KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

POLİKARBOKSİLAT TİPİ SÜPERPLASTİKLEŞTİRİCİLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ZEYNEP DİZDAR

KOCAELİ 2018

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

POLİKARBOKSİLAT TİPİ SÜPERPLASTİKLEŞTİRİCİLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ZEYNEP DİZDAR

Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ		
Danışman,	Kocaeli Üniversitesi	.....
Doç. Dr. Olcay MERT		
Jüri Üyesi,	Kocaeli Üniversitesi	.....
Doç. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ		
Jüri Üyesi,	Kocaeli Üniversitesi	.....
Prof. Dr. Emin ARCA		
Jüri Üyesi,	Marmara Üniversitesi	.....
Dr. Öğr. Üyesi Mithat ÇELEBİ		
Jüri Üyesi,	Yalova Üniversitesi	.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 17.04.2018

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Ülkemizde büyük bir potansiyel olan inşaat sektörünün ana yapıtaşı olan beton malzemesinde çokça kullanılan yeni nesil süperakışkanlaştırıcı kimyasal katkıların istenen beton özelliklerine göre farklı kullanımları mevcuttur. Bu çalışma kapsamında da kimyasal katkı olarak kullanılan ana polimerlerin karışımları ve kopolimerleri üretilmiş ve performansları denenmiştir. Bu çalışma, hem piyasadaki firmalara hem de bu konuyla çokça ilgilenen akademik çevreye farklı bir bakış açısı sağlayacaktır.

Bu çalışmanın sürecinde çok değerli bilimadamı, sevgili danışmanım Doç.Dr. Güralp Özkoç'a pozitifliği, yol göstericiliği, pratikliği, çalışkanlığı, motivasyonu, sabrı, hoşgörüsü ve destekleyiciliği ile her zaman bana örnek olduğu için binlerce teşekkür ederim.

Tez çalışmamda beni değerli fikirleri ile yönlendiren, bilgilendiren, destekleyen saygıdeğer hocam Doç.Dr.Olcay Mert'e teşekkür ediyorum.

Deneysel çalışmalarımdaki yardımlarından dolayı Ezgi Biçer'e, hammadde tedariğinde sağladığı kolaylıklardan ötürü Gülden Eroğlu'na ve çalışmamın beton deneyleri kısmında yardımlarından dolayı Tuncay Aslan'a teşekkür ediyorum.

Kıymetlim, hayat arkadaşım, canım eşim Burak Küçükay'a, her zaman yanımda olduğu, sakinliğiyle bana destek ve örnek olduğu, bu süreçte en ufak tökezlememde beni tutup kaldırdığı, çalışkanlığı ve işine olan tutkusuyla bana ilham olduğu ve daha binlercesi için teşekkür ederim.

Son olarak, bugüne kadar her türlü eğitim-öğretim hayatımda beni hep desteklediniz, her zaman yanımda oldunuz, hayatımın her dönüm noktasında varlığınızla, fikirlerinizle beni ben yapan tüm özellikleri sizlerden aldığım için çok şanslıyım. Sevgili annem Nurhan ve babam Mustafa Dizdar'a binlerce teşekkür ederim. İyi ki varsınız. Ailemin çok değerli diğer fertlerine özellikle canım ağabeyim Kerem Dizdar'a (esprilerinle her zaman en kötü anımda motivasyonum oldun) çok teşekkür ederim. Ve tabi ki sevgili Ece Dizdar'a farklı yorumları, komik laflarıyla beni olumsuzluktan uzaklaştırabildiği için teşekkür ederim. 4 yıl önce hayatımın yeni döneminde aileme katılan güzel insanlar, Küçükay'lara da destekleri, yardımları için ayrıca çok teşekkür ederim. İyi ki benim ailemsiniz.

Nisan – 2018 Zeynep DİZDAR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ vii
ÖZET viii
ABSTRACT ix
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 4
1.1. Beton 4
1.1.1.Betonda Kullanılan Terimler 5
1.1.1.1. İşlenebilme 5
1.1.1.2. Kıvam 5
1.1.1.3. Su/çimento oranı (S/Ç) 6
1.2. Çimento 7
1.3. Kimyasal Katkılar 7
1.3.1. Süperakışkanlaştırıcılar 7
1.3.2. Yeni Nesil Süperakışkanlaştırıcılar (PC) 9
1.4. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri 13
1.4.1. PC'lerin sentezinde kullanılan polimerizasyon yöntemi 13
1.4.1.1. Çözelti katılma polimerizasyonu 14
1.4.2. Çimento harcı hazırlama yöntemi 15
1.4.3. Karakterizasyon 16
1.4.3.1. PC'lerin yapı analizlerinde kullanılan karakterizasyon yöntemleri 17
1.4.3.2. PC'lerin çimento harcında kullanılan karakterizasyon yöntemleri 22
2. LİTERATÜR TARAMASI 26
3. MALZEMELER VE YÖNTEM 31
3.1. Malzemeler 31
3.2. Deneysel Yöntem 32
3.3. Numune üretimi 34
3.3.1. Polimerizasyon 34
3.3.2. Çimento harç numunelerinin hazırlanması 39
3.4. Karakterizasyon 41
3.4.1. Jel geçirgenlik kromotografisi (GPC) 41
3.4.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi 42
3.4.3. Nükleer manyetik rezonans (^{1}H-NMR) spektroskopisi 42
3.4.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) 42
3.4.5. Çimento harçlarının basınç testi 43

3.4.6. Çimento harçlarının kıvam kayıpları 43
3.4.7. Zeta potansiyel ölçümleri 43
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 44
4.1. Karakterizasyon test sonuçları 44
4.1.1. Jel geçirgenlik kromotografisi (GPC) 44
4.1.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi 46
4.1.3. Nükleer manyetik rezonans (^{1}H-NMR) spektroskopisi 54
4.1.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) 56
4.2. Çimento harç deneylerinin incelenmesi 59
4.2.1. Kıvam kayıp değerlerinin incelenmesi 59
4.2.2. Basınç dayanım sonuçlarının incelenmesi 66
4.2.3. Zeta potansiyel ölçümleri 71
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 77
KAYNAKLAR 80
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 87
ÖZGEÇMİŞ 88

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Beton içeriği 4
Şekil 1.2. Çökme deneyi 6
Şekil 1.3. Süperakışkanlaştırıcı türleri 8
Şekil 1.4. Elektrostatik itki 9
Şekil 1.5. PC'nin çimento taneciğine adsorpsiyonunun şematik gösterimi 9
Şekil 1.6. PC moleküllerinin çeşitli yapıları 10
Şekil 1.7. PC türleri 12
Şekil 1.8. Katılma polimerizasyonun genelleştirilmiş gösterimi 14
Şekil 1.9. Zincir transfer tepkimesinin genel gösterimi 15
Şekil 1.10. Çimento harç karıştırıcısı 16
Şekil 1.11. FTIR'ın çalışma prensibi 18
Şekil 1.12. Çekirdeğin kendi etrafında dönmesi 19
Şekil 1.13. ^{1}H-NMR'ın çalışma prensibi 20
Şekil 1.14. ^{1}H-NMR spektrum örneği 20
Şekil 1.15. DSC'nin şematik gösterimi 21
Şekil 1.16. DSC termogramı örneği 22
Şekil 1.17. Çimento basınç deney cihazı 23
Şekil 1.18. Çimento basınç deney cihazı 23
Şekil 1.19. Çimento harcındaki yayılma deneyi 24
Şekil 1.20. Kayma düzleminin gösterimi 25
Şekil 3.1. Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen aşamalar 33
Şekil 3.2. Makromonomerler TPEG'in AA, MAn ve TPEG monomerleri ile reaksiyonu 35
Şekil 3.3. Makromonomerlerden APEG'in AA, MAn ve APEG monomerleri ile reaksiyonu 36
Şekil 3.4. Kopolimerlerinden TPEG-ko-APEG sentezlenmiş gösterimi 37
Şekil 3.5. Numunelerin kodları ve içerikleri 38
Şekil 3.6. Numunelerin gösterimi 38
Şekil 3.7. Deney düzeneği 39
Şekil 3.8. Standart prizmatik numune kalıpları 41
Şekil 4.1. TPEG ve APEG makromonomerleri ve T/A kopolimerleri FTIR spektrumları 47
Şekil 4.2. VPEG ve APEG makromonomerleri ve V/A kopolimerleri FTIR spektrumları 49
Şekil 4.3. VPEG ve TPEG makromonomerleri ve V/T kopolimerleri FTIR spektrumları 51
Şekil 4.4. Maleik anhidrit monomerinin ve akrilik asit FTIR spektrumu 53
Şekil 4.5. ^{1}H-NMR spektrumları a) TPEG makromonomeri, b) TPEG polimeri, c) APEG makromonomeri, d) APEG polimeri ve e) 50TPEG/50APEG kopolimeri 55
Şekil 4.6. DSC termogramları a) TPEG, APEG ve VPEG makromonomerleri, b) TPEG/APEG kopolimerler, c) seçilmiş olan karışım ve kopolimerler 57

Şekil 4.7. VPEG/APEG kopolimerlerinin DSC termogramı 58
Şekil 4.8. VPEG/TPEG kopolimerlerinin DSC termogramı..... 59
Şekil 4.9. V/A kopolimerlerinin kıvam kayıp değerleri..... 61
Şekil 4.10. V+A fiziksel karışımlı kopolimerlerin kıvam kayıp değerleri..... 62
Şekil 4.11. T/A kopolimerlerinin kıvam kayıp değerleri 63
Şekil 4.12. T+A fiziksel karışımlı kopolimerlerin kıvam kayıp değerleri 64
Şekil 4.13. V/T kopolimerlerinin kıvam kayıp değerleri 65
Şekil 4.14. V+T fiziksel karışımlı kopolimerlerin kıvam kayıp değerleri 66
Şekil 4.15. Basınç dayanım değerleri a) V/A kopolimerlerinin ve b) V+A karışımlarının 67
Şekil 4.16. Basınç dayanım değerleri a) T/A kopolimerlerinin ve b) T+A karışımlarının 69
Şekil 4.17. Basınç dayanım değerleri a) V/T kopolimerlerinin ve b) V+T karışımlarının 70
Şekil 4.18. Zeta potansiyel değerleri a) V/A kopolimerlerinin, b) V+A karışımlarının 73
Şekil 4.19. Zeta potansiyel değerleri a) T/A kopolimerlerinin, b) T+A karışımlarının 74
Şekil 4.20. Zeta potansiyel değerleri a) V/T kopolimerlerinin, b) V+T karışımlarının 76

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler 31
Tablo 3.2. Standart kumun elek analizi 39
Tablo 3.3. Portland çimentosunun fiziksel ve kimyasal analizi 40
Tablo 3.4. Makromonomerlerin sabit kıvamdaki çimento harcında kullanım dozajları 40
Tablo 4.1. Kopolimerlerin molekül ağırlıkları, HI değerleri 44
Tablo 4.2. V/A kopolimerlerinin ve V+A karışımlarının çimento harcındaki kullanım dozajları 60
Tablo 4.3. T/A kopolimerlerinin ve T+A karışımlarının çimento harcındaki kullanım dozajları 63
Tablo 4.4. V/T kopolimerlerinin ve V+T karışımlarının çimento harcındaki kullanım dozajları 64

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

T_e : Erime sıcaklığı, (^oC)
M_w : Ağırlıkça molekül ağırlığı, (g/mol)
M_n : Sayıca molekül ağırlığı, (g/mol)

Kısaltmalar

AA : Akrilik Asit
APEG : Allyl Poly(Ethylene Glycol) (Allil Poli(Etilen Glikol))
APS : Amonyum Persülfat
DSC : Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel TaramalıKalorimetri)
EO : Etilen Oksit
FTIR : Fourier Transform Infrared (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi)
GPC : Gel Permeation Chromatography (Jel Geçirgenlik Kromatografisi)
NMR : Nuclear Magnetic Resonance (Nükleer Manyetik Rezonans)
HI : Heterojenlik İndeksi
LS : Lignosülfonat
MAn : Maleik Anhidrit
MPEG : Metoksi Poli(Etilen Glikol)
MSF : Melamin Sülfonat Formaldehit
NSF : Naftalin Sülfonat Formaldehit
PC : Polycarboxylate (Polikarboksilat)
PEO : Poli(Etilen Oksit)
PEG : Poli(Etilen Glikol)
S/Ç : Su/Çimento
SA : Süperakışkanlaştırıcı
SMAS : Sodyum Metilallil Sülfonat
TPEG : Isopentenyl Poly(Ethylene Glycol) (İzopentenil Poli(Etilen Glikol))
T/A : TPEG/APEG Kopolimeri
T+A : TPEG ve APEG Fiziksel Karışımı
VPEG : Vinil Poli(Etilen Glikol)
V/A : VPEG/APEG Kopolimeri
V/T : VPEG/TPEG Kopolimeri
V+A : VPEG ve APEG Fiziksel Karışımı
V+T : VPEG ve TPEG Fiziksel Karışımı

POLİKARBOKSİLAT TİPİ SÜPERPLASTİKLEŞTİRİCİLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, poli(vinil PEG-ko-allil PEG) (VPEG-ko-APEG), poli(izopentenil PEG-ko-allil PEG) (TPEG-ko-APEG) ve poli(vinil PEG-ko-izopentenil PEG) (VPEG-ko-TPEG) kopolimerlerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu ve bunların çimento harcı üzerindeki etkilerinin araştırılmasıdır. Kopolimerlerin performansı, benzer VPEG/APEG, TPEG/APEG ve VPEG/TPEG oranına sahip olan VPEG, TPEG ve APEG'in fiziksel harmanları ile karşılaştırılmıştır. Ek olarak, ticari bir MPEG tipi PC, deneylerde kontrol olarak kullanılmıştır. FTIR ve ^{1}H-NMR, kopolimerizasyonun başarıyla yapıldığını kanıtlamaktadır. GPC, kopolimerlerin molekül ağırlığındaki değişikliği göstermektedir. Kopolimerler veya fiziksel karışımlar ile hazırlanan dispersiyon, kıvam koruma ve harçların mukavemeti karşılaştırılmıştır. Kopolimerlerin mukavemetinin ve adsorpsiyonunun, karışımlarınkinden daha iyi olduğu bulunmuştur, buna karşın karışımların kıvam koruması, kopolimerlerinkiyle karşılaştırıldığında daha iyi sonuçlar elde edilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Çimento Katkıları, Harç, Karakterizasyon, Kopolimerizasyon, Polikarboksilat.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYCARBOXYLATE TYPE SUPERPLASTICIZERS

ABSTRACT

The aim of this study is the synthesis and characterization of the novel copolymers of poly(vinyl PEG-co-allyl PEG) (VPEG-co-APEG), poly(isopentenyl PEG-co-allyl PEG) (TPEG-co-APEG), poly(vinyl PEG-co-isopentenyl PEG) (VPEG-co-TPEG) and the investigation of their influence on the properties of the cement mortar. The performance of the copolymers was compared with the physical blends of VPEG, TPEG and APEG having the similar VPEG/APEG, TPEG/APEG and VPEG/TPEG ratio. In addition, a commercial MPEG type PC was used as a control in the experiments. The FTIR and ^{1}H-NMR proved that the copolymerization was successfully achieved. GPC enlightened the change of molecular weight of the copolymers. The dispersion, flow retention and the strength of the mortars prepared with copolymers or physical blends were compared. It was found that the strength and the adsorption of the copolymers were better than that of blends, whereas flow retention of the blends was better in comparison to that of the copolymers.

Keywords: Cement Additives, Mortar, Characterization, Copolymerization Polycarboxylates.

GİRİŞ

Beton, çağdaş toplumun temelini oluşturan malzemelerin en önemlilerinden biridir. Çevremize baktığımızda, binalar, yollar, köprüler, barajlar, santraller, istinat duvarları, su depoları, limanlar, hava alanları vb.nin betondan yapıldığını görürüz. Günümüzde, dünyada yaklaşık 10 milyar ton beton üretilmektedir. Bu miktar dünya nüfusuna bölündüğünde kişi başına 3500 kg hazır beton üretildiği ortaya çıkar.

Beton; çimento, agrega, su ve gerektiğinde çeşitli kimyasal ve/veya mineral katkı maddelerini içeren kompozit bir malzemedir. Beton, diğer yapı malzemelerine göre daha kolay şekil verilebilir, ekonomik ve dayanıklı ve ayrıca kolay üretilebilir olmasından dolayı yaygın olarak kullanılır. Betonu oluşturan malzemelerin karıştırıldıktan sonra 2-3 saat süreyle şekil verilebilir durumuna taze beton, katılaşma gerçekleştikten sonraki haline ise sertleşmiş beton denilmektedir [1-3].

Beton bileşiminde kullanılan katkılar; kimyasal ve mineral olmak üzere genel olarak ikiye ayrılır. Silis dumanı, uçucu kül gibi mineral katkılar inert ve puzolanik özellik gösterirler. Beton dizaynında kullanıldıklarında işlenebilme özelliğini arttırma, ayrışma ve terlemede azalma, hidratasyon ısısında azalma gibi özellikler kazandırırlar. Kimyasal katkılar ise TS EN 206 beton standartında "taze veya sertleşmiş betonun bazı özelliklerini değiştirmek üzere, karıştırma işlemi sırasında betona, çimento kütlesine oranla az miktarlarda ilave edilen malzeme" olarak tanımlanmıştır. Kimyasal katkılar, betonun işlenebilme, maliyet, dayanım, durabilite gibi özelliklerine iyileştirici olarak önemli katkı sağlamaktadırlar. Kimyasal katkılar, beton karışımındaki su miktarını %5-12 oranında azalttıklarında akışkanlaştırıcı, %13 ve üzerindeki oranlarında azalttıklarında ise süperakışkanlaştırıcı olarak adlandırılmaktadırlar. Süperakışkanlaştırıcı kimyasal katkılar naftalin formaldehit sülfonat ve melamin formaldehit sülfonat gibi polikondense katkılar ve polikarboksilat olmak üzere genel olarak iki kimyasal yapıya sahiptir. Son dönemde en yaygın olarak kullanılan SA ise polikarboksilat yapısındaki polimer gruplarıdır. Bu polimer grubundaki SA'lara yeni nesil süperakışkanlaştırıcılar (PC) da denilmektedir [1, 4, 5-22].

Yeni nesil SA'lar, diğer SA'lara göre çok daha az miktarda beton karışımına ilave edilerek daha düşük su/çimento (S/Ç<0,30) oranına sahip karışımlar elde edilmesi ve ayrıca betonun uzun süre kıvam koruması (>2 sa) gibi önemli özellikler sağlamaktadırlar. Bu özelliklerini; geleneksel SA'ların sahip olduğu elektrostatik itme kuvvetine ilave olarak tarak şeklindeki yapılarından kaynaklanan yan dallarının varlığıyla sterik etki oluşturarak sağlamaktadırlar [23, 24-26].

Genel olarak PC'ler, ana zincirini negatif yüklü karboksilik grupların ve yan zincirleri de polietilen oksit (PEO) birimlerinin oluşturduğu kimyasal yapılardır. Yan dallar değişik uzunlukta ve yoğunlukta olmak üzere sentezlenebilmektedir. PC'lerin en yaygın olarak kullanılanı; MPEG, poli(metakrilik asit) ana zinciriyle metoksi poli(etilen glikol) yan zinciri olan) tipi PC'lerdir. Bunun dışında, TPEG (izopentenil oksi poli(etilen) glikol eter ve akrilik asit polimerizasyonu ile olan), APEG (α-allil-ω-metoksi ya da α-allil-ω-hidroksi poli(etilen glikol) eter ve akrilik asit monomerlerinin polimerizasyonu ile olan), VPEG (vinil gruplarına sahip poli(etilen glikol)) tipi PC' ler vardır [5, 6]. Literatürde, bu PC'lerin farklı çimento ya da mineral katkı içeren veya kil-silt miktarı değişen agregaya sahip beton ve çimento harcı karışımlarında, uç gruplarının farklı olarak sentezlendiği kimyasal yapılarının farklı olduğu birçok çalışma bulunmaktadır.

Literatürdeki diğer çalışmalardan farklı olarak bu çalışmada, APEG-PC, TPEG-PC, VPEG-PC polimerlerini, ayrıca kopolimerlerini (TPEG-ko-APEG, TPEG-ko-VPEG, VPEG-ko-APEG) sentezlemek ve bu yapıların çimento harcında kıvam koruma ve su kesme özelliklerini karşılaştırmak, nasıl etki ettiklerini incelemek amaçlanmaktadır. Ayrıca sentezlenen polimer ve kopolimer yapılarının DSC, ^{1}H-NMR, GPC ve FTIR ve zeta potansiyel ölçüm analizlerinin karşılaştırılması incelenmiştir. Bu tez kapsamında APEG, TPEG ve VPEG tipi PC'ler fiziksel olarak karıştırılarak kopolimerlerindeki özelliklerle karşılaştırılmıştır.

Literatürde birçok çalışmada; MPEG, APEG, TPEG ve VPEG tipi PC'lerin çimento, silis dumanı gibi toz komponentlere adsorpsiyon-disperisyon etkileri, kıvam koruma davranışları gibi özellikleri incelenmiştir. Ancak bu çalışmanın amacını oluşturan, TPEG-ko-APEG, TPEG-ko-VPEG ve VPEG-ko-APEG kopolimerlerinin sentezlenmesi ve ayrıca APEG, TPEG, VPEG tipi PC'lerin fiziksel olarak belirli

oranlarda beraber karıştırılmasıyla elde edilen farklı kimyasal ve yapısal tipte PC elde edilmesi ve bunların çimento harcındaki özelliklerinin incelenmesi ile ilgili bir çalışmaya literatürde rastlanılmamıştır. Bu noktada, tez çalışması literatürdeki çalışmalardan farklılık sergilemektedir.

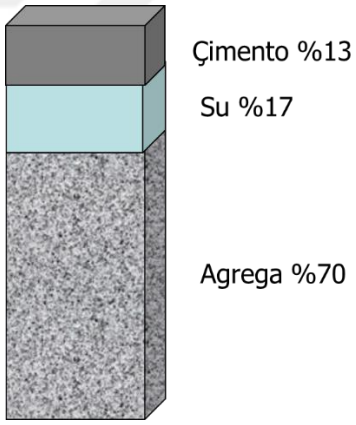
Bu tezde, Bölüm 1'de çalışma kapsamında yapılan genel tanımlamalar, yöntemler paylaşılmış ve Bölüm 2'de literatür araştırması hakkında bilgiler verilmiştir. Bölüm 3'te çalışmada kullanılan malzemeler ve deneysel tasarım hakkında bilgi verilmiş aynı zamanda üretim ve karakterizasyon sırasında kullanılacak deneysel yöntemlerden bahsedilmiştir. Bölüm 4'te deneysel bulgular verilerek tartışılmıştır. Bölüm 5'te ise sonuçlar ve öneriler sunulmuştur.

1. GENEL BİLGİLER

Bu bölümde tez çalışması kapsamında beton, betonda kullanılan terimler (S/Ç, kıvam, işlenebilirlik), betonu oluşturan en önemli malzemelerden olan çimento, kimyasal katkılar ve çeşitleri hakkında genel bilgiler verilmiş ve kopolimerlerin sentezlenmesinde, çimento harcı hazırlanmasında ve numunelerin karakterizasyon amacıyla kullanılan teknikler tanıtılmıştır.

1.1. Beton

Beton, eski medeniyetlerden günümüze kadar kalabilen, kullanımı çok geniş olan, ekonomik, güvenli, dayanıklı, çok fazla bakım gerektirmeyen bir yapı malzemesidir. Beton; çimento, kum, agrega, kimyasal ve/veya mineral katkı ve sudan oluşan kompozit bir sistemdir [1]. Betonu oluşturan malzemelerin hacimce yaklaşık olarak oranları Şekil 1.1'deki gibidir.



Şekil 1.1. Beton içeriği [1]

Nitelikli bir betonun sağlaması gereken üç temel özellik vardır: işlenebilirlik, istenen dayanım özelliklerini karşılanabilmesi ve servis ömrü boyunca bütünlüğünü kaybetmeden dayanım özelliğini ve aynı zamanda içindeki çelik donatıyı koruyabilmesidir. Bu temel özelliklerin yanında kullanım amacına göre aşınmaya, donmaya dayanıklılık gibi ek özellikler de eklenebilmektedir [2-4, 21, 26].

1.1.1. Betonda kullanılan terimler

1.1.1.1. İşlenebilme

İşlenebilme özelliği, taze betonun ayrışma göstermeden en düşük enerji ile karıştırılabilmesi, taşınabilmesi, kalıba yerleştirilmesi olarak tanımlanmaktadır. İşlenebilme, taze betonun en önemli özelliğidir. Yeterli işlenebilmeye sahip olmayan betonlar kolayca segregasyon (ayrışma) göstermekte ve bu betonlar kolaca kalıba yerleştirilememekte, sıkıştırılamamaktadır. Böylece, içerisinde istenmeyen hava boşlukları bulunan ve homojen özelliklere sahip olmayan bir beton elde edilmektedir [1-7].

İşlenebilmeyi tek bir deney yöntemiyle test etmek mümkün değildir. Bunun için karışımdaki su miktarını, hava miktarını, karışım oranlarını, agrega özelliklerini, kimyasal ve mineral katkıları, çimento özelliklerini, sıcaklığı bir bütün olarak düşünüp değerlendirme yapılmalıdır. Ancak bu etkenlerin arasında betonun işlenebilirliğini en çok etkileyen faktör taze betonun su miktarıdır [3, 8, 27].

Beton tasarımında kullanılan süperakışkanlaştırıcılar, çimento partikülleri ve ortamdaki sulu faz arasında katı-sıvı ara yüzeyine adsorbe olmaktadırlar. Adsorpsiyondan sonra süperakışkanlaştırıcı polimerler arasındaki itici kuvvetler çimento taneciklerini dağıtma eğilimindedirler. Etkili işlenebilirlik için bu itici kuvvetler, kolloidal parçacıklar arasındaki adhesyon kuvvetlerinden (van der Waals ya da elektrostatik kuvvetler) daha güçlü olmak durumundadır. Süperakışkanlaştırıcı olmayan bir betonda, işlenebilirlik azalmakta ve çimento tanecikleri topaklaşma eğiliminde olmaktadırlar [9, 10, 28-30].

1.1.1.2. Kıvam

Betonun işlenebilirliğini ölçebilmek için taze betonun sululuk derecesi anlamına gelen kıvam tayini kullanılabilmektedir. Taze betonun kıvamı az ise betonun kolayca yerleşemeyeceği yorumu yapılabilmektedir. Tam aksi bir durum kıvam istenilenden yüksek ise beton ayrışma gösterebilmektedir. Kıvam ölçmek için yayılma tablası, çökme ve vebe deney yöntemleri kullanılmaktadır. En yaygın kullanılanı çökme deneyidir. Bu deney yöntemi TS EN 12350-2 no'lu Türk standardında anlatılmaktadır.

30 cm yüksekliğinde ve üst çapı 10 cm, alt çapı 20 cm olan bir kesik koniye beton üç eşit yükseklikte doldurulur ve her doldurma kademesi özel çelik çubukla 25 defa şişlenir [11]. Kulplarından tutulan özel çelik koni düşey yönde kaldırılır, açıkta kalan beton kitlesi kendi ağırlığı ile çöker (Şekil 1.2). Çökme miktarı kıvam hakkında bilgi verir.



Şekil 1.2. Çökme deneyi [31]

Betonun üretildiği andaki kıvamı (çökme değeri), taze betonun yerleştiği andaki kıvamına göre azalma gösterebilmektedir. Bu duruma kıvam kaybı denilmektedir. Kıvam kaybına neden olan faktörler, betonun üretildiği ve yerleştirileceği yer arasındaki mesafe, zaman, havanın sıcaklığı, kullanılan kimyasal katkılar gibi sıralanabilir [12-19, 31].

1.1.1.3. Su/çimento oranı (S/Ç)

Beton basınç dayanımı üzerinde en büyük etkiyi s/ç oranı yapar. Çimentonun hidratasyon (kimyasal) reaksiyonunu, agrega yüzeylerini ıslatmak ve çimento ile agrega arasındaki aderansı sağlamak amacıyla betona su ilave edilmektedir. Agrega yüzey alanı arttığında su gereksinimi artacaktır. Betonun akışkanlığını sağlamak için ağırlığın % 12'si kadar suya gereksinim vardır. Daha fazla akışkanlık isteniyorsa, su yerine akışkanlaştırıcı katkılar kullanılmalıdır. Betonda çimentonun hidratasyon prosesinin dışında ilave edilmiş olan su zaman içerisinde buharlaşarak ortamdan ayrılır ve buharlaştığı yerde hacmi kadar boşluk bırakır. Betonda su hacminin bulunduğu ortamdan uzaklaşmasıyla oluşan boşluklar beton basınç dayanımlarının azalmasına neden olur [1, 2, 10].

1.2. Çimento

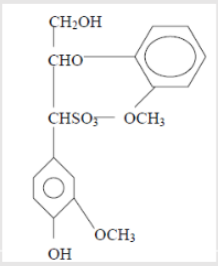
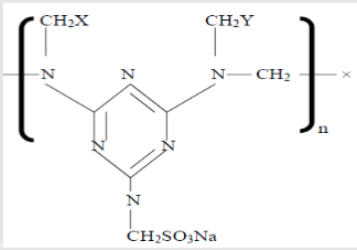
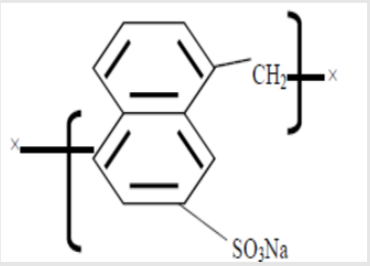
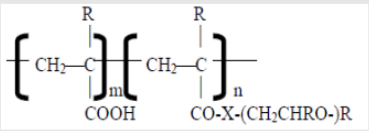
Betonu oluşturan malzemeler arasında bağlayıcılık özelliği olan malzeme çimentodur. Çimento, su içinde sertleşebilen hidrolik bağlayıcıdır. Çimento türleri çok çeşitlidir, en yaygın ve beton teknolojisinde kullanılanı Portland çimentosudur. Portland çimentosunun hammaddeleri kil (SiO_2 ve Al_2O_3 içerir), kalker ($CaCO_3$) ve az miktarda Fe_2O_3 içeren topraklardır. Yüksek sıcaklıkta pişirilen hammadde, klinkeri oluşturur ve soğutulan klinkere %2-3 oranında alçıtaşı ($CaSO_4.2H_20$) ilave edilerek öğütülür ve oluşan bu malzemeye çimento denilmektedir. Klinkerin ana maddeleri birleşik karma oksitlerdir. Bu karma oksitler: dikalsiyum silikat ($2CaO.SiO_2$), trikalsiyum silikat ($3CaO.\ SiO_2$), trikalsiyum alüminat ($3CaO.\ Al_2O_3$) ve tetrakalsiyum alüminoferrit ($4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$)dir ve sırasıyla C_2S, C_3S, C_3A ve C_4AF olarak gösterilmektedir. Çimentonun içeriği ve çimento hidratasyon davranışı beton sistemini etkileyen ana etkenlerden başlıcalarıdır [1, 20, 21, 32].

