

**BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ BİR KİTOSAN ESASLI SÜPERPLASTİKLEŞTİRİCİNİN SENTEZİ VE**  
**ÇİMENTO HAMURUNDAKİ ETKİNLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**



**KİMYA ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**UĞUR SEMİH AYTAÇ**

**ZONGULDAK**

**KASIM 2017**

**BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ BİR KİTOSAN ESASLI SÜPERPLASTİKLEŞTİRİCİNİN SENTEZİ VE**  
**ÇİMENTO HAMURUNDAKİ ETKİNLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

**KİMYA ANABİLİM DALI**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**Uğur Semih AYTAÇ**

**DANIŞMAN: Prof. Dr. Şadi ŞEN**  
**İKİNCİ DANIŞMAN: Prof. Dr. Hülya ARSLAN**

**ZONGULDAK**  
**Kasım 2017**

**KABUL:**

Uğur Semih AYTAÇ tarafından hazırlanan “Yeni Bir Kitosan Esaslı Süperplastikleştiricinin Sentezi ve Çimento Hamurundaki Etkinliğinin Araştırılması” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 17/11/2017

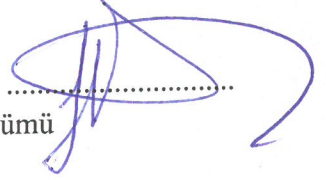
**Danışman:** Prof. Dr. Şadi ŞEN

Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü



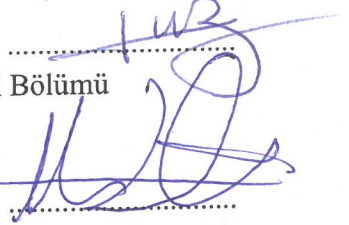
**İkinci Danışman:** Prof. Dr. Hülya ARSLAN

Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü



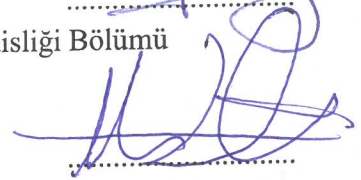
**Üye:** Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü



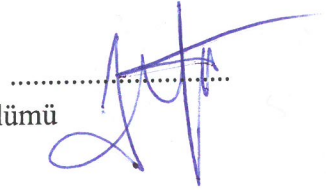
**Üye:** Doç. Dr. Turhan BİLİR

Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü



**Üye:** Yrd. Doç. Dr. Jülide YENER

Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü



**ONAY:**

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

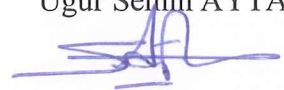
.../.../20....



Doç. Dr. Ahmet ÖZARSLAN  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

*“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”*

Uğur Semih AYTAÇ



## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### YENİ BİR KİTOSAN ESASLI SÜPERPLASTİKLEŞTİRİCİNİN SENTEZİ VE ÇİMENTO HAMURUNDAKİ ETKİNLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Uğur Semih AYTAÇ

Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şadi ŞEN

İkinci Danışman: Prof. Dr. Hülya ARSLAN

Kasım 2017, 105 sayfa

Süper akışkanlaştırıcı / yüksek oranda su azaltıcılar, düşük su/çimento (w/c) oranı ile betona yüksek oranda kıvam kazandıran, kıvamını koruyan, ürün tipine göre erken veya nihai dayanımları arttıran katkılardır. Sülfolanmış kitosanın (SCS) süperplastikleştirici olarak etkinliğinin incelenmesi ile ilgili literatürde sadece birkaç çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda SCS, polikarboksilat süperplastikleştiricilere (SPs) kıyasla özellikle çimento pastası akışkanlığı ve betonun çökme ile ilgili olarak daha iyi uygulama performansı sergilediği görülmüştür. Bu sonuçlardan yola çıkarak sülfolanmış kitosan-g-polietylenglikolmetakrilat (Sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA) graft kopolimerlerinin de betonda süperplastikleştirici olarak, sudaki çözünür nitelikteki POEGMA yan dallarından dolayı çok daha iyi sonuç verebileceğini düşünerek, Sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerlerinin taze betonda kitosan esaslı yeni bir süperplastikleştirici olarak sentezlenmesi amaçlanmıştır. SCS, doğal yenilenebilir kaynaklardan üretilmiş ve biyobozunabilir olmasından dolayı gelecekte

## ÖZET (devam ediyor)

hazır beton endüstrisinde, beton katkı maddesi olarak kullanılması ve literatüre yenilik getirmesi bakımından önemlidir. Kitosan ve POEGMA esaslı Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerleri serik amonyum nitrat (CAN) başlatıcı olarak kullanılarak redoks serbest radikal polimerizasyonu vasıtasıyla oligo (etilen glikol metil eter) metakrilatın (OEGMA) kitosan üzerine aşılması yolu ile hazırlanmıştır. Kitosan-g-POEGMA, dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmıştır. Elde edilen yapılar; FT-IR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, HMBC, HSQC, DEPT, COSY NMR ve Elementel (kükürt) analizi ile karakterize edildi. Analiz sonuçlarına göre suda ki çözünürlük miktarı ve sülfat oranı en yüksek olan dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış kitosan ve sülfolanmış kitosan-g-POEGMA taze beton içerisindeki şahit betona karşı aynı dizayn ve slumpta, su azaltma özellikleri, kıvam kaybı, hava miktarı, birim ağırlığı ve 1, 3, 7, 28 günlük beton dayanım sonuçları incelenmiştir. Şahit betona göre; sülfolanmış graft %6, sülfolanmış kitosan %5 su kestiği görülmüştür. Şahit beton birim ağırlığı 2380 kg/m<sup>3</sup>, sülfolanmış graft 2395 kg/m<sup>3</sup> ve sülfolanmış kitosan 2388 kg/m<sup>3</sup> olduğu hesaplanmıştır. Şahit beton hava muhtevası %2, sülfolanmış graft %1.5, sülfolanmış kitosan %1.6 olarak ölçülmüştür. 28 günlük beton dayanım sonuçları, Şahit beton 30.1 N/mm<sup>2</sup>, sülfolanmış graft 34.7 N/mm<sup>2</sup> ve sülfolanmış kitosan 33.8 N/mm<sup>2</sup> olduğu tespit edilmiştir. Biyobozunur polimerden meydana gelen sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA TS EN 934-2+A1 2013 standardına göre % 6 su azaltma miktarı ile Çizelge 2 (Su azaltıcı / akışkanlaştırıcı kimyasal katkıları) beton sınıfına girdiği görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Kitosan, POEGMA, Graft, Sülfonasyon, Süperakışkanlaştırıcı

**Bilim Kodu:** 405.04.00.

## **ABSTRACT**

**M. Sc. Thesis**

### **SYNTHESIS OF A NEW KITOSAN BASED SUPERPLASTICIZER AND INVESTIGATION OF ITS EFFICIENCY ON CEMENT PASTE.**

**Uğur Semih AYTAÇ**

**Bülent Ecevit University  
Graduate School of Natural and Applied  
Sciences Department of Chemistry**

**Thesis Advisor: Prof. Dr. Şadi ŞEN  
Co-Advisor: Prof. Dr. Hülya ARSLAN**

**November 2017, 105 pages**

Superplasticizer / high-range water reducers are additives that provide concrete with a higher level of consistency due to low water / cement (w/c) ratio, maintain consistency, increase the early- or final-strengths according to the product type. There are only a few works in the literature about the investigation of activity of sulphonated chitosan (SCS) as super plasticizer. In these works, SCS has been observed to show a better performance in terms of fluidity of cement paste and the spreading of concrete in comparison to poly carboxylate plasticizers. Based on these facts, considering that also sulphonated chitosan-g-Poly ethylene glycol methacrylate (Sulphonated Chitosan-g-POEGMA) graft copolymers may create much better results due to POEGMA sub-branches that can be dissolved in water as superplasticizers; we aimed to obtain a new chitosan based super plasticizer at synthesizing sulphonated chitosan-g-POEGMA graft copolymers in fresh concrete. Since SCS is produced from natural renewable sources and is biodegradable, in future, it is important to use it as a

## ABSTRACT (continued)

concrete admixture material in ready-mixed concrete industry and to bring innovation to the literature. Chitosan and POEGMA based Chitosan-g-POEGMA graft copolymers were prepared by redox free radical polymerization with revaccination of oligo (ethylene glycol methyl ether) (OEGMA) methacrylate on chitosan as using sericammonium nitrate as the initiator. The resulting copolymer was sulphated by sulphuric acid with fume (Oleum). The compounds were characterized by FT-IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , HMBC, HSQC, DEPT, COSY, NMR, and Elemental (sulphur) analysis. Plasticizing and water-cutting quality in the fresh cement properties have been examined. In accordance with the analysis results, the water-cutting, viscosity loss, air quantity, unit weight and 1-3-7-28 -day concrete durability properties of sulphonated chitosan and sulphonated chitosan-g-POEGMA by sulphuric acid with fume with the highest water solubility and sulphate content were analyzed in fresh concrete against the reference concrete in the same design and slump. Compared to the reference concrete; water-cutting of sulphonated graft was 6% and sulphonated chitosan was 5%. The unit weight of the reference concrete was calculated as  $2380 \text{ kg/m}^3$ , sulphonated graft as  $2395 \text{ kg/m}^3$  and sulphonated chitosan as  $2388 \text{ kg/m}^3$ . The air content of the reference concrete was measured as 2%, sulphonated graft as 1.5% and sulphonated chitosan as 1.6%. 28-day concrete durability results were determined as  $30.1 \text{ N/mm}^2$  for the reference concrete,  $34.7 \text{ N/mm}^2$  for sulphonated graft and  $33.8 \text{ N/mm}^2$  for sulphonated chitosan. In accordance with the TS EN 934-2+A1 2013 standard, sulphonated chitosan-g-POEGMA, consisting of biodegradable polymer, falls into the concrete class in Table 2 (Water reducer / plasticizer chemical admixtures) due to 6% water-cutting property.

**Keywords:** Chitosan, POEGMA, Grafted, Sulphonation, Süperplasticizers

**Science Code:** 405.04.00.



## TEŞEKKÜR

Lisans eğitimimde polimer dersini bana sevdiren, yüksek lisans eğitimimde ders aşamasından tez aşamasına kadar her türlü, yardımını ve bilgi birikimini paylaşan düzenli çalışmanın önemini öğreten saygıdeğer hocam Sayın *Prof. Dr. Hülya ARSLAN*'a sonsuz teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Çalışmalarımı madden, manen destekleyen yakından takip eden çalışma ortamını benim için hazırlayan saygıdeğer hocam Sayın *Prof. Dr. Şadi ŞEN*'e sonsuz teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Çalışmalarına yön vermem hususunda bana yardımları olan İnşaat Mühendisliği Yapı Malzemesi A.B.D. hocam Sayın Doç. Dr. *Turhan BİLİR*' e teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

NMR çekimleri ve yorumlamalarında yardımını esirgemeyen Çankırı Üniversitesi Kimya Bölümü Organik Kimya A.B.D. Sayın *Prof. Dr. İbrahim DEMİRTAŞ*'a ve sayın *Dr. Ali Rıza TÜFEKÇİ*' ye sonsuz teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Gerek iş yaşamım, gerek eğitim hayatımda, bana güveni ve yardımları ile beni destekleyen, müdürüm Sayın *Uğur Erşen ŞENBİL*'e teşekkürü bir borç bilir, saygılarımı sunarım.

Çalışmalarımın uygulaması konusunda benden yardımlarını esirgemeyen, *FOSROC İDEA YAPI KİMYASALLARI* ve çalışanlarına teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca yanımda olan, benden yardımlarını esirgemeyen, hocalarım *Dr. Fatih PEKDEMİR*'e, *Dr. Seval ÇAPANLAR*'a, *Dr. Ufuk YILDIZ*'a ve özellikle tezimin her aşamasında bilgi ve desteği ile hep yanımda olan çok kıymetli Ablam *Dr. Sebile IŞIK BÜYÜKEKŞİ*'ye, çok kıymetli arkadaşlarım, Yüks. Kim. *Çiğdem AVCI*'ya (ekip arkadaşım) ve Yüks. Kim. *Elvan AKYOL*'a çok teşekkür ederim.

## TEŞEKKÜR (devam ediyor)

Lisans eğitimimden yüksek lisans eğitimime kadar her aşamada bana destek olan Biyoistatistik Uzm. *Gülşah GÜLDAL*'a yardımlarından ötürü teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatımın her aşamasında bana inanarak, sonsuz güvenen, başarılarımla, gurur duyan ve her zaman yanımda olan hayattaki en değerli varlıklarım, annem *Yüksel ÖZTORUN*'a, ablam *G. Sema AYTAÇ ARICI*'ya, biricik eniştem *Mehmet ARICI*'ya, dayım *Hikmet ÖZTORUN*'a ve kuzenim, küçük kardeşim *Elif AYTAÇ*'a teşekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL .....	ii
ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR .....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xix
BÖLÜM 1 GİRİŞ .....	1
1.1 BETONDA KULLANILAN KATKI MADDELERİ .....	1
1.1.1 Betonda Kullanılan Kimyasal Katkı Maddeleri.....	3
1.1.1.1 TS EN 934-2+A1 Kimyasal Katkıların Sınıflandırılması .....	3
1.1.1.1.1 Su azaltıcı / akışkanlaştırıcı kimyasal katkılar .....	5
1.1.1.1.2 Yüksek oranda su azaltıcı / süper akışkanlaştırıcı kimyasal katkılar .....	5
1.1.1.1.3 Su tutucu kimyasal katkılar .....	7
1.1.1.1.4 Hava sürükleyici kimyasal katkılar .....	8
1.1.1.1.5 Priz hızlandırıcı kimyasal katkılar .....	9
1.1.1.1.6 Sertleşmeyi hızlandırıcı kimyasal katkılar .....	11
1.1.1.1.7 Priz geciktirici kimyasal katkılar .....	11
1.1.1.1.8 Su geçirimsizlik kimyasal katkıları .....	12
1.1.1.1.9 Priz geciktirici / su azaltıcı / akışkanlaştırıcı kimyasal katkılar .....	13
1.1.1.1.10 Priz geciktirici / yüksek oranda su azaltıcı / süper akışkanlaştırıcı kimyasal katkılar .....	14
1.1.1.1.11 Priz hızlandırıcı / su azaltıcı / akışkanlaştırıcı kimyasal katkılar .....	15
1.1.1.1.12 Viskozite iyileştirici kimyasal katkılar.....	16
1.1.2 Portlant Çimentosu.....	17

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
1.1.2.1 Portland Çimentosunu Oluşturan Hammaddeler.....	18
1.1.2.1.1 Kalker (Kireç taşı) .....	18
1.1.2.1.2 Kil .....	19
1.1.3 Polimerik Katkı Maddeleri .....	19
1.1.3.1 Polimerik Katkı Maddeleri Tarihçesi .....	19
1.1.3.2 Polimer Bazlı Katkıların Sınıflandırılması.....	20
1.1.3.3 Polimer Lateksleri (ve Dispersiyonlar) .....	21
1.1.3.4 Yeniden Dağılılabılır Polimer Tozları.....	22
1.1.3.5 Suda Çözünür Polimerler .....	23
1.1.3.6 Sıvı Polimerler.....	23
1.2 SÜPER PLASTİKLEŞTİRİCİLER (YÜKSEK ORANDA SU AZALTICILAR) .....	23
1.2.1 Süper Akışkanlaştırıcıların Etki Mekanizması .....	31
1.2.1.1 Elektrostatik Etki.....	31
1.2.1.2 Sterik Etki.....	32
1.2.2 Süper Akışkanlaştırıcı Katkıların Etkileri.....	33
1.3 KİTOSAN VE TÜREVLERİNİN POLİMERİK KATKI MADDESİ OLARAK KULLANILDIĞI ÇALIŞMALAR.....	35
1.3.1 Neden Böyle Bir Çalışma Yaptık?.....	36
BÖLÜM 2 DENEYSEL KISIM .....	39
2.1 KULLANILAN MADDELER .....	39
2.2 KULLANILAN CİHAZLAR .....	40
2.2.1 Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR) .....	40
2.2.2 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) .....	40
2.2.3 Elementel Analiz Cihazı .....	40
2.2.4 Vakum Etüvü .....	41
2.2.5 Magnetik Karıştırıcı .....	41
2.2.6 Dijital Hassas Terazı .....	41
2.2.7 Liyofilizatör (Freeze Dryer).....	41
2.2.8 Ubbelohde Viskozmetresi .....	41

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.2.9 Döner Buharlaştırıcı Cihazı .....	41
2.2.10 Soxhlet Ekstraksiyon Cihazı .....	42
2.2.11 Diyaliz Membran .....	42
2.2.12 Nem Tayin Cihazı .....	42
2.2.13 Hava Miktarı Ölçüm Cihazı .....	42
2.2.14 Pan Mikser .....	42
2.2.15 Çökme (Slump) Deney Hunisi ve Şiş .....	42
2.3 DENEYİLERİN YAPILIŞI .....	43
2.3.1 Viskozimetrik Ölçümler ile Düşük Molekül Ağırlıklı Kitosanın Molekül Ağırlığının Belirlenmesi .....	43
2.3.2 Kitosan Üzerine Aşılama Yöntemi ile Kopolimer Sentezi .....	45
2.3.3 Elde Edilen Kopolimerin Saflaştırılması .....	47
2.3.4 Kopolimerin Sülfolanması .....	49
2.3.4.1 Sülfürik Asit ile Sülfolama (Sülfolama I) .....	49
2.3.4.2 Klorosülfonik asit ile sülfolama (Sülfolama II) .....	51
2.3.4.2 Dumanlı sülfürik asit (Oleum) ile sülfolama (Sülfolama III) .....	53
<b>BÖLÜM 3 SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>57</b>
<b>3.1 KOPOLİMERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU .....</b>	<b>57</b>
3.1.1 POEGMA Homopolimerinin Karakterizasyonu .....	60
3.1.2 Graft Kopolimerlerinin Karakterizasyonu .....	61
<b>3.2 KOPOLİMERİN SÜLFOLANMASI .....</b>	<b>64</b>
3.2.1 Sülfürik asit ile sülfolanmış graft kopolimerinin karakterizasyonu .....	65
3.2.2 Kloro sülfonik asit ile Sülfolama ve Graft Kopolimerinin Karakterizasyonu .....	67
3.2.3 Dumanlı Sülfürik Asit ile Sülfoma ve Sülfolanmış Graft Kopolimerinin Karakterizasyonu .....	71
<b>3.3 SÜLFOLANMIŞ KİTOSAN-g-POEGMA GRAFT KOPOLİMERİNİN SÜPERPLASTİKLEŞTİRİCİ OLARAK ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ .....</b>	<b>77</b>
3.3.1 Elek Analizi .....	77
3.3.2 Özgül Ağırlık ve Su Emme Deneyi .....	78
3.3.2.1 Su Emme Deneyi .....	78

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
3.3.2.2 Özgül ağırlık deneyi .....	79
3.3.3 Metilen Mavisi Deneyi .....	80
3.3.3 Çökme (Slump) Testi .....	81
3.3.4 Birim Ağırlık Testi.....	82
3.3.5 Taze Betonda Hava Miktarı Tayini.....	83
3.3.6 Basınç Dayanım Testi .....	84
3.3.7 Elde Edilen Sonuçlar ve Yorumlanması .....	85
BÖLÜM 4 SONUÇLAR.....	97
KAYNAKLAR.....	99
ÖZGEÇMİŞ .....	105

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 ASTM C494 standardına göre beton katkı maddelerinin sınıflandırılması .....	2
Şekil 1.2 TS EN 934-2+A1 2013 standardına göre beton katkı maddelerinin sınıflandırılması .....	4
Şekil 1.3 Hava sürükleyici kimyasal katkıların etki mekanizması .....	9
Şekil 1.4 Polimer bazlı (ya da polimer katkı) maddelerinin sınıflandırılması .....	20
Şekil 1.5 SPs, organik polielektrolitler olup, genellikle hidrofobik grup ve/veya polar fonksiyonel gruplu polimerik yüzey aktif maddeler veya polimerik disperse ediciler grubundan bileşiklerdir. ....	24
Şekil 1.6 Polimer katkılarının moleküler yapısının şematik gösterimi .....	24
Şekil 1.6 A) Katkısız taze beton, B) %1,9 katkı eklenmesiyle taze betondaki plastikleşme.....	29
Şekil 1.7 a) Kimyasal katkısız b) %0,3 Lignosülfonat bazlı kimyasal katkı I.nesil c) %0,3 sülfone melamin formaldehit bazlı kimyasal katkı II.nesil .....	30
Şekil 1.8 Elektrostatik etki mekanizması ile çalışan süper akışkanlaştırıcılara örnek olarak a) Sülfone naftalin formaldehit (SNF) , b) Sülfone melamin formaldehit (SMF).....	32
Şekil 1.9 Su azaltıcı katkıların dağıtma etkisi.....	32
Şekil 1.10 Katkıların sterik etkisi. ....	33
Şekil 1.11 PC esaslı süperakışkanlaştırıcılara ait tipik moleküler yapı çeşitleri. Yan zincirler arasındaki mesafe farklılığı (A-B), yan zincir uzunluğu farklılığı (C-D), ana zincir uzunluğu farklılığı (A, B, C, D-E). ....	33
Şekil 2.1 $\eta_{sp}/C$ değerlerinin konsantrasyona karşı grafiği.....	44
Şekil 2.2 Kitosan-g-POEGMA kopolimer şematik gösterimi. ....	46
Şekil 2.3 Kitosan ve POEGMA graft reaksiyonu sonrası; ①Kitosan-g-POEGMA oda sıcaklığına getirilmesi, ②Kitosan-g-POEGMA döner buharlaştırıcı ve vakum etüvü ile kurutma işlemi sonrası, ③Soxhlet ekstraksiyonun sonrası saflaştırılmış Kitosan-g-POEGMA soxhlet kartuşu içerisinde. ....	47
Şekil 2.4 Sülfürik Asit (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) ile Kitosan-g-POEGMA' nın sülfolanmasının şematik gösterimi. ....	50

