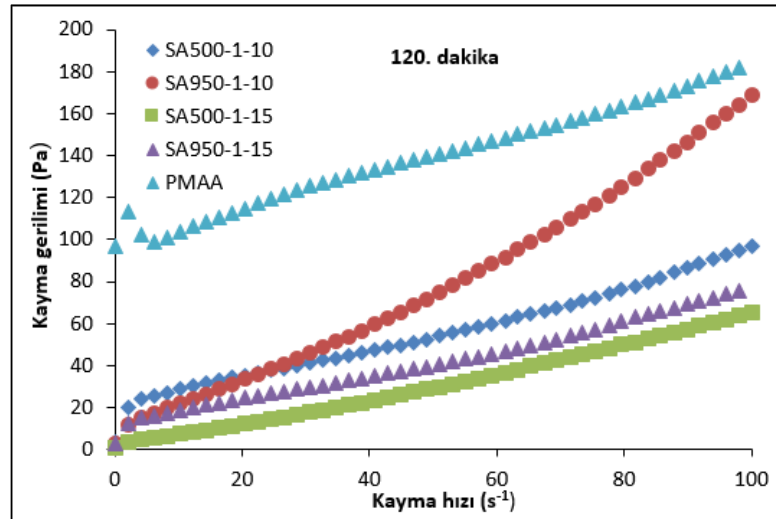
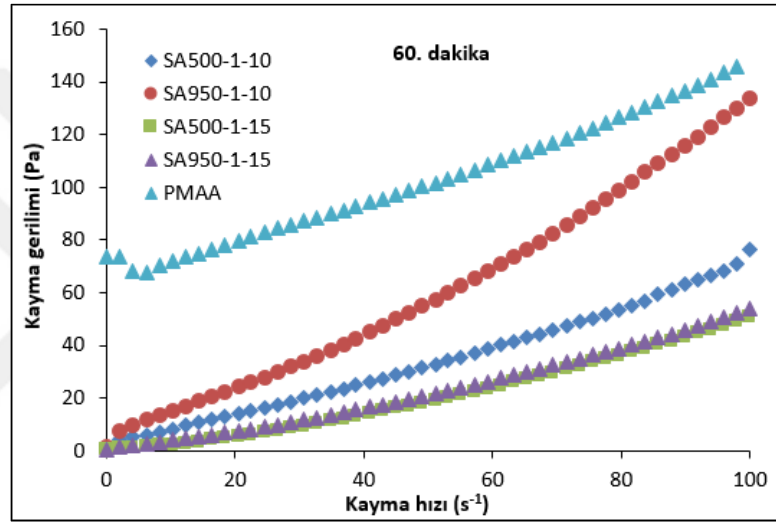
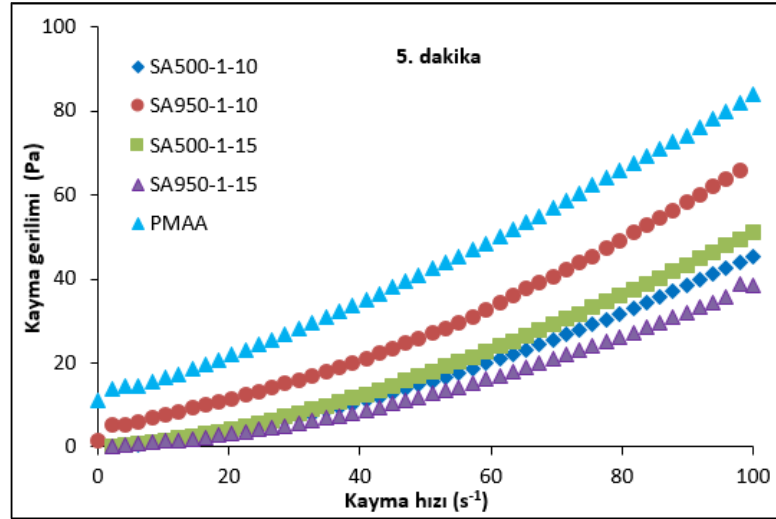
Sentezlenen 4 farklı yapıdaki mPEGMA-co-MAA kopolimerleri ile polimetakrilik asit (PMAA) polimerinin ortalama molekül ağırlıkları ve heterojenlik indeksi (PDI) değerleri Çizelge 5.3'te sunulmaktadır. Bu çizelgeye göre, kopolimer molekül ağırlıklarının SA yan zincir yoğunluğunun artışı ile arttığı görülmektedir. Diğer yandan, kopolimer yan zincir uzunluğundaki artış ile molekül ağırlığının artışı sadece SA500-1-10 ile SA950-1-10 arasında gözlenmektedir. Zira, SA500-1-15'in sayıca ortalama molekül ağırlığı ($M_n=19,312$ Da) ve kütlece ortalama molekül ağırlığı ($M_w=114,550$ Da) yan zincir uzunluğunun artışı ile (SA950-1-15) artış göstermemektedir ($M_n=18,789$ Da; $M_w=92,120$ Da). Heterojenlik indeksi, polimerin molekül ağırlığı dağılımına göre aynılık özelliğini temsil etmektedir. PDI 1'e eşit olduğunda, sadece tek bir molekül uzunluğunun polimer içinde yer aldığı anlaşılmaktadır (Plank vd., 2008). Çalışmamızda, yan zincir (mPEGMA) taşımayan ve tarak tipi olmayan PMAA polimeri de sentezlenmiş ve yan zincirlerin çimento esaslı sistemlerdeki etkilerinin karşılaştırmalı olarak anlaşılabilmesi hedeflenmiştir. Çizelge 5.3'ten PMAA polimerinin molekül ağırlığının yan zincir taşıyan muadillerine göre düşük olduğu anlaşılmaktadır. PMAA ayrıca daha dar bir molekül ağırlığı dağılımına (düşük PDI) sahiptir, bu durum PMAA polimerinin kinetik olarak daha kontrollü bir şekilde sentezlendiğini ifade etmektedir.

5.2.2. mPEGMA-co-MAA İçeren Çimento Hamurlarının Reolojik Davranışının Belirlenmesi

Süperakışkanlaştırıcı katkılı çimento hamurlarının reolojik davranışları doğrusal ve doğrusal olmayan şekilde sınıflandırılarak uygun model seçimi yapılmaktadır. Çalışmamızda PMAA ile birlikte, farklı yan zincir uzunluğuna ve yoğunluğuna sahip mPEGMA-co-MAA yapısındaki SA'lar ile hazırlanan çimento hamurlarının reolojik davranışlarının incelenmesi için öncelikle kayma hızı-kayma gerilimi grafikleri yani "akış eğrileri" oluşturulmuştur. Şekil 5.19'da, PMAA ve diğer SA'lar ile üretilen çimento hamurlarının reolojik davranışları 3 farklı zaman değeri için görülmektedir. Çalışma kapsamında, elde edilen akış eğrileri hem doğrusal (Bingham modeli) hem de doğrusal olmayan (Herschel-Bulkley modeli) uyarınca incelenmiş ve bu sistemlere ait reolojik parametreler belirlenerek, karşılaştırmalar yapılmıştır.

Ayrıca herbir akışkanın performansı akış eğrileri baz alınarak zamana bağlı olarak değerlendirilmiştir. Şekil 5.19’da her SA için zamanla kayma hızına bağlı kayma gerilimlerinin bir miktar artış gösterdiği, ancak PMAA katkılı çimento hamurunda tarak tipi mPEGMA-co-MAA katkılı hamurlara kıyasla en yüksek artışların olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla karşılaştırmalı değerlendirme yapıldığında, tarak tipi kopolimerlerin çimento içerisindeki zamana bağlı akışkanlaştırma performansının üstün olduğu ifade edilebilir.



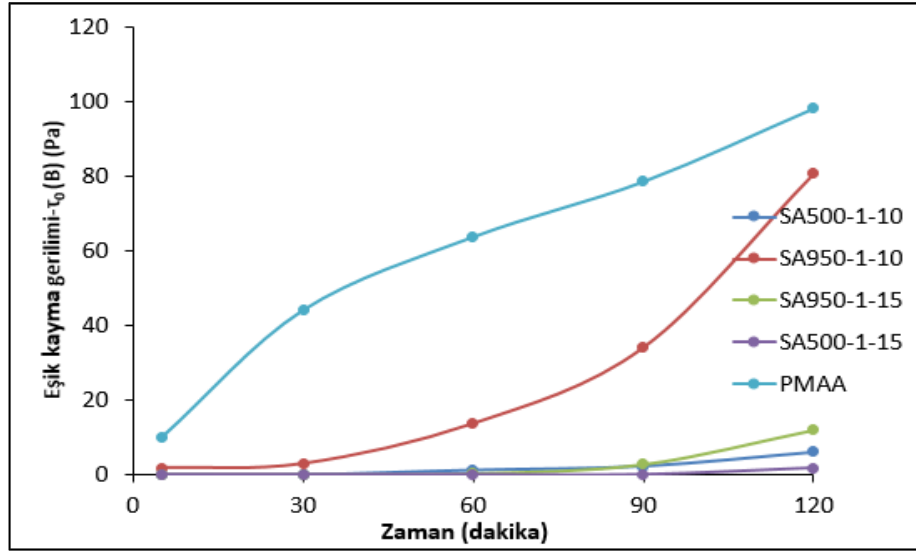


Şekil 5.19. Çimento hamurlarının farklı zamanlardaki akış eğrileri (su/çimento:0.33; SA dozu kütlece %0.3)

5.2.2.1. Bingham Modeli

Bingham modeli, doğrusal bir model yaklaşımı olup reolojik parametreleri eşik kayma gerilimi ve plastik viskozitedir. Şekil 5.20’de çimento hamurlarının zamana bağlı eşik kayma gerilim değişimleri sunulmuştur. Burada, tarak tipi olmayan polikarboksilat yapıdaki PMAA içeren hamurların reolojik davranışlarının analizi sonucu, Bingham modeli yaklaşımına %97’inin üzerinde uyduğu belirlenmiştir. Diğer yandan, tarak tipi polikarboksilatlar olan mPEGMA-co-MAA kopolimerleri ile akışkanlaştırılan sistemlerde, özellikle hidrasyonun başlarında kayma eşiği değerleri yüksek akışkanlaştırma özelliğinden dolayı pozitif değerlerde alınamamıştır. Ancak zamanla sistemin katılaşmasını takiben alınan reolojik verilerin genel olarak %90’ın üzerinde bir doğrulukla modele uygun olduğu belirtilebilir. Şekil 5.20 incelendiğinde, zamana bağlı olarak kayma eşiğini en etkin azaltan SA’ların sırasıyla SA500-1-15, SA500-1-10 ve SA950-1-15 olduğu görülmektedir. Burada SA500-1-15 en kısa ve en az yoğun yan zincirlere sahip kopolimeri temsil etmektedir. Diğer açıdan bakıldığında, muadilleri arasında en yüksek sonucu veren SA950-1-10 kopolimeri en uzun ve en yoğun yan zincirli kopolimerdir ve bu sonuç sistemi akışkanlaştırmada kullanılan polikarboksilatların moleküler yapısının optimize edilmesi gereken bir durum olduğunu karşımıza çıkarmaktadır.