1.3. Kimyasal Katkılar

Kimyasal katkılar beton karışımındaki suyun %5-12'i kadarını azalttıklarında akışkanlaştırıcı, %13 ve üzerindeki oranlarında azalttıklarında ise süperakışkanlaştırıcı (SA) olarak adlandırılmaktadırlar [22]. Beton teknolojisinde oldukça önemlidirler ve günümüzde fazla miktarda kullanılmaktadırlar. Taze betonun su ihtiyacını azaltmak, daha az çimentoyla daha yüksek dayanım sağlamak, işlenebilirlik süresini korumak, priz süresini ayarlamak, durabiliteyi korumak gibi betonun performansını arttırıcı özellikler sağlarlar. Ayrıca, taze beton içerisine katılan çimento ve yüksek incelikli malzemelerin (örneğin; mineral katkı maddeleri) beton içinde topaklaşmadan dağılması ve bu sayede daha yüksek hidratasyon derecelerine ulaşılabilmesi SA'lar tarafından sağlanır [1-4, 6].

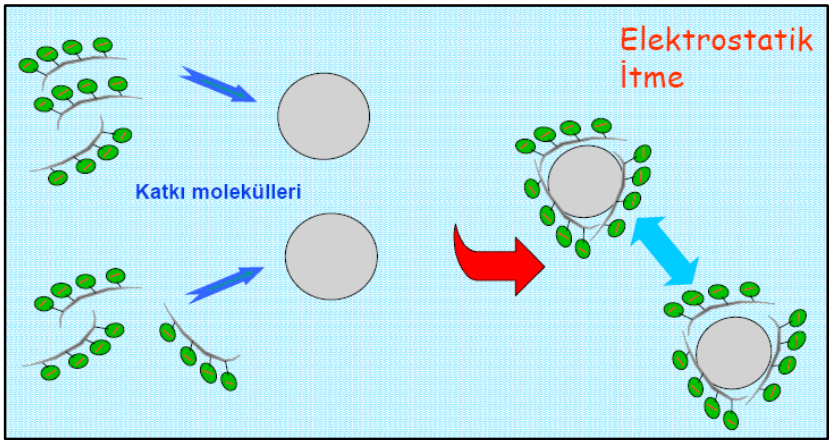
1.3.1. Süperakışkanlaştırıcılar

İlk olarak, kağıt sanayinde atık olarak çıkan lignosülfonatlar (LS) betonda kimyasal katkı olarak kullanılmışlardır. İkinci nesli, naftalin (NSF) ve melamin formaldehitlerin (MSF) sülfolanmasıyla üretilen süperakışkanlaştırıcılar oluşturmaktadır (Şekil 1.3). Bu iki çeşit SA'ların betondaki kıvam kaybı zamanla hızlı olmasına karşı beton teknolojisinde oldukça fazla miktarda kullanılmaktadırlar [23-25].

Tür	Açıklama	Yapısı (tekrarlanan birim)
Lignosülfonat	Ağaçtan kağıt yapımı sırasında çıkan atık sıvının nötralizasyon, çöktürme, fermentasyon prosesinden	
Melamin formaldehit sülfonat	Melamin formaldehitin sülfolanmasıyla elde edilir	
Naftalin formaldehit sülfonat	Naftalinin SO_3 ile sülfonizasyonundan sonra formaldehit ile reaksiyona sokularak polimerizasyon yapılır ve sülfonik asit, sodyum hidroksit ile nötralizasyon yapılır.	
Polikarboksilat	Polietilen oksit ile karboksilik asitlerin polimerizasyonuyla oluşur.	

Şekil 1.3. Süperakışkanlaştırıcı türleri

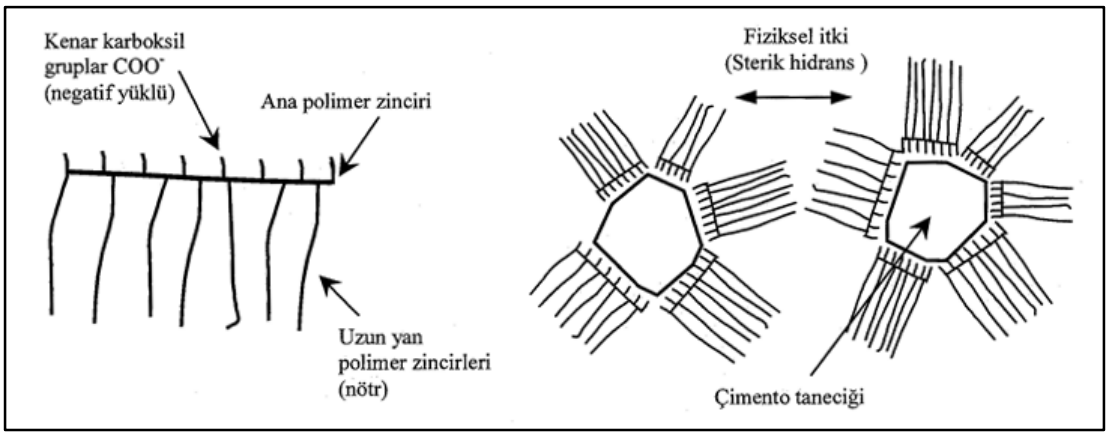
Kimyasal beton katkılarının akışkanlaştırıcılık özelliği; SA'ların çimento taneciklerini negatif elektrik yükü olan SO^{-}_{3} grupları ile yükleyerek taneler arasında elektrostatik itme yaratmasıyla sağlanmaktadır (Şekil 1.4). Bu elektrostatik itme, sülfon sentetik polimerlerin (naftalin formaldehit sülfonat, melamin formaldehit sülfonat gibi) çimento tanelerini birbirinden uzaklaştırmasındaki ana nedendir [24, 25, 27-30, 33]. Belli bir zaman sonra (yaklaşık 30-60 dk), elektrostatik itme ile sağlanan akışkanlaştırıcılık özelliği kaybolmaktadır. Buna neden olarak; elektrostatik etkinin ortamdaki diğer iyonların varlığıyla azalması ve van der Waals kuvvetlerinin etkisi ile de çimento parçacıklarının tekrar topaklanmaya eğilimli olması gösterilmektedir. Kimyasal katkıların dispers yeteneğine etki eden ana etken, çözelti solüsyonundaki iyonik gücün stabilizasyonunun sağlanabilmesidir. Hidratasyon süresi boyunca çok sayıda iyon çözülür ve çözelti solüsyonu ideal elektrolitten uzaklaşır [9].



Şekil 1.4. Elektrostatik itki [26]

1.3.2.Yeni nesil süperakışkanlaştırıcılar (PC)

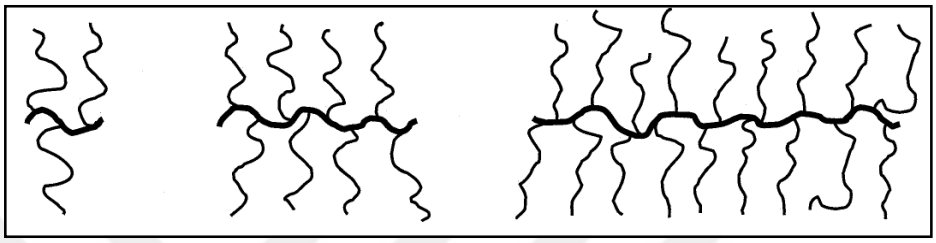
Yeni nesil süperakışkanlaştırıcılar da denilen polikarboksilat tipi (PC) polimerlerin, SA'ların elektrostatik etkilerine ek olarak sahip oldukları yan dallar dolayısıyla sterik etki (fiziksel itki) ile de çimento taneciklerini dispersiyon yapabilmektedir (Şekil 1.5). Bunların uzun ana molekülleri polietilen veya polieter yan bağlarla daha geniş bir hacim kaplamakta ve bu stereokiyometrik yapı çimento taneciklerinin birbirlerine yaklaşmasını önlemektedir.



Şekil 1.5. PC'nin çimento taneciğine adsorpsiyonunun şematik gösterimi [6]

Bu tip SA'lar makromoleküler sürfaktanlardır ve moleküller tarak görünümündedir (Şekil 1.6). Bu yapılar tipik olarak adsorbe olan iyonik omurga (backbone) ve adsorbe olmayan noniyonik yan zincir içermektedirler [19, 36, 37]. PC'lerin çok çeşitli moleküler yapıları vardır ve kolaylıkla modifiye edilebilmektedirler. PC'lerin; omurga ve yan zincirlerin uzunluğu, yan zincirlerin sayısı ve omurgayı ya da yan zincirleri oluşturan monomer yapılarının çeşitliliği gibi birçok varyasyon mevcuttur [19].

PC'lerin çimento taneciğine adsorbe olduğu ve parçacıklar arasındaki van der Waals kuvvetlerinin etkisini azaltarak yüzeyler arasında sterik etki oluşturduğu bilinmektedir. PC yapılarındaki –COOH, $–COO^-$, –OH gibi yüksek polariteye sahip gruplar çimento yüzeyine adsorbe olmaktadırlar. Bunlar, hidrojen bağı, kovalent ve van der Waals kuvvetleriyle çimento tanecikleri ile güçlü bir etkileşim sağlamaktadırlar. Diğer yandan yan zincirler, koruma bariyeri gibi dış yüzeyde şekillenir ve böylelikle topaklaşmaya engel olmaktadırlar [23, 37, 38].



Şekil 1.6. PC moleküllerinin çeşitli yapıları [38]

Az miktarda kullanım dozajı ile yüksek miktarda su azaltma özellikleri, dizayn edilebilir molekül yapıları, uzun işlenebilirlik sağlamaları (>2 sa) çimento hidratasyonunu azaltma ya da hızlandırma özellikleri, yan dalların sterik etkileri geleneksel LS, MSF ve NSF'lerden, PC'leri ayırmaktadır [5, 6, 17-20].

Literatür incelendiğinde, PC'leri inceleyen bazı çalışmalara rastlanmaktadır. Bu çalışmalarda genellikle PC'nin sentezi sırasında kullanılan monomere göre PC türleri sınıflandırılmaktadır. Genel olarak PC türleri aşağıdaki gibi sınıflandırılır [5, 6]:

- MPEG-tipi PC; poli(metakrilik asit) ana zinciriyle metoksi poli(etilen glikol) asit ya da katalizör (örnek: p-toluol sülfonik asit ya da LiOH) tabanında esterifikasyonla sentezlenir. Bu prosesle polianyonik gövde zincirle MPEG (Şekil 1.7) yan dallarının oluştuğu bir yapı elde edilir. Alternatif olarak; ω-metoksi poli(etilen glikol) metakrilat ester makromonomerin, metakrilik asit ile çözelti serbest radikalik kopolimerizasyonuyla da sentezlenmektedir [40, 41].
- APEG-tipi PC (Şekil 1.7); α-allil-ω-metoksi ya da α-allil-ω-hidroksi poli(etilen glikol) eter ve maleik anhidrit ya da akrilik asit monomerlerinin yığın ya da çözelti olarak serbest radikalik kopolimerizasyonuyla sentezlenmektedir [42].
- HPEG-tipi PC (Şekil 1.7); APEG tipi PC'lerden ufak bir farkı vardır; allil eterler yerine metallil eterler kullanılır. APEG PC'lere göre sentezlenmeleri daha kolaydır

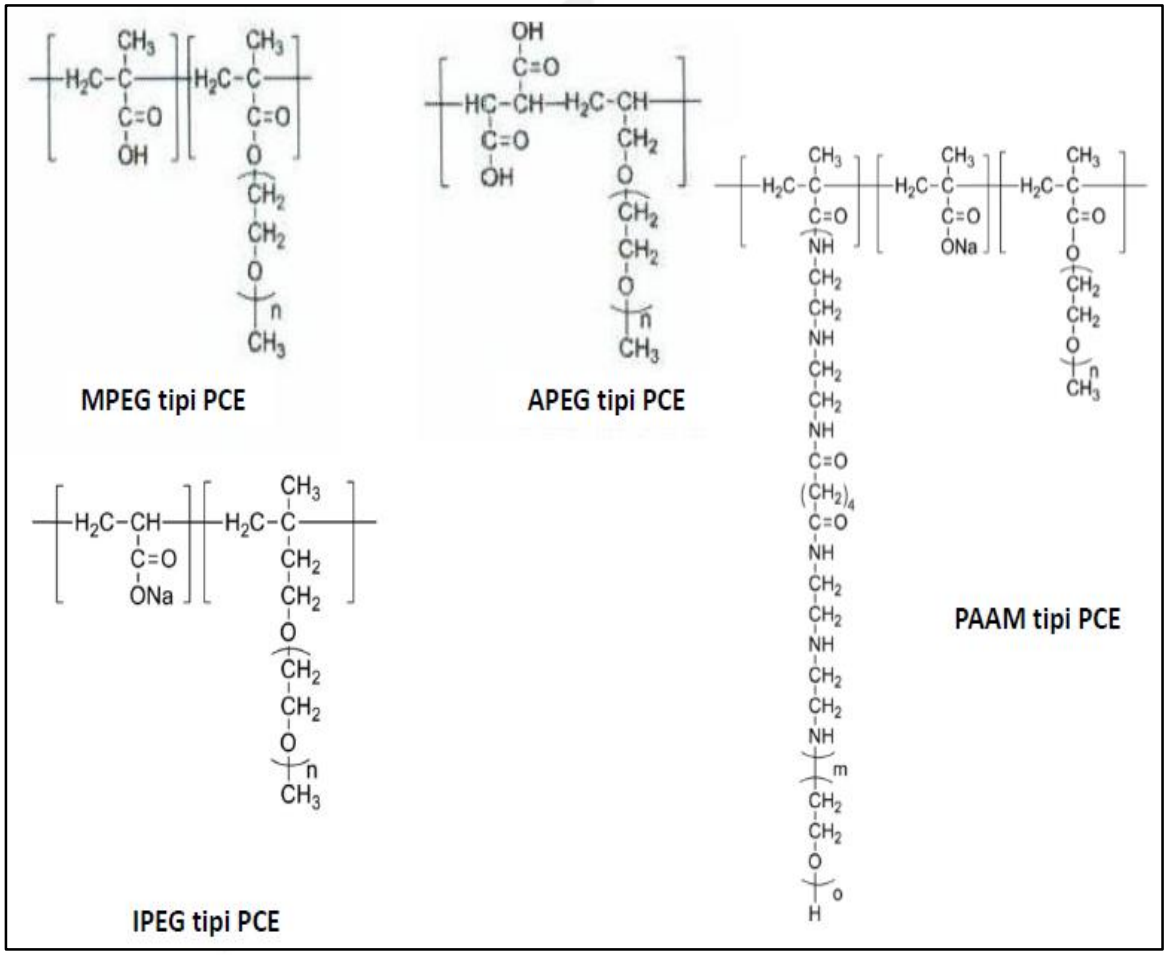
çünkü metallil radikaller rezonans-stabilize değildirler. Ancak metallil alkol REACH kapsamında değildir.

• IPEG (TPEG) tipi PC (Şekil 1.7); izopropenil oksi poli(etilen) glikol eter ve akrilik asit gibi doymamış karboksilik asitlerin kopolimerizasyonuyla sentezlenir. Serbest radikalik kopolimerizasyonla kolay hazırlanması ve diğer PC'lere göre yüksek performansı son zamanlarda bu tip PC'lerin kullanımını yaygın hale getirmiştir.

• PAAM-tipi PC (Şekil 1.7); yan dallarda PEO ve PPO zincirleri mevcuttur. PAAM tipi PC, S/Ç oranı 0,12 kadar düşük olduğunda bile akışkanlaştırma sağlamaktadır.

• XPEG-tipi PC; az çapraz bağlı PC'ler de denir, diesterler ya da dioller gibi iki ester bağı oluşturabilecek reaktif çift bağa sahip monomerlerden üretilir.

• VPEG-tipi PC; örneğin 4-hidroksi butilpoli(etilen glikol) vinil eter gibi vinil eter temelli polimerlerin (örneğin; maleik anhidrit ile) düşük sıcaklıklarda (30°C) kopolimerizasyonuyla üretilir [6, 41].



Şekil 1.7. PC türleri [6]

1.4. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri

1.4.1. PC'lerin sentezinde kullanılan polimerizasyon yöntemi

Polimerlerin üretiminde kullanılan endüstriyel teknikler, polimerizasyon ortamının özelliklerine bağlı olarak kendi içlerinde; kütle polimerizasyonu, çözelti polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu, emülsiyon polimerizasyonu ve ara yüzey polimerizasyonu başlıkları altında incelenebilir. Bu tez kapsamında çözelti polimerizasyonu incelenecektir.

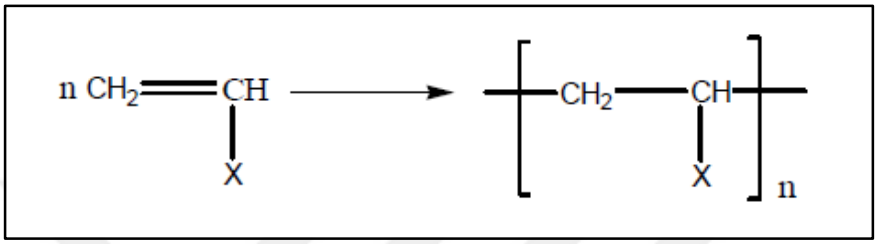
Çözelti polimerizasyonu; ısı transferi, karıştırma, ürün işleme gibi viskoziteye bağlı problemlerin üstesinden gelmek için monomerlerin bir solvent veya solvent karışımı içerisinde polimerleştirildiği bir polimerizasyon tekniğidir. Çözelti polimerizasyonunda monomer ve polimeri çözen bir çözücü kullanılır. Çözelti polimerizasyonunun başlangıcında polimerizasyon ortamında monomer, çözücü ve başlatıcı vardır [43-46].

Kullanılan çözücü hem monomeri hem de başlatıcıyı çözdüğü için, başlangıçta sistem homojendir. Çözücünün polimerizasyon sırasında polimeri de çözmesi halinde, polimerizasyon homojen ortamda başlar, ilerler ve sonlanır. Buna homojen çözelti polimerizasyonu da denir. Çözücünün monomeri çözmesi, polimeri çözmemesi durumunda, ortamda oluşan polimer toz veya tanecikler halinde çökerek ayrılır (heterojen çözelti polimerizasyonu).

Çözelti polimerizasyonunda en önemli nokta kullanılacak solventi belirlemedir. Solventler, pahalı ve sağlık açısından zararlı olmamalıdırlar. Solventlerden ayrıca, polimerizasyon koşullarına uygun erime ve kaynama noktası, polimerden kolay uzaklaştırılma, düşük alevlenme noktası, transfer tepkimelerine girmeme ve geri kazanımının kolaylığı gibi özelliklere sahip olması beklenir. Su çok tercih edilen bir çözücüdür, ancak monomerlerin çoğu organik karakterli olduğundan suda çözünmezler ve su içerisinde çözelti polimerizasyonları yapılamaz. Poliakrilonitril, poli(N-vinil prolidon), poliakrilamit, poli(akrilik asit), poli(metakrilik asit) vb bazı polimerler suda çözünürler ve bu polimerler su ortamında çözelti polimerizasyonu ile sentezlenebilirler. Pahalı organik çözücü kullanımı, maliyet açısından radikalik çözelti polimerizasyonunun endüstrideki uygulama alanlarını önemli oranda kısıtlar [43, 44].

1.4.1.1. Çözelti katılma polimerizasyonu

Doymamış monomerlerin yani ana zinciri üzerinde çift bağ içeren monomerlerin polimerizasyonu tipik olarak zincir reaksiyonları kategorisinde incelenir. Zincir polimerizasyonuna ayrıca katılma polimerizasyonu da denir (Şekil 1.8). Poli(metil metakrilat), poli(butil akrilat), polistiren, poli(vinil klorür), polietilen, polipropilen katılma polimerizasyonuyla sentezlenen polimerlerden bazılarıdır.



Şekil 1.8. Katılma polimerizasyonun genelleştirilmiş gösterimi [45]

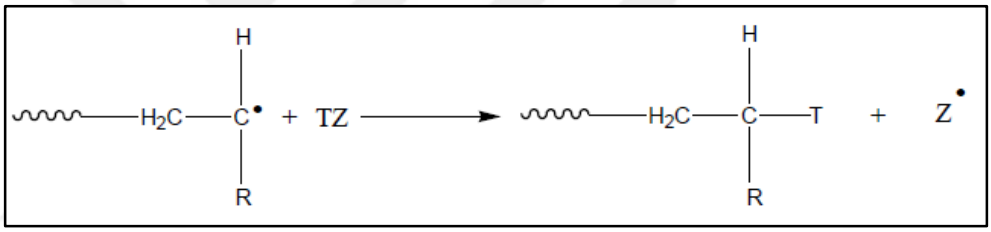
Katılma polimerizasyonuyla sentezlenen polimerler radikalik ya da iyonik mekanizma üzerinden ilerler. Polimerizasyon, radikaller üzerinden başlar ve zincir büyümesi yine radikaller üzerinden ilerler. Radikalik polimerizasyona yatkın bir monomerin polimerizasyonu, bu monomerin varlığında polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşturularak başlatılır. Polimerizasyonu başlatacak serbest radikaller, kimyasal maddeler kullanılarak veya bazı fiziksel etkenlerden yararlanılarak üretilir. Kimyasal maddeler olarak genelde organik peroksitler, azo başlatıcılar veya redoks başlatıcılar kullanılır. Fiziksel etkenler olarak ise genelde; ısı, ışık ve UV ışınları kullanılır [44, 46].

Katılma polimerizasyonu; başlama, büyüme, sonlanma ve zincir transferi olmak üzere dört temel aşamadan meydana gelir.

Başlama basamağı başlatıcının bozunmasıyla aktif monomerik merkezlerin oluştuğu adımdır. Bu aşamada başlatıcının parçalanmasıyla oluşan serbest radikaller monomer molekülleriyle etkileşir. Başlatıcıların bozunmasıyla oluşan ilk serbest radikal türlerine başlatıcı radikal ya da birincil radikal denir. Büyüme adımı aktif merkezlerin korunarak monomerlerin aktif merkezlere katıldığı adımdır. Burada aktif radikalik merkezler hızla monomer moleküllerini katarak zinciri büyütürler. Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması bir noktada durur. Çünkü radikallerin birbirleri ile reaksiyon vererek elektron çiftli bir kovalent bağ oluşturmaları ve böylece radikal

aktifliğini yitirmeleri yönünde büyük eğilim vardır. Böyle olmasaydı ortamdaki bütün monomerler tükeninceye kadar büyüme devam ederdi. Yani bu adım; aktif polimer zincirlerinin ortamda bulunan herhangi bir moleküle etkileşerek aktifliklerini yitirdikleri ve ölü polimer zincirlerine dönüştükleri adımdır. Sonlanma, başlatıcıdan oluşan serbest radikalin aktif polimer zincirleriyle birleşmesiyle gerçekleşebilir [43, 45, 46].

Birçok polimerizasyon sisteminde elde edilen polimerin molekül ağırlığı; teorik olarak hesaplanan molekül ağırlığından daha düşük olduğu görülmüştür. Bunun nedeni büyümekte olan bir zincir radikalinin aktifliğinin ortamda bulunan başka bir moleküle aktarılmasıdır. Bu tarz reaksiyonlara zincir transferi denir. Aktif bir polimer zinciri ve polimerizasyon ortamındaki TZ ile gösterilen bir molekül arasında gerçekleşen zincir transfer tepkimesi en genel haliyle Şekil 1.9'da gösterilmiştir.



Şekil 1.9. Zincir transfer tepkimesinin genel gösterimi [45]

Çözelti içinde katılma polimerizasyonunda monomere, başlatıcıya, çözücüye veya polimere zincir transferi gerçekleşebilir.

1.4.2.Çimento harcı hazırlama yöntemi

TS EN 196-1 standartına göre çimento harcının hazırlanmasında kullanılan oranlar kütlece bir kısım çimento, üç kısım standard kum ve yarım kısım su, (su/çimento oranı 0,50) şeklinde olmalıdır. Üç deney prizmasına yetecek her takım için her karışım (450±2) g çimento, (1350±5) g kum ve (225±1) g sudan ibaret olmalıdır. Çimento, kum, su ve cihazlar lâboratuvar sıcaklığında olmalıdır. Tartımlar ± 1 g doğrulukta terazi ile yapılır.

Her harç karışımı karıştırıcı ile mekanik olarak karıştırılmalıdır. Karıştırıcı çalışır durumda iken:

a) Karıştırma kabına su konulur ve çimento eklenir,

b) Karıştırıcı (Şekil 1.9) düşük hızda çalıştırılmaya başlanır ve 30 sn sonra, kum, 30 sn içinde sürekli olarak ilâve edilir. Karıştırıcı yüksek hıza ayarlanır ve karıştırmaya 30 sn daha devam edilir,

c) Karıştırıcı, 1 dakika 30 saniye sonra durdurulur. İlk 15 sn lastik sıyırıcı ile kabın çeperlerine ve tabanına yapışan harç sıyırılır ve kabın ortasına toplanır,

d) Karıştırmaya yüksek hızda 60 sn daha devam edilir [20].



Şekil 1.10. Çimento harç karıştırıcısı

Deney numunelerinin hazırlandığı lâboratuvarın sıcaklığı (20±2)ºC'de tutulmalı ve bağıl nemi en az % 50 olmalıdır [20, 31].

1.4.3. Karakterizasyon

Bu çalışmada, hazırlanan kopolimerlerin yapı analizleri jel geçirgenlik kromotografi (GPC), Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR), ve nükleer manyetik rezonans (^{1}H-NMR) spektroskopileri, termal özelliklerine ise diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemleriyle bakılmıştır ve çimento harç numunelerinin de kıvam miktarları ve basınç dayanımları ölçülmüştür. Ayrıca PC'lerin çimento taneciğine dispersiyon etkilerini incelemek için zeta potansiyelleri de ölçülmüştür.

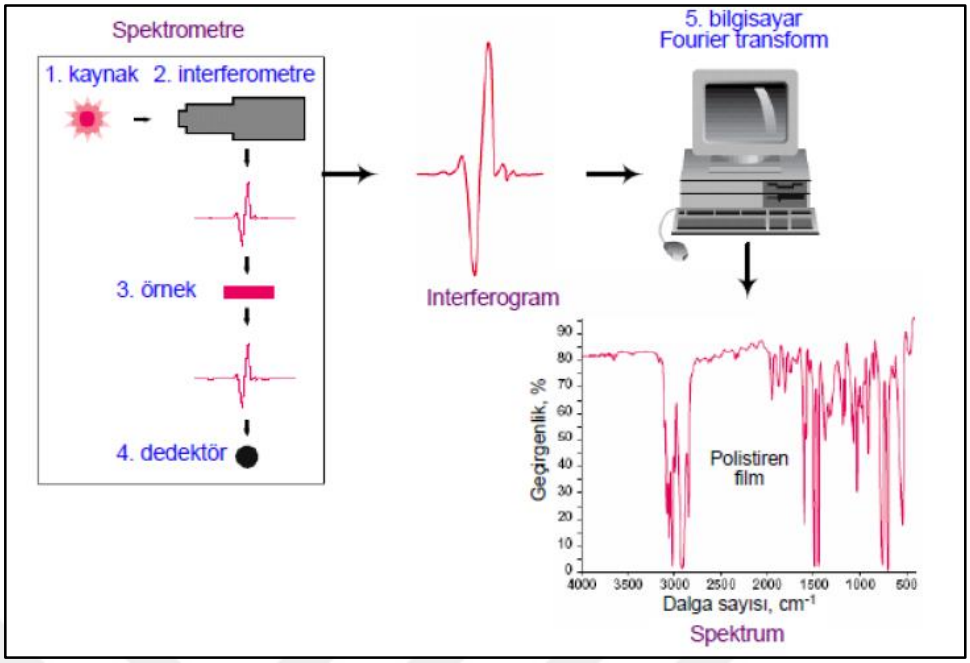
1.4.3.1. PC'lerin yapı analizlerinde kullanılan karakterizasyon yöntemleri

Hazırlanan makromonomerler (%100 TPEG-PC, %100 APEG-PC, %100 VPEG-PC) ve kopolimerleri (VPEG-ko-APEG, TPEG-ko-APEG, VPEG-ko-TPEG) yapısal ve termal özellikleri bakımından karşılaştırılarak karakterize edilmiştir.

Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC), molekülleri tanecik boyutlarına göre ayrıştıran bir kromatografi yöntemdir. Bu metot polimerlerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı tayininde hızlı ve kesin sonuç almak için kullanılır.

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi, incelenmek istenen örnek makromolekülleri fonksiyonel gruplarının titreşimlerinden kaynaklanan yapısal, kompozisyonel ve fonksiyonel bilgilerin elde edilmesini sağlayan bir tekniktir. Infrared tekniğinde, moleküllerdeki kimyasal bağların titreme, eğilme, bükülme, sallanma vb. tüm hareketleri için gerekli olan enerji kızılötesi ışınların elektro manyetik enerjisinden absorplanır. Bu absorpsiyonlar sonucu elde edilen kızılötesi spektrumları, molekül içindeki fonksiyonel grupları gösterir. Burada ölçülen absorbanslar pikler ile ifade edilir. Kızılötesi spektrumlar genellikle dalga numarası ile tanımlanır. Burada ölçülen absorbans, konsantrasyona ve numune kalınlığına doğrudan bağlıdır.

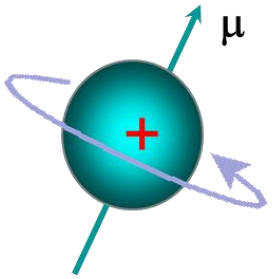
Kimyasal bağlar C-H, C-C gibi aynı miktarda aynı şekilde enerji adsorplamaz. Pikler yapılarına bağlı olarak kuvvetli, orta ve zayıf, şekillerine bağlı olarak geniş, orta ve dar olarak tanımlanır. IR spektrumları, piklerin bulunduğu yere, yapılarına ve şekillerine göre irdelenerek numunelerde malzeme cinsi tayin edilir. Pik boyu ve pik alanı ölçülerek standartlar ile karşılaştırmak suretiyle miktar tayini de yapılabilir.



Şekil 1.11. FTIR'ın çalışma prensibi

Şekil 1.11'de siyah-cisim kaynaktan (1) çıkan kızılötesi ışın demeti, enerjiyi kontrol eden bir yarıktan geçerek spektral kodlamanın yapıldığı interferometreye (2) girer. Oluşan interferogram sinyali örnek (3) kompartımanına yönlendirilir; burada örneğin özelliğine ve analizin tipine göre geçirilir veya yansıtılır. Enerjinin özel frekansları örnek tarafından absorblanır. Örnek kompartmanından çıkan demet son ölçme için dedektörden (4) geçer; dedektör, özel interferogram sinyalini algılayabilecek özellikte olmalıdır. Ölçülen sinyal sayısallaştırılır ve bilgisayara (5) gönderilir; burası Fourier transformasyonun gerçekleştirildiği kısımdır. Sonuç olarak IR spektrum kaydedilir ve kullanıcıya sunulur.