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.5 Klorosülfonik Asit (HCISO <sub>3</sub> ) ile Kitosan-g-POEGMA' nın sülfolanmasının şematik gösterimi.....	52
Şekil 2.6 Sülfonamış Kitosan-g-POEGMA'nın saflaştırılması ve kurutulması işlemleri; ① Diyaliz membran içerisinde 72 saat bekletildikten sonra, ② Sıvı azot ile dondurulur ve freeze dryer yardımı ile Kitosan-g-POEGMA içerisinde çözücü uzaklaştırılır. ....	53
Şekil 2.7 Dumanlı sülfürik asit (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *SO <sub>3</sub> ) ile Kitosan-g-POEGMA' nın sülfolanmasının şematik gösterimi .....	54
Şekil 2.8 ① Saflaştırılmış Kitosan-g-POEGMA ve ② Dumanlı sülfürik asit ile sülfonamış Kitosan-g-POEGMA görüntüleri. ....	55
Şekil 3.1 Kitosan FT-IR spektrumu .....	58
Şekil 3.2 Kitosan <sup>1</sup> H NMR spektrumu ( % 1 TFA %99 D <sub>2</sub> O ).....	59
Şekil 3.3 Kitosan HSQC NMR spektrumu ( % 1 TFA %99 D <sub>2</sub> O ) .....	59
Şekil 3.4 POEGMA Homopolimerinin FT-IR spektrumu .....	60
Şekil 3.5 Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin sentezi .....	61
Şekil 3.6 Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin FT-IR spektrumu .....	62
Şekil 3.7 Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu (%50 TFA %50 D <sub>2</sub> O) .....	63
Şekil 3.8 Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin HSQC spektrumu (%50 TFA %50 D <sub>2</sub> O) .....	64
Şekil 3.9 Sülfürik Asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin sülfolanması.....	65
Şekil 3.10 Sülfürik Asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin FT-IR spektrumu .....	66
Şekil 3.11 Klorosülfonik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin sülfolanması.....	67
Şekil 3.12 Klorosülfonik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin FT-IR spektrumu .....	68
Şekil 3.13 Klorosülfonik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (% 50 TFA %50 D <sub>2</sub> O) .....	69
Şekil 3.14 Klorosülfonik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu (% 50 TFA %50 D <sub>2</sub> O) .....	69



## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.15 Klorosülfonik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin HMBC NMR spektrumu (%50 TFA %50 D <sub>2</sub> O) .....	70
Şekil 3.16 Klorosülfonik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin HSQC NMR spektrumu (%50 TFA %50 D <sub>2</sub> O) .....	70
Şekil 3.17 Dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin sülfolanması.....	71
Şekil 3.18 Dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin FT-IR spektrumu .....	72
Şekil 3.19 Dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (D <sub>2</sub> O) .....	73
Şekil 3.20 Dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu (D <sub>2</sub> O) .....	73
Şekil 3.21 Dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin HMBC NMR spektrumu (D <sub>2</sub> O).....	74
Şekil 3.22 Dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin HSQC NMR spektrumu (D <sub>2</sub> O).....	75
Şekil 3.23 Dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin HSQC NMR-2 spektrumu (D <sub>2</sub> O) .....	75
Şekil 3.24 Dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin COSY NMR spektrumu (D <sub>2</sub> O).....	76
Şekil 3.25 Dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin DEPT NMR spektrumu (D <sub>2</sub> O) .....	76
Şekil 3.26 Metilen mavisi deneyi, turkuaz renkli hale görüntüsü .....	80
Şekil 3.27 Çökme testi a) hazırlanmış test düzeneği b) taze beton test aparatına üç eşit parça halinde doldurulur ve her doldurmada 25 kez şişlenir c) test aparatı yukarı doğru çekilir, üzerine şiş paralel bir şekilde yerleştirilerek beton ile şiş arasındaki yükseklik ölçülerek kayıt edilir. Ölçülen bu değer betonun çökme değeridir.....	82
Şekil 3.28 Hacmi ve ağırlığı bilinen özgül ağırlık ölçüm kabı.....	83
Şekil 3.29 Taze betonda hava miktarı ölçüm cihazı şeması .....	83
Şekil 3.30 Taze betonda hava miktarı ölçüm cihazı .....	84
Şekil 3.31 150x150x150mm'lik kalıplara numune alımı .....	84

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.32 Kür süresi dolmuş numunelerin basınç dayanımları ölçümü .....	85
Şekil 3.33 Farklı granülometriye sahip agregalar ayrı ayrı tartılarak pan mikser içerisinde homojen bir şekilde karıştırılması .....	86
Şekil 3.34 Şahit katkısız numune için kıvam ayarı yapılması .....	87
Şekil 3.35 Taze beton karışımı içerisine katkı maddesi ilavesi .....	87
Şekil 3.36 C25/30 Şahit ve Katkılı Beton Slump Testi .....	93
Şekil 3.37 Gerçek birim ağırlık analiz sonuçları .....	94
Şekil 3.38 Hava miktarı analiz sonuçları .....	94
Şekil 3.39 Beton kırım (dayanım) sonuçları .....	95
Şekil 3.40 Sülfolanmış kitosan ve sülfolanmış graft, şahit betona karşı % dayanım artışı sonuçları .....	95

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1	Su azaltıcı / akışkanlaştırıcı kimyasal katkılar için özel gerekler (TS EN 934-2+A1 2013 Çizelge 2: eşit kıvamda) .....	5
Çizelge 1.2	Yüksek oranda su azaltıcı / süper akışkanlaştırıcı kimyasal katkılar için özel gerekler (TS EN 934-2+A1:2013 Çizelge 3.1: eşit kıvamda) .....	6
Çizelge 1.3	Yüksek oranda su azaltıcı / süper akışkanlaştırıcı kimyasal katkılar için özel gerekler (TS EN 934-2+A1:2013 Çizelge 3.2: eşit w/c oranı) <sup>a</sup> .....	7
Çizelge 1.4	Su tutucu kimyasal katkılar için özel gerekler (TS EN 934-2+A1:2013 Çizelge 4: eşit kıvamda) .....	7
Çizelge 1.5	Hava sürükleyici kimyasal katkılar için özel gerekler (TS EN 934-2+A1:2013 Çizelge 5: eşit kıvamda) .....	8
Çizelge 1.6	Priz hızlandırıcı kimyasal katkılar için özel gerekler (TS EN 934-2+A1 2013 Çizelge 6: eşit kıvamda) .....	10
Çizelge 1.7	Sertleşmeyi hızlandırıcı kimyasal katkılar için özel gerekler (TS EN 934-2+A1 2013 Çizelge 7: eşit kıvamda) .....	11
Çizelge 1.8	Priz geciktirici kimyasal katkılar için özel gerekler (TS EN 934-2+A1 2013 Çizelge 8: eşit kıvamda) .....	12
Çizelge 1.9	Su geçirimsizlik kimyasal katkıları için özel gerekler (TS EN 934-2+A1 2013 Çizelge 9: eşit kıvamda veya eşit w/c oranı) <sup>a</sup> .....	13
Çizelge 1.10	Priz geciktirici / su azaltıcı / akışkanlaştırıcı kimyasal katkılar için özel gerekler (TS EN 934-2+A1 2013 Çizelge 10: eşit kıvamda) .....	13
Çizelge 1.11	Priz geciktirici, yüksek oranda su azaltıcı, süper akışkanlaştırıcı kimyasal katkılar için özel gerekler (TS EN 934-2 2013 Çizelge 11.1: eşit kıvamda)....	14
Çizelge 1.12	Priz geciktirici, yüksek oranda su azaltıcı, süper akışkanlaştırıcı kimyasal katkılar için özel gerekler (TS EN 934-2+A1 2013 Çizelge 11.2: eşit w/c oranında) <sup>a</sup> .....	15
Çizelge 1.13	Priz hızlandırıcı, su azaltıcı, akışkanlaştırıcı kimyasal katkılar için özel gerekler (TS EN 934-2+A1 2013 Çizelge 12: eşit kıvamda) .....	16
Çizelge 1.14	Viskozite düzenleyici kimyasal katkılar için özel gerekler (TS EN 934-2+A1 2013 Çizelge 13).....	17

## ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.15	Literatür çalışmalarından derlenen polikarboksilat tipi süperplastikleştiriciler.....	25
Çizelge 1.16	Literatür çalışmalarından polisülfonat tipi süperplastikleştiriciler.....	26
Çizelge 1.17	Su azaltıcılar (plastikleştiriciler) ve yüksek oranda su azaltıcılar (süperplastikleştiriciler) kimyasal tipleri, % su azaltma miktarları ve etkileri.....	31
Çizelge 2.1	Değişik derişimlerde kitosan çözeltilerinin 25 °C deki bağıl ve spesifik viskoziteleri .....	44
Çizelge 2.2	Saf kitosan ve homopolimerlerin çözünlük çizelgesi.....	48
Çizelge 2.3	Klorosülfonik asit ile Kitosan-g-POEGMA kopolimerinin sülfolanmasında optimum çözelti ve sıcaklık denemeleri .....	51
Çizelge 2.4	Kitosan-g-POEGMA sülfolanma oranları .....	55
Çizelge 3.1	Kitosan graft polimerlerinin Ce(IV) başlatıcısı ile 40 °C 8 saatteki sentez çizelgesi .....	57
Çizelge 3.2	Kırma Kum, Kırma No 1, Kırma No 2, Elek Analiz Tablosu.....	78
Çizelge 3.3	Su emme analiz tablosu .....	79
Çizelge 3.4	Özgül ağırlık analiz tablosu.....	79
Çizelge 3.5	Metilen mavisi testi sonuçları.....	80
Çizelge 3.6	CEM I 42,5R fiziksel özellikleri.....	85
Çizelge 3.7	CEM I 42,5R kimyasal özellikleri.....	86
Çizelge 3.8	Şahit katkısız beton karışım oranları, katkının % su azaltma oranı ve özellikleri.....	88
Çizelge 3.9	Dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin katkılı beton karışım oranları, katkının % su azaltma oranı ve özellikleri .....	89
Çizelge 3.10	Dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış Kitosan katkılı beton karışım oranları, katkının % su azaltma oranı ve özellikleri.....	90
Çizelge 3.11	Şahit katkısız, Dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimeri ve Dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış Kitosan taze beton özellikleri .....	91

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### SİMGELER

$\eta_{sp}$	: Spesifik Viskozite
$\eta$	: İntrinsik Viskozite, limit viskozite sayısı
$t$	: Akış Süresi
$t_0$	: Çözücünün Akış Süresi
$C$	: Polimer Çözeltisinin Derişimi (g/ml)
$k'$	: Huggins sabiti (0.35-0.40)
$W_0$	: Başlangıçta kullanılan kitosan miktarı (g)
$W_1$	: Graft edilmiş kitosan (g)
$W_2$	: Başlangıçta kullanılan monomer miktarı (g)
$D$	: Taze betonun yoğunluğu (kg/m <sup>3</sup> )
$m_1$	: Kabın boş kütlesi (kg)
$m_2$	: Kabın içerisindeki beton numune ile birlikte toplam kütlesi (kg)
$V$	: Kabın hacmi (m <sup>3</sup> )

### KISALTMALAR

<b>AFS</b>	: Aseton formaldehit sülfid
<b>ASTM</b>	: Amerikan Testleri ve Materyaller Derneđi
<b>ATR</b>	: Attenuated Total Relectance
<b>C3A</b>	: Tri kalsiyum alüminat
<b>C3S</b>	: Tri kalsiyum silikat
<b>CaAMPS-co-NNDMA</b>	: 2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit-co-N,N-dimetil akrilamid
<b>CaAMPS-co-NNDMA-co-MA</b>	: 2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit-co-N,N-dimetil akrilamid-co-maleik anhidrit
<b>CAN</b>	: Amonyum seryum (IV) nitrat - (Ce(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> )
<b>CR</b>	: Kloropen Kauçuk
<b>CS</b>	: Kitosan
<b>D<sub>2</sub>O</b>	: Dötero su
<b>DMFA</b>	: Dimetilformamid

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

<b>PEVA</b>	: Polietilen vinil asetat
<b>HRWR</b>	: Yüksek oranda su azaltıcı
<b>MFS</b>	: Melamin formaldehit sülfid
<b>MLS</b>	: Modifiye Lignosülfonlar
<b>Na-PSS</b>	: Na-Polistiren Sülfonat
<b>OEGMA</b>	: Oligo(etilen glikol) metil eter metakrilat
<b>OLEUM</b>	: Dumanlı Sülfürik Asit ( $H_2SO_4 \cdot SO_3$ )
<b>PAE</b>	: Poliakrilik Ester
<b>PC</b>	: Polikarboksilat
<b>PC-g-PEO</b>	: Poli karboksilat-g-polioksietilen
<b>PhSF</b>	: Na- fenol sülfonat formaldehit
<b>PMAMP</b>	: Metakrilat /2-akrilamido-2-metilpropan sülfonat
<b>PNS</b>	: Polinaftalin sülfonat
<b>POEGMA</b>	: Polioliigoetilenglikolmetakrilat
<b>POVAL</b>	: Polivinil alkol
<b>PSS</b>	: Poli(stiren sülfonat)
<b>SAF</b>	: Sülfolanmış asetofenon formaldehit
<b>SBR</b>	: Stiren Bütadien Kauçuk
<b>SCS</b>	: Sülfolanmış Kitosan
<b>SMF</b>	: Sülfone Melamin Formaldehit
<b>SNF</b>	: Sülfone Naftalin Formaldehit
<b>SPs</b>	: Süper Plastikleştiriciler
<b>TFA</b>	: Trifloro Asetik Asit
<b>THF</b>	: Tetrahidrofuran
<b>TSE</b>	: Türk Standartları Enstitüsü
<b>W/C</b>	: Su/ Çimento oranı
<b>WR</b>	: Su azaltıcı
<b><math>\beta</math>-NSF</b>	: Na- $\beta$ -naftol sülfonat formaldehit

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Beton; agregâ, çimento, su ve gerektiğinde katkı malzemelerinin karıştırılmasıyla oluşan başlangıçta plastik kıvamda olup zamanla çimentonun hidratasyonu ile sertleşerek dayanım kazanan kompozit bir yapı malzemesidir.

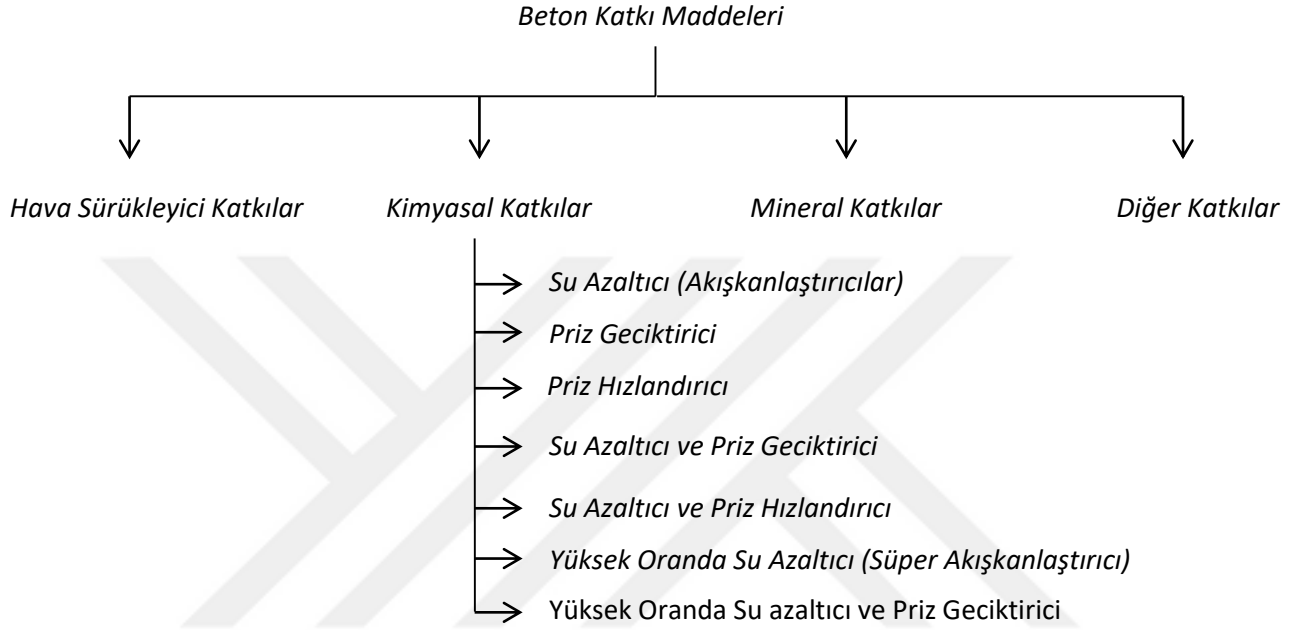
Beton dünya genelinde olduğu gibi ülkemizde de sıklıkla kullanılan bir yapı malzemesidir. Bu da kullanılan malzemenin teknolojiyle birlikte gelişmesi, doğal afetlere dayanıklı ve daha ekonomik hale getirme gerekliliğini ön plana çıkarmıştır. Bunun sebeplerinden biride betonun yerel olarak kolay bulunabilmesi, yaygın bir işçilik deneyimine sahip çalışanların olması ve diğer yapı malzemelerine göre daha az maliyetli olmasıdır.

Çağımızın gereksinimleri, teknolojiadaki gelişmeler, doğal afetler ve ekonomik anlamda, beton özelliklerinin de geliştirilmesi gerekmektedir. Bununla birlikte, son yıllarda meydana gelen yıkıcı depremler hem deprem tasarımının hem de yapı malzemelerinin kalitesini geliştirilmesinin önemini tekrar tekrar göstermiştir. Mühendislik tasarımların maliyetini azaltmak ve yapı güvenliğini artırmak amacıyla dünya çapında beton üzerinde değişik çalışmalar devam etmektedir. Beton üretiminin hızlı ve her türlü iklim şartında üretilebilmesi amacıyla kimyasal ve mineral katkıları geliştirilmiştir (Yüce 2011).

#### 1.1 BETONDA KULLANILAN KATKI MADDELERİ

Betonun herhangi bir özeliğini iyileştirmek üzere kullanılan değişik kompozisyona sahip çok sayıda katkı maddesi bulunmaktadır. Kısacası, betonun çeşitli özelliklerini istenilen yönde iyileştirmek üzere değişik isimlerle üretilmiş olan yüzlerce katkı maddesi vardır. Her katkı maddesini tek tek tanımlamak güç olacağından, katkı maddeleri gruplara ayrılmakta ve böylece ortak özellikleri daha iyi anlaşılabilir. ABD'deki genel sınıflandırmaya göre;

- Hava sürükleyici katkılar
- Kimyasal Katkılar
- Mineral Katkılar
- Diğer katkı maddeleri olarak dört ana gruba ayrılmıştır (Erdoğan ve Erdoğan 2007).



**Şekil 1.1** ASTM C494 standardına göre beton katkı maddelerinin sınıflandırılması (Ramyar 2007).

Şekil 1.1 de görülebileceği gibi, kimyasal katkı maddeleri ve hava sürükleyici katkı maddeleri, iki ayrı grupta yer almıştır. Bunun nedeni, kimyasal katkı maddelerinin suda çözünür olduğunun kabul edilmesi ve bazı hava sürükleyici katkıların suda çözünür olmaması olarak açıklanmaktadır. O bakımdan, ASTM (American Society for Testing and Materials), kimyasal katkı maddeleri için C 494 2002 no.lu bir standardı ve hava sürükleyici katkı maddeleri için, C 260 2002 no.lu ayrı bir standardı yürürlüğe koymuştur. 2002 yılına kadar Türkiye'deki uygulama da, ASTM' dekine çok benzer olmuştur: TS 3452 1984 no.lu standartta kimyasal katkı maddeleri anlatılmış, TS 3456 1984 no.lu ayrı bir standartta da, hava sürükleyici katkı maddeleri ele alınmıştır. Türkiye'de, Mart 2002 tarihinden itibaren beton kimyasal katkı maddelerine ait TS EN 934-2 2002 numaralı standart yürürlüğe girmiştir. Bu standart, kimyasal katkı maddeleri arasında hava sürükleyici katkı maddelerine de yer vermektedir (Erdoğan ve Erdoğan 2007).



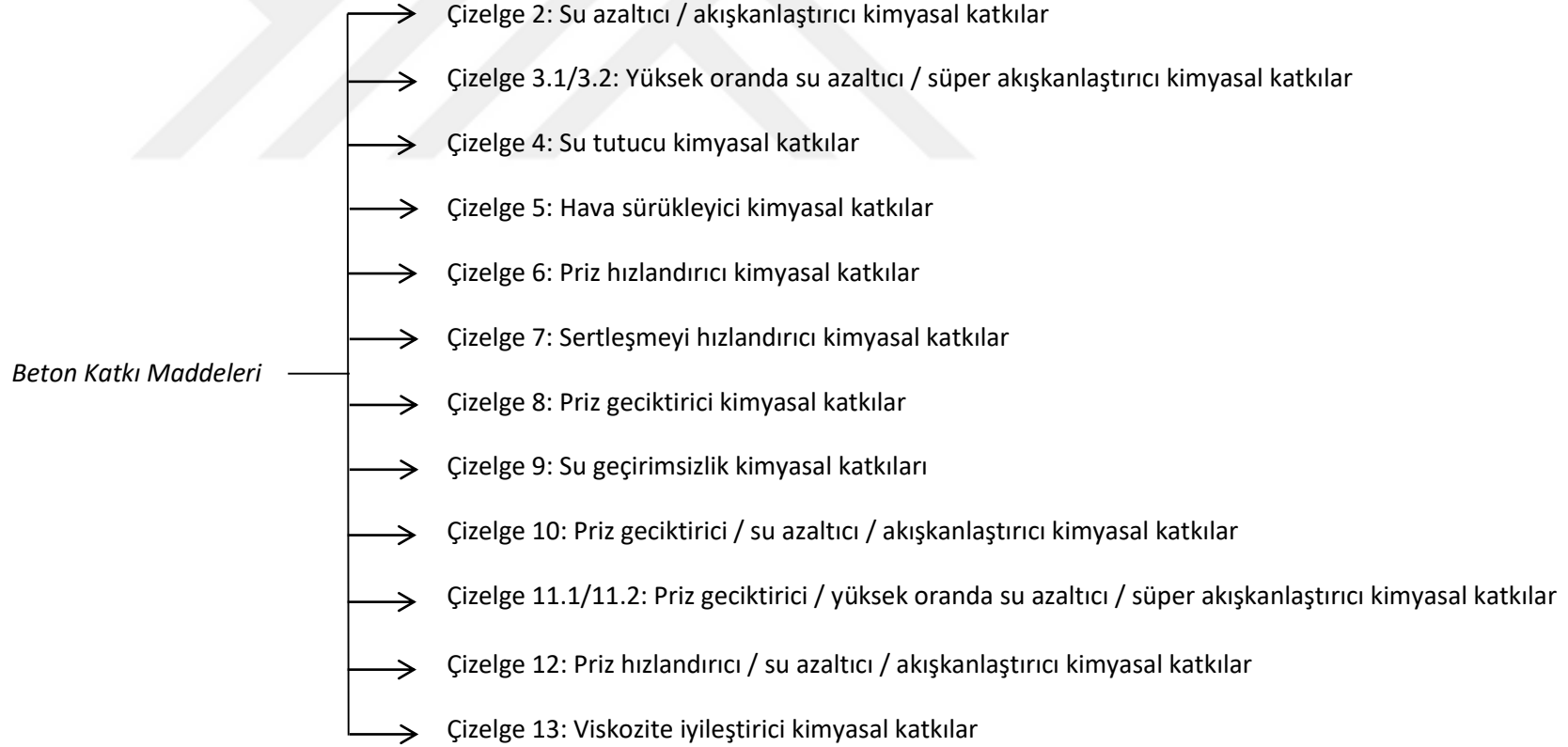
### **1.1.1 Betonda Kullanılan Kimyasal Katkı Maddeleri**

Kimyasal katkı maddeleri, “betonun taze ve/veya sertleşmiş haldeki özelliklerini istenilen yönde değiştirmek için, malzemelerin harmanlanma işlemi esnasında beton karışımının içerisine, çimento ağırlığının %5’ini geçmemek üzere, eklenen maddelerdir.” Aslında bütün katkı maddelerinin kimyasal işlemi olmakla birlikte, halen yürürlükte olan ASTM C 494 2004 numaralı standartta (ve artık yürürlükte olmayan TS 3452 1984 no.lu standartta) kimyasal katkı maddeleri aşağıdaki gibi yedi grupta ele alınmıştır (Şekil 1.1):

1. Su azaltıcı katkılar,
2. Priz geciktirici katkılar,
3. Priz hızlandırıcı katkılar,
4. Su azaltıcı ve priz geciktirici katkılar,
5. Su azaltıcı ve priz hızlandırıcı katkılar,
6. Yüksek miktarda su azaltıcı katkılar,
7. Yüksek miktarda su azaltıcı ve priz geciktirici katkılar.