Ayrıca, yapısında yan zincir taşımayan PMAA, ana zincir yapısı olarak sentezlenen kopolimerlere benzemesine rağmen fonksiyonellik bakımından sterik engelleme etkisinden (yan zincirler ile kazandırılan) yoksun bulunduğundan, çimento taneciklerini etkin dağıtamamakta ve zamana bağlı performansı da düşük olmaktadır.

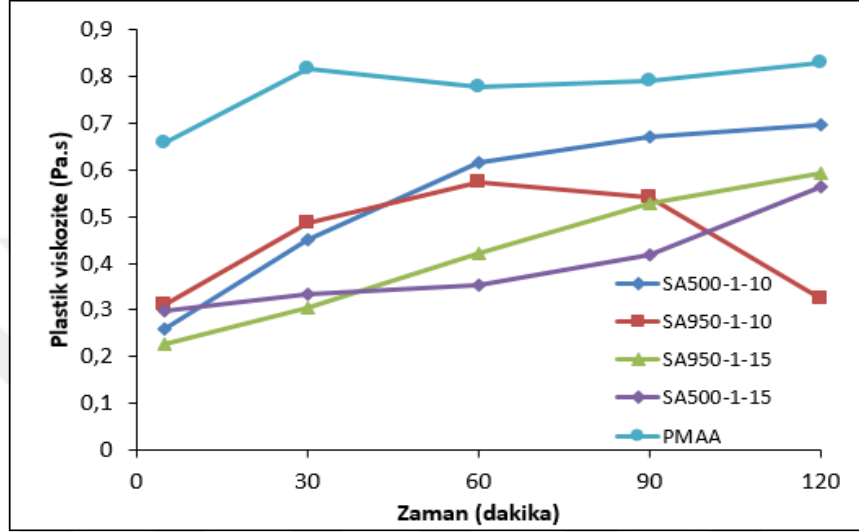


Şekil 5.20. mPEGMA-co-MAA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı eşik kayma gerilimi değişimleri (Bingham modeli)

Şekil 5.21’de, sentezlenen SA’lar ile hazırlanan çimento hamurlarının zamana bağlı plastik viskozite değişimleri gösterilmektedir. Burada, en yüksek viskoziteye sahip hamurların PMAA içeren hamurlar olduğu görülmektedir. Ramachandran vd.’nin (1984) çalışmasına göre tarak tipi polikarboksilat bazlı SA’lar, elektrostatik kuvvete sahip SA'lara göre sterik etki gösteren ek bir işlevselliğe sahiptir. Bu etki egemen bir güç olup, polikarboksilat ana zinciri çimento yüzeyine adsorbe edildikten sonra fırça kılları gibi yan zincirlerle gerçekleştirilir. Polikarboksilatların yan zincirleri, çimento parçacıklarının kümeleşmesini önler ve süspansiyonda etkili bir dağıtma oluşturur. PMAA’yı diğer SA’lar karşılaştırdığımızda, Ramachandran vd.’nin çalışmasında belirtildiği gibi, tarak yapıda yan zincirlere sahip olmadığından viskoziteyi düşürmede ve akışkanlığı sağlamada etkili olmadığı görülmektedir.

Bunun yanı sıra, çimento hamurlarında kullanılan polikarboksilatların yan zincir yoğunluğunun, yan zincir uzunluğundan daha etkili bir parametre olduğu grafikten anlaşılmaktadır. Zira, yüksek yan zincir yoğunluğuna sahip (SA500-1-10 ve SA950-1-10) SA’ların düşük yan zincir yoğunluğuna sahip SA’lara (SA500-1-15 ve SA950-1-15) kıyasla sistemde daha yüksek viskoziteye neden oldukları belirlenmiştir. Yan zincir uzunlukları farklı kopolimerler kendi arasında değerlendirildiğinde, yan zincir yoğunluğu mPEGMA/MAA=1/10 olanlarda (SA500-1-10 ve SA950-1-10) yan zincir uzunluğu artışının plastik viskoziteyi düşürmede etkin olduğu ifade edilebilir. Düşük

yan zincir yoğunluğuna sahip grup (mPEGMA/MAA=1/15) karşılaştırmalı incelendiğinde ise, ilk 40. dakikaya kadar yan zincir uzunluğu yüksek kopolimer (SA950-1-15) viskoziteyi daha etkin azaltırken bu dakikadan sonra tam tersi bir durum söz konusu olmaktadır. Literatürde (Yamada vd., 2000), uzun PEO yan zincirler taşıyan polimerlerin çimento esaslı sistemlere daha yüksek akışkanlık özelliği sağladığı, plastik viskozite ve kayma eşiği değerlerini düşürdüğü ifade edilmiştir.



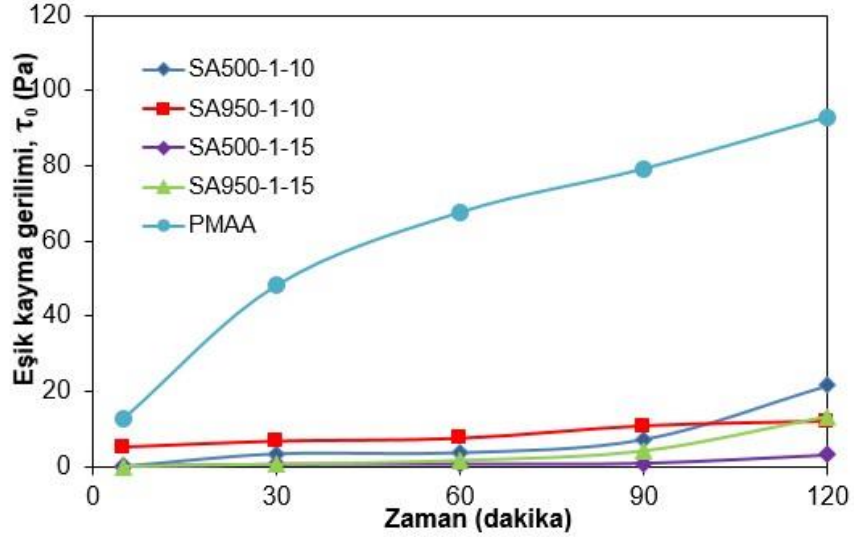
Şekil 5.21. mPEGMA-co-MAA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı plastik viskozite değişimleri (Bingham modeli)

5.2.2.2. Herschel-Bulkley Modeli

Çimento hamurlarının reolojik davranışlarının modellenmesinde kullanılan bir diğer model de “Herschel-Bulkley” modelidir. Gerçekleştirdiğimiz reoloji deneyleri sonucunda, akış eğrilerinin hem doğrusal (Bingham modeli) hem de doğrusal olmayan (HB modeli) ile değerlendirmesi yapılmıştır. Bu kapsamda incelenen 2. model HB modelinin, Bingham modeli sonucunda elde edilen negatif kayma eşiğine bir çözüm olacağı belirlenmiştir. Ayrıca, HB modeli uyarınca elde edilen R^2 değerlerinin 0.99’un üzerinde olduğu belirlenmiştir, yani polikarboksilat bazlı SA içeren çimento esaslı malzemelerin reolojik davranışlarının HB modeli ile daha iyi incelenebileceği anlaşılmıştır. HB modeli temelde, eşik kayma gerilimi- τ_0 (Pa), kıvam faktörü-K (Pa.s^n) ve akış indeksi-n olmak üzere üç reolojik parametre ile incelenmektedir. Ayrıca, başlangıç kayma hızının üzerindeki herhangi bir kayma hızında sistemin efektif viskozitesi de belirlenebilmektedir.

Şekil 5.22’de çimento hamurlarının ($s/\phi=0.33$, kütlece %0.3 SA dozu) eşik kayma gerilimi-zaman ilişkisi sunulmaktadır. Çimento hamuru kayma eşiğine sahip bir akışkandır ve bu minimum kayma gerilimi çimento esaslı sistemde akışı başlatabilmek için gerekmektedir. Tanecikler arası kolloidal ve temas etkileşimleri kayma eşiğinin temel nedenlerini oluşturmaktadır; hacim kesri, katı taneciklerin doğası ve SA kullanımı eşik kayma gerilimi üzerinde etkili olmaktadır (N. Roussel vd. 2010) Şekil 5.22’de, sterik etkiye sahip SA’ların (mPEGMA-co-MAA) eklendiği hamurlarda eşik kayma geriliminin daha düşük değerler aldığı, bunun yanında PMAA içeren örneğin 2 saat boyunca yüksek eşik kayma gerilimine sahip olduğu görülmektedir. Daha önce de belirtildiği üzere, burada PMAA moleküllerinin sterik engelleme kuvvetlerinden yoksun olması ve sahip oldukları elektrostatik kuvvetlerin tanecikleri dağıtmakta yeterli olmaması neden olarak söylenebilir. Tarak tipi SA’larda ise hem elektrostatik kuvvetler hem de sterik etki homojen dağılımda rol üstlenirler, ancak baskın mekanizma sterik etkidir.

