

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

**ÇAPRAZ BAĞLI POLİMER İÇEREN
SÜPERAKIŞKANLAŞTIRICILARIN ÇİMENTO ESASLI
MALZEMELERDEKİ UYGULAMALARI**

Gülce ŞENTÜRK GÜZEY

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2017**



© 2017 [Gölce ŞENTÜRK GÜZEY]

TEZ ONAYI

Gölce ŞENTÜRK GÜZEY tarafından hazırlanan " **Çapraz Bağlı Polimer İçeren Süperakışkanlaştırıcıların Çimento Esaslı Malzemelerdeki Uygulamaları**" 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 ERZENGİN

Süleyman Demirel Üniversitesi

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Sabriye PERÇİN ÖZKORUCUKLU

İstanbul Üniversitesi

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Mehmet Gönen

Süleyman Demirel 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.

Gölce ŞENTÜRK GÜZEY

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Süperakışkanlaştırıcıların Çimentolu Sistemlerde Etki Mekanizması	2
1.1.1. Elektrostatik itme kuvveti	3
1.1.2. Sterik etki	4
1.2. Akışkanlaştırıcıların Gelişimi	5
1.2.1. Lignosülfonat bazlı akışkanlaştırıcılar	5
1.2.2. Melamin ve naftalin formaldehit sülfonat bazlı akışkanlaştırıcılar	5
1.2.3. Polikarboksilat bazlı süperakışkanlaştırıcılar	7
1.3. Çimento Özellikleri	8
1.4. Çimento Hidratasyonu	9
1.4.1. Hidratasyon süreçleri	10
1.5. Çimento-Süperakışkanlaştırıcı Katkı Uyumunu Etkileyen Faktörler	11
1.5.1. Çimentoya bağlı parametreler	12
1.5.2. Akışkanlaştırıcıya bağlı parametreler	12
1.6. Adsorpsiyon (Yüzeye Tutunma)	12
1.6.1. Adsorpsiyon türleri	13
1.6.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	14
1.6.2.1. Adsorbanın yüzey alanı	14
1.6.2.2. Adsorbanın gözenek büyüklüğü	14
1.6.2.3. Adsorbatın çözünürlüğü	14
1.6.2.4. Adsorbatın molekül büyüklüğü	14
1.6.2.5. Temas süresi	15
1.6.2.6. Çözeltinin pH değeri	15
1.6.2.7. Ortam sıcaklığı	15
1.6.2.8. Başlangıç adsorbat derişimi	16
1.6.2.9. Basınç	16
1.7. Çimentolu Sistemlerin Reolojik Davranışları	16
1.7.1. Reolojik modeller	17
1.7.1.1. Bingham modeli	17
1.7.1.2. Modifiye Bingham modeli	18
1.7.1.3. Herschel-Bulkley modeli	19
2. KAYNAK ÖZETLERİ	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM	27
3.1. Materyaller	27
3.2. Kullanılan Cihazlar	28
3.2.1. Süperakışkanlaştırıcı sentez düzeneği	28
3.2.2. pH metre	29
3.2.3. Bilgisayar kontrollü Anton Paar MCR52 Reometre	30
3.2.4. Mini çökme deney konileri	31

3.2.5. Çimento harcı yayılma tablası deney seti	31
3.2.6. Laboratuvar tipi çimento harç/hamur karıştırıcısı.....	32
3.2.7. Reometre ölçüm uçları	33
3.2.8. Vicat deneyi test düzeneği	33
3.3. Süperakışkanlaştırıcı Sentezi	34
3.4. Süperakışkanlaştırıcıların Karakterizasyonu.....	36
3.4.1. Yapısal karakterizasyon ve polimer molekül ağırlıklarının belirlenmesi	36
3.4.1.1. Fourier Dönüştürümlü Infrared Spektroskopisi Yöntemi (FTIR).....	36
3.4.1.2. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC).....	36
3.5. Süperakışkanlaştırıcıların Çimento Yüzeyine Adsorpsiyonu.....	38
3.6. Çimento Hamurlarının İşlenebilirlik ve Reoloji Deneyleri.....	38
3.6.1. Çimento hamuruna uygulanan “mini çökme” deneyi	38
3.6.2. Çimento hamurunun reolojik davranışının belirlenmesi.....	39
3.6.3. Vicat aleti ile çimento hamurunun priz süresinin tayini	40
3.7. Çimento Harçlarının İşlenebilirlik Deneyleri.....	40
3.7.1. Çimento harçlarına uygulanan “yayılma tablası” deneyi.....	40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	42
4.1. mPEGA- PPGDMA-MAA Çapraz Bağlı Polimerlerin Karakterizasyonu	42
4.2. Çimento Yüzeyine Süperakışkanlaştırıcı Adsorpsiyonu.....	45
4.3. mPEGA- PPGDMA-MAA Çapraz Bağlı Polimer İçeren Çimento Hamurlarının İşlenebilirlik Bulguları	48
4.4. mPEGA- PPGDMA-MAA Çapraz Bağlı Polimer İçeren Çimento Harçlarının İşlenebilirlik Bulguları	52
4.5. mPEGA-PPGDMA-MAA Çapraz Bağlı Polimer İçeren Çimento Hamurlarının Priz Süresi Tayini	53
4.6. mPEGA-PPGDMA-MAA Çapraz Bağlı Polimer İçeren Çimento Hamurlarının Reolojik Davranışının Modellenmesi	56
4.6.1. Bingham modeli	59
4.6.1.1. Süperakışkanlaştırıcı çapraz bağ oranının plastik viskoziteye etkisi.....	59
4.6.1.2. Farklı süperakışkanlaştırıcı dozunun plastik viskozite etkisi.....	60
4.6.1.3. Farklı su/çimento oranının plastik viskoziteye etkisi.....	61
4.6.2. Modifiye Bingham modeli	62
4.6.2.1. Farklı çapraz bağ oranının modifiye Bingham reolojik parametrelerine etkileri	62
4.6.2.2. Farklı süperakışkanlaştırıcı dozlarının modifiye Bingham reolojik parametrelerine etkileri	65
4.6.2.3. Farklı su/çimento oranlarının modifiye Bingham reolojik parametrelerine etkileri	67
4.6.3. Herschel-Bulkley modeli	69
4.6.3.1. Farklı çapraz bağ oranlarının Herschel-Bulkley reolojik parametrelerine etkileri	69
4.6.3.2. Farklı süperakışkanlaştırıcı dozlarının Herschel-Bulkley reolojik parametrelerine etkileri	74
4.6.3.3. Farklı su/çimento oranlarının Herschel-Bulkley reolojik parametrelerine etkileri	78
5. SONUÇLAR VE GENEL DEĞERLENDİRME.....	84
6. KAYNAKLAR	88
ÖZGEÇMİŞ	95

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇAPRAZ BAĞLI POLİMER İÇEREN SÜPERAKIŞKANLAŞTIRICILARIN ÇİMENTO ESASLI MALZEMELERDEKİ UYGULAMALARI

Gülce ŞENTÜRK GÜZEY

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

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

Bu tez çalışmasında, çimento içeren sistemleri (hamur, harç, beton) etkin şekilde akışkanlaştırmak amacıyla tasarlanan farklı çapraz bağ oranına sahip mPEGA-PPGDMA-MAA süperakışkanlaştırıcılarının sentezi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, çimento esaslı sistemin reolojik davranışı 3 farklı model (Bingham, MB ve HB) yaklaşımıyla karşılaştırmalı incelenerek, bulgular tartışılmıştır. Bu araştırmaların sonucunda; FTIR spektrumlarında C=O, C-H, C=C ve C-O gerilme şiddetlerindeki küçük artışlar ve bantlarda oluşan pik sayısının artışı ile sentezlenen çapraz bağlı süperakışkanlaştırıcılardaki çapraz bağ oluşumunu kanıtlar niteliktedir. GPC sonuçlarına bakıldığında, çapraz bağlı olmayan SA için molekül ağırlığı değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Polimer yapısında çapraz bağlanmanın oluşu ile molekül ağırlığının azaldığı ifade edilebilir. Ayrıca çapraz bağ miktarının artışı polimerizasyonun kontrol edilebilirliğini azaltmaktadır. Heterojenlik indekslerine bakıldığında, en kontrollü polimerizasyonun çapraz bağlı olmayan süperakışkanlaştırıcı olan SA üretiminde gerçekleşmektedir (PDI: 1.21).

Adsorpsiyon sonuçları çapraz bağlı olmayan polimerin yüksek oranda çimento yüzeyine adsorplandığını göstermiştir. Çapraz bağlı mPEGA-PPGDMA-MAA süperakışkanlaştırıcı katkı ilavesinin çimento hamurunun priz başlangıç ve bitiş süresini bir miktar arttırmaktadır. Çapraz bağ oranındaki ufak değişimlerin ise, priz başlama ve bitiş süresini etkilememektedir. Çapraz bağlı polikarboksilat bazlı SA'lar ile hazırlanan çimento hamurlarının reolojik davranışının üç model parametresi içeren Herschel-Bulkley modeli ile incelenebileceği sonucuna varılmıştır. mPEGA-PPGDMA-MAA polimerlerinin kayma kalınlaşması ($n > 1$) davranışına neden olmaktadır. HB modeli parametrelerine göre, çapraz bağ oranı arttıkça eşik kayma gerilimi ve kıvam faktörü azalmaktadır. Çapraz bağın varlığının kayma kalınlaşması davranışının şiddetini bir miktar azaltabileceği ve zamana bağlı olarak bu şiddetin yapıda oluşan hidratasyon ürünleri ile özellikle çapraz bağlı SA içeren sistemde azaldığı akış indeksi değerlerinden anlaşılmıştır. Reolojik parametreler (τ_0 , K, n) ve efektif viskozite değerleri birlikte incelendiğinde, ÇBSA2 katkılı sistem (su/çimento: 0.31) için optimum süperakışkanlaştırıcı dozu % 0.3 (çimento kütleline göre) olarak bulunmuştur. Ayrıca farklı su/çimento oranlarında hazırlanan, % 0.3 dozunda ÇBSA2 katkılı çimento hamurları için optimum su/çimento oranının 0.31 olduğu tespit edilmiştir.

Tüm bu sonuçlar, çimento esaslı sisteminlerde faz ayrışmasının olmadığı ve sistemin hem akışkan (taze) hal hem de katı (sertleşmiş) hal özelliklerinin en üst seviyede gerçekleşebileceği değerler baz alınarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çapraz bağ, polikarboksilat, süperakışkanlaştırıcı, reoloji, işlenebilirlik, çimento hamuru, çimento harcı, Herschel-Bulkley modeli, FTIR, GPC.

2017, 95 sayfa



ABSTRACT

M.Sc. Thesis

THE APPLICATIONS OF SUPERPLASTICIZERS CONTAINING CROSS-LINKED POLYMERS IN CEMENT BASED MATERIALS

Gölce ŞENTÜRK GÜZEY

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

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

In this thesis, the synthesis of mPEGA-PPGDMA-MAA superplasticizers with different cross-linking ratios designed to fluidize effectively cement-containing systems (dough, mortar, concrete) was carried out. In addition, the rheological behavior of the cement based system was investigated comparatively with three different models (Bingham, MB and HB) and the findings were discussed. As a result of these investigations; There is evidence of cross-linking in the cross-linked superplasticizers synthesized by small increases in the C = O, C-H, C = C and C-O stretch intensities in the FTIR spectra and an increase in the number of peaks in the bands. GPC results show that the molecular weight values for non-cross-linked SA are higher. The formation of cross-linking in the polymer structure can be said to decrease the molecular weight. In addition, increasing the amount of crosslinking reduces the controllability of the polymerization. Given the heterogeneity indices, the most controlled polymerisation occurs in the production of non-cross-linked superplasticizer SA (PDI: 1.21).

The adsorption results show that the non-cross-linked polymer is adsorbed to the cement surface at high ratios. Crosslinked mPEGA-PPGDMA-MAA superplasticizer improves the start and finish times of the cement paste in the addition of additives. Minor changes in the cross-linking ratio do not affect the start and end times of the set. The rheological behavior of cement pastes prepared with cross-linked polycarboxylate-based SPs was concluded by the Herschel-Bulkley model with three model parameters. Causes the shear thickening ($n > 1$) behavior of mPEGA-PPGDMA-MAA polymers. According to the HB model parameters, the threshold shear stress and the consistency factor decrease as the cross-linking ratio increases. The presence of cross-linking reduces the severity of the shear-thickening behavior and, depending on the time, it is understood that this intensity is reduced by structurally occurring hydration products and especially by reduced flow index values in systems containing cross-linked SP. When the rheological parameters (τ_0 , K, n) and effective viscosity values were examined together, the optimum superplasticizer dosage for the CBSA2 added system (water / cement: 0.31) was found to be 0.3 % (based on cement mass). In addition, it was determined that the optimum water / cement ratio for cement paste with CBSA2 added 0.3 % in different water / cement ratios is 0.31.

All these results are based on the assumption that there is no phase separation in the cementitious system and that both the fluid (fresh) state and solid (hardened) state properties of the system can be achieved at the highest level.

Keywords: Cross-linkage, polycarboxylate, superplasticizer, rheology, workability, cement paste, cement mortar, Herschel-Bulkley model, FTIR, GPC.

2017, 95 pages



TEŞEKKÜR

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

Hayatımın her döneminde maddi ve manevi destekleri ile sürekli yanımda olan, beni yetiştiren, bugünlere getiren babam Aytekin Şentürk'e, annem Beyhan Şentürk'e ; her koşulda yanımda olan eşim Emre Güzey'e ve hayatıma tüm güzellikleriyle gelen ve tezimi yazarken bile benden ayrılmayan biricik kızım Miray Güzey'e sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, tez çalışmam boyunca bana yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Uğur Durmaz'a, Anıl Bodur'a, Velican Özdemir'e, Kübra Kaya'ya teşekkür ederim.

Gülce ŞENTÜRK GÜZEY
Isparta, 2017

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Süperakışkanlaştırıcı moleküllerinin çimento tanesine tutunmasının şematik gösterimi.....	3
Şekil 1.2. Elektrostatik ve sterik etki modelleri	4
Şekil 1.3. Normal ve süperakışkanlaştırıcıların çimento hamurunda yarattıkları akışkanlaştırıcı etki (a:çimento+su, b:çimento+su+%0.3 lignosülfonat, c:çimento+su+% 0.3 SMF).....	6
Şekil 1.4. Çapraz bağlı polikarboksilatların çimento tanelerine bağlanması ve hidrolizi	8
Şekil 1.5. Bingham modeline uyan akışkanların akış grafiği	17
Şekil 1.6. Herschel-Bulkley modeline uyan akışkanların akış grafiği	19
Şekil 3.1. Polimer hazırlama düzeneği	29
Şekil 3.2. Mettler Toledo pHmetre	30
Şekil 3.3. Anton Paar MCR52 reometre	30
Şekil 3.4. Kantro mini-çökme deney konisi	31
Şekil 3.5. Çimento harcı yayılma tablası deney düzeneği	32
Şekil 3.6. Laboratuvar tipi harç/hamur karıştırıcısı (Liya Test)	32
Şekil 3.7. Reometre ölçüm uçları (sağ: ST59-2V-44.3/120 stirrer; sol: ST22-6V-16/106 stirrer)	33
Şekil 3.8. Vicat deneyi test düzeneği	34
Şekil 3.9. Çapraz bağlı mPEGA-PPGDMA-MAA polimeri sentez reaksiyonu.....	35
Şekil 4.1. Süperakışkanlaştırıcılara ait FTIR spektrumları	42
Şekil 4.2. Farklı çapraz bağ oranında süperakışkanlaştırıcı katkılı çimento hamurlarının işlenebilirlik davranışları	49
Şekil 4.3. ÇBSA2 katkılı çimento hamurlarının su/çimento oranına bağlı işlenebilirlik davranışının zamanla değişimi	50
Şekil 4.4. Farklı dozda ÇBSA2 katkılı çimento hamurlarının işlenebilirlik davranışlarının zamanla değişimi	51
Şekil 4.5. Harçların hidratasyon zamanına bağlı işlenebilirlik davranışı (SA dozu: çimentoya göre kütlece % 0.2)	53
Şekil 4.6. Farklı çapraz bağ oranında süperakışkanlaştırıcı katkılar ile hazırlanan örneklerin priz sürelerinin tayini	55
Şekil 4.7. Süperakışkanlaştırılmış çimento hamurlarının zamana bağlı batma derinliği değişimi	55
Şekil 4.8. Çimento hamurlarının farklı zamanlardaki akış eğrileri (su/çimento:0.33; SA dozu kütlece %0.3)	58
Şekil 4.9. SA çapraz bağ oranının çimento hamurunun plastik viskozitesine etkisinin zamanla değişimi (Bingham modeli)	59
Şekil 4.10. SA dozunun çimento hamurunun plastik viskozitesine etkisinin zamanla değişimi (Bingham modeli ; su/çimento: 0.31)	60
Şekil 4.11. Su/çimento oranının çimento hamurunun plastik viskozitesine etkisinin zamanla değişimi (Bingham modeli, SA: kütlece % 0.3).....	61
Şekil 4.12. Çapraz bağ oranının çimento hamurlarının eşik kayma gerilimine etkisinin zamanla değişimi (Modifiye Bingham modeli)	63
Şekil 4.13. Çapraz bağ oranının çimento hamurlarının viskozitesine etkisinin zamanla değişimi (Modifiye Bingham modeli)	64
Şekil 4.14. Çapraz bağ oranının çimento hamurlarının C/μ değerine etkisinin zamanla değişimi (Modifiye Bingham modeli)	64

Şekil 4.15. Farklı dozlarda ÇBSA2 içeren çimento hamurlarının eşik kayma gerilimi ve hidrasyon zamanı ilişkisi (Modifiye Bingham modeli)	65
Şekil 4.16. Farklı dozlarda ÇBSA2 içeren çimento hamurlarının göre viskozite ve hidrasyon zamanı ilişkisi (Modifiye Bingham modeli)	66
Şekil 4.17. Farklı dozlarda ÇBSA2 içeren çimento hamurlarının C/μ değeri ve hidrasyon zamanı ilişkisi (Modifiye Bingham modeli)	66
Şekil 4.18. Su/çimento oranının çimento hamurlarının eşik kayma gerilimine etkisi (Modifiye Bingham modeli, ÇBSA2: kütlece %0.3)	67
Şekil 4.19. Su/çimento oranının çimento hamurlarının viskozitesine etkisi (Modifiye Bingham modeli, ÇBSA2: kütlece % 0.3)	68
Şekil 4.20. Su/çimento oranının çimento hamurlarının C/μ değerine etkisi (Modifiye Bingham modeli, ÇBSA2: kütlece % 0.3)	68
Şekil 4.21. Farklı çapraz bağ oranlarının çimento hamurlarının eşik kayma gerilimine etkisi (HB modeli)	70
Şekil 4.22. Farklı çapraz bağ oranlarının çimento hamurlarının kıvam faktörüne etkisi (HB modeli)	71
Şekil 4.23. Farklı çapraz bağ oranlarının çimento hamurlarının akış indeksine etkisi (HB modeli)	72
Şekil 4.24. Farklı çapraz bağ oranlarında SA içeren çimento hamurlarının efektif viskozite (30 ; 60 ; 90 s ⁻¹) ve hidrasyon zamanı ilişkileri	73
Şekil 4.25. Farklı dozlardaki ÇBSA2 katkılı çimento hamurlarının eşik kayma gerilimi ve hidrasyon zamanı ilişkisi	74
Şekil 4.26. Farklı dozlarda SA ile süperakışkanlaştırıcı katkılı çimento hamurlarının kıvam faktörü ve hidrasyon zamanı ilişkileri	75
Şekil 4.27. ÇBSA2 katkılı çimento hamurlarının farklı dozlardaki akış indeksi ve hidrasyon zamanı ilişkileri	76
Şekil 4.28. Farklı dozlarda ÇBSA2 içeren çimento hamurlarının efektif viskozite (30 ; 60 ; 90 s ⁻¹) ve hidrasyon zamanı ilişkileri	77
Şekil 4.29. Su/çimento oranının çimento hamurlarının eşik kayma gerilimi etkisinin zamanla değişimi (ÇBSA2: kütlece % 0.3)	78
Şekil 4.30. Su/çimento oranının çimento hamurlarının kıvam faktörüne etkisinin zamanla değişimi (ÇBSA2: kütlece % 0.3)	79
Şekil 4.31. Su/çimento oranının çimento hamurlarının akış indeksine etkisinin zamanla değişimi (ÇBSA2: kütlece % 0.3)	80
Şekil 4.32. Su/çimento oranının çimento hamurlarının efektif viskozitelerine etkisinin zamanla değişimi (ÇBSA2: kütlece % 0.3)	82

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. CEM I 42.5 R Portland çimentosunun bileşen oranları, kimyasal ve fiziksel özellikleri	28
Çizelge 3.2. Sentezlenen süperakışkanlaştırıcıların kimyasal yapıları	35
Çizelge 4.1. Polimerlere ait moleköl ağırlıkları ve heterojenlik indeksi (PDI) değerleri	44
Çizelge 4.2. Çimento yüzeyine SA adsorpsiyon miktarı ve oranları	47
Çizelge 4.3. Çimento hamurlarının yayılma sonuçları	48
Çizelge 4.4. Farklı çapraz bağ oranına sahip süperakışkanlaştırıcıların priz başlama ve sona erme sürelerine etkisi	54



SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR DİZİNİ

AA	: Akrilik asit
A	: Alan
Al ₂ O ₃	: Alüminyum oksit
APS	: Amonyum persülfat
BMC	: Yapı malzemeleri hücresi
C ₃ A:	: trikalsiyum alüminat
C ₂ S	: bikalsiyum silikat
C ₃ S	: trikalsiyum silikat
C ₄ AF	: tetra kalsiyum alümino ferrit
CaO	: Kalsiyum oksit
CLPC	: Cross-linked polycarboxylate (çapraz bağlı polikarboksilat)
ÇBSA	: Çapraz bağlı süperakışkanlaştırıcı
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)
HB	: Herschel-Bulkley
K	: Kıvam faktörü
K ₂ O	: Potasyum oksit
KBr	: Potasyum bromür
KYB	: Kendiliğinden Yerleşen Beton
MAA	: Metakrilik asit
MgO	: Magnezyum oksit
MLS	: Modifiye lignosülfonat
MPC	: Modifiye polikarboksilat
M _n	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı
M _w	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı
n	: Akış indeksi
NaOH	: Sodyum hidroksit
Na ₂ O	: Sodyum oksit
PC	: Polikarboksilat

PCE	: Polikarboksilat ester
PDI	: Heterojenlik indeksi
PEG	: Polietilen glikol
PEGA	: Polietilen glikol akrilat
PEGDA	: Polietilen glikol diakrilat
PEGMA	: Polietilen glikol metakrilat
PEO	: Polietilen oksit
PPG	: Polipropilen glikol
PPGDMA	: Polipropilen glikol dimetakrilat
PMS	: Polimelamin sülfonat
PNS	: Polinaftalin sülfonat
SA	: Süperakışkanlaştırıcı
SEM	: Scanning Electron Microscope/ Taramalı Elektron Mikroskobu
SiO ₂	: Silisyum oksit
SMF	: Sülfon melamin formaldehit
SNF	: Sülfon naftalin formaldehit
SO ₃	: Sülfür trioksit
TOC	: Toplam Organik Karbon
XRD	: X-Ray Diffractometer / X Işını 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

Günümüzde fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkilere karşı dayanıklı, kaliteli ve yüksek performanslı beton üretimi çimentolu sistemlerde kimyasal katkıların kullanımı ile mümkün olmaktadır. Katkılar; su, çimento ve agrega dışında betona veya harca karıştırma esnasında veya hemen öncesinde eklenen malzemelerdir. Katkılar taze veya sertleşmiş betonun bir veya birden fazla özelliğini geliştirebilir.

Genel olarak, akışkanlaştırıcı katkılar üç amaca yönelik olarak kullanılmaktadır;

- ✓ Katkı içermeyen kontrol betonu ile aynı çimento dozajı ve işlenebilirliğe sahip, düşük su/çimento oranı ile beton üretiminde su azaltma amaçlı olarak.
- ✓ Hem su hem de çimento miktarını azaltarak katkı içermeyen kontrol betonu ile aynı işlenebilirlikte ve aynı dayanıma sahip beton üretiminde.
- ✓ Katkı içermeyen kontrol betonu ile aynı bileşenlere sahip katkılı betonun işlenebilirliğini artırmak amacıyla kullanılmaktadır (Ramyar, 2007).

Son yıllarda beton teknolojisinde kaydedilen en önemli gelişmelerden biri süperakışkanlaştırıcı katkıların kullanılmasıdır. İnşaat endüstrisinde süperakışkanlaştırıcı katkılar, beton karışımların işlenebilirliğini artırmak ve yüksek dayanımlı beton üretebilmek amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Beton katkı maddeleri, betonun bazı özelliklerini değiştirerek performansını artırabilmek ve/veya betonun daha ekonomik olmasını sağlayabilmek için kullanılmaktadır. Taze betonun işlenebilirliğini artırmak, priz sürelerini değiştirmek, sertleşmiş betonun dayanım ve dayanıklılığını arttırmak gibi amaçlarla beton üretiminde kimyasal katkılar kullanılmaktadır. Beton teknolojisinde kimyasal katkı maddeleri, su içerisinde erime özelliği bulunan katkı maddeleri olarak tanımlanmaktadır. Betonun karışım suyunu azaltan katkılar, taze betonun priz almasını geciktiren veya hızlandıran katkılar, kimyasal katkı maddeleri olarak anılan katkı grubu içerisinde yer alan maddelerdir (Topçu vd., 2006).

Katkı kullanımı, beton karışımında kullanılacak s/ç oranını sabit tutarak, su ve çimento miktarını azaltıp ekonomik yararlar da sağlamaktadır (Akman, 1987).

Akışkanlaştırıcı katkılı betonlarda uygun katkı miktarı seçilmediğinde işlenebilme ve ayırışma problemleri ortaya çıkmaktadır. (İnan vd., 2004). Akışkanlaştırıcıların genel olarak betondaki (Rixom ve Mailvanagam 1986; Akman, 1996) .

Olumlu etkileri; sabit işlenebilmede su gereksinimini %6.5 den fazla azaltabilir, her yaştaki basınç dayanımını %10 dan fazla arttırabilir, daha sıkı bir beton elde ederek donma çözölmeye, agresiv ortama dayanıklılık artar, geçirimsizlik sağlanır, yüzey görünümü düzelir.

Olumsuz etkileri; priz gecikebilir, rötre artabilir, çökme kaybı meydana gelebilir.

Günümüzde, klasik su azaltıcı katkıların yerini yüksek oranda su azaltıcı katkıları diğer bir ifadeyle süperakışkanlaştırıcılar almıştır. Süperakışkanlaştırıcıların etkileri de akışkanlaştırıcıların etkilerine benzer (Uyan vd 1996) . Süperakışkanlaştırıcıların bunun yanında çimento hidratasyonunu hızlandırıcı veya geciktirici etkileri ve hava sürüklenme etkileri gibi ilave fonksiyonları da bulunmaktadır. Bu katkıları suyun yüzey gerilimini normal akışkanlaştırıcılara göre daha az düşürdüklerinden aşırı miktarda hava sürüklemeyiz (Uyan vd 1996) . Bu katılardan biri olan çapraz bağli polimerler hazır-beton üretiminde olduğu gibi birçok endüstriyel alanda karşımıza çıkmaktadır. Polimer içeriğindeki çapraz bağlanma miktarının veya çapraz bağlayıcı türünün değışkenliğine bağli olarak, malzeme üzerindeki etkileri de değıştirilebilmektedir (Ramyar, 2007).

1.1. Süperakışkanlaştırıcıların Çimentolu Sistemlerde Etki Mekanizması

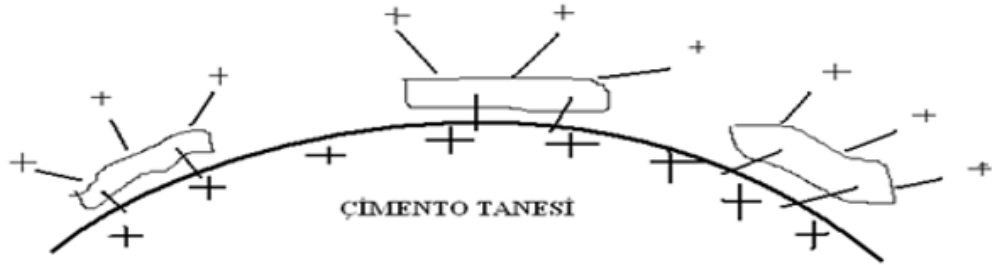
Süperakışkanlaştırıcıların akışkanlaştırıcılık özelliği, yüksek oranda dağıtıcılık (dispersiyon) özellikleri ile katı bağlayıcı tanecikleri birbirinden uzaklaştırmamasından ileri gelmektedir. Dağılma olayı, süperakışkanlaştırıcı moleküllerinin bağlayıcı tanecikler tarafından adsorbe edilmesi sonucunda oluşur. Çimento partiküllerinin dağılma sonrasında kararlı kalması da önemlidir.

Partiküllerin dağılması ve kararlılığı farklı teoriler ile açıklanabilmektedir. İlk teori DLVO (Derjaguin, Landau, Verweck, Overbeck) “liyofobik kolloidler teorisi”dir. Buna göre süperakışkanlaştırıcılar, çimento taneciklerini negatif elektrik yükü ile yükleyerek taneler arasında elektrostatik itme yaratmaktadırlar. Bu elektrostatik itme, polinaftalin sülfonat (PNS) ve polimelamin sülfonat (PMS) gibi sülfon sentetik

polimerlerin çimento tanelerini birbirinden uzaklaştırmadaki ana nedendir (Ramyar, 2007).

İkinci teori “sterik etki teorisi”dir. Sterik etki sonucu oluşan dağılma, polikarboksilat (PC) tipi süperakışkanlaştırıcılarda meydana gelmektedir. Bunların uzun ana zincirleri, polietilen veya polietir yan zincirleriyle büyüterek çimento içinde daha geniş bir hacim kaplamakta ve bu yapı çimento partiküllerinin birbirine yaklaşmasını önlemektedir.

Süperakışkanlaştırıcılar, suda çözündüğü zaman negatif iyon yüküne sahip olurlar. Bu negatif iyonlar, çimento tanelerinin etrafında adsorbe olarak, tanelerle su arasında bir tabaka oluştururlar. Suyun bu şekilde tutulması ile çimento tanelerinin hareket kabiliyeti artar ve böylece betonun işlenebilirliği artmış olur. Elektrostatik etki ve büyük iyonik yapı nedeniyle süperakışkanlaştırıcı molekülleri çimento taneleri üzerinde çabucak dağılırlar. Şekil 1.1' de süperakışkanlaştırıcı moleküllerinin çimento tanesine tutunması gösterilmiştir (Ramyar, 2007).



Şekil 1.1. Süperakışkanlaştırıcı moleküllerinin çimento tanesine tutunmasının şematik gösterimi (Ramyar, 2007)

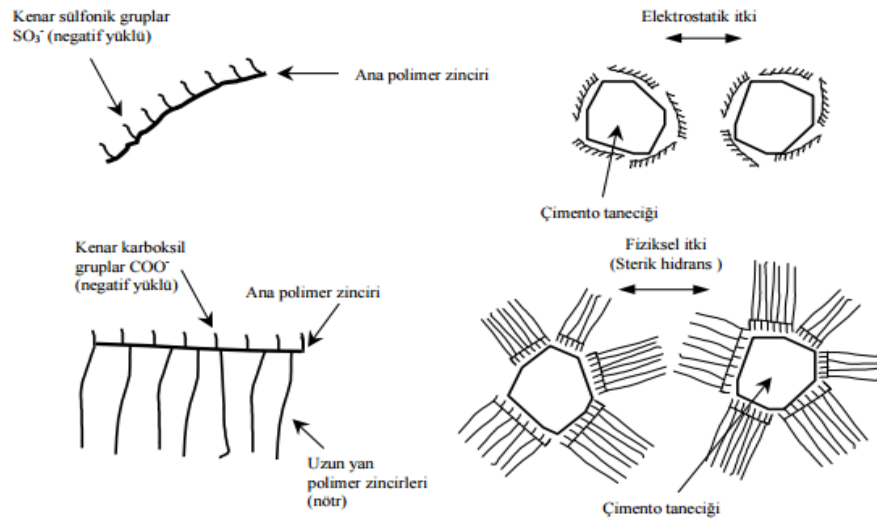
1.1.1. Elektrostatik itme kuvveti

Süperakışkanlaştırıcı, çimento tanelerinin topaklaşmasını önler. Bu etkiyle çimento hamurunun akışkanlığı artar. Çimento tanelerinin topaklaşmasına neden olan çekim kuvvetleri, negatif yüklü SNF ve SMF gibi polimerlerin çimento tanesi üzerinde tutunması sonucu, nötr veya negatif yüklü hale gelmekte ve böylece dağıtma etkisi gerçekleşmektedir. Katkının etkisiyle katı-sıvı ara yüzeyinde oluşan kuvvetler, karışımın kararlılığını etkiler. Askıdaki çimento tanesi benzer elektriksel yük taşır ve

bunların arasında bir itme kuvveti oluşur. Bu elektriksel yükler yeterince fazla ise taneler birbirinden ayrı kalır ve topaklaşma oluşmaz. Şekil 1.2’de, su azaltıcı katkının çimento tanelerinin dağıtılmasına olan etkisi gösterilmiştir (Türkel ve Felekoğlu, 2004 ; Ramyar, 2007).