^{1}H-NMR spektroskopisinin temeli, çekirdeğin manyetik özelliğine dayanır. Bilindiği üzere çekirdekte proton bulunduğundan, çekirdek pozitif (+) yüklüdür. Çekirdek kendi ekseni etrafında döndüğünden, pozitif yük de bu eksen etrafında döner (Şekil 1.12).



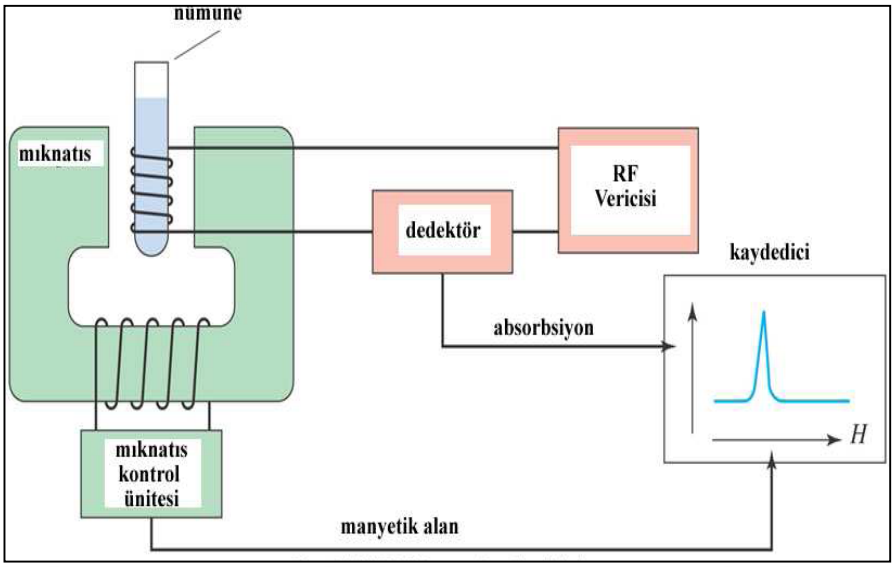
Şekil 1.12. Çekirdeğin kendi etrafında dönmesi

Böylece çekirdek dönerken elektrik akımı, dolayısıyla manyetik bir alan oluşur. Oluşan manyetik alanın ise belli bir manyetik momenti (μ) vardır (Momentum, bir nesnenin kütlesi ve hızının çarpımıdır: p = kütle*hız). Ayrıca kendi ekseni etrafında dönen çekirdeğin açısal momentumu da (p) vardır: $\mu = \gamma * p$ (γ : Jiromanyetik sabiti. Her bir element için ayrı değere sahiptir).

Tüm ^{1}H-NMR deneyleri alt enerji seviyesinde bulunan bir çekirdeğin (homojen manyetik alan içerisinde) dışarıdan verilen bir enerjiyle üst enerji seviyesine geçmesiyle gerçekleşir. Proton manyetik alan içerisine getirildiği zaman iki farklı enerji seviyesine dağılır. Alt seviyede bulunan proton enerji olarak üst seviyeye geçer bu olaya rezonans denmektedir.

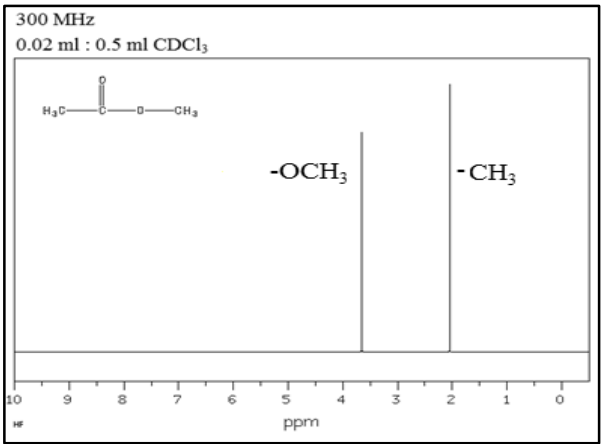
Rezonans olayı için dışarıdan verilen enerji miktarı iki seviye arasındaki enerji kadar olmalıdır. Verilen enerji radyasyon enerjisidir. Rezonans için gerekli olan enerjinin miktarı manyetik alanın şiddetine göre değişmektedir.

^{1}H-NMR spektrometreleri, mıknatıs, radyo frekans (RF) vericisi, radyo frekans alıcısı (dedektör) ve kaydedici olmak üzere dört ana bölümden oluşmaktadır (Şekil 1.13).



Şekil 1.13. ^{1}H-NMR'ın çalışma prensibi

Numune (proton içeren bileşik) homojen ve sabit bir manyetik alan içine getirilir ve elektromanyetik ışınlandırma yapılır. Işınlandırma anında elektromanyetik dalganın frekansı sürekli olarak değiştirilir. Rezonans için gerekli frekans yakalandığında, enerji alt seviyeden üst seviyeye geçen protonlar tarafından absorplanır ve bu, sinyal olarak kaydedilir. Böylece elde edilen grafiğe ^{1}H-NMR spektrumu (Şekil 1.14) denilmektedir.

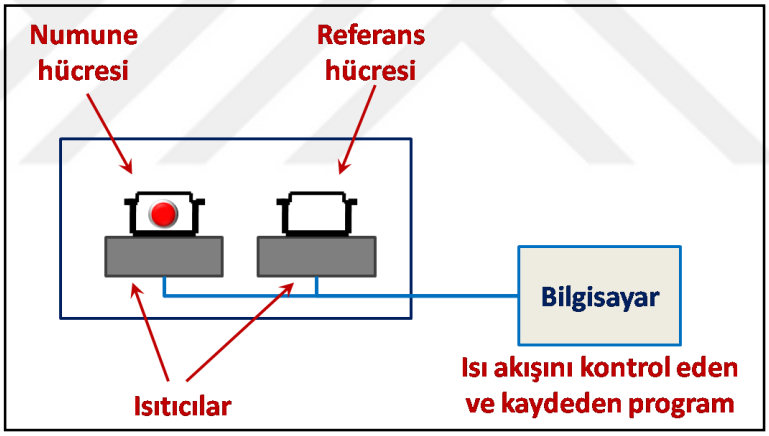


Şekil 1.14. ^{1}H-NMR spektrum örneği

Bugün, modern cihazlarda FT-yöntemi uygulanmaktadır. Bir FT-NMR cihazında, protonların rezonansı için gerekli tüm frekanslar aynı anda numune üzerine gönderilir ve tüm protonlar aynı anda rezonansa getirilirler.

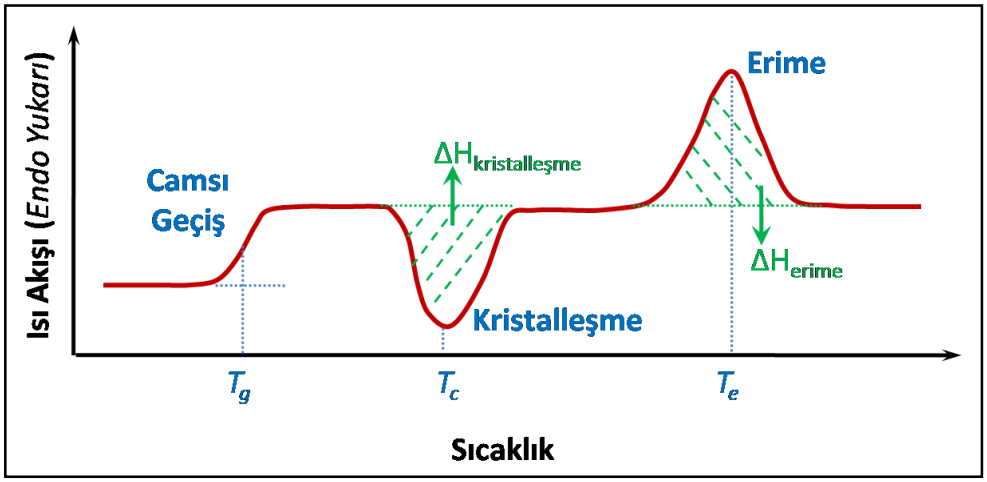
^{1}H-NMR'de en önemli kısım mıknatıstır. Güçleri 20 Tesla'ya kadar çıkan mıknatıslar süper iletkenlerden (Nb/Ti gibi) yapıldığı için açığa çıkan ısı nedeniyle artan direnci sıfıra yaklaştırmak için sıvı helyum (4 K) ve sıvı azot ile soğutma yapılır. Tüp içerisindeki numune, manyetik alanda var olmayan homojenliğin elde edilebilmesi için sürekli döndürülür.

Diferansiyel taramalı kalorimetri veya DSC tekniği malzemelerin ısıl analizi için kullanılan termoanalitik bir yöntemdir. DSC analizinde, örnek ve referans olmak üzere iki küçük numune kabı bulunur. Örnek kabına numune yerleştirilir, referans kabı ise genelde boş bırakılır. Numune ve referans test boyunca aynı sıcaklıkta tutulmaya çalışılarak ve aynı hızda ısıtılarak, numunenin ve referansın üzerindeki ısı akışının hızı ölçülür ve karşılaştırılır. DSC yönteminde (Şekil 1.15) test edilen numunenin ve referansın sıcaklığını arttırmak için gerekli olan ısı miktarı, sıcaklığın zamana bağlı fonksiyonu olarak ölçülür [47, 48].



Şekil 1.15. DSC'nin şematik gösterimi [47]

DSC, örnek ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan ya da salıverilen enerji miktarını ölçer. DSC'nin temel uygulama alanları ekzotermik ve endotermik ayrışma gibi faz değişimleri üzerindeki çalışmalardır. Analiz sırasında ısı farkı pozitif ise (endotermik), malzeme ısıtıcısına enerji pompalanır ve pozitif bir sinyal elde edilir. Isı farkı negatif ise (ekzotermik), referans ısıtıcısına enerji pompalanır ve bir negatif sinyal elde edilir. DSC ile malzemelerin entalpi, kristalleşme sıcaklığı, erime sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığı, ısıl kararlılık, saflık ve kürlenme sıcaklığı gibi özellikleri incelenebilir. Şekil 1.16'da örnek bir DSC termogramı verilmiştir [47].



Şekil 1.16. DSC termogramı örneği [47]

1.4.3.2. PC'lerin çimento harcında kullanılan karakterizasyon yöntemleri

Sentezlenen makromonomerlerin, kopolimerlerin ve belli oranlarda fiziksel olarak karıştırılmış kopolimerlerin çimento harcında karışımları hazırlanmış ve kıvam kayıpları, basınç dayanımları incelenmiştir.

Basınç dayanım metodunda, 40 mm x 40 mm x 160 mm ölçülerinde olan prizmatik deney numunelerinin basınç dayanımlarını tayin edilmektedir. Numuneler, taze harçtan hazırlanmaktadır. Referans işlemde mekanik karıştırma ile hazırlanan harç, standart bir sarsma makinası kullanılarak, kalıp içinde sıkıştırılır. Kalıptaki numuneler, 24 saat rutubetli bir atmosferde muhafaza edilir, sonra kalıptan çıkarılan numuneler dayanım deneyine kadar su içinde bekletilir. İstenilen süre (1, 7 ve 28 gün) sonunda numuneler muhafaza edildikleri sudan çıkarılır ve her parçaya basınç dayanımı deneyi uygulanır.

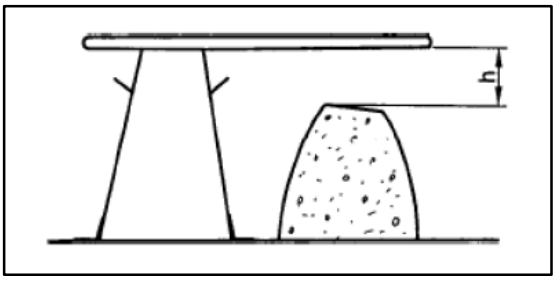
Deney cihazı deney için uygun kapasitede, (2400±200) N/s yükleme hızında kullanılan ölçüm aralığının üst beşte dörtlük kısmında kaydedilen yük ± %1,0 doğrulukta olmalıdır. Numunenin kırılma anındaki değerini makine boşaltıldıktan sonra da gösterebilen cihaz olmalıdır. Yükleme tablasının düşey ekseni cihazın düşey ekseni ile çakışmalı ve yükleme sırasında tablanın hareket yönü, cihazın düşey ekseni doğrultusunda olmalıdır. Uygulanan kuvvetlerin bileşkesi numunenin merkezinden geçmelidir. Kırma başlığının alt plâkasının yüzeyi cihazın eksenine dik olmalı ve yükleme esnasında dik kalmalıdır. Cihazın üst plâkasının küresel yuvasının merkezi, cihazın üst plâkasının alt yüzeyinin düzlemi ile cihazın düşey ekseninin kesim

noktasının üzerinde ve ± 1 mm toleranslı olmalıdır. Cihazın üst plâkası numune ile temas ettiğinde cihazın plâkası serbest şekilde ayarlanabilmeli, fakat yükleme esnasında alt ve üst plâkaların birbirlerine olan konumları sabit kalmalıdır. Cihazın plâkaları en az 600 HV Vickers sertliğinde sert çelikten veya tercihen tungsten karbürden yapılmalıdır. Alternatif olarak sert çelikten veya tercihen tungsten karbürden veya sertleştirilmiş çelikten yapılmış ve en az 10 mm kalınlığında, özelliklere uyan iki yardımcı levha kullanılabilir (Şekil 1.17). Yardımcı levhalar yükleme sisteminin eksenine göre ± 0,5 mm doğrulukla merkezlenmelidir.



Şekil 1.17. Çimento basınç deney cihazı

Kıvam testinde ise taze harç, kesik huni şekilli kalıp içerisine sıkıştırılarak doldurulur. Kalıbın yukarı doğru çekilerek alınmasından sonra, taze harç kütlesindeki çökme mesafesi, harcın kıvam ya da yayılma ölçüsü olarak kullanılır (Şekil 1.18).



Şekil 1.18. Çimento basınç deney cihazı

Kalıp taban çapı; (100 ± 2) mm, üst yüz çapı; (50 ± 2) mm ve yükseklik; (150 ± 2) mm olan iç ölçülere sahip, içi boş, kesik huni şeklindedir. Kalıbın alt ve üst yüzü, açık, birbirine paralel ve kalıp boyuna eksenine dik olmalıdır.

Kalıbın iç yüzeyi ile taban plâkası, yüzeyde serbest su kalmayacak şekilde nemlendirilir ve kalıp, yatay konumdaki taban plâkası/yüzeyi üzerine yerleştirilir. Kalıp, harcın doldurulması esnasında, tabana sabitlenir. Taze harç, kalıba eşit kalınlıkta üç tabaka halinde ve her tabakanın sıkıştırılmış durumdaki kalınlığı, kalıp yüksekliğinin yaklaşık olarak 1/3'i olacak şekilde doldurulur. Doldurma esnasında her tabaka, sıkıştırma çubuğu ile 25 defa şişlenerek sıkıştırılır. Sıkıştırma çubuğu darbeleri, her tabakanın yüzey alanına düzgün dağılmalıdır [11, 31].

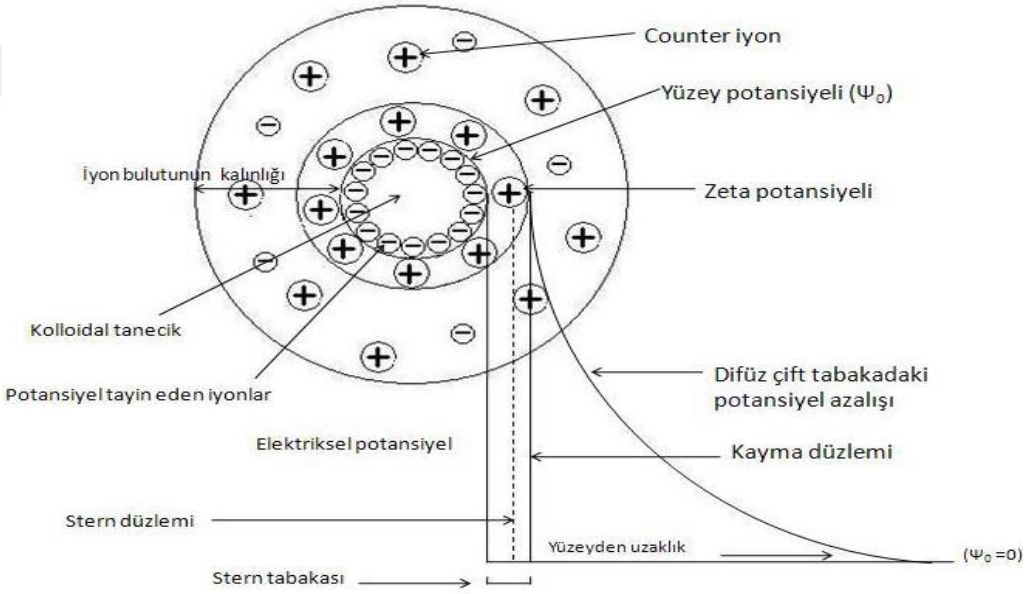
Sıkıştırma işleminin tamamlanmasından sonra, kalıp üst seviyesinden taşan fazla harç, sıkıştırma çubuğuna kesme ve yuvarlama hareketleri (mastar hareketi benzeri) yaptırılarak sıyrılıp alınmalı ve yüzey tesviye edilmelidir. Taban plâkası/yüzeyine dökülen beton temizlenir. Kalıp, el tutamaklarından tutularak, düşey şekilde yukarıya doğru çekilerek alınır. Kalıbın çekilme işlemi 5-10 sn arasındaki sürede tamamlanmalı, kalıp sabit hızda çekilmeli, bu esnada harç kütlesine yanal hareket veya burulma hareketi yaptırılmamalıdır. Kalıbın alınmasından hemen sonra, kalıp üst yüzey seviyesi ile çöken harç kütlesinin en yüksek noktası arasındaki çökme mesafesi (h) ya da yayılma ise harç kütlesinin çapı (d) ölçülerek kaydedilir (Şekil 1.19).



Şekil 1.19. Çimento harcındaki yayılma deneyi

Zeta potansiyeli, taneler arasındaki itme veya çekme değeri ölçümüdür. Zeta potansiyel ölçümü dağılma mekanizmaları ile ilgili ayrıntılı bilgi verir ve elektrostatik dağılma kontrolünün anahtarıdır. Belli bir yükteki tane, süspansiyon içerisindeki karşı

yükteki iyonları çeker, sonuç olarak, yüklü tanenin yüzeyinde güçlü bir bağ yüzeyi oluşur ve daha sonra da yüklü tanenin yüzeyinden dışa doğru yayılmış bir yüzey oluşur. Yayılmış bu yüzey içerisinde "kayma yüzeyi" diye adlandırılan bir sınır bulunur (Şekil 1.20). Yüklü tane ve onun etrafında bulunan iyonların kayma yüzey sınırına kadar olan kısım tek bir parça olarak hareket eder. Bu kayma yüzeyindeki potansiyel zeta potansiyeli olarak isimlendirilir ve hem tanenin yüzey yapısından hem de içinde bulunduğu sıvının içeriğinden etkilenir. Tanelerin polar sıvılar içerisindeki davranışlarını yüzeylerindeki elektrik yükü değil, zeta potansiyel değerleri belirler [37, 49-52].



Şekil 1.20. Kayma düzleminin gösterimi [49]

2. LİTERATÜR TARAMASI

Literatür incelendiğinde, PC'lerin kil, silt varlığında etkileri, ana zincir boyutunun ya da yan dalların boyut ve kimyasal yapılarının değişiminin betona etkileri, dispersiyon ve adsorpsiyon özellikleri gibi konuları içeren çalışmalara rastlanmaktadır.

Plank ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; beton karışımlarında kullanılan agregalarda kil, silt varlığında kimyasal katkıların bu yapılarla kimyasal olarak bağlanmasından dolayı çimentoya adsorpsiyon, akışkanlaştırma özelliklerinin büyük oranda kaybolmasından bu problemlerin giderilmesi için vinil eter monomeri kullanılarak yeni tip PC sentezlenmiştir. Ticari vinil eterden sentezlenen PC'nin aynı kıvama gelebilmesi için kullanılan dozajın (%0,08) diğer PC'lerden daha az olmasının sebebi olarak uzun yan dalların (23 EO birimi) varlığı düşünülmektedir. %1 kil içeren karışımlarda PEG zincirlere sahip PC'nin kıvam kaybının %100 olduğu görülmektedir [5]. Killi solüsyonda MPEG içeren PC'lerin adsorpsiyonu çok fazladır. Diğer modifiyeli PC'lerin naftalen sülfonat formaldehitten bile az adsorbe olduğu görülmüştür.

Yine aynı grubun öncekine çok benzer bir makalesindeki çalışmanın amacı; PEO dışında yan dalları olan PC'lerin kil varlığında ve yokluğundaki davranışlarını incelemek ve kil yapılarına toleranslı yeni tip PC üretmektir. Metakrilik asit (MAA) ve 2-hidroksietil metakrilat (HEMA), 3-hidroksipropil metakrilat (HPMA) ya da 4-hidroksibutil metakrilat (HBMA) esterden sentezlenen yapısal olarak modifiye edilmiş PC' ler üretilmiştir. Kil varlığında yan dallarda EO grupları olan endüstriyel ve sentezlenen (45PC 2,5) PC'ler MAA-HAMA kopolimerlerine göre çok fazla kıvam kaybetmişlerdir. HEMA yan gruplarına sahip kopolimerler, HPMA ve HBMA gruplu kopolimerlere göre daha etkili olmuşlardır [6].

Liu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; PC'ler, yığın polimerizasyonla sentezlenmiştir ve toz hale getirilmiştir. Başlatıcı, makromonomer, reaksiyon süresi ve 3.monomerin etkileri incelenmiştir. İsopentenil polietilen glikol (TPEG) ya da isobutenil polietilen glikol (IPEG) makromonomer olarak kullanılarak PC

sentezlendiğinde en iyi akışkanlaştırma (80°C) ve kıvam koruma özellikleri (75°C) gözlenmiştir. Azobisisobutironitril (AIBN) en uygun başlatıcı olmuştur. ^{1}H nükleer manyetik rezonans (^{1}H-NMR) test sonuçları polimerizasyonun oluşumunu teyit etmiştir ve çimento pastasındaki akışkanlık özelliklerine göre PC'nin molekül ağırlığı ve dağılımı ölçülmüştür [35].

Li ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise; maleik anhidrit (MA) ve sodyum metilallil sülfonat (SMAS) modifiyeli TPEG-tipi polieter PC' ler sentezlenmiştir, dispersiyon ve adsorpsiyon mekanizması incelenmiştir ve özellikleri MPEG tipi PC'ler ile karşılaştırılmıştır. MPEG- ve TPEG-tipi PC'lerin her ikisi de, çimento dispersiyonunda etkindir ve PC dozaj artımıyla beraber kıvam da artmaktadır. 0,20% dozaj PC ilavesiyle kıvam koruma özelliği PC1, ticari MPEG tipi PC'den daha düşüktür. Ancak, modifiye edilmemiş TPEG tipi PC1'in kötü kıvam koruması, MA modifiyeli PC2 ile iyileşmiştir ve MPEG tipi PC kadar iyi olmuştur. SMAS modifiyeli TPEG-tipi polieter PC3'ün başlangıç kıvamı düşüktür [28].

Bir diğer çalışmada yine Plank ve arkadaşları, adsorpsiyon metoduyla MPEG- ve APEG tipi PC'lerin çimento ve mikro silikadaki etkileşiminin incelemişlerdir. 4 tip kopolimer kullanılmıştır: üçü; metakrilik asit, ω-metoksipolietilen glikol metakrilat ester ve metallilsulfonik asitten ve biri; maleik anhidrit ve α-allil-ω-metoksi polietilen oksit eterden sentezlenmiştir. MPEG tipi PC'lerin çimentoyu disperse etme yeteneği APEG tipi PC'lere göre daha fazladır. Silis dumanında APEG tipi PC'lerin dispersiyon yeteneği fazladır. Çimento/silis karışımında optimum dispersiyon, MPEG ve APEG tipi PC karışımları, tek olarak kullanıldıklarından daha etkili olmuştur [42].

Literatürdeki bir başka güncel çalışmadaki amaç, 4 farklı yapıda sentezlenen süperakışkanlaştırıcıların polimerik kimyasal yapılarının çimento pastalarında araştırılmasıdır. Süperakışkanlaştırıcılar, akrilik asit türevli (SP-A, SP-B) ve maleik asit türevli (SP-C, SP-D) olarak sentezlenmiştir. SP-A akrilik asit oligomerlerinin PEG1000 ile esterifikasyonuyla ve SP-B akrilik asit oligomerleri ve PEG1500+PEG4000 karışımıyla sentezlenmiştir. SP-C maleik anhidrit oligomerleri ve PEG4000 ile sentezlenirken, SP-D maleik anhidrit ve PEG3000 ile sentezlenmiştir. Uzun ana ve yan zincirleri ve karboksilik (COO^{-}) grupları olan maleik türevli süperakışkanlaştırıcıların böylece yüksek molekül ağırlığı ve hidrofilik özellikleri

oluşmuştur ve daha etkilidirler. Diğer yandan, kısa ana ve yan zincirlere sahip ve karboksil grupları olmayan akrilik asit türevli süperakışkanlaştırıcıların etkinliği daha az olarak gözlenmiştir [53].

Xiuxing'in yaptığı bir çalışmada ise; APEG, maleik anhidrit (MAn) ve metakrilik asit sodyum tuzunun (MAS) ana hammaddeleri oluşturduğu polimerizasyon sonucu elde edilen PC'lerin başlatıcı miktar dozajının, sistem konsantrasyonunun, reaksiyon sıcaklığının ve süresinin etkileri incelenmiştir. Sentezlenen PC'lerden en iyi oranın APEG (2 Molar)/ MAn (4 Molar)/ MAS (1,5 Molar) olduğu bulunmuştur. Optimum başlatıcı dozajı ise tüm monomer toplamının %2'si, uygun reaksiyon sıcaklığının 70-75^{o}C olduğu sonuçlar arasında gözlenmiştir [36].

Plank ve Sachsenhauser'in yaptığı bir başka çalışmada ise APEG-maleik anhidrit kopolimerlerini yan dallardaki etilen oksit sayısını (n_{EO}) 0-130 aralığında olacak şekilde sentezlemişlerdir. Çimentoya adsorbe olan polimer miktarının, n_{EO} sayısının artmasıyla hızlıca azaldığı gözlenmiştir. Zeta potansiyel ölçümlerinde $n_{EO}<7$ kopolimerlerin, S/Ç oranı 0,5 olan çimento pastasında ince bir polimer tabaka oluşturduğu ve $n_{EO}> 34$ olduğu kopolimerlerde ise çimento taneciğine dik şekilde kalın bir tabak oluşturduğu gözlenmiştir [51].

Plank'ın farklı bir grupla yaptığı çalışmada ise; MPEG, IPEG ve APEG tipi PC'lerin beton ve çimento harcındaki reolojik özelliklere etkisi, akış ve yayılma davranışları incelenmiştir. PC'lerin hidrofilik- lipofilik denge (HLB) değerinin betondaki akıcılık özelliğine etkisi araştırılmıştır. Yüksek HLB değeri, daha hidrofilik molekül ve daha güçlü akış hızı olarak tanımlanmıştır. Sırasıyla APEG, IPEG ve MPEG PC tipleri ile daha akıcı beton elde edilmiştir [54].

Literatür çalışmalarında hazır beton üretiminde kullanılan yeni nesil süperakışkanlaştırıcı olan PC'lerin uzun süre kıvam koruma, yüksek basınç dayanım, işlenebilirlik, çimento dispersiyonunda elektrostatik etkinin yanında yan dalların varlığıyla sterik etkinin de olması, düşük dozajlarda etkili olmaları gibi özelliklerinin araştırılmasına ve bunların iyileştirilmesine çalışılmaktadır. Polieter makromonomerlerden TPEG ve VPEG'li olanların yüksek etkililiğinden dolayı popüler olmuştur.

Mineral katkı (silis dumanı, yüksek fırın cürufu gibi) ya da agregalarda bulunabilen kil varlığında ya da çimento bileşenlerinin farklı olması durumunda PC'ler farklı etkiler göstermektedirler. Genel olarak MPEG tipi PC'ler hem kıvam koruma hem de su kesme bakımından diğer PC türlerine göre avantajlı görülmektedir. TPEG-PC kıvam koruma ve dayanım özellikleri MPEG tipli olanlarla ile yarışabilir seviyededir. MPEG ve APEG karışımları, tek başına MPEG ve APEG kullanımına göre daha iyi özellikler sergilemektedir [55].

Literatürdeki çalışmalarda özetle şunlar çalışılmıştır;

• Maleik anhidrit, vinil eter ve monoalkilmaleat ile sentezlenen polimerin, yan zincirlerde PEG grubundan gelen etilen oksit grupları bulunan polimerlere göre kil varlığında su kesme özelliğinde daha iyi performans göstermektedir.
• MPEG tipi PC'lerin yan dallarındaki grupların $–CH_3$ ve –OH ile sonlanmasının karşılaştırılması incelenmiştir.
• TPEG ve APEG tipi makromonomerlerin kıvam koruma ve su kesme özellikleri incelenmiştir.
• MAn modifiyeli TPEG'in çimento harcı üzerinde kıvam koruma ve basınç dayanımları açısından MPEG tipi makromonomer ile benzer olduğu gözlenmiştir.
• MPEG ve APEG tipi makromonomerlerin çimento ve silis dumanında adsorpsiyon özellikleri incelenmiş ve iki tip makromonomerin fiziksel karışımının tek olarak kullanımlarından daha iyi sonuç verdiği görülmüştür.
• MPEG tipi PC'lerin yan zincirlerinde bulunan hidrofilik oksi etilen grupların hidrofobik ester gruplarından su kesme özelliklerinde daha etkili olduğu bulunmuştur.
• TPEG makromonomerinin sentezlendiği sıcaklıkların (75 ve 80^{o}C) kıvam koruma ve su kesme özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Ancak literatürde VPEG-ko-APEG, TPEG-ko-APEG veya VPEG-ko-TPEG kopolimerlerinin sentezine rastlanmamıştır. Bu kopolimerlerin sentezlenmesi ve ayrıca VPEG, APEG ve TPEG tipi PC'lerin ayrı ayrı üretilip, VPEG/APEG, VPEG/TPEG ve APEG/TPEG'in fiziksel karışımlarıyla performans karşılaştırılmaları bu tezin çalışma amacını oluşturmaktadır. Elde edilecek polimerler karakterize edilmiştir, ardından çimento harç testleri (kıvam koruma, su kesme, dayanım vb.) yapılmıştır.

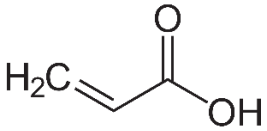
Polimerizasyonun düşük sıcaklık ve kısa süreli olması endüstriyel uygulamalara kolaylıkla adapte edilebilmesi açısından avantajlıdır. Kopolimerlerin, fiziksel karışımlarıyla karşılaştırılmasına literatürde rastlanmamıştır.