#### **1.1.1.1 TS EN 934-2+A1 Kimyasal Katkıların Sınıflandırılması**

Beton için kullanılan kimyasal katkılar TS EN 934-2+A1 2013 “Kimyasal Katkılar – Beton, Harç ve Şerbet için – Bölüm 2: Beton Kimyasal Katkıları – Tarifler, Gereklere, Uygunluk, İşaretleme ve Etiketleme” standardında ayrıntılı şekilde anlatılmaktadır. TS EN 934-2+A1 Nisan 2013 standardına göre on iki çeşit katkı sınıfı bulunmaktadır. Her katkı grubunun betona etkileri ve uymak zorunda olan referans özellikler çizelgeler halinde standartta gösterilmiştir (Şekil 1.2).



**Şekil 1.2** TS EN 934-2+A1 2013 standardına göre beton katkı maddelerinin sınıflandırılması

### 1.1.1.1.1 Su azaltıcı / akışkanlaştırıcı kimyasal katkılar

Su azaltıcı / akışkanlaştırıcı kimyasal katkılar için özel gerekler (eşit kıvamda) Çizelge 1.1'de gösterilmektedir.

**Çizelge 1.1** Su azaltıcı / akışkanlaştırıcı kimyasal katkılar için özel gerekler (TS EN 934-2+A1 2013 Çizelge 2: eşit kıvamda)

Özellik	Şahit beton	Deney yöntemi	İstenen değerler
Su azaltma	EN 480-1 Şahit beton I	EN 12350-2'ye göre çökme veya EN 12350-5'e göre yayılma	Deneye tabi tutulan betondaki su azaltma, şahit betona kıyasla en az % 5
Basınç dayanımı	EN 480-1 Şahit beton I	EN 12390-3	7 ve 28 günde, deneye tabi tutulan betonun basınç dayanımı, şahit betonun en az % 110'u
Taze betondaki hava miktarı	EN 480-1 Şahit beton I	EN 12350-7	İmalatçı tarafından aksi belirtilmedikçe, deneye tabi tutulan beton karışımındaki hava miktarı, şahit beton karışımının en çok % 2 (hacimce) üzerinde

Genellikle normal seviyedeki su azaltıcı kimyasal katkıların temelini lignosülfonat grupları oluşturmaktadır. Normal su azaltıcı kimyasal katkılar betonun priz süresini önemli derecede etkilemeden betonun su/çimento oranını azaltan katkılardır (Rixom and Mailvaganam 1999).

Lignosülfonat hem hidrofilik (sülfonik, fenilik hidroksil ve alkolik hidroksil) hem de hidrofobik grupları (karbon zinciri) içermektedir. Lignosülfonat, anyonik bir yüzey aktif malzemedir.

### 1.1.1.1.2 Yüksek oranda su azaltıcı / süper akışkanlaştırıcı kimyasal katkılar

Yüksek oranda su azaltıcı / süper akışkanlaştırıcı kimyasal katkılar için özel gerekler (eşit kıvamda) Çizelge 1.2'de gösterilmektedir.

**Çizelge 1.2** Yüksek oranda su azaltıcı / süper akışkanlaştırıcı kimyasal katkıları için özel gerekler (TS EN 934-2+A1:2013 Çizelge 3.1: eşit kıvamda)

Özellik	Şahit beton	Deney yöntemi	İstenen değerler
Su azaltma	EN 480-1 Şahit beton I	EN 12350-2'ye göre çökme veya EN 12350-5'e göre yayılma	Deneye tabi tutulan betondaki su azaltma, şahit betona kıyasla en az % 12
Basınç dayanımı	EN 480-1 Şahit beton I	EN 12390-3	1 günde: Deneye tabi tutulan betonun basınç dayanımı, şahit betonun en az % 140'ı; 28 günde: Deneye tabi tutulan betonun basınç dayanımı, şahit betonun en az % 115'i
Taze betondaki hava miktarı	EN 480-1 Şahit beton I	EN 12350-7	İmalatçı tarafından aksi belirtilmedikçe, deneye tabi tutulan beton karışımındaki hava miktarı, şahit beton karışımının en çok % 2 (hacimce) üzerinde

Süper plastikleştiriciler, çimento partikülleri'nin pasta içerisinde dağılmasını sağlayarak betonun akışkanlığını arttırlar. Yüksek dayanım ve yüksek akıcılığa sahip yüksek performanslı betonlar süper plastikleştiriciler ile üretilebilirler.  $\beta$ -naftalen sülfatın sodyum tuzu çimento taneciklerinin yüzeyine adsorbe olarak elektrostatik dağılım etkisi yapar. Polikarboksilik asit, çimento taneciklerinin yüzeyinde polimer zincirleri sayesinde sterik engelleme yaparak çimento partiküllerinin dağılımını sağlar (Yoshioka et al. 2002).

Süper plastikleştirici katkıları, özellikle yüksek performanslı betonlarda kullanıldığı zaman betonun erken yaşlardaki özelliklerini geliştirirler ve geç yaşlarda ters bir etki de göstermezler. Süper plastikleştiricilerin betonun performansı üzerindeki etkisi beton dizaynına eklenen katkıların miktarıyla doğrudan ilgilidir. Uygun dozajda kullanımları, verilen su/çimento oranı ile çok düşük segregasyon riski ve çok yüksek çökme değerleri sağlayarak betonun işlenebilirliğini artırır (Erdoğdu 2000).

Süper plastikleştirici katkıların dozajının artmasıyla çimento pastasının akışkanlığı artmaktadır. Ne kadar yüksek dozajda polinaftalensülfonat kullanılırsa, o kadar fazla polinaftalensülfonat çimento tanecikleri yüzeyine adsorbe olur ve çimento pastasında o kadar yüksek bir akışkanlık elde edilebilir (Aitein et al. 2000).

TS EN 934-2+A1 2013 standardında Çizelge 3.2, Çizelge 3.1 ile aynı kimyasal gruptur, fark ise deneylerde hedef eşit kıvam değil eşit su/çimento oranıdır. Yüksek oranda su azaltıcı /

süper akışkanlaştırıcı kimyasal katkıları için özel gerekler (eşit w/c oranı) Çizelge 1.3'de gösterilmektedir.

**Çizelge 1.3** Yüksek oranda su azaltıcı / süper akışkanlaştırıcı kimyasal katkıları için özel gerekler (TS EN 934-2+A1:2013 Çizelge 3.2: eşit w/c oranı)<sup>a</sup>

Özellik	Şahit beton	Deney yöntemi	İstenen değerler
Kıvamdaki artış	EN 480-1 Şahit beton IV	EN 12350-2'ye göre çökme veya EN 12350-5'e göre yayılma	Başlangıç (30 ± 10) mm olmak üzere, çökmedeki artış en az 120 mm, Başlangıç (350 ± 20) mm olmak üzere, yayılmadaki artış en az 160 mm
Kıvam koruma	EN 480-1 Şahit beton IV	EN 12350-2'ye göre çökme veya EN 12350-5'e göre yayılma	Deneye tabi tutulan betonun kimyasal katkı ilave edildikten 30 dakika sonraki kıvamı, şahit betonun ilk kıvamının altına düşmemelidir
Basınç dayanımı	EN 480-1 Şahit beton IV	EN 12390-3	28 günde: Deneye tabi tutulan betonun basınç dayanımı, şahit betonun en az % 90'ı
Taze betondaki hava miktarı	EN 480-1 Şahit beton IV	EN 12350-7	İmalatçı tarafından aksi belirtilmedikçe, deneye tabi tutulan beton karışımındaki hava miktarı, şahit beton karışımının en çok % 2 (hacimce) üzerinde
<sup>a</sup> Çizelge 3.2'de yer alan istenen değerleri sağlamak üzere kullanılan kimyasal katkı uygunluk miktarı, Çizelge 3.1'de yer alan istenen değerleri sağlamak üzere kullanılan kimyasal katkı uygunluk miktarı ile aynı olmayacaktır.			

#### 1.1.1.1.3 Su tutucu kimyasal katkıları

Su tutucu kimyasal katkıları için özel gerekler (eşit kıvamda) Çizelge 1.4'de gösterilmektedir.

**Çizelge 1.4** Su tutucu kimyasal katkıları için özel gerekler (TS EN 934-2+A1:2013 Çizelge 4: eşit kıvamda)

Özellik	Şahit beton	Deney yöntemi	İstenen değerler
Terleme	EN 480-1 Şahit beton II	EN 480-4	Deneye tabi tutulan betonun terlemesi, şahit betonun en çok % 50'si
Basınç dayanımı	EN 480-1 Şahit beton II	EN 12390-3	28 günde: Deneye tabi tutulan betonun basınç dayanımı, şahit betonun en az % 80'i
Taze betondaki hava miktarı	EN 480-1 Şahit beton II	EN 12350-7	İmalatçı tarafından aksi belirtilmedikçe, deneye tabi tutulan beton karışımındaki hava miktarı, şahit beton karışımının en çok % 2 (hacimce) üzerinde

Harç formülasyonlarında, dehidrasyon (kurutma) prosesinde suyu harç içinde tutmak için su tutucu ajanlar kullanmak yaygın bir işlemdir. Ayırışmayı azaltıkları için, homojenliği, işlenebilirliği, sertleşmiş beton özelliklerini geliştirdiği için kalınlaştırıcı (yoğunlaştırıcı) veya viskozite düzenleyici katkıları olarak bilinen bazı su tutucu ajanların kullanımı, gerekli olarak kabul edilmektedir. En çok kullanılan su tutucu ajanlar selüloz eterlerdir. Bu tür katkıların kullanımı, suyun hızlıca dışarı çıkmasını engellediğinden dolayı, harcın kohezyonunu artırır. Bu nedenle daha fazla su taze harcın içerisinde kalır ve çimentonun hidrasyonunu daha verimli hale getirerek, yüksek mekanik kuvvet gibi özelliklerin gelişmesine yol açar. Bu tip katkıların kullanımının harcın priz alma süresinin gecikmesine katkıda bulunduğu gözlemlenmiştir (Cachim et al. 2009).

#### 1.1.1.1.4 Hava sürükleyici kimyasal katkıları

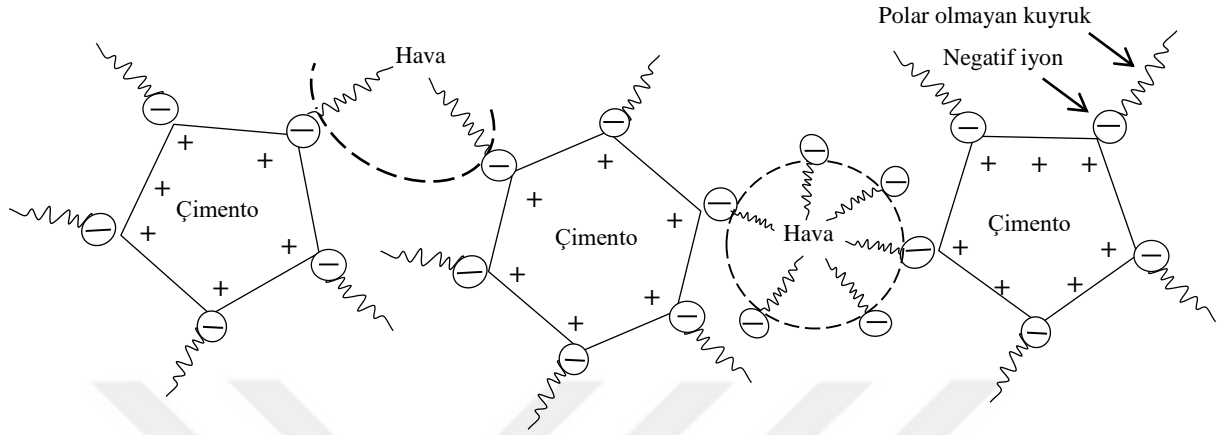
Hava sürükleyici kimyasal katkıları için özel gerekler (eşit kıvamda) Çizelge 1.5'de gösterilmektedir.

**Çizelge 1.5** Hava sürükleyici kimyasal katkıları için özel gerekler (TS EN 934-2+A1:2013 Çizelge 5: eşit kıvamda)

Özellik	Şahit beton	Deney yöntemi	İstenen değerler <sup>a</sup>
Taze betondaki hava miktarı (sürüklenmiş hava)	EN 480-1 Şahit beton III	EN 12350-7	Deneye tabi tutulan betondaki hava miktarı, şahit betonun hacimce en az % 2,5 üzerinde Toplam hava miktarı hacimce % (4 - 6)
Sertleşmiş betondaki hava boşluğu karakteristikleri	EN 480-1 Şahit beton III	EN 480-11 <sup>b</sup>	Deneye tabi tutulan betondaki aralık faktörü: En çok 0,200 mm
Basınç dayanımı	EN 480-1 Şahit beton III	EN 12390-3	28 günde: Deneye tabi tutulan betonun basınç dayanımı, şahit betonun en az % 75'i
<sup>a</sup> İstenen değerlerin tümü, deneye tabi tutulan aynı betona uygulanır.			
<sup>b</sup> EN 480-11 referans yöntemidir. Aralık faktörü belirlenmesinde, EN 480-11'deki yöntemle aynı sonuçları verdiğinin gösterilebilmesi kaydıyla, diğer yöntemler (örneğin, geliştirilmiş nokta sayma yöntemi) de kullanılabilir.			

Son yüzyılda, hava sürükleyici ajanların gelişi yapı içindeki en önemli teknolojik gelişmelerden biri olmuştur. Genellikle betonun donma-çözünmeye karşı direnci arttırmak için kullanılırlar. Betonda hedeflenen hava-boşluk yapısını sürekli olarak aynı tutmak son derece önemlidir. Hammaddelerde, proseste ve yapı metotlarındaki değişiklikler hava

sürüklemeyi önemli derecede etkileyen faktörlerdir. Bu gibi problemlerin çözümü için betonda hava sürüklenme mekanizmasının anlaşılması gerekmektedir (Şekil 1.3) (Du et al. 2005).



Şekil 1.3 Hava sürükleyici kimyasal katkıların etki mekanizması (URL-2).

Polar gruplar, hava-su geçiş yüzeyinde suyun yüzey gerilimini düşürecek şekilde gruplaşırlar. Bu gruplaşmadan hava kürecikleri oluşur. Polar gruplar bu küreciklerin birbiri ile birleşmesini engeller. Çimento yüzeyine ise negatif iyonlarla yapışarak, çimento yüzeyini hidrofob hale dönüştürürler. Böylece suyun, hava kabarcıklarının yerini alması önlenir (Lea 1971).

#### 1.1.1.1.5 Priz hızlandırıcı kimyasal katkıları

Priz hızlandırıcı kimyasal katkıları için özel gerekler (eşit kıvamda) Çizelge 1.6'da gösterilmektedir.

**Çizelge 1.6** Priz hızlandırıcı kimyasal katkıları için özel gerekler (TS EN 934-2+A1 2013 Çizelge 6: eşit kıvamda)

Özellik	Şahit harç/beton	Deney yöntemi	İstenen değerler
Priz başlangıcı	EN 480-1 Harç	EN 480-2	20 °C'ta: Deneye tabi tutulan beton için en az 30 dakika 5 °C'ta: Deneye tabi tutulan beton için şahit betonun en çok % 60'ı
Basınç dayanımı	EN 480-1 Şahit beton I	EN 12390-3	28 günde: Deneye tabi tutulan betonun basınç dayanımı, şahit betonun en az % 80'i 90 günde: Deneye tabi tutulan betonun basınç dayanımı, deneye tabi tutulan betonun en az 28 günlük değeri kadar
Taze betondaki hava miktarı	EN 480-1 Şahit beton I	EN 12350-7	İmalatçı tarafından aksi belirtilmedikçe, deneye tabi tutulan beton karışımındaki hava miktarı, şahit beton karışımının en çok % 2 (hacimce) üzerinde

Priz hızlandırıcılar çimento hidrasyon hızını etkileyip, priz alma süresinin kısılmasına yol açarak betonun erken yaşta dayanımlarını artırırlar. Hızlandırıcılar daha erken kalıp sökmek, beton yüzeyinin daha çabuk bitmesi ve yapıyı taşımak için istenilen dayanıma daha erken ulaşmak amacıyla kullanılırlar. Soğuk havalardaki beton dökümlerinde, hidrasyon prosesini düşük sıcaklıklardan ve donmadan kaynaklanabilecek zararlardan korumak için hızlandırılırlar. Prizi hızlandırma iki şekilde olur:

- Portland çimentosunun tri kalsiyum alüminat ( $C_3A$ ) fazını hızlandırmak (hızlı priz hızlandırıcılar)
- Portland çimentosunun tri kalsiyum silikat ( $C_3S$ ) fazını hızlandırmak (priz ve sertleşme hızlandırıcılar)

Literatürde kalsiyum klorür, kalsiyum nitrat, tri etanol amin, lityum tuzları ve kalsiyum format gibi çeşitli kimyasallar, priz hızlandırıcı olarak çalışılmıştır.

Trietanolamin kullanım dozajına ve çimento tipine göre hem hızlandırıcı hem geciktirici etkisi vardır. Tri kalsiyum alüminatın ( $C_3A$ ) sülfat ile tepkimesini hızlandırır (Ramamurthy and Narayanan 2012).



### 1.1.1.1.6 Sertleşmeyi hızlandırıcı kimyasal katkıları

Sertleşmeyi hızlandırıcı kimyasal katkıları için özel gerekler (eşit kıvamda) Çizelge 1.7’de gösterilmektedir.

**Çizelge 1.7** Sertleşmeyi hızlandırıcı kimyasal katkıları için özel gerekler (TS EN 934-2+A1 2013 Çizelge 7: eşit kıvamda)

Özellik	Şahit beton	Deney yöntemi	İstenen değerler
Basınç dayanımı	EN 480-1 Şahit beton I	EN 12390-3	20 °C’ta ve 24 saatte: Deneye tabi tutulan betonun basınç dayanımı, şahit betonun en az % 120’si. 20 °C’ta ve 28 günde: Deneye tabi tutulan betonun basınç dayanımı, şahit betonun en az % 90’ı. 5 °C’ta ve 48 saatte: Deneye tabi tutulan betonun basınç dayanımı, şahit betonun en az % 130’u.
Taze betondaki hava miktarı	EN 480-1 Şahit beton I	EN 12350-7	İmalatçı tarafından aksi belirtilmedikçe, deneye tabi tutulan beton karışımındaki hava miktarı, şahit beton karışımının en çok % 2 (hacimce) üzerinde

### 1.1.1.1.7 Priz geciktirici kimyasal katkıları

Priz geciktirici kimyasal katkıları için özel gerekler (eşit kıvamda) Çizelge 1.8’de gösterilmektedir.

**Çizelge 1.8** Priz geciktirici kimyasal katkıları için özel gerekler (TS EN 934-2+A1 2013 Çizelge 8: eşit kıvamda)

Özellik	Şahit harç/beton	Deney yöntemi	İstenen değerler
Priz süresi	EN 480-1 Harç	EN 480-2	Priz başlangıcı: Deneye tabi tutulan betonun priz süresi, şahit betondan en az 90 dakika fazla Priz sonu: Deneye tabi tutulan betonun priz süresi, şahit betondan en çok 360 dakika fazla
Basınç dayanımı	EN 480-1 Şahit beton I	EN 12390-3	7 günde: Deneye tabi tutulan betonun basınç dayanımı, şahit betonun en az % 80'i. 28 günde: Deneye tabi tutulan betonun basınç dayanımı, şahit betonun en az % 90'i
Taze betondaki hava miktarı	EN 480-1 Şahit beton I	EN 12350-7	İmalatçı tarafından aksi belirtilmedikçe, deneye tabi tutulan beton karışımındaki hava miktarı, şahit beton karışımının en çok % 2 (hacimce) üzerinde

Sıcak havalarda kullanılan priz geciktirici katkıların kullanım amaçları, sıcak havanın priz hızlandırıcı etkisini azaltarak, betonun yüzeyinin perdah işlemine olanak sağlamak, işlenebilirlik (kıvam) kaybını azaltmak, soğuk derz oluşumunu engellemektir.

Trietanolamin düşük dozajlarda su azaltıcı katkılarla birlikte kullanılarak priz hızlandırdığı gibi C3S fazının da hidratasyonunu yavaşlatarak yüksek dozajlarda priz geciktirici etkiye sahiptir.

Glukonatlar ve lignosülfonatlar hidratasyon ürünleri arasında bağ oluşumunu engelledikleri için priz süresini geciktirirler.

#### **1.1.1.1.8 Su geçirimsizlik kimyasal katkıları**

Su geçirimsizlik kimyasal katkıları için özel gerekler (eşit kıvamda veya eşit w/c oranı) Çizelge 1.9'da gösterilmektedir.