1.1.2. Sterik etki

Polikarboksilat esaslı katkıların dağıtma etkisi elektrostatik etkiden çok, sterik (fiziksel-geometrisel) engelleme etkisi ile açıklanmaktadır. Şekil 1.2’ de görüldüğü gibi, polimer molekülündeki yan zincirler çimento taneleri arasında fiziksel bir etki oluşturmakta ve topaklaşmayı önlemektedir (Türkel ve Felekoğlu, 2004 ; Ramyar, 2007).



Şekil 1.2. Elektrostatik ve sterik etki modelleri (Türkel ve Felekoğlu, 2004 ; Ramyar, 2007)

Sterik etki, elektrostatik etkinin tersine çimento kompozisyonundan kaynaklanan, boşluk çözeltisindeki iyon tipi ve yoğunluğundan çok daha az etkilenmektedir. Sterik etkide rol oynayan önemli parametreler ana zincir uzunluğu, yan zincirlerin uzunluğu ve yan zincirler arası mesafe olarak verilmektedir.

1.2. Akışkanlaştırıcıların Gelişimi

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 ve Malhotra, 1984). Bu sınıflandırma performansa dayalı bir sınıflandırma olduğundan katkının kimyasal özelliğini yansıtmaz. Ama çoğunlukla lignosülfonat bazlı katkılardan normal; melamin ve naftalin sülfona formaldehit bazlılardan süper ve polikarboksilat bazlı akışkanlaştırıcılardan hiper akışkanlaştırıcılar üretilmektedir (Çil,2000) . Bir lignosülfat bazlı katkıdan tek başına hiper akışkanlaştırıcı performans beklemek mümkün değildir. Fakat bu katkılarda yapılacak modifikasyonlarla çimento esaslı sistemlerde su kesme ve priz ayarlama gibi özellikler değiştirilebilir. Bu sebeple pratikte, performansa dayalı bir sınıflandırma yapılması, kimyasal yapıya dayalı bir sınıflandırma yapılmasından daha uygundur (Türkel ve Felekoğlu, 2004).

1.2.1. Lignosülfonat bazlı akışkanlaştırıcılar

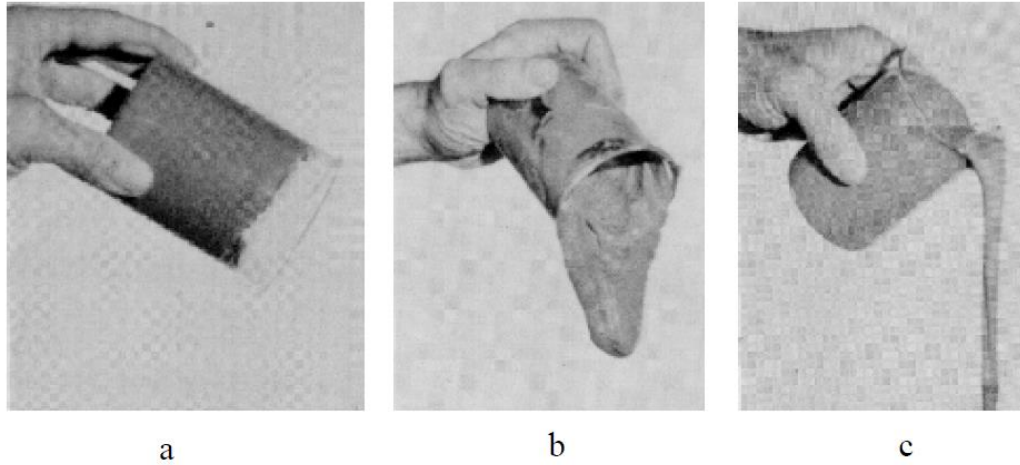
İlk süperakışkanlaştırıcılardan olan lignosülfonat bazlı akışkanlaştırıcılar yüksek oranda şeker içerdikleri için priz gecikmesine sebep olmuştur. Öte yandan özellikle lignosülfonatların sürüklediği hava kabarcıklarının çapı donma çözülme direnci için etkili çaptan (0.2 mm) çok daha büyüktür. Bu nedenle lignosülfonatlar, betonun bünyesinde sürüklenmiş hava boşluğundan çok daha fazla miktarda hapsedilmiş hava boşluğu oluşturarak dayanım ve dayanıklılık kaybına sebep olur. Lignosülfonatlar üzerinde çalışan araştırmacılar şekeri rafine ederek ayrıştırmış ve modifiye lignosülfonatlar (MLS) geliştirilmiştir. Ne var ki yüksek dozajlarda kullanılması halinde stabilite kaybı ve priz gecikmesi gibi önemli problemler yaratacağından, klasik lignosülfonatlarla betonda yakalanabilecek en yüksek su azaltma oranı %10'u geçmemektedir (Türkel ve Felekoğlu, 2004).

1.2.2. Melamin ve naftalin formaldehit sülfonat bazlı akışkanlaştırıcılar

İkinci nesil olarak adlandırılabilen katkılar, melamin (SMF) ve naftalin (SNF) formaldehit sülfonat esaslı süperakışkanlaştırıcılardır. Süperakışkanlaştırıcı sınıfında

en çok kullanılan SMF ve SNF bazlı katkılardır. Bunların dışında poliakrilatlar, polistiren sülfonatlar da kullanılabilir. Süperakışkanlaştırıcılar gerek su azaltma açısından gerekse akışkanlık sağlama açısından lignosülfonatlar'a göre çok daha etkilidir. Şekil 1.3' te SMF esaslı bir süperakışkanlaştırıcının ve lignosülfonat bazlı normal akışkanlaştırıcının çimento ağırlığının %0.3'ü oranında kullanılması ile sağladığı etki görülmektedir (Türkel ve Felekoğlu, 2004). Burada, su azaltma oranı yaklaşık % 15-30'dur.

SNF ve SMF bazlı katkılar birbirleriyle karşılaştırıldığında akışkanlaştırıcı etkinliği açısından naftalin bazlı süperakışkanlaştırıcıların daha etkili olduğu belirlenmiştir (Çil,2000). Bu katkıların kullanımında karşılaşılan en yaygın sorun zamanla betonda meydana gelen işlenebilirlik kaybıdır. Bu sorunun çözümünde işlenebilirliği azalmış karışıma ek katkı ilavesi düşünülmüş ve uygulanmıştır. Bu çözüm ekonomik olmamakla beraber bazı beton üreticileri tarafından halen kullanılmaktadır. İşlenebilirlik sorununun çözümü için 3. nesil olarak adlandırılan polikarboksilat bazlı katkılar geliştirilmiştir (Çil,2000).



Şekil 1.3. Normal ve süperakışkanlaştırıcıların çimento hamurunda yarattıkları akışkanlaştırıcı etki (a:çimento+su, b:çimento+su+% 0.3 lignosülfonat, c:çimento+su+% 0.3 SMF) (Çil,2000)

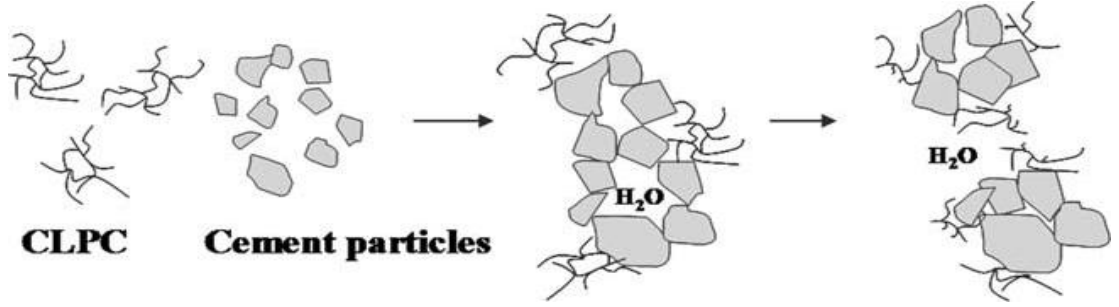
1.2.3. Polikarboksilat bazlı süperakışkanlaştırıcılar

Üçüncü nesil olarak da adlandırılan polikarboksilat-bazlı katkıları, beton karışım suyuunda yüksek oranda su azaltma etkisine sahip olup, aynı zamanda malzemeye yüksek işlenebilme özelliği de sağlayan katkılardır (Çil, 2000).

Polikarboksilat esaslı süperakışkanlaştırıcılar, bir karbon ana zincir ve bu zincire bağlı çok sayıda yan zincirlerden oluşmaktadır. Sahip oldukları çok dallı yapı sayesinde sınırsız modifikasyon imkânları bulunmaktadır (Felekoğlu ve Tosun Felekoğlu, 2014). Çimento tanecikleri katkı ile etkileştirilmeden önce zıt yüklü çimento taneleri arasında van der Waals çekim kuvvetleri bulunmakta ve bu kuvvetler zamanla çimento hamurunda topaklaşmaya neden olmaktadır. Katkı ilavesinde çimento taneciklerinin yüzeyine adsorbe olan katkı, yüzeyi negatif yükleyerek elektrostatik etki oluşturmaktadır. Polikarboksilat esaslı katkılarda ise ilave sterik etki kuvvetleri oluşmaktadır. Bunlardan ilk ikisi tüm katkılarda oluşurken, polikarboksilat esaslı süperakışkanlaştırıcılarda ek olarak gözlenen sterik etkinin kaynağı polioksietilen yan zincirlerdir (Yousaf vd., 2013). Kimyasal yapılarına ve dozajlarına bağlı olarak, polikarboksilat esaslı katkıların, betonun erken yaşlardaki dayanım kazanma hızını azaltarak priz geciktirici etkilerinin de olduğu bilinmektedir (Frunz vd., 2010). Özellikle hazır beton sektöründe kullanılacak KYB'nin, sahaya taşınması sırasında hızlı priz almaması, uygulanırken de akıcılığını koruması istenmektedir. Kimyasal katkı sektöründe, beton üretiminde ortaya çıkan ihtiyaçlara cevap verebilecek katkıları günümüzde halen geliştirilmektedir. Bu üç nesil katkıları işlevsellik açısından karşılaştırıldığında, kimyasal katkıların nasıl bir gelişme gösterdikleri görülmektedir. Türkiye'de hazır beton sektöründe ekonomik kaygılar ve rekabet sebebiyle halen çoğunlukla 1. nesil katkıları kullanılmaktadır.

Polikarboksilat bazlı süperakışkanlaştırıcıların bir diğeri türü de çapraz bağlı polikarboksilatlarıdır. Şekil 1.4' te çapraz bağlı polikarboksilat katkıların çimento partiküllerine tutunması ve hidrolizi gösterilmektedir (Liu vd., 2014). Moleküldeki çapraz bağlı kısımlar çimentodaki hava içeriğinin azalmasını yani hava moleküllerini süspanse etmeyi sağlarken, çimento partikülüne bağlanmayan açık uçlar akışkanlığın devamını sağlamaktadır. Ayrıca çimentonun gösterildiği şekilde anyonik hidrolizi sonucu elektrostatik itme ve sterik engel koşulları değişmektedir. Çimento

partiküllerindeki dağılmayı ve kararlılığı belirleyen bu koşulların değişimi ile polimer içeriğindeki çapraz bağlanma oranının akışkanlığa etkisi ortaya çıkmaktadır.



Şekil 1.4. Çapraz bağlı polikarboksilatların çimento tanelerine bağlanması ve hidrolizi (Liu vd., 2014)

Yapılan çalışmalarda çimentoda katkı olarak kullanılacak çapraz bağlı polikarboksilatlar da çapraz bağ oranının % 0.1-10 aralığında olması gerektiği sonucuna varılmıştır (Liu vd., 2014). Bunun sebebi, çapraz bağ oranı arttıkça grift bir hal alan polimer yapısı belirli bir çapraz bağ oranına kadar akışkanlığın artmasını sağlamak ve kararlılığı korumaktadır. Çapraz bağ oranı belirlenen aralığın üstüne çıktığında, jelleşmeye başlayan polimer esaslı katkı çimentodaki suyu tutarak topaklanmaya sebep olmaktadır.

1.3.Çimento Özellikleri

Çimentolarda dört ana bileşen vardır. Bunlar karma oksitlerdir (TS EN 197-1, 2002).

- ✓ C_2S olarak kısaltılan $(CaO)_2SiO_2$ (bikalsiyum silikat)
- ✓ C_3S olarak kısaltılan $(CaO)_3SiO_2$ (trikalsiyum silikat)
- ✓ C_3A olarak kısaltılan $(CaO)_3Al_2O_3$ (trikalsiyum alüminat)
- ✓ C_4AF olarak kısaltılan $(CaO)_4Al_2O_3Fe_2O_3$ (tetrakalsiyum alümino ferrit)

Her bir karma oksitin çimentoya kattığı özellikler farklıdır. Bu özellikleri kısaca tanımlarsak; (Ramyar, 2007).

- ✓ C_3S : Hızlı sertleşir, priz başlangıç süresini ve erken yaş dayanımını etkiler.

- ✓ C_2S : Sertleşme yavaş olup bir haftadan sonraki dayanımlarda etkilidir.
- ✓ C_3A : Ortamdaki suyu tüketerek hamurun işlenebilirliğini azaltır. C_3A yüzdesi düşük çimento sülfat etkisine dayanıklıdır. Süperakışkanlaştırıcı içeren sistemde az olması istenir.
- ✓ C_4AF : Dayanım kazanımı azdır, hidrasyonu hızlıdır, renk verir.

Süperakışkanlaştırıcı dağıtma etkisinin kararlı ve sürekli olabilmesi için asıl olarak C_3S ve C_2S bileşenleri üzerinde tutunması gerekmektedir (Akman, 1999).

Ancak C_3A ve C_4AF içeriği fazla olan çimentolarda, katkının bu bileşenlere tutunması sebebiyle C_3S ve C_2S bileşenleri üzerinde tutunan göreceli miktarı, dolayısıyla hamurun akışkanlığı azalır (Ramyar, 2007). Çok sayıda araştırmaya rağmen süperakışkanlaştırıcı katkıları ve C_3A bileşeni arasındaki etkileşimi kontrol eden temel prensipler net olarak anlaşılmamıştır.

TS EN 197-1 standardı genel amaçlı çimentoları (CEM çimentoları) 5 ana tip içerisinde toplamaktadır (TS EN 197-1, 2002);

- ✓ CEM I Portland çimentosu
- ✓ CEM II Portland –kompoze çimento
- ✓ CEM III Portland Yüksek Fırın Cürufllu Çimento
- ✓ CEM IV Pozolanik çimento
- ✓ CEM V Kompoze çimento

1.4. Çimento Hidratasyonu

Beton bileşenleri karıştırıldıktan birkaç saat sonra katı bir yapı oluştururlar. Buna neden olan, çimento ile suyun kimyasal reaksiyonu diğer bir ifadeyle çimentonun hidratasyonu'dur. Su ve sıcaklığa bağlı olan hidrasyonun gelişimi ve açığa çıkan hidrasyon ısısı hem üretici hem uygulayıcı tarafından büyük öneme sahiptir. Bu reaksiyon iyi anlaşıldığında betonun birçok özelliğinin iyi kavranmasına sebep olur. Ancak, bu reaksiyon çok karmaşık bir yapıya sahiptir. En basit ifadesi ile çimento-su arasındaki reaksiyon başlangıçta her bir bileşenin tek başına suyla reaksiyonu olarak açıklanabilir. Bu ilişki ve etkileşimlerdeki rolleri henüz tam anlaşılamamıştır. Su ile

çimentonun teması ile, çimentonun tüm reaktif fazlarında çeşitli iyonlar suya geçerek eriyebildikleri düşük hidrate bileşenler oluşur (Binici vd., 2006).

Süperakışkanlaştırıcı moleküllerinin hidrate olmamış çimento bileşenlerinin yanı sıra, hidrasyon ürünleri tarafından da tutulduğu bilinmektedir. Çimento hamurunun reaksiyonun hızlandığı sertleşme (priz) periyodunda alüminat (C_3A) ve sülfat reaksiyonu devam eder ve iğnemsı yapıda etrenjit kristalleri (C-A-S-H) oluşur. Hidrasyon ürünleri üzerindeki bu tutunma, etrenjit gelişimini oldukça zayıflatır, hatta durdurabilir. Karışımında mevcut olan süperakışkanlaştırıcı moleküllerinin tükenmesiyle birlikte etrenjit tekrar normal şekilde gelişmeye devam eder (Prince vd., 2002).

1.4.1. Hidrasyon süreçleri

Karıştırma Süreci: Bu süreçte alüminatlar ve alçı suda çok hızlı çözünür ve birkaç dakika içinde tepkimeye girerler. Hızlı tepkime sonucu oluşan bileşikler yüksek ısı çıkışına sebep olur. Bu durum kontrol edilemediği takdirde betonda yalancı veya ani priz meydana gelir. Bu da istenmeyen bir durumdur.

Klinkere eklenen alçının çok hızlı çözünmesi sonucu çözünmüş alüminatlar su ile tepkimeye girerek, çimento taneciklerinin etrafında jelimsi bir tabaka oluşturur. Bu jelimsi tabaka alüminatların çok hızlı bir şekilde tepkimesini engeller ve sıcaklığı büyük ölçüde düşürür ve betonun ani priz yapması engellenir. Silikatlar suda çok yavaş çözünür ve ani etkileri yoktur. Bu nedenle bu süreçte alüminatlar baskın bileşendir (Kosmatka vd., 2006).

Uyku süreci: Alüminatların tepkimesi bu periyotta 2-4 saat arasında kontrol edilebilir. Bunun nedeninin jelimsi tabaka olduğu bilinmektedir. Bu periyodun sağladığı en önemli fayda betonun plastik halde taşınması, yerleştirilmesi ve işlenmesidir. Bu süreçte beton işlenebilirliğini korumaktadır. Portland çimentosuyla üretilen hazır betonun yeterli biçimde işlenebilme ömrünün 2 saat olduğu unutulmamalıdır. Bu süre kimyasal katkılarla değişebilmektedir. (Kosmatka vd., 2006).

Sertleşme süreci: Karışım suyu, çözünen kalsiyum iyonları ile aşırı doymun hale ulaşınca, yeni hidratasyon ürünleri oluşmaya başlar ve bunun sonucunda ısı çıkışında yükselme meydana gelir. Bu duruma sertleşmenin (priz) başlangıcı denir. Prizin başlaması ile betonda vibratör uygulaması veya yüzey bitirme işlemi gibi uygulamalar artık yapılamaz. Betona yapılacak müdahaleler kalıcı ayrılmaya neden olur. Bu periyotta beton yüzeyinde sulama, kür katkısı uygulaması ve yüzeyin membranla örtülmesi gibi kür (bakım) işlemleri yapılmaya başlanır. Sertleşme periyodunda oluşan yeni ürünlerin miktarı devamlı artar. Buna paralel olarak ısı oluşumu da artar. Bu ürünler birbirleri ile bağlanıp agregaların etrafında toplanır ve agregaları sararlar. Sonuçta beton sertleşir ve katılaşmaya başlar. Priz sonu en azından betonun üzerinde yürünebileceği bir zamandır (Kosmatka vd., 2006).

Soğuma süreci: Bu süreçte “topochemical” diye adlandırılan reaksiyon gerçekleşir. Çimento hamuru bileşenler açısından doymun hale gelmiştir. Çimento taneciklerinin (C_3S) yüzeyinde hidratasyon başlar ve yüzeyde hidratasyon ürünleri (C-S-H ve CH) oluşur. Betonun dayanım kazanma süreci artık başlamıştır (Kosmatka vd., 2006).

Yoğunlaşma süreci: Bu periyotta reaksiyon yavaşlamaya başlar ve ısı çıkışı önemli düzeyde azalır. Hidratasyon ürünleri artmaya ve gelişmeye devam etmektedir. Bu periyod hidrate olmamış çimento tanecikleri ile suyun bulunması durumunda çok uzun bir süre devam eder. Kısaca, betonun yıllar sürebilecek bir zaman diliminde dayanımı ve dayanıklılığı artar (Kosmatka vd., 2006).

1.5. Çimento-Süperakışkanlaştırıcı Katkı Uyumunu Etkileyen Faktörler

Beton kalitesini etkileyen çimento hamuru akışkanlığı, süperakışkanlaştırıcı katkı kullanılmasıyla arttırılabilmektedir. Ancak, süperakışkanlaştırıcı içeren özellikle düşük su/çimento oranına sahip betonların başlangıçtaki yüksek işlenebilirliği, kısa süre sonra kaybolabilmektedir. Bu durum, süperakışkanlaştırıcı ve çimentonun reolojik olarak uyumsuz olduğunu gösterir (Jiang vd., 1999) .Çimento ve süperakışkanlaştırıcı arasındaki uyum, özelliklerinden kaynaklanan çeşitli faktörlerden etkilenmektedir.

1.5.1. Çimentoya bağlı parametreler

- ✓ Çimentonun kimyasal kompozisyonu (C_3A , C_4AF ve alkali içeriği)
- ✓ Çimentonun inceliği
- ✓ Çimentodaki kalsiyum sülfat miktarı ve form
- ✓ Çimentonun serbest kireci
- ✓ Çimentonun alkali içeriği
- ✓ C_3A 'nın morfolojik yapısı
- ✓ Klinker sülfürizasyon derecesine bağlı reaktivitesi

1.5.2. 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.

1.6. Adsorpsiyon (Yüzeye Tutunma)

Adsorpsiyon genel olarak iki faz arasındaki yüzeyde bir gaz veya çözünenin birikimi; ya da bir başka deyişle ara yüzeyde derişim değışmesidir. Burada gaz veya çözünen madde “adsorplanan”, bunları adsorplayan katı veya sıvı da “adsorban” olarak isimlendirilir. Adsorplanan ve adsorbandan oluşan heterojen karışıma ise “adsorpsiyon sistemi” adı verilir. Adsorpsiyonda adsorplanan madde katının sınır yüzeyinde birikir.

Adsorpsiyon derecesi; adsorban ve adsorplanan madde cinsine, sıcaklığa, adsorplanan maddenin derişimi veya basıncına ve adsorban-adsorplanan arasındaki kimyasal benzerliğe bağlıdır. Adsorpsiyonda, adsorplanan miktar adsorplananın temas ettiği yüzeyle orantılı olduğundan, adsorplayıcının geniş bir temas yüzeyine sahip olması gerekir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir (Erdoğan, 2010).

1.6.1. Adsorpsiyon türleri

Adsorpsiyon 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 tutunur (Arslan, 2013).

Adsorpsiyon iki farklı fazın ara yüzeyi arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir ve ara yüzeyde bir birikme olur. Derişimin artması halinde buna pozitif, azalması halinde ise negatif adsorpsiyon denir. Çözülmüş maddenin adsorpsiyonu iki şekilde gerçekleşebilir.

a)Yüzey gerilimindeki değişikliklerden meydana gelen adsorpsiyon: Bir çözelti içinde bulunan maddenin yüzeydeki ve sıvının içindeki dağılımı farklıdır. Gibbs'e göre; yüzey gerilimini azaltan maddelerin ara yüzeyindeki derişimleri sıvı içinekinden daha fazla, yüzey gerilimini artıran maddelerin ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir.

b)Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon: Kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile teması halinde, iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı, diğeri sıvı ise birçok

yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre, birçok katı su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır (Erdoğan, 2010).

1.6.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörler aşağıda açıklanmıştır.

1.6.2.1. Adsorbanın yüzey alanı

Kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğünün reaksiyonu olumlu yönde artırmaktadır. Burada da adsorbanın yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorbat ile temasının daha fazla olması demektir. Dolayısıyla alan büyüdükçe adsorpsiyon da artar (Kayacan, 2007).

1.6.2.2. Adsorbanın gözenek büyüklüğü

Adsorbanın gözenek büyüklüğü; adsorpsiyondaki temel mantığın adsorbatı, adsorban üzerine almaktır. Burada adsorbanın gözenek büyüklüklerinin artması demek adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artması yani adsorpsiyonun artması demektir (Kayacan, 2007).

1.6.2.3. Adsorbatın çözünürlüğü

Bir çözeltideki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olur. Çünkü bu durumda adsorbatı çözeltiden ayırmak zorlaşacaktır (Lundelius kuralı). Bu da adsorpsiyonun azalması anlamına gelir (Kayacan, 2007).

1.6.2.4. Adsorbatın molekül büyüklüğü

Eğer adsorpsiyon oranı parça içine difüzyon aşaması ile kontrol ediliyorsa ve adsorplanacak maddenin molekül kütlesi küçükse reaksiyon genellikle daha hızlı olur. Molekül büyüklüğü fazla olan adsorbatın gözeneklere adsorpsiyonu zordur.

Dolayısıyla molekül büyüklüğünün azalması demek adsorpsiyonun artması demektir (Kayacan, 2007).

1.6.2.5. Temas süresi

Adsorplama ile temas süresi ilişkisi ele alındığında, başlangıçta mevcut olan yüksek yüzey alanı sonucunda adsorplama miktarında bir artış beklenmektedir. Süre ilerledikçe azalan yüzey nedeniyle, yüzeye tutunacak adsorbat miktarının da azalmasına bağlı olarak adsorblama oranının düşmeye başlaması gerekmektedir. Doygunluk değerine ulaşılmasıyla birlikte adsorplama dış yüzey yerine adsorbentın 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. Gözenek boyutu büyük ya da çok olan adsorbentlerde ise, denge noktasına daha geç ulaşılmaktadır (Yu vd., 2000).

1.6.2.6. Çözeltinin pH değeri

Parçacık yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik yada bazik özelliğine bağlı olarak fonksiyonel gruplar ihtiva etmektedir. Çözelti fazında bulunan adsorbat, katı faz yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutulur. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artar. Bunun nedeni, hidrojen ve hidroksit iyonlarının oldukça güçlü adsorplanma yetenekleridir. Ortamda fazlaca hidrojen ve hidroksit iyonu bulunursa, bu iyonlar adsorbat iyonları ile yüzeye bağlanma yarışına gireceklerdir. Bu da yüzeyin adsorbat molekülleri ile daha az kaplanma riskinin olması demektir. Dolayısıyla adsorpsiyon da nötr duruma göre daha az olacaktır (Kayacan, 2007).

1.6.2.7. Ortam sıcaklığı

Genel olarak 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. Buna ek olarak sıcaklık değişimi adsorplanma işleminin denge kapasitesini

değiştirecektir (Wang ve Li, 2007). Sıcaklık artışı genel olarak reaksiyon hızını da arttırır. Ayrıca sıcaklık adsorpsiyonun tipini karakterize eder.

1.6.2.8. Başlangıç adsorbat derişimi

Değişik 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, adsorblamanın da yavaşlanması beklenmelidir. Farklı adsorbent ve adsorbatlar kullanıldığında başlangıç derişiminin etkisi de değişmektedir (Erdem vd., 2004).

1.6.2.9. Basınç

Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir (Kayacan, 2007).

1.7. Çimentolu Sistemlerin Reolojik Davranışları

Sıvıların akış, katıların deformasyon özelliklerini tanımlayan reoloji, rheos (iş) ve logos (bilim) kelimelerinden oluşmaktadır. Karışımın reolojisi, katı ve sıvı fazda fiziksel ve kimyasal işlemlerin etkisinden dolayı komplekstir. Katılar arasındaki iç kuvvetler akma gerilmesi ile sonuçlanır. Akma gerilmesi, hareketi başlatmak için yenilmek zorundadır. Aşılmadığı durumda, süspansiyon zayıf katı gibi davranır. Akma gerilmesi, katı davranıştan sıvı davranışa geçişi sağlayan malzeme özelliği olarak tanımlanabilir. Çimento karışımları akma gerilmesi göstermesine rağmen, yalnızca süspansiyon değildir. Aynı zamanda hidrasyon sürecinde kimyasal reaksiyonlara da girdiklerinden zamana göre reolojideki davranışı değişir (Tekin , 2011)

Viskozite, bir sıvının akmaya karşı gösterdiği dirençtir. Viskozite arttıkça direnç de artar. Viskoziteyi kısaca şu şekilde açıklayabiliriz: Paralel molekül tabakalarından oluşmuş, yüzeyi 1 cm² ve yüksekliği 1 cm olan "blok" (bir deste kart gibi) bir sıvı düşünelim. Tabakaların en alt yüzeyinin sabit olduğunu kabul edelim. En üstteki sıvı

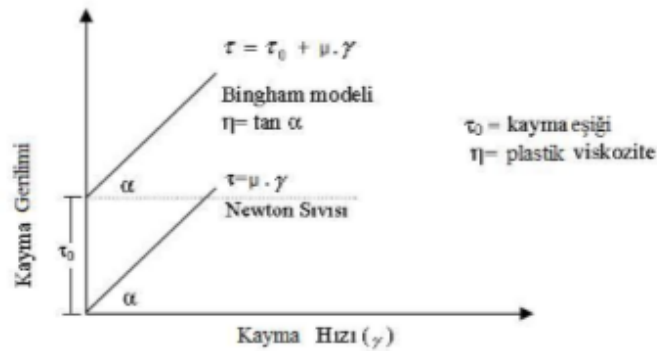
tabakası sabit bir hızla (1 cm/s) hareket ettirildiğinde, diğer bütün tabakalar, en alttaki sabit tabakaya uzaklıkları ile orantılı bir hızla hareket edecektir. Her tabakanın farklı ivmesi olacaktır. Sıvının iç sürtünmesine bağlı olarak da, kuvvetin uygulandığı tabakaya yakın olan tabakalar hızlı, uzak olanlar yavaş hareket edeceklerdir. Sıvı bloğunun sabit olan alt tabakasının yerinde durabilmesi için uygulanan F kuvvetine ters yönde ve eşit değerde bir kuvvete ihtiyaç duyulacaktır. F kuvveti bir gerilim meydana getirecektir. Kuvvetin uygulandığı sıvı yüzeyinin alanı A ve hareketi başlatmak için gereken kuvvet de F ise, birim alana düşen kuvvet F/A olacaktır. Buna kayma gerilimi (shear stress) adı verilmektedir (Çelebi, 2009).

1.7.1. Reolojik modeller

1.7.1.1. Bingham modeli

Bingham eşitliği, etkili/yeterli miktarda bir eşik gerilimi (τ_0) uygulandıktan sonra akış gösteren maddelerin viskozitesini hesaplamak için kullanılır. Kohezyon ve viskozite sergileyen en basit reolojik model Bingham modelidir. Basit olmasına rağmen, birçok araştırmacı tarafından çimento karışımları için uygun olduğu rapor edilmiştir (Yamada vd., 2000; Winnefeld vd., 2007; Erzengin vd., 2016).

Şekil 1.5' te Bingham modeli akış grafiği gösterilmiştir (Çankayalı vd. , 2009)



Şekil 1.5. Bingham modeline uyan akışkanların akış grafiği (Çankayalı vd., 2009)

Bingham plastik sıvılarının reolojik parametreleri eşitlik 1.1 ile hesaplanarak değerlendirilir (Ferraris, 1999).

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma} \quad (1.1)$$

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.

1.7.1.2. Modifiye Bingham modeli

Negatif kayma eşiği değerlerinin görüldüğü ve akış eğrisinin doğrusal olmadığı durumlarda Bingham modeli yerine modifiye Bingham modeli kullanılmaktadır. Modifiye Bingham modeli eşitlik 1.2. ile ifade edilmektedir.

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \gamma + C \gamma^2 \quad (1.2)$$

Bu eşitlikte; τ kayma gerilimini (Pa) τ_0 kayma eşiğini (Pa), μ_p plastik viskoziteyi (Pa.s), γ kayma hızını (s^{-1}) ve C ise modifiye Bingham modelinin ikinci dereceden terimini ($Pa.s^2$) ifade etmektedir (Gonzalez-Taboada vd., 2017).

Reolojik açıdan bakıldığında, $C/\mu < 0$ olduğunda kayma incilmesi ve $C/\mu > 0$ olduğunda ise kayma kalınlaşması gözlenmektedir. Bu tür akışkanlar Newton kuralına uymayan akışkanların özelliğini göstermektedir. Yani, kayma incelmesinde artan kayma hızı ile akışkanın viskozitesinde azalma, kayma kalınlaşmasında ise akışkan viskozitesinde artma gözlenir. Ayrıca $C/\mu = 0$ olduğunda, akışkan reolojik olarak Bingham modeline uymaktadır (Wallevik vd., 2015).