3. MALZEMELER VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Çalışmada, makromonomer olarak APEG, TPEG ve VPEG tipi PC'ler kullanılmıştır. Bu hammaddeler numune bazında Türkiye'de yapı kimyasalları sentezleyen kimya firmalarından temin edilmiştir. Molekül ağırlıkları 2400 g/mol ve tekrar eden etilen oksit gruplarının sayısı (n), TPEG'in 52,5, APEG ve VPEG'in 53,2, saflık dereceleri %99'dur. Bu hammaddelerin menşei Güney Kore'dir. Polimerizasyondaki diğer ürünlerden akrilik asit, molekül ağırlığı 72,06 g/mol, yoğunluğu 1,18 g/ml'dir ve Acar Kimya'dan temin edilmiştir. Kullanılan bir diğer ürün maleik anhidrit (MAn), Çin menşeilidir, saflık %99,5 ve beyaz kristal şeklindedir. Başlatıcı olarak, amonyum persülfat Akkim firmasından temin edilmiştir. %99 saflıkta, bozunma sıcaklığı 80°C ve çalışılan reaksiyon sıcaklığına uygun olarak seçilmiştir. Zincir transfer ajanı olarak sodyum fosfanat monohidrat kullanılmıştır ve molekül ağırlığı 105,99 g/mol'dür (Tablo 3.1).

Tablo 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler

Malzeme	**Ticari Adı ve Firma**	**Kimyasal Özellikler**	**Fiziksel Özellikleri ve Açıklama**
TPEG (isopentenil PEG) makromonomeri	Yapı kimyasalları üreten yerli bir firmadan numune olarak alındı	CH_2=C-CH_2-CH_2-[O-CH_2-CH_2]$_n$- OH I CH_3	MA: 2400 g/mol Görünüm: Beyaz kristal Saflık: %99 Çözündüğü Solventler: DMF,su, vb.
APEG (α-allil-ω-poli(etilen glikol)		CH_2=CH-O-(CH_2-CH_2-O)$_n$H	
VPEG (vinil eter) poli(etilen glikol)		CH_2=CH-CH_2-[O-CH_2-CH_2]$_n$-OH	
Akrilik Asit	Acar Kimya, Türkiye		MA: 72,06 g/mol Yoğunluk: 1,18 g/cm^3 K.N.: 141°C

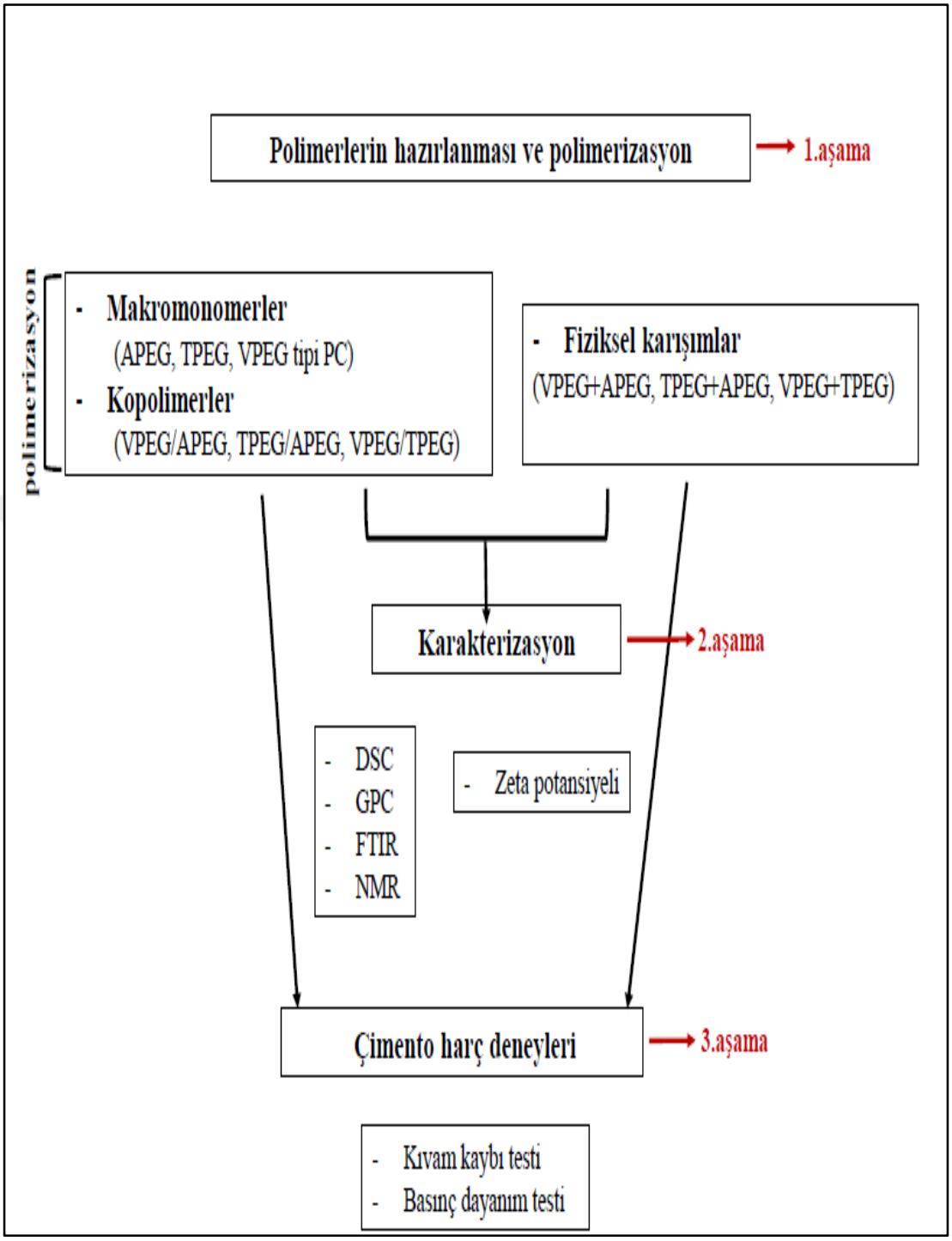
Tablo 3.1.(Devam) Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler

Malzeme	**Ticari Adı ve Firma**	**Kimyasal Özellikler**	**Fiziksel Özellikleri ve Açıklama**
Sodyum fosfonat monohidrat	Merck, Türkiye	$NaH_2PO_2*H_2O$	Saflık: 99% MA: 105,99 g/mol Yoğunluk: 1,85 g/cm^3 Görünüm: Beyaz kristal
Maleik anhidrit	Çin	$C_4H_2O_3$	MA: 98,06 g/mol Yoğunluk: 1,48 g/cm^3 Erime noktası: 52,6 ^oC K.N. : 202 ^oC
Amonyum persülfat	Akkim	$(NH_4)_2S_2O_8$	Saflık: 99% MA: 228,2 g/mol Bozunma sıcaklığı: 80^oC

Çalışmada kopolimer sentezinin amacı, birinin diğerinden daha iyi olan özelliklerini birleştirerek daha düşük kullanım dozajında daha yüksek performans sağlanmasıdır.

3.2. Deneysel plan

Tez çalışması üç aşamadan oluşmaktadır. Çalışmanın ilk aşamasında makromonomerlerin (APEG, TPEG, VPEG tipi PC), farklı oranlardaki (%80-%20, %50-%50, %67-%33) kopolimerlerin (VPEG-ko-APEG, TPEG-ko-APEG, VPEG-ko-TPEG) polimerizasyonları ve kopolimerlerle aynı oranlardaki makromonomerlerin fiziksel karışımları (VPEG+APEG, TPEG+APEG, VPEG+TPEG) hazırlanmıştır. Çalışmanın bir sonraki adımında sentezlenen kopolimerlerin FTIR, DSC, ^{1}H-NMR, GPC analizlerine bakılmıştır, sentezlenen kopolimerlerle birlikte fiziksel karışımlarla oluşturulan harmanların da ayrıca zeta potansiyel ölçümlerine bakılmış, çimentoyla uyumları incelenmiştir. Çalışmanın son aşamasında ise sentezlenen ve karıştırılan polimerlerin çimento harç deneyleri yapılmıştır ve kıvam kayıpları ile basınç dayanım sonuçları ölçülmüştür (Şekil 3.1).



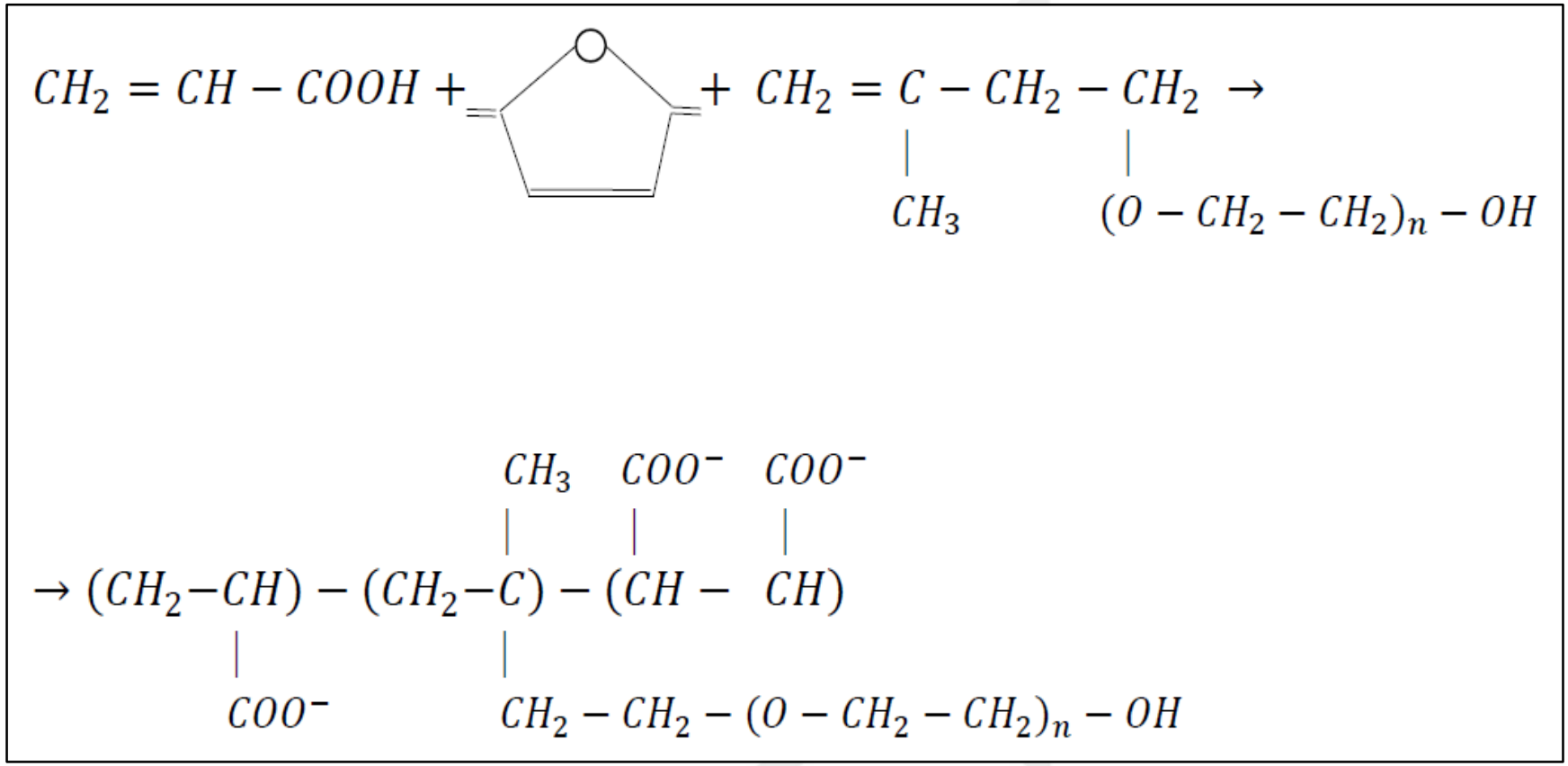
Şekil 3.1. Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen aşamalar

3.3. Deney yöntemi

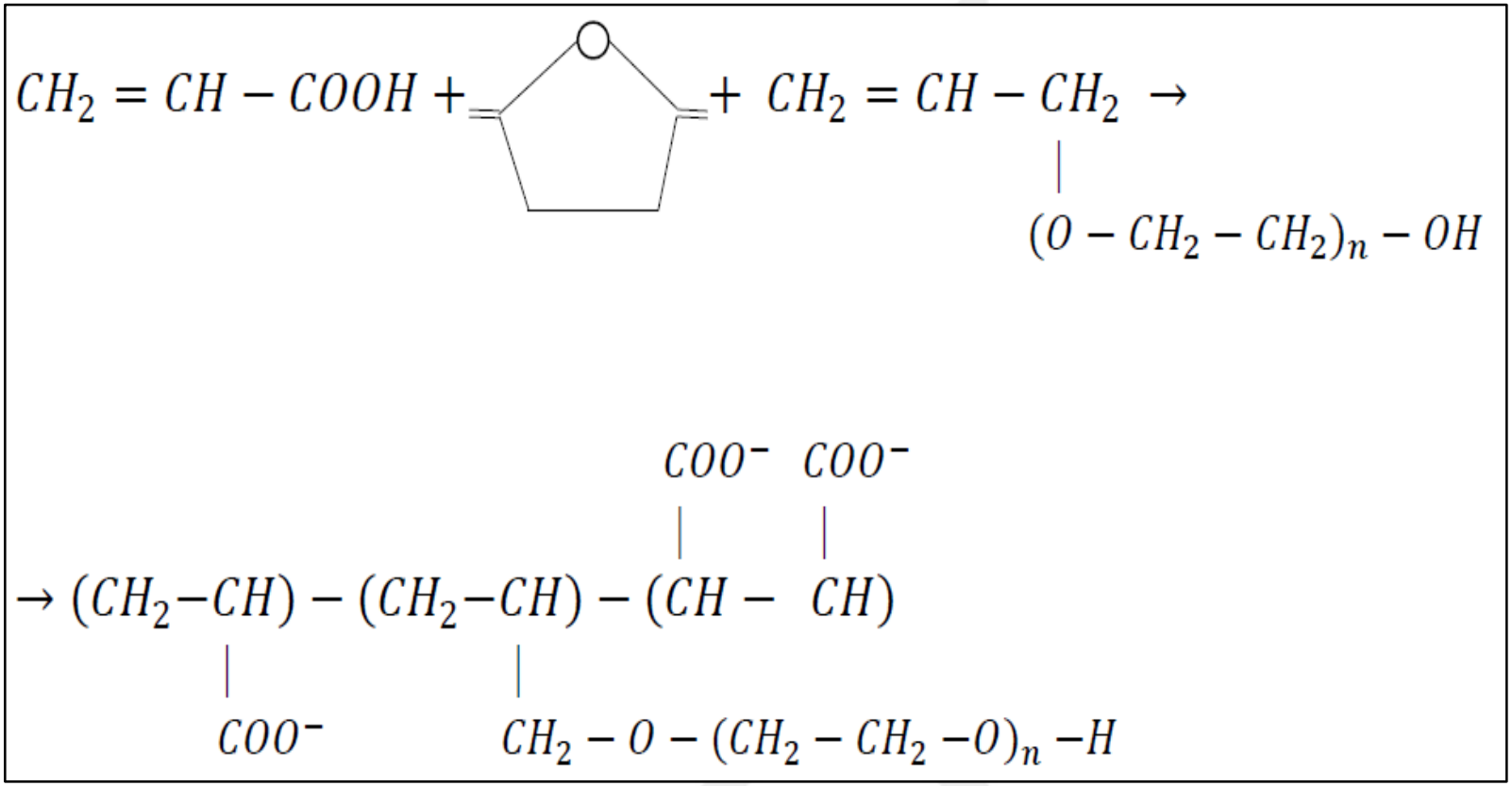
3.3.1. Polimerizasyon

Çalışmada TPEG, VPEG ve APEG olmak üzere 3 tipte makromonomer ve bu makromonomerlerin VPEG-ko-APEG, TPEG-ko-APEG ve VPEG-ko-TPEG olmak üzere farklı oranlarda 15 adet kopolimeri sentezlenmiştir. Ayrıca sentezlenen kopolimerlerinin oranlarında, makromonomerler fiziksel olarak karıştırılarak çimento harcındaki etkileri incelenmiştir.

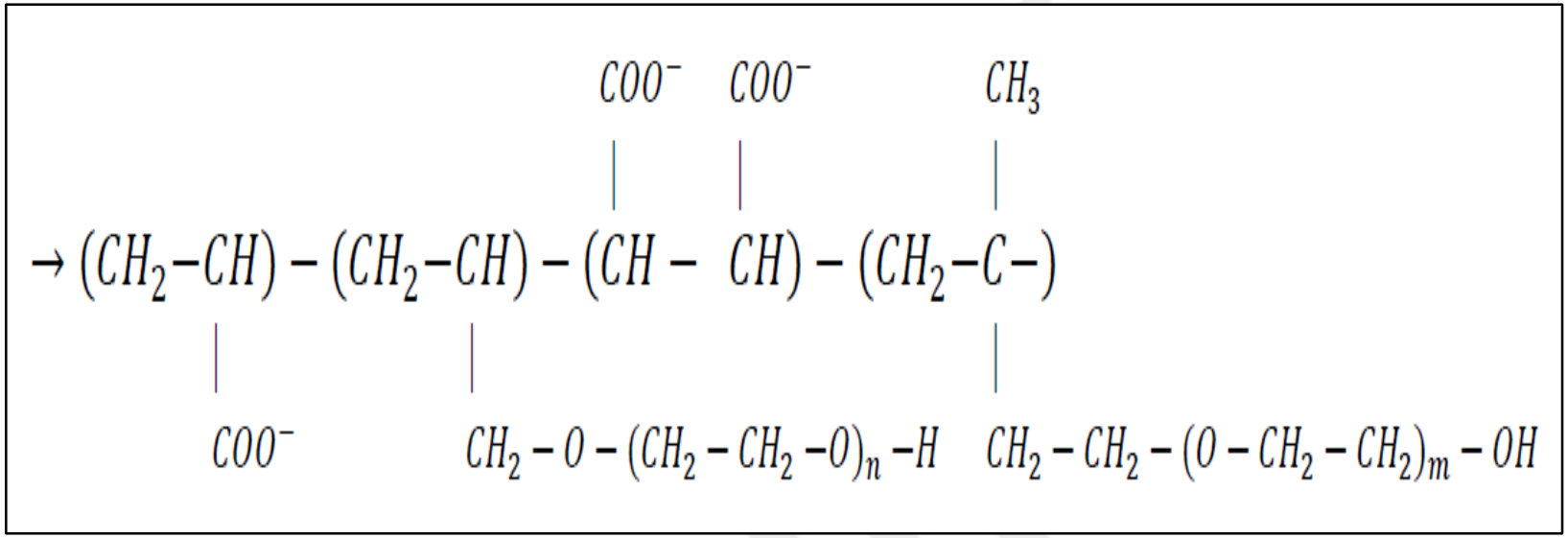
Makromonomerler ve kopolimerler sentezlenirken (Şekil 3.2-3.5) başlatıcı olarak kullanılan amonyum persülfat (APS), makromonomerlerin kullanıldığı molar miktarın %0,5'i kadar kullanılmıştır. Tüm karışımlarda PEG (TPEG, VPEG ve APEG) ile akrilik asit (AA) molar miktarı, sırasıyla 1'e 3 oranında kullanılmıştır [11].



Şekil 3.2. Makromonomerlerden TPEG'in AA, MAn ve TPEG monomerleri ile reaksiyonu



Şekil 3.3. Makromonomerlerden APEG'in AA, MAn ve APEG monomerleri ile reaksiyonu



Şekil 3.4. Kopolimerlerinden TPEG-ko-APEG sentezlenmiş gösterimi

İlave olarak polimerlerin ve kopolimerlerin polimerizasyonunda maleik anhidrit (MAn) de kullanılmıştır. MAn'in molar miktarı, PEG'inkine göre sırasıyla 1/ 4,5 olarak kullanılmıştır. Reaksiyonda kullanılan zincir transfer ajanının (sodyum fosfonat monohidrat-ZT) miktarı ise başlatıcı miktarı ile aynıdır (Şekil 3.5).

D 39 → TPEG / Man / AA / ZT
1 M/ 4,5 M/3 M/ 0,5 M

D 36 → TPEG-APEG/ Man / AA / ZT
0,8-0,2 M/ 4,5 M/3 M/ 0,5 M

Şekil 3.5. Numunelerin kodları ve içerikleri

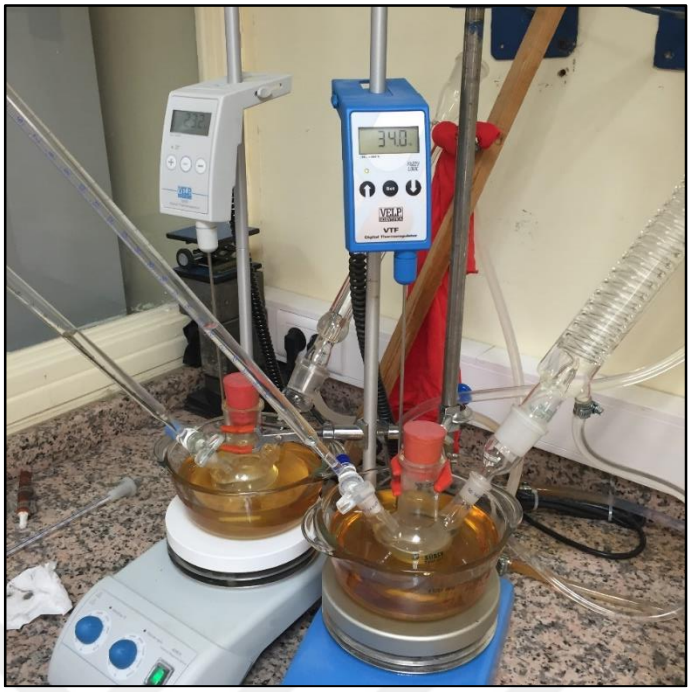
Numune kodlarının kolay anlaşılması için analiz sonuçları değerlendirilirken Şekil 3.6'daki gibi makromonomerlerin kullanım oranları ve kullanılan polimerlerin baş harfi belirtilerek ve iki kopolimer arası "/" işareti ile ayrılarak gösterilmiştir. Fiziksel olarak kopolimerleriyle aynı oranda karıştırılan makromonomerler karışımları ise "+" işareti kullanılarak ayrılmıştır.

Karışım kopolimerleri → %80TPEG/ %20APEG
gösterimi → 80T/20A

Fiziksel karışım kopolimerleri → %80TPEG+%20APEG
gösterimi → 80T+20A

Şekil 3.6. Numunelerin gösterimi

Numuneler laboratuvar tipi balon ve termoregülatörlü manyetik karıştırıcı kullanılarak hazırlanmıştır (Şekil 3.7). Balon 100 ml karıştırma hacmine sahiptir ve düzenekte geri soğutucu kullanılmaktadır. Yağ aracılığı ile ısıtma yapılabilmektedir. Polimerizasyon sırasında jelleşme olmasını engellemek için reaksiyon sıcaklığının yavaş yavaş arttırılması ve uygun bir sıcaklıkta çalışılması önemlidir. Polimerizasyon sırasındaki çalışma sıcaklığı, karıştırma hızı ve karıştırma süresi sırasıyla 80°C, 150 rpm ve 3,5 sa olacak şekilde reçeteler üzerinde yapılan ön denemeler ile belirlenmiştir. Balona ilk önce kopolimer ve suyun bir kısmı konularak çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra diğer hammaddeler ilave edilmiş ve sıcaklığın arttırılmasıyla reaksiyon başlamıştır. Karışımın konsantrasyonu %30±1 olarak ayarlanmıştır.



Şekil 3.7. Deney düzeneği

3.3.2. Çimento harç numunelerinin hazırlanması

TS EN 196-1 standartına göre çimento harcının hazırlanmasında kullanılan oranlar kütlece bir kısım çimento, üç kısım standart kum ve yarım kısım su, (su/çimento oranı 0,50) şeklinde olmalıdır. Üç deney prizmasına yetecek her takım için her karışım (450±2) g çimento, (1350±5) g kum ve (225±1) g sudan ibaret olmalıdır. Çimento, kum, su ve cihazlar lâboratuvar sıcaklığında olmalıdır. Tartımlar ±1 g doğrulukta terazi ile yapılır.

Standart kum olarak Rilem Cembureau kumu kullanılmıştır. Elek analizi Tablo 3.2'de verilmiştir. Çalışmada kullanılan Portland çimentosu (PÇ 42,5) Nuh Çimento fabrikasında üretilmiştir. Çimentonun fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3.2. Standart kumun elek analizi

Elek Boyutu(mm)	2,00	1,60	1,00	0,50	0,16	0,08
Elekten Geçen (%)	0	9±2	33±2	67±2	87±2	98±2

Tablo 3.3. Portland çimentosunun fiziksel ve kimyasal analizi

Minerolojik Yapı	
C_3A (%)	6,7
C_2S (%)	3,3
C_4AF (%)	10,3
C_3S (%)	68,5
Kalker	4,1
Kimyasal Analiz	
CaO (%)	64,2
SiO_2	19,1
Al_2O_3	4,7
Fe_2O_3	3,4
Kızdırma Kaybı (%)	3,2
Çözünmeyen Kalıntı (%)	0,0
MgO (%)	1,0
Cl (%)	0,0
SO_3 (%)	2,7
Özgül Ağırlık (g/cm^3)	3,15
Blaine (cm^2/g)	3447
Dayanım (MPa)	
1 gün	11,8
2 gün	21,0
7 gün	37,0
28 gün	57,9

Bu çalışmada yapılan ön denemeler sonucunda standarttan farklı olarak su/çimento oranı (S/Ç), istenilen kıvamı (25±1 cm) tutturmak için 0,47 olarak sabitlenmiştir. Çimento harç deneyleri s/ç oranı 0,47, kıvamı 25±1 cm olacak şekilde yapılmıştır.

Bu değerleri sağlayacak şekilde sentezlenen polimerlerin performanslarına bağlı olarak çimentoya göre % dozajları değişim göstermiştir. Böylelikle su kesme performansları hakkında yorum yapılabilmiştir (Tablo 3.5).

Tablo 3.4. Makromonomerlerin sabit kıvamdaki çimento harcında kullanım dozajları

D29	100 APEG	1,4
D39	100 TPEG	0,9
D40	100 VPEG	1,2
D36	80 TPEG/20 APEG	1,2

Tablo 3.4.(Devam)Makromonomerlerin sabit kıvamdaki çimento harcında kullanım dozajları

D34	67 TPEG/33 APEG	1,5
D32	50 TPEG/50 APEG	1,1
D35	33 TPEG/67 APEG	1,2
D37	20 TPEG/80 APEG	1,4
D42	80 VPEG/20 TPEG	1,2
D46	67 VPEG/33 TPEG	1,1
D48	50 VPEG/50 TPEG	1,1
D47	33 VPEG/66 TPEG	1,1
D43	20 VPEG/80 TPEG	1,2
D50	80 VPEG/20 APEG	1,1
D51	67 VPEG/33 APEG	1,1
D52	50 VPEG/50 APEG	1,1
D53	33 VPEG/67 APEG	1,1
D54	20 VPEG/80 APEG	1,5

Çimento harçları, kıvam kayıpları ölçüldükten sonra 40 mm x 40 mm x 160 mm ölçülerindeki standart prizmatik kalıplara doldurulmuş ve deney numunelerinin 1. gün, 7. gün ve 28. gün basınç dayanım testleri yapılmıştır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Standart prizmatik numune kalıpları

3.4. Karakterizasyon

3.4.1. Jel geçirgenlik kromotografisi (GPC)

Jel geçirgenlik kromotografi (GPC) analizleri için Perkin Elmer marka, Flexar model cihaz kullanılmıştır. Sisteme aynı zamanda iki ayrı dedektör (RI, UV) ve bir fırın bağlıdır. Standart olarak farklı molekül ağırlıklarında poli(stiren sülfonat)lar (PSS) kullanılmıştır. Mobil faz olarak da su, metanol, sodyum nitrat tuzu ve sodyum

dihidrojen fosfat dihidrat karışımı kullanılmaktadır. Sentezlenen polimerlerin molekül ağırlıklarına ve heterojenlik indekslerine (HI) bakılmıştır.

3.4.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi

Makromonomerlerden kopolimerleştirilerek elde edilen yapısal değişiklikler Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometrisi (FTIR) ile yapılmıştır. Analiz için Perkin Elmer Spectrum 100 model FTIR kullanılmıştır. Örnekler, 400-4000 cm^{-1} aralığında IR spektrumları alınmıştır. Örnekler, %30±1 konsantrasyonlu sulu çözeltiler olduğu için liyofilizatör cihazında vakum altında çözeltilerin suyu uçurulmuş ve katı olarak analizleri yapılmıştır.

3.4.3. Nükleer manyetik rezonans (^{1}H-NMR) spektroskopisi

Numunelerin yapısal özelliklerini, molekül yapısını tanımlayabilmek için ^{1}H-NMR analizleri yapılmıştır. Örnekler, 110°C'de vakum altında dondurularak kurutuldu, daha sonra dötoro dimetil sülfoksit (d-DMSO) çözeltisinde çözülerek hazırlanmıştır. ^{1}H-NMR spektraları oda sıcaklığında Avance-300 spektrometresinde 300 MHz frekasında çalıştırılarak elde edilmiştir.

3.4.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri Mettler Toledo DSC1 Star System cihazı kullanılarak yapılmıştır. Örnekler, -110°C'de vakum altında freeze-dry edilerek hazırlandı. Hazırlanan örneklerin molekül büyüklükleri, yapıları ısıl özelliklerine bakılarak değerlendirilmiştir. Bu amaçla -40-120°C aralığında 10°C/dak ısıtma hızında ve süpürücü gaz olarak azot kullanılarak DSC termogramları elde edilmiştir. Bu analizde de FTIR analizinde olduğu gibi numuneler katı olarak incelenmiştir.

3.4.5. Çimento harçlarının basınç testi

TS EN 196-1 standartına uygun olarak 40 mm x 40 mm x 160 mm ölçülerinde olan prizmatik deney numuneleri Dinç Makina markalı 200 KN'luk çimento presinde basınç dayanım analizleri yapılmıştır.

3.4.6. Çimento harçlarının kıvam kayıpları

Kopolimerlerin farklı dozajları kullanılarak sağlanan eşit kıvamda (25±1 cm) hazırlanan çimento harçlarının 0, 30, 60, 90 ve 120. dakikalarda kıvam kayıplarına bakılmıştır.