**Çizelge 1.9** Su geçirimsizlik kimyasal katkıları için özel gerekler (TS EN 934-2+A1 2013 Çizelge 9: eşit kıvamda veya eşit w/c oranı)<sup>a</sup>

Özellik	Şahit harç/beton	Deney yöntemi	İstenen değerler
Kılcal su emme	EN 480-1 Harç	EN 480-5	7 günlük külden sonra, 7 günde: Deneye tabi tutulan betonun kılcal su emmesi, şahit betonun en çok % 50'si (kütlece) 90 günlük külden sonra, 28 günde: Deneye tabi tutulan betonun kılcal su emmesi, şahit betonun en çok % 60'ı (kütlece)
Basınç dayanımı	EN 480-1 Şahit beton I	EN 12390-3	28 günde: Deneye tabi tutulan betonun basınç dayanımı, şahit betonun en az % 85'i
Taze betondaki hava miktarı	EN 480-1 Şahit beton I	EN 12350-7	İmalatçı tarafından aksi belirtilmedikçe, deneye tabi tutulan beton karışımındaki hava miktarı, şahit beton karışımının en çok % 2 (hacimce) üzerinde
<sup>a</sup> Bütün deneyler eşit kıvam veya eşit su/çimento oranında yapılmalıdır.			

Geçirimsiz beton, düşük su absorpsiyon özelliklerine sahip betondur. Beton uygulamalarının en önemlilerinden biri binaların tabanıdır ve bu tabanlarda suyun penetrasyonunun önlenmesi önemli bir konudur. Bu gibi uygulamalarda su geçirimsiz betonlar kullanılmaktadır.

#### 1.1.1.1.9 Priz geciktirici / su azaltıcı / akışkanlaştırıcı kimyasal katkıları

Priz geciktirici, su azaltıcı, akışkanlaştırıcı kimyasal katkıları için özel gerekler (eşit kıvamda) Çizelge 1.10'da gösterilmektedir.

**Çizelge 1.10** Priz geciktirici / su azaltıcı / akışkanlaştırıcı kimyasal katkıları için özel gerekler (TS EN 934-2+A1 2013 Çizelge 10: eşit kıvamda)

Özellik	Şahit harç/beton	Deney yöntemi	İstenen değerler
Basınç dayanımı	EN 480-1 Şahit beton I	EN 12390-3	28 günde: Deneye tabi tutulan betonun basınç dayanımı, şahit betonun en az % 100'ü
Priz süresi	EN 480-1 Harç	EN 480-2	Priz başlangıcı: Deneye tabi tutulan betonun priz süresi, şahit betondan en az 90 dakika fazla Priz sonu: Deneye tabi tutulan betonun priz süresi, şahit betondan en çok 360 dakika fazla
Su azaltma	EN 480-1 Şahit beton I	EN 12350-2'ye göre çökme veya EN 12350-5'e göre yayılma	Deneye tabi tutulan betondaki su azaltma, şahit betona kıyasla en az % 5
Taze betondaki hava miktarı	EN 480-1 Şahit beton I	EN 12350-7	İmalatçı tarafından aksi belirtilmedikçe, deneye tabi tutulan beton karışımındaki hava miktarı, şahit beton karışımının en çok % 2 (hacimce) üzerinde

Su azaltıcı ve akışkanlaştırıcı katkı grubuna priz geciktirici kimyasallar eklenerek oluşturulan katkı grubudur. Bu katkı grubu betonun karışım suyunu azaltıp işlenebilirliği arttırdığı aynı zamanda betonun priz süresini de geciktirmektedir.

#### 1.1.1.1.10 Priz geciktirici / yüksek oranda su azaltıcı / süper akışkanlaştırıcı kimyasal katkılar

Priz geciktirici, yüksek oranda su azaltıcı, süper akışkanlaştırıcı kimyasal katkılar için özel gerekler (eşit kıvamda) Çizelge 1.11’de gösterilmektedir.

**Çizelge 1.11** Priz geciktirici, yüksek oranda su azaltıcı, süper akışkanlaştırıcı kimyasal katkılar için özel gerekler (TS EN 934-2 2013 Çizelge 11.1: eşit kıvamda)

Özellik	Şahit harç/beton	Deney yöntemi	İstenen değerler
Basınç dayanımı	EN 480-1 Şahit beton I	EN 12390-3	7 günde: Deneye tabi tutulan betonun basınç dayanımı, şahit betonun en az % 100'ü 28 günde: Deneye tabi tutulan betonun basınç dayanımı, şahit betonun en az % 115'i
Priz süresi	EN 480-1 Harç	EN 480-2	Priz başlangıcı: Deneye tabi tutulan betonun priz süresi, şahit betondan en az 90 dakika fazla Priz sonu: Deneye tabi tutulan betonun priz süresi, şahit betondan en çok 360 dakika fazla
Su azaltma	EN 480-1 Şahit beton I	EN 12350-2'ye göre çökme veya EN 12350-5'e göre yayılma	Deneye tabi tutulan betondaki su azaltma, şahit betona kıyasla en az % 12
Taze betondaki hava miktarı	EN 480-1 Şahit beton I	EN 12350-7	İmalatçı tarafından aksi belirtilmedikçe, deneye tabi tutulan beton karışımındaki hava miktarı, şahit beton karışımının en çok % 2 (hacimce) üzerinde

Yüksek oranda su azaltıcı ve süper akışkanlaştırıcı katkı grubuna priz geciktirici kimyasallar eklenerek oluşturulan katkı grubudur.

Priz geciktirici, yüksek oranda su azaltıcı, süper akışkanlaştırıcı kimyasal katkılar için özel gerekler (eşit w/c oranı) Çizelge 1.12’de gösterilmektedir.

**Çizelge 1.12** Priz geciktirici, yüksek oranda su azaltıcı, süper akışkanlaştırıcı kimyasal katkı için özel gerekler (TS EN 934-2+A1 2013 Çizelge 11.2: eşit w/c oranında)<sup>a</sup>

Özellik	Şahit harç/beton	Deney yöntemi	İstenen değerler
Kıvam koruma	EN 480-1 Şahit beton IV	EN 12350-2'ye göre çökme veya EN 12350-5'e göre yayılma	Deneye tabi tutulan betonun kimyasal katkı ilave edildikten 60 dakika sonraki kıvamı, şahit betonun ilk kıvamının altına düşmemelidir.
Basınç dayanımı	EN 480-1 Şahit beton IV	EN 12390-3	28 günde: Deneye tabi tutulan betonun basınç dayanımı, şahit betonun en az % 90'ı
Taze betondaki hava miktarı	EN 480-1 Şahit beton IV	EN 12350-7	İmalatçı tarafından aksi belirtilmedikçe, deneye tabi tutulan beton karışımındaki hava miktarı, şahit beton karışımında en çok % 2 (hacimce) üzerinde
<sup>a</sup> Çizelge 11.2'de yer alan istenen değerleri sağlamak üzere kullanılan kimyasal katkı uygunluk miktarı, Çizelge 11.1'de yer alan istenen değerleri sağlamak üzere kullanılan kimyasal katkı uygunluk miktarı ile aynı olacaktır.			

Yüksek oranda su azaltıcı ve süper akışkanlaştırıcı katkı grubuna priz geciktirici kimyasallar eklenerek oluşturulan katkı grubudur.

#### 1.1.1.1.11 Priz hızlandırıcı / su azaltıcı / akışkanlaştırıcı kimyasal katkılar

Priz hızlandırıcı, su azaltıcı, akışkanlaştırıcı kimyasal katkılar için özel gerekler (eşit kıvamda) Çizelge 1.13'de gösterilmektedir.

**Çizelge 1.13** Priz hızlandırıcı, su azaltıcı, akışkanlaştırıcı kimyasal katkıları için özel gerekler (TS EN 934-2+A1 2013 Çizelge 12: eşit kıvamda)

Özellik	Şahit harç/beton	Deney yöntemi	İstenen değerler
Basınç dayanımı	EN 480-1 Şahit beton I	EN 12390-3	28 günde: Deneye tabi tutulan betonun basınç dayanımı, şahit betonun en az % 100'ü
Priz başlangıcı	EN 480-1 Harç	EN 480-2	20 °C'ta: Deneye tabi tutulan beton için en az 30 dakika 5 °C'ta: Deneye tabi tutulan beton için şahit betonun en çok % 60'ı
Su azaltma	EN 480-1 Şahit beton I	EN 12350-2'ye göre çökme veya EN 12350-5'e göre yayılma	Deneye tabi tutulan betondaki su azaltma, şahit betona kıyasla en az % 5
Taze betondaki hava miktarı	EN 480-1 Şahit beton I	EN 12350-7	İmalatçı tarafından aksi belirtilmedikçe, deneye tabi tutulan beton karışımındaki hava miktarı, şahit beton karışımının en çok % 2 (hacimce) üzerinde

Su azaltıcı ve akışkanlaştırıcı katkı grubuna priz hızlandırıcı kimyasallar eklenerek oluşturulan katkı grubudur.

#### 1.1.1.12 Viskozite iyileştirici kimyasal katkıları

Viskozite düzenleyici kimyasal katkıları için özel gerekler Çizelge 1.14'de gösterilmektedir.

**Çizelge 1.14** Viskozite düzenleyici kimyasal katkıları için özel gerekler (TS EN 934-2+A1 2013 Çizelge 13)

Özellik	Şahit beton	Deneş yöntemi	Gerekler
Ayrışmış kısım SR	prEN 480-15	EN 12350-11	Kontrol karışımı $\geq$ %15 ve SR $\leq$ %30 deneş karışımı SR $\leq$ kontrol karışımı ile elde edilen değerin %70'i.
Basınç dayanımı	prEN 480-15	EN 12390-3	28 günlük: Deneş karışımı $\geq$ kontrol karışımının %80'i.
Taze betondaki hava muhtevası	prEN 480-15	EN 12350-7	Deneş karışımı $\leq$ imalatçı tarafından aksi belirtilmedikçe kontrol karışımının % 2'si (hacimce) .

Viskozite arttırıcı katkı maddeleri, çimento bazlı karışımların kohezyon kuvvetini ve viskozitesini arttıran suda çözünebilen polimerlerdir. Sıvı fazın viskozitesinin artması, beton bileşenlerinin segrege olma oranının düşürülmesi ve homojenasyonun, sertleşmiş betonun performansının artması amacıyla gerekli bir işlemdir. Viskozite arttırıcı katkıları, minimum segregasyonla betonda yüksek akışkanlık almak amacıyla, çoğunlukla yüksek oranda su azaltıcı katkıları ile birlikte kullanılırlar.

### 1.1.2 Portlant Çimentosu

Portland çimentosu, kireç, alümin, silis ve demir oksit bileşimli malzemelerin yüksek sıcaklıktaki fırınlarda pişirilmesi sonucu oluşan klinkerin, alçı taşıyla öğütülmesi sonucu elde edilen hidrolik bir bağlayıcıdır.

Dünyada ilk olarak portland çimentoları üretilmiştir daha sonraları çeşitli ihtiyaçlar ve maliyet avantajları sağlamak amacıyla uçucu kül, tras, cüruf gibi mineral katkılı çimentoların üretimi de başlamıştır. Priz aldıktan sonra İngiltere'nin portland kentinde 18. yüzyılda kullanılan yapı taşının dış görünüşüne benzediğinden portland çimentosu adını alan malzeme en çok kullanılan çimento türüdür (Şenbil 2016).

### 1.1.2.1 Portland Çimentosunu Oluşturan Hammaddeler

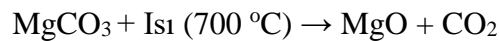
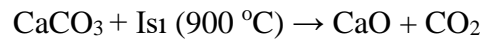
Klinker elde edilmesi için gereken bileşenler kalsiyum oksit ve silisyum dioksittir. Bunların yanında klinkerin erime sıcaklığını düşürmek amacıyla alüminyum oksit ve demir oksite de ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla tüm bu bileşenlerin karışımı olan kalkerli marn da kullanılabilir. Klinkerin kalsiyum oksit ihtiyacı kalkerden, silisyum dioksit, alüminyum oksit ve demir oksit ihtiyacı ise kilden karşılanmaktadır. Bu nedenle çimentonun ana hammaddeleri kalker ve kildir. Her iki malzemeyi de içeren marn da kullanıldığı için marn da bir çimento hammadde olarak sayılmalıdır.

Klinker oluştuktan sonra çimentonun hızlı priz almasının önlemek amacıyla klinker bir miktar alçı taşı ile öğütülerek çimento elde edilir. Alçı taşı hem çimentonun bir hammaddesi hem de bir katkı maddesi gibi düşünülebilir (Şenbil 2016).

#### 1.1.2.1.1 Kalker (Kireç taşı)

Kalker, bileşiminde minimum % 90 CaCO<sub>3</sub> bulunduran bir tortul kayadır. Saf kalkerin yapısı tamamen CaCO<sub>3</sub> tan oluşmaktadır ancak doğada saf halde kalker bulmak zor olduğu için, bileşiminde bir miktar MgCO<sub>3</sub> bulunmaktadır.

Kalker, klinker pişirilme aşamasında CaCO<sub>3</sub> 900 °C sıcaklıkta CaO (söndürülmemiş kireç) ve CO<sub>2</sub> olarak ayrışmaktadır. Eğer kalkerin yapısında MgCO<sub>3</sub> bulunuyorsa 700 °C sıcaklıkta MgO ve CO<sub>2</sub> olarak ayrışmaktadır. Reaksiyonlar aşağıda görülmektedir.



Kireç taşı çimento sanayinde kullanılan ana hammaddelerden biridir. Klinker üretiminde, beton teknolojisinde veya betonun içersinde kaba veya ince agrega olarak çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Türkiye’de de son zamanlarda hem hammadde hem de katkı maddesi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Şenbil 2016).



### **1.1.2.1.2 Kil**

Kil, kayaçların atmosferik etkileri ve suların etkisi altında meydana gelen asit karakterli alüminyum silika hidratlardır. Soğuk ve sıcak havanın etkileri, rüzgar, akarsu ve yağmur sularının da yardımıyla meydana gelirler K

### **1.1.3 Polimerik Katkı Maddeleri**

Polimer bazlı (polimerik) katkı maddeleri, diğer adıyla çimento tamamlayıcılar, temel içerik olarak polimerik bileşikten oluşan çimento, harç ve betonun mukavemet, şekil değiştirilebilirlik, yapışma, su geçirmezlik ve dayanıklılık gibi özelliklerini tamamlamada ya da geliştirmede etkin katkı maddesi şeklinde tanımlanır (Ohama 1998).

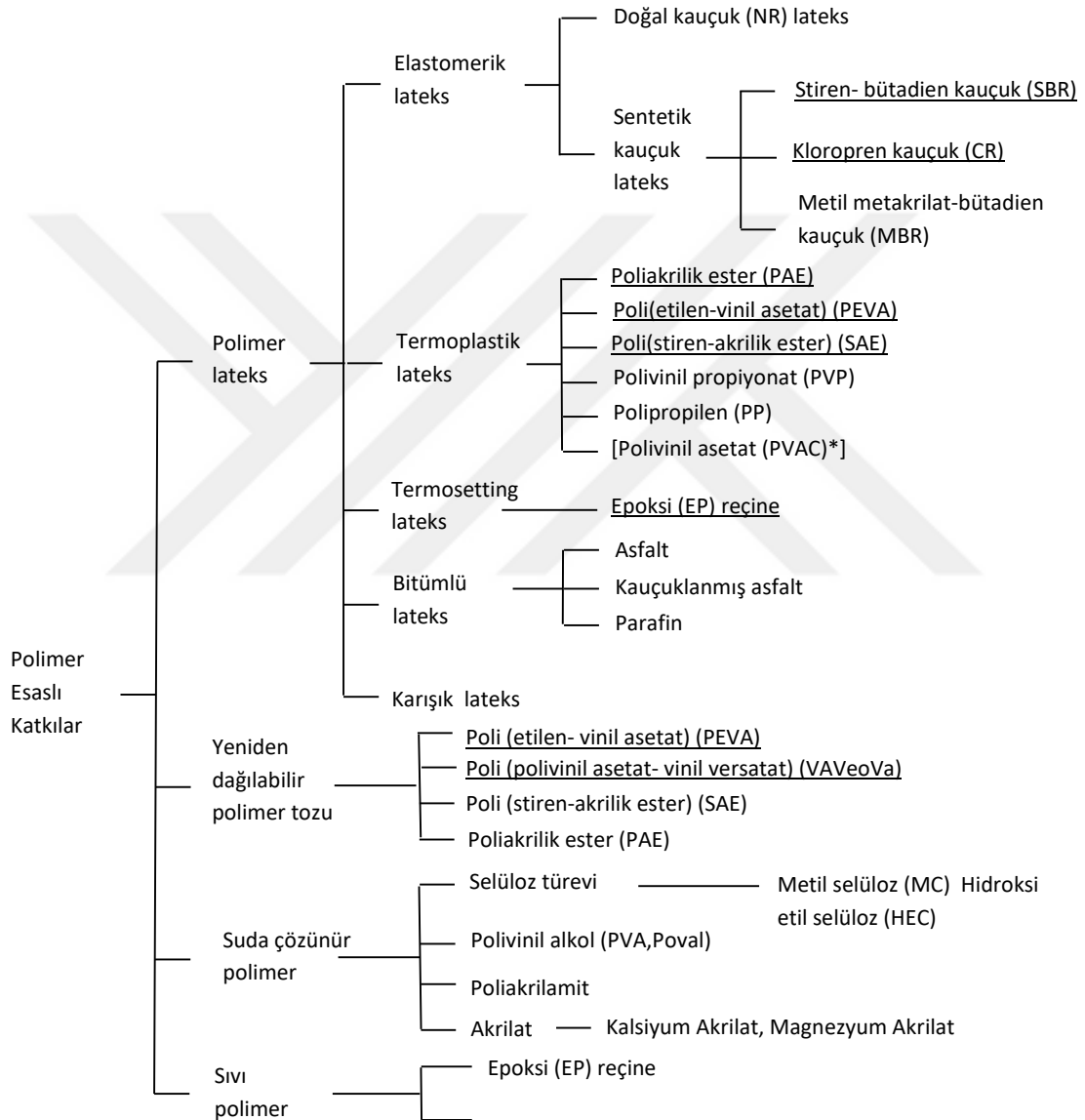
#### **1.1.3.1 Polimerik Katkı Maddeleri Tarihçesi**

Polimer modifikasyonu konusu çimento, harç ve beton için yeni değildir ve 1923'te konunun ilk patenti Cresson tarafından alınmıştır (Cresson 1923). Bu patent doğal kauçuk lateks ile kaldırım malzemesini konu almakla birlikte çimento dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Günümüzdeki konuyla ilgili ilk patent ise 1924'te Lefebure tarafından alınmıştır (Lefebure 1924).

Dayanımı aşırı yükselten, çok düşük su/çimento oranı ile yüksek işlenebilme sağlayan süperakışkanlaştırıcılar 1960-1970 yılları arasında birçok ülkede kullanılmaya başlamıştır. Bu katkılar beton teknolojisinde bir devrim başlattı. İlk önce melamin sülfonat formaldehit (Aignesberger, Almanya) ve naftalen sülfonat formaldehit (Hattori, Japonya) süperakışkanlaştırıcıları üretildi. Bunlar yapı itibarı ile birer polimerdir, yıllardır 0.42'nin altına düşürülemeyen su/çimento 0.27'lere indirilebildi. Buna bağlı olarak da dayanım değerlerinde bir sıçrama meydana geldi. Süperakışkanlaştırıcı betonların çimento taneleri arasındaki boşlukları silis dumanı ile doldurulunca sağlanan dayanım artışı göz kamaştırıcı oldu: eskiden oldukça zorlukla sağlanan 30 MPa'lık dayanım yerine günümüzde artık 120-130 MPa dayanımlı betonlar üretilebilmektedir. Son yıllarda (1990'dan itibaren) süperakışkanlaştırıcılarda da ilerlemeler sağlandı ve melamin, naftalen sülfonat esaslı katkıları yerine geliştirilmiş karboksilik katkılarıyla hiperakışkanlaştırıcılar üretilmeye başlandı, agrega boyutları çok küçültülerek ve su/çimento oranı 0.09'a indirilerek reaktif toz harçları elde edildi, bunların dayanımı 700~800 MPa'ı buldu (Akman 2003).

### 1.1.3.2 Polimer Bazlı Katkıların Sınıflandırılması

Şekil 1.4' de genel olarak polimer bazlı ya da polimerik katkı maddelerin sınıflandırılması gösterilmiştir. Polimer bazlı karışımlar polimer lateksi (ya da polimer dispersiyonu), yeniden dağılıbilir polimer tozları, suda çözünür polimerler ve sıvı polimerler olmak üzere dört ana başlıkta toplanır (Ohama 1998).



\*Şu anda PVAC çok düşük su direnci nedeni ile kullanılmamaktadır.

Şekil 1.4 Polimer bazlı (ya da polimer katkı) maddelerinin sınıflandırılması (Ohama 1998).

### 1.1.3.3 Polimer Lateksleri (ve Dispersiyonlar)

Suda dağılmış halde bulunan çok küçük (Çapı 0,05-5 µm) polimer taneciklerinden meydana gelen polimer lateksleri genellikle emülsiyon polimerizasyonu ile üretilirler.

Polimer lateksler genellikle latekslerin üretiminde kullanılan yüzey aktif madde türü ile belirlenir, polimer tanecikleri üzerindeki elektriksel yükün türüne göre üç türde sınıflandırılır. Bunlar; katyonik (pozitif yüklü), anyonik (negatif yüklü), ve iyonik olmayan (yükü olmayan)lardır. Genel olarak polimer lateksleri, iki veya daha fazla farklı monomerin bir araya gelerek oluşturduğu kopolimer sistemlerdir ve ağırlıkça % 40 - 50'si katı polimerin kendisi dahil olmak üzere emülsiyonlaştırıcılardan ve stabilizatörlerden meydana gelmektedir. Ticari olarak en fazla mevcut olan Şekil 1.4'de görüleceği üzere polimer tabanlı bir katkı maddesi olarak polimer lateksleri, kurutulduğunda sürekli bir polimerik film oluşturan termoplastik polimerler ve elastomerik polimerlerdir. Şekil 1.4'de altı çizili olan polimer lateksleri bugün en yaygın kullanılanlarıdır. Polimer tabanlı katkı maddesi olarak polimer latekslerine ait genel özellikler aşağıdaki gibidir;

- Çimento hidrasyonu sırasında açığa çıkan kalsiyum ( $Ca^{+2}$ ) ve alüminyum ( $Al^{+3}$ ) iyonlarına karşı çok yüksek derecede kimyasal kararlılığa sahiptirler.
- Özellikle harçta yüksek orandaki kesilme ya da beton karıştırma gibi ciddi eylemler altında iyi bir mekanik dayanıklılığa sahip olmalıdır. Pompaların transferi ve ölçümü ciddi eylemler altında çok yüksek mekanik stabilite, harç ve ya beton karıştırma, ölçme ve transfer pompalarında özellikle yüksek kesilme vardır.
- Harç ya da beton karıştırma sırasında uygun bir köpük giderme maddesi kullanılarak düşük hava boşlukları oluştururlar.
- Çimento hidrasyonu üzerinde olumsuz bir etki oluşturmazlar.
- Uygulama sıcaklığından daha düşük bir sıcaklıkta film oluşmasından dolayı harç ya da beton içerisinde sürekli bir polimer film oluşumu sağlanmalı. Sulu haldeki çimento veya agregaya polimer film güçlü bir şekilde bağlanmalıdır (minimum film oluşum sıcaklığı, polimer film içerisinde kaynaşmayı sağlayabilmek için yeterince hareket kabiliyeti ve esnekliğe sahip lateks polimer taneciklerinin sahip olduğu en düşük sıcaklıktır).
- Suya ve alkalilere karşı dayanıklılığının yanı sıra beton ya da çimento içerisinde oluşmuş polimer film ve kötü hava şartlarına karşı dirençli olmalıdır.