SA’lar karşılaştırmalı olarak değerlendirildiğinde, kayma eşiği açısından sıralamanın şu şekilde olduğu görülebilir: SA950-1-10>SA500-1-10>SA950-1-15>SA500-1-15. Burada, polikarboksilat yan zincir yoğunluğunun yan zincir uzunluğuna göre kayma eşiğini kontrol etmekte daha önemli bir faktör olduğu belirlenmiştir. Reolojik açıdan, düşük yan zincir uzunluğu ve yan zincir yoğunluğuna sahip SA’ların daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

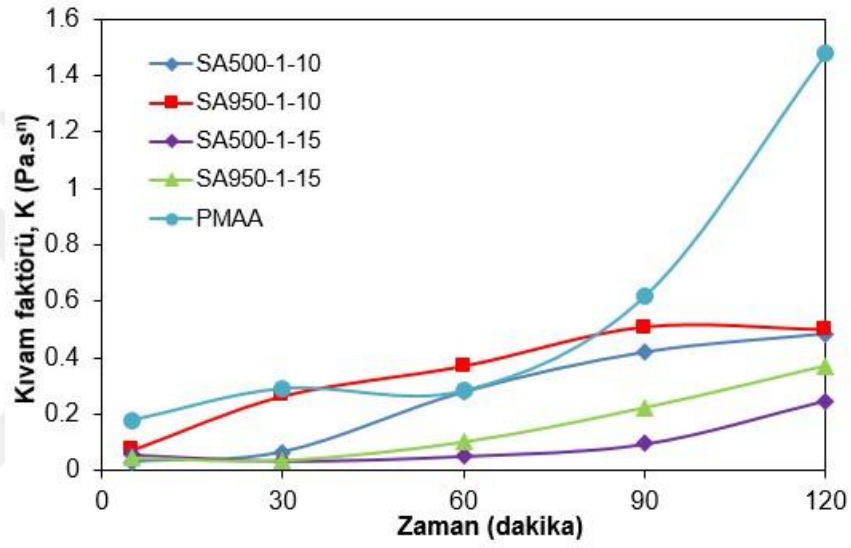


Şekil 5.22. mPEGMA-co-MAA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı eşik kayma gerilimi değişimleri (HB modeli)

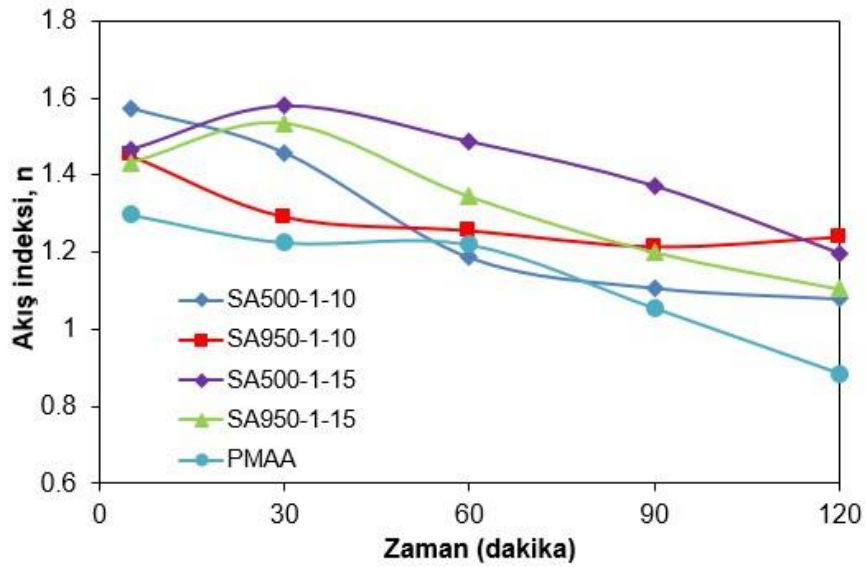
Aşağıda Şekil 5.23'te ve Şekil 5.24'te, çimento hamurlarının sırasıyla kıvam faktörü zaman ve akış indeksi-zaman ilişkileri farklı SA'lar için sunulmaktadır. Eşik kayma gerilimi-zaman sonuçlarıyla paralel olarak, çimento hamurlarının kıvam faktörü SA'ların yan zincir yoğunluğu ve yan zincir uzunluğunun artışı ile artmaktadır, bu etki ilerleyen zaman aralıklarında daha net görülmektedir. Zhi Li, vd; (2002) çalışmasında, kopolimerin özelliklerinin PEO graft ve blok zincirlerinin uzunluğu ve yoğunluğundan etkilendiğini, belli bir uzunlukta ve optimum düzeyde bazı blok PEO zincirleri olan kopolimerlerin su azaltma kabiliyeti ve akışkanlık korumada iyi performans sergilediğini ispatlamıştır. Akış indeksi (n), Newton kuralına uymayan akışkanlarda "kayma incilmesi" ve "kayma kalınlaşması" davranışının hangisinin geçerli olduğunu ifade eden bir terimdir.

Akış indeksinin 1'den küçük olduğu durumda ($n < 1$, kayma incilmesi) akışkanın viskozitesi artan kayma hızıyla azalırken; 1'den büyük olduğu durumda ($n > 1$, kayma kalınlaşması) ise akışkanın viskozitesi artan kayma hızıyla artmaktadır. Şekil 5.24 incelendiğinde, akış indeksinin 1'den büyük olduğu ve genel anlamda sistemin kayma kalınlaşması davranışına sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, polikarboksilatlar ile hazırlanan çimento esaslı sistemlerde beklenen bir durumdur (D. Feys vd.2008, D. Feys vd.2009, M.-H. Zhang vd.2010, M. Cyr vd.2000, A. Yahia vd.2011). Şekil 5.24'te, tüm örneklerin akış indeksinin ilk ölçüm dışında zamanla azaldığı

görülmektedir. Çimento zamanla hidratasyona uğramakta, oluşan hidratasyon ürünleri ve iç etkileşimler kayma kalınlaşması davranışının şiddetini azaltmaktadır. Burada açıkça görüldüğü gibi, mPEGMA yan zincirlerin varlığı “n” değerini arttırmakta ve kayma kalınlaşması üzerinde etkili olmaktadır. Kümeleşme teorisine dayanarak Cyr vd. (2000), sterik etkileri olmayan SA’lar ile hazırlanan karışımlarda kayma kalınlaşması davranışının gözlenmediğini belirtmişlerdir. PMAA sterik etkileri olmayan bir SA’dır ve eklendiği sistemde en düşük akış indeksi değerleri “kümeleşme teorisi”ni destekleyici şekilde gözlenmektedir.

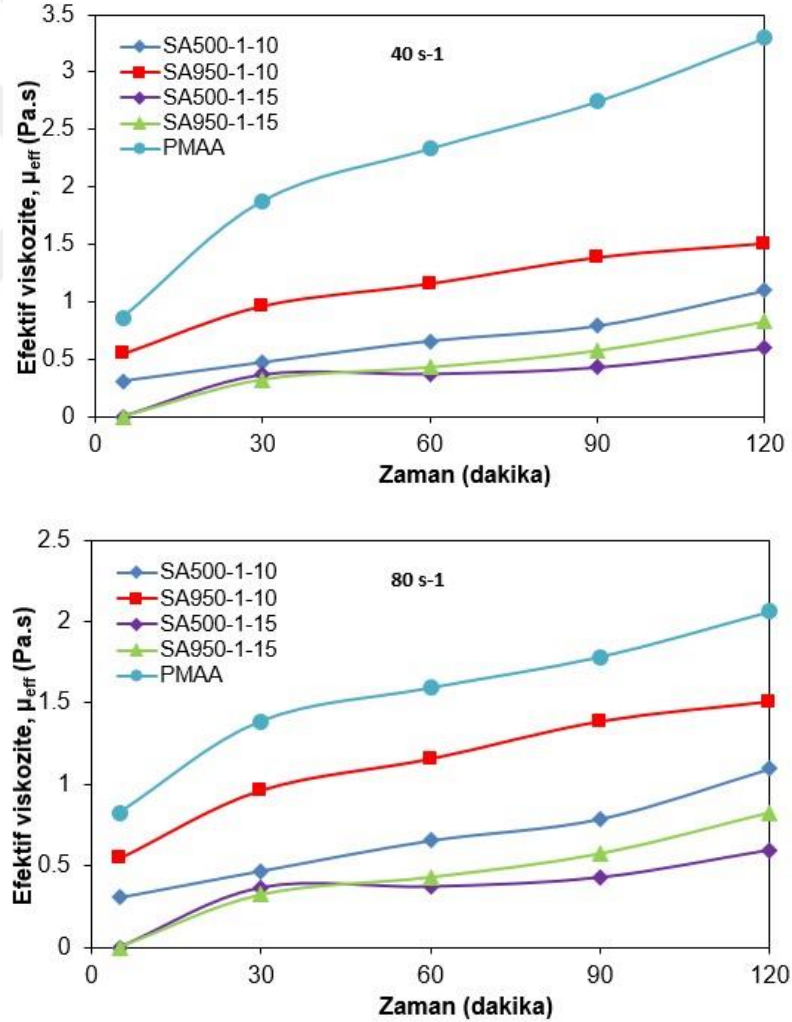


Şekil 5.23. mPEGMA-co-MAA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı kıvam faktörü değişimleri (HB modeli)



Şekil 5.24. mPEGMA-co-MAA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı akış indeksi değişimleri (HB modeli)

Herschel-Bulkley modelinde efektif viskozite, başlangıç kayma hızından farklı ve büyük olan belirli bir kayma hızında malzemenin akmaya karşı gösterdiği direnci ifade etmektedir. Çimento hamuru gibi bünyesinde hidrasyon reaksiyonlarının yürüdüğü bir sistemde efektif viskozitenin zamanla artacağı beklenen bir sonuçtur. Şekil 5.25’de 40 s^{-1} ve 80 s^{-1} kayma hızlarında, mPEGMA-co-MAA ile süperakışkanlaştırılmış çimento hamurlarının zamana bağlı efektif viskozite değerleri yer almaktadır. Burada, en düşük efektif viskozite SA500-1-15 kullanımında elde edilmiştir, bu sırayı SA950-1-15 takip etmektedir. Bu duruma neden olarak, söz konusu SA’ların düşük molekül ağırlıkları ve düşük adsorpsiyon oranları gösterilebilir. Zira, bu sistemlerde çimento gözenek suyunda adsorplanmamış ve bu durum çimento hamurunu daha akışkan kılmaktadır.