3.4.7. Zeta potansiyel ölçümleri

Çimento partikülleri ile süperakışkanlaştırıcıların etkileşimini daha iyi anlayabilmek için makromonomerlerin ve 67/33, 50/50, 33/67 oranlarındaki kopolimerlerin ve fiziksel karışım kopolimerlerinin zeta potansiyel ölçüm değerlerine bakılmıştır. Her orandaki kopolimerin, çimento ağırlığının %0,01, %0,02 ve %0,03 katı ağırlığında olacak şekilde dozaj miktarları arttırılarak zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Çimento pastası/ solüsyon oranı 0,02 olacak şekilde solüsyon saf su kullanılarak hazırlanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada yapılan deneyler iki kısımda incelenmiştir. Çalışmanın ilk bölümünde çözelti polimerizasyonu ile elde edilen makromonomerlerin ve kopolimerlerin karakterizasyonu amacıyla yapılan GPC, FTIR, ^{1}H-NMR ve DSC test sonuçları tartışılmıştır. İkinci kısımda elde edilen makromonomerlerin, kopolimerlerin ve fiziksel karışım kopolimerlerinin çimento harç deneyleri yapılmış, kıvam kayıp ve basınç dayanım değerleri incelenmiştir. Aynı zamanda kopolimerlerin çimento pastasındaki zeta potansiyel ölçümleri de incelenerek çimento dispersiyon etkileri incelenmiştir.

4.1. Karakterizasyon sonuçları

4.1.1. Jel geçirgenlik kromotografisi (GPC)

Sentezlenen kopolimerlerin ve referans olarak kullanılan MPEG tipi ticari bir PC numunesinin, ağırlıkça (M_w), sayıca (M_n) molekül ağırlıkları ve ağırlıkça molekül ağırlığı/sayıca molekül ağırlığı (M_w/M_n) ile elde edilen heterojenlik indeks (HI) değerleri Tablo 4.1'de gösterilmektedir. Heterojenlik indeksi, polimerlerin yapısındaki molekül ağırlığı dağılımını göstermektedir. HI'nın 1 değerinde olması, molekülün sadece bir molekül uzunluğuna sahip olduğunu göstermektedir. Tabloda ayrıca kopolimerlerin katı madde yüzde içerikleri de belirtilmiştir.

Tablo 4.1. Kopolimerlerin molekül ağırlıkları, HI değerleri

Kopolimer	M_w	M_n	HI	Katı Madde%
Ref (MPEG-PC)	31.340	6.970	4,4	32,0
100 TPEG	40.020	5.600	7,1	30,5
100APEG	9.620	2.700	3,6	30,6
100VPEG	20.752	3.500	8,7	30,6
80T/20A	16.050	3.530	4,5	29,3
67T/33A	18.760	3.260	5,7	29,9
50T/50A	16.380	3.780	4,3	30,1
33T/67A	15.520	3.300	4,7	30,1

Tablo 4.1.(Devam) Kopolimerlerin molekül ağırlıkları, HI değerleri

Kopolimer	Mw	Mn	HI	Katı Madde%
20T/80A	21.670	3.980	5,4	34,6
67V/33T	26.819	4.300	6,2	29,7
50V/50T	26.686	4.210	6,3	30,6
33V/67T	34.319	4.110	6,7	29,9
20V/80T	30.000	3.306	8,2	29,5
80V/20A	17.408	3.270	5,3	31,0
67V/33A	15.331	3.220	4,8	30,1
50V/50A	14.214	3.010	4,7	29,7
33V/67A	11.401	2.820	4,0	30,4
20V/80A	11.427	2.980	4,3	29,6

Ticari polimerin (referansın) M_n değeri 6970 g/mol, M_w değeri 31340 g/mol ve HI değeri de 4,4 bulunmuştur. TPEG, APEG ve VPEG için sırasıyla; M_n değerleri 5600, 2700 ve 3500 g/mol; ve M_w değerleri, 40020 g/mol, 9620 g/mol ve 3500 g/mol'dur. TPEG ve APEG için heterojenlik indeksi 7,1 ve 3,6 olarak bulunmuştur. TPEG/APEG (T/A) kopolimerlerinin M_n değerleri 3200 ile 3900 g/mol ve M_w değerleri 15000-21000 g/mol arasında kopolimerlerin birleşme oranlarına göre değişmektedir.

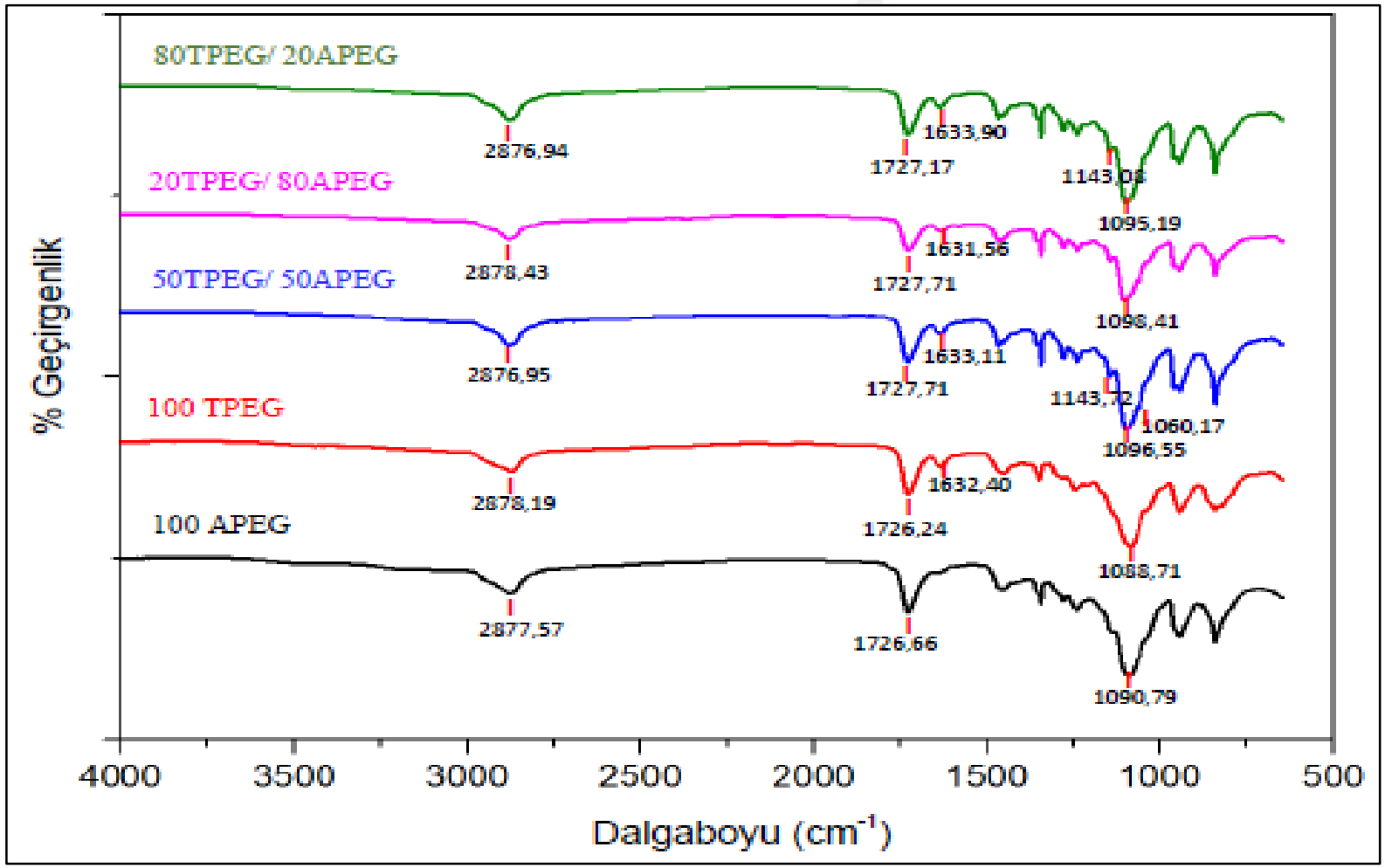
Tüm kopolimerler incelendiğinde, en yüksek heterojenlik indeksine sahip kopolimerlerin VPEG/TPEG kopolimerleri olduğu gözlenmiştir. HI değerleri 6,2 ile 8,2 arasında değişmektedir. Benzer polimerizasyon şartları altında, TPEG'in daha yüksek M_n ve M_w değerlerine sahip olduğu görülürken, APEG'in en düşük M_n ve M_w değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. Karışımlarda APEG kullanımının, makromonomerin yapısından, zincir boyundan dolayı polimerizasyonun daha kontrollü olmasını sağladığı yorumu yapılabilmektedir [56].

Kopolimerlerin M_n ve M_w değerleri, ana polimerlerinkinin arasında değerler almışlardır. Katı madde yüzdeleri tüm karışımlarda 30±1 olarak bulunmuştur.

4.1.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

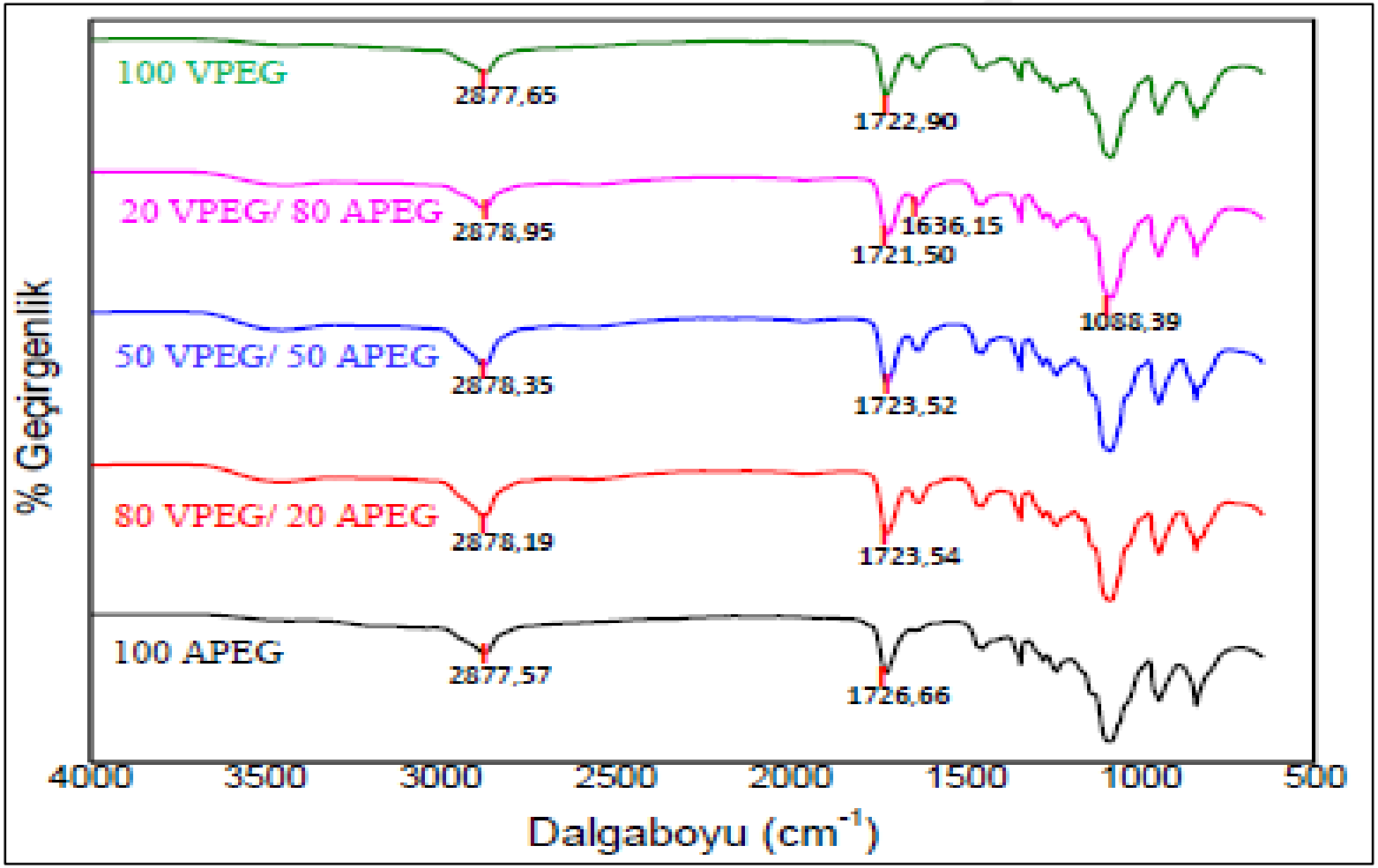
Alifatik grupların (3200-2500 cm^{-1}), karbonil grupların (1900-1500 cm^{-1}) ve eter gruplarının (1250-950 cm^{-1}) gerilme titreşimlerinin spesifik frekansları için FTIR analizi yapılmıştır (Şekil 4.1-4.4). Karbonil gruplarına özgü pikler (1500-1900 cm^{-1}), numunelerin ester (1726-1728 cm^{-1}) ve ayrıca bir miktar serbest karboksilik asit (1632 cm^{-1}) içerdiğini ortaya koymuştur [57, 58].

APEG tipi PC'de, serbest karboksilik asit piki güçlü değildir. Numunelerin spektrumlarında, serbest maleik anhidrit (1830 cm^{-1} ve 1760 cm^{-1}) için pik gözlemlenmemiştir. TPEG-ko-APEG kopolimer tipi PC'lerin spektrumlarında poli(etilen glikol) segmentlerinden dolayı, 2877 cm^{-1} ($-CH_2$)'de hidrofobik alifatik grupların ve 1150-1040 cm^{-1}'de hidrofilik oksietilen grupların (CH_2-O-CH_2) pikleri gözlenmektedir (Şekil 4.1).



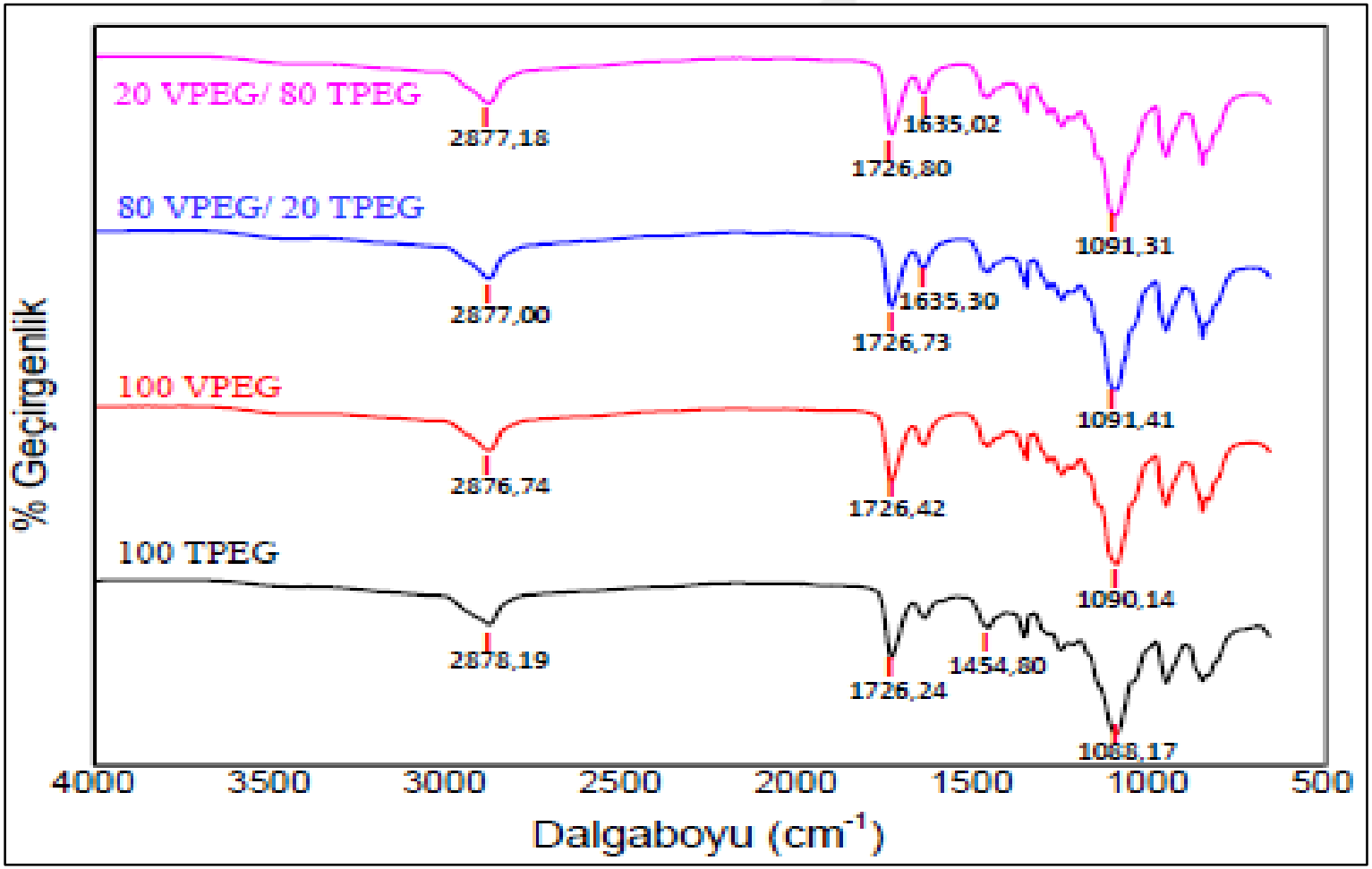
Şekil 4.1. TPEG ve APEG makromonomerleri ve T/A kopolimerleri FTIR spektrumları

Şekil 4.2'de 100 VPEG, 50V/50A, 80V/20A oranlarındaki kopolimerlerinin 3453cm^{-1}'deki -OH pikleri 100 APEG ve 20V/80A oranlarındaki kopolimerlerine göre daha belirginleşmiştir. APEG'in oranı azaldıkça pikin belirginliği artmaktadır. 2877cm^{-1} civarındaki CH_2 pikleri ve ana zincirdeki C-H yapısını belirten 1458cm^{-1} frekansındaki pikler hepsinde görülmektedir. 1060cm^{-1}'deki C-O-H pikleri karışım makromonomerlerin aksine kopolimerlerinde daha net görülmektedir.



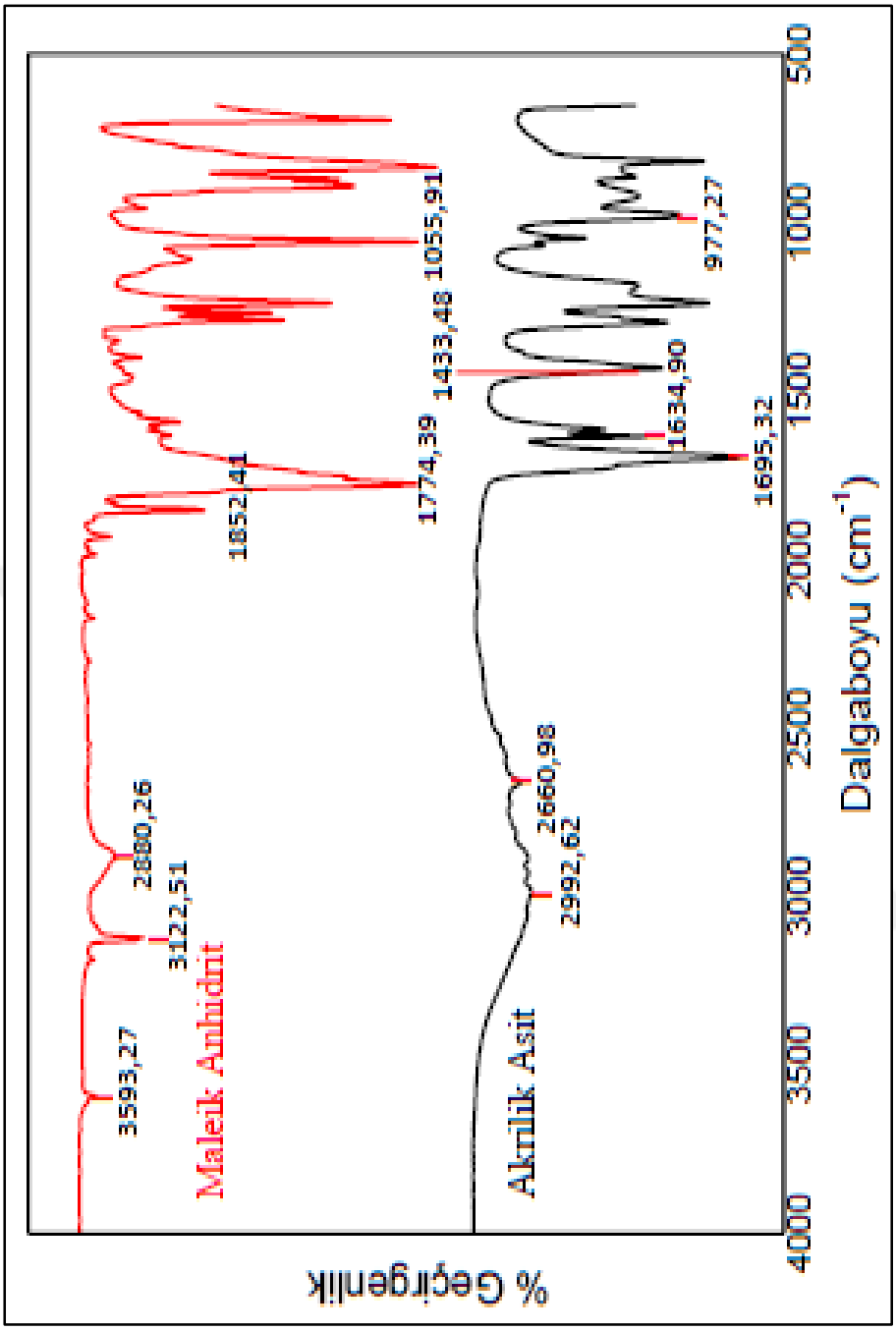
Şekil 4.2. VPEG ve APEG makromonomerleri ve V/A kopolimerleri FTIR spektrumları

Şekil 4.3'de görülen 1270-1250 cm^{-1}'deki kopolimerlerin yapısındaki PEG grubunun artmasından kaynaklanan -OH pikleri makromonomerlere göre TPEG-ko-VPEG kopolimerlerinde daha belirginleşmiştir. VPEG-ko-APEG kopolimerlerindeki gibi bu grupta da 1726 cm^{-1} civarında C=O bandı görülmektedir.



Şekil 4.3. VPEG ve TPEG makromonomerleri ve V/T kopolimerleri FTIR spektrumları

Maleik anhidrit monomerinin FTIR spektrumuna bakıldığında 1800-1700 cm^{-1} aralığında anhidrit yapısındaki karakteristik karbonil pikleri görülmektedir (Şekil 4.4). Akrilik asitin FTIR spektrumunda ise 1695 cm^{-1}'de görülen karbonil pikleri polimerizasyon sonunda oluşan tüm kopolimerlerinde de görülmektedir.

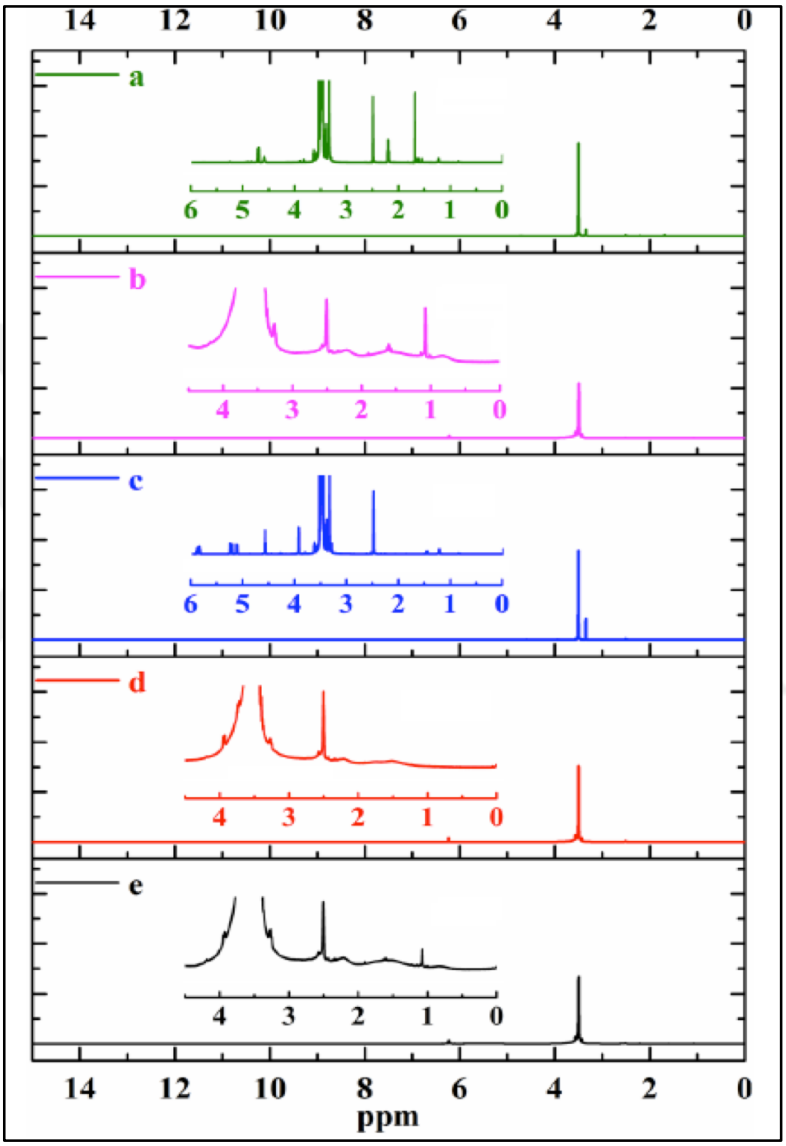


Şekil 4.4. Maleik anhidrit monomerinin ve akrilik asit FTIR spektrumu

4.1.3. Nükleer manyetik rezonans (^{1}H-NMR) spektroskopisi

Şekil 4.5'de (a) TPEG monomeri, (b) APEG monomeri, (c) TPEG polimeri, (d) APEG polimeri ve (e) 50 TPEG/ 50 APEG kopolimerlerinin ^{1}H-NMR spektrumu verilmiştir. TPEG ve APEG monomerleri, tekrarlayan PEG biriminin sayısını belirlemek ve polimerizasyonun başarılı olup olmadığını tanımlamak için kullanılmışlardır. Bütün spektrumlarda d-DMSO solventinin ve H_2O'nun pikleri, sırasıyla, δ=2,50 ve 3,30 ppm'de rezonans göstermiştir. TPEG monomeri (Şekil 4.5a) 1,70 ppm (-CH_3, s), 2,20 ppm (=C-CH_2, t), 3,5 ppm (−OCH_2CH_2−, s, PEG'lerin eter grupları), 3,65 ppm (-CH_2O, t), 4,69, 4,74 (CH_2=, 2s), 4,60 (− OH, s, TPEG'in son grubu) ppm'de pik göstermiştir. ^{1}H-NMR'da, TPEG'deki PEG yan zincirlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı, alkenin CH_2=C ve PEG'in CH_2 protonlarının oranından belirlenmektedir. PEG yan zincirlerinin M_n'ı 60 birim etilen oksitle yaklaşık olarak 2700 g/mol olarak bulunmuştur. Bu durum, ^{1}H-NMR'daki PEG sinyallerinin diğer tüm TPEG ve APEG monomerlerinin ve onların homo- ve kopolimerlerindeki piklerle karşılaştırıldığında neden yüksek yoğunlukta olduğunu açıklamaktadır (Şekil 4.5a-e). 0,8–1,0 ppm (CH_3-), 1,0-2,0 ppm (-CH_2), ve 2,0-2,8 ppm (-CH-)'deki rezonanslar TPEG, AA ve MAn birimlerine aittir. Ayrıca, 3,5 ve 3,7 ppm arasındaki pikler poli(oksietilen) yan gruplarındaki -CH_2- birimini göstermektedir (Şekil 4.5b). Piklerin genişlemesiyle birlikte TPEG'deki rezonans kaymaları başarılı bir polimerizasyonun göstergesi olmaktadır. Örneğin, TPEG polimerizasyonundan sonra meta substituent (-CH_3) sinyali 1,70 ppm'den 1,08 ppm'e (çift bağ açılmasıyla) kaymıştır. APEG makromonomeri (Şekil 4.5c), 3,5 ppm (−OCH_2CH_2−, s, PEG'in eter grupları), 4,0 ppm (-CH_2O, m), 4,60 ppm (−OH, s, APEG'in son grubu), 5,15-5,25 ppm (CH_2=, m), 5,9 ppm (=CH, m)'lerinde sinyal göstermektedirler. ^{1}H-NMR pik hesaplamalarına göre APEG'deki PEG yan gruplarının M_n'ı TPEG'dekilerle çok benzerlik göstermektedir. Pik genişlemesiyle geniş alandaki spektrumun yeni sinyaller (1-3 ppm) oluşturması, APEG polimerizasyonunu kanıtlamaktadır. 1,2-2,0 ppm (-CH_2), ve 2,05-2,75 ppm (-CH-), 3,6 ppm (-OCH_2CH_2)'deki rezonanslar APEG, AA ve MAn birimlerine aittir (Şekil 4.5d). Doymamış alkenlerden doymuş metil, metilen ve metin gruplarının oluşumu da 50 TPEG/50 APEG kopolimerinde yeni sinyaller vermiştir.

^{1}H-NMR spektrumunda TPEG ve APEG'in tekrarlayan birimleri ile birlikte AA ve MA kısımlarının her iki proton sinyalleri, 0,8–1,0 ppm (CH_3-), 1,0-2,1 ppm (-CH_2), ve 2,1-2,7 ppm (-CH-), 3,6 ppm (-OCH_2CH_2) bölgelerinde çakışma göstermektedirler (Şekil 4.5e).



Şekil 4.5. ^{1}H-NMR spektrumları a) TPEG makromonomeri, b) TPEG polimeri, c) APEG makromonomeri, d) APEG polimeri, and e) 50 TPEG/ 50 APEG kopolimeri

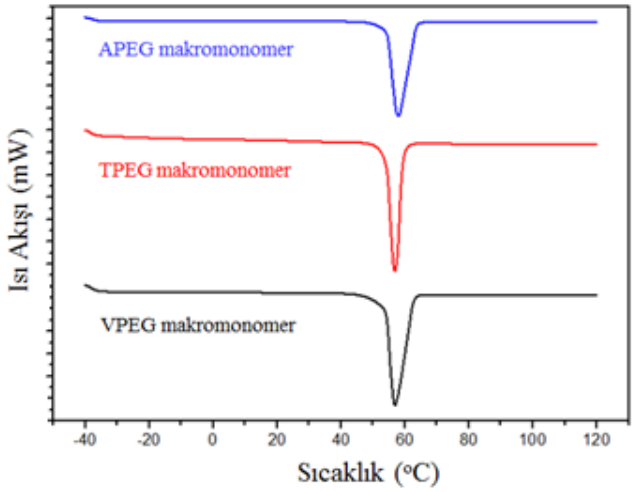
4.1.4. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Kopolimerlerin ve makromonomerlerin termal özelliklerini incelemek için DSC analizleri yapılmıştır (Şekil 4.6-Şekil 4.8).