- Taşıma ve depolama sırasındaki geniş aralıkta sıcaklık değişimlerinde dayanıklı olmalıdır. (Örneğin; soğuk iklim bölgelerinde, sıcak iklim bölgelerinde, düşük ya da yüksek sıcaklıkta depolama istikrarlı donma-çözülme stabilitesi).

Özellikle, dünyada yaygın olarak kullanılan ticari lateksler stiren-bütadien kauçuk (SBR), kloropren kauçuk (CR), poliakrilik ester (PAE) ve poli (etilen-vinil asetat) (PEVA) kopolimerleridir. Ticari olarak kullanılan en yaygın polimer lateksleri, polimer tabanlı katkı maddelerine uygun köpük önleyici maddeler içermektedir, karıştırma esnasında ekstra köpük önleyici herhangi bir madde ilave etmeksizin kullanılabilirler (Ohama 1998).

#### **1.1.3.4 Yeniden Dağılıbilir Polimer Tozları**

Genel olarak, polimer bazlı katkı maddeleri olarak yeniden dağılıbilir polimer tozları, iki aşamalı işlemle üretilmektedir. İlk olarak, ham madde olarak polimer lateksleri emülsiyon polimerizasyon yöntemiyle elde edilir ve polimer tozlarının elde edilmesi için püskürtülerek kurutulur. Püskürterek kurutma öncesinde, lateksin içerdiği bakteri öldürücü bazı maddeler, sprey ile kurutma destek maddeleri ve köpük önleyici bir takım maddelerin ilavesi ile formüle edilir. Kil, silika ve kalsiyum karbonat gibi anti-blokaj (bloklanmayı önleyen) maddeler depolama esnasında kabuklaşmayı önlemek için sprey ile kurutma işlemi sırasında ya da sonrasında polimer tozuna ilave edilir.

Şekil 1.4' de altı çizilen yeniden dağılıbilir polimerler dünyada en yaygın olanlarıdır. Yeniden dağılıbilir polimer tozları, genellikle serbest akma eğilimli tozlardan arındırılmıştır ve anti-blokaj (bloklanmayı önleyen) destek maddelerden kaynaklandığı düşünülen yaklaşık olarak % 5-15 kül içermektedir. Polimer tozları çalkalama altında su içine yerleştirildiğinde tekrar dağılıbilir ya da kolaylıkla emülsiyon haline getirilebilir ve 1-10  $\mu\text{m}$  arasında tanecik boyutuna sahip tanecikli bir polimer lateksleri elde etmemizi sağlar.

Genel olarak, yeniden dağılıbilir polimer tozları, çimento ve agrega karışımları ile karıştırılarak kurutulur ve sonrasında su ile karıştırma işlemi gelir. Bu işlem sırasında dağılılabilen polimer tozlarının yeniden dağılması ya da yeniden emülsiyon haline getirilmesi sağlanır. Gerekirse toz ya da sıvı haldeki köpük önleyici maddeler ıslak karışıma ilave edilir (Ohama 1998).

### **1.1.3.5 Suda Çözünür Polimerler**

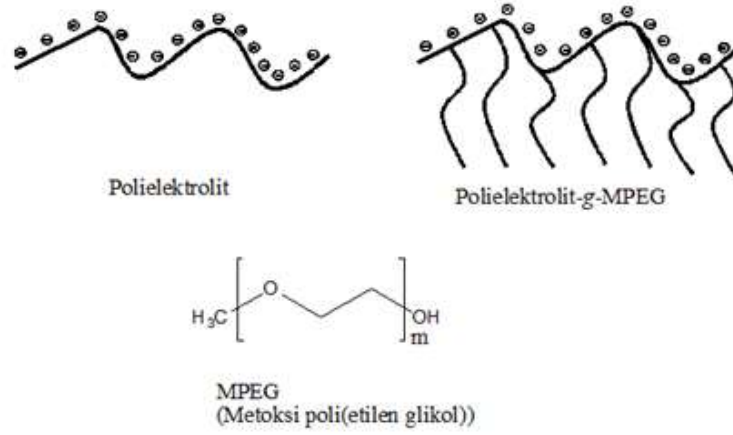
Polimer bazlı katkı maddeleri olarak suda çözünür polimerler suda çözünebilen toz haline getirilmiş polimerlerdir. Örneğin selüloz türevleri, polivinil alkol (Poval), poliakrilamid vb. karıştırma esnasında harç ya da beton içerisine sulu çözeltiler halinde ya da toz halinde ilave edilir. Toz halinde ilave edildiğinde, çimento agrega karışımı kullanılarak polimerin kurutulması ve daha sonrasında su ile karıştırılması tavsiye edilmektedir. Temel etkisi işlenebilirliği geliştirmektir. Karıştırma sırasında bir monomer halinde ilave edilen akrilatlar - kalsiyum ve magnezyum akrilatlar-suda çözünebilir olduğu için bu kategori içinde yer almaktadır (Ohama 1998).

### **1.1.3.6 Sıvı Polimerler**

Polimer bazlı katkı maddeleri olarak sıvı polimerler, epoksi reçine ve doymamış polyesterler gibi viskozitesi yüksek polimer sıvılardır, sertleştirici ya da katalizör ile birlikte ilave edilir. Karıştırma esnasında beton ya da harç oluşumunu hızlandırıcı etkisi vardır. Ancak sıvı polimerler, suda çözünen polimerler, yeniden dağılılabılır polimer tozları ve polimer lateksleri gibi diğer katkı maddeleri ile karşılaştırıldığında polimer esaslı katkı maddeleri daha az kapsamlı olarak kullanılmaktadır (Ohama 1998).

## **1.2 SÜPER PLASTİKLEŞTİRİCİLER (YÜKSEK ORANDA SU AZALTICILAR)**

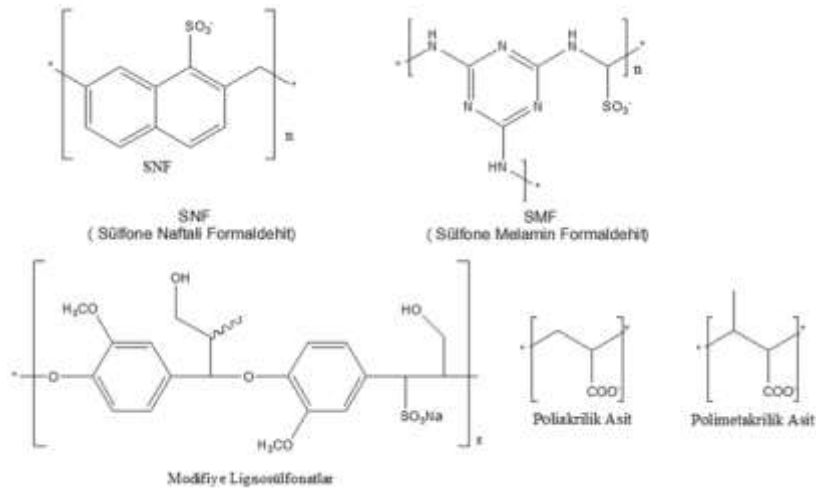
Betonların hava yüzdesi, çökme kaybı özellikleri, kimyasal katkıları ve çimento türlerinin karışımlarındaki farklılıklar görecelidir. Süper plastikleştiriciler (SPs), polimerik dağıtıcılar olan organik polielektrolitlerdir. (Şekil 1.5) Bunlar sülfonatlı sentetik polimerler, karboksilatlı sentetik polimer ve karışık işlevsellikleriyle sentetik polimerler kimyasal kökenine göre sınıflandırılır (Şekil 1.6) (Kılınçkale vd. 2007, Mahmoud et al. 2010).



**Şekil 1.5** SPs, organik polielektrolitler olup, genellikle hidrofobik grup ve/veya polar fonksiyonel gruplu polimerik yüzey aktif maddeler veya polimerik disperse ediciler grubundan bileşiklerdir (Falini et al. 2007, Kılınçkale vd. 2005).

Süperakışkanlaştırıcı katkılar, kimyasal kökenlerine bağlı olarak dört ana sınıfa ayrılır.

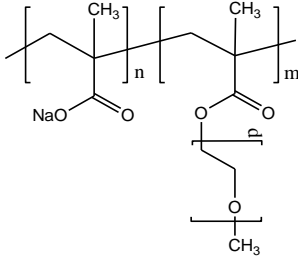
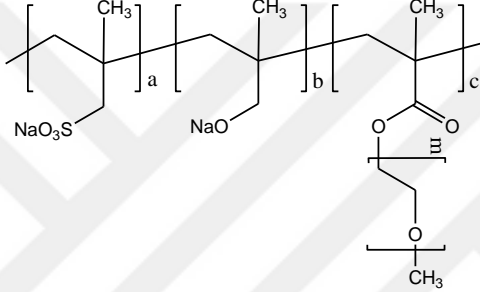
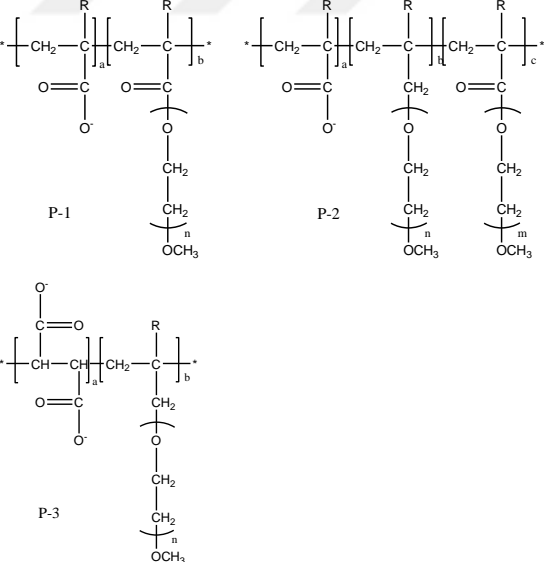
1. Polinaftalin sülfonatlar (sülfone naftalin formaldehit -SNF)
2. Polimelamin sülfonatlar (sülfone melamin formaldehit -SMF)
3. Modifiye liginosülfonatlar (MLS)
4. Poliakrilat ve polikarboksilatlar (PC) (Kılınçkale vd. 2007, Mahmoud et al.2010).



**Şekil 1.6** Polimer katkılarının moleküler yapısının şematik gösterimi (Falini et al. 2007).

Çalışmaların çoğu süperplastikleştiricilerin etkileri üzerine moleküler yapının etkisini araştırmak ile ilgilidir. Literatürde PC tipi süperplastikleştiriciler (Çizelge 1.15) ve sülfonat tipi süperplastikleştiriciler (Çizelge 1.16) ile ilgili bir çok çalışma mevcuttur.

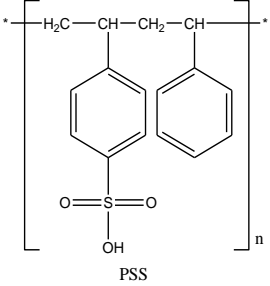
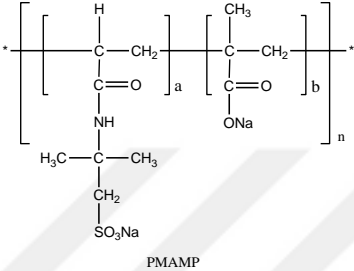
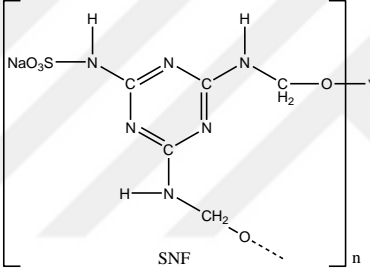
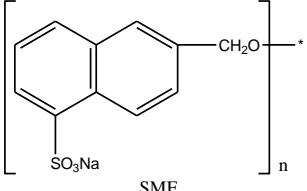
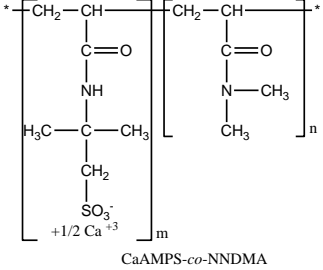
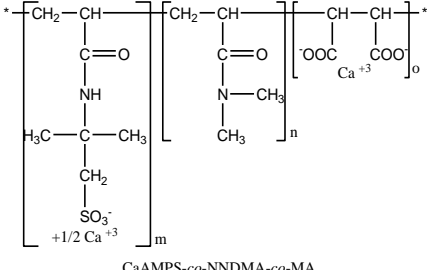
**Çizelge 1.15** Literatür çalışmalarından derlenen polikarboksilat tipi süperplastikleştiriciler

Süper plastikleştiricinin Adı	Süper plastikleştiricinin kimyasal yapısı	Yayın Adı
Polikarboksilat-eter (PC)		Autier et al. 2014
		Winnefeld et al. 2007
		Sakai et al. 2006
		Petit et al. 2006
		Azarijafari et al. 2014
		Crepy et al. 2014
Polikarboksilat-g-polioksietilen (PC-g-PEO)		Yamada et al. 2001
		Yamada et al. 2000
P-1 Akrilik kopolimer		Felekoğlu vd. 2008
P-2 Karboksilat terpolimer		
P-3 Polioksietilen kopolimer		

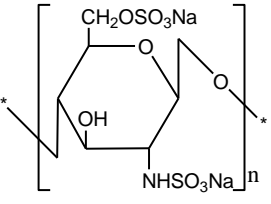
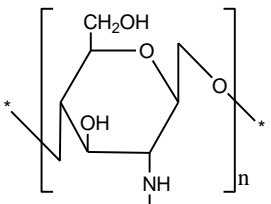
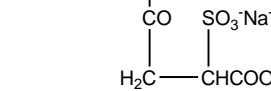




Çizelge 1.16 (devam ediyor)

Süper plastikleştiricinin Adı	Süper plastikleştiricinin kimyasal yapısı	Yayın Adı
Poli(stiren sülfonat) (PSS)	 <p style="text-align: center;">PSS</p>	de Assunção et al. 2005
Metakrilat /2-akrilamido-2-metilpropan sülfonat (PMAMP)	 <p style="text-align: center;">PMAMP</p>	Ye et al. 2006
Sülfolanmış naftalin formaldehit (SNF)	 <p style="text-align: center;">SNF</p>	Kılıçkale vd. 2007
Sülfolanmış melamin formaldehit (SMF)	 <p style="text-align: center;">SMF</p>	Falini et al. 2007
2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit-co-N,N-dimetil akrilamit(CaAMPS-co-NNDMA)	 <p style="text-align: center;">CaAMPS-co-NNDMA</p>	Lummer et al. 2011
2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit-co-N,N-dimetil akrilamit-co-maleik anhidrit(CaAMPS-co-NNDMA-co-MA)	 <p style="text-align: center;">CaAMPS-co-NNDMA-co-MA</p>	

**Çizelge 1.16** (devam ediyor)

Süper plastikleştiricinin Adı	Süper plastikleştiricinin kimyasal yapısı	Yayın Adı
Sülfonatlı Kitosan süperplastikleştirici (SCS)		Lv S et al. 2013
		Lv S et al. 2014
		Lv S et al. 2012

En çok bilinen ve kullanılan süper akışkanlaştırıcılar (SPs), ana polimer iskeletinde düzgün aralıklarla yer alan sülfonik asit gruplarını içeren düz zincirli suda çözünen polimerlerdir. Bu polimerler, beton karışımına ilave edildiğinde, karıştırma esnasında, öncelikle çimento taneciklerinin üzerinde adsorplanır ve yapısındaki sülfonik asit grupları dolayısıyla yüzey yüklerini nötralize ederek dispersiyonu sağlar. Bunun sonucunda çimento tanelerinin küçük parçacıklara ayrılması ile betonu oluşturan karışımın viskozitesinde önemli oranda azalma meydana gelir. Bu durum aynı zamanda suyun yüzey geriliminde de azalmaya neden olduğundan çimento parçacıklarının yüzeyinde bağlayıcı bir film tabakası oluşur. (Falini et al. 2007, Kılınçkale vd. 2005).

SPs tarihi gelişimi esnasında oluşan gelişmeler beton teknolojisinde meydana gelen yeniliklere paralellik gösterir. İlk olarak 1930’larda ortaya çıkan akışkanlaştırıcı katkının temelini Lignosülfonatlar oluşturmaktaydı. Lignosülfonatlar bugün hala normal ve orta düzeyde akışkanlaştırıcı üretiminde kullanılmaktadır. 1940’larda glukonatlar akışkanlaştırıcı olarak ortaya çıkmıştır. Bu iki katkı maddesi ile yapılan katkılar su oranını ancak %10’a kadar azaltabilmektedir (Sağlık 2005).

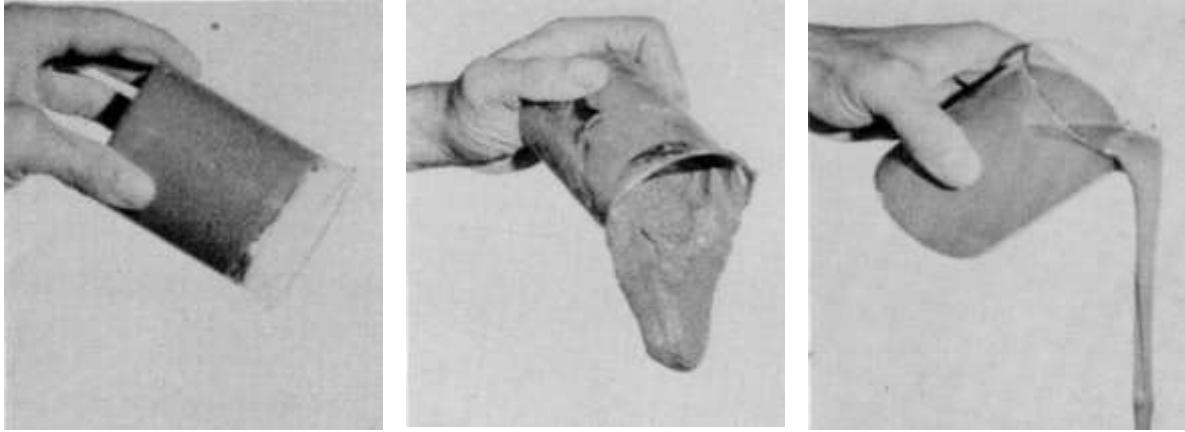
SPs beton karışımında yüksek oranda su azaltıcı bileşik olarak kullanımı, ilk defa 1960 yılının başında Japonya’da ve Almanya’da görülmüştür. 1970’li yılların ortalarında ise ABD’de kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle, yüksek performanslı SPs beton karışımındaki etkilerin incelenmesi pek çok araştırmada görülmektedir. S.K.Agarwai ve arkadaşları (Agarwal et al. 1992) %78’i kardanol olan doğal ürün atığından elde edilen sıvıyı bu amaçla kullanmışlardır.

I.Aiad ve A.A.Hafiz (Aiad and Hafiz 2002) melamin—fenol formaldehit sülfonat, melamin-formaldehit sülfonat ve fenol- formaldehit sülfonatu çimento pastasının reolojik özelliklerini değiştirmek amacıyla kullanmışlardır. S.C.Chen ve Arkadaşları (WO9735814,1997) sülfone fenolik reçinelerin beton özelliklerine etkilerini incelemişlerdir. Bu konu ile ilgili patenti alınmış çalışmalarda ise, karboksilik asit polimerlerinin bir poliester ile reaksiyonundan oluşan kopolimerlerin (EP0870784, 1998), akrilik esaslı kopolimerlerin (US2003144384, 2003), karboksilik sülfonik, fosforik asitler ve bunların bir amid bileşiği ve karışımlarının (Yunchao et al. 1995) süper plastikleştirici olarak kullanılabileceği belirtilmiştir. Diğer çalışmalarda ise (Su et al. 1989) yüksek oranda sülfolanmış melamin—formaldehit reçinelerinin, sülfolanmış melamin—üre—formaldehit reçinelerinin (Dairanieh et al. 1989) yüksek performanslı beton için kullanıldığı belirtilmiştir. En çok üzerinde çalışma yapılan sülfolanmış melamin formaldehit reçineleridir (Absi-Halabi et al. 2004). Sülfolanmış aseton—formaldehit reçinelerinin (Absi-Halabi and Lahalih 1988) ve sülfolanmış melamin—oksitriazin reçinelerinin de (Hsu and Lee 1995) bu amaçla kullanıldığı belirtilmiştir (Kılınçkale, İyim ve Pabuccuoğlu 2005).



**Şekil 1.6** A) Katkısız taze beton, B) %1,9 katkı eklenmesiyle taze betondaki plastikleşme (URL-2).

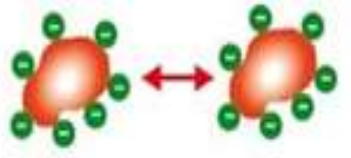
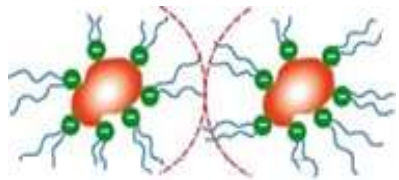
SPs, en önemli beton katkı maddesidir. Çünkü yüksek akışkanlık düşük su/ çimento oranı ile taze beton oluşturabilir ve betonun mekanik özelliklerini önemli ölçüde geliştirebilirler (Şekil 1.6). Bu nedenle, SPs günümüze kadar araştırmalar da etkin nokta olmuştur. Aslında, SPs, yapı ve özellikleri dikkate alınarak üçüncü nesil olarak elde edilmiştir. İlk nesil SPs, lignin sülfonattır ve su azaltma (WR) oranı %10'dan düşüktür. Günümüzde, düşük su azaltma oranı yüzünden beton içinde nadiren kullanılır. İkinci nesil SPs, SNF ve SMF grubu olup su azaltma oranı %15-25'dir (Şekil 1.7).