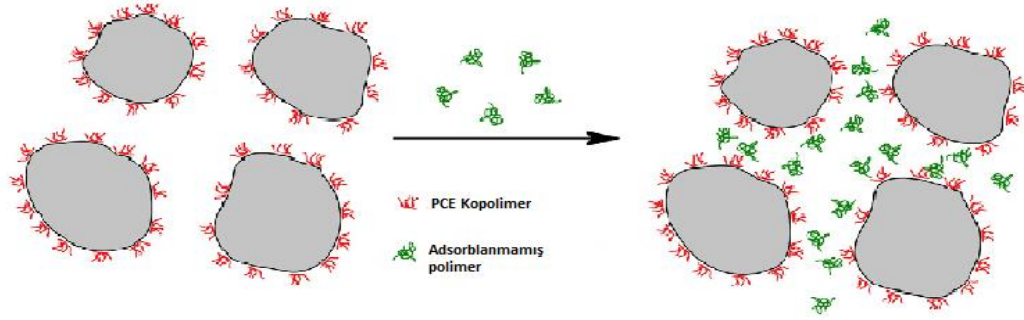


Şekil 5.25. mPEGMA-co-MAA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı efektif viskozite değişimleri (HB modeli)

5.2.3. mPEGMA-co-MAA Kopolimerlerinin Çimento Yüzeyine Adsorpsiyonu

Çimento taneciklerinin süspansiyonda etkin dağılımını anlayabilmek için adsorpsiyon mekanizmasını bilmek oldukça önem taşımaktadır. Çimento yüzeyine adsorplanan SA'ların belirlenmesi amacıyla Toplam Organik Karbon (TOC) analizi yaygın olarak kullanılmaktadır. Çalışmamızda, SA çimento kütlesine göre %0.2 (katı polimer) olarak kullanılarak çimento hamuru ($s/\phi=0.30$) hazırlanmıştır (Yamada vd. 2000). Çimento yüzeyine adsorplanan polimer SA çözeltisi ile çimento hamurunun santrifüj sonrası üzerinden alınan süpernatantın arasındaki farktan belirlenmiştir. Anyonik karboksil ($-\text{COO}^-$) gruplarına sahip olan polikarboksilat esaslı SA'lar hem elektrostatik etkilere hem de ortamdaki Ca^{2+} iyonları ile bileşik oluşturma eğilimine sahiptir.

Karboksilik asit grupları içeren polimerlerin molekül ağırlıklarının, çimento üzerine adsorpsiyonu etkileyen önemli bir faktör olduğu söylenebilir. Daha önceki çalışmalarda (Andersen vd., 1988; Ye vd., 2006) SA adsorpsiyonunda çimento miktarına bağlı polimerin taşıdığı zeta potansiyeli ve polimerlerin konformasyonunun önemine değinilmiştir. Yüksek molekül ağırlığına sahip SA'lar genellikle döngüsel olarak çimento yüzeyine adsorplanırken, düşük molekül ağırlığına sahip SA'ların tren adsorpsiyonu denilen daha düzgün yapıda çimento yüzeyine adsorplandığı aktarılmıştır. Andersen vd. (1988); Ye vd. (2006) ayrıca çimento hamurlarını yüksek akışkanlaştırma kabiliyetini, süperakışkanlaştırıcı molekülünün güçlü elektrostatik itme kuvvetlerine neden olan yüksek zeta potansiyellerinin varlığına dayandırmaktadır. Şekil 5.26'da adsorplanmış ve adsorplanmamış polikarboksilik eter (PCE) polimerlerin şematik gösterimi yer almaktadır (Lange ve Plank ,2016).



Şekil 5.26. Adsorplanmamış polimer ve polikarboksilik eter kopolimerinin adsorpsiyon şematik gösterimi

Çizelge 5.4’te, sentezlenen SA’ların adsorpsiyon yüzdeleri ve adsorpsiyon miktarları sunulmaktadır. SA’lar içinde, yoğun yan zincir taşıyan kopolimerlerin (SA500-1-10 ve SA950-1-10) muadillerine göre daha yüksek adsorpsiyon oranlarına sahip oldukları belirlenmiştir. Diğer yandan, özellikle yüksek yan zincir yoğunluğunda (SA500-1-10 ve SA950-1-10) SA’nın yan zincir uzunluğundaki değişimlerin ($M_n = 500$ ve 950 Da) molekülün çimento yüzeyine adsorpsiyonu üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, düşük adsorplanan SA’ların düşük molekül ağırlığına sahip olduğu (Çizelge 5.3) ve polimerin adsorplanma miktarının polimer molekül ağırlığının artışı ile arttığı literatür (S.G. Erzengin vd. 2016) ile uyumlu olarak belirlenmiştir.

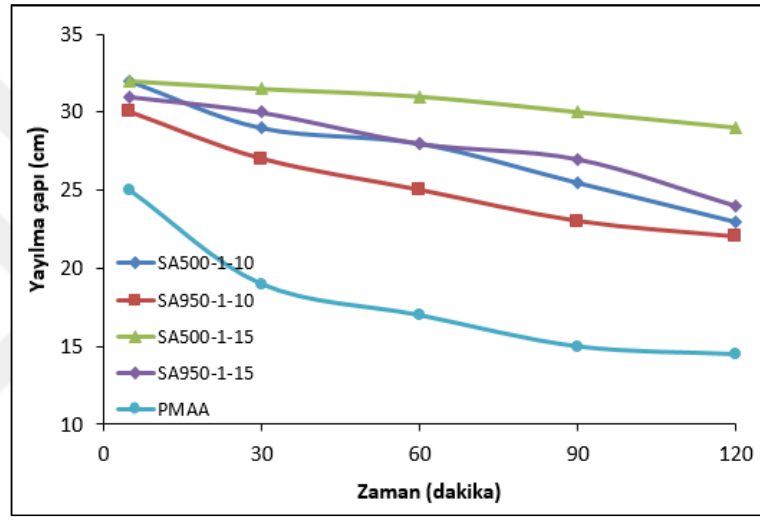
Çizelge 5.4. mPEGMA-co-MAA İçeren Çimento Hamurlarının Adsorpsiyon miktarları ve yüzdeleri

Süperakışkanlaştırıcı	Adsorpsiyon miktarı (mg SA/g çimento)	Adsorbsiyon yüzdesi (%)
SA500-1-10	1.38	68.9
SA500-1-15	1.12	56.1
SA950-1-10	1.49	74.5
SA950-1-15	1.13	56.3
PMMA	1.20	59.8

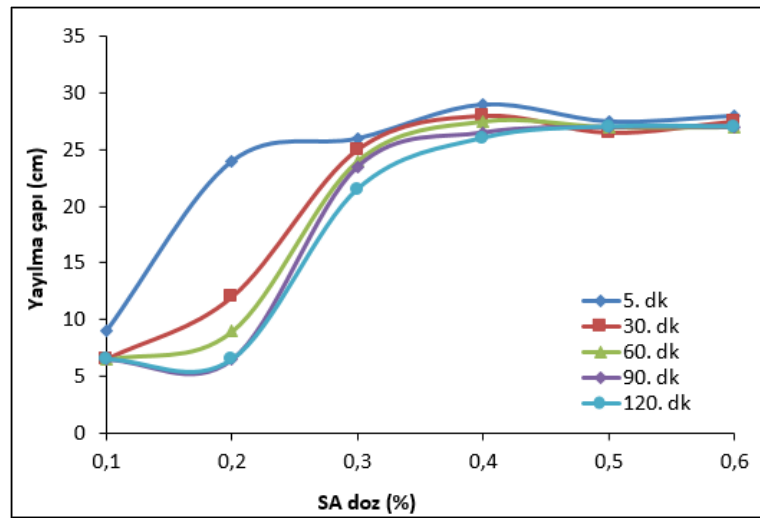
5.2.4. mPEGMA-co-MAA İçeren Çimento Hamurlarının Yayılma Bulguları

Şekil 5.27’de, mPEGMA-co-MAA yapısındaki SA’lar ile akışkanlaştırılan çimento hamurlarının zamana bağlı yayılma (işlenebilirlik) davranışları gösterilmektedir. Burada elde edilen sonuçlar, reoloji sonuçları ile örtüşmektedir. Yüksek işlenebilirliğe sahip olan çimento hamurlarının sıralaması, hamurların efektif viskozitelerinin

sıralaması ile benzerlik göstermektedir. Kantro mini çökme konisi ile belirlenen çimento hamurlarının işlenebilirlik değerleri kadar, SA'ların işlenebilirliğin korunmasındaki performansları da oldukça önemlidir. Burada, düşük yan zincir yoğunluğuna sahip SA'ların çimento hamurlarının zamana bağlı akışkanlığının korunmasında daha etkili oldukları görülmektedir. Bu duruma, adsorplanmadan çimento gözenek suyunda kalan yeterli miktardaki SA'ların 2 saatlik süre boyunca karışımı akışkan tutması neden olabilir. Ayrıca, sterik etkilerden yoksun olan PMAA yapısındaki SA'nın, çimento esaslı karışımda hem düşük işlenebilirliğe hem de zamanla işlenebilirlik kaybına neden olduğu belirlenmiştir.