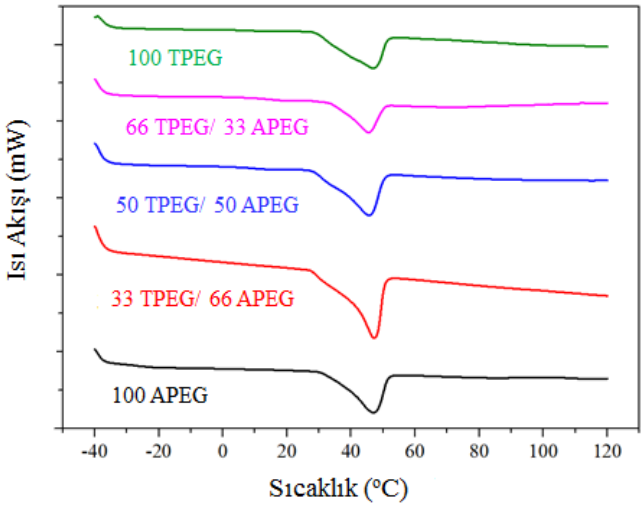
APEG, TPEG ve VPEG makromonomerleri, polimerleri ve farklı oranlardaki APEG-TPEG, TPEG-VPEG ve APEG-VPEG kopolimerlerinin DSC termogramları -30 ve 110^{o}C arasında incelenmiştir (Şekil 4.6-4.8).

APEG, TPEG ve VPEG makromonomerlerinin T_e değerleri sırasıyla, 56°C, 57°C ve 58°C olarak bulunurken, kopolimerlerin erime sıcaklıkları 40-50°C civarında gözlenmektedir (Şekil 4.6a).

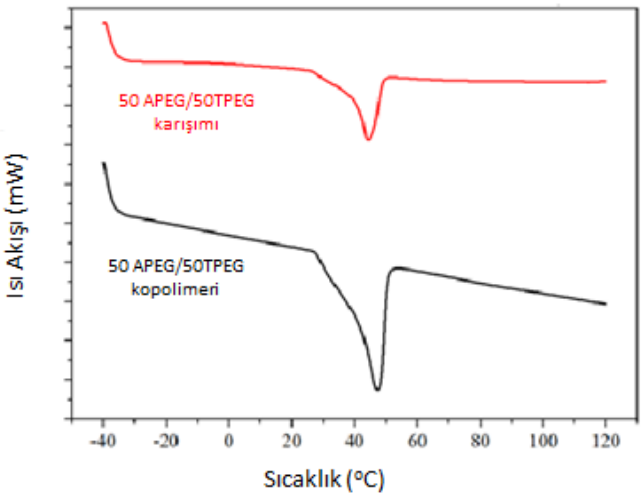
Şekil 4.6b'de APEG-TPEG kopolimerlerinde erime sıcaklıkları, makromonomerlere göre AA ve MAn varlığında azalmaktadır. Bu durum, TPEG-APEG kopolimerlerinin kristalleşmesinin diğer bileşenlerin varlığından önemli ölçüde etkilenmiş olduğunu göstermektedir. Erime noktasının düşmesi muhtemelen, kopolimerin içindeki daha ince kristalin lamellerden kaynaklanmaktadır. Farklı kopolimerlerin DSC termogramları, MePEG / PEG için daha yüksek molekül ağırlığının daha düşük bir erime pikine (özellikle onsette) neden olduğunu ortaya koymaktadır. Örneğin, 100 TPEG/ 0 APEG (M_w: 40k), 67 TPEG/ 33 APEG (M_w: 18,8k), ve 50 TPEG/ 50 APEG kopolimerlerinin (M_w: 16,4k) onset (erimenin başladığı) sıcaklıkları sırasıyla, 29, 32 ve 37^{o}C civarındadır (Şekil 4.6b). Literatürde benzer davranışlar polilaktit-PEG ve diisopropil poliglikolid-PEG kopolimerlerinde gözlenmiştir [59, 60]. Şekil 4.6c'de 50 TPEG+50 APEG fiziksel karışımının T_e değeri 43°C bulunmuşken, kopolimerlerin erime sıcaklıkları 46°C civarındadır, kopolimerler ve karışımların T_e değerleri arasında yaklaşık 3°C fark mevcuttur.



(a)



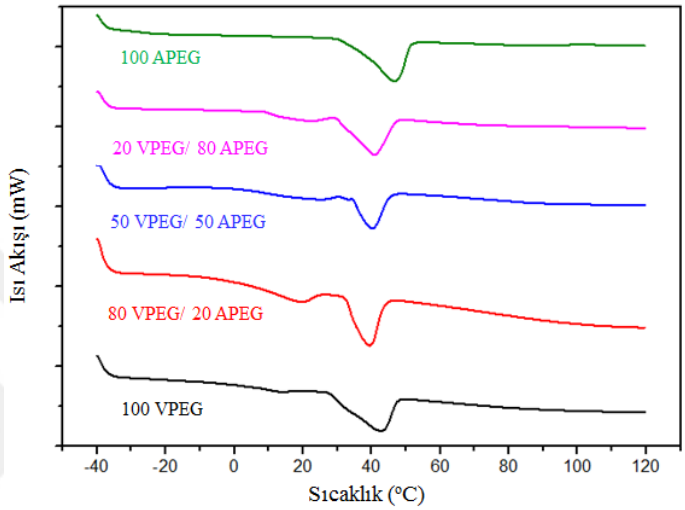
(b)



(c)

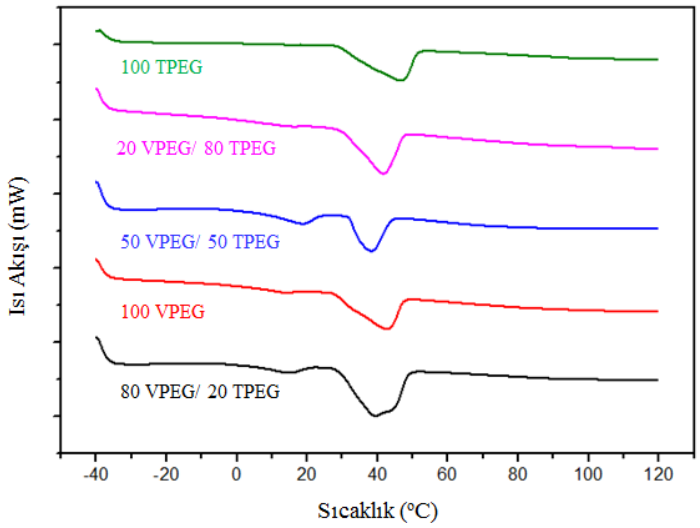
Şekil 4.6. DSC termogramları a) TPEG, APEG, VPEG makromonomerleri, b) TPEG/APEG kopolimerler, ve c) seçilmiş olan karışım ve kopolimerler

Şekil 4.7'de DSC termogramları gösterilen VPEG/APEG kopolimerlerinin T_e değerleri kopolimerlerdeki APEG miktarının artmasıyla artmaktadır. VPEG/APEG kopolimerlerinde de TPEG/APEG kopolimerlerinde olduğu gibi molekül ağırlığı arttıkça T_e değerinin düştüğü gözlenmektedir. 100 VPEG (Mw: 21k), 80 VPEG/20 APEG (Mw: 17,4k) ve 50 VPEG/ 50 APEG (Mw: 14,2k) kopolimerlerinin T_e değerleri sırasıyla; 28, 32 ve 34°C olarak bulunmuştur.



Şekil 4.7. VPEG/APEG kopolimerlerinin DSC termogramı

Son olarak, Şekil 4.8'de gösterilen VPEG/TPEG kopolimerlerinin DSC termogramları incelendiğinde; T_e değerlerinin 40-50°C aralığında birbirlerine yakın olduğu gözlenmektedir. VPEG/TPEG kopolimerlerini de molekül ağırlığının büyüklüğüne göre incelediğimizde, erime sıcaklıklarının, M_w ile ters orantılı olduğu gözlenmektedir.



Şekil 4.8. VPEG/TPEG kopolimerlerinin DSC termogramı

4.2. Çimento harç deney sonuçlarının incelenmesi

4.2.1. Kıvam kayıp değerlerinin incelenmesi

Genel olarak akışkanlığın azalma oranı (kıvam kaybının artması), PC'lerin dispers edebilme yeteneği ile bağlantılı olmaktadır [57, 61, 62]. PC'lerin daha yüksek akışkanlık kaybı, daha kötü dispers edebilme yeteneğini göstermektedir. Akışkanlığın kaybolmasında yan zincirlerin etkisi zaman ilerledikçe azalmaktadır. Çimento taneciğindeki ilk tabaka polar iyonik gruplara ve kısa apolar yan zincirlere maruz kalabilmektedir, bu durum su azaltma ve akışkanlığı korumada avantaj sağlamaktadır [63-65]. PC'nin yapısına göre elektrostatik itme kuvveti ve sterik etki çimento taneciklerinin büyük yığınlardan daha küçük yığınlara dağılmasını sağlamaktadır.

Makromonomerlerin dozajları incelendiğinde, en düşük dozajla (%0,9) çimento dispersiyonunda VPEG ve APEG tipli PC'lere göre en etkili olan PC tipi TPEG kopolimeri olarak görülmüştür.

Kopolimerlerin ve fiziksel karışımların çimento harcındaki kıvam kayıp değerlerine 2 saat boyunca bakılmıştır. Çimento harç karışımlarının kıvamı (25±1 cm), kopolimerlerin ve karışımların adsorpsiyon özelliklerine bağlı olarak değişen kullanım dozaj miktarlarıyla eşit duruma getirilmiştir. MPEG tipi referans PC'nin 2 saatteki kıvam kaybı 6,5 cm olarak bulunmuştur. Sonuçlar incelendiğinde; genel olarak karışımların kıvam kayıpları, kopolimerlerinkinden daha az olmuştur.

V/A kopolimerlerinin ve V+A karışımlarının eşit kıvama getirilmesinde kullanılan dozaj miktar değerleri Tablo 4.2'de gösterilmektedir. Tabloda en yüksek kullanım dozajına sahip olan 33V/67A kopolimerinin çimento taneciğine adsorpsiyon miktarının en az olduğu söylenebilir. Plank ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada da incelenen PC'lerin adsorpsiyon miktarları, harç karışımının eşit kıvama getirilmesi için kullanılan dozaj miktarlarıyla ters orantılı olarak görülmektedir [50]. Bunun nedeni olarak kopolimerlerin yüksek negatif yük yoğunluklarının daha güçlü adsorpsiyon yapması gösterilmektedir [50, 61].

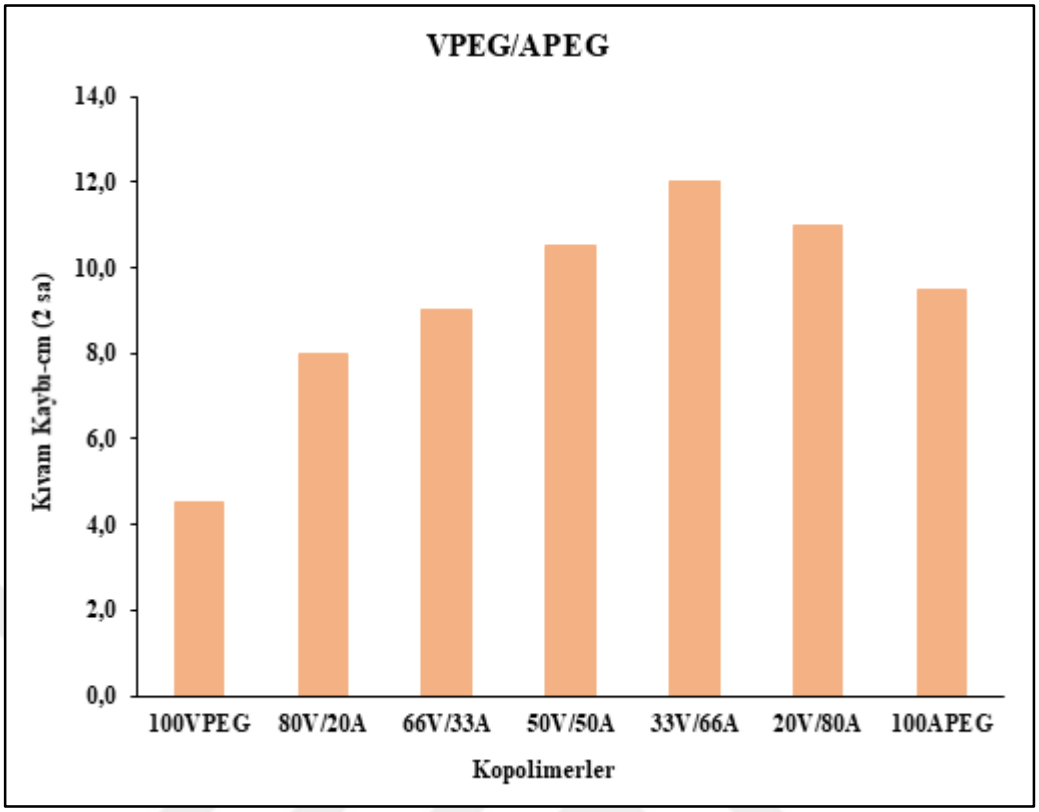
Tablo 4.2. V/A kopolimerlerinin ve V+A karışımlarının çimento harcındaki kullanım dozajları

Kopolimerler	**Dozaj %**	**Karışımlar**	**Dozaj %**
100VPEG	1,0	100VPEG	1,0
80V/20A	1,1	80V+20A	1,1
67V/33A	1,2	67V+33A	1,2
50V/50A	1,5	50V+50A	1,2
33V/67A	1,5	33V+67A	1,3
20V/80A	1,3	20V+80A	1,4
100APEG	1,4	100APEG	1,4

VPEG+APEG fiziksel karışımların kullanım dozajları karışımdaki APEG miktarı arttıkça artış göstermektedir. En yüksek adsorpsiyonu 100 VPEG makromonomeri göstermiştir. Bu makromonomerin COO^- negatif yükleri fazla olmakla birlikte 100 APEG makromonomerinin adsorpsiyon miktarının düşük olduğu gözlenmektedir.

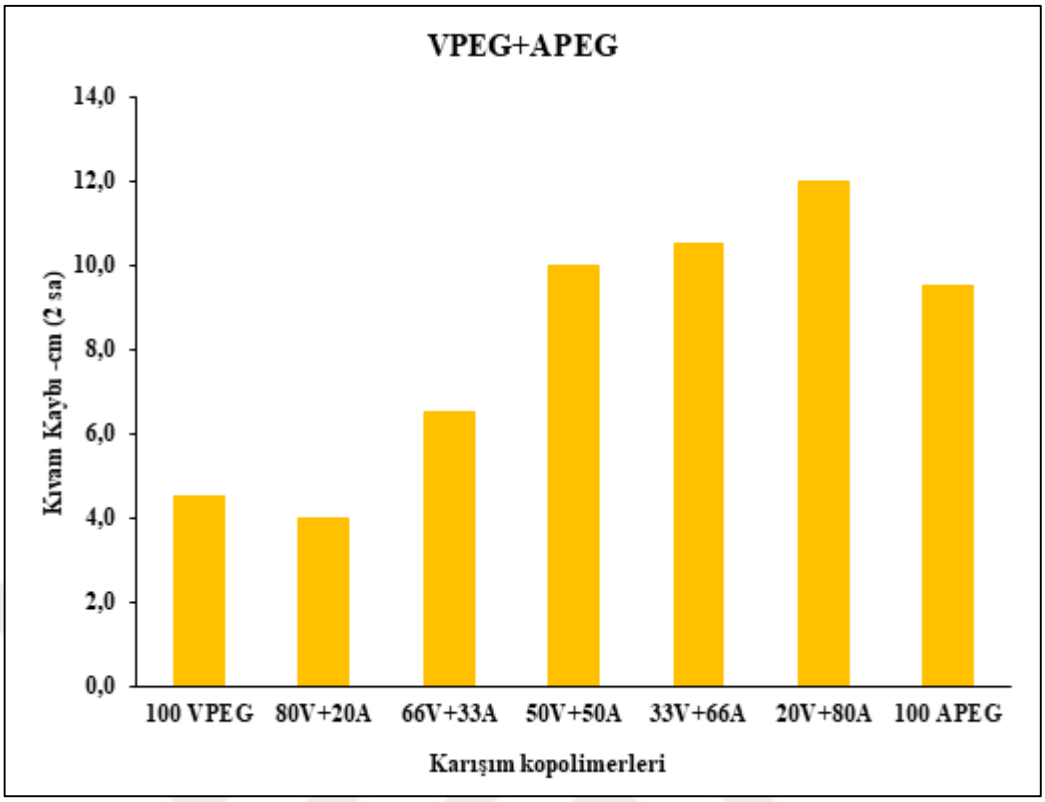
Şekil 4.9'da farklı dozajlarda kullanılan V/A kopolimerlerinin eşit kıvama getirildikten sonra 2 saat boyunca kıvam takibi sonucunda oluşan kayıpları (cm olarak) gösterilmektedir. APEG % miktarı arttıkça kıvam kayıplarında da artma gözlenmiştir. En az kıvam kaybı 100 VPEG makromonomerinde görülmüştür. 100 APEG makromonomerinde kopolimerlerinden genel olarak daha az kıvam kaybı gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak, kopolimerlerindeki iki farklı PEO grubunun kopolimerlerde graft zincir yapısına girebileceği ve tarak-tipi yapıyı bozabileceği düşünülmektedir [45].

Ancak uygun oranlarda 67V/33A, 80V/20A kopolimerlerinde sağlandığı gibi 100 APEG kopolimerinden daha iyi kıvam koruma elde edildiği görülmektedir [61].



Şekil 4.9. V/A kopolimerlerinin kıvam kayıp değerleri

Çimento harcındaki kıvam kayıpları, kopolimerlerinde ve kullanım dozaj miktarlarında olduğu gibi fiziksel karışımlardaki APEG kullanım yüzdeleriyle artış göstermektedir. 100 APEG kopolimeri bazı oranlardaki karışımlardan daha çok kıvam koruma özelliği göstermektedir. Buna fiziksel kopolimerlerinin çimento adsorpsiyonunda rekabet içinde olması neden olabilmektedir (Şekil 4.10), [38, 65-67].



Şekil 4.10. V+A fiziksel karışımlı kopolimerlerin kıvam kayıp değerleri

TPEG ve APEG tipi PC ile hazırlanan kopolimerlerde ya da karışımlarda APEG içeriğinin artmasıyla, kullanım dozajları artmaktadır (Tablo 4.3).

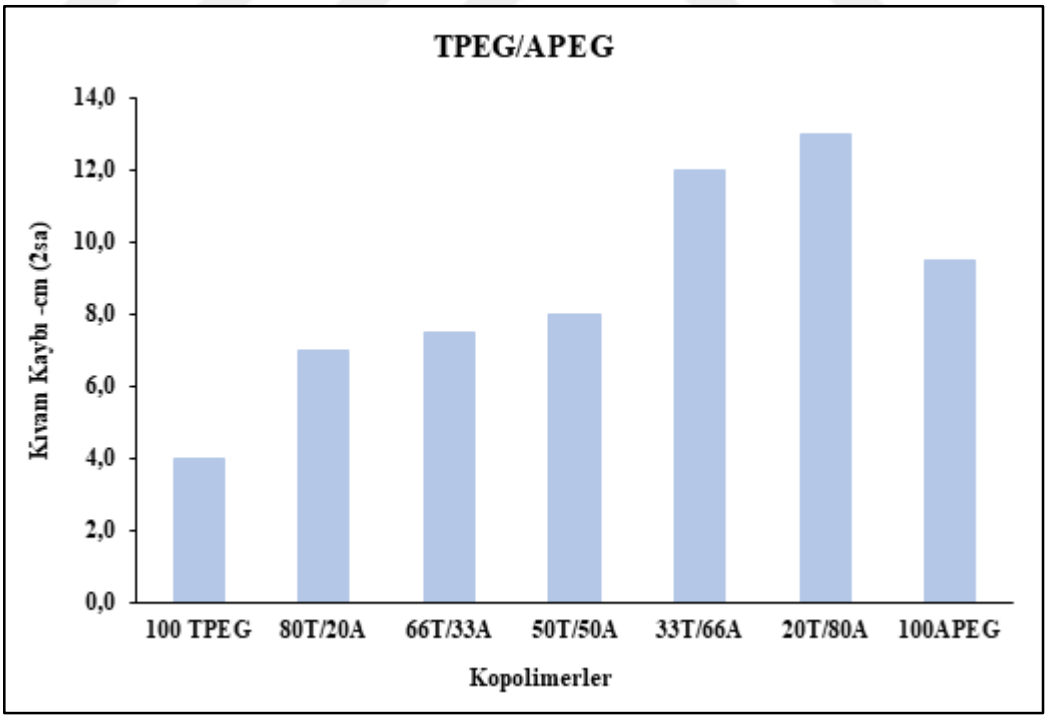
Karboksilik grupların zincirlerdeki farklı sterik konumları, iki PC'nin farklı adsorpsiyon davranışlarına yol açar. Genellikle, mineral yüzeyler üzerindeki PC'lerin adsorpsiyonunda en önemli faktörün, minerallerin yüzeyindeki kalsiyum iyonları veya atomları ile kompleksler oluşturma kabiliyeti olduğu düşünülmektedir [49]. Mineral yüzeyindeki kalsiyum atomlarının veya iyonlarının sterik konumu ve erişilebilirliğinin, PC molekülü üzerindeki karboksilat gruplarının pozisyonu ile eşleşmesi durumunda maksimum etkileşim meydana gelebilir. COO^- grupları, TPEG tipi PC'lerde APEG-PC'lere göre farklı mesafelere yerleşmiştir [68-70].

Kopolimerlerin dispersiyon performansları, karışımlarınkinden daha iyi olduğu görülmektedir (Tablo 4.6). Bunun nedeni olarak, aynı kimyasal yapıdaki PC etkileşiminin çimento yüzeyiyle daha kolay etkileşime girebilmesi, bunun tersi olarak karışım çözeltilerindeki iyonların fazlalığı nedeniyle de çimento ile etkileşimin zor olabileceğidir.

Tablo 4.3. T/A kopolimerlerinin ve T+A karışımlarının çimento harcındaki kullanım dozajları

Kopolimerler	Dozaj %	Karışımlar	Dozaj %
100TPEG	0,9	100 TPEG	0,9
80T/20A	1,0	80T+20A	1,2
67T/33A	1,0	67T+33A	1,2
50T/50A	1,1	50T+50A	1,3
33T/67A	1,3	33T+67A	1,5
20T/80A	1,4	20T+80A	1,5
100APEG	1,4	100 APEG	1,4

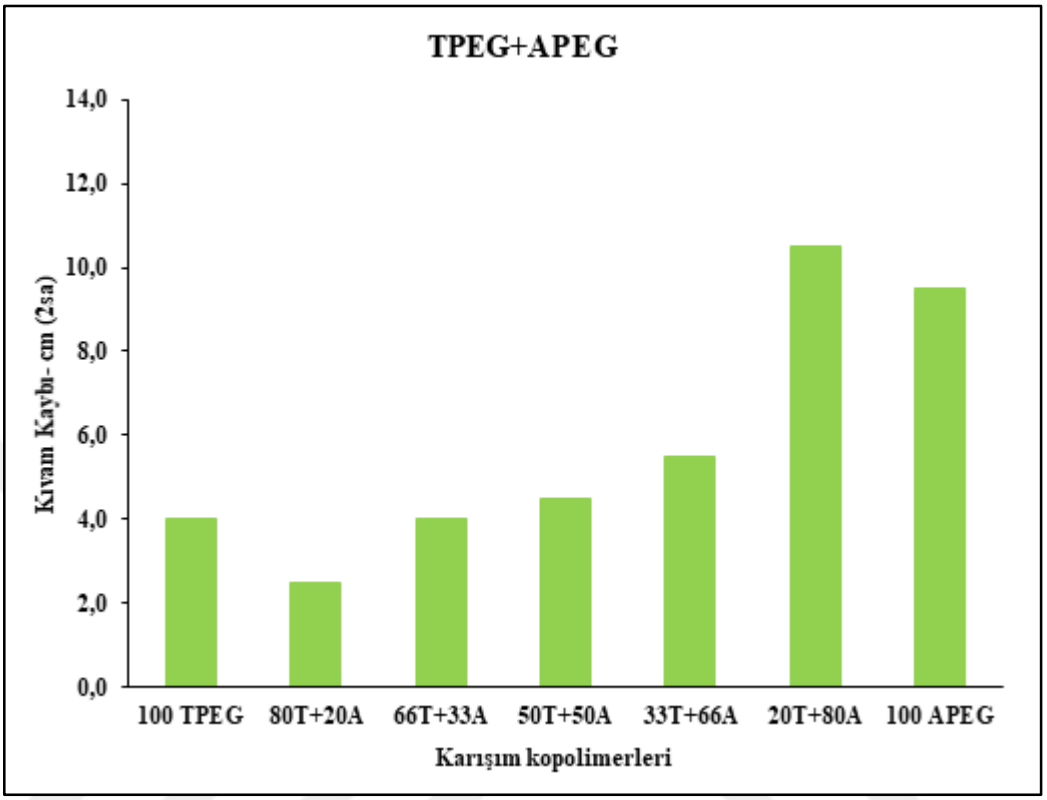
Şekil 4.11'e bakıldığında T/A kopolimerlerinin 2 saat süresince çimento harcındaki kıvam kayıpları görülmektedir. Kıvamı en çok koruyan 100 TPEG makromonomeri olmuştur. Kopolimerlerindeki APEG %'si arttıkça kıvam koruma özelliği azalmıştır. TPEG yapısındaki yan zincirlerin, APEG'dekilerden daha uzun olması TPEG'in daha iyi kıvam koruma özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. Buna ek olarak, kopolimerlerin adsorpsiyonu, karışımlara kıyasla daha iyi olduğu için, kopolimerler kullanıldığında kıvam korumayı arttırmak için yeterli iyon bulunmamaktadır [42, 71].



Şekil 4.11. T/A kopolimerlerinin kıvam kayıp değerleri

Şekil 4.12'de T+A fiziksel kopolimerlerinin çimento harcındaki kullanım dozajları ve kıvam kayıp değerleri gösterilmektedir. T/A kopolimerleriyle karşılaştırıldığında

benzer eğilimin olduğu görülmektedir. Kopolimerlere kıyasla fiziksel kopolimerlerinde daha az kıvam kaybı gözlenmektedir.



Şekil 4.12. T+A fiziksel karışımlı kopolimerlerin kıvam kayıp değerleri

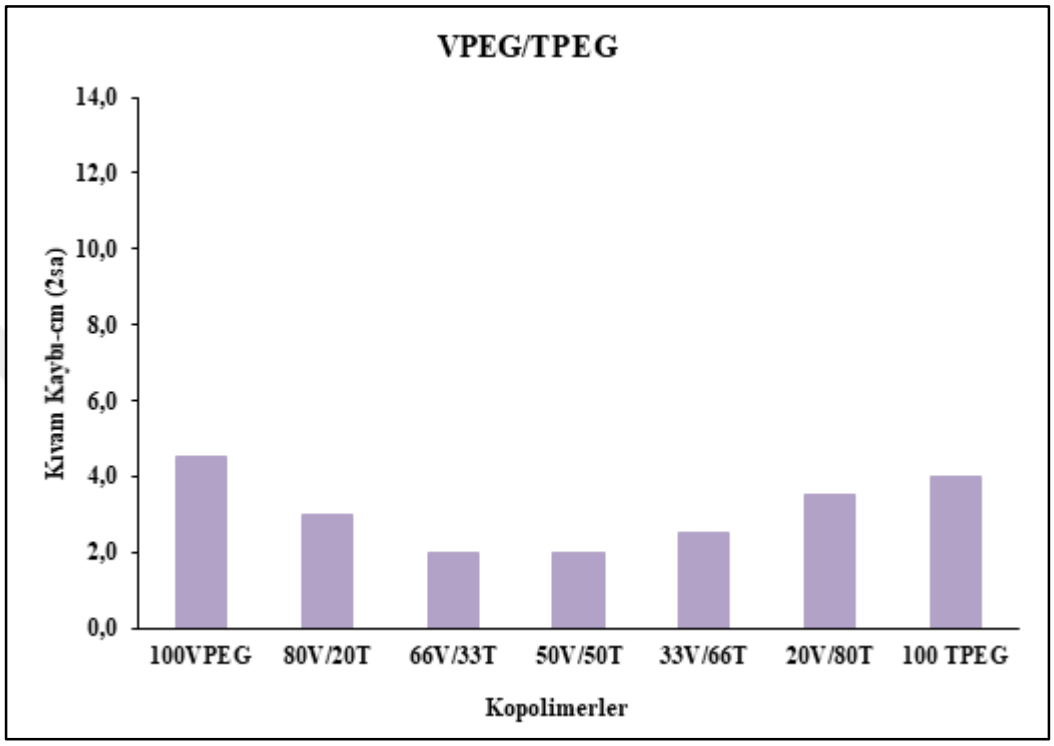
V/T kopolimerlerinin ve V+T karışımlarının çimento harcındaki kullanım dozajları ve kıvam kayıpları birbirlerine yakın değerlerden oluşmaktadır (Tablo 4.4 ve Şekil 4.13).

Tablo 4.4. V/T kopolimerlerinin ve V+T karışımlarının çimento harcındaki kullanım dozajları

Kopolimerler	Dozaj %	Karışımlar	Dozaj %
100VPEG	1,0	100 VPEG	1,0
80V/20T	1,2	80V+20T	1,0
67V/33T	1,1	67V+33T	1,1
50V/50T	1,1	50V+50T	1,2
33V/67T	1,1	33V+67T	1,0
20V/80T	1,2	20V+80T	0,9
100TPEG	0,9	100 TPEG	0,9

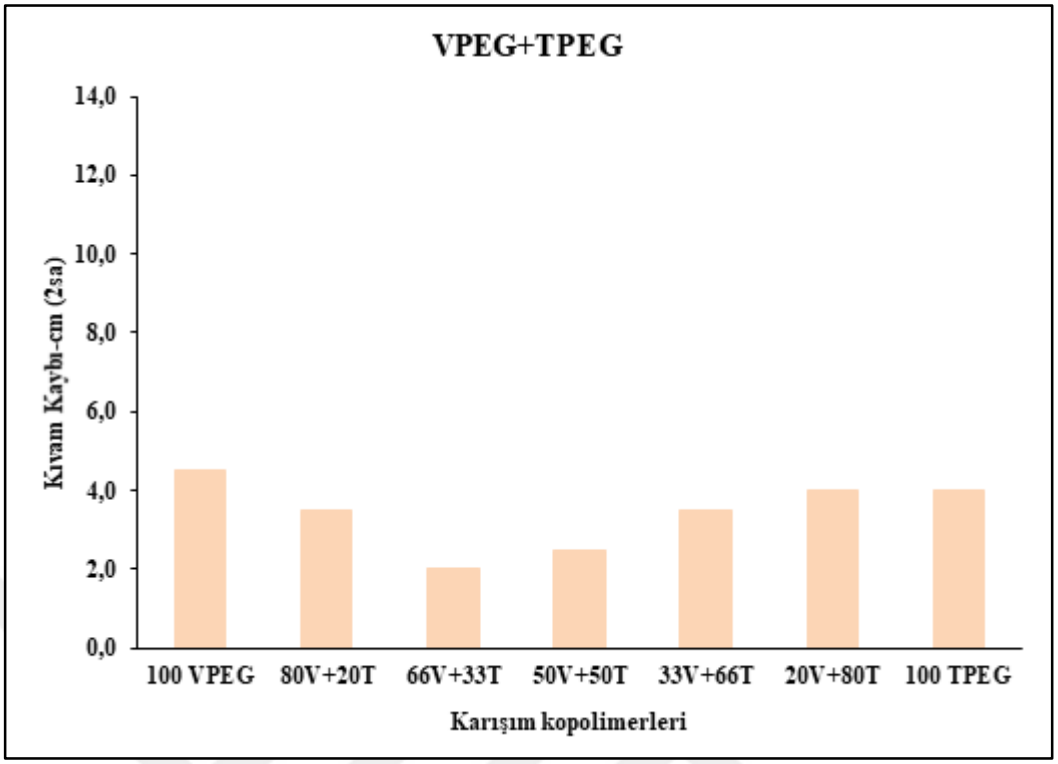
V/T kopolimerlerinin çimento harcındaki kullanım dozajlarının, makromonomerlerinkinden düşük olmasının nedeni; ortamda farklı uzunlukta yan PEO zincirlerinin olmasıdır. Çimento parçacıkları birbirlerine yaklaştığında, PC'lerin

farklı uzunluklara sahip yan zincirleri birbirlerinin içine doğru geçer (interlace) ve bu sterik etkiyle kıvam korumaya yardımcı olur [61]. 67V/33T ve 50V/50T karışım oranlarındaki kopolimerlerin kıvam koruma özelliklerinin diğerlerinden daha yüksek olduğu Şekil 4.13'te görülmektedir.