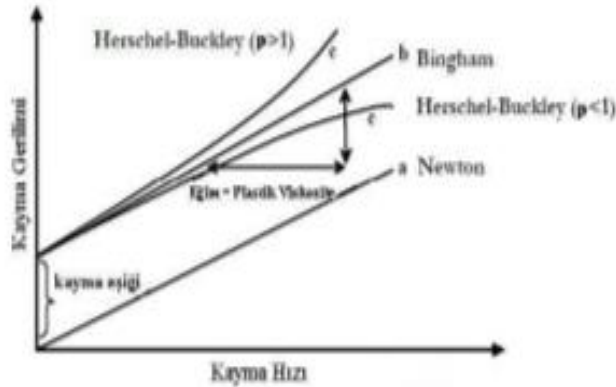
Kayma kalınlaşması, kayma hızının artmasıyla viskozitenin artması olarak açıklanabilir. Kayma kalınlaşması akışı, dallanmış molekül zincirleri arasındaki mekanik engellemeden ötürü kimyasal olarak bağlanmamış yoğun polimerlerde olur. Yüksek yoğunluktaki süspansiyonların kayma davranışında, partiküller birbirine temas ettikçe akmaya karşı direnç artar. Çimento hamurlarında, çimento tanelerinin topaklanması ve taze haldeyken iğne biçimli etrinjit oluşumundan dolayı kayma

kalınlaşması özelliği vardır. Kayma kalınlaşması süperakışkanlaştırıcının ve ince malzemenin tipine, ayrıca agrega boyut dağılımına bağlıdır (Wallevik vd., 2015).

1.7.1.3. Herschel-Bulkley modeli

Herschel-Bulkley (HB) modeli, doğrusal olmayan bir modeldir ve Bingham ve Modifiye Bingham modelleri kullanıldığında engel olunamayan negatif kayma eşiğinin daha doğru bir yaklaşımla değerlendirilebilmesine olanak sağlar. Bilindiği üzere kayma eşiği değeri fiziksel bir büyüklüktür ve sistemde akışı başlatacak minimum gerilim değerini temsil etmektedir. Dolayısıyla, kayma eşiğinin negatif değerler alması seçilen reolojik modelin incelenen sisteme uygun olmadığının da bir göstergesidir.

Şekil 1.6’ da Herschel-Bulkley modeline ait akış grafiği gösterilmiştir (Çankayalı vd., 2009).



Şekil 1.6. Herschel-Bulkley modeline uyan akışkanların akış grafiği (Çankayalı vd., 2009)

Bu durumda yeni denklem şu şekilde olmaktadır:

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (1.3)$$

$$\mu_{eff} = K|\dot{\gamma}|^{n-1} + \tau_0|\dot{\gamma}|^{-1} (|\dot{\gamma}| \geq \dot{\gamma}_0) \quad (1.4)$$

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 (Feys vd., 2008).

Kayma Kalınlaşması ; Kayma hızının artmasıyla viskozitenin artması olarak açıklanabilir. Kayma kalınlaşması akışı, dallanmış molekül zincirleri arasındaki mekanik engellemeden ötürü kimyasal olarak bağlanmamış yoğun polimerlerde olur. Yüksek yoğunluktaki süspansiyonların kayma davranışında, partiküller birbirine temas ettikçe akmaya karşı direnç artar. Çimento hamurlarında, çimento tanelerinin topaklanması ve taze haldeyken iğne biçimli etrinjit oluşumundan dolayı kayma kalınlaşması özelliği vardır (Justnes vd., 2006).

Tiksotropi, zamana bağlı olarak sabit kayma hızında plastik viskozitenin azalması olarak tanımlanır. Newton kuralına uymayan akışkanlar için sabit plastik viskozite değeri, kayma gerilimi uygulandıktan belli bir zaman sonra geçerli olur. Bu tip davranışa tiksotropi denir. Enerjiye maruz kalmayan hareketsiz, taze haldeki çimento hamurunda bu yapının oluşması tiksotropik davranışa sebep olur. Şekil değiştirmeye ilk direnci oluşturan bu yapı, hamura uygulanan yeterli şekil değiştirme enerjisiyle yıkılır (Çankayalı vd., 2009).

Akış indeksi 1'den küçükse kayma incelmesi davranışı sergiler. Kayma incelmesi; sürekli bir kayma akışıyla artan kayma hızıyla viskozitenin düşmesidir (Sökmen, 2005).

Yukarıdaki modeller dışında Casson, Von Berg, Ostwald-de Waele, Eyring, Robertson-Stiff ve Atzeni gibi modeller de mevcuttur (Ferraris, 1999).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Cerulli vd. (1994) , patent çalışmasında farklı oranlarda çapraz bağa sahip olan polikarboksilat süperakışkanlaştırıcıların sentezi ve bu süperakışkanlaştırıcıların diğer geleneksel süperakışkanlaştırıcılar ile çimento harcındaki performansları üzerine çalışmıştır. Çimento harcının hava içeriği, akışkanlık etkisi ve çökme kaybı özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında, çimento türünün ve çalışılan dozajların performansları etkilediği belirtilmiştir. Çimento türünün farklılığından doğan etkiler aynı örneklerin farklı sonuçlar vermesi ile gözlemlenmiştir. Aynı koşullarda olan çalışmalar incelendiğinde akışkanlık etkisinin ve çökme kaybı sonuçlarının çapraz bağlı süperakışkanlaştırıcılarda geleneksel süperakışkanlaştırıcılara göre daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir.

Tanaka vd.(1997) , bu patent çalışmasında bir oksialkilen bazlı köpük giderici maddenin çözündüğü veya 20 μ M çapından daha büyük olmayan parçacıklara sahip polimerin sulu bir çözeltisi olan bir çimento katkı maddesi olarak karışımın akışkanlığını değiştirmek için kullanmıştır. Katkı maddesi olarak doymamış karboksilik asit monomerinden türetilen birimleri içeren ve köpük giderici madde varlığında sentezlenen polimer tercih edilmiştir. Belirli bir şekilde eklenen kopolimerlerin iyi sonuç verdiği gözlemlenmiştir. Katkının çimentolu bileşimlerin akışkanlığının iyi kontrol edilmesini sağladığı ve raf ömrünü uzattığı belirtilmiştir.

Hanehara vd. (1999) kimyasal katkıları, yüksek dayanıma, akışkanlığa, kendinden yerleşebilme özelliğine sahip beton elde etmek amacıyla kullanmışlardır. Taze betonun reolojik özelliklerinin çimento-kimyasal katkı bileşimi, katkı ekleme metodu veya su/çimento oranından kuvvetle etkilenebildiği gösterilmiştir. Hanehara ve ekibinin çalışmasında, çimento hidrasyonu bakış açısından kimyasal katkıların lignin sülfonat, naftalin sülfonat, melamin sülfonat, amino sülfonat ve polikarboksilatın çimento ile etkileşimi, işlevsel faktörler ve çimento etki mekanizmaları yorumlanmıştır. Polikarboksilat bazlı süperakışkanlaştırıcıların uyumlulukları farklı çimento çeşitleriyle incelenmiş ve olumlu sonuç elde edilmiş olmasına rağmen, bu durumun çimento içindeki alkalin sülfatların miktarından oldukça etkilendiği belirtilmiştir. Betonda gerekli olan temel özelliklerden olan dayanım ve reolojik özelliklerin bu katkılardan etkilendiği vurgulanmıştır.

Yamada vd. (2000) polietilenoksit (PEO) yan zincirleri taşıyan polikarboksilat-tipi süperakışkanlaştırıcıların çimento taneciklerini dağıtma özelliklerini araştırmıştır. Polimerlerde analizlenen özellikler PEO yan zincirinin kuvveti, polimerizasyon ana-zincirinin derecesi, karboksilik ve sülfonik gruplar gibi fonksiyonel gruplarının bileşimi ve polimerlerin saflığıdır. Süperakışkanlaştırıcıların çimento içerisinde dağıtıcı olarak etkinliği; farklı su/çimento (s/ç) oranlarında hazırlanan çimento hamurlarında plastik viskozite, işlenebilirlik gibi özellikler belirlenerek değerlendirilmiştir. Ayrıca, polimerlerin kimyasal yapısının akışkanlık üzerine etkilerinin yüksek su/çimento oranına sahip çimento hamurlarında değil, s/ç=0.25'in altındaki oranlarda hazırlanan hamurlar için (daha kuru hamurlar) önemli olduğu vurgulanmıştır. Uzun PEO yan zincirler taşıyan polimerlerin düşük polimerleşme dereceleri (degrees of polymerization) ve yüksek sülfonik grup içeriğinin, yüksek dağıtıcı güç oluşturduğu gösterilmiştir.

Li vd. (2005), blok ve graft zincir gruplarına sahip polietilen oksit (PEO) zincirlerinden bir seri 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 iyi muhafaza özelliklerine sahip olduğu gösterilmiştir. Polimer adsorpsiyonunun %40-65 aralığında olmasının çökme kaybında iyi sonuçlar elde edilmesine sebep 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.

Clemente vd. (2007), patent çalışmasında geleneksel süperakışkanlaştırıcılar ile polikarboksilat-bazlı süperakışkanlaştırıcıların tanımlamalarını yapmıştır. Yeni nesil süperakışkanlaştırıcı olan polikarboksilat bazlı süperakışkanlaştırıcıların çimento etkileşimi, işlevsel faktörler ve çimento hidratasyonu yönünden naftalin sülfonat, melamin sülfonat ve lignosülfonatlara göre daha etkili olduğu yorumlanmıştır. Uzun

zincirli polioksietilen molekülüne sahip polikarboksilat süperakışkanlaştırıcıların çimento taneciklerine olan sterik ve elektrostatik etkilerinin daha kararlı olduğu ve çimento içerisindeki performanslarının daha iyi olduğu ifade edilmiştir. Clemente ve ekibi gerçekleştirdikleri bu çalışmada sentezledikleri çapraz bağlı olan ve çapraz bağlı olmayan polikarboksilatların farklı çimentolardaki özelliklerine karşılaştırmalı olarak değinmiştir. Çimento harcı reolojik özelliklerinin, çimento-kimyasal katkı bileşimi, ortam faktörleri veya su/çimento oranından etkilendiği belirtilmiştir.

Plank vd. (2008) 3 farklı tekrarlanan etilenoksit birimleri (17, 25 ve 45) taşıyan yan zincirlere ve hem hidroksil hem de metoksi gruplarına sahip metakrilik asit–poli (etilen glikol) metakrilat ester kopolimerleri sentezlemiştir. Süperakışkanlaştırıcıların çimentodaki performansları, çimento hamurunun işlenebilirliği ve adsorpsiyon ölçümleri ile değerlendirilmiştir. Çimento hamurunda süperakışkanlaştırıcı kullanım dozları ve etkinlikleri karşılaştırıldığında hidroksi uçlu kopolimerlerin metoksi uçlu kopolimerler kadar iyi performansa sahip oldukları görülmüştür. Çökme davranışını geciktirme bakımından hidroksi uçlu SA'ların daha iyi olduğu ifade edilmiştir. Kopolimerlerin ölçülen adsorpsiyon değerlerinin, yüksek hamur akışını sağlamak için gerekli SA dozlarıyla güzel bir şekilde bağdaştığı belirtilmiştir.

Feys vd. (2009) göre, taze betonun reolojik özellikleri çoğunlukla Bingham modeli ile tanımlanmaktadır. KYB için Bingham modeli birçok duruma uygulanabilir. Ancak bazı yazarlar reolojik davranışın doğrusal olmadığını bildirmektedir. Görünür viskozite kayma hızının artmasıyla artar ve kayma kalınlaşması davranışı gözlenir. Kayma kalınlaşması, karıştırma ve pompalama gibi süreçlerdeki 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, reoloji literatüründe 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 hamurlarına ait sonuçlara 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.

Zhang vd. (2010) çalışmasında, modifiye PLS'nin PCE ve PNS süperakışkanlaştırıcılara kıyasla çimento hamurunun hidrasyon zamanına karşı işlenebilirlik kaybı değerlerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca, süperakışkanlaştırıcı katkılı çimento hamurlarının kayma gerilimi ve efektif viskozitesi izlenmiştir. Çimento hamurlarının sıcaklık değişimi, reolojik parametrelerin zamana karşı değişimi ve nüfuz etme derinliği değişiminin başlangıç değerlerine göre karşılaştırılması yapılarak tercih edilen süperakışkanlaştırıcının etkinliği tartışılmıştır. Belirli su/çimento oranında farklı dozlarda süperakışkanlaştırıcı katkılı çimento hamurlarının 30.dakikadaki kayma gerilimi 6 Pa'dan küçük değerlerde bulunmuştur. Sonuçlara bakıldığında, PLS katkılı çimento hamurlarının PCE ve PNS katkılı çimento hamurlarına göre işlenebilirlik kaybının daha yavaş olduğu ve hidrasyon zamanının daha uzun olduğu görülmüştür.

Yahia (2010), çalışmasında yüksek oranda su azaltıcı-çimento kombinasyonları ve farklı su/çimento oranlarının yüksek performanslı çimento harçlarının psödoplastik davranışına etkisini değerlendirmek için deneysel araştırmalar yapmıştır. %8 silis dumanı ve 0.30; 0.33; 0.36; 0.40 oranlarında su/çimento içeren yüksek oranda su azaltıcı-çimento kombinasyonlarını incelemiştir. 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 PC bazlı yüksek oranda su azaltıcılar ile yapılan karışımların, elektrostatik etki ile hareket eden PNS bazlı yüksek oranda su azaltıcı ile yapılan karışımlara göre daha fazla kayma kalınlaşması davranışı gösterdiğini belirtmiştir.

Yao vd. (2013), yeni nesil süperakışkanlaştırıcılardan olan polikarboksilat-bazlı süperakışkanlaştırıcıların çapraz bağlı yapılarının sentezini farklı oranlarda çapraz bağlayıcı ajan olarak polietilenglikol diakrilat (PEGDA) ve polietilenglikol monoakrilat (PEGMA) kullanarak gerçekleştirmiştir. Çapraz bağlı yapılar köprü

olarak adlandırılmıştır. Köprü polikarboksilat süperakışkanlaştırıcı sentezinde anahtar noktanın yavaş salınımlı yapının tasarımı ve çapraz bağ ajanı seçimi olduğuna değinmiştir. Oluşan yapıların Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile molekül ağırlık ve heterojenlik indeksi değerleri tayin edilmiştir. Dağılma davranışları, çimento hamurunun zamana göre işlenebilirlik değerleri ve reoloji testleriyle belirlenmiştir. Köprü yapısındaki polikarboksilat bazlı süperakışkanlaştırıcıların çimento harcının başlangıçtaki akışkanlık değerini düşürdüğü ve sistemin akışkanlığını daha iyi muhafaza ettiği görülmüştür. Çapraz bağlayıcı oranının polimerleşmenin ana hatlarında düşük bir etkisinin olduğu ifade edilmiş, söz konusu polimerlerin molekül ağırlığı dağılımının Gauss dağılımından saptığı belirtilmiştir. Sentezlenen bu polimerler ile, çimento hamurundaki işlenebilirliğin zamana bağlı korunmasının daha iyi sağlandığı ve diğer süperakışkanlaştırıcıların kullanımında meydana gelmiş olan bu problemi açıkça çözdüğü ifade edilmiştir.

Feys vd. (2013), çalışmalarında KYB karışımlarının 3 farklı reolojik model ile elde edilen kayma gerilimlerini karşılaştırmıştır. Yazarlar, beton reometresi kullanılarak ölçülen kayma geriliminin sadece modifiye Bingham modeli kullanıldığında, kayma kalınlaşmasının bir fonksiyonu olan n değerinin artmasıyla yayılma çapı değerlerinin sabit kaldığı belirlemişlerdir. Kayma hızı – kayma gerilimi eğrisinin doğrusal olmaması durumunda kayma gerilimindeki en kararlı değer modifiye Bingham modeli ile sağlandığı ifade edilmiştir.

Liu vd. (2014), çimento kalitesinde önemli göstergelerden olan akışkanlık ve çökme kaybı özelliklerinin süperakışkanlaştırıcı yapılarından etkilendiği belirtmiştir. Mükemmel akışkanlığın olduğu ve çökme kaybının olmadığı süperakışkanlaştırıcı temin etmek amacıyla akrilik asit (AA) ve alkenil alkol tipi polioksietilen eter monomerleri ile çapraz bağ ajanı olarak polietilenglikol diakrilat (PEGDA) kullanarak suda çözünebilen çapraz bağlı polikarboksilat süperakışkanlaştırıcı sentezi yapılmıştır. Çapraz bağlı süperakışkanlaştırıcıların çimentolu sistem üzerine etkilerinin daha iyi anlaşılabilmesi için, çapraz bağlı olmayan geleneksel bir süperakışkanlaştırıcı ile karşılaştırma yapılmıştır. Süperakışkanlaştırıcıların çimento hamurundaki performansları zeta potansiyelleri ve reoloji sonuçlarının karşılaştırılmasıyla değerlendirilmiştir. Süperakışkanlaştırıcıların karakterizasyonu

XRD ve SEM ile yapılmıştır. Bu çalışma sonucunda çapraz bağlı süperakışkanlaştırıcıların çimento harcındaki özelliklerin çoğunda yüksek performans sergilediği belirlenmiştir.

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. Çimento yüzeyine adsorplanan karboksil gruplarının adsorpsiyon kabiliyetinin sülfonik grupların adsorpsiyon kabiliyetinden daha iyi olduğu ifade edilmiştir. Karboksil grubu içeren PC-kopolimerlerin adsorpsiyonlarında, elektrostatik kuvvet ve Ca^{+2} iyonlarıyla kompleks oluşturma birleşik etkilerinin bulunması, sülfonik grupların çimento yüzeyine adsorpsiyonunda ise sürücü kuvvetin sadece elektrostatik çekime dayanması adsorpsiyon farkının nedeni olarak açıklanmıştır. Karboksil grubu fazla olan PC moleküllerinin çimento taneciği üzerine daha fazla adsorplandığı belirtilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde; çapraz bağlı polikarboksilat bazlı süperakışkanlaştırıcıların sentezi ve karakterizasyonu, çimento yüzeyine adsorpsiyonu, süperakışkanlaştırılmış çimento harçlarının/hamurlarının işlenebilirliğinin tayini ve çimento hamurlarının reolojik davranışlarının incelenmesinde kullanılan kimyasallar, malzemeler, cihazlar ve deneysel yöntemler hakkında bilgi verilmektedir.

3.1. Materyaller

Farklı oranlarda çapraz bağlı polimer sentezinde, monomer olarak kullanılan metakrilik asit (MAA), makromer olarak kullanılan molekül ağırlığı 480 g/mol olan metoksi polietilen glikol akrilat (mPEGA) ve çapraz bağlayıcı olarak kullanılan molekül ağırlığı 560 g/mol olan polipropilen glikol dimetakrilat (PPGDMA) Aldrich'ten temin edilmiştir. Polimer sentez reaksiyonunda başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS) (Merck) ve reaksiyon pH'ını ayarlamakta 5M'lık NaOH (Merck) çözeltisi kullanılmıştır. Sentez reaksiyonu için ısıtıcılı, karıştırıcılı ve geri soğutucu sistemi olan IKA C-MAG HS 7 marka düzenek kullanılmıştır. Çimentolu sistemlerin işlenebilirlik ve reolojik davranışlarını belirlemek amacıyla CEM I 42,5 R Portland çimentosu (TS EN 197-1,2012) ve CEM standart kumu (EN 196-1) kullanılmıştır. Çapraz bağlı polimer sentezinde deiyonize su, hamur ve harç hazırlamakta ise şehir şebeke suyu kullanılmıştır.

CEM I 42,5 R Portland çimentosunun bileşen oranları, kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.1'de sunulmaktadır.

Çizelge 3.1. CEM I 42.5 R Portland çimentosunun bileşen oranları, kimyasal ve fiziksel özellikleri

Bileşen oranları	Kütlece %	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.)
Kimyasal bileşim		150
SiO ₂	20.26	Priz bitişi (dak.)
Al ₂ O ₃	4.27	195
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	

3.2. Kullanılan Cihazlar

3.2.1. Süperakışkanlaştırıcı sentez düzeneği

Suda çözünen çapraz bağlı polikarboksilat bazlı süperakışkanlaştırıcılar (mPEGA-PPGDMA-MAA polimerleri), monomer olarak metakrilik asit (MAA) , makromer olarak polietilen glikol akrilat (mPEGA) ve çapraz bağlama ajanı olarak polipropilen glikol dimetakrilat (PPGDMA) kullanılarak serbest radikalik polimerizasyon ile sentezlenmiştir. Söz konusu senteze ait reaksiyon Şekil 3.1’de gösterilen ısıtıcı ve karıştırıcı özelliği olan düzenekte gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Polimer hazırlama düzeneği

3.2.2. pH metre

Reaksiyon öncesi tüm polimer çözeltilerinin pH değerinin istenilen değere ayarlanması amacıyla Şekil 3.2’ deki METTLER TOLEDO marka pH metre kullanılmıştır.



Şekil 3.2 Mettler Toledo pHmetre

3.2.3. Bilgisayar kontrollü Anton Paar MCR52 Reometre

Süperakışkanlaştırıcı olarak sentezlenen çapraz bağlı polimerlerin çimentolu sistemlere kazandırdıkları akışkanlık özelliklerini belirlemek ve reolojik davranışlarının incelenmesi amacıyla Şekil 3.3’ te gösterilen bilgisayar kontrollü Anton Paar MCR52 reometre kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3. Anton Paar MCR52 reometre

3.2.4. Mini çökme deney konileri

Sentezlenen çapraz bağlı polimerler ile hazırlanan çimento hamurlarının işlenebilirliğinin belirlenmesi amacıyla, Şekil 3.4’ te gösterilen Kantro mini-çökme deney konisi yardımı ile yayılma deneyleri yapılmıştır.



Şekil 3.4. Kantro mini-çökme deney konisi

3.2.5. Çimento harcı yayılma tablası deney seti

Süperakışkanlaştırıcıların çimento harçlarının işlenebilirliğine etkileri TS EN 1015-3 standardı uyarınca “yayılma tablası deneyi” ile belirlenmiştir. Şekil 3.5’te testlerde kullanılan yayılma tablası gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Çimento harcı yayılma tablası deney düzeneği

3.2.6. Laboratuvar tipi çimento harç/hamur karıştırıcısı

Çimento harç ve hamurlarının sentezlenen polimerler ile etkin bir şekilde karıştırılması ve homojen bir karışım elde edilmesi amacıyla Şekil 3.6'da gösterilen laboratuvar tipi çimento harç/hamur karıştırıcısı kullanılmıştır.



Şekil 3.6. Laboratuvar tipi harç/hamur karıştırıcısı (Liya Test)

3.2.7. Reometre ölçüm uçları

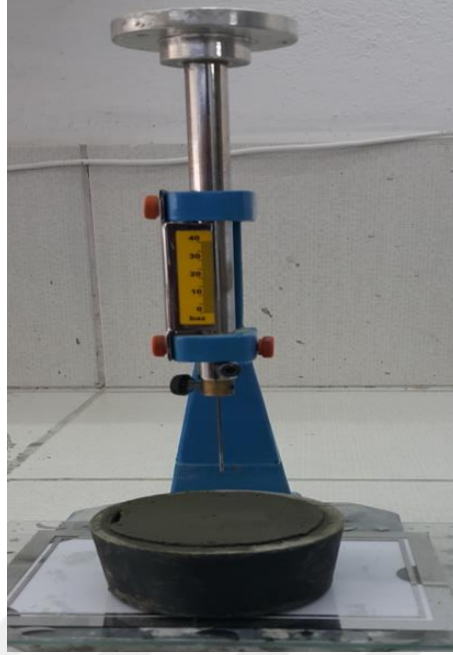
Anton Paar MCR52 reometre ile çimento hamurunun reolojik davranışının tayinininde, aşağıdaki Şekil 3.7’de yer alan ST59-2V-44.3/120 ölçüm ucu kullanılmıştır.



Şekil 3.7. Reometri ölçüm uçları (sol: ST59-2V-44.3/120 stirrer; sağ: ST22-6V-16/106 stirrer)

3.2.8. Vicat deneyi test düzeneği

Sentezlenen çapraz bağlı polimerler ile hazırlanan çimento hamurlarının priz süresi tayini için Şekil 3.8’ de yer alan ‘Vicat deneyi test düzeneği’ kullanılmıştır.

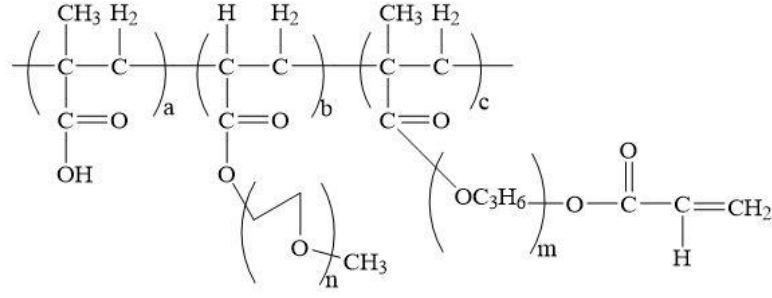


Şekil 3.8. Vicat deneyi test düzeneği

3.3. Süperakışkanlaştırıcı Sentezi

Betonda kullanılabilirliği olan suda çözünen çapraz bağlı polikarboksilat bazlı süperakışkanlaştırıcı sentezinde, metakrilik asit (MAA) , polietilen glikol akrilat (mPEGA) ve çapraz bağlama ajanı olarak kullanılan polipropilen glikol dimetakrilat (PPGDMA) deiyonize suda çözülerek karıştırılmıştır. Hazırlanan monomer çözeltisinin pH'ı 5M'lık NaOH çözeltisi ile 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. Sentezlenen süperakışkanlaştırıcılar ilave bir ayırma ve saflaştırma işlemine gerek olmadan çözelti formunda kullanılabilir.

Çapraz bağlı mPEGA-PPGDMA-MAA polimerine ait sentez reaksiyonu Şekil 3.9' da yer almaktadır.



(a: MAA; b: mPEGA; c: PPGDMA)

Şekil 3.9. Çapraz bağlı mPEGA-PPGDMA-MAA polimerinin sentez reaksiyonu

mPEGA-PPGDMA-MAA polimerleri, başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS) kullanımıyla sentezlenmektedir (Yao vd., 2013). Şekil 3.9.'da (b) olarak gösterilen makromonomerde parantezli yapı "n" kadar etilen oksit birimini, (c) olarak gösterilen makromonomerde ise parantezli yapı "m" kadar propilen oksit birimini temsil etmektedir.

Farklı çapraz bağ oranlarında hazırlanan süperakışkanlaştırıcılarda (mPEGA-PPGDMA-MAA), anazinciri MAA, yan zincirleri mPEGA ve çapraz bağları PPGDMA oluşturmaktadır. Ana zincire bağlanan mPEGA/PPGDMA'ın molar yüzdeleri 90/10 ; 80/20 ; 70/30 ve 60/40 seçilerek polimerler üretilmiştir. Sentezlenen süperakışkanlaştırıcılara ait kimyasal yapılar Çizelge 3.2'de yer almaktadır.

Çizelge 3.2. Sentezlenen süperakışkanlaştırıcıların kimyasal yapıları

SA	(PPGDMA+mPEGA) (molar oranı)	MAA (molar oranı)	mPEGA (molar oranı)	PPGDMA (molar oranı)
SA	1	10	1	0
ÇBSA1	1	10	0.9	0.1
ÇBSA2	1	10	0.8	0.2
ÇBSA3	1	10	0.7	0.3
ÇBSA4	1	10	0.6	0.4

3.4. Süperakışkanlaştırıcıların Karakterizasyonu

3.4.1. Yapısal karakterizasyon ve polimer molekül ağırlıklarının belirlenmesi

3.4.1.1. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopi Yöntemi (FTIR)

Polimerik yapıların aydınlatılmasında en çok kullanılan spektroskopik yöntem infrared (IR) spektroskopisidir. IR spektroskopisi ile polimerlerin nitel ve nicel analizleri yapılmaktadır. Günümüzde bilgisayar bağlantılı fourier transform infrared spektrofotometreleri (FT-IR) ile daha duyarlı analizler yapılmaktadır. Dalgaboyu ayırıcısı yerine bir interferometrenin kullanıldığı bu teknikte, tüm dalgaboylarında yayılan ışınlamalar bilgisayar yardımıyla her dalgaboyunda ayrı ayrı çözümlenerek soğurumlar toplanmaktadır. Böylece düşük derişimlerdeki örneklerle çalışılabilmekte ve en zayıf soğurum değerleri bile büyük duyarlılıkla ölçülebilmektedir (Kundakçı, 2011)

Sentezlenen çapraz bağlı polimerlerin yapısal karakterizasyonu Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometri (FTIR) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla polimer çözeltisinde çözünmüş olarak bulunan çapraz bağlı polikarboksilat yüksek saflıkta etanol (%99,9- Merck) ile çöktürülmüş, yine etanol ile birkaç kez yıkanarak oligomer ve reaksiyona girmemiş monomerlerden arındırılmıştır. mPEGA-PPGDMA-MAA çapraz bağlı polimerin kuru örnekleri hazırlanarak spektrum BX (Perkin Elmer) spektrometre ile 400-4000 cm^{-1} aralığında analiz edilmiştir. KBr hap (pellet) tekniği kopolimer örneklerinin IR spektrumların elde edebilmek amacıyla kullanılmıştır.

3.4.1.2. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Boyut eleme kromatografinin bir uygulaması yüksek mol kütleli doğal ürün moleküllerinin düşük mol kütleli türlerden ve tuzlardan ayrılmasıdır. Örneğin, eleme sınırı birkaç bin olan bir jel, proteinleri amino asitelerden ve düşük mol kütleli peptitlerden kolayca ayırabilir. (Skoog vd. 1998)

Molekül büyüklüklerine göre proteinleri ayırmada kullanılan en uygun ve en etkili yöntem, jel filtrasyon kromatografisidir. Genel adıyla dışarılama kromatografisi olarak da bilinen bu kromatografide duran faz, polimer yuvalarına su emdirilip oluşturan bir jel, yürüyen faz sıvıdır. Bu materyal Sefadeks, Sefaroz gibi bir polisakkarit veya Biogel gibi bir poliakrilamid türevi olabilir. Jel partikülleri değişik büyüklükte porlara sahip şekilde hazırlanabilir. Jel filtrasyon kromatografisinde en sık kullanılan duran faz, Sefadeks ticari adıyla bir İsveç firması tarafından piyasaya sürülen polimerdir. Sefadeks, bir karbonhidrat olan dekstranın üç boyutlu hale getirilmesi ile elde edilir. Fazla miktarda hidroksil grubu içermesi dolayısıyla suya ve elektrolit çözeltilerine ilgisi fazladır. Bu sıvıları emerek yarı saydam jel tanecikleri oluşturur, bu esnada hacmi artar, elde edilen jel tanecikleri kolona doldurulabilir.

Jel geçirgenlik kromatografisi ile polimer analizi yapılırken polimer materyal iyice yıkanır, tamponla dengelenir ve daha sonra aynı tampon içinde çözünmüş olan protein karışımı kolona uygulanır. Büyük moleküllü proteinler jel partiküllerinin porlarına giremezler ve hızlıca yürürler. Küçük moleküllü proteinler ise, porlara girerler ve akışları engellenir. Böylece elüatta önce büyük moleküllü proteinler, daha sonra da küçülen molekül büyüklüğüne göre proteinler toplanırlar. Bu işlem süzme işleminin tersidir. Elüatlar küçük fraksiyonlar halinde toplanarak, gerekli analizler yapılır (Uyanık ,2008)

Yeni nesil süperakışkanlaştırıcı olan çapraz bağlı polikarboksilatların molekül ağırlıklarının belirlenmesi amacıyla Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) yönteminden yararlanılmıştır. Polimer molekül ağırlı tayininde kullanılan Agilent 1260 Infinity cihazına, kromatografi kolonları Ultrahydrogel 250, Ultrahydrogel 500 (Waters) ve kırılma (refraktif) indeksi dedektörü eklenerek analizler gerçekleştirilmiştir. Çapraz bağlı polimer örnekleri, 0.15 M fosfat tamponunun (pH 7,2) eluent olarak kullanılmasıyla ve 0.7 ml/dak akış hızında cihazda analiz edilmiştir.

3.5. Süperakışkanlaştırıcıların Çimento Yüzeyine Adsorpsiyonu

Çimento yüzeyine adsorplanan süperakışkanlaştırıcıların miktarı Toplam Organik Karbon (TOC) analizleri ile belirlenmiştir. Bu amaçla kütlece % 0.2 katı çapraz bağlı polimer kütlelerine denk gelen çapraz bağlı polimer çözeltisi su içerisinde çözülerek, 0.30 su/çimento (s/ç) 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 santrifüjleme işlemi 4000 rpm üzerinde 2 dakika olacak şekilde yapılmıştır. Tüp içindeki katı kısım üzerinde görülen sıvı haldeki 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.