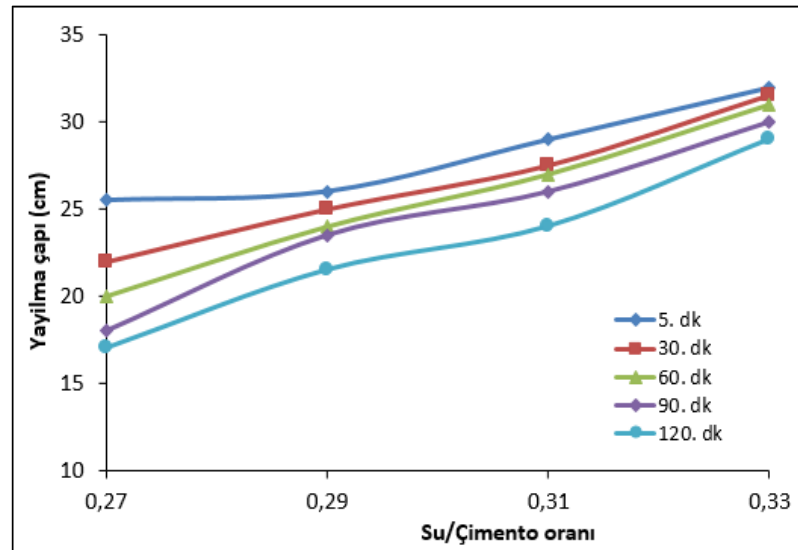
Şekil 5.27. Çimento hamurlarının zamana bağlı mini çökme deney sonuçları (s/ç=0.33, kütlece %0.3 SA)



Şekil 5.28. Farklı dozlarda SA500-1-15 ile hazırlanan çimento hamurlarının yayılma sonuçları (s/ç=0.29)

Şekil 5.28’de, farklı dozlarda SA kullanımına bağlı olarak çimento hamurlarının ($s/\ç=0.29$) yayılma davranışları sunulmaktadır. Burada tercih edilen ve kullanılan SA, reoloji ve işlenebilirlik sonuçlarına göre en etkin olduğu belirlenen SA500-1-15’tir. Yüksek dozlarda SA’nın ayrışmaya neden olabileceği ihtimaline karşı, çalışmamızın bu bölümünde $s/\ç$ oranı olarak 0.29 değeri tercih edilmiştir. Şekil 5.28 incelendiğinde, düşük SA dozlarında (%0.1 ve %0.2) çimento esaslı sistemin akışkanlık davranışının yeterli olmadığı ve zamanla sert düşüşler sergilediği görülmektedir. Özellikle %0.3 ve üzerindeki dozlarda ise, zamana bağlı işlenebilirlikte kararlılığın arttığı ve yayılma değerlerinin çok fazla değişmediği belirlenmiştir. Dolayısıyla, beton üretimlerinde katı SA kütlesi baz alınarak %0.3 ve gerektiği durumlarda %0.3 üzeri (çimento kütlesine göre) mPEGMA-co-MAA kopolimer dozunun kullanımı önerilmektedir.

Şekil 5.29’de farklı su/çimento oranlarında hazırlanan çimento hamurlarının yayılma davranışına, mPEGMA-co-MAA yapısına sahip SA’nın etkileri yer almaktadır. Burada, 2 saat boyunca sistemin yayılma davranışı incelenmiştir. Karışımda $s/\ç$ artışına bağlı olarak katı hacimsel kesrinin azalmasıyla, yüksek işlenebilirlik bulguları elde edilmiştir. Ayrıca, özellikle yüksek su/çimento oranlarında zamanla işlenebilirlik kayıpları daha az olmakta diğer bir deyişle akışkanlık zamana bağlı olarak korunmaktadır.

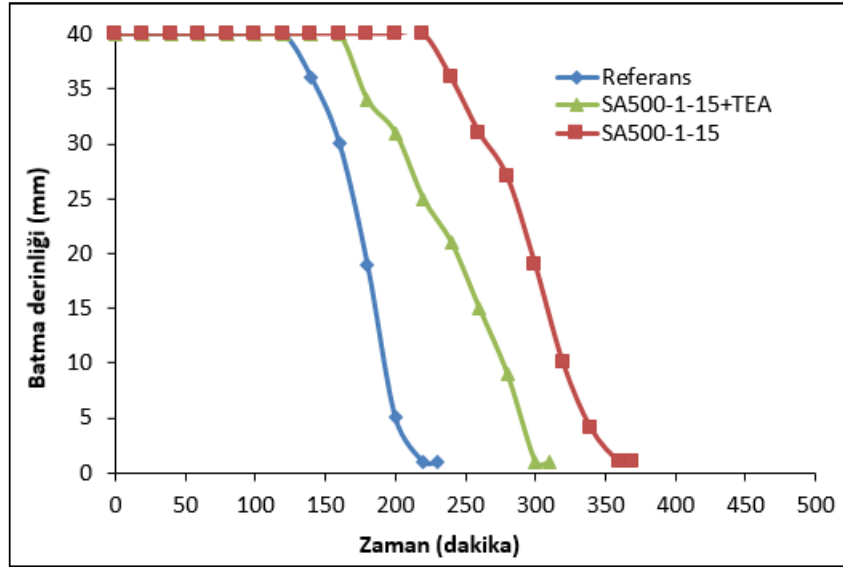


Şekil 5.29. Farklı su/çimento oranlarında hazırlanan çimento hamurlarının yayılma sonuçları (SA500-1-15 dozu=%0.3)

5.2.5. mPEGMA-co-MAA ile Hazırlanan Çimento Hamurlarının Priz Süreleri

Çimento esaslı sistemlerin reolojik davranışları pek çok parametreye bağlıdır ve değişkendir. Sentezlenen mPEGMA-co-MAA kopolimerlerin çimentonun priz süresine etkilerinin belirlenmesi amacıyla, bir önceki bölümde denenen SA500-1-15'in çimento hamuruna eklenmesiyle deneyler yürütülmüştür. Vikat deney düzeneğinde gerçekleştirilen ölçümlerde, karışımın su/çimento oranı 0.25 ve SA yüzdesi kütlece % 0.1'dir. Aşağıda yer alan Şekil 5.30'da, polikarboksilat bazlı tarak tipi SA500-1-15'in çimentonun hidratasyonunu geciktirdiği katkısız (referans) hamurla kıyaslandığında görülmektedir. Söz konusu SA'ların çimento esaslı sistemlerin reolojik ve işlenebilirlik davranışına olumlu etkilerinin yanında bu durum bir miktar olumsuz karşılanabilir. Ancak, uygun priz hızlandırıcıların kontrollü olarak karışıma eklenmesiyle bu olumsuz durum engellenebilir. Trietanol amin (TEA), beton uygulamalarında priz süresini kontrol etmek amacıyla kullanılan bir kimyasaldır (Aiad vd. 2003). Çalışmamızda, süperakışkanlaştırılmış çimento hamurunda priz süresini hızlandırmak amacıyla % 0.1 TEA (çimento kütleline göre) karıştırma sırasında çimento hamuruna eklenmiştir. Bu oran Aiad vd.'nin (2003) çalışmasından alınmıştır.

Şekil 5.30'da görülen Vikat deneyi sonuçları incelendiğinde, sisteme TEA eklemenin çimento hamurunun priz süresini düşürdüğü ve sadece SA500-1-15 ile hazırlanan hamura kıyasla olumlu seviyelere getirdiği belirtilebilir. Bu eklemenin özellikle, erken dayanımın gerekli olduğu beton uygulamalarında oldukça önemli olduğu düşünülmektedir.



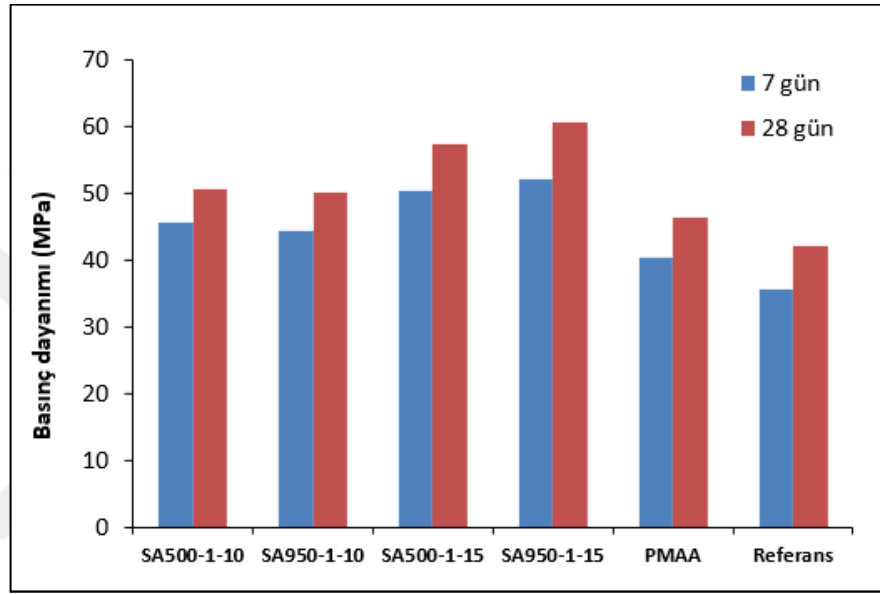
Şekil 5.30. mPEGMA-co-MAA içeren çimento hamurlarının zamana bağlı priz değerleri

5.2.6. mPEGMA-co-MAA ile Hazırlanan Çimento Harçlarında Mekanik Dayanım Bulguları

Sentezlenen mPEGMA-co-MAA kopolimerleri çimento esaslı sisteme yüksek işlenebilirlik ve zamana bağlı işlenebilirliğin korunmasının yanında, sistemin su ihtiyacını da indirgeyerek mekanik dayanımın artışına neden olmaktadır. Felekoğlu ve Sarıkahya (2008) çalışmalarında polikarboksilat bazlı SA'ların Kendiliğinden Yerleşen Betonda etkilerini incelemişlerdir. Çalışmamızda, TS EN 196-1 standardı uyarınca harçlar eşit işlenebilirlikte (yayılma çapı=150 mm) hazırlanarak mekanik dayanımları belirlenmiştir. Burada kullanılan SA dozu kütlece % 0.3'tür.