**Şekil 1.7** a) Kimyasal katkısız b) %0,3 Lignosülfonat bazlı kimyasal katkı I.nesil c) %0,3 sülfone melamin formaldehit bazlı kimyasal katkı II.nesil (URL-2).

Günümüzde, beton uygulamalarında geniş olarak kullanılırlar fakat bu su azaltıcılar, yüksek performanslı betonların su azaltma gereksinimlerinin yerine getiremeyip ve formaldehit kirliliğe neden olurlar. PC üçüncü nesil SPs olarak adlandırılırlar. Su azaltma oranı, %30-40'a kadar ulaşabilir ve formaldehit kirliliğine neden olmaz. Bu nedenle, PC'lar günümüzde yüksek performanslı süperplastikleştiriciler için en uygun süperplastikleştiricileridir (Çizelge 1.17). Araştırma sonuçlarında, WR ve SPs'in dağılma yeteneği, çimento parçacıkları yüzeyindeki adsorbsiyon kapasitesine bağlı olduğu belirtilir. Adsorbsiyon yeteneği, çimento parçacık yüzeyindeki SPs'nin adsorbsiyon miktarının ölçülmesiyle karakterize edilebilir. Adsorbsiyon miktarı, dağılma yeteneğini belirlemek için kullanılabilir. Çimento parçacıkları için SPs'nin dağıtıcı fonksiyonları, elektrostatik itme ve sterik engel etkisinden kaynaklanır. SNF için, ağırlıklı olarak elektrostatik itmeden oluşan dağıtıcı yeteneğini, çimento parçacıklarının yüzeyindeki anyonik fonksiyonel gruplar tarafından kazandırılır. PC'lar, ağırlıklı olarak sterik engel etkisinden oluşan dağıtıcı yeteneğini çimento parçacıklarının yüzey çevresine sarılmış tarak şeklinde makromoleküllerden oluşur. PCs'deki fonksiyonel grupların rolü, çimento parçacıkları yüzeyinde ki anyonik grupları absorbe etmek ve sterik engel etkilerini oluşturmak için çimento parçacıklarını yüzey çevresinde sarılı PC'ların makromoleküllerini sağlamaktır. Ayrıca adsorbsiyon yeteneği, çimento yüzeyinin yük özelliklerinden etkilenir (Lv et al. 2013).

**Çizelge 1.17** Su azaltıcılar (plastikleştiriciler) ve yüksek oranda su azaltıcılar (süperplastikleştiriciler) kimyasal tipleri, % su azaltma miktarları ve etkileri (URL-3).

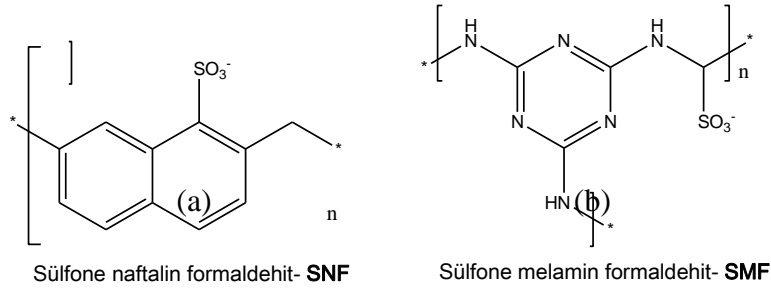
Su Azaltıcı Tipi	Kimyasal Tipi	Su Azaltma Miktarı	Etki
Su Azaltıcı / WR	Karbonhidrat / Lignosülfonat	5 - 10 %	Elektrostatik Kuvvet: 
Yüksek Oranda Su Azaltıcı / HRWR	SNF / SMF	5 - 25 %	
	PC	10 - 40 %	Sterik Etki: 

### 1.2.1 Süper Akışkanlaştırıcıların Etki Mekanizması

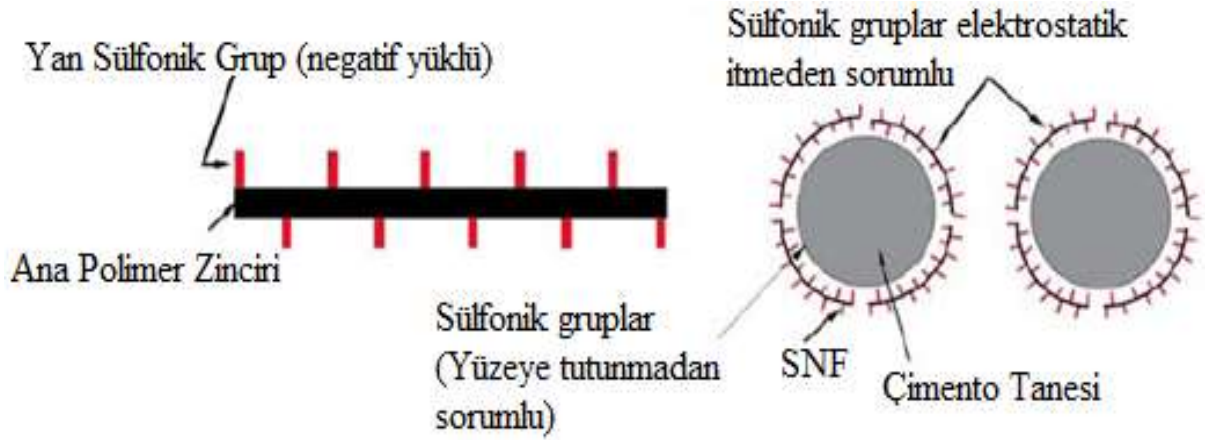
SPs içeren çimentolu sistemde, çimento tanelerinin dağılma özelliği genel olarak “elektrostatik” ve “sterik” etki mekanizmasıyla açıklanır. Aşağıda bu iki etki mekanizması kısaca anlatılmıştır.

#### 1.2.1.1 Elektrostatik Etki

SPs, çimento tanelerinin topaklaşmasını önler. Bu etki ile çimento hamurunun akışkanlığı artar. Çimento tanelerinin topaklaşmasına neden olan çekim kuvvetleri, negatif yüklü SNF ve SMF gibi polimerlerin çimento tanesi üzerinde tutunması sonucu, nötr veya negatif yüklü hale gelmekte ve böylece dağıtma etkisi gerçekleşmektedir (Şekil 1.8). Katkının etkisiyle katı-sıvı arayüzeyinde oluşan kuvvetler, karışımın kararlılığını etkiler. Askıdaki çimento tanesi benzer elektriksel yük taşır ve bunların arasında bir itme kuvveti oluşur. Bu elektriksel yükler yeterince fazla ise taneler birbirinden ayrı kalır ve topaklaşma oluşmaz. Şekil 1.9 'de su azaltıcı katkının çimento tanelerinin dağıtılma etkisi gösterilmiştir (Ramyar 2007, Collepardi 2005, Yılmaz 2003).



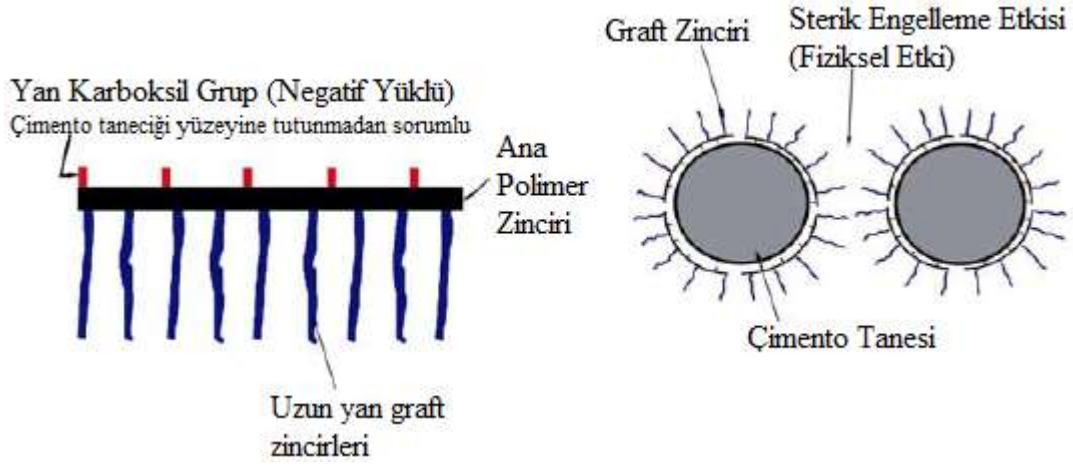
**Şekil 1.8** Elektrostatik etki mekanizması ile çalışan süper akışkanlaştırıcılara örnek olarak a) Sülfone naftalin formaldehit (SNF) , b) Sülfone melamin formaldehit (SMF)



**Şekil 1.9** Su azaltıcı katkıların dağıtma etkisi (Collepardi 2005)

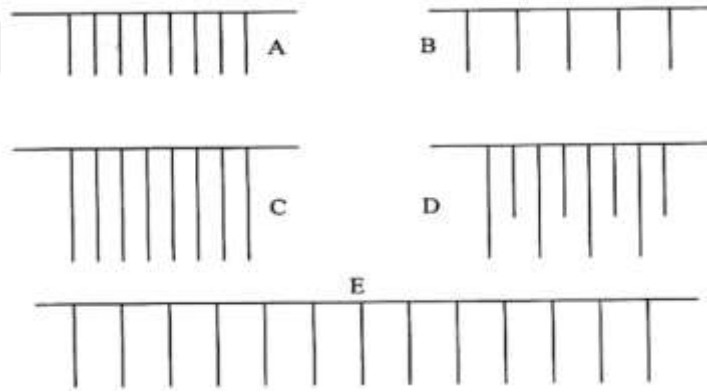
### 1.2.1.2 Sterik Etki

PC esaslı katkıların dağıtma etkisi elektrostatik etkiden çok, sterik (fiziksel-geometrisel) engelleme etkisi ile açıklanmaktadır. Şekil 1.10 'de görüldüğü gibi, polimer molekülündeki yan zincirler çimento taneleri arasında fiziksel bir etki oluşturmakta ve topaklanmayı önlemektedir (Ramyar 2007, Collepardi 2005, Yılmaz 2003).



Şekil 1.10 Katkıların sterik etkisi (Collepardi 2005).

Sterik etki, elektrostatik etkinin tersine, çimento kompozisyonundan kaynaklanan, boşluk çözeltisindeki iyon tipi ve yoğunluğundan çok daha az etkilenmektedir. Sterik etkide önemli rol oynayan parametreler ana zincir uzunluğu, yan zincirler uzunluğu ve yan zincirler arası mesafe olarak verilmektedir (Şekil 1.11) (Ramyar 2007).



Şekil 1.11 PC esaslı süperakışkanlaştırıcılara ait tipik moleküler yapı çeşitleri. Yan zincirler arasındaki mesafe farklılığı (A-B), yan zincir uzunluğu farklılığı (C-D), ana zincir uzunluğu farklılığı (A, B, C, D-E).(Ramyar 2007).

### 1.2.2 Süper Akışkanlaştırıcı Katkıların Etkileri

Su azaltıcı katkıların betona olumlu etkileri ve yüksek oranda kullanıldığında dikkat edilmesi gerekenler;

## **Olumlu Etkileri**

- Hedeflenen kıvamda bir beton elde edebilmek için gereken karışım suyunu azalttığı ve böylece daha düşük su/çimento oranı ile beton yapımına olanak sağladığı için:
  - ✓ Betonun ilk günlerdeki ve nihai dayanımlarının yüksek olmasına yol açmaktadır.
  - ✓ Yüksek miktarda su azaltıcı katkılarla yüksek dayanımlı beton yapılabilir.
  - ✓ İlk günlerdeki beton dayanımının yüksek olması, kalıpların daha kısa sürede sökülüp tekrar kullanımına olanak tanımaktadır; ayrıca, ilk zamanlarda yüksek dayanım gösteren betonlar, tamir işlerinde de kullanılabilir.
  - ✓ Su miktarının azalmasıyla, betondaki boşluklar azalmakta, böylece su geçirgenlik azalmaktadır; ayrıca, boşlukları daha az olan betonun dayanıklılığı artmaktadır.
- Su azaltıcı katkı kullanılırken karışım su miktarı azaltılmazsa betonun kıvamı ve işlenebilirliği artmaktadır. Böylece betonun yerleştirme ve sıkıştırma (konsolidasyon) işlemlerinde kolaylık sağlamaktadır.
- Su/çimento oranı sabit tutularak su azaltıcı katkı maddeleri kullanılırsa, çimento miktarında da azalmaya yol açılmaktadır. Böyle bir durum ise, hem hidrasyon ısısının azalmasına, hem de daha ekonomik beton elde etmeye neden olmaktadır (Erdoğan ve Erdoğan 2007).

## **Dikkat Edilmesi Gerekenler**

Yüksek oranda kullanıldıklarında,

- Betonun katılma süresi istenilen süreden daha uzun olabilmektedir.
- Düşük kıvamlı betonların yüzeyinin düzeltilmesi daha güç olabilmektedir (Erdoğan ve Erdoğan 2007).
- İçerisindeki su oranı yüksek geleceğinden segregasyona (ayrışmaya) neden olur.
- Betonda stickiness (yapışkanlık) ve ağırlaşmaya neden olur.
- Durabilityyi olumsuz etkiler



### **1.3 KİTOSAN VE TÜREVLERİNİN POLİMERİK KATKI MADDESİ OLARAK KULLANILDIĞI ÇALIŞMALAR**

#### **a. Sülfatlı Kitosan Süperplastikleştiricilerin Sentezi ve Karakterizasyon**

Yeni sülfolanmış kitosan (SCS) süperplastikleştiriciler kitosanın sülfolanması ile sentezlenmiştir. SCS'nin kimyasal yapısı ve molekül ağırlığı FTIR ve jel geçirgenlik kromatografi ile karakterize edilmiştir. Çimento pastası ve beton içerisinde ki SCS'nin uygulama performansı, basınç mukavemetinin yanı sıra, akışkanlık, slump, priz süresi ve porozitesi (gözeneklilik) incelenmiştir. Sonuçlar, SCS ile polikarboksilat (PC) süperplastikleştirici karşılaştırıldığında, SCS' nin daha iyi uygulama performansına sahip olduğunu göstermiştir. Bu arada, SCS, yenilenebilir kaynaklardan meydana gelmekte ve biyobozunurluğa sahiptir. Bu araştırmalar, sadece yeni bir süperplastikleştirici değil aynı zamanda yenilenebilir biyopolimerlerden süperplastikleştirici hazırlamak için bir yöntemde sağlamaktadır (Lv S et al. 2013).

#### **b. Kitosan Süperplastikleştiricinin Sentezi ve Uygulama Çalışması**

Sülfolanmış kitosanlar (SCS), sülfonasyon reaksiyonu üzerinden kitosan ve sülfürik asitten hazırlanmıştır. SCS, çimentoda süperakışkanlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Deneyde, 0,29 su/çimento oranı % 0,75 dozajında çimento pastası maksimum akışkanlığının, 232 mm olduğu görülmüştür. Bu arada, sülfonatlanmış naftalen formaldehit (SNF) kondensatlarına kıyasla, 60 dakikalık kıvam ve slump kaybının daha az olduğu gözlemlenmiştir. Çimento parçacıklarının iyi dağılımı, SCS tarafından hazırlanan harç numunesinde SEM görüntülerinde gözlemlenmiştir. SCS'nin su tutma oranı %19,2'ye ulaşmıştır. Uygulama sonuçları, SCS'nin, çimento pastası mekanik özelliklerini azda olsa iyileştirdiğini gözlemlenmiştir. SCS ile birleştirilen çimento pastasının akışkanlığı, mekanik özellikleri ve slump kaybına istinaden beton içerisinde sülfolanmış kitosanın süperplastikleştirici olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Lv S et al. 2012).

#### **c. Amidasyon ile Modifiye Kitosan Süperakışkanlaştırıcının Sentezi ve Sülfonasyon ve Uygulama Performansı ve Çalışması Mekanizma**

Sülfolanmış bir kitosan (SCS) süperplastikleştirici amidasyon ve sülfonasyon üzerinden kitosan, maleik anhidrit ve sodyum metabisülfitten sentezlenmiştir. Kimyasal yapısı ve molar kütlesi, FTIR, H NMR ve GPC ile teyit edilmiştir. Uygulama performansı, su azaltma oranı, beton akışkanlığı, priz süresi, hidrasyon sıcaklık zaman eğrisi, basınç dayanımı, gözenek

yapıları ve SEM görüntüleri sayesinde belirlenmiştir. Sonuç olarak, SCS'nin yüksek su azaltıcı özelliği, iyi beton akışkanlığı ve düşük su/çimento oranında (0,29) uygun priz süresine sahip olduğu belirlendi. SCS'nin çalışma mekanizması, SCS adsorbsiyon davranışları ve çimentonun zeta potansiyeli sayesinde ortaya çıkmıştır. Sonuçlar, SCS ve polikarboksilat (PC) tipi süperplastikleştiriciler moleküler yapı ve performans açısından büyük benzerliğe sahiptir olduğu, SCS 'nin geciktirici etkisi ve gelişmiş basınç dayanıklılığı göz önüne alındığında PC'ı geçtiği kanıtlamıştır. Bu çalışma özellikle, yüksek performanslı süper plastikleştiricilerin, gelecekte trend olabilecek yenilene bilen bir doğal polimer ve basit sentez yöntemleri kullanılarak sentezlenebileceğini göstermiştir (Lv S et al 2014).

### **1.3.1 Neden Böyle Bir Çalışma Yaptık?**

Kitosan (CS), (1-4)-2-etilamid baz-2-dioksizit-  $\beta$ -D-glikoz olarak adlandırılır, doğada benzersiz halde bulunan alkali polisakkarittir. Kitosan, aminlerin etkinliği, tekrarlayan birimdeki hidroksil grupları nedeni ile kimyasal olarak çok yönlüdür ve sülfonasyon, karboksil ve graft reaksiyonları sayesinde başarılı olarak modifiye edilmiştir. CS, büyük oranda yengeç, istiridye gibi deniz canlılarının kabuklarında bulunan kitinin ekstraksiyonuyla elde edildiği için ilk olarak medikal alanında geniş kullanım alanı bulmuştur. Kitosanın modifikasyonlarının geliştirilmesi, tekstil, yiyecek, kimyasal endüstri, atık suların iyileştirilmesi gibi diğer birçok alan ve medikal alanında da genişleyerek kitosan türevlerinin kullanımı yaygınlaşmıştır. CS'nin modifikasyon maliyetinin düşük olması sebebiyle günlük yaşamda CS'nin türevlerinin kullanımını mümkün kılmaktadır.

Betondaki en önemli katkı maddelerinden biri olarak süperplastikleştiriciler, düşük su/çimento oranıyla geniş bir akışkanlığa sahip olan taze beton oluşturabilir ve betonun mekanik özelliklerini hayret verici biçimde geliştirebilir (Lv et al. 2012).

Süperplastikleştiriciler ile ilgili yapılan çalışmaların çoğu süperplastikleştiricilerin etkinlikleri üzerine moleküler yapılarının etkisini araştırmak ile ilgilidir. Literatürde PC tipi süper plastikleştiriciler ve polisülfonat tipi süper platikleştiriciler ile ilgili birçok çalışma mevcuttur.

En çok tercih edilen süperplastikleştiriciler, PC anyonik kopolimerlerdir, metakrilik asit ve poli(etilen glikol) metakrilat tarafından sentezlenirler. PC'lar, SNF'den daha iyi özellik sergilemesine rağmen aynı zamanda, çamur kumu için aşırı duyarlı, sıklıkla görünen kuma

ve beton karıştırma işlemlerindeki ayırım gibi bazı zayıflıkları bulunmaktadır. Bu nedenle, daha iyi yeni SPs sayısını artırmak kesinlikle gereklidir. Yukarıdaki analizlere dayanarak, yeni SPs'nin, çeşitli fonksiyonel gruplara, elektrostatik etkileşim ve sterik engel etkileri üretmek için uzun zincirli makromoleküllere sahip olması gerektiği düşünülmüştür. Bu yüzden bu çalışmada, SCS hazırlanarak, yapısı ve özellikleri araştırıldı. SCS'nin önemli özellikleri;

- sülfat grupları (-OSO<sub>3</sub>-),
- amino grupları (-NH<sub>2</sub>),
- amino sülfonat grupları (-NH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-),
- eter oksijen grupları (-O-),
- hidroksil (-OH) grupları ve uzun zincirli moleküllere sahip olup,
- altı üyeli heterosiklik zincirler tarafından meydana gelmektedir.

Bu arada, SCS, doğal yenilenebilen kaynaklardan türetilmiştir ve biyobozunabilirliğe sahiptir (Lv et al. 2013).

Sülfolanmış CS süper plastikleştirici olarak etkinliğinin incelenmesi ile ilgili literatürde sadece birkaç çalışma mevcuttur (Lv et al. 2013, Lv et al. 2012). Bu çalışmalarda SCS, PC'lara kıyasla özellikle çimento pastasının akışkanlığı ve betonun çökme ile ilgili olarak daha iyi uygulama performansı sergilediği görülmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkarak sülfolanmış kitosan-g-polioligoetilenglikolmetakrilat (Sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA) graft kopolimerlerinin de taze betonda süperplastikleştirici olarak suda çözünür nitelikteki POEGMA yan dallarından dolayı çok daha iyi sonuç verebileceğini düşünülerek, sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerlerini betonda kitosan esaslı yeni bir süperplastikleştirici olarak sentezlemesi. Sentezlenen bu katkı taze beton kıvamına (çökmesine) ve sertleşmiş betonun dayanımına etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.



## BÖLÜM 2

### DENEYSEL KISIM

#### 2.1 KULLANILAN MADDELER

**Kitosan (Low Kitosan):** Sigma-Aldirch firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır (Aldrich No:448869).

**Oligo(etilen glikol) metil eter metakrilat (OEGMA Mn:300):** Sigma- Aldirch firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

**Amonyum Seryum (IV) Nitrat:** Sigma- Aldirch firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

**Nitrik Asit:** Merck firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

**Asetik Asit:** Merck firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

**Sülfürik Asit:** Merck firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

**Klorosülfonik Asit:** Merck firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

**Dumanlı Sülfürik Asit (Oleum):** Merck firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

**Dimetilformamid:** Merck firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

**Dietil Eter:** Merck firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

**Aseton:** Merck firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

**Metanol:** Sigma- Aldrich firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

**Sodyum Hidroksit:** Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

## **2.2 KULLANILAN CİHAZLAR**

Bu çalışmada elde edilen maddelerin karakterizasyonları; B.E.Ü. Kimya Bölümünde, B.E.Ü. Merkez Laboratuvarı ve Çankırı Karatekin Üniversitesi Kimya Bölümü NMR Laboratuvarı'nda, Uygulaması ise; Fosroc İdeakim Yapı Kimyasalları Gebze Tesisi ARGE, Kalite Kontrol ve Mersin Beton Laboratuvarlarında bulunan cihazlarla yapılmıştır. Ölçümlerin yapıldığı bu cihazlar aşağıda belirtilmiştir.