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{(X_1 - X_2)}{X_1} \times 100 \quad (3.1)$$

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

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

3.6. Çimento Hamurlarının İşlenebilirlik ve Reoloji Deneyleri

3.6.1. 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 Şekil 3.4’ te gösterilen 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 bu koninin içerisine doldurulur. Üst yüzeyi metal bir çubuk ile düz hale getirilerek dikey yönde çekilir. Cam plakaya yayılan çimento hamurunun çapı, birbirleriyle 90° açı yapacak şekilde 2 defa ölçülür ve alınan 2 değerın ortalaması hesaplanır. Hamurun

içinde bulunduğu kabın yüzeyi su kaybı yaşanmaması için nemli bir bezle tamamen örtülerek bir sonraki ölçüm zamanı beklenir. Kantro “mini çökme deneyi” sırasıyla 30. , 60. , 90. , 120. dakikalarda tekrarlanarak çimento hamurunun zamana bağlı işlenebilirliğinin değişimi belirlenir.

3.6.2. Çimento hamurunun reolojik davranışının belirlenmesi

Reoloji deneylerinde kullanılacak çimento hamurları TS EN 196-1 standardı uyarınca hazırlanmıştır. Öncelikle, 1000 g çimento ve 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 eksiltiilerek net su miktarı hesaplanır. Çimento hamuru 90 s boyunca düşük hızda (140 ± 5 rpm) ve 150 s boyunca yüksek hızda (285 ± 10 rpm) 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. Çapraz bağlı mPEGA-PPGDMA-MAA 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 data alınmıştır. Alınan datalar ile cihaz tarafından oluşturulan “akış eğrileri” RheoCompass 1.11 yazılımı ile reolojik modeller uyarınca analiz edilmiştir. Çalışmada kullanılan modeller: 1.Bingham modeli (doğrusal), 2.Modifiye Bingham modeli (doğrusal olmayan) ve 3. Herschel-Bulkley modelidir (doğrusal olmayan). Çimento hamurlarına ait reolojik davranışlar 5, 30, 60, 90 ve 120 dak. olmak üzere toplamda 2 saat boyunca incelenmiştir. Her ölçümden sonra çimento hamuru ölçüm hücresinden çıkarılarak, içeriğindeki suyun buharlaşmaması için kapaklı bir kaptaki 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 yapıldıktan sonra karışım BMC’ye yerleştirilmiştir.

3.6.3. Vicat aleti ile çimento hamurunun priz süresinin tayini

Sentezlenen çapraz bağlı polimerler ile hazırlanan çimento hamurlarının priz süresi tayini için ‘Vicat deneyi test düzeneği’ kullanılmıştır. 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 doldurulur. Belirli zaman aralıklarıyla, Vicat iğne ucunun salınmasıyla örnek içine batma derinliği değerleri (mm) kaydedilir. Priz başladıktan sonra çimento hamuruyla dolu olan koni ters çevrilerek daha sık aralıklarla ölçüm alınmaya devam edilir. Ölçülen değerler 40 mm olunca deney sonlandırılır. Başlangıç anından itibaren geçen süre çimento hamurunun priz süresi olarak kaydedilir.

3.7.Çimento Harçlarının İşlenebilirlik Deneyleri

3.7.1. Çimento harçlarına uygulanan “yayılma tablası” deneyi

Çimento harcının işlenebilirliği, TS EN 1015-3 Kagir 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 (şebeke suyu) 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, belirtilen miktarda tarılan kumun tamamı, kesintisiz şekilde 30 saniye içinde kaba ilave edilir. Karıştırıcı yüksek hıza (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 hazır hale getirilir. Çimento harcı bir spatula yardımıyla 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 aç

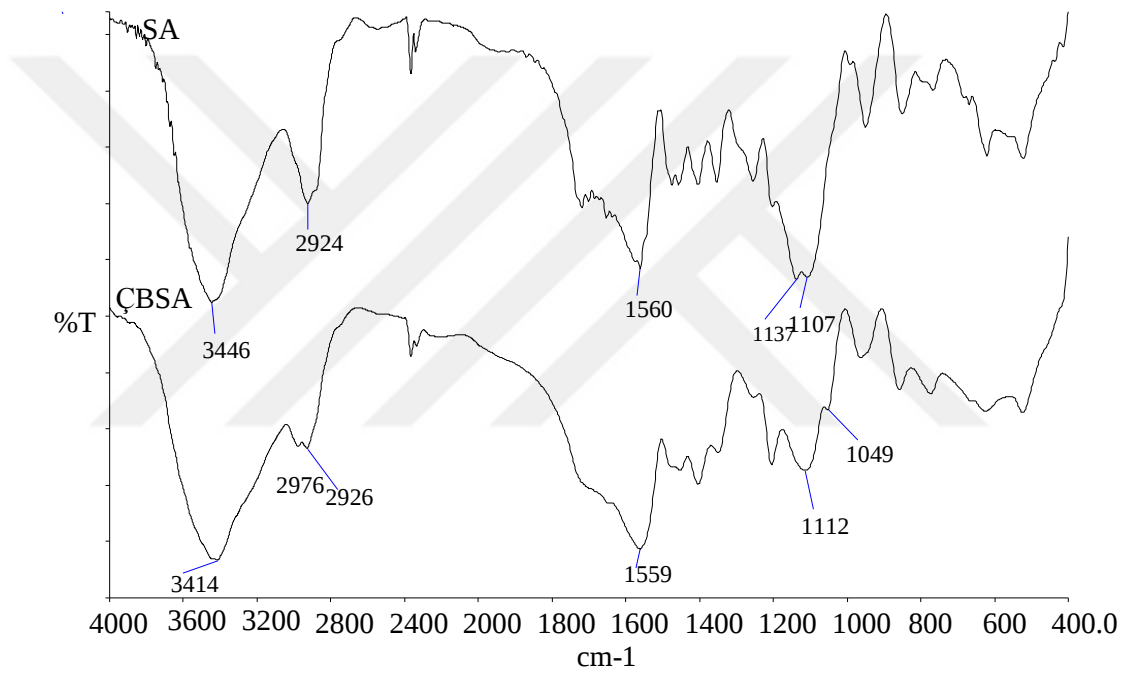
yapacak şekilde 2 kez ölçümü sonucunda kaydedilen değerlerin ortalaması alınarak hesaplanır. Gerçekleştirdiğimiz çalışmada, farklı oranlarda çapraz bağlı polimerlerle süperakışkanlaştırılmış harçların zamana bağlı işlenebilirliği de 2 saat boyunca izlenmiş ve SA'ların harçlarının işlenebilirliğinin korunmasına olan etkileri değerlendirilmiştir.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. mPEGA-PPGDMA-MAA Çapraz Bağlı Polimerlerin Karakterizasyonu

Sentezlenen mPEGA-PPGDMA-MAA çapraz bağlı polimerlerin yapısal karakterizasyonu FTIR spektroskopisiyle belirlenmiştir. Şekil 4.1’ de söz konusu çapraz bağlı polimerlerden % 40 çapraz bağ oranındaki ÇBSA ve çapraz bağlı olmayan SA ‘ ya ait FTIR spektrumu görülmektedir.



Şekil 4.1. Süperakışkanlaştırıcılara ait FTIR spektrumları

Sentezlenen çapraz bağ içermeyen polimer ile çapraz bağ içeren polimerin yüzeylerinde bulunan fonksiyonel grupların tespit edilmesi ve sentezdeki çapraz bağ oranının yapıya etkisinin belirlenmesi için karşılaştırmalı olarak FTIR spektrumları incelenerek yapısal karakterizasyon gerçekleştirilmiştir.

Her 2 spektrumda gözlenen $2700-3000\text{ cm}^{-1}$ (alkan C-H gerilme), 1457 cm^{-1} (alkan C-H eğilme), 951 cm^{-1} ve 853 cm^{-1} (alken C-H eğilme, çift bant), $1700-1750\text{ cm}^{-1}$ (karbonil gruplarına ait C=O gerilme), $3400-3450\text{ cm}^{-1}$ (O-H gerilme) ve

1100 cm⁻¹'de (C-O gerilme) tipik bantların mPEGA molekülünün karakteristik yapısı ile uyumlu olduğu görülmüştür.

C=O , C-H , C=C ve C-O gerilme şiddetlerinde küçük artışlar gözlenmiştir. 900-1000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığına bakıldığında, çapraz bağ bulunmayan polimer ana zincirindeki C-C gerilmesine ait band ve yine ana zincirde C-H grubunun düzlemsel bükülmesine ait band pik şiddetinin çapraz bağlı polimerde daha büyük olduğu gözlenmiştir.

Ayrıca 2900-3000 cm⁻¹ bandında C-H gerilme ve 1400-1500 cm⁻¹ C-H eğilme piklerinin artışı , 1200 cm⁻¹ bandında C-C bağlarındaki gerilmenin artması anlamına gelen pik şiddetinin artışı , 3414 cm⁻¹ bandında O-H gerilme artışı , 1559 cm⁻¹ bandında C=O gerilme artışı ve 1112 ile 1049 cm⁻¹ bandında C-O-C eter asimetrik gerilmesine ait pik oluşumu çapraz bağ oluşumunun gerçekleştiğini göstermektedir. Gerilme titreşimlerinin şiddetlerindeki artışın nedeni çapraz bağ oranının artmasıyla yapının yoğunluğunda artışın meydana gelmesidir. Yoğunluk artışı polimer yapısında çapraz bağ sayısının artmasıyla polimerin daha sıkı ve grift bir yapı haline gelmiş olması olarak yorumlanmaktadır (Ayhan vd., 2014)

Bu durumun sonucuna bakıldığında sentezlenen polimerlerde çapraz bağ oranının artmasının polimerde yapısal değişikliklere neden olduğu FTIR sonuçlarıyla belirlenmiştir.

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

$$PDI = M_w / M_n \quad (4.1)$$

Burada M_w polimerin kütlece ortalama molekül ağırlığını ve M_n ise, polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığını temsil etmektedir. Çizelge 4.1'de mPEGA-PPGDMA-MAA polimerlerinin molekül ağırlıkları ve heterojenlik indeksleri verilmektedir.

Çizelge 4.1.Polimerlere ait molekül ağırlıkları ve heterojenlik indeksi (PDI) değerleri

Polimer	M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	PDI (M_w/M_n)
SA	204,090	168,920	1.21
ÇBSA1	41,518	14,789	2.81
ÇBSA2	70,960	20,463	3.47
ÇBSA3	77,034	16,957	4.54
ÇBSA4	42,360	16,156	2.62

Bu çizelgeye göre, süperakışkanlaştırıcıların sayıca ortalama molekül ağırlıklarının 16,156-168,920 g/mol ve kütlece ortalama molekül ağırlıklarının 42,360-204,090 g/mol aralığında olduğu görülmektedir. Serbest radikalik polimerizasyon reaksiyonları ile çapraz bağlı süperakışkanlaştırıcı sentezinde kullanılan makromonomerin - mPEGA ve çapraz bağlayıcı ajanı olarak kullanılan PPGDMA' nın oranları her bir süperakışkanlaştırıcı için değiştirilmiştir. Çapraz bağlayıcı ajan sadece SA polimerinde kullanılmamıştır. Tüm süperakışkanlaştırıcılarda yan zincirin ana zincire bağlanma oranı 1/10 olup bağlanan yan zincirlerde çapraz bağlanma ajanı olan PPGDMA molekülü olup olmamasına göre farklılaşan süperakışkanlaştırıcılar sentezlenmiştir.

GPC sonuçlarında, çapraz bağlı olmayan SA için molekül ağırlığı değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Polimer yapısında çapraz bağlanmanın oluşu ile molekül ağırlığının azaldığı ifade edilebilir. Çapraz bağlanma miktarları açısından SA'lar kendi aralarında incelendiğinde ise, çapraz bağlanma miktarındaki artışın genel olarak polimerin molekül ağırlığını artırdığı (ÇBSA4 dışında) belirlenmiştir. Bu durum Yao vd.(2013) çalışması ile benzerlik göstermektedir, polietilen glikol diakrilatin (PEGdA) çapraz bağlayıcı olarak artan oranlarda kullanımına bağlı olarak, polimerin kütlece ortalama molekül ağırlığının (M_w) arttığı ifade edilmiştir. Polimerlerin heterojenlik indeksleri (PDI) , polimer molekül ağırlığına bağlı eş polimer molekül ağırlığı oranını temsil eden bir değerdir.

Genel olarak, değerler 1'e yakınlaştıkça kinetik olarak daha kontrollü polimerizasyon sonucunda molekül ağırlığı dağılımı dar olurken; 1'den daha büyük değerlerde ise molekül ağırlıklarında daha yaygın dağılım söz konusudur. Heterojenlik indeksinin 1'e eşit olması, polimer içerisinde sadece tek bir molekül uzunluğunun yer aldığını ifade etmektedir. (Plank vd. 2008). Çizelge 4.1'den de görüleceği üzere polimerlerin

çapraz bağ oranlarının değiştirilmesi sonucu, süperakışkanlaştırıcıların heterojenlik indeksleri de değişmektedir. Polimer çapraz bağ oranlarının artışı ile genel anlamda heterojenlik indeksi değerleri artmıştır. Bu durum, literatür ile de uyumlu bir bulgudur (Yao vd. 2003). Burada, çapraz bağ miktarının artışının polimerizasyonun kontrol edilebilirliğini azalttığı ifade edilebilir. Ayrıca, Çizelge 4.1 incelendiğinde en kontrollü polimerizasyonun çapraz bağlı olmayan süperakışkanlaştırıcı olan SA üretiminde gerçekleştiği (PDI: 1.21) görülmektedir. Sonuç olarak süperakışkanlaştırıcı sentezinde polimer yapısındaki çapraz bağ oranının, hem polimer ortalama molekül ağırlığını hem de heterojenlik indeksini etkileyen bir parametre olduğu belirlenmiştir.

4.2. Çimento Yüzeyine Süperakışkanlaştırıcı Adsorpsiyonu

Süperakışkanlaştırıcıların çimento içerisinde dağıtıcı etkisini iyi bir şekilde gösterebilmesi için çimento yüzeyine adsorplanması gerekmektedir. Sentezlenen SA'lar çimento hidrasyon ürünü olan etrenjit üzerine adsorplanırlar. Burada önemli olan özellik, süperakışkanlaştırıcı polimer ana zincirinin yüksek anyonik yüke sahip olmasıyla pozitif yüklü çimento yüzeyine adsorplanmasıdır. Çimento yüzeyine etkin bir SA adsorpsiyonu yüksek pozitif zeta potansiyeli varlığında mümkün olmaktadır. Zira negatif zeta potansiyeli SA adsorpsiyonunu engelleyen bir faktördür (Plank ve Hirsch , 2007)

Liu vd. 2014 çalışmalarında çapraz bağlanma ajanının zeta potansiyeline etkisini araştırmıştır. CLPC' nin çimento üzerine adsorbe edilmesinin zeta potansiyelinin PC katkılı çimento ile kabaca aynı olduğu sonucuna varılmıştır. Böylelikle çapraz bağlanmış yapının eklenmesinin zeta potansiyeli üzerinde çok az etkisi olduğu görülmüştür ve erken adsorpsiyonda çimento süspansiyonlarının yüzey yükünü değiştirmemektedir. Bir başka çalışmada (Li vd. 2005) graft ve blok zincir içeren PEO içeren MPC kopolimerlerinin yüksek dağıtma kabiliyetine ve iyi muhafaza özelliklerine sahip olduğu gösterilmiştir.

Polimer adsorpsiyonunun % 40-65 aralığında olmasının çökme kaybında iyi sonuçlar elde edilmesine sebep olduğu belirtilmiştir. Elektrostatik itme kuvveti ve sterik engelin, eş zamanlı olarak dağıtma kabiliyetine katkıda bulunabileceği ifade

edilmiştir. Ayrıca 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. Bu bilgilere bakıldığında polimerin çimento içerisindeki dağıtma özelliği, polimerin molekül ağırlığı, yan zincir uzunluğu ve yan zincir yoğunluğunun farklılaştırılmasıyla değiştirilebilme özelliğine sahiptir.

mPEGA-PPGDMA-MAA çapraz bağlı polimerlerdir. Ana zincirdeki (MAA) karboksilik asit grupları, ana zincirleri birbirine bağlayan çapraz bağlama ajanı (PPGDMA) ve ana zincire bağlanan serbest yan zincirler (mPEGA) sentezlenen polimere bu adın verilmesine neden olmaktadır.

Bilindiği üzere, yan zinciri fazla olan karboksilik asit gruplarının asiditesi yan zinciri az olan karboksilik asit gruplarından daha düşüktür. Karboksilik asit grupları sadece alkalın ortamlarda tamamen iyonize olmaktadır. Çimento yüzeyi başlangıçta pozitif Ca^{+2} iyonları taşımaktadır. Dolayısıyla, elektrostatik olarak negatif yüklü polimer ana zincirinin çimento yüzeyine adsorplanması söz konusu olmaktadır. C_3A 'nın reaksiyonuyla oluşan iğne formundaki etrenjit, ortamdaki suyu tüketir ve hamurun işlenebilirliğini azaltır. Süperakışkanlaştırıcılar oluşan etrenjit formlarının üzerinde tutunarak bunların iğnemsî yapıya dönüşmesini geciktirir. Bazı araştırmacılara göre, süperakışkanlaştırıcı varlığında iğne şekilli etrenjit yerine, kübik forma yakın ve küçük boyutlarda etrenjit kristalleri oluşur (Prince vd., 2002). Bazı araştırmacılar, süperakışkanlaştırıcı etkinliğinin çimentodaki $C_3A/ CaSO_4$ oranına bağlı olduğunu, bu oranın artmasıyla akışkanlığın azaldığını bildirmiştir (Boragafio vd., 1992).

Çapraz bağlı polimerlerin taşıdığı mPEGA yan zincirlerin görevi ise, çimentonun akışkanlığını arttırmak ve zamana bağlı akışkanlığını koruma özelliği sağlamaktır. Çapraz bağ içeren polimerlerin molekül ağırlıklarının, çimento üzerine adsorpsiyonu etkileyen önemli bir faktör olduğu söylenebilir. Ancak adsorpsiyon miktarı yalnızca molekül ağırlığı artışıyla açıklanamaz. Çapraz bağlanma sonucu grift yapıların oluşması adsorpsiyon olayını negatif yönde etkilemektedir. Daha önceki çalışmalarda (Ye vd., 2005) süperakışkanlaştırıcı adsorpsiyonunda çimento miktarına bağlı olarak

polimerin taşıdığı zeta potansiyelinin ve polimerlerin konformasyonunun önemine değinilmiştir. Yüksek molekül ağırlığına sahip süperakışkanlaştırıcılar genellikle döngüsel olarak çimento yüzeyine adsorplanırken, düşük molekül ağırlığına sahip süperakışkanlaştırıcıların tren adsorpsiyonu denilen daha düzgün yapıda çimento yüzeyine adsorplandığı aktarılmıştır. Ayrıca çimento hamurlarını yüksek akışkanlaştırma kabiliyetini, süperakışkanlaştırıcı molekülünün yüksek zeta potansiyeli varlığında güçlü elektrostatik itme kuvvetlerinin olmasına dayandırmaktadır.

Çalışmamızda çimento yüzeyine süperakışkanlaştırıcı adsorpsiyonun miktarının belirlenmesi amacıyla, çimento miktarına bağlı olarak kütlece % 0.2 polimer (g saf katı polimer/ g çimento) 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.

Çizelge 4.2. Çimento yüzeyine SA adsorpsiyon miktarı ve oranları

SA	Doz (%)	Adsorpsiyon oranı (%)	Adsorplanma miktarı (mg SA/g çimento)
SA	0.2	90.7	1.814
ÇBSA1	0.2	86.0	1.720
ÇBSA2	0.2	87.6	1.752
ÇBSA3	0.2	83.5	1.670
ÇBSA4	0.2	74.9	1.498

Çizelge 4.2' de sentezlenen her bir süperakışkanlaştırıcının adsorpsiyon oranı ve çimento yüzeyine adsorplanma miktarı yer almaktadır. Çapraz bağlı olmayan polimerin yüksek oranda çimento yüzeyine adsorplandığı belirlenmiştir. Çizelge 4.1'den bu polimerin en yüksek molekül ağırlığına sahip polimer olduğu da göz önünde bulundurulursa, hem yüksek molekül ağırlıklı hem de diğerlerine kıyasla

daha az karmaşık olan bu süperakışkanlaştırıcının çimento yüzeyine daha fazla oranda tutunması açıklanabilir.

Çizelge 4.2 incelendiğinde çapraz bağ oranının artışının adsorplama üzerine etkisinin ters orantılı olduğu görülmektedir. Zira, çapraz bağlı polimerlerde daha karmaşık ve grift yapıların oluşması çimento yüzeyine adsorpsiyonun daha uzun sürede gerçekleşmesine sebep olmaktadır. Aynı süre sonunda alınan sonuçlar çapraz bağlı polimerlerde daha düşük sonuçlar elde edilmesine neden olmuştur. Literatürde, polimer yapısında çapraz bağın varlığının çimento yüzeyine adsorpsiyonu azalttığına ilişkin bulgular yer almaktadır (Yao vd. 2013). Ayrıca, çapraz bağ gruplarının çok tabakalı adsorpsiyona neden olduğu da ifade edilmiştir (Li vd. 2005). Ancak, çapraz bağlı süperakışkanlaştırıcıların daha düşük adsorpsiyon değerlerinde olması, çimento-esaslı sistemlerde performanslarının düşük olacağı anlamına gelmemektedir. En doğru SA moleküler tasarımının, karakterizasyon-adsorpsiyon-performans sonuçları birlikte değerlendirilerek yapılabileceği unutulmamalıdır.

4.3. mPEGA-PPGDMA-MAA Çapraz Bağlı Polimer İçeren Çimento Hamurlarının İşlenebilirlik Bulguları

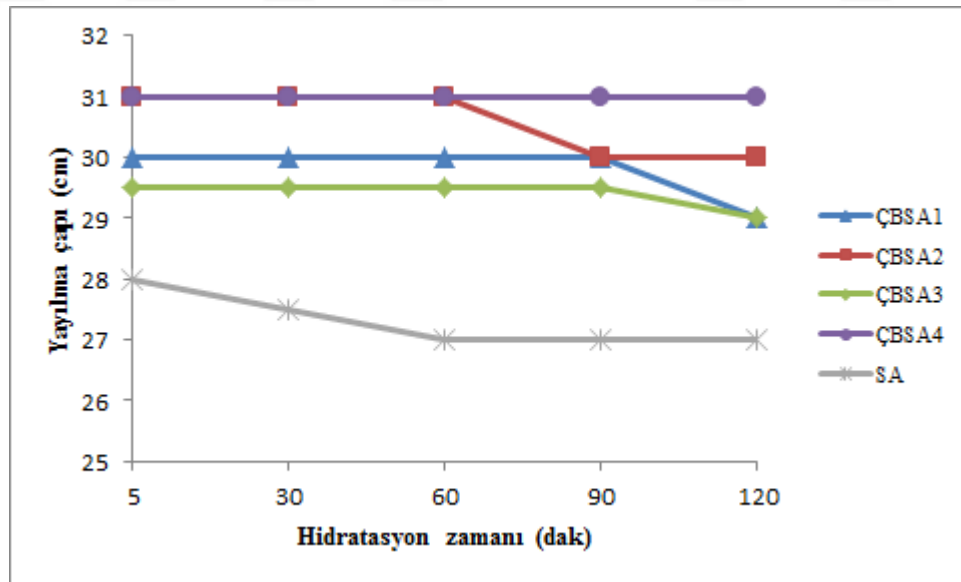
Çapraz bağlı mPEGA-PPGDMA-MAA polimerlerinin süperakışkanlaştırıcı olarak çimento hamurlarının işlenebilirliğine etkileri farklı çapraz bağ oranları, farklı polimer dozları ve su/çimento oranlarında incelenerek Çizelge 4.3 oluşturulmuştur

Çizelge 4.3. Çimento hamurlarının yayılma sonuçları

Yayılma Çapı (cm)							
Süperakışkanlaştırıcı	Doz (%)	Su/Çimento	5.dak	30.dak	60.dak	90.dak	120.dk
SA	0.3	0.33	28	27.5	27	27	27
ÇBSA1	0.3	0.33	30	30	30	30	29

ÇBSA2	0.3	0.33	31	31	31	30	30
		0.31	30	30	29	28.5	28
		0.29	26	24.5	24.5	24.5	24.5
	0.4	0.31	33	33	32	-	-
ÇBSA3	0.3	0.33	29.5	29.5	29.5	29.5	29
ÇBSA4	0.3	0.33	31	31	31	31	31

Süperakışkanlaştırıcıların çimento esaslı malzemelerin işlenebilirliğini yüksek oranda arttırması kadar, hidrasyonun ilk dakikalarında sağladığı işlenebilirliği zamana bağlı olarak koruması da oldukça önemlidir. Bilindiği gibi, betonun hazırlanması, uygulanacak alana nakledilmesi, pompalanması ve yerleştirilmesi sırasında akışkanlık özelliği sergilemesi yani katılaşmaması gerekmektedir. Dolayısıyla, SA'ların 2 saatlik zaman diliminde çimento içeren sistemlerde etkinliğini sürdürmesi beklenmektedir. Şekil 4.2'de çapraz bağlı olmayan ve çapraz bağlı süperakışkanlaştırıcı katkı çimento hamurlarının hidrasyon zamanına bağlı yayılma değerleri gösterilmektedir.

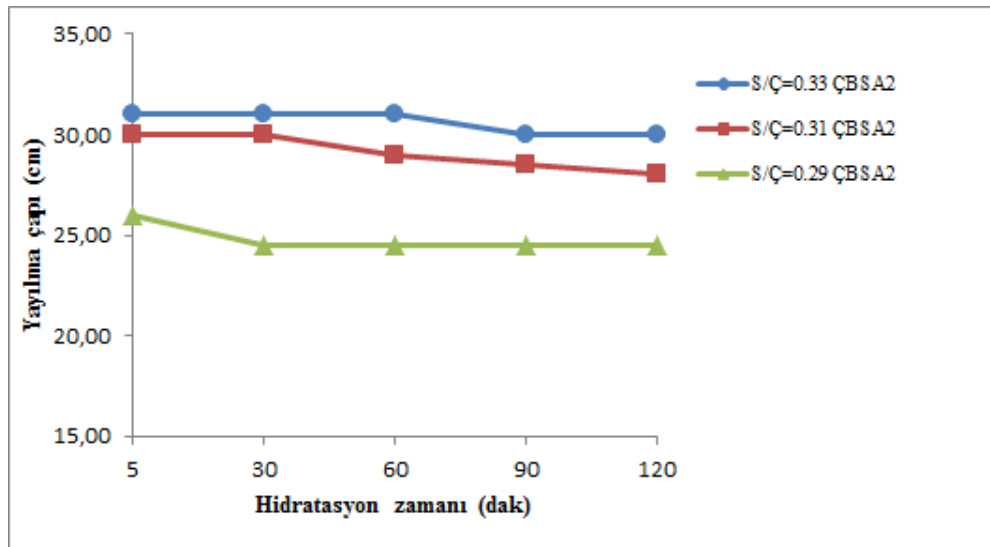


Şekil 4.2. Farklı çapraz bağ oranında süperakışkanlaştırıcı katkı çimento hamurlarının işlenebilirlik davranışları

Süperakışkanlaştırıcıdaki çapraz bağ oranı arttıkça, hem çimento hamurunun yayılma değerlerinin yüksek olduğu hem de bu değerlerin daha etkin olarak korunduğu

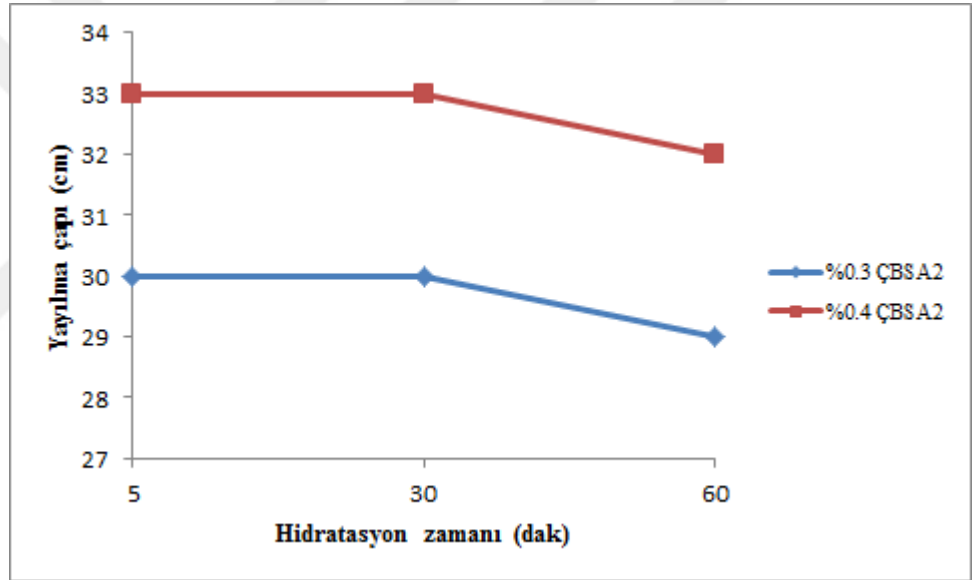
gözlenmektedir. Bu durum temelde, çimento esaslı sistemlerin işlenebilirliğinin zamana bağlı korunmasında hangi polimerin kullanılması gerektiğiyle özdeşleştirilebilir. Yao vd. (2013)'nin yürüttükleri çalışmada polimer yapısında yüksek çapraz bağ miktarının (yan zincir toplamının % 50'sinden fazla) jelleşmeye neden olmasından ötürü, suda çözünmesinin mümkün olmadığı ve çimento içerisinde kullanımında zorluklar taşıyacağı ifade edilmiştir. Yan zincir toplamının %20'sine denk gelen oranın, çimentoya en uygun akışkanlığı ve akışkanlık kararlılığını kazandırdığı belirtilmiştir. Çapraz bağısız polimerin sistemde en iyi başlangıç akışkanlığını sağlamasına rağmen, çapraz bağlı polimerlerin sistemde zamana bağlı kararlılığı daha iyi sağladığı vurgulanmıştır.

Li vd. (2005) ise, diğer literatürün tersine artan çapraz bağ ile polimerlerin çimento esaslı sisteme başlangıçta yüksek işlenebilirlik kazandırırken, bu kararlılığı zamana bağlı sürdüremediğini aktarmıştır. Ancak Li vd.'nin (2005) çalışmada çimento ile birlikte uçucu külün de kullanıldığı unutulmamalıdır. Tez çalışmasında, çapraz bağ oranının en yüksek olduğu ÇBSA4'ün sahada daha fazla tercih edilebilecek bir süperakışkanlaştırıcı olduğu görülmüştür. Fakat, ÇBSA2 de uygun yayılma değerleri verdiğinden ve literatür sonuçları ile uyumlu oranda (Yao vd. 2013 ; Li vd. 2005) çapraz bağ içerdiğinden dolayı, doz ve su/çimento oranı çalışmalarına bu polimerle devam edilmiştir.



Şekil 4.3. ÇBSA2 katkılı çimento hamurlarının su/çimento oranına bağlı işlenebilirlik davranışının zamanla değişimi

Şekil 4.3' te, ÇBSA2 süperakışkanlaştırıcı katkılı çimento hamurunun farklı su/çimento oranlarında yayılma çaplarının hidrasyon zamanına bağlı değişimi verilmektedir. Su/çimento oranının etkileri incelendiğinde, oran azaltıldığında yayılma çaplarının azaldığı görülmektedir. Bu durum düşük su/çimento oranında, bir süspansiyon olan çimento hamurunun su içerisindeki katı tanecik konsantrasyonunun artmasıyla işlenebilirliğin doğal olarak azalması şeklinde açıklanabilir. Burada önemli olan nokta, su/çimento oranlarının 0.31 ve 0.33 olarak değişmesiyle, çimento hamurlarında birbirine yakın işlenebilirlik değerlerinin elde edilmesidir. Dolayısıyla ÇBSA2 ile çimento hamurlarının, malzemede katı-sıvı faz ayrışmasına ve dayanım problemlerine neden olmayacak düşük su/çimento (0.31) oranında hazırlanması en optimum çözüm olacaktır.