Aşağıda yer alan Şekil 5.31'de harçların 7 ve 28 günlük basınç dayanımları sunulmaktadır. 7 ve 28 günlük basınç dayanımları incelendiğinde, düşük yan zincir yoğunluğuna sahip SA'lar ile üretilen çimento harçlarının hem referans hem de muadillerinden daha yüksek basınç dayanımına sahip olduğu görülmektedir. İşlenebilirlik bulgularıyla paralel olarak SA'larda yan zincir yoğunluğunun etkisinin yan zincir uzunluğundan daha baskın olduğu ifade edilebilir. Ayrıca yan zincirler içermeyen PMAA yapısındaki SA'nın kopolimerlere kıyasla çimento esaslı sistemlere daha düşük basınç dayanımı sağladığı belirlenmiştir. Literatürde Winnefeld vd. 2007

alışmalarında, PCE bazlı SA'ların yan zincir uzunluğu ve yan zincir yoğunluğunun artışı ile harçların 16 saat ve 1 günlük erken dayanımlarının arttığını ifade etmişlerdir. Sonuç olarak, imento esaslı sistemlerde yüksek akışkanlık ve mekanik dayanım açısından tercih edilen polikarboksilat bazlı SA'ların moleküler yapısı, malzemenin birçok davranışını etkilemektedir ve doğru tercihlerin yapılabilmesi için elde edilen tüm bulguların birlikte değerlendirilerek ortak bir çıkarıma gidilmesinin doğru olacağı düşünülmektedir.



Şekil 5.31. mPEGMA-co-MAA ile hazırlanan imento harçlarının mekanik dayanımları (Eşit işlenebilirlikte yayılma çapı 150 mm)

6. SONUÇLAR VE GENEL DEĞERLENDİRME

Tez çalışması kapsamında, çimento içeren sistemleri (hamur, harç, beton) etkin şekilde akışkanlaştırmak amacıyla farklı moleküler yapıda polikarboksilat bazlı kopolimerler (mPEGA-co-MLA ve mPEGMA-co-MAA) sentezlenmiştir. Maleik anhidrit ana zincirine sahip SA'lar farklı yan zincir yoğunluğunda 5 kopolimer ve metakrilik asit ana zincirine sahip SA'lar ise farklı yan zincir uzunluğunda ve yoğunluğunda 4 kopolimer olarak üretilmiş ve karakterizasyonu FTIR ve GPC ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen SA'ların çimento esaslı sistemlerin reolojik davranışı, işlenebilirliği, priz süresi ve mekanik dayanımına etkileri araştırılmıştır. Sonuç olarak;

mPEGA-co-MLA kopolimerlerinin yapısında yan zincir yoğunluğu arttıkça ortalama molekül ağırlıklarının da arttığı belirlenmiştir. Bu durum, GPC sonuçlarından elde edilen kütlece ortalama molekül ağırlığı- M_w ve sayıca ortalama molekül ağırlığı- M_n birlikte incelendiğinde açıkça değerlendirilebilmektedir.

mPEGA-co-MLA içeren çimento hamurlarının ($s/\phi=0.35$, kütlece %0.3 SA) reolojik davranışları doğrusal (Bingham) ve doğrusal olmayan (Herschel-Bulkley) model yaklaşımlarıyla incelenmiştir. Bingham modeline göre, plastik viskoziteyi en fazla düşüren ve zamana bağlı en iyi koruyan SA'nın en yoğun yan zincirlere sahip olan (SA1-1) kopolimer olduğu belirlenmiştir. Plastik viskozite bulgularıyla benzer şekilde, yoğun yan zincire sahip kopolimerin kayma eşiğini azaltmada da etkin olduğu belirlenmiştir. mPEGA-co-MLA kopolimer dozunun etkilerinin incelenmesi amacıyla %0.1-0.5 SA (çimento kütlesine göre katı polimer) doz aralığında çimento hamurları hazırlanmıştır. %0.3 ve üzerindeki SA dozlarında çimento hamurlarının yüksek akışkanlık kabiliyetinden dolayı zaman bağlı veriler alınmış ve bu dozdan sonra sistemin reolojik parametrelerinde keskin değişimler gözlenmemiştir.

HB modeli uyarınca yapılan değerlendirmeler sonucunda, mPEGA-co-MLA kopolimerlerinin yan zincir yoğunluğundaki artış ile çimento hamurlarının eşik kayma gerilimi ve kıvam faktörü değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. Yüksek yan zincir yoğunluğuna sahip SA'nın yüksek sterik etki kabiliyetiyle sistemi yeterince akışkanlaştırdığı görülmüştür.

Akış indeksi incelendiğinde, yüksek yan zincir yoğunluklu SA'lar sisteme kayma kalınlaşması davranışı sağlarken, SA yan zincir yoğunluğunun azalması ile hamurların reolojik davranışları kayma incelmesi yaklaşımına uygun olmaktadır. Optimum doz olarak belirlenen %0.3 SA dozu ve üzerinde, 120 dakika boyunca etkin bir şekilde akışkanın kıvamının zamanla korunduğu ve kayma eşiğinin kontrol edilebilir olduğu belirlenmiştir. Sabit s/ç (0.35) oranında düşük SA dozlarında kayma incelmesi davranışı gözlemlenirken, özellikle optimum SA (%0.3) ve üzerinde akışkanın genel reolojik davranışı kayma kalınlaşması ile uyumlu olmaktadır.

Süperakışkanlaştırıcıların çimento içerisinde dağıtma etkisi gösterebilmesi için çimento yüzeyine adsorplanması gerekmektedir. Kopolimer (mPEGA-co-MLA) yapısında yan zincir yoğunluğunun artışı ile çimento yüzeyine adsorpsiyon miktarında artış belirlenmiştir.

Çimento esaslı malzemelerin üretiminden, taşınması ve yerleştirilmesine kadar geçen sürede akışkanlığını yüksek oranda koruması beklenmektedir. Reoloji sonuçlarıyla paralel olacak şekilde, yüksek yan zincir yoğunluğuna sahip SA1-1 ve SA1-5'in muadillerine kıyasla çimento hamuru ve harçlarında işlenebilirliği en iyi şekilde artırdığı görülmüştür. Süperakışkanlaştırıcılardan SA1-1 ve SA1-5'in zamana bağlı işlenebilirliğin korunmasında etkili olduğu ancak, 1/5 üzeri mPEGA/MLA oranlarında düşük sterik kuvvetlere sahip olunması nedeniyle hem işlenebilirliğin istenilen düzeyde gerçekleşmemesi hem de hamurun zamanla çabuk katılaşması söz konusu olmuştur. SA dozu olarak %0.1-0.3 aralığında hazırlanan hamurların işlenebilirliğinde doza bağlı keskin artışlar belirlenmiştir. %0.3'ün üzerindeki dozlarda ise bu artışlar devam etmekle beraber şiddetini azaltmaktadır, zamana bağlı işlenebilirliğin devam ettirilmesinde %0.3 ve üzeri dozlar etkin olmaktadır.

mPEGA-co-MLA yan zincir yoğunluğu artışının çimentonun priz süresini artırdığı ve özellikle en yoğun yan zincirlere sahip SA1-1'in priz süresini 400 dakikanın üzerine çıkardığı belirlenmiştir. Yoğun yan zincirlere sahip mPEGA-co-MLA kopolimerlerinin çimento esaslı sistemlerin işlenebilirlik ve reolojik özelliklerine zamana bağlı olarak olumlu katkıları olmakla beraber, çimentonun hidrasyonunu geciktirici yani priz süresini uzatıcı etkileri de olabilmektedir.

Dolayısıyla hem olumlu özellikleri muhafaza etmek hem de istenmeyen özellikleri sınır koşullara indirgeyebilmek için, etkin olan mPEGA-co-MLA süperakışkanlaştırıcılarının priz hızlandırıcı katkıları ile birlikte kullanılması önerilebilir.

Çalışmada sentezlenen diğer SA'lar, metakrilik asit ve mPEGMA kopolimerleridir (mPEGMA-co-MAA). Söz konusu SA'lar hidrofilik mPEGMA yan zincirler taşımaktadır ve bu yan zincirlerin dağıtıcı etkilerinin karşılaştırılması için yan zincirin ana zincirde bulunma yoğunlukları ve yan zincir uzunlukları değiştirilmiştir. Ayrıca, yapısında yan zincir taşımayan PMAA da sentezlenerek kıyaslamalar yapılmıştır. Kopolimer yan zincir yoğunluğu artışı ile molekül ağırlığının arttığı diğer yandan, kopolimer yan zincir uzunluğundaki artış ile molekül ağırlığının artışı sadece SA500-1-10 ve SA950-1-10 arasında gözlenmiştir.

mPEGMA-co-MAA içeren çimento hamurlarında zamana bağlı olarak kayma eşiğini en etkin azaltan SA'ların sırasıyla SA500-1-15, SA500-1-10 ve SA950-1-15 olduğu belirlenmiştir. Burada SA500-1-15 en kısa ve en az yoğun yan zincirlere sahip kopolimeri temsil etmektedir. PMAA ile hazırlanan hamurlarda ise, en yüksek kayma eşiği ve plastik viskozite değerleri elde edilmiştir. Plastik viskoziteler incelendiğinde, yüksek yan zincir yoğunluğuna sahip (SA500-1-10 ve SA950-1-10) SA'ların düşük yan zincir yoğunluğuna sahip SA'lara (SA500-1-15 ve SA950-1-15) kıyasla sistemde daha yüksek viskoziteye neden oldukları belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, SA yan zincir yoğunluğunun SA yan zincir uzunluğundan daha etkili bir parametre olduğu anlaşılmıştır.

HB modeli uyarınca mPEGMA-co-MAA yapısındaki SA'lar karşılaştırmalı olarak değerlendirildiğinde, reolojik açıdan düşük yan zincir uzunluğu ve yan zincir yoğunluğuna sahip SA'ların daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Eşik kayma gerilimi bulgularıyla benzer şekilde çimento hamurlarının kıvam faktörü, SA'ların yan zincir yoğunluğu ve yan zincir uzunluğunun artışı ile artmaktadır, bu etki ilerleyen zaman aralıklarında daha net görülmüştür. Sistemde kayma kalınlaşması davranışı söz konusu olmaktadır, mPEGMA yan zincirlerin varlığı "n" değerini artırmakta ve kayma kalınlaşması üzerinde etkili olmaktadır.