Şekil 4.13. V/T kopolimerlerinin kıvam kayıp değerleri

VPEG+TPEG fiziksel karışımlı kopolimerlerin çimento harcındaki kıvam kayıp değerleri gösterilmektedir (Şekil 4.14). V+T fiziksel karışımlı kopolimerlerin çimento harcındaki kullanım dozajlarının V/T kopolimerleriyle birbirleriyle yakın değerlerde olduğu görülmektedir. Aynı şekilde kıvam kayıp değerleri incelendiğinde de yakın değerler gözlenmektedir. 67V+33T ve 50V+50T oranlarındaki karışımlar en düşük kıvam kayıplarını sağlamaktadır.



Şekil 4.14. V+T fiziksel karışımlı kopolimerlerin kıvam kayıp değerleri

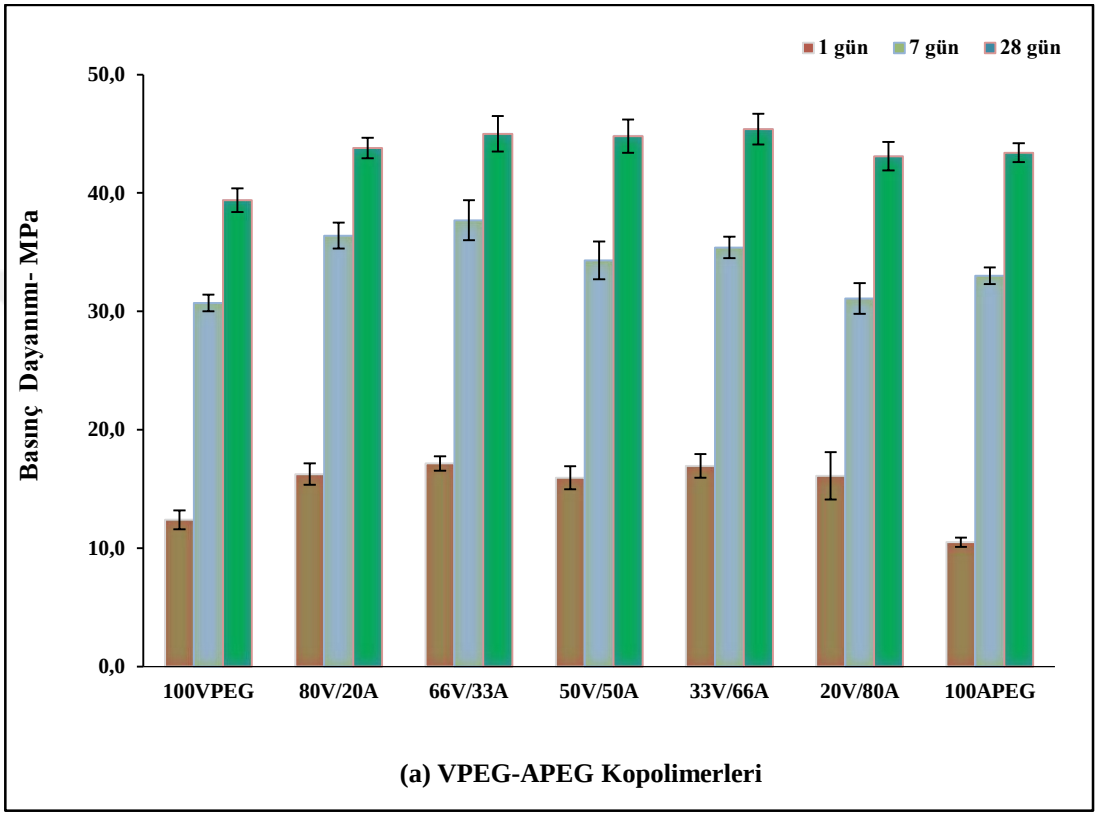
4.2.2. Basınç dayanım sonuçlarının incelenmesi

Çimento harç deneylerinde kütlece bir kısım çimento, üç kısım standart kum kullanılmıştır ve istenilen kıvamı (25±1 cm) tutturmak için S/Ç oranı 0,47 değerinde sabit olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu değerleri sağlayacak şekilde sentezlenen polimerlerin performanslarına bağlı olarak çimentoya göre % dozajları değişim göstermiştir. Kıvam kayıpları ölçüldükten sonra 1. gün, 7. gün ve 28. gün basınç dayanımlarını belirlemek için prizma kalıplara alınmış ve kür havuzunda bekletilmiştir [72, 73].

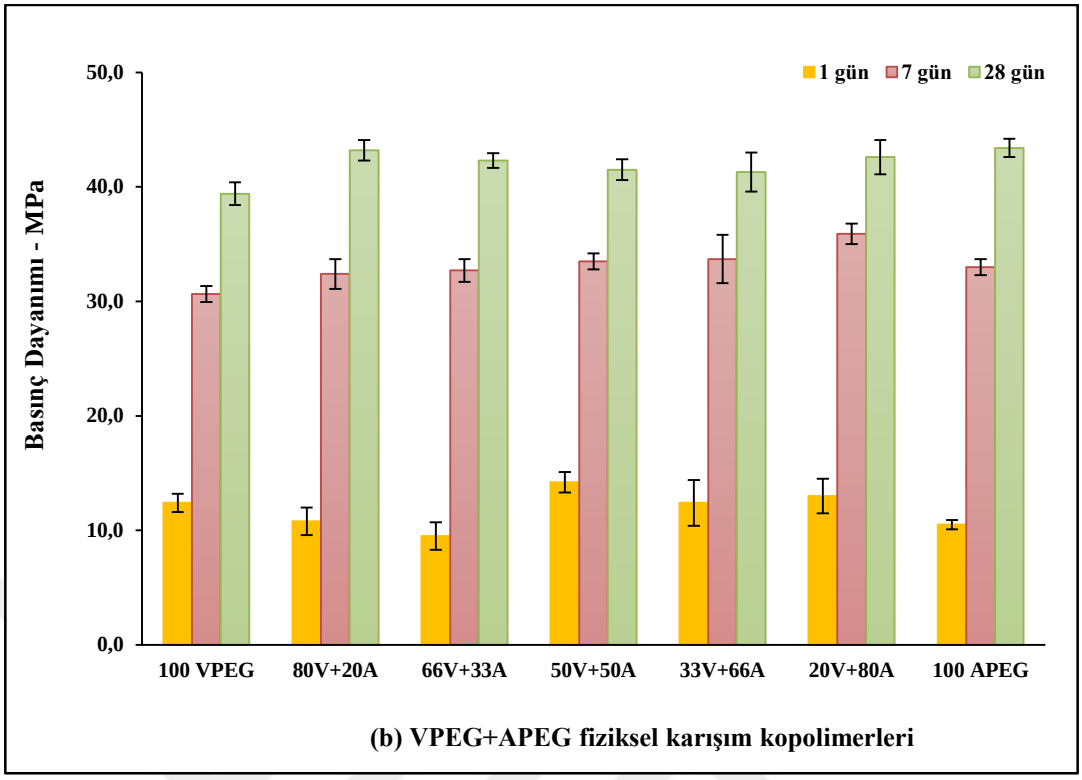
MPEG tipi referans PC'nin 1, 7 ve 28 gün dayanım sonuçları sırasıyla, 18,3, 27,7 ve 34,1 MPa olarak ölçülmüştür.

V/A kopolimerlerinin basınç dayanımları incelendiğinde, makromonomerlerin (VPEG ve APEG tipi PC) 1. gün basınç dayanımlarının kopolimerlerinden daha düşük olduğu görülmektedir. 67/33, 50/50 ve 33/67 oranlarındaki V/A karışımlarının 28 günlük basınç dayanım değerleri makromonomerlerin değerlerinden yüksek çıkmıştır. En düşük basınç dayanımı 100 VPEG makromonomerinde gözlenmiştir. V/A kopolimerlerinin uyumu basınç dayanımı açısından olumlu olmuştur (Şekil 4.15a).

Şekil 4.15b'de V+A fiziksel karışımlı kopolimerlerin basınç dayanım değerlerinin birbirlerine yakın olduğu gözlenmektedir. V+A fiziksel karışımlı kopolimerlerin basınç dayanım değerleri, V/A kopolimerlerinin basınç dayanım değerlerine göre daha düşük bulunmuştur. Bu kombinasyonda basınç dayanım değerlerinde kopolimerizasyonun fiziksel karışıma göre daha etkili olduğu gözlenmektedir.



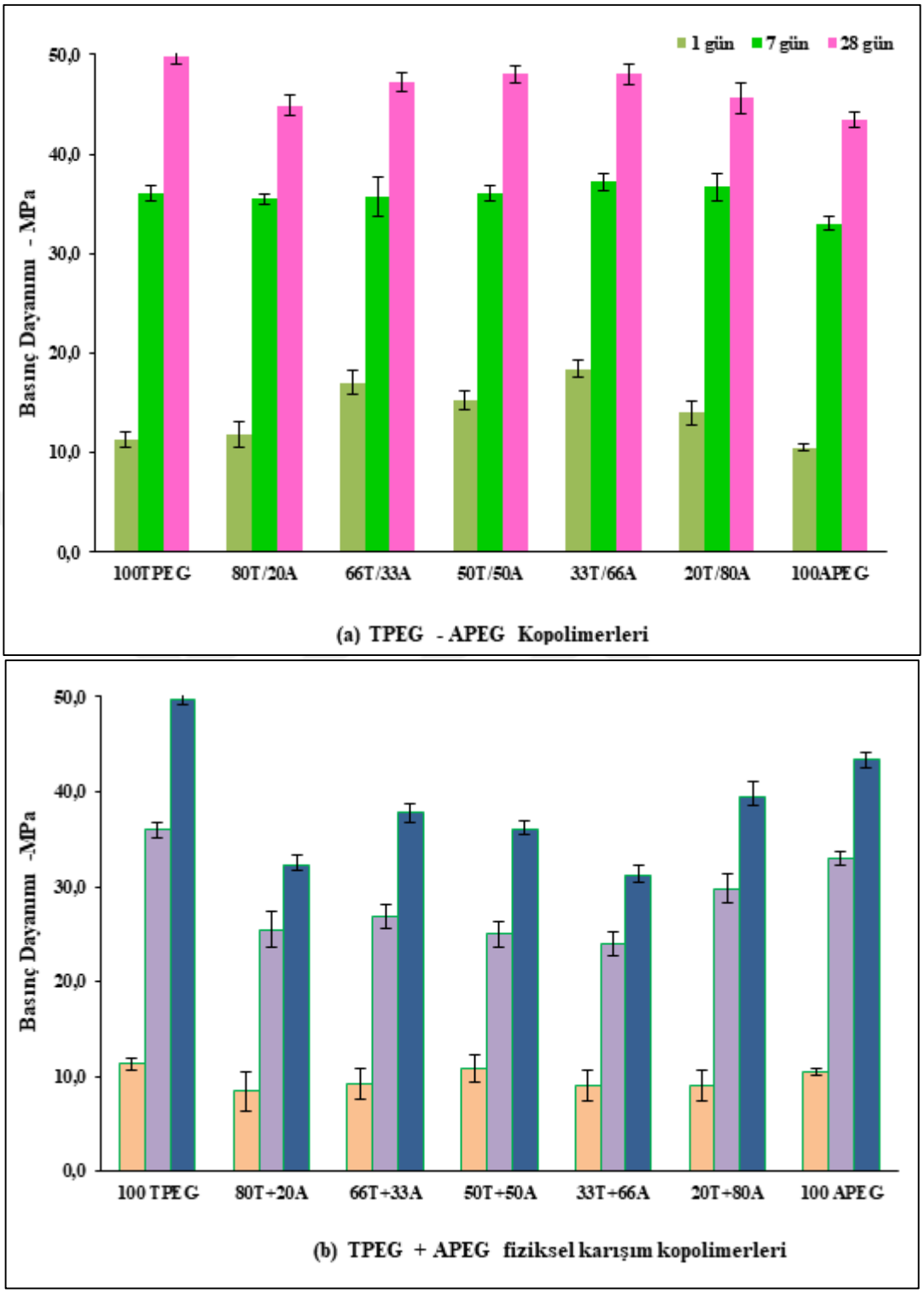
Şekil 4.15. Basınç dayanım değerleri a) V/A kopolimerlerinin ve b) V+A karışımlarının



Şekil 4.15.(Devam) Basınç dayanım değerleri a) V/A kopolimerlerinin ve b) V+A karışımlarının

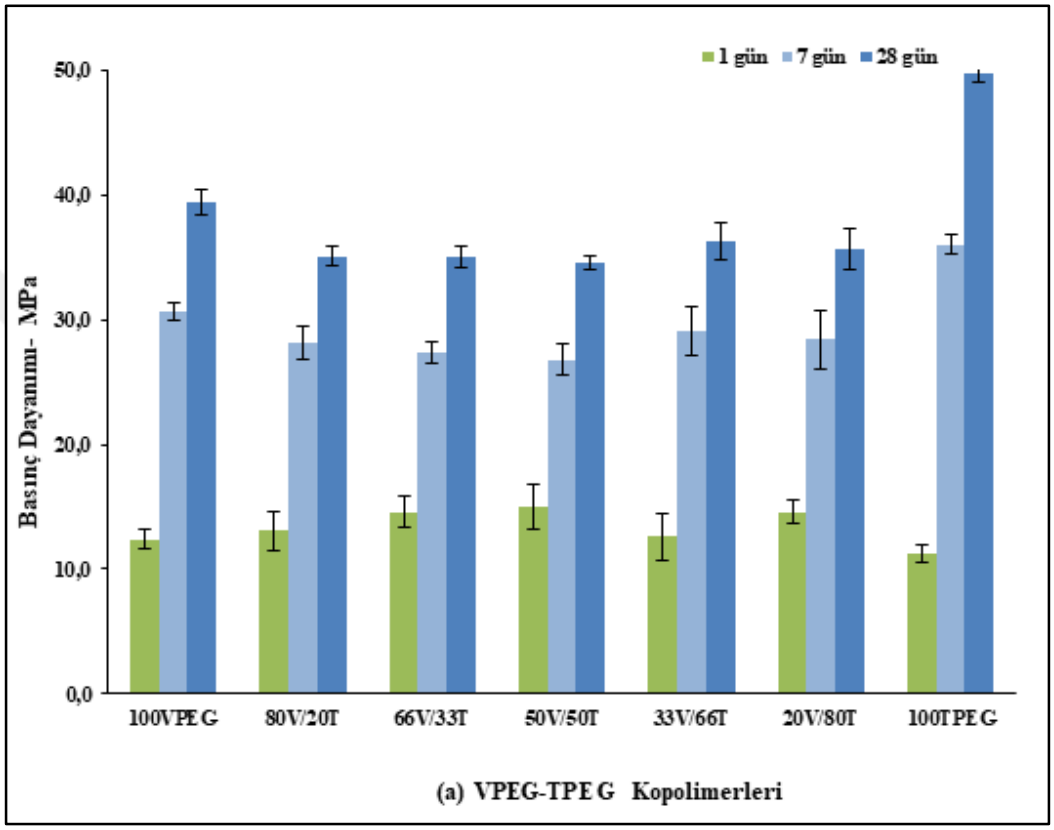
T/A kopolimerlerinde 28 günlük en yüksek basınç dayanımı 100 TPEG makromonomerinde gözlenmektedir. 67/33, 50/50 ve 33/67 oranlarındaki T/A karışımlarının basınç dayanım değerleri 100 TPEG dayanım değerine yakın çıkmıştır. Genel olarak T/A karışımlarının basınç dayanım değerleri diğer kombinasyonlu kopolimerlerinkinden daha yüksek bulunmuştur (Şekil 4.16a).

Şekil 4.16b'de T+A fiziksel kopolimerlerinin basınç dayanım değerlerinde en yüksek değer 100 TPEG kopolimerinde elde edilmiştir. T/A kopolimerlerinin basınç dayanım değerlerinde gözlenen yüksek değerler fiziksel karışımlarında gözlenmemektedir.

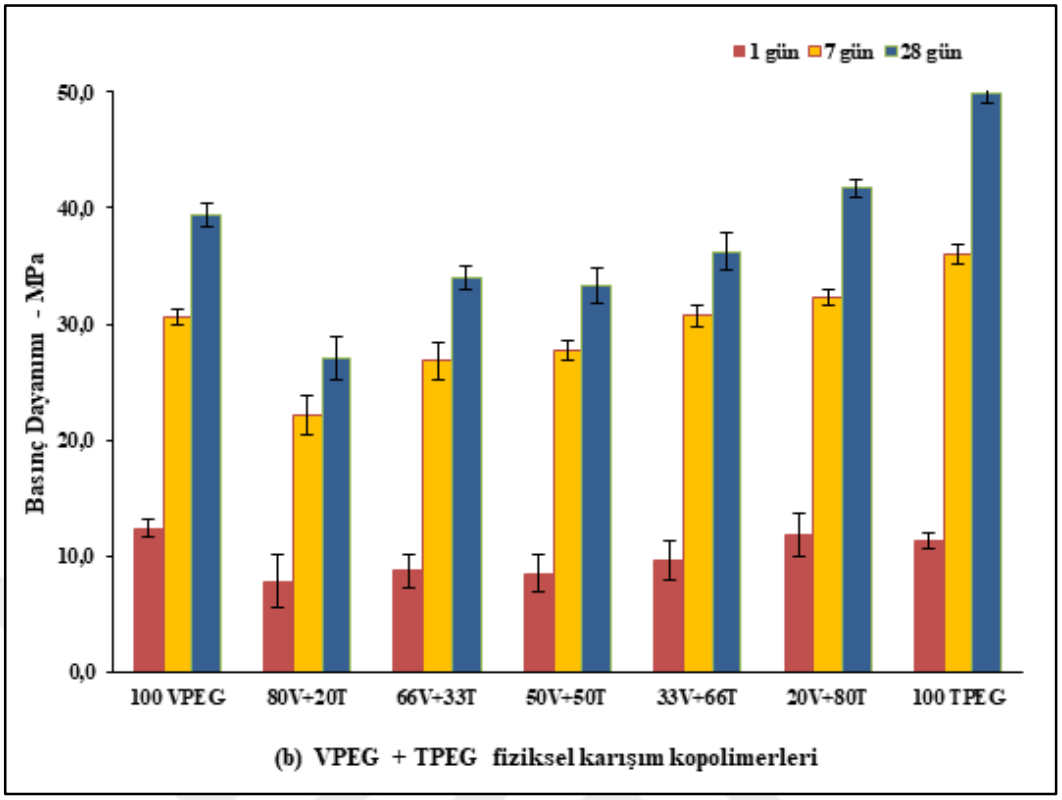


Şekil 4.16. Basınç dayanım değerleri a) T/A kopolimerlerinin ve b) T+A karışımlarının

Şekil 4.17'de V/T kopolimerlerinin basınç dayanım değerleri gösterilmektedir. Basınç dayanımlarının en düşük olduğu karışım kombinasyonu V/T kopolimerleri olmuştur. Tüm kombinasyonlarda en yüksek basınç dayanımı 100 TPEG kopolimerinde görülmesine neden olarak; çimento taneciğine adsorpsiyon oranının yüksek (kullanım dozajı en düşük) olmasının etkili olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.17. Basınç dayanım değerleri a) V/T kopolimerlerinin ve b) V+T karışımlarının



Şekil 4.17. (Devam) Basınç dayanım değerleri a) V/T kopolimerlerinin ve b) V+T karışımlarının

Son olarak, V+T fiziksel kopolimerlerinin basınç dayanımlarına bakıldığında V/T kopolimerlerinde olduğu gibi değerler tüm kombinasyonlardakinden düşük olarak bulunmuştur (Şekil 4.17b).

4.2.3. Zeta potansiyel ölçümleri

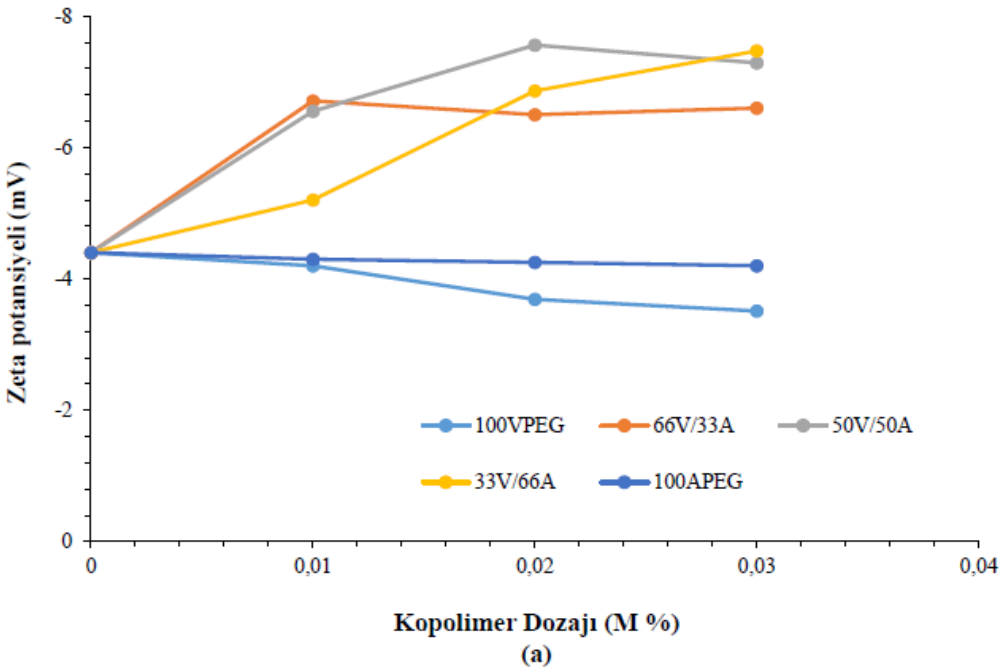
Zeta potansiyel ölçüm değeri yalnızca süperakışkanlaştırıcı adsorpsiyonuna bağlı değil aynı zamanda solüsyondaki çimento kaynaklı farklı konsantrasyonlarda bulunan iyonların (Ca^{+2}, SO_4^{-2}) derişimine de bağlı olmaktadır [40, 42]. 1 saat boyunca zeta potansiyel değeri -4,4 mV olarak sabit kalmıştır. Kopolimerlerin, dispersiyon mekanizmasını yorumlamak için çimento pastasındaki zeta potansiyel ölçüm değerlerine dozaj miktarları arttırılarak bakılmıştır. Dispersiyon mekanizmasında, süperakışkanlaştırıcı ilavesi ile zeta potansiyel değerinde izoelektrik noktasına (0 mV) doğru artış sterik etkinin etkili olduğunu belirten çalışmalar bulunmaktadır [40].

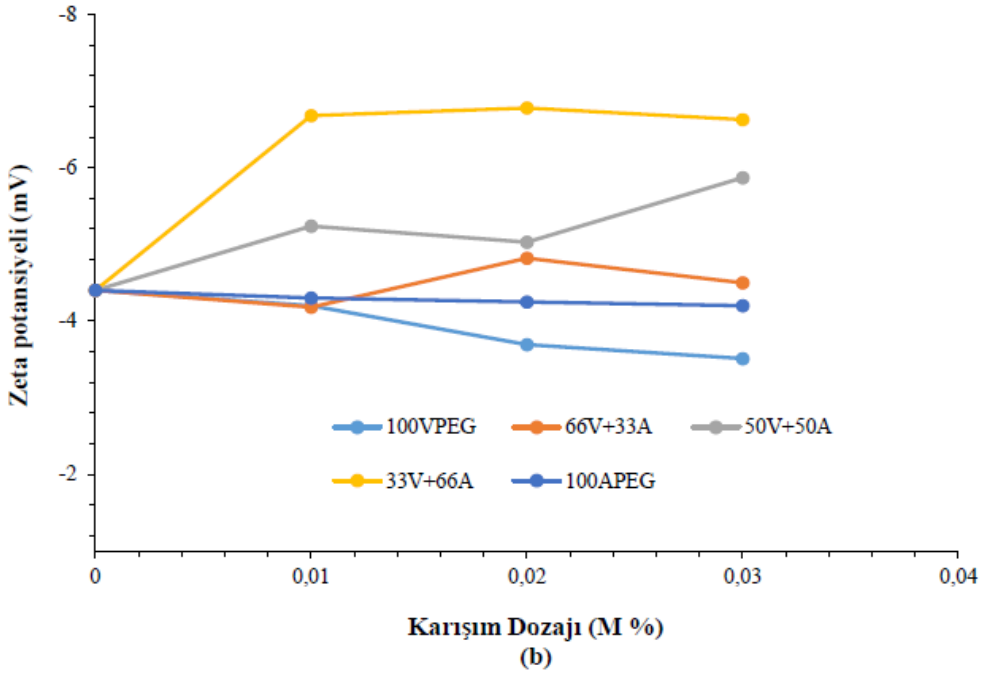
Zaman aralıklı zeta potansiyel ölçümlerinde, çimento pastasının hazırlanmasından sonraki ilk saatte -4,4 mV'lik başlangıç zeta potansiyel değerinde bir değişiklik

gözlenmemiştir. Bu, ölçüm esnasında ilk saatte zeta potansiyelinin yalnızca PC adsorpsiyonundan etkilenmiş olduğu anlamına gelmektedir. Kopolimerler ve karışımlar için dispersiyon mekanizmasını araştırmak için çimento pastasındaki zeta potansiyelleri artan dozajlar ile ölçülmüştür. Kopolimerler ve karışımların zeta potansiyel değerleri, iyi dağılma özelliklerini gösteren, sıfıra yakın noktalardır. Bununla birlikte, kopolimerler ve karışımlar arasındaki zeta potansiyellerinde önemli bir fark görülmemiştir.

V/A kopolimerlerinde adsorpsiyon oranının düşük olduğu yani çimento harcında eşit kıvama gelmesi için gerekli olan kullanım dozajının fazla olduğu karışım oranlarında (örneğin 33V/67A, 50V/50A oranları gibi) zeta potansiyel değerleri yükselmektedir. Bu grupta en düşük zeta potansiyel değeri, 100 VPEG makromonomerinde görülmektedir. Hem kıvam koruma özelliği hem de düşük kullanım dozajı ile bu değer birbiriyle uyumludur (Şekil 4.18a).

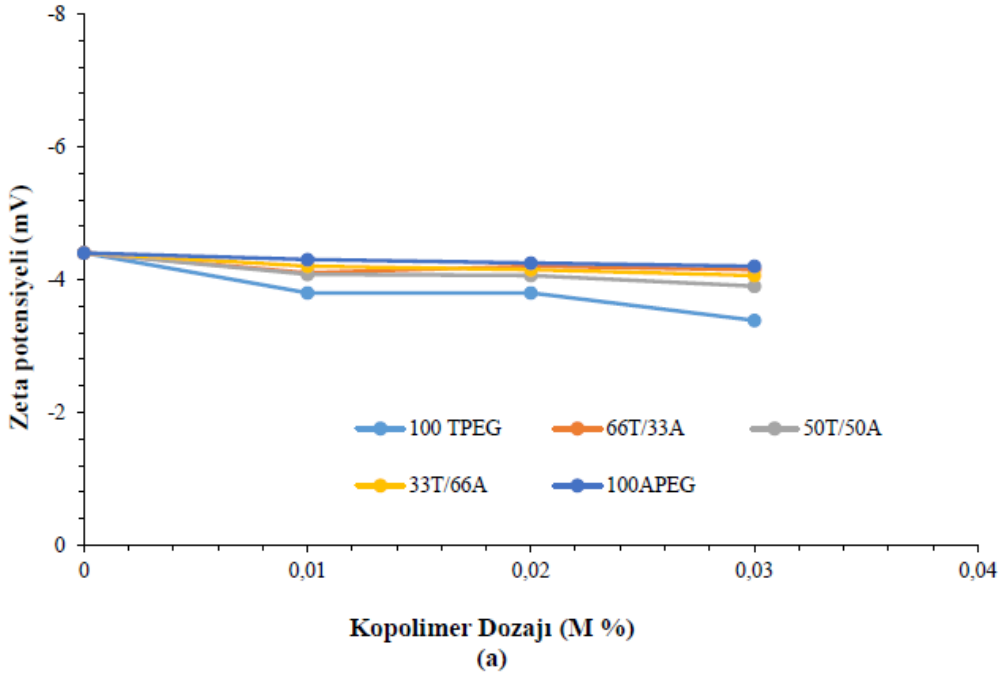
Şekil 4.18b'de V+A fiziksel kopolimerlerinin dozaj artışı ile zeta potansiyel ölçüm değerlerindeki değişim gösterilmektedir. Fiziksel kopolimerlerinin, kopolimerlerdeki zeta potansiyel ölçüm değerlerinin daha düşük okunduğu gözlenmiştir. Buna neden olarak; iki farklı kopolimerin sahip olduğu iyonik grupların ve non-polar grupların fazla olmasıyla çimento yüzeyine yakın olan stern tabakası ile kayma tabakası arasındaki mesafeyi arttırdığı düşünülmektedir.