Şekil 4.4. Farklı dozda ÇBSA2 katkılı çimento hamurlarının işlenebilirlik davranışının zamanla değişimi

Şekil 4.4 incelendiğinde, her iki ÇBSA2 dozunda çimento hamurunun yayılma etkinliğini benzer şekilde koruduğu görülmektedir. Fakat doz oranı artmasıyla çimento hamuru içerisindeki çapraz bağlı süperakışkanlaştırıcı oranı artmaktadır. Bu artmanın sonucu olarak meydana gelen viskozite artışı çimento hamurunun daha katı duruma gelmesine ve akışkanlığının zorlaşmasına sebep olmaktadır. Ayrıca % 0.4 doz oranında süperakışkanlaştırıcı katkılı çimento hamurunda hidrasyon zamanı arttıkça faz ayrışması görülmesi çalışmalarda istenmeyen bir durumdur. % 0.3 doz oranı, süperakışkanlaştırıcı katkılı çimento hamurunda 1 saatin sonunda ayrışma

meydana gelmediği ve akışkanlığı yüksek düzeyde koruduğu için uygulamalarda tercih edilmelidir.

4.4. mPEGA- PPGDMA-MAA Çapraz Bağlı Polimer İçeren Çimento Harçlarının İşlenebilirlik Bulguları

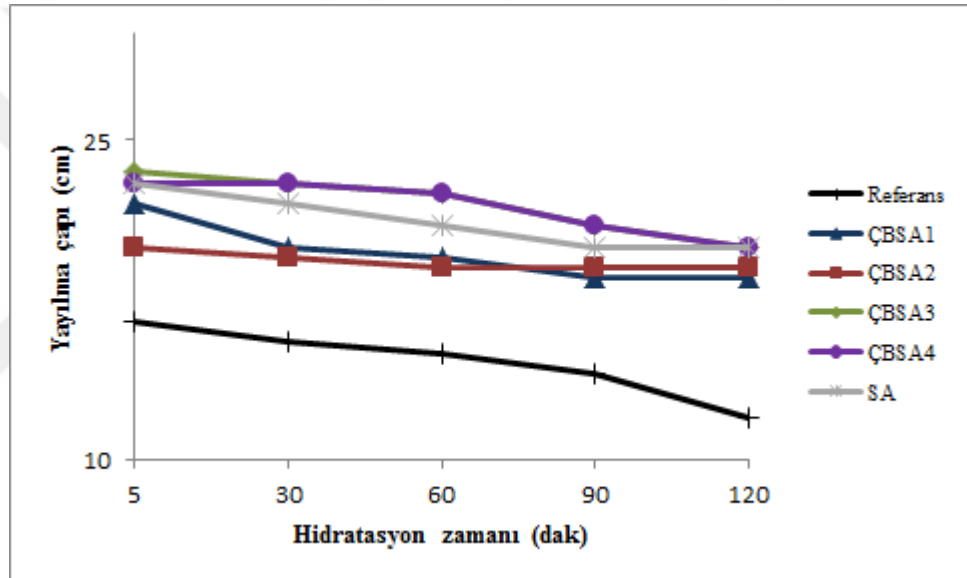
Sentezlenen mPEGA-PPGDMA-MAA çapraz bağlı polimerlerin, ana zincirinde tekrarlanan karboksilik asit (MAA) birimleri, ana zincirlere bağlı serbest yan zincirleri (mPEGA) ve ana zincirler arasında çapraz bağ ajanları (PPGDMA) yer almaktadır. Dolayısıyla bu süperakışkanlaştırıcı çimento gözenek çözeltisinde anyonik yük taşımaktadır. Yapısında polimer ana zincirinde karboksilik asit (R-COO-) grupları taşıyan çapraz bağlı polikarboksilat süperakışkanlaştırıcılar PCE bazlı polimerlerle benzer özellikler taşımaktadır. PCE bazlı polimerler yapılarındaki karboksil gruplar sayesinde hem elektrostatik çekim kuvvetine hem de çimento gözenek suyundaki Ca^{2+} iyonlarıyla bileşik (şelat) oluşturma potansiyeline sahiptir.

Çimentolu malzemelerin akışkanlığını koruması özellikle sıcak havalarda gerçekleştirilen uygulamalarda önem kazanmaktadır. Bilindiği gibi çimentolu malzemelerin üretiminden, taşınması ve yerleştirilmesine kadar geçen sürede akışkanlığının yüksek oranda korunması beklenmektedir. Beton içerisinde çimentonun su ile karıştırılmaya başlamasıyla hidrasyon reaksiyonları da başlamaktadır. Yapısal özelliği bakımından beton, zamana bağlı katılaşma eğilimi olan bir malzemedir. Dolayısıyla beton ve çimentolu malzeme üretiminde yeterli akışkanlığın sağlanması kadar, bu akışkanlığın en az iki saatlik zaman periyodunda sürdürülmesi de önemlidir. mPEGA-PPGDMA-MAA çapraz bağlı polimerlerin içerdiği karboksilat grupları çimento içerisindeki C_3A ile etkileşerek çimento yüzeyinde adsorplanırlar.

Şekil 4.5 incelendiğinde, farklı oranlarda çapraz bağlı polimerlerle hazırlanmış çimento harçlarının zamana bağlı işlenebilirlik davranışları görülmektedir. Burada, çimento hamuru deneylerinden farklı olarak süperakışkanlaştırıcı içermeyen referans (katkısız) harç da hazırlanarak sonuçlar karşılaştırılmıştır. Harç işlenebilirliği açısından en etkili polimerlerin ÇBSA3 ve ÇBSA4 olduğu belirlenmiştir. Hamur sonuçlarından farklı şekilde, çapraz bağlı olmayan SA da harç içerisinde daha iyi

performans sergilemiştir. Ancak, burada önemli olan konu yüksek yayılma çaplarının elde edilmesi olduğu kadar, bu değerlerin zamana bağlı değişimlerinin mümkün olduğunca az olması yani kararlılığını zamanla korumasıdır. Dolayısıyla, harç içinde ÇBSA2'nin işlenebilirliği zamanla daha iyi muhafaza ettiği ifade edilebilir.

Ayrıca Şekil 4.5'te tüm polikarboksilatların harç işlenebilirliğini etkin oranda artırdığı referans harçla karşılaştırıldığında görülmektedir. Plank vd. (2008) ve Yamada vd. (2000) çalışmalarında polikarboksilat esaslı SA'ların çimento içerisindeki yüksek performanslarına ve işlenebilirlik sağlama özelliklerine değinmiş, PC molekül yapısının ve tasarımının önemini vurgulamışlardır.



Şekil 4.5. Harçların hidratasyon zamanına bağlı işlenebilirlik davranışı (SA dozu:çimentoya göre kütlece % 0.2)

4.5. mPEGA-PPGDMA-MAA Çapraz Bağlı Polimer İçeren Çimento Hamurlarının Priz Süresi Tayini

Enjeksiyon malzemesinin partikülleri arasında, fizikokimyasal bağların oluşması için gereken süre priz süresi (katılaşma süresi) olarak adlandırılır. Çimento bazlı karışımlarda kullanılan katkı maddelerine bağlı olarak prizlenme süreleri 4 ile 24 saat arasında gerçekleşir. Süspansiyonun katılaşma süresi, karışımın gideceği son noktaya ulaşmasına yeterli olmalıdır. İstenilen noktaya ulaştıktan sonra, katılaşma olmalıdır.

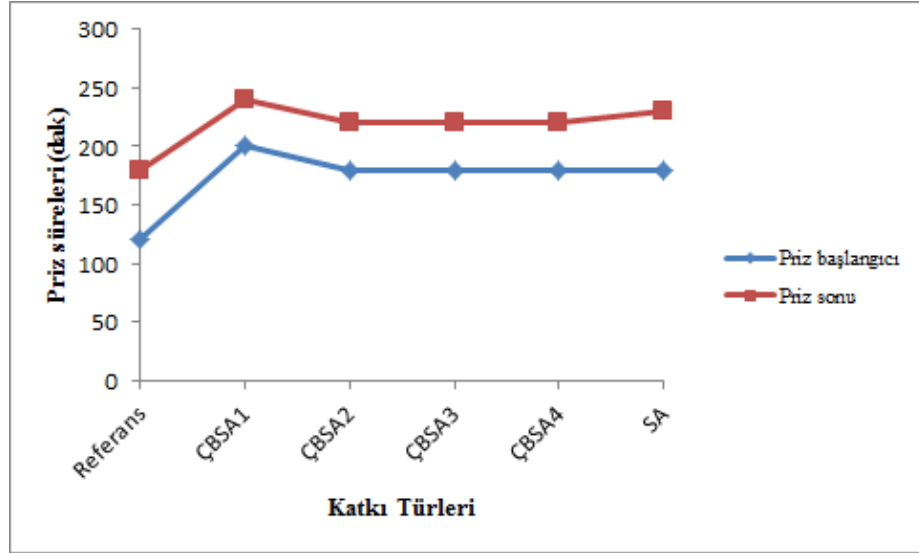
Kimyasal karışımlar için jelleşme, çok hızlı gelişebileceğinden kritik olabilir (Hausman, 1990)

Uyan vd. 2009, çalışmalarında katkılı ve katkısız betonlar üzerinde yapılan priz deneyleri sonuçlarını incelemiştir. Deney sonuçlarına göre akışkanlaştırıcı katkıları betonların priz başlangıç ve bitiş sürelerini geciktirmektedir. İlgili şartname (TS 3452), priz başlangıç süresinde 60 dakikaya kadar erken başlamaya izin vermiş fakat gecikme için bir koşul belirtmemiştir. Aynı şartname; priz sona erme süresi için ise en çok 90 dakikaya kadar gecikmeye izin vermektedir. Uyan vd. 2009, yaptıkları çalışmada süperakışkanlaştırıcıların priz sürelerini olumsuz yönde etkilemediğini belirtmektedir.

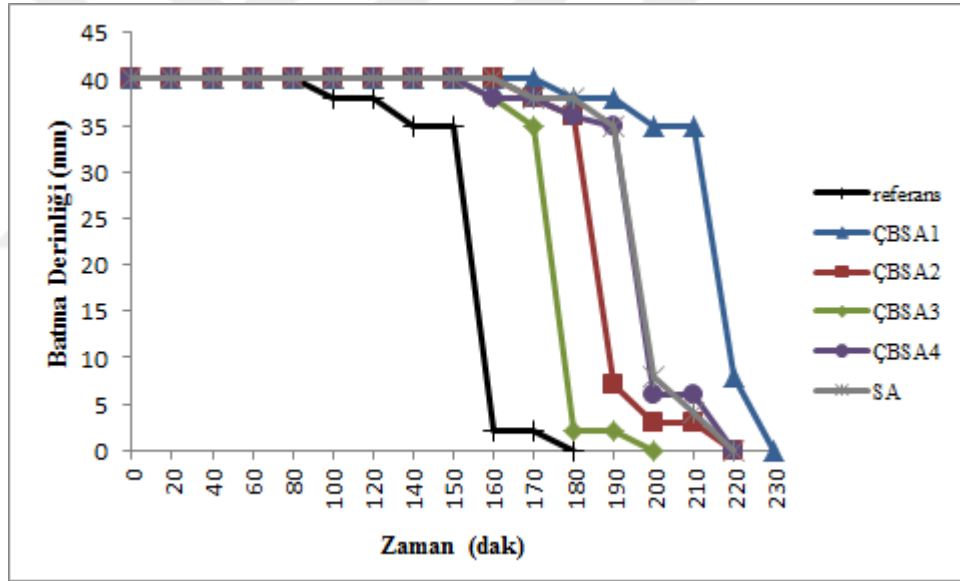
Çalışmamızda çimento hamurlarının priz süresi tayini, referans ve süperakışkanlaştırıcı katkılı hamurlarda ayrı ayrı incelenerek, priz başlama ve priz sona erme süreleri belirlenmiştir. Çimento hamurlarına ait sonuçlar Çizelge 4.4. 'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Farklı çapraz bağ oranına sahip süperakışkanlaştırıcıların priz başlama ve sona erme sürelerine etkisi

Çimento Hamuru İçeriği	Priz Başlama Süresi (dak)	Priz Sona Erme Süresi (dak)	Katılma Süresi (dak)
Referans (çimento-su)	120	180	60
SA	180	230	50
ÇBSA1	200	240	40
ÇBSA2	180	220	40
ÇBSA3	180	220	40
ÇBSA4	180	220	40



Şekil 4.6. Farklı çapraz bağ oranlarında süperakışkanlaştırıcı katkı türleri ile hazırlanmış örneklerin priz süreleri



Şekil 4.7. Süperakışkanlaştırılmış çimento hamurlarının zamana bağlı batma derinliği değişimi

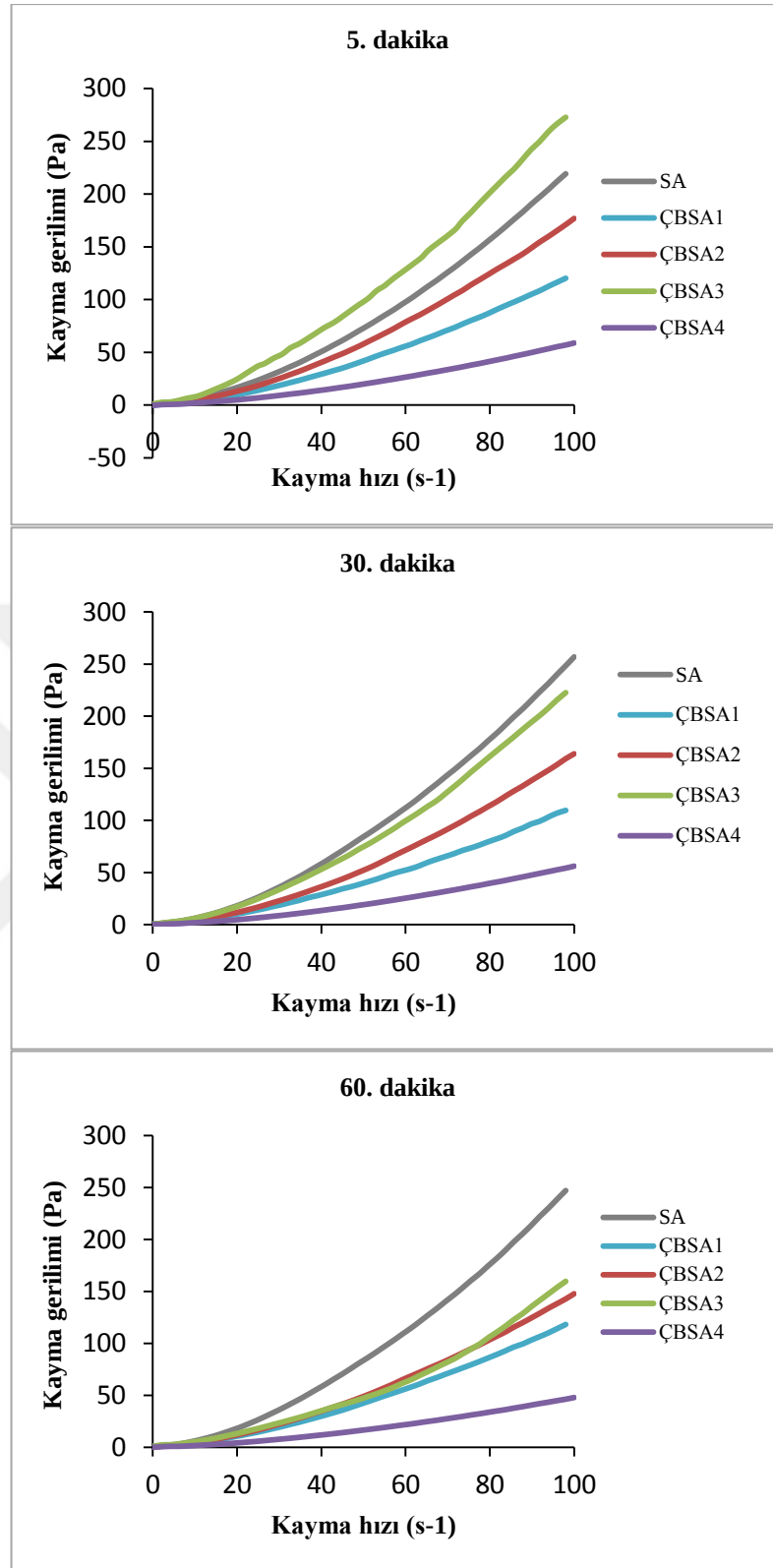
Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 birlikte incelendiğinde süperakışkanlaştırıcı katkı ilavesinin çimento hamurunun priz başlangıç ve bitiş süresini arttırdığı gözlemlenmiştir. Çizelge 4.4 incelendiğinde, çapraz bağ oranındaki ufak değişimlerin priz süresini etkilemediğini göstermektedir. Ancak, yoğun oranda çapraz bağlı polimerlerin (ÇBSA2, ÇBSA3, ÇBSA4) yapılarından dolayı hidrojel (su tutucu) özelliğinin olması, çimentonun katılaşma süresini kısaltmaktadır. Düşük oranda çapraz bağlı ya

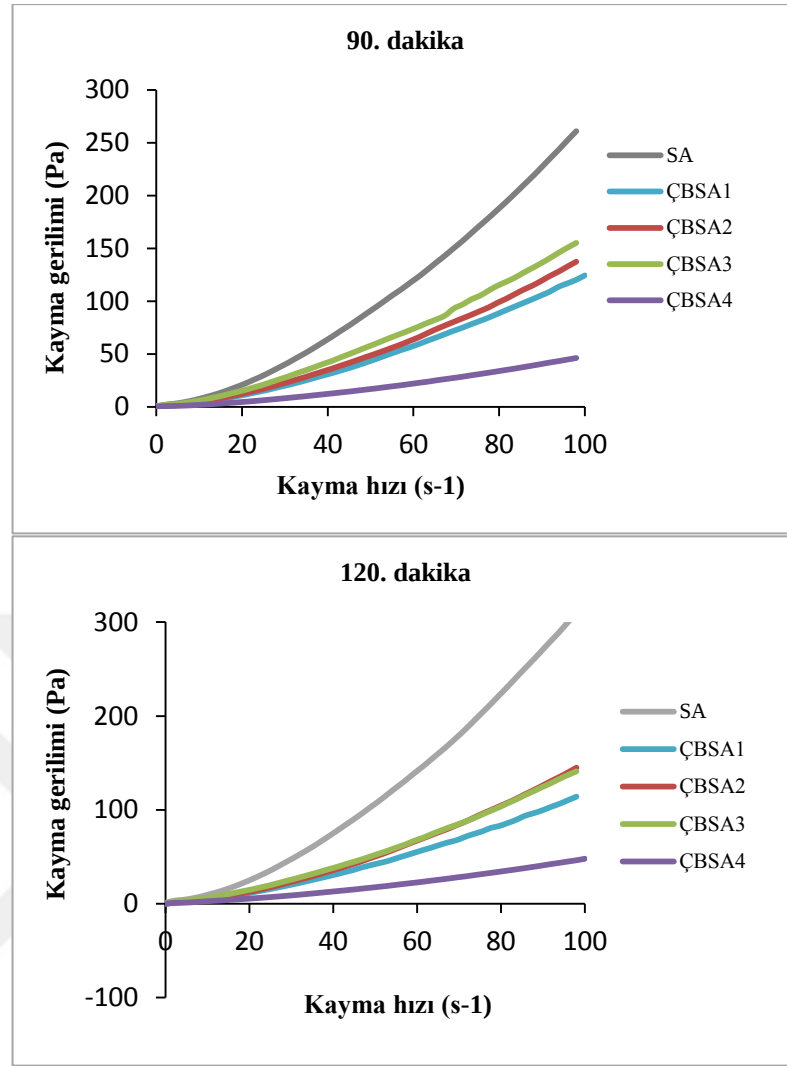
da çapraz bağırsız süperakışkanlaştırıcıda bu etki daha az/ hiç olmadığından çimentonun priz süresi diğer SA'lara göre bir miktar gecikmektedir.

Bilindiğı gibi SA'lar çimento esaslı sistemlerin işlenebilirliğı yüksek oranda artıran, karışımın su ihtiyacını düşüren dolayısıyla mekanik dayanımı arttıran kimyasallardır. Sisteme kazandırdıkları pozitif etkileri yanında, SA'ların çimentonun priz süresini bir miktar geciktirmesi çözümlenebilecek bir durumdur. Yapılan çalışmalarda gerektiğinde çimento hamuruna priz hızlandırıcı katkıları eklenerek priz süresi dengelenebildiğı gösterilmiştir (Ramachandran, 1976; Aiad vd., 2003;)

4.6. mPEGA-PPGDMA-MAA Çapraz Bağlı Polimer İçeren Çimento Hamurlarının Reolojik Davranışının Modellenmesi

Süperakışkanlaştırıcıların çimento yüzeyi ile etkileşimleri, çimento esaslı sistemlerin reolojik özelliklerini etkilemektedir. Süperakışkanlaştırıcı katkılı çimento hamurlarının reolojik özellikleri, işlenebilirlik veya yayılma deney sonuçları ile yakından ilişkilidir. Süperakışkanlaştırıcı katkılı çimento hamurlarının reolojik davranışları doğrusal ve doğrusal olmayan şeklinde sınıflandırılarak uygun model seçimi yapılmaktadır. Çalışmamızda çapraz bağlı polimer içeren çimento hamurlarının reolojik davranışlarının incelenmesi için öncelikle kayma hızı-kayma gerilimi değerleri ile akış eğrileri elde edilmiştir. Şekil 4.8 incelendiğinde çapraz bağlı olmayan ve çapraz bağlı süperakışkanlaştırıcılarda benzer olarak doğrusal olmayan davranış görülmektedir.





Şekil 4.8. Çimento hamurlarının farklı zamanlardaki akış eğrileri (su/çimento:0.33; SA dozu kütlece % 0.3)

Reolojik açıdan bakıldığında, kayma incilmesi ($n < 1$) ve kayma kalınlaşması ($n > 1$) Newton kuralına uymayan akışkanların özelliğini göstermektedir. Yani, kayma incelmesinde artan kayma hızı ile akışkanın viskozitesinde azalma, kayma kalınlaşmasında ise akışkan viskozitesinde artma gözlenir. Bu tip akışkanlar, farklı kayma hızlarında farklı viskozite değerlerine sahiptir. Newton kuralına uyan akışkanlarda ($n=1$) ise, viskozite kayma hızından bağımsızdır yani bu akışkanların sabit viskoziteleri vardır.

4.6.1. Bingham modeli

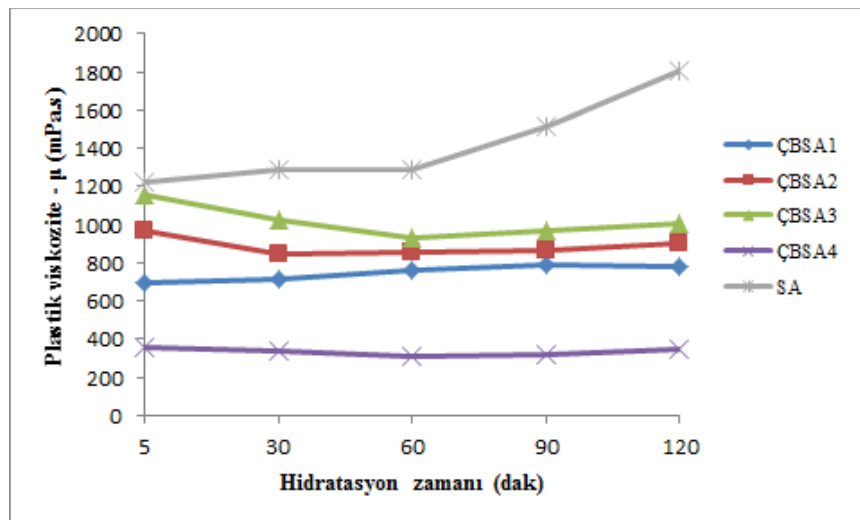
Harcın ve betonun taze haldeki özelliklerini tanımlamak için geliştirilen deney metotları konvansiyonel tabanlı cihazlar üzerinde yoğunlaşmakta, teorik yaklaşımlar ise Bingham modeli ile süspansiyon teorilerinin geliştirilmesine yönelik yapılmaktadır (Ferraris, 1999)

Çalışmamızda incelenen süperakışkanlaştırıcı katkılı çimento hamurlarının reoloji sonuçlarında, kayma eşiği değerlerinin negatif olması ve akış eğrilerinin doğrusal olmaması nedeniyle Bingham modeline uygun olmadığı belirlenmiştir.

Bingham modelinin parametrelerinden biri olan plastik viskozite değerlerindeki değişim aşağıda yer alan Şekil 4.10 ; Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de görülmektedir.

4.6.1.1. Süperakışkanlaştırıcı çapraz bağ oranının plastik viskoziteye etkisi

Çimento yüzeyine süperakışkanlaştırıcının adsorplanmasından sonra, polimer moleküllerinin çimento taneciklerini dağıtması ile reolojik davranış değişmektedir. Winnefeld vd., (2007) çalışmalarında SA kimyasal bileşiminin ve moleküler yapısının, çimento içeren malzemenin reolojik özelliklerini (örneğin, eşik kayma gerilimi, viskozite, işlenebilirlik) etkilediğini aktarmışlardır.

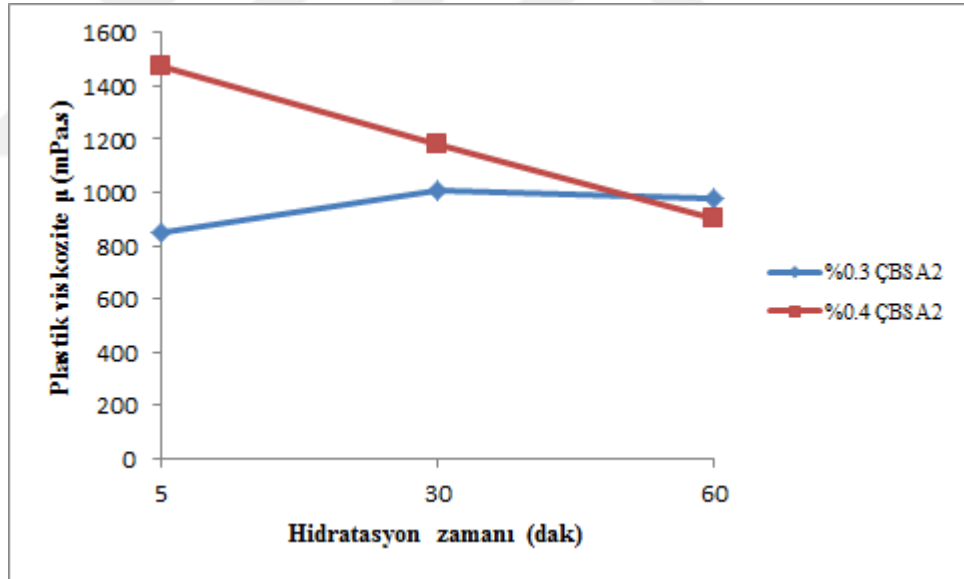


Şekil 4.9. SA çapraz bağ oranının çimento hamurunun plastik viskozitesine etkisinin zamanla değişimi (Bingham modeli)

Şekil 4.9'da, çimento hamurlarının aynı su/çimento oranında ve farklı çapraz bağ oranlarında SA kullanımında hidrasyon süresine bağlı plastik viskozite değişimleri görülmektedir. Genel olarak çapraz bağlı olan süperakışkanlaştırıcı katkılı tüm hamur viskozitelerinin çapraz bağlı olmayan hamura ait plastik viskozite değerinin altında olduğu belirlenmiştir. Ayrıca plastik viskozitenin zamana bağlı olarak sadece küçük değişikliklere uğradığı görülmektedir. Yüksek çapraz bağ oranına sahip ÇBSA4'ün en düşük viskozite değerlerine sahip olması işlenebilirlik bulguları ile de uyumlu olan bir sonuçtur.

4.6.1.2. Farklı süperakışkanlaştırıcı dozunun plastik viskozite etkisi

Çimento hamuru işlenebilirlik deneyleri ile paralel olacak şekilde, ÇBSA2'nin iki farklı dozunda reolojik deneyler yürütülmüştür. Şekil 4.10'da SA doz değişiminin plastik viskoziteye etkisi sunulmaktadır.



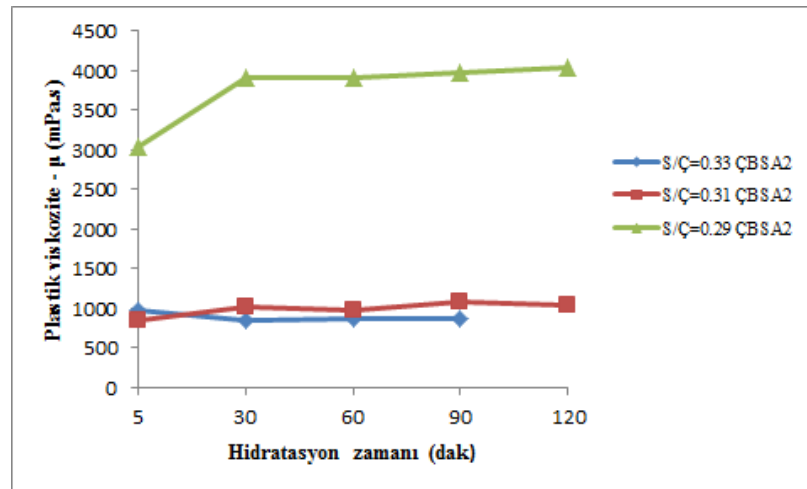
Şekil 4.10. SA dozunun çimento hamurunun plastik viskozitesine etkisinin zamanla değişimi (Bingham modeli ; su/çimento: 0.31)

Şekil 4.10' da % 0.31 sabit su/çimento oranında ÇBSA2 süperakışkanlaştırıcı katkılı çimento hamurunun farklı dozlarda hidrasyon zamanı ile plastik viskozite değişimi verilmektedir. Hidrasyon başlangıcında her 2 dozun başlangıç viskozite değerleri arasında büyük fark bulunmaktadır. Ancak hidrasyon zamanı arttıkça viskozite değerleri arasındaki farkın azaldığı görülmektedir. Yüksek dozlarda çapraz bağlı

polimerin, çimento hamurunun plastik viskozite değerlerinde zamanla daha keskin düşüşler oluşturmaları; çapraz bağlı polimerin yoğun ve kompleks yapısından kaynaklanan çimentoyu katılaştırma eğilimiyle açıklanabilir. Dolayısıyla düşük dozda (% 0.3) ÇBSA2 uygulamanın, hem sistemde aşırı SA kullanımında oluşabilecek katı-sıvı faz ayrışmalarının önüne geçmesi hem de hamurun zamana bağlı kararlılığını olumlu etkilemesinden ötürü avantajlarının bulunduğu belirlenmiştir.

4.6.1.3.Farklı su/çimento oranının plastik viskoziteye etkisi

Şekil 4.11’ de % 0.3 dozunda ÇBSA2 süperakışkanlaştırıcı katkı çimento hamurunun farklı su/çimento oranlarında hidrasyon zamanı ile plastik viskozite değişimi karşılaştırılmıştır. Şekil 4.11’de, hamurun düşük su/çimento oranı (0.29) ÇBSA2 tarafından yeterince akışkanlaştırılmadığından plastik viskozite değerleri yüksek olarak belirlenmiştir. Ancak burada önemli olan konu, ÇBSA2 performansındaki kararlılığın zamanla devam etmesi yani plastik viskozitenin zamana bağlı azalmaması durumudur. Su/çimento oranı yükseldikçe çimento hamurunda faz ayrışması görülebilmekte ve çimento hamurunun mekanik dayanımı düşebilmektedir. Bu sebeple, bulgular değerlendirildiğinde 0.31 ve 0.33 su/çimento oranları arasında önemli farklılık gözlenmediğinden ve düşük su/çimento oranı (0.31) sisteme ilave pozitif kazanımlar sağlayacağından tercih edilmesinin uygun olacağı belirlenmiştir.