### **2.2.1 Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR)**

Bu çalışmada B.E.Ü. Kimya bölümünde bulunan ATR (Attenuated Total Reflectance) sistemine sahip Perkin Elmer Pyris 1 kullanılmıştır. Dalga boyu genişliği 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında alınmıştır. Örnekler ATR yöntemiyle katı olarak ölçülmüştür.

### **2.2.2 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)**

Çankırı Üniversitesi NMR laboratuvarında graft ve sülfolanmış graftların  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , HMBC, HSQC, DEPT, COSY NMR spektrumları AGİLENT marka 600 MHz'lik frekansta 14.1 Tesla alan gücüne sahip Premium Compact NMR cihazı kullanılmıştır. Kitosan-g-POEGMA ve klorosülfonik asit ile sülfolanmış kitosan-g-POEGMA için %50 TFA (trifloroasetik asit) -  $\text{D}_2\text{O}$ , dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA için  $\text{D}_2\text{O}$  (Dötero su)

### **2.2.3 Elementel Analiz Cihazı**

Elementel analizler B.E.Ü. Merkez laboratuvarında bulunan CHNS-932 (LECO) elementel analiz cihazı kullanılarak alınmıştır. (Kükürt Analizi).

#### **2.2.4 Vakum Etüvü**

Elde edilen polimerleri kurutabilmek amacıyla B.E.Ü. Kimya bölümünde bulunan VacuCell marka VUS-B2V/VU22 model vakumlu etüv kullanılmıştır. Üzerinde sabit sıcaklık ayar sistemi ve vakummetre bulunmaktadır. Basıncı 760 mmHg ya düşürmek için EDWARDS marka (Model no: E2M0.7) vakum pompası kullanılmıştır.

#### **2.2.5 Magnetik Karıştırıcı**

B.E.Ü. Kimya bölümünde bulunan Heildolph marka MR Hei-Standard, No: 505-20000-00-2 model ısıtıcılı magnetik karıştırıcılar kullanılmıştır. Isıtıcıya bağlı kontak termometre ünitesi de bulunmaktadır.

#### **2.2.6 Dijital Hassas Terazî**

Tartımlar B.E.Ü. Kimya bölümünde bulunan maksimum 220g tartım yapabilen 0,0001g hassasiyetli Precisa marka XB220A model hassas terazi ile yapılmıştır.

#### **2.2.7 Liyofilizatör (Freeze Dryer)**

B.E.Ü. Kimya bölümünde bulunan Martin Christ Alpha 1-2 LD plus marka freeze dryer kullanılmıştır.

#### **2.2.8 Ubbelohde Viskozmetresi**

Polimerlerin viskozite ölçümleri B.E.Ü. Kimya bölümünde bulunan Conoon marka viskozmetre ile yapılmıştır.

#### **2.2.9 Döner Buharlastırıcı Cihazı**

Heildolph marka Hei-Vap Precision döner buharlastırıcı cihazı kullanılmıştır. Basıncı düşürmek amacıyla da B.E.Ü. Kimya bölümünde bulunan Heildolph marka Rotovac valve tec No:591-00160-00-0 model pompa kullanılmıştır.

### **2.2.10 Soxhlet Ekstraksiyon Cihazı**

B.E.Ü. Kimya bölümünde bulunan İldam marka 100 ml ekstraksiyon camı, 500 ml balon, soğutucu bullu soxhlet ekstraksiyon cihazı kullanılmıştır.

### **2.2.11 Diyaliz Membran**

Specta/Por 7 marka Dialysis Membrane (MWCO: 1 kD) kullanılmıştır.

### **2.2.12 Nem Tayin Cihazı**

Nem tayini için, sıcaklık aralığı 30-230°C, tartım kabı çapı 100mm, Maksimum tartım kapasitesi 124g olan Fosroc İdea Yapı Kimyasalları Gebze tesisinde bulunan Presica XM 60 cihazı kullanılmıştır.

### **2.2.13 Hava Miktarı Ölçüm Cihazı**

Dinç makina laboratuvar test cihazları, Taze harçta hava muhtevisiyatı ölçer. D315.2 Taze harçta hava yüzdesi tayini için kullanılmaktadır. Fosroc İdea Yapı Kimyasalları Gebze tesisinde bulunan 1 litre kapasiteli B tipi manometreli, 3 adet kapak sıkma kulplu, gövdesi elektrostatik boyalı deney seti kullanılmıştır.

### **2.2.14 Pan Mikser**

Fosroc İdea Yapı Kimyasalları Gebze tesisinde bulunan Pan Tipi Beton Mikseri, kendi ekseni etrafında yatay dönen pan tipi kazan, boşaltma sistemli, 56 litre kullanım hacimli, üstten karıştırırmalı bıçak tertibatlı, kenar sıyırma bıçaklı cihaz kullanılmıştır.

### **2.2.15 Çökme (Slump) Deney Hunisi ve Şiş**

Fosroc İdea Yapı Kimyasalları Gebze tesisinde bulunan, U Test malzeme test cihazları UTC-0400 Slump-Çökme Deney Seti UTC-0410. Şişleme Çubuğu Ø 10x300 mm kullanılmıştır.



## 2.3 DENEYİLERİN YAPILIŞI

### 2.3.1 Viskozimetrik Ölçümler ile Düşük Molekül Ağırlıklı Kitosanın Molekül Ağırlığının Belirlenmesi

Viskozite ölçümleri Ubbelohde viskozmetresi kullanılarak yapılmıştır. 25 °C de 5 L'lik su içerisine daldırılan viskozimetre'ye önce çözücü olarak kullandığımız Asetik asit daha sonra da asetik asitte hazırlanan %45, %40, %35 ve %30'luk polimer çözeltileri ilave edilerek bu çözeltilerin akış süreleri ölçülmüştür. İntrensik viskozitenin hesabı için önce her bir polimer çözeltisi için spesifik viskozite  $\eta_{sp}$  değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı (Çizelge 2.1).

$$\eta_{sp} = \left( \frac{t}{t_0} - 1 \right)$$

Eşitlikte; t akış süresi  $t_0$  çözücünün akış süresidir.

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k'[\eta]^2 C$$

Bu eşitlikte; C çözeltilerin derişimi (g/ml)'dir.  $\eta_{sp}/C$  değerlerinin C'ye karşı çizilen grafiğinden doğrunun C=0 iken  $\eta_{sp}/C$  eksenini kestiği nokta intrinsik viskozitedir  $[\eta]$ .

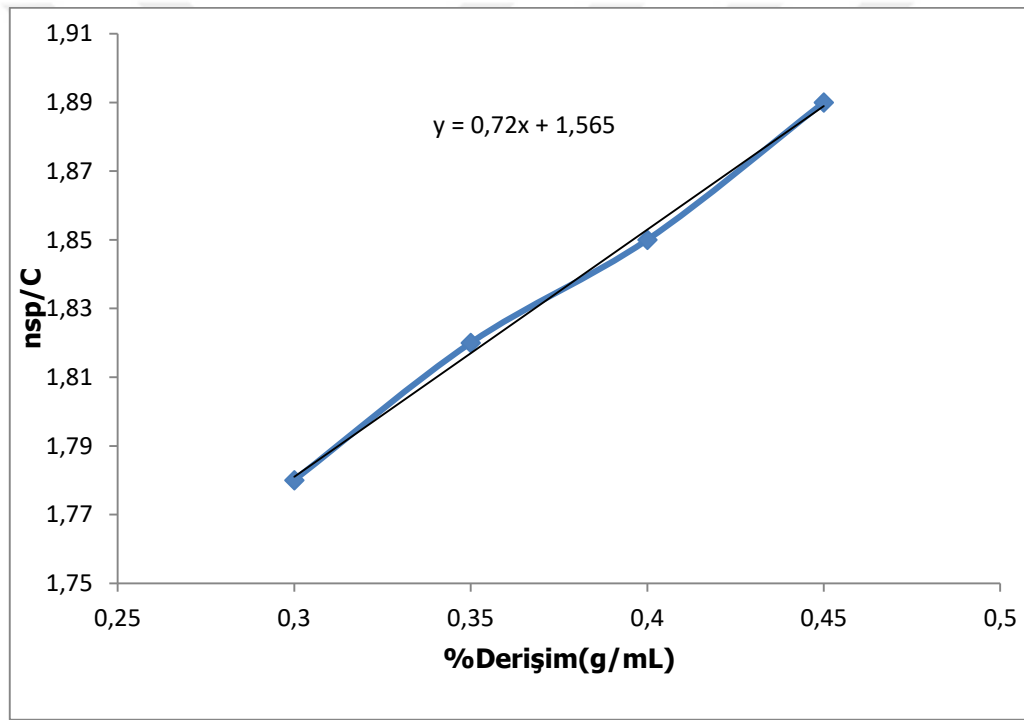
$$[\eta] = K \cdot M_v^\alpha$$

Bulunan intrinsik viskozite yukarıdaki formülde yerine yazılmıştır.

$K = 2,14 \times 10^{-3}$  ve  $\alpha = 0,657$  (K ve  $\alpha$  sabitleri asetik asit'e göre alınmıştır) değerleri yerlerine yazıldı ve ortalama molekül ağırlığı hesaplanmıştır.

**Çizelge 2.1** Değişik derişimlerde kitosan çözeltilerinin 25 °C deki bağıl ve spesifik viskoziteleri

%Derişim	Akış Süresi (sn.sl)	$\eta_b = t/t_0$	$\eta_{sp} = nb-1$	$\eta_{sp}/C$
1,00 Ac(OH)	33,00	-	-	-
0,45 Kitosan	61,00	1,85	0,85	1,89
0,40 Kitosan	57,40	1,74	0,74	1,85
0,35 Kitosan	54,00	1,64	0,64	1,82
0,30 Kitosan	50,00	1,52	0,52	1,78



**Şekil 2.1**  $\eta_{sp}/C$  değerlerinin konsantrasyona karşı grafiği.

$$[\eta] = K \cdot M_V^\alpha$$

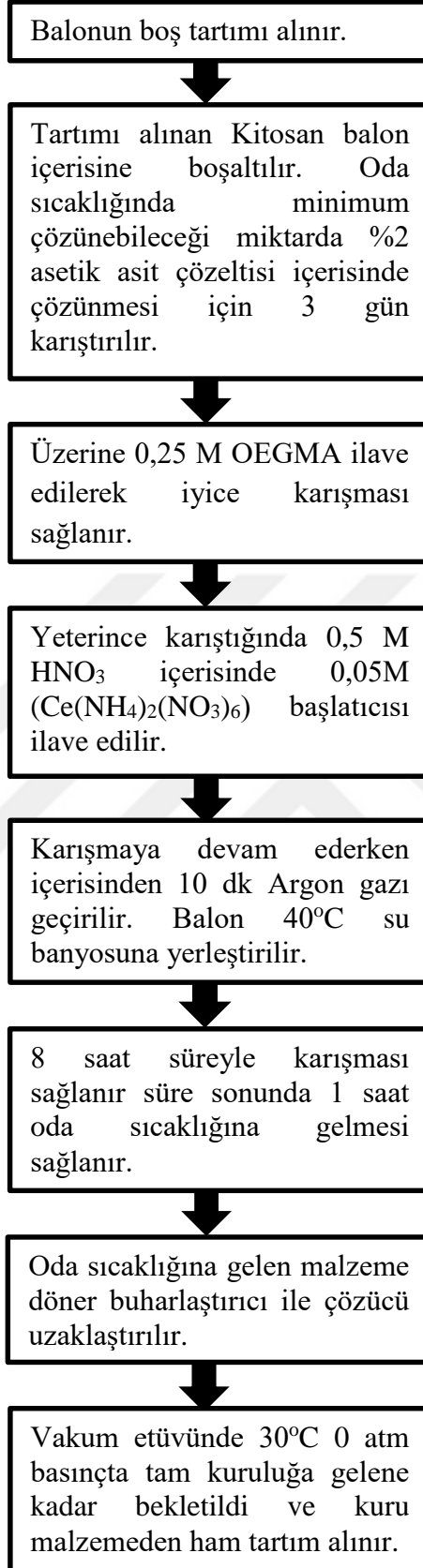
$$1,565 = 2,14 \times 10^{-3} \cdot M_V^{0,657}$$

$$M_V = 22875,0$$

### 2.3.2 Kitosan Üzerine Aşılama Yöntemi ile Kopolimer Sentezi

5 g Low Kitosan 130 ml %2'lik asetik asit çözeltisi içerisinde 72 saat karıştırılarak çözünmesi beklenir. İşlem oda sıcaklığında gerçekleştirilip, kitosan üzerine aşılacak monomer Oligo(etilen glikol) metil eter metakrilat (OEGMA) 0,25 M ve bununla beraber 0,5 M HNO<sub>3</sub> içerisinde 0,05M (Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) başlatıcısı ilave edildi. Çözeltiden 10 dk süreyle argon gazı geçirildikten sonra 40 °C deki su banyosuna alınarak 8 saat süreyle karışması sağlandı. Bu süre sonunda elde edilen kopolimer kapağı açılarak 1 saat oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Oda sıcaklığına getirilen malzemedan döner buharlaştırıcı (evaporatör) ile çözücü uzaklaştırıldı. Vakum etüvünde 30°C, 0 atm basınçta tam kuruluğa gelene kadar bekletildi ve kuru malzemedan ham tartım alındı (Şekil 2.2, Şekil 2.3).



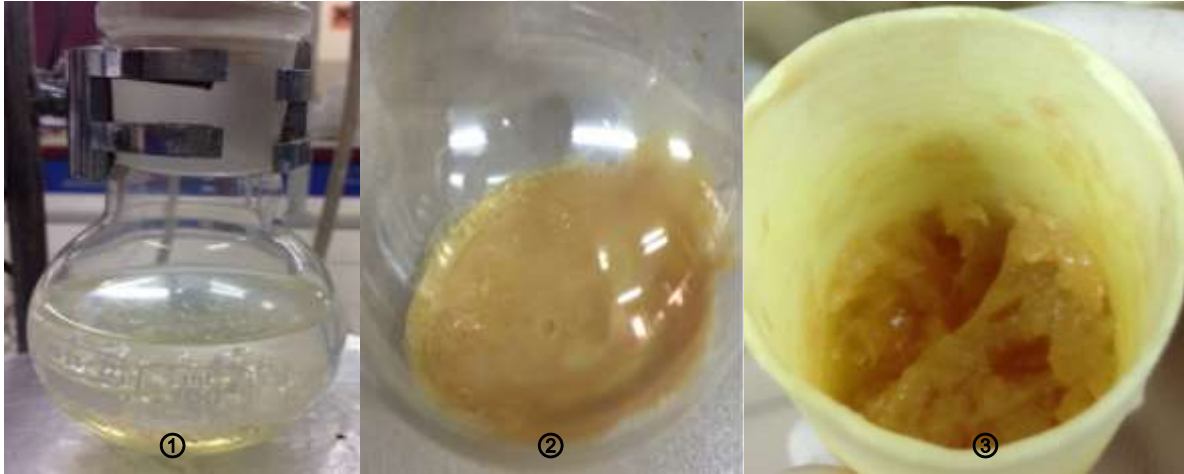


Şekil 2.2 Kitosan-g-POEGMA kopolimer şematik gösterimi.

### 2.3.3 Elde Edilen Kopolimerin Saflaştırılması

Kuru malzeme soxhlet kartuşuna alınarak soxhlet ekstraksiyon cihazı içerisine yerleştirildi. Elde edilen malzeme içerisindeki homopolimeri çözecek uygun çözücü seçilerek soxhlet ekstraksiyon cihazı ile saflaştırma yapıldı. Bunun için öncelikle çözünürlük testleri yapıldı ve bu çözücüler seçildi (Çizelge 2.2).

500 ml balon içerisine yaklaşık 300 ml Tetrahidrofuran (THF) dolduruldu mantolu ısıtıcı içerisine yerleştirildi. Soxhlet ekstraksiyon cihazı balon üzerine yerleştirildi ve 65 °C de 10 saat malzeme içerisinden (THF) geçirerek reaksiyona girmeyen serbest haldeki oligo (etilen glikol) metil eter metakrilat (OEGMA) ve Ce(IV) tuzunun uzaklaşması sağlandı (Şekil 2.3). Malzeme vakum etüvünde tam kuru hale getirildi ve saf malzemenin tartımı alındı. Elde edilen ürünlerin verim hesabı ve graft yüzdeleri hesaplandı.



**Şekil 2.3** KITOSAN ve POEGMA graft reaksiyonu sonrası; ①KITOSAN-g-POEGMA oda sıcaklığına getirilmesi, ②KITOSAN-g-POEGMA döner buharlaştırıcı ve vakum etüvü ile kurutma işlemi sonrası, ③Soxhlet ekstraksiyonunun sonrası saflaştırılmış KITOSAN-g-POEGMA soxhlet kartuşu içerisinde.

**Çizelge 2.2** Saf kitosan ve homopolimerlerin çözünürlük çizelgesi

<b>Deney No</b>	<b>Asetik asit % 1</b>	<b>Asetik asit % 5</b>	<b>Saf Su</b>	<b>Kloroform</b>	<b>Aseton</b>	<b>THF</b>	<b>DMFA</b>	<b>Petrol Eteri</b>	<b>Hekzan</b>	<b>Metil alkol</b>
<b>Kitosan</b>	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>POEGMA</b>	±	±	±	±	±	+ İki faz	+ İki faz	-	-	±
<b>POEGMA*</b>	±	±	±	+	±	+	+	-	-	±

(+) Çözündü

(-) Çözünmedi

(±) Kısmen çözündü

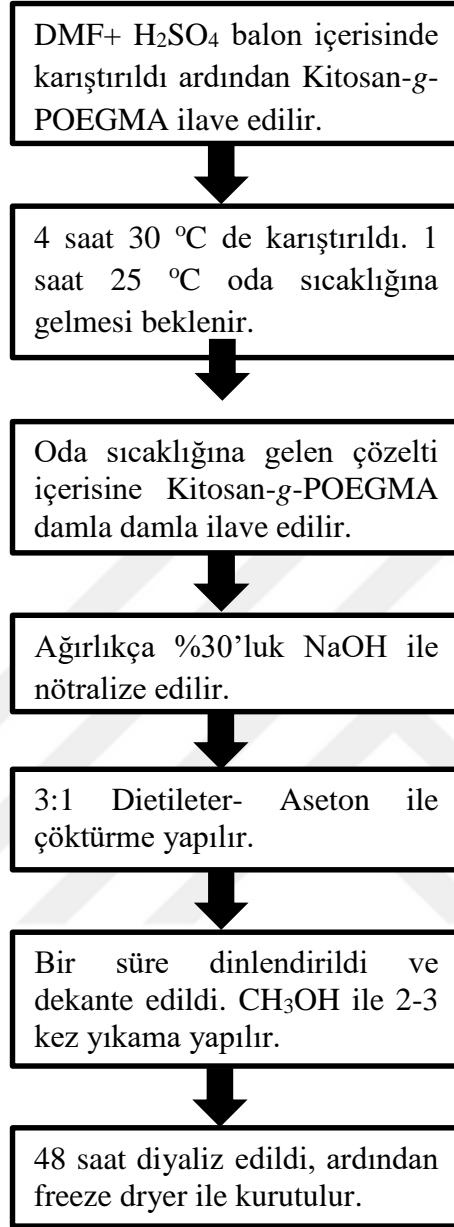
\* : 45 °C'deki su banyosunda

### 2.3.4 Kopolimerin Sülfolanması

Sülfolama işlemi üç farklı metod ile yapılmıştır. Bunlar; Sülfürik asit ile sülfolama, klorosülfonik asit ile sülfolama ve dumanlı sülfürik asit ile sülfolama. Metodları seçerken; Kitosan, POEGMA homopolimeri ve Kitosan-g-POEGMA kopolimeri sülfolanarak karakteristik yapılarında bozulma olmadığına emin olunmuştur.

#### 2.3.4.1 Sülfürik Asit ile Sülfolama (Sülfolama I)

2,355 ml DMF ile 1,134 ml sülfürik asit balonda iyice karıştırılır, ardından Kitosan-g-POEGMA graft kopolimeri ilave edilir. 4 saat 30 °C (4 saat 30-40-50 °C ve 12 saat 50 °C su banyosu denemeleri yapılmıştır) banyosunda karıştırılır. 1 saat 25 °C oda sıcaklığında karıştırılarak soğumaya bırakılır, ağırlıkça % 30'luk sodyum hidroksit ile nötralize edilir. Çöktürme işlemi yapılır (3:1 Dietileter- Aseton). Bir süre beklenir ve dekante edilir, metil alkol ile 2-3 kez yıkama yapılır. 48 saat diyaliz (kimyasal reaksiyon sonrası safsızlıkların, yarı geçirgen bir membran (zar) aracılığıyla difüzyon yöntemi ile uzaklaştırılması) işlemi ardından dondurularak freeze dryer ile kurutulur (Şekil 2.4, Şekil 2.6) (Lv et al. 2013).