Karboksilik asit grupları içeren polimerlerin moleköl ağırlıkları, çimento yüzeyine adsorpsiyonu etkileyen önemli bir faktördür. mPEGMA-co-MAA'lar içinde yoğun yan zincir taşıyan kopolimerlerin muadillerine göre daha yüksek adsorpsiyon oranına sahip oldukları belirlenmiştir. Diğer yandan özellikle yüksek yan zincir yoğunluğunda (SA500-1-10 ve SA950-1-10), SA'nın yan zincir uzunluğundaki değişimlerin molekölün çimento yüzeyine adsorpsiyonu üzerinde etkili olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca, düşük adsorplanan SA'ların düşük moleköl ağırlığına sahip olduğu belirlenmiştir.

mPEGMA-co-MAA ile hazırlanan hamurların Kantro mini çökme konisiyle elde edilen işlenebilirlik sonuçlarının reoloji sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür. Farklı SA dozlarının denendiği deneylerde, çimento hamurlarının ($s/\phi=0.29$) düşük SA dozlarında (%0.1 ve %0.2) akışkanlığının yeterli olmadığı ve zamanla sert düşüşler sergilediği belirlenmiştir. Özellikle %0.3 ve üzerindeki dozlarda ise, zamana bağlı işlenebilirlikte kararlılığın arttığı ve yayılma değerlerinin çok fazla değişmediği anlaşılmıştır. Dolayısıyla, beton üretimlerinde katı SA kütlesi baz alınarak %0.3 ve gerektiği durumlarda %0.3 üzeri (çimento kütlesine göre) mPEGMA-co-MAA kopolimer dozunun kullanımı önerilmektedir. Su-çimento oranının değişimiyle süperakışkanlaştırılmış çimento hamurlarının işlenebilirlik davranışı da araştırılmıştır. Karışımda s/ϕ artışına bağlı olarak katı hacimsel kesrinin azalmasıyla, yüksek işlenebilirlik bulguları elde edilmiştir. Ayrıca, özellikle yüksek su/çimento oranlarında zamanla işlenebilirlik kayıpları daha az olmakta diğer bir deyişle akışkanlık zamana bağlı olarak korunmaktadır.

Polikarboksilat bazlı tarak tipi mPEGMA-co-MAA'nın çimentonun hidratasyonunu geciktirdiği katkısız (referans) hamurla kıyaslandığında görülmüştür. Söz konusu SA'ların çimento esaslı sistemlerin reolojik ve işlenebilirlik davranışına olumlu etkilerinin yanında bu durum bir miktar olumsuz karşılanabilir. Ancak, uygun priz hızlandırıcıların kontrollü olarak karışıma eklenmesiyle bu olumsuz durum engellenebilir. Süperakışkanlaştırılmış çimento hamurunda priz süresini hızlandırmak amacıyla % 0.1 TEA (çimento kütlesine göre) karıştırma sırasında çimento hamuruna eklenmiştir.

Vikat deneyi sonuçları incelendiğinde, sisteme TEA eklemenin çimento hamurunun priz süresini düşürdüğü ve olumlu seviyelere getirdiği belirlenmiştir. Bu eklemenin özellikle, erken dayanımın gerekli olduğu beton uygulamalarında oldukça önemli olduğu düşünülmektedir.

7 ve 28 günlük basınç dayanımları incelendiğinde, düşük yan zincir yoğunluğuna sahip mPEGMA-co-MAA ile üretilen çimento harçlarının hem referans hem de muadillerinden daha yüksek basınç dayanımına sahip olduğu belirlenmiştir. İşlenebilirlik bulgularıyla paralel olarak SA'larda yan zincir yoğunluğunun etkisinin yan zincir uzunluğundan daha baskın olduğu ifade edilebilir. Ayrıca yan zincirler içermeyen PMAA yapısındaki SA'nın kopolimerlere kıyasla çimento esaslı sistemlere daha düşük basınç dayanımı sağladığı gözlenmiştir.

Ana zincirde maleik anhidrit bulunan kopolimerlerin (mPEGA-co-MLA) ana zincirde metakrilik asit olan kopolimerlere (mPEGMA-co-MAA) kıyasla CEM I 42.5 R çimento türünde daha düşük akışkanlaştırma performansı gösterdiği görülmüştür. Bu durum, her ikisi de polikarboksilat esaslı olan kopolimerlerin hem yapısal tasarımından hem de molekül ağırlıklarından ileri gelmektedir.

Gerçekleştirilen çalışma, farklı moleküler tasarımda sentezlenen SA'ların çimento esaslı sistemlerde reolojik davranış, işlenebilirlik, adsorpsiyon, priz süresi ve mekanik dayanım gibi pek çok özelliğe etkilerinin incelenmesi bakımından özgündür. Elde edilen bulguların bütünsel değerlendirilmesinin, üretimlerde optimum SA dozu ve s/ç oranına rahatlıkla karar verilebilmesine ve performansı yüksek beton tasarımına katkı sağlaması hedeflenmiştir. Ayrıca, çalışmanın yeni nesil süperakışkanlaştırıcıların değişik türevlerinin de oluşturulmasına bir altyapı sağlayacağı düşünülmektedir.

7. KAYNAKLAR

- Aiad I., Mohammed A.A., Abo-EL-Enein S.A., 2003. Rheological properties of cement pastes admixed with some alkanolamines, Cem. Concr. Res. 33, 9–13.
- Aİtcin, P.C., 2004. High Performance Concrete, E.&F.N. SPON, New York.
- Akman, 1987. Beton Katkı Maddelerinin Ana İşlevleri ve Yan Etkileri, İTÜ İnşaat Fakültesi, Malzeme Seminerleri, İstanbul.
- Anton-Paar MCR Reometre Serisi Kullanım Kitabı.
- Ardalı, Y.,1990. Endüstriyel Atıksulardan Ağır Metallerin Adsorbsiyonla uzaklaştırılması, 19 Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 118s.
- Arslan, G., 2013. Yüzey Modifiyeli Rhizopusarrhizus ve Şeker Pancarı Küspesinin Anyonik ve Katyonik Boyarmadde Biyosorpsiyonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması.
- Baran, E., 2012. Tekli ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green ve Rhodamine B'nin Adsorpsiyonunun Araştırılması., Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kilis.
- Binici, H., Çağatay, İ.H., Kaplan, H., 2006. Çimentonun Hidratasyon Isısının Ölçümünde Kullanılan Yöntemlerin Karşılaştırılması, Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi,207-216s., Denizli.
- Cho H.-Y., Suh J.-M., 2005. Effects of the synthetic conditions of poly(carboxylate-g-(ethyleneglycol) methylether) on the dispersibility in cementpaste, Cement and Concrete Research, 35, 891-99.
- Choy, K.K.H., Mckay, G., Porter, J.F., 1999. Sorption of Acid Dyes From Effluents Using Activated Carbon, Resources, Conservation and Recycling, 57-71p.
- Colleparidi, M., 2005. Admixtures-Enhancing Concrete Performance, 6th Int. Congress on Global Construction and Ultimate Concrete Opportunities, 120-211. Dundee.
- Cyr, M; Legrand, C; Mouret, M; 2000. Study of the shear thickening effect of superplasticizers on the rheological behaviour of cement pastes containing or not mineral additives, Cement and Concrete Research 30, 1477- 1483.
- Çil, İ., 2000. Yeni Kuşak Hiperakışkanlaştırıcı Beton Katkıları, YKS Vizyon Dergisi, SKW-MBT, Mart-Nisan-Mayıs, 32-35s.
- Erdem, R, Tuğrul., A. Öztürk, Uğur., 2012. Mermer Tozu Katkısının Çimento Harcı Donma-Çözünme Özellikleri Üzerine Etkisi, BEU Journal of Science 1(2), 85-91.

- Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R., 2004. The Removal of Heavy Metal Cations by Natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309-314p.
- Erzengin vd., 2016. Applications of Sulfonate-Carboxylate Copolymers in Cement, *Advances in Cement Research*, 28 (10), 630-642p.
- Felekoğlu, B., Baradan, B., 2005, "Prefabrikasyonda Kendiliğinden Yerleşen Beton Kullanımı, Beton Prefabrikasyon, 5-12.
- Felekoğlu, B., Sarıkahya, H., 2008. Effect of Chemical Structure of Polycarboxylate-based Superplasticizers on Workability Retention of Self-compacting Concrete, *Constr. Build. Mater.* 22, 1972–1980.
- Ferraris, C.F., 1999. Measurement of the Rheological Properties of High Performance Concrete: State of the Art Report, *Journal of the National Institute of Standards and Technology*, 461-478p.
- Ferraris C.F., De Larrard F., Martys N., 2001. Fresh Concrete Rheology: Recent Developments, *Materials Science of Concrete VI*, eds: Mindess S., Skalny J., The American Ceramic Society, Westerville, 215-241.
- Feys, D., Verhoeven R., Schutter G., 2008. Steady-state Rheological Properties of Fresh Self Compacting Concrete and Their Evolution in Time. *Annual Transactions of The Nordic Rheology Society*, Vol.15, 2007.
- Feys, D., Verhoeven R., Schutter G., 2008. Fresh Self Compacting Concrete, a Shear Thickening Material. *Cement and Concrete Research*, 920-929.
- Feys, D., Verhoeven R., Schutter G., 2009. Why is Fresh Self Compacting Shear Thickening?. *Cement and Concrete Research* 39, 510-523.
- Gambhir, M., L., 2004, "Concrete Technology", Tata McGraw-Hill Publishing Company, 91-92.
- Hanehara, S., Yamada K., 1999. Interaction Between Cement and Chemical Admixture From The Point of Cement hydration, Absorption Behaviour of Admixture, and Paste Rheology, *Cem Concr Res*, 1159–1165p.
- Kantro, D.L., 1980. Influence of Water Reducing Admixtures on Properties of Cement Pastes a Mini Mature Slump Test, *Cem. Concr. Aggreg.* 56– 67p.
- Kayacan, S., 2007. Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Keskinler, B., Çakıcı, A. ve Yıldız, E., 1994, Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler ders notları No:35, Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 148-173.