Şekil 4.11. Su/çimento oranının çimento hamurunun plastik viskozitesine etkisinin zamanla değişimi (Bingham modeli ; ÇBSA2: kütlece % 0.3)

4.6.2. Modifiye Bingham modeli

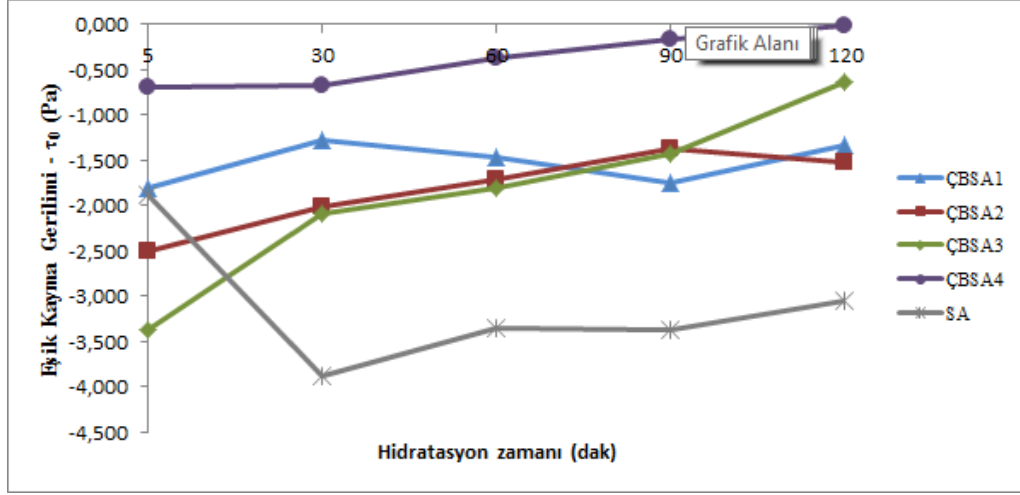
Çalışmamızda süperakışkanlaştırıcı katkılı çimento hamurunun reolojik parametrelerinin belirlenmesi için Bingham modeli uygulandığında kayma eşiği değerleri negatif bulunmuştur. Negatif kayma eşiği fiziksel olarak imkansızdır. Kayma eşiği değerlerinin negatif çıkması sonucunda doğrusal olmayan bir model tercih edilmelidir. Bu nedenle çimento hamurlarının akış eğrileri için modifiye Bingham modelinin uygun olacağı düşünülmüş, akış eğrilerinin söz konusu model uyarınca analizleri gerçekleştirilmiş ve model parametreleri olan eşik kayma gerilimi, viskozite ve C/μ değerleri belirlenerek zamana karşı değişimleri incelenmiştir.

Feys vd. (2008) yaptığı çalışmada reolojik eğrileri araştırdığında doğrusal yasadaki sapma gözlenmiştir. Süperakışkanlaştırıcı katkılı hamurların reolojik eğrilerinde kayma kalınlaşması davranışı olduğu görülmüştür. Bu davranışı açıklamak için modifiye Bingham modeli kullanılmıştır.

Modifiye Bingham modeli 2 sebepten dolayı Herschel-Bulkley modeline tercih edilmektedir. Herschel-Bulkley modeli çeşitli boyutlarda parametreler içermektedir ve ayrıca düşük kayma oranlarında matematiksel kısıtlamaları fazladır. Diğer yandan Herschel-Bulkley modelinde akış indeksi (n) değeri nadiren 2 değerini aşmaktadır.

4.6.2.1. Farklı çağraz bağ oranının modifiye Bingham reolojik parametrelerine etkileri

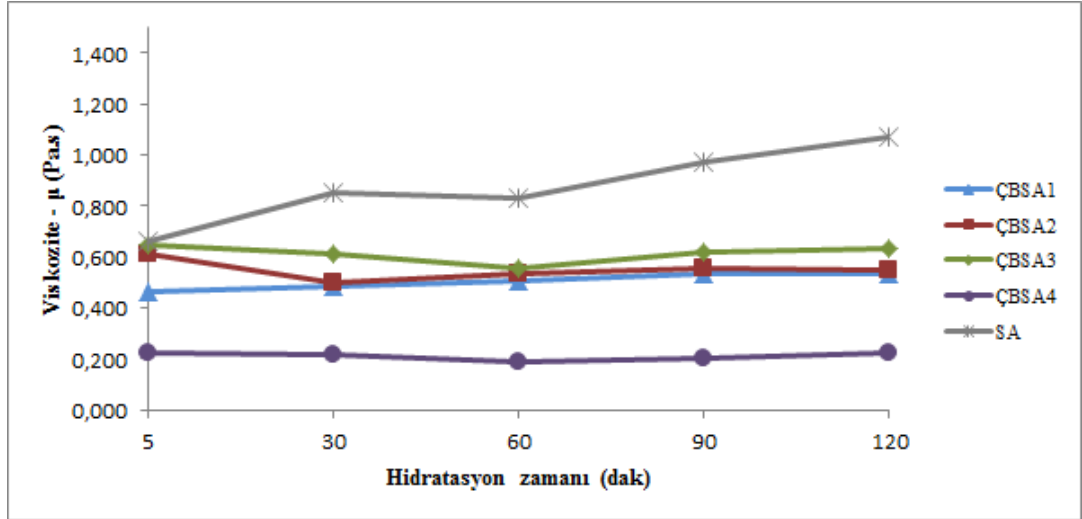
Bingham modeli hamurun davranışını temsil eden bir model olarak öngörülmüştür. Fakat çimento hamurlarına ait kayma eşiğinin negatif olması, alternatif yeni modellerden biri olan modifiye Bingham modeli uyarlanarak dataların yeniden analiz edilmesine neden olmuştur. Modifiye Bingham modeli ile elde edilen eşik kayma gerilimi-hidratasyon süresi ilişkisi Şekil 4.12’de yer almaktadır.



Şekil 4.12. Çapraz bağ oranının çimento hamurlarının eşik kayma gerilimine etkisinin zamanla değişimi (Modifiye Bingham modeli)

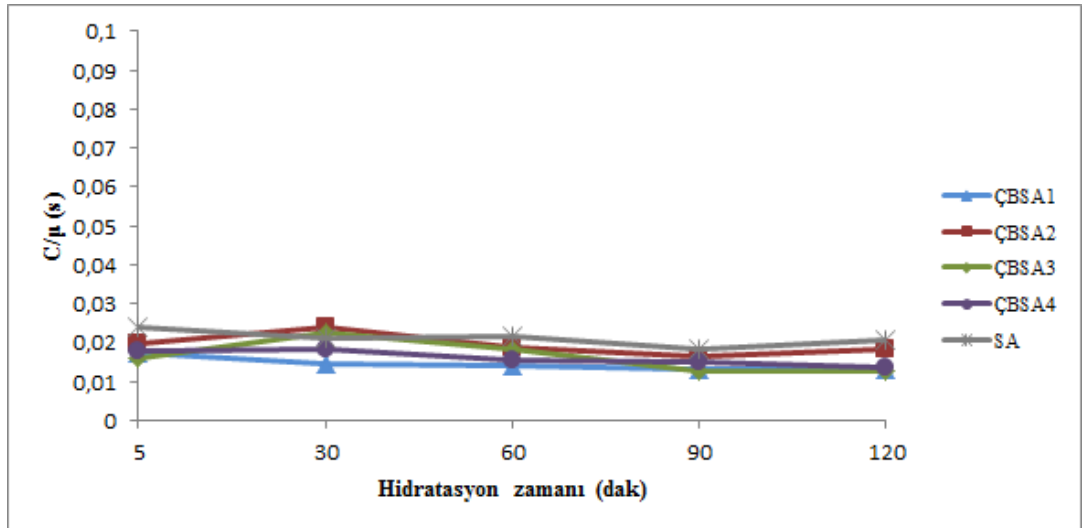
Şekil 4.12’den görüleceği üzere, çimento hamurlarının eşik kayma gerilimi değerleri Modifiye Bingham modeli ile de negatif değerlerden kurtulamamıştır. Eşik kayma gerilimi fiziksel bir büyüklüktür yani, durağan haldeki akışkanın akış durumuna geçirebilmek için birim alan başına sisteme uygulanması gereken minimum kuvveti temsil etmektedir. Dolayısıyla, bu değerlerin negatif olması fiziksel olarak anlam ifade etmemektedir.

Şekil 4.13’te, farklı çapraz bağ oranının çimento hamurlarının viskozite değerlerine etkisinin zamanla değişimi görülmektedir. Viskozite değerlerinin çapraz bağlı olmayan SA’ya göre çapraz bağlı olan süperakışkanlaştırıcılarda daha düşük ve daha stabil olduğu gözlenmektedir. Çapraz bağ oranı arttıkça viskozite değeri düşmüş ve katkılı çimento hamurunun viskozitesinin karalılığı artmıştır. Viskozite değeri azaldıkça akışkanlığın artmasından dolayı, ÇBSA4 katkılı çimento hamurunun hem akışkanlığı en fazla hem de zamana bağlı kararlılığı en yüksektir. Elde edilen bulgular, bir önceki model ile de uyumluluk sergilemektedir.



Şekil 4.13. Çapraz bağ oranının çimento hamurlarının viskozitesine etkisinin zamanla değişimi (Modifiye Bingham modeli)

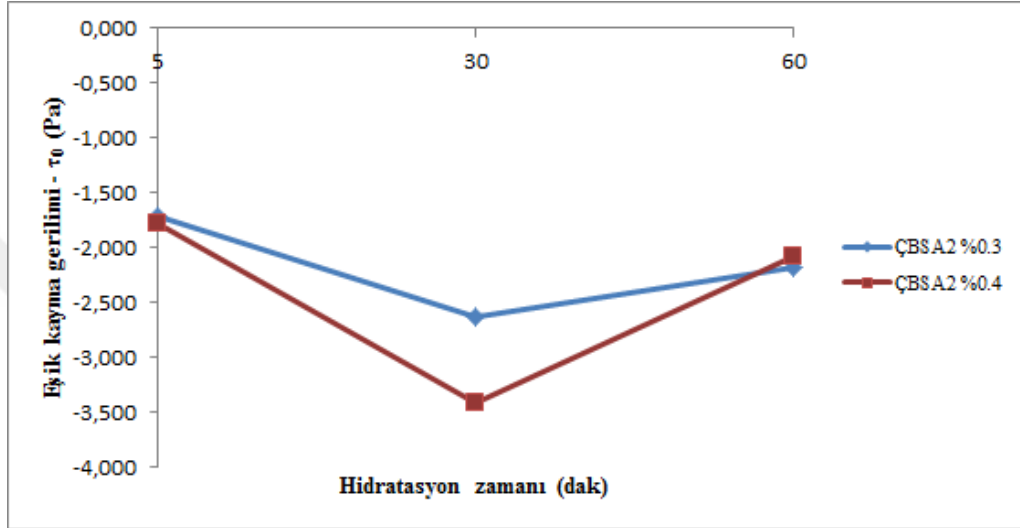
Şekil 4.14' te, C/μ değerlerinin incelenen hamurların tümünde sıfırdan büyük olduğu görülmektedir. Buradan, süperakışkanlaştırıcı katkılı çimento hamurlarında kayma kalınlaşması davranışının etken olan reolojik davranış olduğu sonucuna varılmaktadır (Wallevik vd., 2015). Ayrıca C/μ değerleri birbirine yakındır ve hidrasyon zamanına karşı çok fazla değişim gözlenmemektedir. Bu da çimento hamurunun kararlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.14. Çapraz bağ oranının çimento hamurlarının C/μ değerine etkisinin zamanla değişimi (Modifiye Bingham modeli)

4.6.2.2. Farklı süperakışkanlaştırıcı dozlarının modifiye Bingham reolojik parametrelerine etkileri

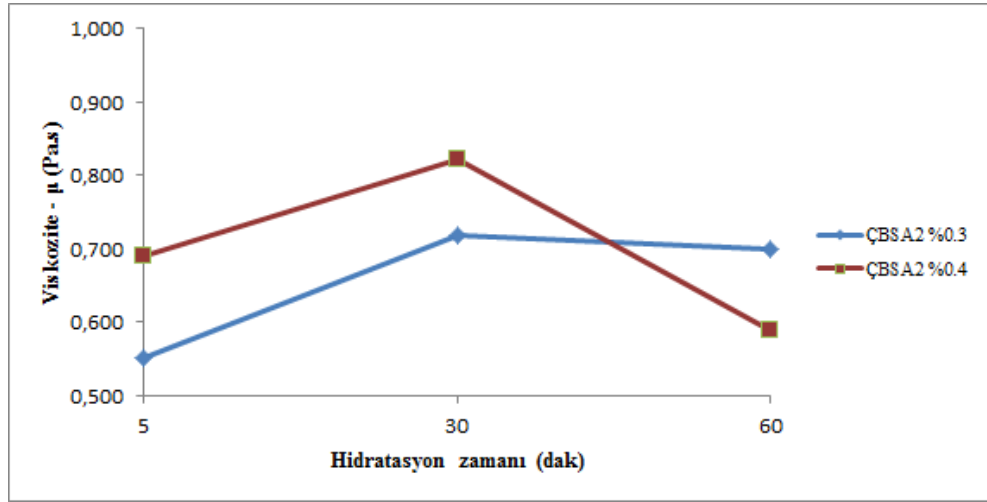
Bingham modeli ile kıyaslama yapılabilmesi açısından, yine ÇBSA2 süperakışkanlaştırıcısının 2 farklı dozunda reolojik data analiz edilerek Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17 oluşturulmuştur.



Şekil 4.15. Farklı dozlarda ÇBSA2 içeren çimento hamurlarının eşik kayma gerilimi ve hidratasyon zamanı ilişkisi (Modifiye Bingham modeli)

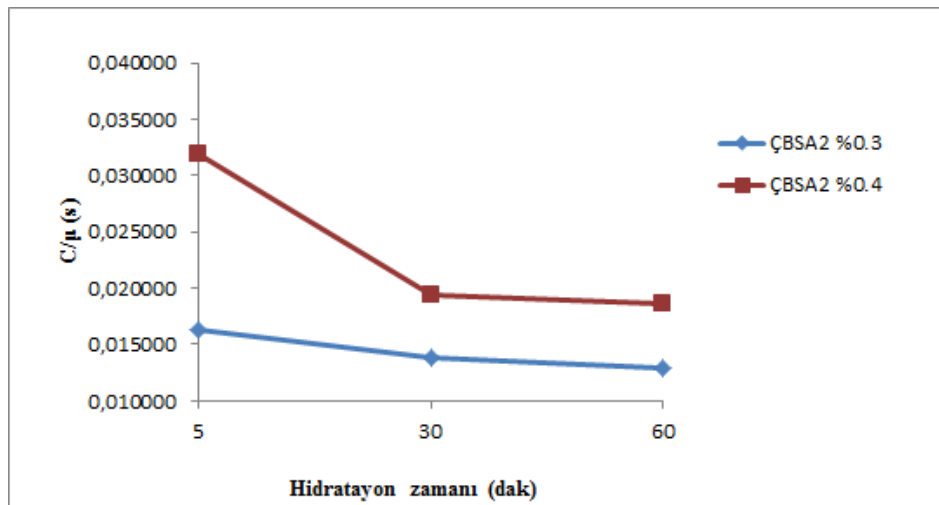
Şekil 4.15’ te kayma geriliminin negatif değerler aldığı görülmektedir. Süperakışkanlaştırıcının düşük dozunda sıfıra daha yakın sonuç elde edilmiştir ancak, daha önce de belirtildiği gibi negatif değerler ile reolojik davranışın doğru değerlendirilmesi mümkün değildir.

Şekil 4.16’ da farklı dozlardaki ÇBSA2 süperakışkanlaştırıcının hidratasyon zamanına bağlı viskozite değişimleri incelenmiştir. Yüksek doz oranında (% 0.4) beklenildiği gibi viskozite değeri düşük dozdaki ÇBSA2 katkılı çimentoya göre yüksektir. Yüksek dozda süperakışkanlaştırıcı varlığında çimento hamuru katılaşmaya meyilli bir yapıya sahip olduğundan, viskozite değeri yüksektir. Ayrıca düşük dozda (% 0.3) süperakışkanlaştırıcı içeren çimento hamurunun hidratasyon zamanı arttıkça viskozite değerinin küçük değişimler göstermesi çalışmalarda devamlılığı sağlamaktadır.



Şekil 4.16. Farklı dozlarda ÇBSA2 içeren çimento hamurlarının göre viskozite ve hidratasyon zamanı ilişkisi (Modifiye Bingham modeli)

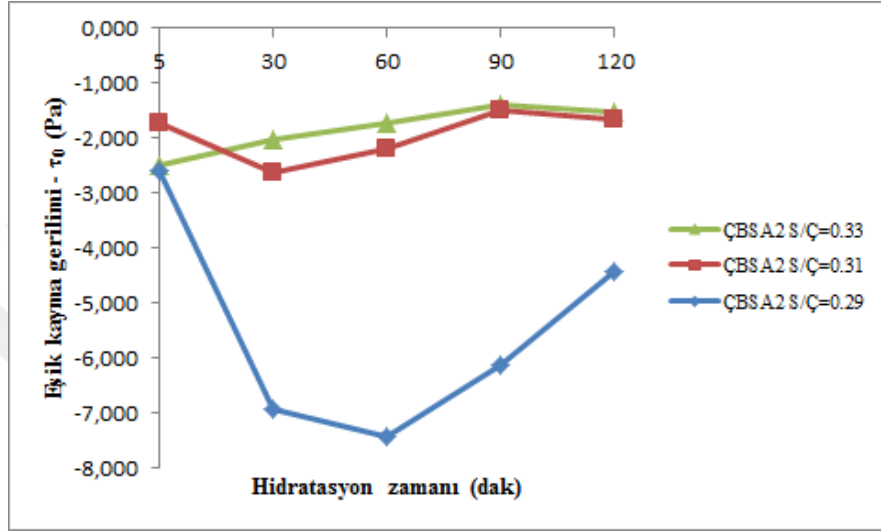
2 farklı dozda ÇBSA2 katkılı hamurların C/μ değerlerinin hidratasyon zamanına göre değişimi Şekil 4.18’de karşılaştırıldığında, yüksek doza sahip çimento hamurunun yüksek C/μ değeri verdiği görülmektedir. Yüksek dozda (% 0.4) çimento içerisinde SA varlığı nedeniyle daha fazla elektrostatik ve sterik etki oluşacağından, bu durumun kayma kalınlaşması davranışını tetikleyeceği düşünülmektedir. Genel itibariyle $C/\mu > 0$ olduğundan her iki davranış da kayma kalınlaşması davranışdır, yüksek dozda ÇBSA2 kullanımında bu davranışın zamana bağlı şiddetini kaybetmesi diğerine göre daha yüksek gerçekleşmektedir.



Şekil 4.17. Farklı dozlarda ÇBSA2 içeren çimento hamurlarının C/μ değeri ve hidratasyon zamanı ilişkisi (Modifiye Bingham modeli)

4.6.2.3. Farklı su/çimento oranlarının modifiye Bingham reolojik parametrelerine etkileri

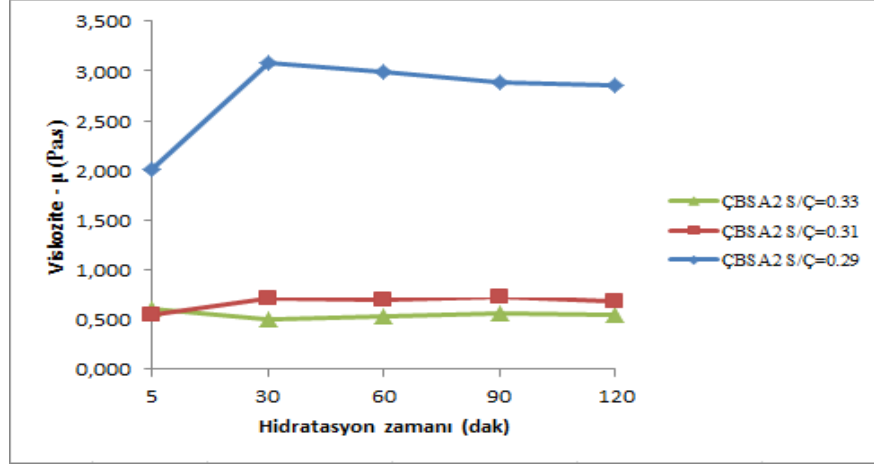
Çapraz bağa sahip süperakışkanlaştırıcı (ÇBSA2) katkılı çimento hamurlarının modifiye Bingham modeline göre eşik kayma gerilimine su/çimento oranının etkisi Şekil 4.18’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.18. Su/çimento oranının çimento hamurlarının eşik kayma gerilimine etkisi (Modifiye Bingham modeli, ÇBSA2: kütlece % 0.3)

Şekil 4.18 incelendiğinde % 20 oranında çapraz bağa sahip olan süperakışkanlaştırıcının (ÇBSA2), farklı su/çimento oranlarında hazırlanan çimento hamurların kayma eşiği sonuçlarında negatif değerler verdiği görülmektedir.

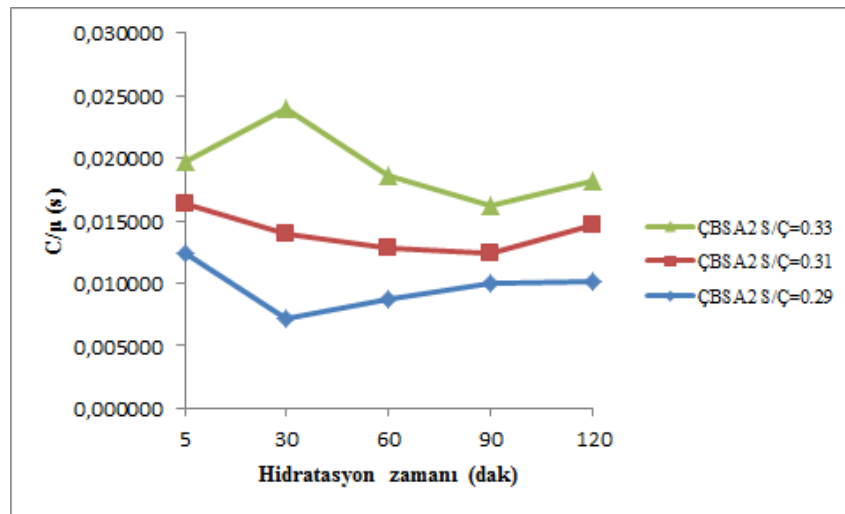
Su/çimento oranının süperakışkanlaştırılmış çimento hamurunun viskozite değerine etkisini gözlemlemek ve karşılaştırma yapabilmek Şekil 4.19 oluşturulmuştur.



Şekil 4.19. Su/çimento oranının çimento hamurlarının viskozitesine etkisi (Modifiye Bingham modeli, CBSA2: kütlece % 0.3)

Şekil 4.19 incelendiğinde su/çimento oranı azaldıkça viskozite değerinin belirgin miktarda arttığı görülmüştür. Bu durum, süspansiyon içinde birim sıvı miktarı başına düşen katı tanecik miktarının artması ile viskozitenin artmasından ötürüdür. Bingham modeli yaklaşımı ile benzer şekilde, zamana bağlı düşük viskozitenin gözlemlendiği düşük su/çimento oranına (0.31) sahip karışımın tercih edilmesi daha doğru olacaktır.

Şekil 4.20’de %20 çapraz bağ oranına sahip olan süperakışkanlaştırıcı (CBSA2) katkılı çimento hamurlarının C/μ değerlerine su/çimento oranının etkisi incelenmiştir.



Şekil 4.20. Su/çimento oranının çimento hamurlarının C/μ değerine etkisi (Modifiye Bingham modeli, CBSA2: kütlece % 0.3)

Sabit dozda (% 0.3) tüm su/çimento oranlarında $C/\mu > 0$ olduğundan, hamurların kayma kalınlaşması davranışı gösterdiği görülmektedir. Ayrıca, sistemde su/çimento oranı artışıyla C/μ değerlerinde artma görülmektedir. Bu durum düşük su/çimento oranlarında, çimento hamurlarının hidrasyon ürünlerinin oluşumuna bağlı olarak daha hızlı katılaşması nedeniyle, kayma kalınlaşması şiddetinin azalmasıyla açıklanabilir.

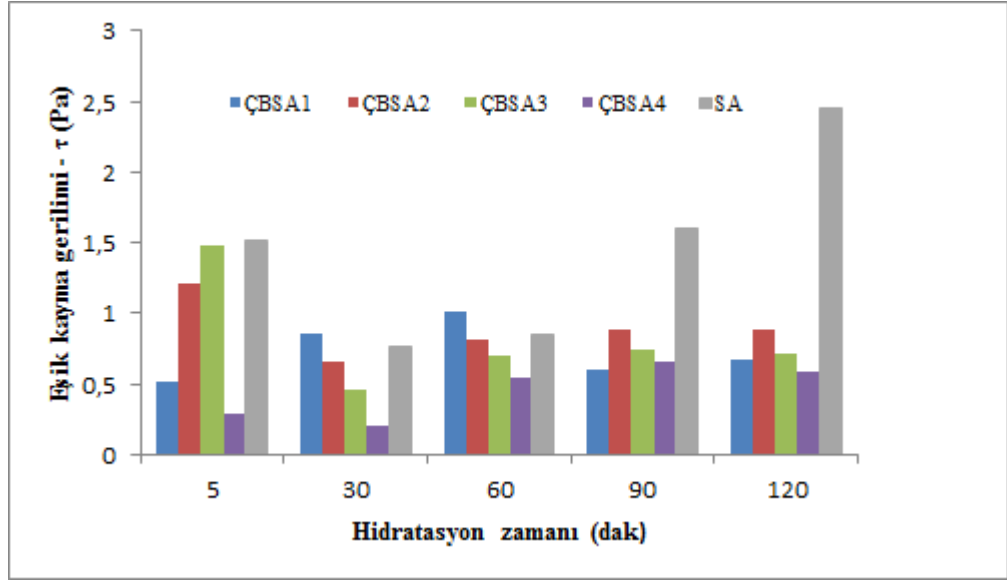
4.6.3. Herschel-Bulkley modeli

Herschel-Bulkley modeli, polikarboksilat bazlı süperakışkanlaştırıcılarla hazırlanan çimento hamurlarının reolojik davranışının modellenmesinde kullanılan yaygın yaklaşımlardan biridir (Feys vd., 2008; Feys vd., 2009; Zhang vd.,2010; Cyr vd.,2000; Yahia vd.,2011). Çalışmamız kapsamında yapılan reoloji deneyleri sonucunda, Herschel-Bulkley modeli doğrusal olmayan bir model olduğu için % 99'un üzerinde ($R^2=0.99$) doğrulukla çimento hamuru sistemlerinde uygulanabileceği görülmüştür. Bilindiği gibi, eşik kayma gerilimi- τ_0 (Pa), kıvam faktörü-K (Pa.s^n) ve akış indeksi-n Herschel-Bulkley modelini temsil eden reolojik parametrelerdir (Feys vd., 2008).

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. Çalışmamızda 3 farklı kayma hızında ($30; 60; 90 \text{ s}^{-1}$) efektif viskozite değerleri belirlenmiştir.

4.6.3.1. Farklı çapraz bağ oranlarının Herschel-Bulkley reolojik parametrelerine etkileri

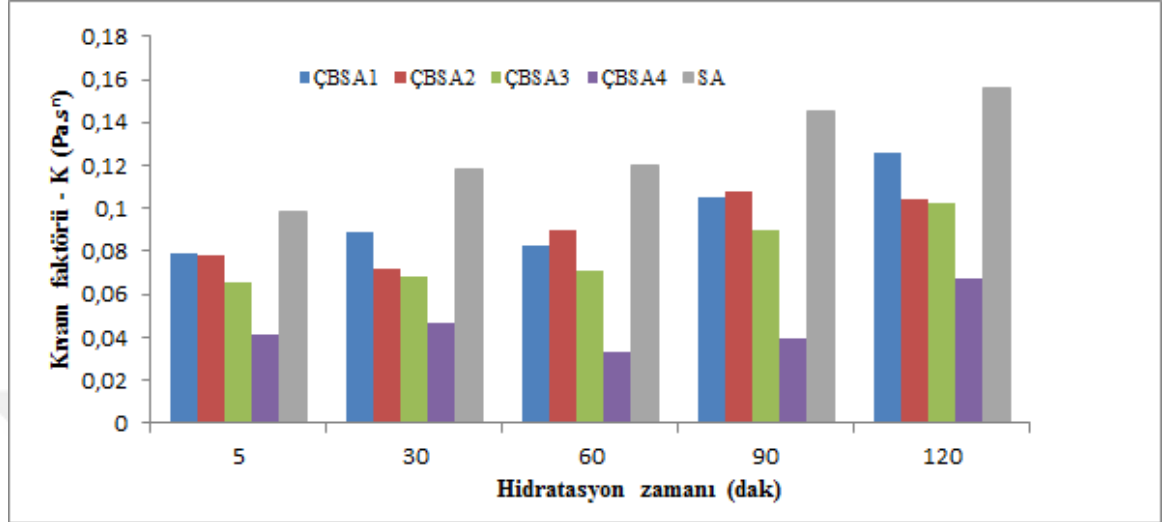
Hidrasyon süresine bağlı olarak farklı çapraz bağ oranına sahip süperakışkanlaştırıcıların çimento hamurlarının eşik kayma gerilimine etkileri aşağıda Şekil 4.21 'de yer almaktadır.



Şekil 4.21. Farklı çapraz bağ oranlarının çimento hamurlarının eşik kayma gerilimine etkisi (HB modeli)

Şekil 4.21’de, çapraz bağlı süperakışkanlaştırıcı katkılı hamur ile çapraz bağlı olmayan süperakışkanlaştırıcı katkılı hamur kıyaslandığında, polimer yapısında çapraz bağ varlığının kayma eşiğini azalttığı ifade edilebilir. Çapraz bağlı süperakışkanlaştırıcıların kendi içinde değerlendirildiğinde, 5.dakika dışında, artan çapraz bağlanma miktarı ile sistemin kayma eşiğinin azaldığı genel olarak belirlenmiştir. Yao vd. (2013) çalışmalarında, çimento hamurlarında kayma eşiğinin, özellikle yan zincirlerin toplamına göre %30 ve üzeri oranda çapraz bağ içeren SA kullanımında yüksek oranda arttığını ifade etmiştir. Yazarlar bu durumu, artan çapraz bağlanma ile çimentolu sistemin azalan akışkanlık özelliğine dayandırmış, yüksek oranda çapraz bağın süspansiyon içindeki suyu bünyesinde tutarak katılaşmayı arttırdığını belirtmişlerdir. Sentezlediğimiz SA’larda ana zincirin yan zincirlere oranı 10/1’dir ve söz konusu literatürde daha yoğun yan zincir oranı (7/1) kullanılmıştır. Sonuçların farklı oluşmasında bu durumun etkili olduğu düşünülmektedir. Yan zincir yoğunluğu sentezlediğimiz polimerler gibi daha seyrek olanlarda, çimento taneciklerinin homojen dağılımını ve akışkanlığı baskın sterik kuvvetlerin yanında elektrostatik itme kuvvetinin de sağladığı bilinmektedir. Zamana bağlı kayma eşiği değerlendirildiğinde, artan zamanla hidratasyon ürünleri oluşumuna bağlı olarak sistemde katılaşma davranışı gelişeceğinden kayma eşiği değerleri artacaktır. 120.dakika verilerine bakıldığında çapraz bağın olumlu etkisinin devam ettiği sonucu çıkarılabilir.

Aşağıda Şekil 4.22 'de çimento hamurlarının kıvam faktörü-zaman ilişkisi farklı çapraz bağ oranına sahip SA'lar için sunulmaktadır.

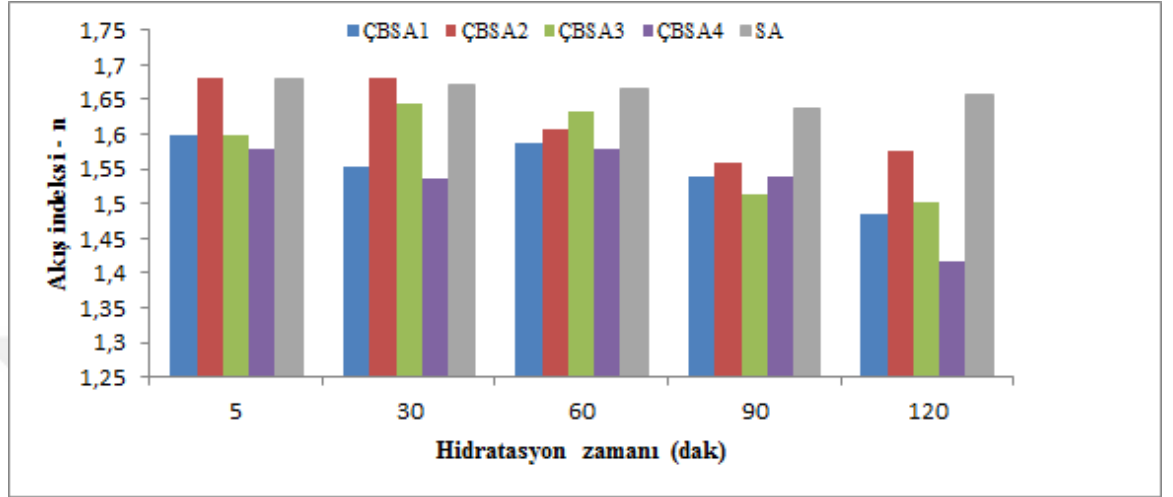


Şekil 4.22. Farklı çapraz bağ oranlarının çimento hamurlarının kıvam faktörüne etkisi (HB modeli)

Kıvam faktörünün artması viskoziteyi artırarak katılaşmaya sebep olmaktadır, Şekil 4.22'de çapraz bağlı polimerlerin hamurlara düşük kıvam değeri sağladığı görülmektedir. Başka bir açıdan bakıldığında, çapraz bağlanmadan kaynaklı grift yapıların oluşmasından dolayı kıvam faktörünün arttığı da belirtilebilir. Elde edilen bulgular, hamurların yayılma değerleri ile de örtüşmektedir.