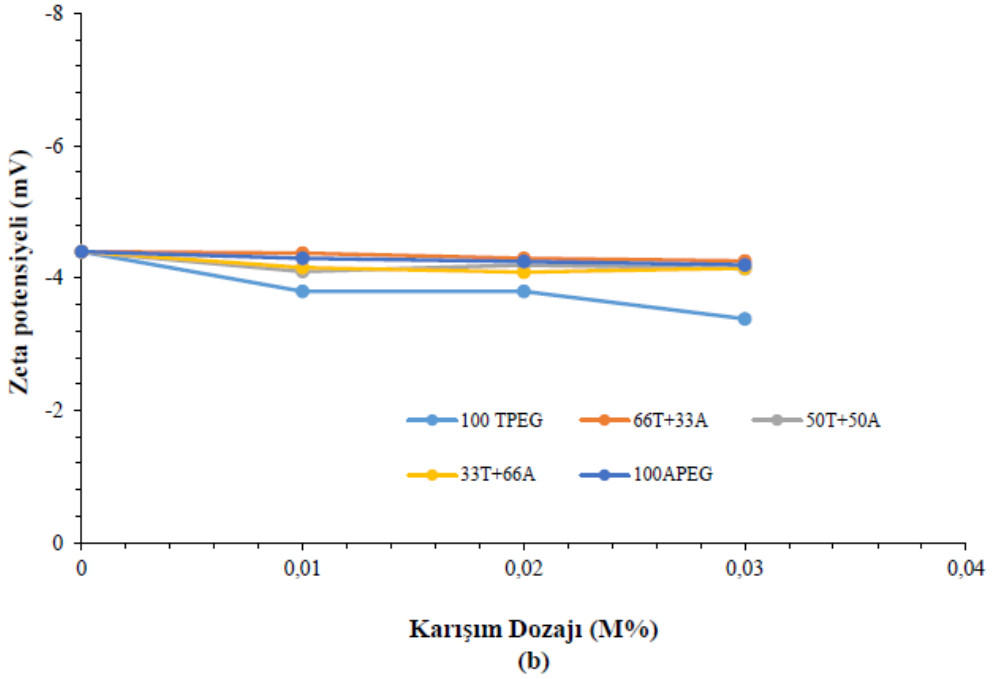




Şekil 4.18. Zeta potansiyel değerleri a) V/A kopolimerlerinin, b)V+A karışımlarının

Şekil 4.19a'da T/A kopolimerlerinin 33/67 ve 100 APEG oranlarındaki kopolimerlerin zeta potansiyel ölçüm değerleri artan dozaj yüzdesiyle artış eğilimi göstermektedir. 100 TPEG makromonomerinin kullanım oranı arttıkça, zeta potansiyel değerinde izoelektrik noktasına yaklaşmaktadır.



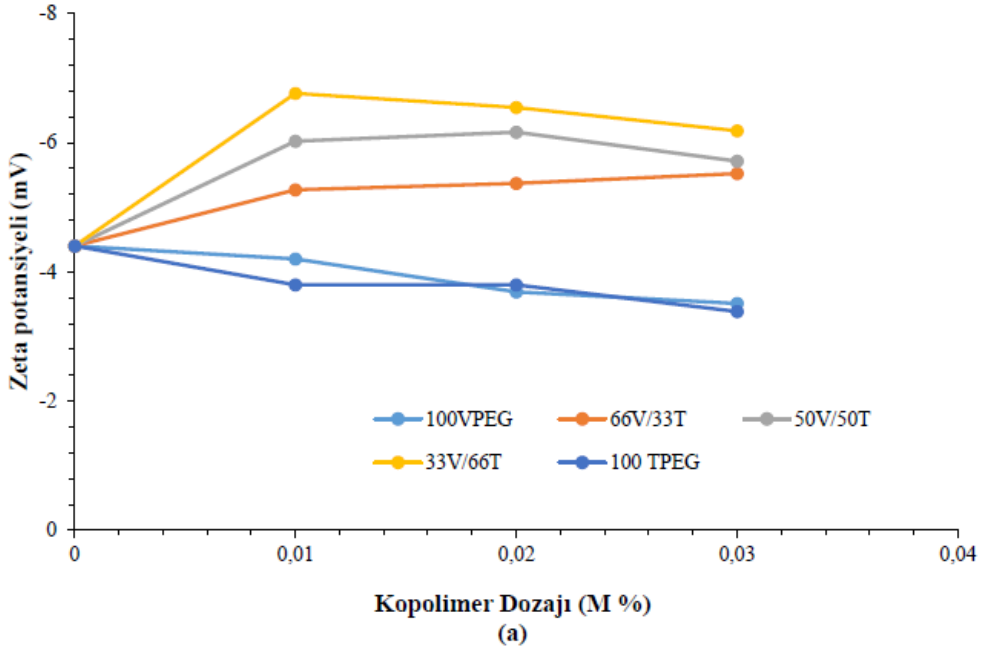


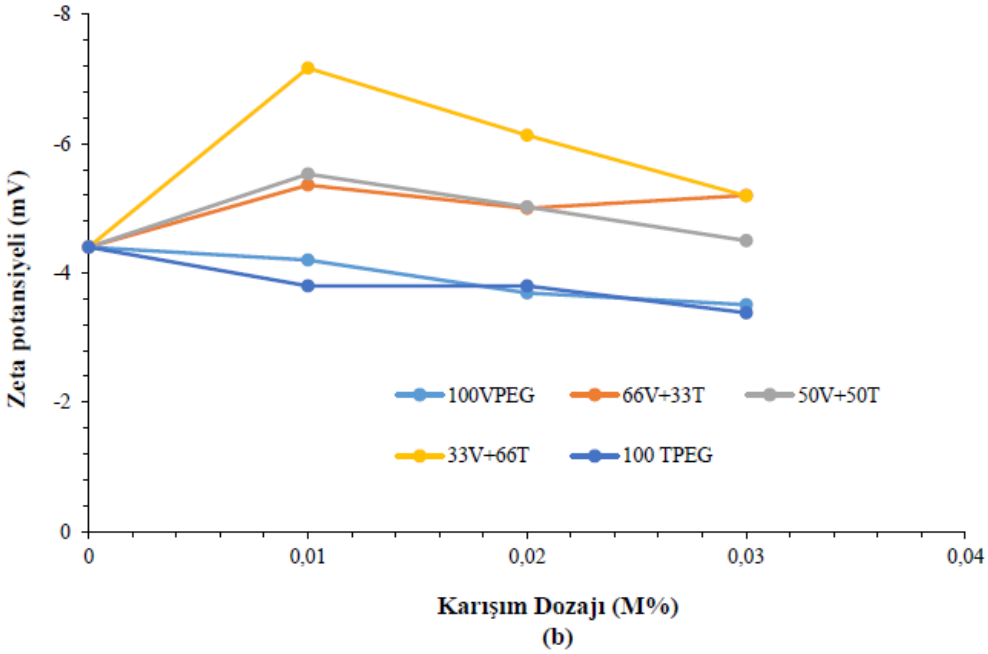
Şekil 4.19. Zeta potansiyel değerleri a) T/A kopolimerlerinin, b) T+A karışımlarının

T+A fiziksel kopolimerlerinin zeta potansiyel ölçüm değerleri Şekil 4.19b'de gösterilmektedir. Kopolimerlerinden farklı olarak dozaj artışıyla azalma eğilimi gözlenmektedir. Bu azalış, kıvam kaybı ve çimento harcındaki kullanım dozaj yüzdelerinde de gözlenmiştir. Ancak genel olarak kopolimerler ile karışımlar arasında çok fark gözlenmemiştir.

Şekil 4.20a'da V/T kopolimerlerinin artan dozaj yüzdeleri ile zeta potansiyel değerlerinin değişimi gösterilmektedir. VPEG makromonomeri ile TPEG makromonomerlerinin zeta potansiyel artış değerleri yakın olmakla beraber kıvam kayıpları ve çimento harç deneylerinde eşit kıvamı (25±1 cm) tutturmak için kullanılan dozaj miktarları da yakın değerlerdedir. Bu durum, yan dal zincirlerinin ve ana polimer zincirindeki anyonik grup yapılarının ve yoğunluklarının benzerliğinden kaynaklanmaktadır. Kopolimerlerinde 67/33, 33/67 ve 50/50 oranlarındaki kopolimerlerinin zeta potansiyel artışları yakın değerlerde gözlenmektedir.

Son olarak V+T fiziksel kopolimerlerinin zeta potansiyel ölçüm değerleri incelendiğinde tüm karışım oranlarında birbirlerine yakın değerler bulunmuştur (Şekil 4.20b). Karışım oranlarındaki değişim, zeta potansiyel ölçüm değerlerinde çok farklılık oluşturmamıştır.





Şekil 4.20. Zeta potansiyel değerleri a) V/T kopolimerlerin, b)V+T karışımların

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında yeni tip TPEG-ko-APEG, TPEG-ko-VPEG ve VPEG-ko-APEG bazlı PC'ler serbest radikalik polimerizasyonla başarılı olarak sentezlenmiştir. Farklı oranlardaki makromonomerlerden elde edilen kopolimerler, aynı oranlara sahip fiziksel karışımlarla karakterizasyon ve çimento harç deneylerinde karşılaştırılmıştır. Çalışmalarda üç farklı tip makromonomerin (VPEG, TPEG ve APEG) yanında ticari olarak kullanılan MPEG tipi PC'de kullanılmıştır. Üç farklı tipteki makromonomerin, kopolimerleri 80/20, 67/33, 50/50, 33/67, 20/80 oranlarında olmak üzere 15 adet olarak sentezlenmiştir. Aynı oranlarda fiziksel olarak karışımlar da hazırlanmıştır. Hazırlanan makromonomerlerin, kopolimerlerin ve karışımların DSC, ^{1}H-NMR, GPC ve FTIR analizleri yapılmıştır.

Bu çalışma ile literatürde ilk defa;

- Farklı uygulamalarda ticari olarak kullanılan üç ana tip PC'nin (APEG, TPEG ve VPEG) kopolimerleri sentezlenmiştir.
- Bu kopolimerlerin farklı oranlarda kullanılmasıyla çimento harcı üzerindeki etkileri incelenmiştir.
- Kopolimerlerin kullanıldığı oranlarda karışımlar hazırlanmış ve onların etkileri karşılaştırılmıştır.

Çalışmanın başlangıcında referans reçeteyi belirlemek amacıyla farklı sıcaklıklar (80, 85 ve 90^{o}C) ve reaksiyon süreleri (3, 3,5 ve 4saat) kullanılarak polimerizasyonlar yapılmış ve bu polimerlerin çimento harcındaki etkileri incelenmiştir. Böylelikle optimum koşullar belirlenmiş, ardından polimerler bu koşullarda sentezlenmiştir. Sıcaklık, süre ve karıştırma hızlarının optimum değerlerini oluşturmanın yanında makromonomeri, başlatıcı tipini ve kullanım oranlarını belirlemek için de yaklaşık elli adet ön deneme yapılmıştır.

Jel geçirgenlik kromotografisi sonuçları, TPEG-ko-APEG, TPEG-ko-VPEG ve VPEG-ko-APEG kopolimerlerinin TPEG, APEG ve VPEG'in değerleri arasında olduğunu gösterirken, en yüksek molekül ağırlığının TPEG tipi polimerden elde edildiğini ortaya koymaktadır. En düşük molekül ağırlığına sahip kopolimer ise APEG tipidir. TPEG'in yüksek molekül ağırlığında olması, çimento harç numunelerinde yüksek basınç dayanımı ve uzun süre kıvam koruma sağlamıştır. APEG tipi kopolimer ise düşük molekül ağırlığından dolayı çimento harcında sabit kıvama getirmek için kullanılan dozajın yüksek olmasına neden olmuştur. Düşük molekül ağırlıklı kopolimerlerin çimento taneciğine adsorpsiyonları düşük bulunmuş, dolayısıyla çimento harcını sabit kıvama getirmek için gereken kullanım dozajı yüksek olmuştur.

FTIR ve ^{1}H-NMR spektrumları, karakteristik fonksiyonel grupları teyit etmektedir ve polimerizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

FTIR spektrumlarında karbonil grupları, hidrofobik alifatik gruplar ve hidrofilik oksietilen grupları gözlenmektedir. Polimerizasyonda kullanılan AA ve MAn karakteristik pikleri tüm kopolimerlerde gözlenmiştir.

DSC analizi ile makronomomerlerde ve kopolimerlerde molekül ağırlığının artmasıyla erimenin başladığı sıcaklıklarda düşme gözlenmiştir. Bu düşme kopolimerlerde daha fazla gözlenmektedir. Buna neden olarak polimerizasyondaki AA ve MAn varlığı görülmektedir. Kopolimerlerdeki kristalin miktarı, makromonomerlerdekine göre daha azdır.

^{1}H-NMR spektrumlarında, kopolimerlerdeki PEG yan grupları geniş yoğunlukta pikler vermiştir. Piklerin genişlemesiyle rezonans kaymaları polimerizasyonun olduğunu göstermektedir. PEG yan gruplarının teorik olarak bilinen M_n değerleri, ^{1}H-NMR pik hesaplamalarında da bulunmuştur.

Harçların dispersiyon, kıvam koruma ve basınç dayanım özellikleri kopolimerler ve karışımları karşılaştırmak için incelenmiştir. Kopolimerlerin dayanım ve adsorpsiyon özellikleri karışımlarınkinden daha iyi çıkarken, karışımların kıvam koruma özellikleri kopolimerlere göre daha iyi sonuç vermiştir.

Kopolimerlerin ve karışımların zeta potansiyel değerleri arasında çok fark gözlenmemiştir. Ancak, kopolimerler ve karışımların zeta potansiyel değerlerine göre VPEG ve TPEG makromonomerlerindeki değerler daha düşük olarak bulunmuştur. Bu da, çimento harcındaki uzun süre kıvam koruma ve yüksek adsorpsiyon değerleriyle tutarlı bulunmuştur.

Bu çalışma; karışımlar ve kopolimerlerin TPEG ve MPEG tipi PC'lere alternatif olarak farklı uygulamalarda kullanılabilir olduğunu göstermektektedir.

Bu çalışmanın devamı niteliğinde, ileriye dönük yapılabilecek çalışmalar kapsamında ise;

- İstenilen beton ya da çimento harç özelliklerinin elde edilmesi adına makromonomer tipi ve kopolimerdeki kullanım yüzdeleri dikkate alınarak seçim yapılması gerekmektedir. Bu seçimler yapılırken maliyetlerin yüksekliği, hammadde ithalatının zorluğu önem arz edebilmektedir.
- Bu tez çalışmasında tek tip molekül ağırlığında makromonomer kullanılmıştır. Molekül ağırlığı farklı olan makromonomerler kullanılarak çimentoda adsorpsiyon, kıvam koruma, mekanik özellikler incelenebilir.
- Kopolimerlerin ve karışımların, çimento harcı üzerinde incelenen etkileri, farklı tipteki mineral katkı malzemelerine (silis dumanı, uçucu kül, yüksek fırın cürufu) sahip beton karışımlarında da incelenebilir. Aynı zamanda inşaat sektöründe çok kullanılan yıkanmamış agregaya (kil varlığında) sahip beton karışımlarında da kopolimerlerin ve fiziksel karışımların su kesme, kıvam koruma gibi etkileri değerlendirilebilir.
- Kopolimer sentezinin yanı sıra terpolimer sentezlenebilir. Ayrıca negatif yüklere ve uzun yan dallara sahip yerli üretimi olan makromonomerler üzerinde çalışılabilir.

KAYNAKLAR

[1] Özkul H., Taşdemir M. A., Tokyay M., Uyan M., *Beton,* Türkiye Hazır Beton Birliği, İstanbul, 2004.

[2] Erdoğan S., Erdoğan T., *Sorular ve Yanıtlarıyla Beton*, Türkiye Hazır Beton Birliği, İstanbul, 2006.

[3] Akman S., *Deniz Yapılarında Beton Teknolojisi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 1992.

[4] TS EN 206, Beton- Bölüm 1: Özellik, performans, imalat ve uygunluk, *Türk Standartları Enstitüsü,* Ankara, 2002.

[5] Lei L., Plank J., A concept for a polycarboxylate superplasticizer possessing enhanced clay tolerance, *Cement and Concrete Research*, 2012, **42**, 1299–1306.

[6] Lei L., Plank J., Synthesis and Properties of a Vinyl Ether-Based Polycarboxylate Superplasticizer for Concrete Possessing Clay Tolerance, *Ind. Eng. Chem. Research,* 2014, **53**, 1048-1055.

[7] Parlak N., Sağlam A. R., Özer B., Farklı Kimyasal Yapıdaki Kür Malzemelerinin Su Kaybını Önleme ve Yapışma Davranışlarının İncelenmesi, *7.Ulusal Beton Kongresi*, İstanbul, Türkiye, 28-30 Kasım 2007.

[8] Dizdar Z., Tandırlı E., Katkı tipinin ve agrega ince malzeme oranının beton basınç dayanımına etkisi, *Hazır Beton Kongresi*, İstanbul, Türkiye, 20-23 Ekim 2011.

[9] Grzeszczyk S., Sudol M., Effect of the Chemical Structure of Superplasticizers Upon the Rheological Properties of Cement Pastes, *7th ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Berlin, Germany, 2003.

[10] Jayasree C., Gettu R., Cement-Superplasticizer Interaction and Its Effect on the Flow Behaviour of Superplasticized Paste and Concrete, *Yapılarda Kimyasal Katkılar 3. Sempozyumu*, Ankara, Türkiye, 2-3 Nisan 2009.

[11] TS EN 12350-2:BETON - Taze Beton Deneyleri - Bölüm2: Çökme (Slamp) Deneyi, *Türk Standartları Enstitüsü,* Ankara, 2002.

[12] Janowska-Renkas E., The effect of superplasticizers' chemical structure on their efficency in cement pastes, *Construction and Building Materials,* **38**, 2013, 1204-1210.

[13] Jolicoeur C., Nkinamubanzi P. C., Simard M. A., Piotte M., Progress in Understanding the Functional Properties of Superplasticizers in Fresh Concrete, *4th Canmet/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Montreal, Canada, 1994.

[14] Nishibayashi S., Inoue S., Yoshino A., Kurodo T., Kume T., A Study on the Flow of Highly Superplasticized Concrete, *4th Canmet/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Montreal, Canada, 1994.

[15] Skaggs C. B., Rakitsky W. G., Whitaker S. F., Applications of Rheological Modifiers and Superplasticizers in Cementitious Systems, *4th Canmet/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Montreal, Canada, 1994.

[16] Guslicov G., Mandoiu C., Meauta A., Garafil E., A New Water Reducing Admixture for the Production of Cements and Concretes, *5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Rome, Italy, 7-10 October 1997.

[17] Bian R. B., Miao C. W., Shen J., Review of Chemical Structures and Synthesis Methods for Polycarboxylate Superplasticizers, *5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Rome, Italy, 7-10 October 1997.

[18] Sakai D., Nozaki T., Atarashi D., Daimon M., Interaction Between Superplasticizers and Ecocement, *5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Rome, Italy, 7-10 October 1997.

[19] Gupta V., Cheung J., Chun B.W., Koyata H., Jeknavorian A. A., Influence of Cement Chemistry on the Performance of Polycarboxylate-Based Superplasticizers, *5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Rome, Italy, 7-10 October 1997.

[20] TS EN 196-1 Çimento Deney Metotları, - Bölüm1: Dayanım Tayini, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, 2009.

[21] Neville A., *Neville on Concrete*, ACI, Farmington Hills, Michigan, 2003.

[22] TS EN 934-2+A1, Kimyasal katkılar-Beton, harç ve şerbet için-Bölüm 2: Beton katkıları – Tarifler, özellikler, uygunluk, işaretleme ve etiketleme, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, 2008.

[23] Ramachandran V. S., *Concrete Admixtures Handbook Properties, Science and Technology*, Second Edition, Noyes Publications, New Jersey, USA, 1995.

[24] Gökçe M., Aslan Ö., Keskin Ö. K., Ertün T., Kimyasal Katkılar ile Çimentoların Uyumunun Araştırılması, *Yapılarda Kimyasal Katkılar 3. Sempozyumu*, Ankara, Türkiye, 2-3 Nisan 2009.

[25] Ohama Y., Recent research and Development of Polymer-Modified Mortar and Concrete in Japan, *7.Ulusal Beton Kongresi*, İstanbul, Türkiye, 28-30 Kasım 2007.

[26] Monteiro J. M., Role of Chemical Admixtures in the Concrete Industry, *Yapılarda Kimyasal Katkılar 4. Sempozyumu*, Ankara, Türkiye, 24-25 Ekim 2013.

[27] Laskar A. I., Talukdar S., Rheological behavior of high performance concrete with mineral admixtures and their blending, *Construction and Building Materials*, 2008, **22**, 2345–2354.

[28] Li Y., Yang C., Zhang Y., Zheng J., Guo H., Lu H., Study on dispersion, adsorption and flow retaining behaviors of cement mortars with TPEG-type polyether kind polycarboxylate superplasticizers, *Construction and Building Materials*, 2014, **64**, 324–332.

[29] Habbaba A., A Comprehensive Study on Multiple Phenomena Originating From Sulfate Ions which Influence the Dispersing Mechanism of Polycarboxylate Based Superplasticizers in Cementitious Systems, Doctoral Thesis, Technical University Of Munich, Chair of Construction Chemistry, 2012.

[30] Sone T., Sarker S. L., Uchikawa H., The Influence of Cross-linked and NSF Superplasticizer on the flow properties of Blended Cements, *4th Canmet/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Montreal, Canada, 1994.

[31] Şen H., Ünsal A., *Beton ve Beton Malzemeleri Laboratuar Deneyleri*, Ulaştırma Bakanlığı Karayolları Genel Müdürlüğü, Ankara, 2008.

[32] Hirata T., Cement Dispersant, 1981, JP Patent 84, *Nippon Shokubai*.

[33] Nkinamubanzi P., Baalbaki M., Aitcin P., Comparison of the Performance of Four Superplasticizers on High-Performance Concrete, *5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Rome, Italy, 7-10 October 1997.

[34] Vovk A. I., Polyfunctional Superplasticizers Based on Copolymers, *5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Rome, Italy, 7-10 October 1997.

[35] Liu X., Wang Z., Zheng Y., Cui S., Lan M., Li H., Zhu J., Liang X., Preparation, Characterization and Performances of Powdered Polycarboxylate Superplasticizer with Bulk Polymerization, *Materials*, 2014, **7**, 6169-6183.

[36] Xiuxing M. A., Synthesis of New Polyether Superplasticizer, *Journal of Wuhan University of Technology and Springer*, DOI: 10.1007/s11595-010-0095-y.

[37] Habbaba A., Lange A., Plank J., Synthesis and Performance of a Modified Polycarboxylate Dispersant for Concrete Possessing Enhanced Cement Compatibility, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **129**(1), 346-353.

[38] Schröfl Ch., Gruber M., Plank J., Preferential adsorption of polycarboxylate superplasticizers on cement and silica, *Cement and Concrete Research*, 2012, **42**(11), 1401-1408.

[39] Plank J., Keller H., Mineralization of CaCO3 in the presence of polycarboxylate comb polymers, *Cement and concrete research*, 2011, **54**, 1-11.

[40] Plank J., Pöllmann K., Zouaoui N., Andres P. R., Schaefer C., Synthesis and performance of methacrylic ester based polycarboxylate superplasticizers possessing hydroxy terminated poly(ethylene glycol) side chains, *Cement and Concrete Research*, 2008, **38**, 1210-1216.

[41] Baofan C., Synthesis of a Macromer, MPEGAA, Used to Prepare an AMPS-modified Polyacrylic Acid Superplasticizer, *Journal of Wuhan University of Technology and Springer*, DOI: 10.1007/s11595-013-0842-y.

[42] Plank J., Sachsenhauser B., Impact of Molecular Structure on Zeta Potential and Adsorbed Conformation of α-Allyl-ω-Methoxypolyethylene Glycol-Maleic Anhydride Superplasticizers, *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2006, **2**, 233-239.

[43] Saçak M., *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, 2004.

[44] Basan S., *Polimer Kimyası*, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas, 2001.

[45] Özbay S., Perfloro Akrilat, Metil Metakrilat ve Butil Akrilatın Çözelti İçinde Katılma Polimerizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2010, 271580.

[46] Kazancı A., Polimer Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Katalizör Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2010, 256360.

[47] Polimer Grubu, Diferansiyel Taramalı Kalorimetri, http://polimernedir.com/polimer-fizigi/polimer-karakterizasyonu/diferansiyel-taramali-kalorimetri-dsc/, (Ziyaret tarihi: 18 Haziran 2010)

[48] Kemaloğlu, Ş., Termal Ara Yüzey Malzemesi Olarak Kullanılabilecek Polimer/Bor Nitrür Mikro ve Nanokompozitlerinin Üretim Teknolojilerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Entitüsü, Kocaeli, 2009, 259402.

[49] Metaxa Z. S., Polycarboxylate Based Superplasticizers as Dispersant Agents for Exfoliated Graphene Nanoplatelets Reinforcing Cement Based Materials, *Journal of Engineering Science and Technology Review*, 2015, **8**(5), 1-5.

[50] Hirsch C., Plank J., Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption, *Cement and Concrete Research*, 2007, **37**, 537-542.

[51] Plank J., Sachsenhauser B., Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution, *Cement and Concrete Research*, 2009, **39**, 1-5.

[52] Aras L., Büyükyağcı A., Tuzcu G., Synthesis of copolymers of methoxy polyethylene glycol acrylate and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid: Its characterization and application as superplasticizer in concrete, *Cement and Concrete Research*, 2009, **39**, 629-635.

[53] Donnet M., Aimable A., Lemaître J., Bowen P., Contribution of aggregation to the growth mechanism of seeded calcium carbonate precipitation in the presence of polyacrylic acid, *J. Phys. Chem. B*., 2010, **114,** 12058–12067.

[54] Lange A., Hirata T., Plank J., Influence of the HLB value of polycarboxylate superplasticizers on the flow behavior of mortar and concrete, *Cement and Concrete Research*, 2014, **60**, 45-50.

[55] Plank J., Lange A., Optimization of comb-shaped polycarboxylate cement dispersants to achieve fast-flowing mortar and concrete, *Journal of Applied Polymer*, 2014, **132**, 42529.

[56] Lee Y., Chen S., Hsu K., Effects of Molecular Weight of Sulphonated Phenolic Resins on the Properties of Cementitious Materials, *5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Rome, Italy, 7-10 October 1997.

[57] Plank J., Schröfl Ch., Gruber M., Lesti M., Sieber R., Effectiveness of polycarboxylate superplasticizers in ultra-high strength concrete: the importance of PCE compatibility with silica fume, *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2009, **7**, 5-12.

[58] Meddah M. S., Suzuki M., Sato R., Influence of a combination of expansive and shrinkage-reducing admixture on autogenous deformation and self-stress of silica fume high-performance concrete, *Construction and Building Materials*, 2011, **25**, 239–250.

[59] Rashkov I., Manolova N., Li S.M., Espartero J. L., Vert M., Synthesis, characterization, and hydrolytic degradation of PLA/PEO/PLA triblock copolymers with short Poly(l-lactic acid) chains, *Macromolecules*, 1996, **29**, 50-56.

[60] Arıcan M.O., Mert O., Synthesis and properties of novel diisopropyl-functionalized Polyglycolide-PEG copolymers, *RSC Advances*, 2015, **5**, 71519-71528.

[61] Peng X., Li X., Chen D., Ma D., Effect of Side Chains on the Dispersing Properties of Polycarboxylate-type Superplastisers in Cement Systems, *Magazine of Concrete Research*, 2013, **65**(7), 422-429.

[62] Piekarczyk B. Ł., The type of air-entraining and viscosity modifying admixtures and porosity and frost durability of high performance self-compacting concrete, *Construction and Building Materials*, 2013, **40**: 659–671.

[63] Li C., Feng N., Li Y., Chen R., Effects of polyethylene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water-reducers, *Cement and Concrete Research*, 2005, **35**, 867-873.

[64] Felekoglu B., Sarıkahya H., Effect of chemical structure of polycarboxylate based superplasticizers on workability retention of self-compacting concrete, *Concrete Constr. Build. Materials*, 2008, **22**, 1972–80.

[65] Plank J., Dai Z., Andres P. R., Preparation and Characterization of new Ca-Al-polycarboxylate layered double hydroxides, *Materials Letters*, 2006, **60**, 3614-3617.

[66] Zeghib R., Nacer-Bey M., Study and Formulation of High Performance Concrete with Various Ultrafine Admixtures, *5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Rome, Italy, 7-10 October 1997.

[67] Pecur I. B., Stirmer N., Compatibility of Polycarboxylate Superplasticizers with Cements, *5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Rome, Italy, 7-10 October 1997.

[68] Mitsui K., Yonezawa T., Kinoshita M., Shimono, Application of a New Superplasticizer for Ultra High-Strength Concrete, *4th Canmet/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Montreal, Canada, 1994.

[69] Maximilien S., Ambroise J., Pera J., Influence of Acryclic Polymers on the Rheolog of Mortars, *4th Canmet/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Montreal, Canada, 1994.

[70] Geetha B., Mandal A. B., Ramasami T., Synthesis, Characterization and Micelle Formation in an Aqueous Solution of Methoxypoly(ethylene glycol) Macromonomer, Homopolymer and Graft Copolymer, *Macromolecules*, 1993, **26**, 4083-4088.

[71] Marchon D., Sulser U., Eberhardt A., Flatt R. J., Molecular design of comb-shaped polycarboxylate dispersants for environmentally friendly concrete, *Soft Matter*, 2013, **9**, 10719-10728.

[72] Guerrini G. L., Biolzi L., Cassar L., Colombet P., Superplasticizers and Mechanical Properties of a Very High Performance Concrete, *5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Rome, Italy, 7-10 October 1997.

[73] Kong F., Pan L., Wang C., Zhang D., Xu N., Effects of Polycarboxylate Superplasticizers with Different Molecular Structure on the Hydration Behavior of Cement Paste, Construction and Building Materials, 2016, **105**, 545-553.

[74] Baradan B., Tosun K., Felekoğlu B., Compatibility of a Polycarboxylate-based superplasticiser with different set-controlling admixtures, *Construction and Building Materials*, 2011, **25**, 1466-1473.

[75] Rongguo Z., Qiong L., Yong L., The synthesis Technique of Polyacrylic Acid Superplasticizer, *Journal of Wuhan University of Technology and Springer*, DOI: 10.1007/s11595-008-6830-y.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] **Dizdar Z.**, Özkoç G., Farklı bileşimlere sahip poli(laktik asit) esaslı filmlerin mekanik özellikleri, kaynaklanabilme (seal) ve evoh' a yapışma davranışının incelenmesi, *PAGEV,* 2012, 302, 122-127.

[2] **Dizdar Z**., Tandırlı E., Katkı tipinin ve agrega ince malzeme oranının beton basınç dayanımına etkisi, *Hazır Beton Kongresi*, İstanbul, Türkiye, 20-23 Ekim 2011.

[3] **Dizdar Z**., Arca E.,VPEG makromonomeri kullanılarak farklı molekül ağırlığına sahip hiper akışkanlaştırıcı polimerin sentezlenmesi ve beton performansı üzerine etkilerinin incelenmesi, *12.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, İzmir, Türkiye, 23-26 Ağustos 2016.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Bursa'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Kocaeli'nde tamamladı. 2003 yılında Kocaeli Anadolu Lisesi'nden mezun olduktan sonra Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne birincilik ile girdi. Lisans eğitimini 2008 yılında bölüm ikincisi olarak tamamladı. 2009-2011 yılları arasında, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. 2012 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda doktora öğrenimine başlamıştır. 2005-2011 yılları arasında Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi'nde İşletme öğrenimini tamamladı. 2008 yılından bu yana Nuh Beton AŞ'de Katkı Üretim ve Geliştirme Şefi olarak çalışmaktadır.