- Koby, M., 2001, Adsorpsiyon Prosesleri, Bölüm 1 ve 6, Gebze İleri Teknoloji Enst., Gebze, Kocaeli.
- Lange, A., Plank J., 2016. Contribution of non-adsorbing polymers to cement dispersion. Cement and Concrete Research 79, 131–136
- Li, C., Feng, N., Li, Y., Chen, R., 2005. Effects of Polyethyleneoxide Chains on the Performance of Polycarboxylate-type Water-Reducers. Cement and Concrete Research, 35, 867-873.
- Liu M., Lei, J., Bi, Y., Du, X., Zhao, Q., Zhang, X., 2015. Preparation of Polycarboxylate-Based Superplasticizer and Its Effects on Zeta Potential and Rheological Property of Cement Paste. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition., 1008-1012.
- Mehta, P.K., Monteiro, P.J.M., 1997. Concrete Microstructure, Properties and Materials, Chapter 8: Admixtures, Indian Concrete Institute, Chennai, 256-271p.
- Özer, A., 1994. Atıksulardaki Ağır Metal İyonlarının *Rhizopus arrhizus* ve *Schizomeris leibleinii* Kütle Adsorpsiyonunun Farklı Reaktör Tiplerinde İncelenmesi, Doktora Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 269s.
- Özer, A., 2004. Mersin Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adsorpsiyon Kinetikleri Ders Notları.
- Özvardarlı A., 2006. Çevre Biyoteknolojisi Uygulamalarında Biyosorpsiyonun Yeri. T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Çorlu.
- Parlak, N., Akman, M.S., 2002. Linyosülfonatların Üretimi, Özellikleri ve Süper Akışkanlaştırıcı Olarak Geliştirilmesi, Sika Teknik Bülten, s.1, ss. 3-13.
- Perry, R.H., Green, D., 1984. Perry's Chemical Engineer' Handbook, Sixth Edition, Mc Graw-Hill, Inc., NewYork.
- Plank, J., Keller, H., P. R, Andres., Dai, Z., 2006. Novelorgano-mineral Phase Sobtained by Intercalation of Maleicanhydride–allylether Copolymers in to Layered Calcium Aluminum Hydrates, Inorganic a Chemical, 359 -4901–4908.
- Plank, J., Pöllmann, K., Zouaoui, N., 2008. Synthesis and Performance of Methacrylic Ester Based Polycarboxylate Superplasticizers Possessing Hydroxy Terminated Poly (ethyleneglycol) Side Chains, Cem Concr Res, 1210–1216p.
- Ramachandran, V.S., Malhotra, M., 1984. Concrete Admixtures Handbook-Part 7: Superplasticizers, Noyes Publications, 462-63p.

- Renkas, E., 2013. The effect of Superplasticizers' Chemical Structure on their Efficiency in Cement Pastes, *Construction and Building Materials* 38, 1204–1210.
- Renkas, E., 2015. The Influence of the Chemical Structure of Polycarboxylic Superplasticizers on their Effectiveness in Cement Pastes, 7th Scientific-Technical Conference Material Problems in Civil Engineering (MATBUD'2015), *Procedia Engineering* 108- 575 – 583.
- Roussel, N., Lemaître, A., Flatt, R.J., Coussot P., 2010. Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art, *Cem. Concr. Res.* 40, 77–84.
- Schaefer, G., E., 1995. “How Mid-range Water Reducers Enhance Concrete Performance”, *Concrete Construction*, 40, (7), 599-602.
- Sarıkaya, Y.2000. Fizikokimya.3. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 1185.
- Saric-Coric M., Dénommé Y, Pagé M., Aïtcin P, 2005. “Performance of a New Co-Polymer Sulfonate-Based Mid-Range Water-Reducing Admixture”, *Journal of ASTM International*, (6), pp.23.
- Sökmen, Ahmet., 2005. Bazı Sükroz İkamelerinin Çikolatanın Reolojik Özelliklerine Etkileri.
- Şengül, F., Küçükgül, E.Y., 1990. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, DEÜ Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, 211s., İzmir.
- Toyran, N., 2007. Fourier Transform İnfrared Mikrospektroskopi Tekniği, Başkent Üniversitesi Tıp Fakültesi, Temel Tıp Bilimleri Bölümü, Fizyoloji AD, Türkiye Klinikleri J Med Sci;28, Ankara Türkiye/Turkey
- TS EN 1015-3, 2000. Methods of Test for Mortar for Masonry- Part 3: Determination of Consistence of Fresh Mortar (by flowtable). TSE, Ankara, Turkey.
- TS EN 196-1, 2009. Methods of Testing Cement- Part 1: Determination of Strength. TSE, Ankara, Turkey.
- TS EN 196-3 Çimento Deney Metotları- Bölüm 3: Priz Süresi ve Hacim Genleşme Tayini.
- TS EN 197-1, 2012. Cement- Part 1: Compositions and Conformity Criteria for Common Cements. TSE, Ankara, Turkey.
- TS EN 1015-3, 2000. Kagit harcı- Deney metotları- Bölüm 3: Taze harç kıvamının tayini (yayılma tablası ile). TSE, Ankara: Türk Standardları Enstitüsü.
- Tattersall, G.H., 1976. The Workability of Concrete. A Viewpoint Publication, PCA.

- Topçu, İ.B., 1996. Akışkanlaştırıcı ve Donatı Dayanım Katkılarının Beton Özelliklerine Etkisi, 4. Ulusal Beton Kongresi, 30-31 Ekim- 1 Kasım, İstanbul, ss. 45-53.
- Topçu, İ.B., Demir, A., Boğa, A.R., 2004. Akışkanlaştırıcı ve Süperakışkanlaştırıcı Katkı Kullanımının Taze Beton Özelliklerine Etkisi, TMH-Türkiye Mühendislik Haberleri, 6 (434), 38- 40.
- Türkel, S., Felekoğlu, B., 2004. Aşırı Dozda Akışkanlaştırıcı Kimyasal Katkı Kullanımının Taze ve Sertleşmiş Betonun Bazı Özellikleri Üzerine Etkileri, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, Cilt.6, Sayı., ss.79-91.
- Uchikawa, H., Hanehara, S., Sawaki, D., 1997. The Role of Steric Repulsive Force in the Dispersion of Cement Particles in Fresh Paste Prepared with Organic Admixture, Cem ConcrRes 27 -37-50.
- Uysal, T. 2012. Su İçerisindeki Ağır Metal iyonlarının Kuluncak (Malatya) Vermikülitleri Üzerine Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya. 31-36.
- Ün, Hayri., 2007. Pamukkale Üniversitesi Malzeme Bilgisi-Reoloji Ders Notları.
- Venedik, D., 2006, Sulardaki krom(III) Kirliliğinin Diatomit ile Giderilmesi, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Wang, S., Li, H., 2007. Kinetic Modelling and Mechanism of Dye Adsorption on Unburned Carbon. Dyesand Pigments, 308-314p.
- Walker, G., 2000. Textile Waste Water Treatment Using Granular Activated Carbon Adsorption in Fixed Beds. Separation Science and Technology 35, 1329-1341.
- Weber, W.J., Morris, J.C., 1964. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. J. San. Engt. Div., 31-39s.
- Winnefeld, F., Becker, S., Pakusch, J., Götz, T., 2007. Effects of the Molecular Architecture of Comb-shaped Superplasticizers on Their Performance in Cementitious Systems, Cem. Concr. Compos. 29, 251–262.
- Yahia, A; 2010. Shear-thickening Behavior of High-Performance Cement Grouts — Influencing Mix-Design Parameters, Cement and Concrete Research 41, 230–235.
- Yamada, K., Takahashi, T., Hanehara, S., 2000. Effects of The Chemical Structure on The Properties of Polycarboxylate-Type Superplasticizer, Cem ConcrRes, 197–207p.

- Ye, Y.S., Huang, H.L., Hsu, K.C., 2005. A Water-Soluble Acrylate/Sulfonate Copolymer. I. Its Synthesis and Dispersing Ability on Cement. J Appl Polym Sci, 2490–2496p.
- Yıldırım, H., Yorulmazel, V., Ardaç, E., 1996. Süper ve Normal Akışkanlaştırıcı Katkıların Çimento ile Uyuşumu”, 4. Ulusal Beton Kongresi, 30-31 Ekim- 1 Kasım, İstanbul, ss. 25-33.
- Yıldırım, S.T., 2009. Yapı Malzemeleri Notları, Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, s.186.
- Yoshioka, K., Sakai, E., Daimon, M. 1997. Role of Steric hindrance in The Performance of Superplasticizers for Concrete. J Am Ceram Soc, 2667–2671p.
- Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S., S., Dorris, K., L., 2000. The Removal of Heavy Metal from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorption-Removal of Copper. Journal of Hazardous Materials, 33-42p.
- Zhang, Y-R., Kong, X-m., Lu, Zb., Lu, Z-c., Hou, S-s., 2015. Effects of the Chargecharacteristics of Polycarboxylate Superplasticizers on the Adsorption and the Retardation in Cement Pastes, Cement and Concrete Research 67 -184–196.
- 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, Cem. Concr. Compos, 153–162p.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Kubra KAYA
Doğum Yeri ve Yılı : İnegöl, 1991
Medeni Hali : Bekar
E-posta : İngilizce, Almanca

Eğitim Durumu

Lise : İnegöl Naire Çikayeva Anadolu Lisesi 2005-2009
Lisans : ESOGÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü 2009-2014
SDÜ, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği 2014-2017

Mesleki Deneyim

İnegöl Pi Analitik Dershaneleri, 2013-2014
Gül ve Gül Ürünleri Araştırma ve Uygulama Merkezi
2014-2015

Yayınları

Kaya vd., 2017. The Fluidity Behaviours Of Cement Systems Superplasticized With Polymers. Uluslararası Yapılarda Kimyasal Katkılar 5. Sempozyum ve Sergisi, 19-20 Ekim, Ankara, 523-535.