Akış indeksi değeri süperakışkanlaştırıcı katkılı çimento hamurlarının reolojik davranışlarını açıklamada büyük öneme sahiptir. Farklı çapraz bağ oranlarında mPEGA-PPGDMA-MAA süperakışkanlaştırıcı katkılı çimento hamurlarının akış indeksi-zaman grafikleri Şekil 4.23 'te yer almaktadır. Buradan, süperakışkanlaştırıcı katkılı hamurların kayma kalınlaşması ($n > 1$) davranışı sergilediği görülmektedir. Reolojik açıdan bakıldığında, kayma incilmesi ($n < 1$) ve kayma kalınlaşması ($n > 1$) Newton kuralına uymayan akışkanların özelliğidir. Birçok araştırmacı polikarboksilat bazlı SA'ların çimento esaslı sistemlerde kayma kalınlaşması davranışını geliştirebileceğini ifade etmişlerdir (Feys vd., 2008; Feys vd., 2009; Zhang vd., 2010; Cyr vd., 2000; Yahia vd., 2011). Bu durum özellikle yüksek kayma hızına çıkılan pompalama ve karıştırma sistemlerinde bozulmalara neden

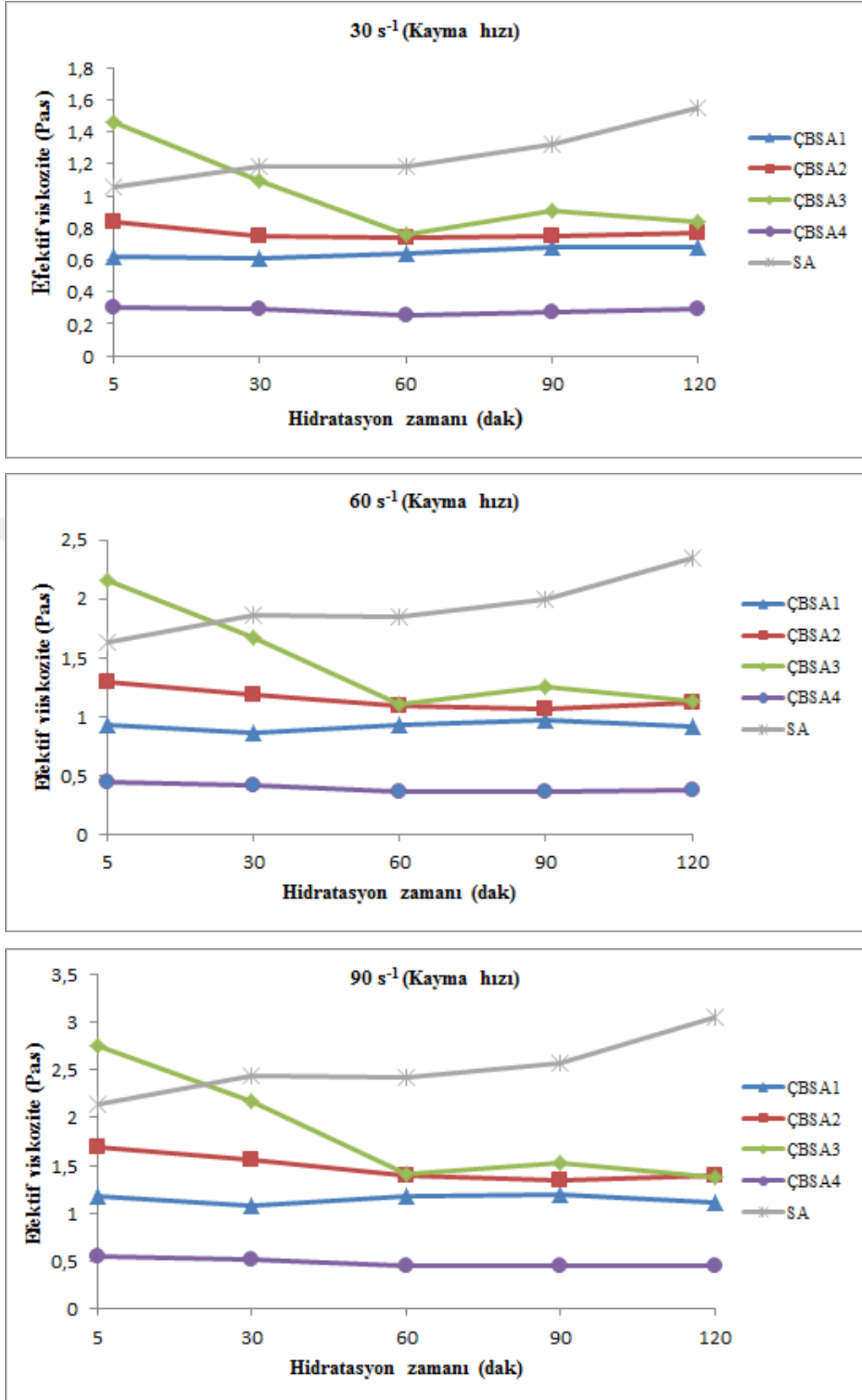
olabilmektedir (Feys vd., 2009). Şekil 4.23 incelendiğinde, kayma kalınlaşması davranışının etkisinin çimentonun hidrasyonuna bağlı olarak zamanla azaldığı söylenebilir. Ayrıca, çapraz bağ varlığı ve oranının akış indeksini etkileyen bir parametre olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.23. Farklı çapraz bağ oranlarının çimento hamurlarının akış indeksine etkisi (HB modeli)

Cyr vd. (2000), çalışmalarında çimento hamurlarındaki kayma kalınlaşması davranışının, çimento hamurunun fiziksel bir bileşeni haline gelen süperakışkanlaştırıcı maddenin varlığıyla bağıntılı olabileceği sonucuna varmışlardır. Kayma hızının artırılması sadece çimento partiküllerinin hareketini değil süperakışkanlaştırıcının polimerik zincirlerini de etkilediğinden, Hoffman teorisine göre polimerin bir kısmının serbest sıvıda geri gelerek kendi viskozitesini arttırıp muhtemel kayma kalınlaşmasına sebep olacağı sonucuna varılmıştır. Diğer yandan yapılan çalışmada sadece sterik etki ile hareket eden bir süperakışkanlatıcı ile çimento hamuru hazırlandığında kayma kalınlaşmasının meydana gelmemesi adsorbe edilen polimerin bölgesel azlığını açıklayan kümeleme teorisini güçlendirmektedir.

Şekil 4.24' te 30 ; 60 ; 90 s⁻¹ kayma hızında farklı çapraz bağ oranlarında mPEGA-PPGDMA-MAA ile süperakışkanlaştırılmış çimento hamurlarının zamana bağlı efektif viskozite değerleri yer almaktadır.

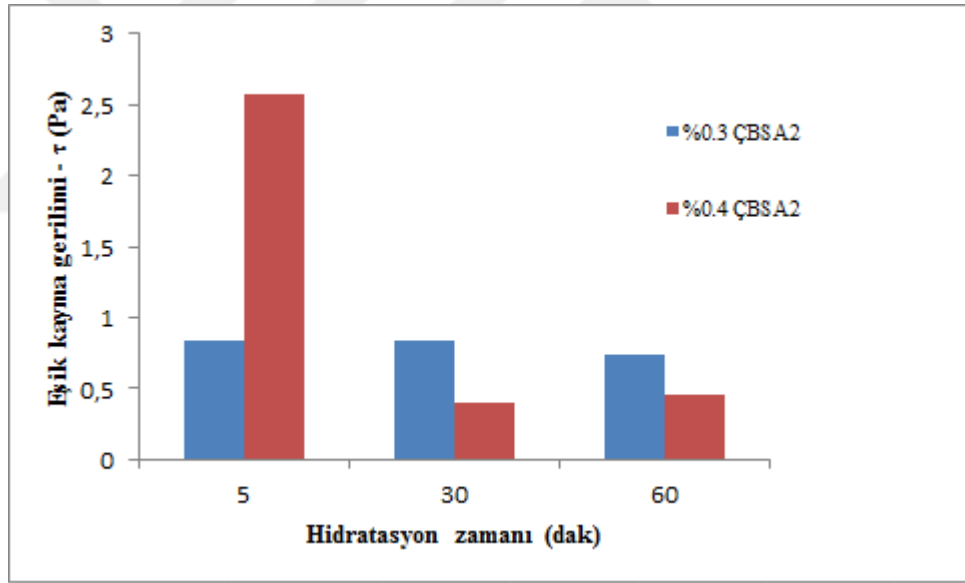


Şekil 4.24. Farklı çapraz bağ oranlarında SA içeren çimento hamurlarının efektif viskozite (30 ; 60 ; 90 s⁻¹) ve hidratasyon zamanı ilişkileri

Şekil 4.24 incelendiğinde, efektif viskoziteyi zamana bağlı en fazla arttıranın çapraz bağ içermeyen süperakışkanlaştırıcı olduğu görülmektedir. Çapraz bağlı süperakışkanlaştırıcıların davranışı incelendiğinde 30 ; 60 ; 90 s⁻¹ kayma hızlarında efektif viskozite değerlerinin stabil kaldığı görülmektedir. Ayrıca çimento hamurlarının yüzeyinde daha büyük hacme sahip olan çapraz bağlı moleküllerin sterik etkisinden dolayı çapraz bağlı olmayan süperakışkanlaştırıcı katkıya göre efektif viskozite değerini tüm zaman değerlerinde azalttığı görülmektedir.

4.6.3.2. Farklı süperakışkanlaştırıcı dozlarının Herschel-Bulkley reolojik parametrelerine etkileri

ÇBSA2 katkılı çimento hamurlarının eşik kayma gerilimine dozun etkisi Şekil 4.25’ te incelenmiştir.

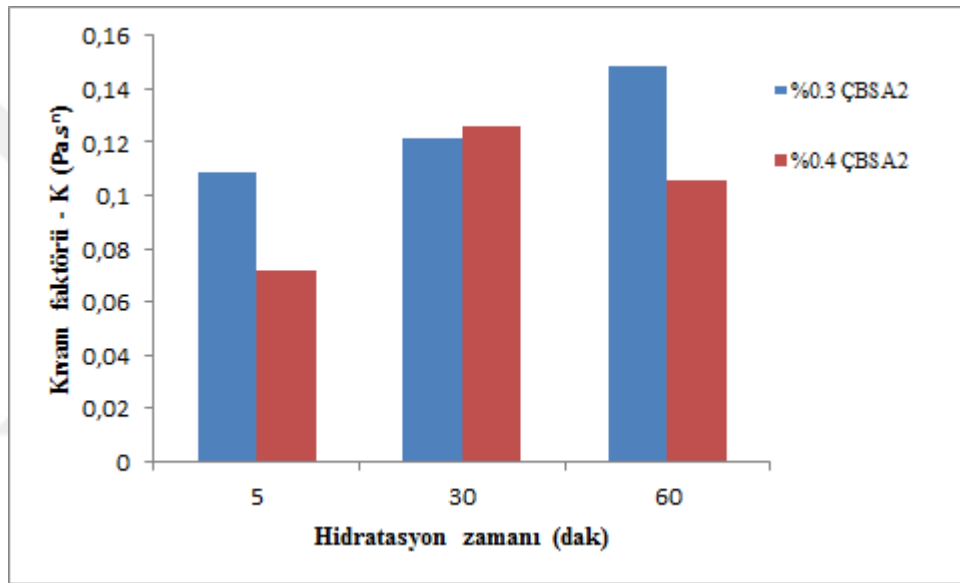


Şekil 4.25. Farklı dozlardaki ÇBSA2 katkılı çimento hamurlarının eşik kayma gerilimi ve hidratasyon zamanı ilişkisi

Şekil 4.25 incelendiğinde %20 oranında çapraz bağa sahip olan süperakışkanlaştırıcının (ÇBSA2) düşük SA dozunda yüksek doza sahip SA katkılı hamurla kıyaslandığında eşik kayma gerilimlerinde etkin bir azalma gözlenmemektedir. Ancak bu durum yüksek SA dozlarında (% 0.4) yüksek oranda kayma eşiğini etkilemekte ve düşüş görülmektedir. Bu durum, yüksek ÇBSA2 dozunda zamanla katı-sıvı faz ayrışmasına bağlı olarak sadece sıvı fazın reolojik

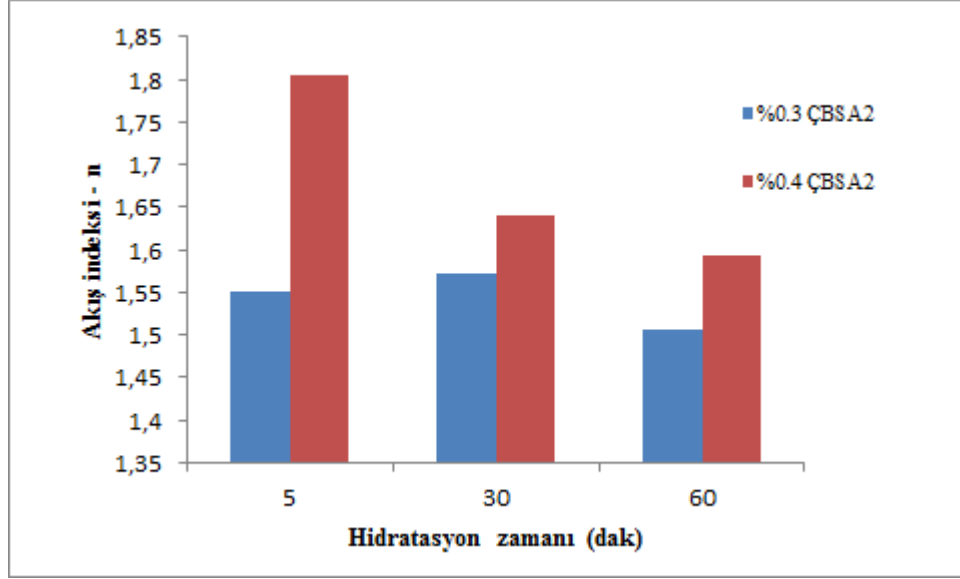
olarak ölçümüyle açıklanabilir. Zira, çimentonun hidratasyonuna bağlı olarak kayma eşiğinin artması yada en azından mevcut durumunu koruması beklenmektedir. Dolayısıyla beton tasarımında optimum SA dozunun belirlenmesi, betonun hem taze hal hem de katı hal performansı açısından oldukça önemlidir.

Doz oranının süperakışkanlaştırılmış çimento hamurunun kıvam faktörüne etkisini gözlemlemek için ÇBSA2 katkılı çimento hamurları incelenmiştir. Şekil 4.26'da çimento hamurlarının kıvam faktörü değerlerinin hidratasyon zamanına bağlı olarak değişimi verilmektedir.



Şekil 4.26. Farklı dozlarda SA ile süperakışkanlaştırıcı katkılı çimento hamurlarının kıvam faktörü ve hidratasyon zamanı ilişkileri

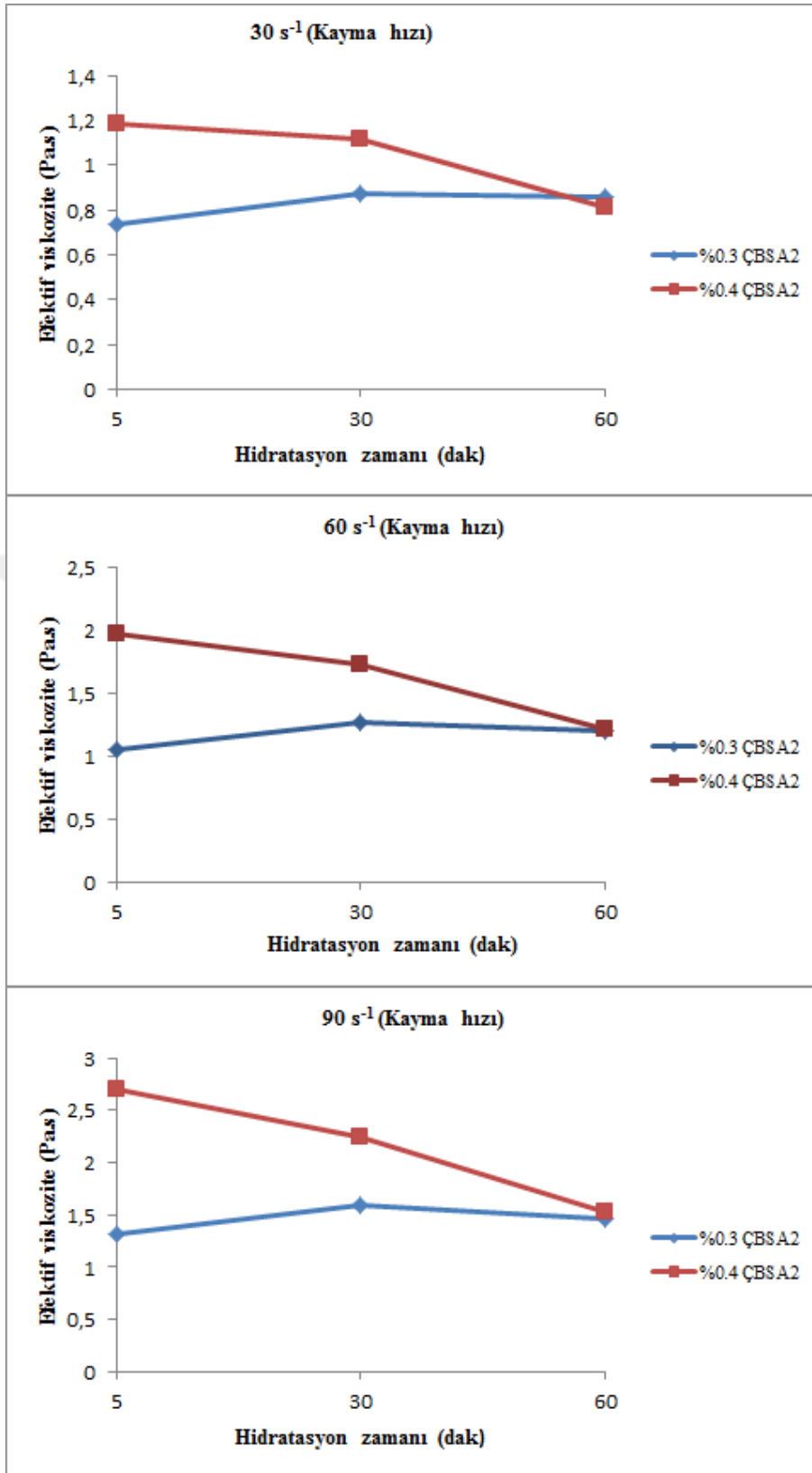
2 farklı dozdaki ÇBSA2 katkıları birbiriyle karşılaştırıldığında düşük doza sahip çimento hamurunun yüksek kıvam faktörü değeri verdiği görülmektedir. Yüksek dozda (% 0.4) süperakışkanlaştırıcı kullanımı çimento hamurunun kıvam faktörünün düşmesini sebep olmaktadır. Bu bulgu, kayma eşiği sonucu ile birlikte değerlendirildiğinde daha anlamlı olmaktadır.



Şekil 4.27. ÇBSA2 katkılı çimento hamurlarının farklı dozlardaki akış indeksi ve hidratasyon zamanı ilişkileri

Şekil 4.27 incelendiğinde ÇBSA2 katkı ile süperakışkanlaştırılmış çimento hamurlarının % 0.3 ve % 0.4 doz oranlarında kayma kalınlaşması ($n > 1$) davranışı sergilediği görülmektedir. Yani, kayma incelmesinde artan kayma hızı ile akışkanın viskozitesinde azalma, kayma kalınlaşmasında ise akışkan viskozitesinde artma gözlenir. Bu tip akışkanlar, farklı kayma hızlarında farklı viskozite değerlerine sahiptir. Newton kuralına uyan akışkanlarda ($n = 1$) ise, viskozite kayma hızından bağımsızdır yani bu akışkanların sabit viskoziteleri vardır.

Çalışmamızda ÇBSA2'nin farklı dozlarında süperakışkanlaştırılmış çimento hamurlarının zamana bağlı efektif viskozite değerleri Şekil 4.28' de incelenmiştir.

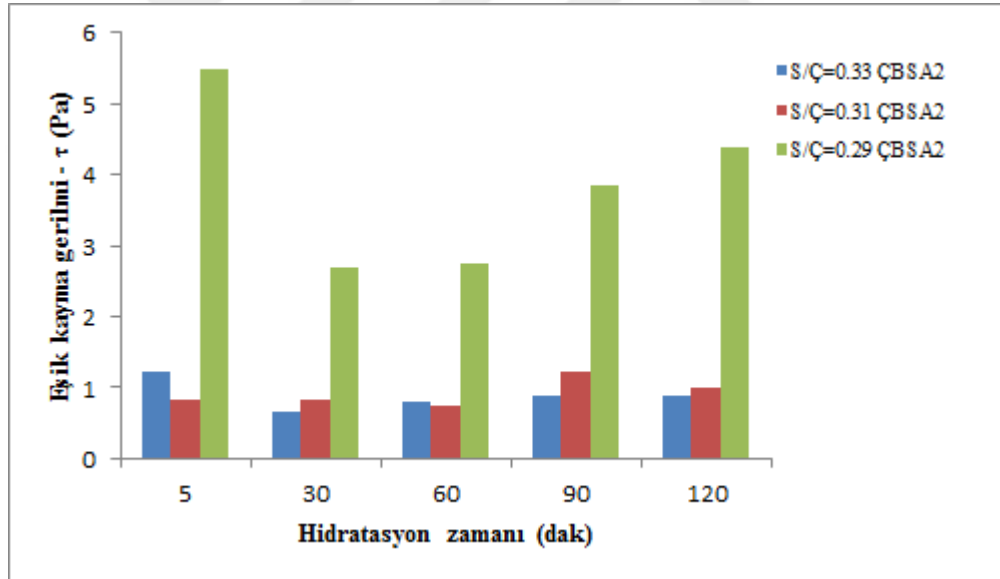


Şekil 4.28. Farklı dozlarda ÇBSA2 içeren çimento hamurlarının efektif viskozite (30 ; 60 ; 90 s⁻¹) ve hidratasyon zamanı ilişkileri

Şekil 4.28’de, yüksek dozlardaki (% 0.4) efektif viskozite değerlerinin hidrasyon zamanı arttıkça düştüğü; düşük dozlardaki (% 0.3) efektif viskozite değerlerinin ise hidrasyon zamanı arttıkça hemen hemen kararlılığını koruduğu görülmektedir. Sonuç olarak, yüksek dozlarda faz ayrışması problemi, akış indeksinin artması ve ekonomik etkenler göz önünde bulundurulduğunda, çimento hamurunun efektif viskozite kararlılığının da zamana bağlı korunduğu % 0.3 SA dozu (çimento kütlesine göre) optimum doz olarak belirlenmiştir.

4.6.3.3. Farklı su/çimento oranlarının Herschel-Bulkley reolojik parametrelerine etkileri

Toplam yan zincirin % 20’si oranında çapraz bağ içeren polikarboksilat bazlı süperakışkanlaştırıcı (ÇBSA2) ile hazırlanan çimento hamurlarının eşik kayma gerilimine su/çimento oranının etkisi Şekil 4.29’da incelenmiştir.

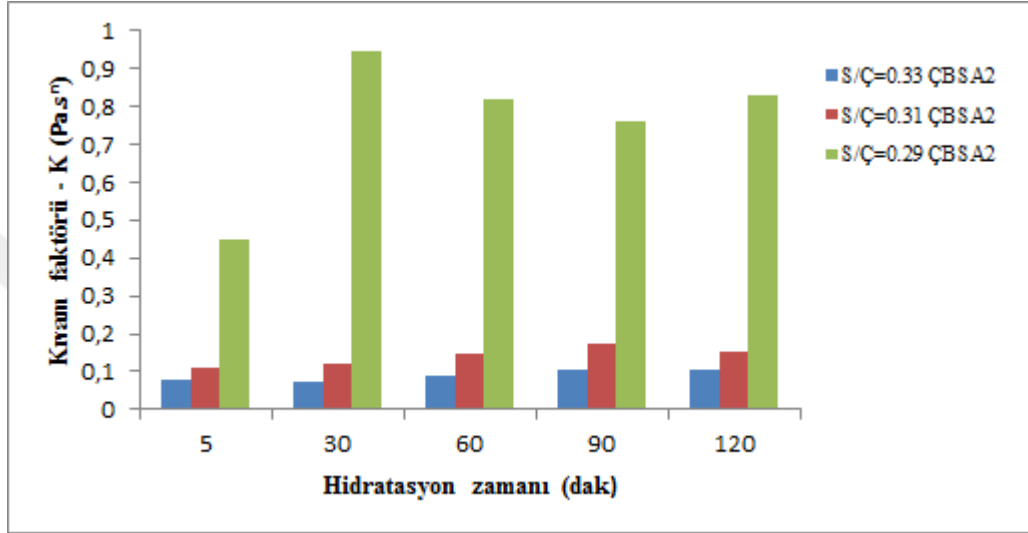


Şekil 4.29. Su/çimento oranının çimento hamurlarının eşik kayma gerilimi etkisinin zamanla değişimi (HB modeli ; ÇBSA2: kütlece % 0.3)

Şekil 4.29 incelendiğinde, ÇBSA2 içeren çimento hamurunun düşük su/çimento oranında kayma eşiği diğer oranlardan yüksek bulunmuştur. Burada gözlenen bir diğer durum ise, 0.29 su/çimento oranında hidrasyonun başlangıcında yeterince ÇBSA2 adsorplanamamasına bağlı olarak kayma eşiğinin 30.dakika değerinden yüksek belirlenmesidir. 0.31 ve 0.33 su/çimento oranlarında hem kayma eşiği

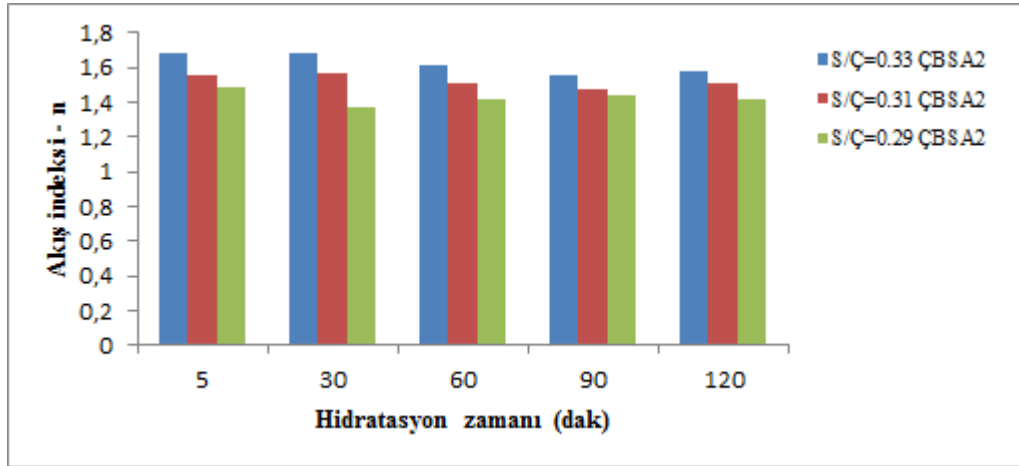
değerlerinin birbirine yakın seyretmesi hem de kararlılığını 2 saat boyunca koruması nedeniyle, optimum su/çimento oranı % 0.3 ÇBSA2 dozu için 0.31 olarak belirlenmiştir.

ÇBSA2 içeren hamurlara ait kıvam faktörü-hidratasyon zamanı ilişkisi Şekil 4.30'da sunulmaktadır.



Şekil 4.30. Su/çimento oranının çimento hamurlarının kıvam faktörüne etkisinin zamanla değişimi (HB modeli ; ÇBSA2: kütlece % 0.3)

Şekil 4.30 incelendiğinde su/çimento oranı azaldıkça kıvam indeksi değerinin arttığı görülmüştür. Bu bulgu, eşik kayma gerilimi sonuçları ile de örtüşmektedir. Polikarboksilat bazlı süperakışkanlaştırıcıların çimento içerisinde etkin dağıtım kabiliyetini gösterebilmesi için, süspansiyon hazırlanırken optimum miktarda su kullanımı gerekmektedir. Şekil 4.30'da 0.29 su/çimento oranının ÇBSA2'nin performansını gösterebilmesi için yeterli olmadığı görülmektedir. Çapraz bağlı polikarboksilatın anyonik ana zincirinin çimento yüzeyine tutunmasını takiben, serbest yan zincirlerin (mPEGA) sterik etki kuvvetleri ve ana zincirin elektrostatik ayırma etkisiyle çimento taneciklerinin homojen dağılması yani akışkanlaşması sağlanmaktadır. Süspansiyondaki optimum su miktarı katkının performansı açısından gerekliyen, kullanılacak fazla su miktarı beton karışımların mekanik dayanımlarını olumsuz etkilemektedir. Dolayısıyla, HB parametreleri birlikte incelenerek optimum oranın belirlenmesi daha doğru bir yaklaşımdır.



Şekil 4.31. Su/çimento oranının çimento hamurlarının akış indeksine etkisinin zamanla değişimi (HB modeli ; ÇBSA2: kütlece % 0.3)

Yukarıda yer alan Şekil 4.31’de HB akış indeksi parametresinin zamanla değişimi yer almaktadır. Literatürde polikarboksilat bazlı SA’ların kayma kalınlaşması davranışı pek çok kez rapor edilmiştir (Feys vd., 2008; Feys vd., 2009; Zhang vd., 2010; Cyr vd., 2000; Yahia vd., 2011). Çapraz bağlı süperakışkanlaştırıcının akış indeksine etkileri incelendiğinde, yüksek su/çimento içeriğinde çimentonun gözenek suyunda adsorplanmayan SA’lar kompleks bir yapı oluşturarak akışkanın akış indeksi şiddetinin artmasına neden olmaktadır. Göreceli olarak süspansiyon yapısının daha yoğun olduğu düşük su/çimento içeriğinde ise, adsorplanmayan SA’ların daha az serbest hareketine bağlı olarak akış indeksinin şiddeti kısmen daha düşük olacaktır.

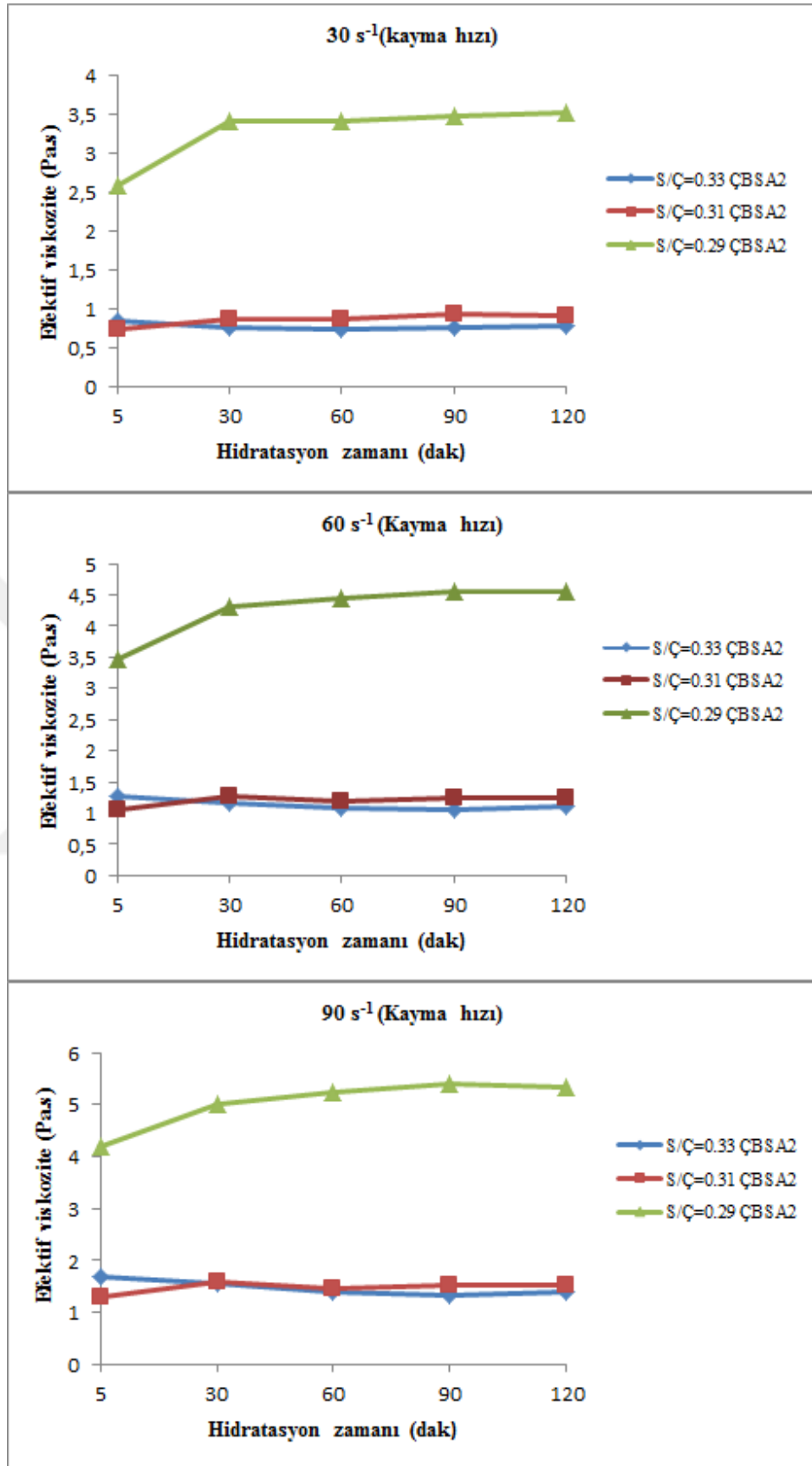
Yahia (2010) çalışmasında çimento esaslı malzemelerin reolojisinin su/çimento oranından, SA tipi ve dozajından ve çimento içeriğinden etkilendiğini göstermektedir. PCE ve PNS tiplerini içeren karışımların incelenmesinde SA türüne bakılmaksızın düşük su/çimento oranlarında daha yüksek kayma kalınlaşması gözlemlenmiştir. Bununla birlikte su/çimento oranı arttıkça kayma kalınlaşmasının azalarak tamamen kaybolabileceği ifade edilmiştir. Sterik etki ile hareket eden PCE katkılı çimentolarda özellikle düşük su/çimento oranlarında PNS yapılarından daha yüksek kayma kalınlaşması görülmektedir. Elde ettiğimiz verilerin söz konusu literatürle tam zıt sonuçlar verdiği düşünülse de, kayma kalınlaşması davranışının ortadan kalktığı düşünülen maksimum su/çimento içeriğine katı-sıvı faz ayrışması

gibi kısıtlamalardan dolayı ölçümler gerçekleştirilememiştir. Ayrıca literatürde çapraz bağlı SA'ların reolojik davranışı 3 farklı reolojik model yaklaşımıyla ilk kez incelendiğinden bu konuda yeterince tartışma bulunmamaktadır.

Zhang vd. (2010) çalışmalarında, çimento hamurlarının efektif viskozitesinin katkı tipine ve su/çimento oranına göre değiştiğini gözlemlemişlerdir. Düşük su/çimento oranındaki karışımların daha yüksek efektif viskozite değerlerine sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca katkı tipine bağlı olarak, kayma geriliminde yaşanacak artıştan dolayı ölçümün zorlaşabileceğini ve efektif viskozite değerinin elde edilemeyeceğini ifade etmişlerdir.

Beton endüstrisindeki bazı işlemler, reometre testlerinden daha yüksek kayma hızlarında gerçekleşir. Karıştırma ve pompalama bu testlere en iyi iki örnektir. Kayma hızı arttıkça plastik viskozite ve kayma kalınlaşması davranışları, kayma gerilmesi sonuçlarından daha baskın hale gelmektedir. Pompalama süreçlerinde örneğin, yaklaşık 20 s^{-1} desarjlarda basınç kayıplarında kayma gerilmesi değil, kayma kalınlaşması ve plastik viskozite baskındır. Kayma kalınlaşmasının dikkate alınmadığı hesaplamalar, yüksek desarjlarda pompalama basınçlarının önemli ölçüde öngörülmesinde hataya neden olacaktır (Feys vd. 2009).

ÇBSA2 katkılı çimento hamurlarının farklı su/çimento oranlarında zamana bağlı ($30 ; 60 ; 90 \text{ s}^{-1}$) efektif viskozite değerleri Şekil 4.32'de incelenmiştir.



Şekil 4.32. Su/çimento oranının çimento hamurlarının efektif viskozitelerine etkisinin zamanla değişimi (HB modeli ; ÇBSA2: kütlece % 0.3)

Zhang vd. (2010) alışmalarında PCE , PNS ve PLS katkı ilaveli imento hamurlarının farklı su/imento oranlarında, belirli kayma hızında efektif viskozite değerlerini karşılaştırmıştır. PCE ve PNS katkılı imento hamurlarının PLS katkılı imento hamurlarına göre, efektif viskozitelerinin daha hızlı artış gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca aynı katkı türlerinde imento hamurlarının düşok su/imento oranında daha yüksek efektif viskozite değerlerine sahip olduğu ifade edilmiştir.

Literatüre benzer şekilde, çalışmamızda düşok su/imento oranında efektif viskozite değerlerinin arttığı; 0.31 ve 0.33 su/imento oranında değerlerin hidratasyon zamanı arttıķa birbirine yaklaştığı görülmüştür. Sonuç olarak, HB parametreleri beraber değerlendirildiğinde, optimum su/imento oranının ktlece % 0.3 BSA2 katkı dozu için 0.31 olduğu belirlenmiştir.

5. SONUÇLAR VE GENEL DEĞERLENDİRME

Tez çalışması kapsamında, çimento içeren sistemleri (hamur, harç, beton) etkin şekilde akışkanlaştırmak amacıyla tasarlanan farklı çapraz bağ oranına sahip mPEGA-PPGDMA-MAA süperakışkanlaştırıcılarının sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen süperakışkanlaştırıcılar temelde, uzun MAA'ten oluşan bir ana zincir, çimento içinde sterik etki kuvvetleriyle etkin dağılmayı sağlayan mPEGA yan zincirler ve sistemin akışkanlığının zamana bağlı kararlılığını sağlayan PPGDMA çapraz bağlardan oluşmaktadır. Tez çalışması, hem literatürde kullanılan çapraz bağlayıcılardan farklı bir bileşen içermesi ve moleküler oran-tasarımının farklı olması hem de ilk defa MB ve HB modellerinin reolojik davranışı açıklamakta kullanılması açısından özgündür. Ayrıca, çimento esaslı sistemin reolojik davranışı 3 model yaklaşımıyla karşılaştırmalı incelenerek, bulgular tartışılmıştır.

Çalışma kapsamında, SA yapısal karakterizasyonu FTIR ve SA molekül ağırlığı tayini GPC analiz yöntemi ile yapılmıştır. Sentezlenen SA'ların çimento esaslı sistemleri akışkanlaştırma performansı, yayılma ve reolojik testlerle belirlenmiştir. Çapraz bağlı mPEGA-PPGDMA-MAA polimerlerin farklı molekül ağırlıklarının ve taşıdıkları farklı çapraz bağ oranlarının etkileri, çimento yüzeyine adsorpsiyon/çimento taneciklerini dağıtma gücü, yayılma ve reolojik davranış açısından incelenmiştir. Ayrıca, mPEGA-PPGDMA-MAA polimerlerinin çimentonun priz süresine etkileri de araştırılmıştır. Sonuç olarak;

Çapraz bağlı mPEGA-PPGDMA-MAA polimerlerinin yapısal karakterizasyonunda, çapraz bağlı olmayan (SA) ve yüksek çapraz bağlı (%40) süperakışkanlaştırıcıların FTIR sonuçları karşılaştırmalı olarak yorumlanmıştır. FTIR spektrumlarında C=O , C-H , C=C ve C-O gerilme şiddetlerindeki küçük artışlar, ayrıca 2900-3000 cm^{-1} bandında C-H gerilme ve 1400-1500 cm^{-1} C-H eğilme piklerinin artışı , 1200 cm^{-1} bandında C-C bağlarındaki gerilmenin artması anlamına gelen pik şiddetinin artışı , 3414 cm^{-1} bandında O-H gerilme artışı , 1559 cm^{-1} bandında C=O gerilme artışı ve 1112 ile 1049 cm^{-1} bandında C-O-C eter asimetric gerilmesine ait pik oluşumu çapraz bağ oluşumunun gerçekleştiğini göstermektedir. Gerilme titreşimlerinin şiddetlerindeki artışın nedeni makromer oranının artmasıyla yapının yoğunluğunda artışın meydana gelmesidir. Yoğunluk artışı polimer yapısında çapraz bağ sayısının

artmasıyla polimerin daha sıkı ve grift bir yapı haline gelmiş olması olarak yorumlanmıştır.

GPC sonuçlarında, çapraz bağlı olmayan SA için molekül ağırlığı değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Polimer yapısında çapraz bağlanmanın oluşumu ile molekül ağırlığının azaldığı ifade edilebilir. Çapraz bağlanma miktarları açısından SA'lar kendi aralarında incelendiğinde ise, çapraz bağlanma miktarındaki artışın genel olarak polimerin molekül ağırlığını artırdığı (ÇBSA4 dışında) belirlenmiştir. Polimerlerin çapraz bağ oranlarının değiştirilmesi sonucu, süperakışkanlaştırıcıların heterojenlik indeksleri de değişmektedir. Polimer çapraz bağ oranlarının artışı ile genel anlamda heterojenlik indeksi değerleri artmıştır. Bu durum, literatür ile de uyumlu bir bulgudur. Burada, çapraz bağ miktarının artışı polimerizasyonun kinetik olarak kontrol edilebilirliğini azaltmaktadır. Ayrıca, en kontrollü polimerizasyonun çapraz bağlı olmayan süperakışkanlaştırıcı olan SA üretiminde gerçekleştiği (PDI: 1.21) belirlenmiştir.

mPEGA-PPGDMA-MAA polimerlerinin çapraz bağ oranları ve molekül ağırlıklarının çimento yüzeyine adsorpsiyon davranışını etkilediği görülmüştür. Ancak SA'nın dağıtma gücü/adsorpsiyon oranı incelendiğinde adsorpsiyon miktarı yalnızca molekül ağırlığı artışıyla açıklanamadığı sonucuna varılmıştır. Çapraz bağlı olmayan polimerin yüksek oranda çimento yüzeyine adsorplandığı belirlenmiştir. Söz konusu polimerin en yüksek molekül ağırlığına sahip polimer olduğu da göz önünde bulundurulursa, hem yüksek molekül ağırlıklı hem de diğerlerine kıyasla daha az karmaşık olan bu süperakışkanlaştırıcının çimento yüzeyine daha fazla oranda tutunması açıklanabilir. Çapraz bağlanma sonucu grift yapıların oluşması adsorpsiyon olayını negatif yönde etkilediğinden çapraz bağ oranı arttıkça adsorpsiyon miktarı azalmıştır.

Süperakışkanlaştırıcıdaki çapraz bağ oranı arttıkça, hem çimento hamurunun yayılma değerlerinin yüksek olduğu hem de bu değerlerin zamana bağlı olarak daha etkin olarak korunduğu gözlenmektedir. Burada çimento taneciklerini etkin dağıtan mekanizmanın, SA'ların güçlü sterik etkilerinden kaynaklandığı anlaşılmıştır. Çimento harçlarının işlenebilirliği incelendiğinde, harç işlenebilirliği açısından en etkili polimerlerin ÇBSA3 ve ÇBSA4 olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında, harç

içinde ÇBSA2'nin işlenebilirliği zamanla daha iyi muhafaza ettiği görülmüştür. Hamur sonuçlarından farklı şekilde, çapraz bağısız SA da harç içerisinde iyi performans sergilemiştir. Ancak, burada önemli olan konu yüksek işlenebilirlik değerlerinin elde edilmesi olduğu kadar, bu değerlerin zamana bağlı değişimlerinin mümkün olduğunca az olması yani kararlılığını zamanla korumasıdır. Bilindiği gibi, betonun üretimini takip eden süreçte nakledilmesi, pompalanması ve uygulama sahasına yerleştirilmesi sırasında akışkan özellikler sergilemesi istenmektedir. Dolayısıyla bu sürecin yaklaşık 2 saatlik bir zaman dilimini kapsadığı düşünüldüğünde, geliştirilecek yeni SA'ların bu ihtiyaca cevap vermesi beklenmektedir.

Çapraz bağlı mPEGA-PPGDMA-MAA polimer içeren çimento hamurlarının priz süreleri incelendiğinde, süperakışkanlaştırıcı katkı ilavesinin çimento hamurunun priz başlangıç ve bitiş süresini bir miktar arttırdığı gözlemlenmiştir. Çapraz bağ oranındaki ufak değişimlerin ise, priz başlama ve bitiş süresini etkilemediği belirlenmiştir. Referans (katkısız hamur) ile karşılaştırma yapıldığında, özellikle yüksek oranda çapraz bağlı süperakışkanlaştırıcıların priz sürelerine olumsuz etki etmediği görülmüştür. Bu durumun temel nedeni olarak, yüksek çapraz bağlanma sonucu yapıda hidrojel (su tutucu) özelliğinin oluşması gösterilebilir.

Bir akışkanın reolojik davranışı incelenirken tercih edilecek reolojik modelin basit olması istenmektedir. Çalışma kapsamında, çapraz bağlı SA'lar ile hazırlanan çimento hamurlarının reolojik davranışı öncelikli olarak Bingham modeli (doğrusal) ile incelenmiştir. Ancak söz konusu model yaklaşımının negatif kayma eşiği vermesi nedeniyle, sisteme uygulanamayacağı görülmüştür. Reolojik modeller en basitten karmaşığa doğru seçilerek, ikinci olarak Modifiye Bingham modeli (doğrusal olmayan) denenmiştir. Bu modelde de, benzer şekilde kayma eşiğinin negatif olduğu belirlenmiştir. Çapraz bağlı polikarboksilat bazlı SA'lar ile hazırlanan çimento hamurlarının reolojik davranışının üç model parametresi içeren Herschel-Bulkley modeli ile incelenebileceği sonucuna varılmıştır. mPEGA-PPGDMA-MAA polimerlerinin kayma kalınlaşması ($n > 1$) davranışına neden olduğu belirlenmiştir. Bu durum, polikarboksilat esaslı SA'ların literatür bulguları ile de uyumlu bir sonuçtur. HB modeli parametreleri incelendiğinde, polimer yapısında çapraz bağ varlığının çimento hamurunun eşik kayma gerilimini azalttığı görülmüştür. Ayrıca, çapraz bağ

oranı arttıkça eşik kayma gerilimi ve kıvam faktörünün azaldığı belirlenmiştir. Akış indeksi bulgularından, çapraz bağın varlığının kayma kalınlaşması davranışının şiddetini bir miktar azaltabileceği ve zamana bağlı olarak bu şiddetin yapıda oluşan hidrasyon ürünleri ile özellikle çapraz bağlı SA içeren sistemde azaldığı görülmüştür. Çimento hamurlarının efektif viskozitelerinin çapraz bağ artışı ile azaldığı, çapraz bağlı SA'ların efektif viskoziteleri azaltmada çapraz bağısız muadiline göre daha iyi olduğu ve zamana bağlı viskozite kararlılığını koruduğu belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, çimento hamurlarının işlenebilirlik (yayılma) bulguları ile uyumludur.

İşlenebilirlik, reolojik parametreler (τ_0 , K , n) ve efektif viskozite değerleri birlikte incelendiğinde, ÇBSA2 katkılı sistem (su/çimento: 0.31) için optimum süperakışkanlaştırıcı dozunun % 0.3 (çimento kütlesine göre) olduğu belirlenmiştir. Ayrıca farklı su/çimento oranlarında hazırlanan, % 0.3 dozunda ÇBSA2 katkılı çimento hamurları için optimum su/çimento oranının 0.31 olduğu tespit edilmiştir. Tüm bu sonuçlar, çimento esaslı sistemin katı-sıvı faz ayrışma probleminin olmadığı, sistemin hem akışkan (taze) hal hem de katı (sertleşmiş) hal özelliklerinin en üst seviye gerçekleştirebileceği değerlere göre belirlenmiştir.

Her geçen gün farklı moleküler tasarımda ve yapıda sentezlenmeye devam eden süperakışkanlaştırıcıların beton sektöründeki önemi ve değeri kaçınılmazdır. Bu tez çalışması ile, henüz literatürde yeni yeni karşılaşılan çapraz bağlı polikarboksilat esaslı süperakışkanlaştırıcıların yeni türevleri sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve saha odaklı deneyler gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın, hem beton ve çimento sektörüne hem de geliştirilecek özgün yeni süperakışkanlaştırıcılara bir veri tabanı oluşturması amaçlanmıştır.

6. KAYNAKLAR

- Aiad, I., Mohammed, A.A., Abo-EL-Enein, S.A., 2003. Rheological Properties of Cement Pastes Admixed with Some Alkanolamines. *Cement and Concrete Research*, 33, 9–13.
- Akman, M. S., 1987. Beton Katkı Maddelerinin Ana İşlevleri ve Yan Etkileri. İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Malzeme Seminerleri. İstanbul.
- Akman, M. S., 1996. Beton Katkıların Betona Uygulanması. TMMOB İnşaat Mühendisleri Odası, 4. Ulusal Beton Kongresi. Ankara.
- Akman, S., 1999. Role of Admixtures on the Properties of Fresh High Performance Concrete. RILEM Symposium. Mexico.
- Anton-Paar MCR Serisi Reometre Kullanım Kitabı
- Araújo, M., Vlierberghe, S., Feiteira, J., Graulus, G., Tittelboom, K., J., Martins, C., Dubruel, P., Belie, N., 2016. Cross-linkable Polyethers as Healing/Sealing Agents for Self-Healing of Cementitious Materials, *Materials and Design*, 98, 215-222.
- Ardalı, Y., 1990. Endüstriyel Atık sulardan Ağır Metallerin Adsorbsiyonla Uzaklaştırılması, 19 Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 118s., Samsun.
- Arslan, G., 2013. Yüzey Modifiyeli Rhizopusarrhizus ve Şeker Pancarı Küspesinin Anyonik ve Katyonik Boyarmadde Biyosorpsiyonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Ayhan, H., Ayhan, F., 2014. Kontrollü İlaç Salımı için Fotoçapraz Bağlı Poli(etilen glikol) Hidrojeller. *Türk Biyokimya Dergisi*, 39(4), 403-415, Muğla.
- Baran, E., 2012. Tekli ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine MalachiteGreen ve Rhodamine B'nin Adsorpsiyonunun Araştırılması. 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kilis.
- Bi, Y., Lei, J., Du, X, Zhang A., 2013. Effect of Crosslink Structure of Bride Polycarboxylate Superplasticizers on Dispersionability. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, 28, 339, China.
- 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.

- Björnström J., Chandra, S., 2003. Effect of Superplasticizers on The Rheological Properties of Cement, Materials and Structures, 36, 685–692, Sweden.
- Bürge, T.A., 1999. Multi component Polymer Concrete. First International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete, Rilem Publications, 411-424.
- Büyükyacı, A., Tuzcu, G., Aras, L., 2009. Synthesis of Copolymers of Methoxy polyethylene glycol acrylate and Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid: Its Characterization and Application as Superplasticizer in Concrete. Cement Concrete and Research, 39(7), 629-635.
- Boragafio, J.R., Macias, A., 1992. Rheological Properties of Cement Mixes Containing Different Organic Dispersants, 9th International Congress on the Chemistry of Cement, 557-563, New Delhi.
- Cerulli, T., Clemente, P., Collepardi, M., Ferrari, G., Zaffaroni, 1994. Zero Slump-Loss Superplasticizers US0151486.
- 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.
- Clemente, P., Ferrari, G., Gamba, M., Pistolesi, C., Squinzi, M., Surico, F., Badesso, L., 2007. High Early Strength Superplasticizers EP1547986(A).
- Collepardi M.M., 1984. Concrete Admixtures Handbook-Part 6, Water Reduces, Noyes Publicationi, 286-287p.
- Collepardi, M., 2005. Admixtures-Enhancing Concrete Performance. 6th Int. Congress on Global Construction and Ultimate Concrete Opportunities, 120-211. Dundee.
- Cyr, M., Legrand, C., Mauret, 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(9), 1477-1483.
- Çankayalı, A., Gökçe, M., Levent, K.Y. , 2009. Taze Beton Bünyesindeki İnce Malzeme Hamuru Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi, Uluslararası Yapılarda Kimyasal Katkılar Sempozyumu, Ankara.
- Çelebi N. , 2009. Gazi Üniversitesi Modern Farmasötik Teknolojisi, 2. Baskı, 391-405, Ankara.
- Çil, İ., 2000. Yeni Kuşak Hiperakışkanlaştırıcı Beton Katkıları. YKS Vizyon Dergisi, Mart-Nisan-Mayıs, 2, 32-35s.
- Erdem, E., Karapınar, N., Donat, R., 2004. The Removal of Heavy Metal Cations by Natural Zeolites. Journal of Colloid and Interface Science, 280(2), 309-314.

- Erdoğan, S.İ., 2010. Tekstil Suyundaki Boyarmaddelerin Lignin ile Adsorpsiyonu. Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Denizli.
- Erzengin, S. G., Bodur, A., Özkorucuklu Perçin, S., Yıldırım, G., Çoban, Ö., 2016. Applications of Sulfonate-Carboxylate Copolymers in Cement, Advances in Cement Research, 28(10), 630-642.
- Felekoğlu, B., Türkel, S., 2004. Aşırı Dozda Akışkanlaştırıcı Kimyasal Katkı Kullanımının Taze ve Sertleşmiş Betonun Bazı Özellikleri Üzerindeki Etkileri. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Fen ve Mühendislik Dergisi, 6(1), 77-89, İzmir.
- Ferraris, C.F., 1999. Measurement of the Rheological Properties of High Performance Concrete: State of the Art Report. Journal of the National Institute of Standard Sand Technology, 104(5), 461-478.
- 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, 15, 2007.
- Feys, D., Verhoeven R., Schutter G., 2008. Fresh Self Compacting Concrete, a Shear Thickening Material. Cement and Concrete Research, 38(7), 920-929.
- Feys, D., Verhoeven R., Schutter G., 2009. Why is Fresh Self Compacting Shear Thickening?. Cement and Concrete Research, 39, 510-523.
- Feys, D., Khayat, K.H., 2013. Comparison and Limitation of Concrete Rheometers. Proceeding of the 7th International RILEM Symposium on Self-compacting Concrete, Paris.
- Frunz, L., Lootens, D., Flatt, R.J., Wombacher, F., Velten, U., 2010. Production and Placement of Self Consolidating Concrete, RILEM Bookseries, 53-63.
- Gonzalez-Taboada, İ., Gonzalez-Fontoboa, B., Eiras-Lopez J., Rojo-Lopez, G., 2017. Tools for the study of self-compacting recycled concrete fresh behaviour: Workability and rheology. Journal of Cleaner Production, 156, 1-18, Spain.
- Hausmann, M. R., 1990. Modification at depth by grouting. Engineering Principles of Ground Modification, 346-376, Mc Graw Hill, Singapur.
- Hanehara, S., Yamada K., 1999. Interaction Between Cement and Chemical Admixture From The Point of Cement Hydration, Absorption Behaviour of Admixture, and Paste Rheology. Cement and Concrete Research, 29(8), 1159-1165.
- İnan, G., Köseoğlu O.E., Ramyar K., 2004. Süper Akışkanlaştırıcı Katkının Betonun Su İhtiyacına ve Basınç Dayanımına Etkisi. Beton 2004 Kongresi, 674-681, İstanbul.

- Jiang, S., Kim, B.G, Aİtcin, P.C., 1999. Importance of Adequate Soluble Alkali Content to Ensure Cement/Superplasticizer Compatibility. *Cement and Concrete Research*, 29(1), 71-78
- Justnes, H., Van Gemert, D., Weerd, K., Reynders, D., 2006. Combining Plasticizers/Retarders And Accelerators. Norwegian University of Science and Technology Faculty of Natural Sciences and Technology Department of Materials Science and Engineering.
- Kambiz R., 2007. Portland Çimentosu-Süperakışkanlaştırıcı Katkı Uyumunu Etkileyen Faktörler. *Yapılarda Kimyasal Katkılar Sempozyumu*, 197-208, İzmir.
- Kantro, D.L., 1980. Influence of Water Reducing Admixtures on Properties of Cement Pastes a Mini Mature Slump Test. *Cement and Concrete Aggregation*, 56– 67.
- Kayacan, S., 2007. Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 84s, Ankara.
- Keskinler, B., Çakıcı, A., Yıldız, E., 1994. Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler Ders Notları. Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Ders Notları, 148-175. Erzurum.
- Kosmatka, S. H., Voigt, G. F., Taylor, P. C., 2006. Integrated Materials and Construction Practices for Concrete Pavement: A State-of-the-Practice Manual. Center for Transportation Research and Education Iowa State University, 69-104, United States.
- Kundakçı, S., 2011. Jelatin, Akrilamid, Poli(etilenglikol) ve Poli(vinilalkol) Esaslı Yeni Polimerik Taşıyıcı ve Soğurucuların Biyopotansiyel Kullanım Kapasitelerinin Araştırılması. Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Aydın.
- Li , C., Feng , N., Lİ , Y., Chen , R., 2005. Effects of Polyethylene Oxide Chains on the Performance of Polycarboxylate-type Water-Reducers. *Cement and Concrete Research*, 35(5), 867-873.
- Liu, H., Pang H., Ou J., Zhang L., Dai Y., Liao B., 2014. Effects of Cross-Linked Polycarboxylate-Type Superplasticizer on the Properties in Cementitious System. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(19), 40856.
- 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.*, 30(5), 1008-1012.

- Plank, J., Hirsch, C., 2007. Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption. *Cement and Concrete*, 37(4), 537–542.
- Plank, J., Pöllmann, K., Zouaoui, N., 2008. Synthesis and Performance of Methacrylic Ester Based Polycarboxylate Superplasticizers Possessing Hydroxy Terminated Poly(ethyleneglycol) Side Chains. *Cement and Concrete Research*, 38(10), 1210–1216.
- Prince, W., Edward-Lajnet, M., Aİtcin, P.C., 2002. Interaction Between Ettringite and a Polynaphthalene Sulfonate Superplasticizer in a Cementitious Paste. *Cement and Concrete Research*, 32(1), 79-85.
- Qiu, X., Peng, X., Yi, C., 2011. Effect of Side Chains and Sulfonic Groups on the Performance of Polycarboxylate-type Superplasticizers in Concentrated Cement Suspensions. *Dispersion Science Technology*, 32(2), 203–212.
- Ramachandran, V.S., 1976. Hydration of cement—role of triethanolamine. *Cement and Concrete Research* 6, 623-632.
- Ramachandran, V.S., Malhotra, M., 1984. *Concrete Admixtures Handbook-Part 7: Superplasticizers*, Noyes Publications, 462-463.
- Ran, Q., Somasundaran, P., Miao, C., 2009. Effect of The Length of The Side Chains of Comb-like Copolymer Dispersants on Dispersion and Rheological Properties of Concentrated Cement Suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 336(2), 624–633.
- Rixom, M.R., Mailvaganam N.P., 1986. *Chemical Admixtures for Concrete*. E&FN Spon, London.
- Sağlam, A.R., Parlak N., Özkul M.H., 2007. Polikarboksilat Esaslı Kimyasal Katkıların Beton Üretiminde Kullanımı. *Yapılarda Kimyasal Katkıları Bildiriler Kitabı*, 107-120.
- Skoog, D.A, Holler, F.J., Nieman, T.A., 1998, *Enstrümantal Analiz İlkeleri*. Çev. Kılıç, E., Köseoğlu F., Yılmaz H., Bilim Yayıncılık, 756-758 , Ankara.
- Sökmen, A., 2005. Bazı Sükroz İkamelerinin Çikolatanın Reolojik Özelliklerine Etkileri. *İstanbul Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 98s, Ankara.
- Şimşek, O., Dur, A., Yaprak, H., 2004. Silis dumanı ve Süperakışkanlaştırıcı Katkılı Harçların Özellikleri. *Politeknik Dergisi*, 7(2), 169-178, Ankara.
- Taban, S., Şimşek O., 2009. Zeolitik Tüf Katkı Oranı ve Deniz Suyunun Ç, mentonun Fiziksel ve Mekanik Özelliklerine Etkisi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 24(1), 145-153, Ankara.
- Tanaka, Y., Ohta, A., Tahara, H., Hirata, T., 1997. Fluidity Control of Cementitious Compositions, US5661206 (A)

- Tekin, E., 2011. İnce Taneli Çimento (REOCHEM 900) Karışımlarının Reolojik Özellikleri. Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi, 26(4), 777-785, Ankara.
- TS 3452, 1984. Chemical Admixtures for Concrete. TSE, Ankara.
- TS EN 1015-3, 2000. Methods of Test for Mortar for Masonry- Part 3: Determination of Consistence of Fresh Mortar (byflowtable). TSE, Ankara.
- TS EN 196-1, 2009. Methods of Testing Cement- Part 1: Determination of Strength. TSE, Ankara.
- TS EN 197-1, 2012. Cement- Part 1: Compositionsand Conformity Criteriafor Common Cements. TSE, Ankara.
- Türkel, S., Felekoğlu, B., 2004. Aşırı Dozda Akışkanlaştırıcı Kimyasal Katkı Kullanımının Taze ve Sertleşmiş Betonun Bazı Özellikleri Üzerine Etkileri. Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 6(1), 77-89, İzmir.
- Topçu, İ. B., Canbaz, M., Karakurt, C., 2006. Beton Üretiminde Kimyasal Katkı Kullanımı. Politeknik Dergisi, 9(1), 59-63s, Eskişehir.
- Uyan, M., Yıldırım, H., Süvari, Y., 1996. Akışkanlaştırıcı Katkıların Etkinliği, TMMOB İnşaat Mühendisleri Odası, 4. Ulusal Beton Kongresi, 13-23, İstanbul.
- Uyanık, A., 2008. Beta-Galaktosidaz Enziminin Mikrobiyal Hücrelerden İzolasyonu ve Karakterizasyonu. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 72s, Ankara.
- Ün, H., 2007. Pamukkale Üniversitesi Malzeme Bilgisi-Reoloji Ders Notları, Denizli.
- Wallevik, O.H., Feys, D., Wallevik, J.E., Khayat, K.H., 2015. Avoiding inaccurate interpretations of rheological measurements for cement-based materials. Cement and Concrete Research, 78, 100-109.
- Wang, S., Li, H., 2007. Kinetic Modelling and Mechanism of Dye Adsorption on Unburned Carbon. Dyes and Pigments, 72(3), 308-314.
- Winnefeld, F., Becker, S., Pakusch, J., 2007. Effects of The Molecular Architecture of Comb-Shaped Superplasticizers on Their Performance in Cementitious Systems. Cement and Concrete Compositions, 251–262.
- Yahia, A., 2010. Shear-thickening Behaviour 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. *Cement and Concrete Research*, 197–207.
- Ye, Y.S., Huang, H.L., Hsu, K.C., 2005. A Water-Soluble Acrylate/Sulfonate Copolymer. Its Synthesis and Dispersing Ability on Cement. *Journal Applied Polymer Science*, 100(3), 2490–2496.
- Yousaf, M., Siddiqi, Z.A., Sharif, B., and Khan, A.H., 2013. Performance of 3rd Generation Locally Available Chemical Admixtures in the Production of SCC. *Pakistan Journal of Engineering and Applied Sciences*, 12, 9-20.
- Yoshioka, K., Sakai, E., Daimon, M. 1997. Role of Steric Hindrance in The Performance of Superplasticizers for Concrete. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(10), 2667–2671.
- 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*, 80(1-3), 33-42.
- Zhang, M.H., Sisomohon, K., Ng, T.S., Sun, D.J., 2010. Effect of Superplasticizers Workability Retention and Initial Setting Time of Cement Pastes. *Construction and Building Materials*, 24(9), 1700-1707.
- Zhang, Y., Kong, X., Lu, Z., Hou, S., 2015. Effects of the Charge Characteristics of Polycarboxylate Superplasticizers on the Adsorption and the Retardation in Cement Pastes. *Cement and Concrete Research*, 67, 184–196.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gülce Şentürk Güzey
Doğum Yeri ve Yılı : Bursa,1989
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : senturkgulce@gmail.com

Eğitim Durumu

- Lise : Bursa Milli Piyango Anadolu Lisesi 2003-2004
Antalya Adem Tolunay Anadolu Lisesi 2004-2007
- Lisans : Hacettepe Üniversitesi
Fen Fakültesi-Kimya Bölümü 2007- 2012
- Formasyon Eğitimi : Süleyman Demirel Üniversitesi 2016-2017

Mesleki Deneyim

- LOGOS Kimya Teknolojileri – Kimyager - 2012/2013
- Orman Genel Müdürlüğü-Afyonkarahisar Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Merkezi -Kimyager-2014/2016

Yayınları

- Güzey Şentürk, G., Erzengin, S.G., Cengiz, E., Selek, S., 2017. The Applications of Cross-Linked Polymers as Superplasticizers in Cement Pastes. Uluslararası Yapılarda Kimyasal Katkılar 5. Sempozyumu ve Sergisi Bildiriler Kitabı, 59s, Ankara.