**Şekil 2.4** Sülfürik Asit ( $H_2SO_4$ ) ile Kitosan-g-POEGMA' nın sülfolanmasının şematik gösterimi.

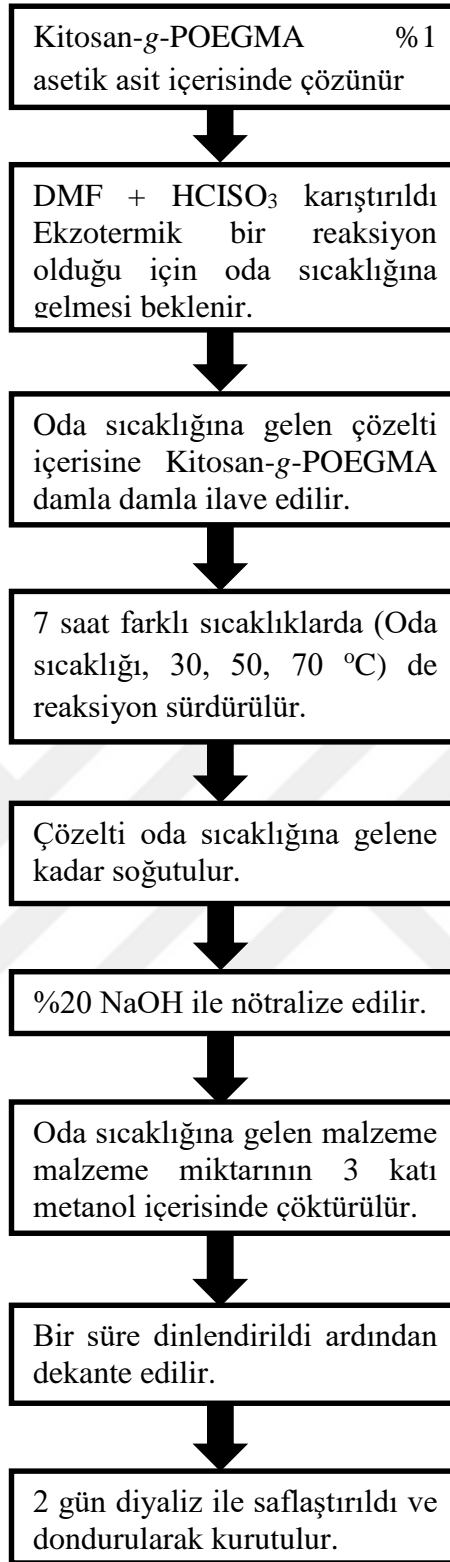


### 2.3.4.2 Klorosülfonik asit ile sülfolama (Sülfolama II)

0,5 g Kitosan-g-POEGMA graft kopolimeri 35 ml %1'lik asetik asit içerisinde çözünene kadar (3 gün) karıştırılmıştır. Daha sonra çizelgede belirtilen oranlarda HCISO<sub>3</sub> + DMF karıştırarak soğuması beklenir, çözelti soğuduktan sonra Kitosan-g-POEGMA graft kopolimer çözeltisine damla damla ilave edilir. Elde edilen son karışım Çizelge 2.3 de belirtilen sıcaklık ve sürelerde karıştırılarak sülfolama için optimum koşullar araştırılmıştır. Sülfolama sonunda %20 NaOH içerisinde nötrale edilmiş, soğuk metanolde damla damla çöktürme yapılır. 48 saat diyaliz işlemi ardından dondurularak freeze dryer ile kurutulur (Şekil 2.5, Şekil 2.6) (Vongchan et al. 2002).

**Çizelge 2.3** Klorosülfonik asit ile Kitosan-g-POEGMA kopolimerinin sülfolanmasında optimum çözelti ve sıcaklık denemeleri

HCISO <sub>3</sub> (ml)	DMF (ml)	Sıcaklık (°C)	Süre (Saat)
2,5	15	Oda sıcaklığı	7
2,5	15	50	7
2,5	15	70	7
5	30	30	7
5	30	50	7
10	60	30	7
10	60	50	7



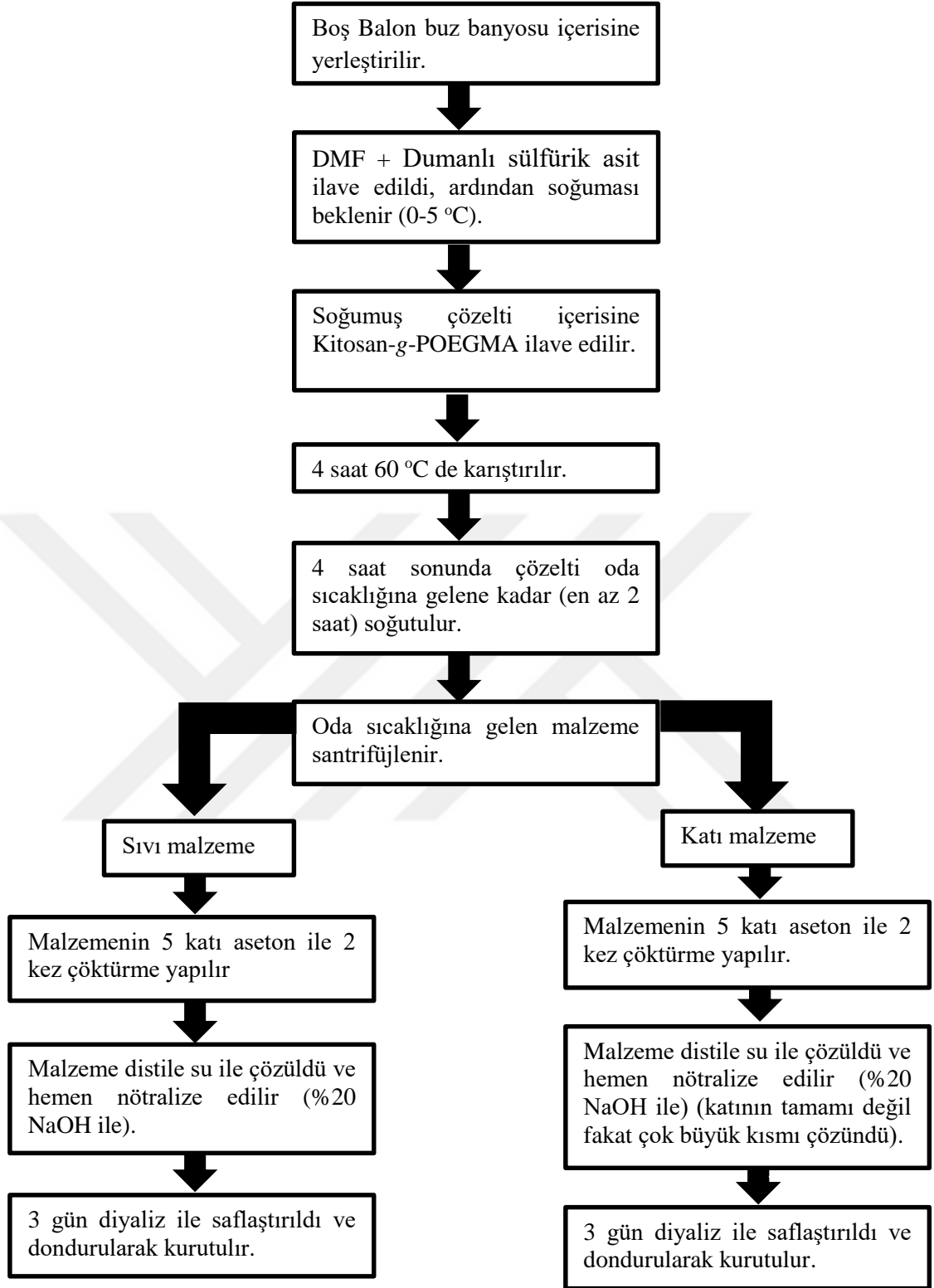
Şekil 2.5 Klorosülfonik Asit (HCISO<sub>3</sub>) ile Kitosan-g-POEGMA' nın sülfolanmasının şematik gösterimi.

### 2.3.4.2 Dumanlı sülfürik asit (Oleum) ile sülfolama (Sülfolama III)

1 mer (monomol) Kitosan-g-POEGMA başına 29 mol dimetilformamid ve 4 mol dumanlı sülfürik asit balon içerisine ilave edilir, ekzotermik bir reaksiyon ortaya çıkar. Balon tuz buz banyosu içerisinde karıştırılarak 0-5 °C ye gelmesi beklenir (soğuduğunda dumanlı sülfürik asit + DMF donar). İçerisine Kitosan-g-POEGMA graft kopolimeri ilave edilir ve 60 °C su banyosuna yerleştirilir, 3 saat karıştırma işlemi devam ettirilir. Süre sonunda malzeme su banyosundan çıkarılır ve oda sıcaklığına gelmesi beklenir. Çözelti tüpler içerisine alınarak santrifüjlenir. Çözeltinin katısı ve sıvısı ayrı ayrı 5 kat aseton içerisinde 2 kez çöktürülür. Çöktürme ve yıkama ardından aseton tamamen uzaklaştırılır. Malzemeler yine ayrı ayrı saf su içerisinde çözülür ve hemen %20 sodyum hidroksit ile nötralize edilir (Katı kısım çok büyük oranda su içerisinde çözünür olduğu gözlemlendi). 72 saat diyaliz işlemi ardından sıvı azot ile dondurularak freeze dryer ile kurutulur (Şekil 2.6, Şekil 2.7) (Vikhoreva et al. 2005).



**Şekil 2.6** Sülfonamış Kitosan-g-POEGMA'nın saflaştırılması ve kurutulması işlemleri; ① Diyaliz membran içerisinde 72 saat bekletildikten sonra, ② Sıvı azot ile dondurulur ve freeze dryer yardımı ile Kitosan-g-POEGMA içerisinden çözücü uzaklaştırılır.



**Şekil 2.7** Dumanlı sülfürik asit ( $H_2SO_4 \cdot SO_3$ ) ile Kitosan-g-POEGMA' nın sülfolanmasının şematik gösterimi (Vikhoreva et al. 2005).



**Şekil 2.8** ① Saflaştırılmış Kitosan-g-POEGMA ve ② Dumanlı sülfürik asit ile sülfonamış Kitosan-g-POEGMA görüntüleri.

**Çizelge 2.4** Kitosan-g-POEGMA sülfolanma oranları

Ürün Adı	% Kükürt Miktarı
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile Sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA	0,594
HCISO <sub>3</sub> ile Sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA	4,024
Dumanlı sülfürik asit ile Sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA	6,659



## BÖLÜM 3

### SONUÇLAR VE TARTIŞMA

#### 3.1 KOPOLİMERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Kitosan ve POEGMA esaslı Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerleri serik amonyum nitrat (CAN) başlatıcı olarak kullanılarak redox serbest radikal polimerizasyonu vasıtasıyla oligo (etilen glikol metil eter) metakrilatın (OEGMA) kitosan üzerine aşılması yolu ile hazırlandı (Çizelge 3.1). FT-IR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, HMBC, HSQC, DEPT, COSY NMR ile karakterize edildi. Bu çalışmada kitosan-g-POEGMA kopolimerinin, sülfürik asit ile kitosan-g-POEGMA sülfolama, klorosülfonik asit ile kitosan-g-POEGMA sülfolama, dumanlı sülfürik asit ile kitosan-g-POEGMA sülfolama kopolimerleri sentezlenmiştir.

**Çizelge 3.1** Kitosan graft polimerlerinin Ce(IV) başlatıcısı ile 40 °C 8 saatteki sentez çizelgesi

Deney	Kitosan Miktarı (g)	OEGMA300 (g)	% Grafting	%Grafting Etkinliği (a)	%Grafting Etkinliği (b)	% Verim	Ham Tartım (g)	Elde Edilen Miktar (g)
G1	5,00	13,50	260,00	96,30	90,00	97,30	20,00	18,00
G2	2,00	5,12	255,45	99,79	87,77	99,85	8,10	7,11
G3	4,00	10,87	267,50	98,44	95,77	98,86	15,35	14,70

- $\% \text{ Grafting} = \left( \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100 \right)$  (Singh et al. 2006)
- $\% \text{ Grafting etkinliği (a)} = \left( \frac{W_1 - W_0}{W_2} \times 100 \right)$  (Singh et al. 2006)
- $\% \text{ Grafting etkinliği (b)} = \left( \frac{W_1}{W_3} \times 100 \right)$  (El- Sherbiny et al. 2010)

- $\% \text{ Verim} = \left( \frac{W_1}{W_0 + W_2} \times 100 \right)$

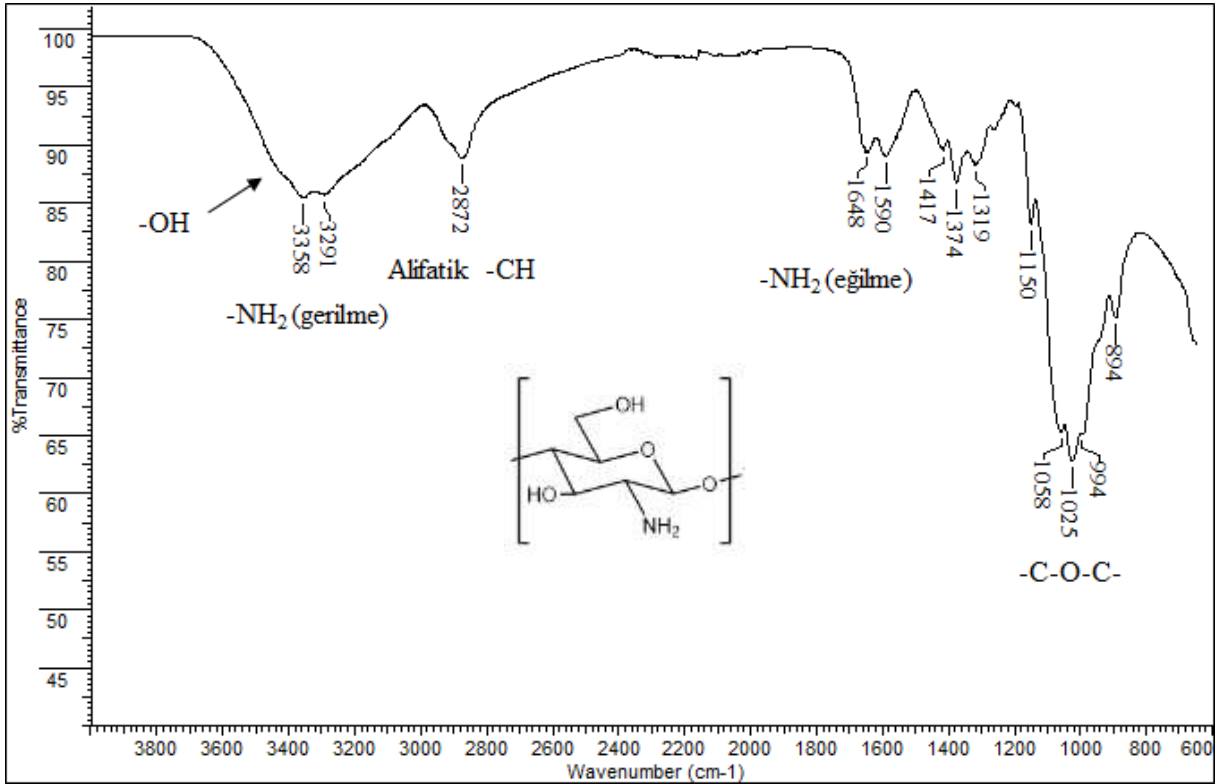
$W_0$  = Başlangıçta kullanılan kitosan miktarı (g)

$W_1$  = Graft edilmiş kitosan ( Saf graft tartım) (g)

$W_2$  = Başlangıçta kullanılan monomer miktarı (OEGMA) (g)

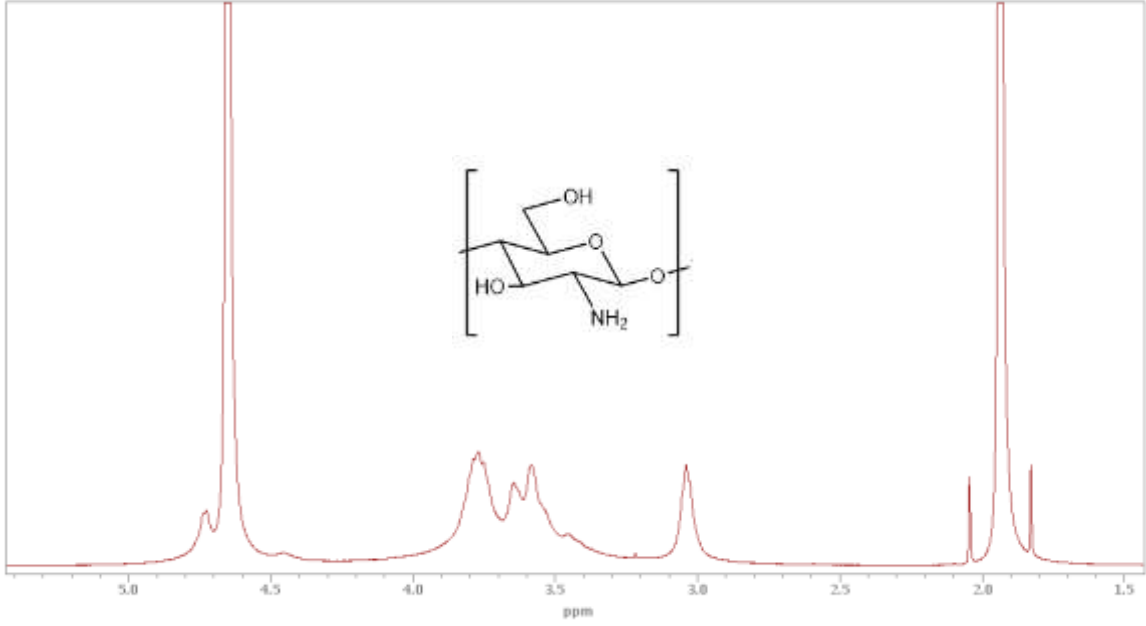
$W_3$  = Graft edilmiş kitosan (Ham graft tartım) (g)

Şekil 3.1 Şekil 3.2 ve Şekil 3.3 de sırasıyla kitosan'ın, FT-IR,  $^1\text{H}$  NMR ve HSQC NMR spektrumları verilmiştir.



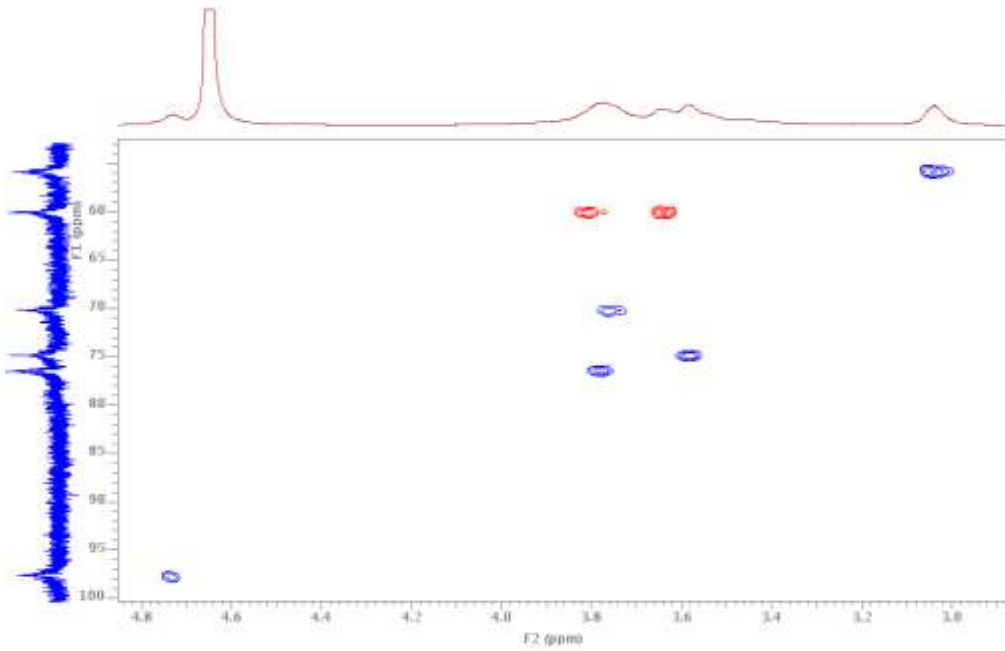
Şekil 3.1 Kitosan FT-IR spektrumu





**Şekil 3.2** Kitosan <sup>1</sup>H NMR spektrumu ( %1 TFA %99 D<sub>2</sub>O )

Kitosan proton NMR spektrumu incelendiğinde anomerik protonun 4.74 de ppm'de rezonans olduğu ve çoklu pik rezonans grubundan dolayı yarılanmaların belirlenemediği görülmektedir. Ayrıca diğer hidrojenler sırayla 3.78, 3.58, 3.04 ve metilen grubu protonların (CH<sub>2</sub>-) 3.66 ve 3.82 de rezonans olması belirlenen yapıyı doğrulamaktadır.

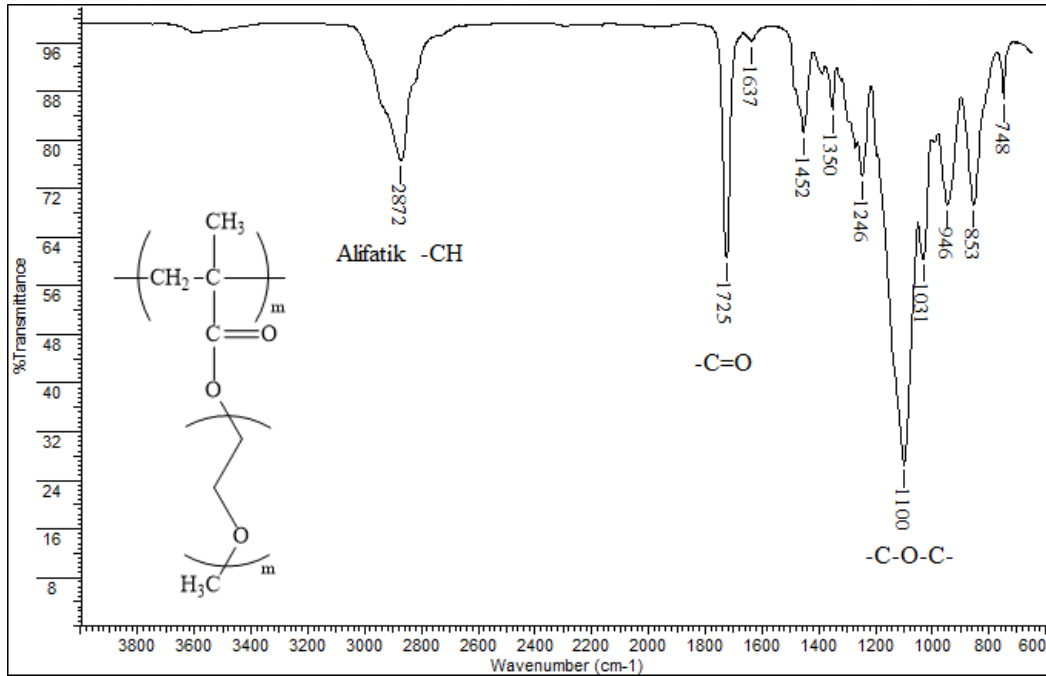


**Şekil 3.3** Kitosan HSQC NMR spektrumu ( %1 TFA %99 D<sub>2</sub>O )

Kitosan bileşiminin HSQC NMR spektrumu incelendiğinde; Kırmızı renkli noktalar aynı karbona bağlı protonların etkileşimlerini göstermektedir. Mavi renkli noktalar ise; CH ve CH<sub>3</sub>'lerin karbon-proton etkileşimlerini göstermektedir. Spektrum incelendiğinde kırmızı renkli noktaların 59.87 ppm'deki karbon atomuna bağlı 3.66 ve 3.82 ppm'de rezonans olan proton atomlarını bağlı olduğu mavi renkli noktanın 97.53 ppm'de rezonans olan anomerik karbona bağlı protonun 4.73 ppm'de rezonans olduğunu göstermektedir.

### 3.1.1 POEGMA Homopolimerinin Karakterizasyonu

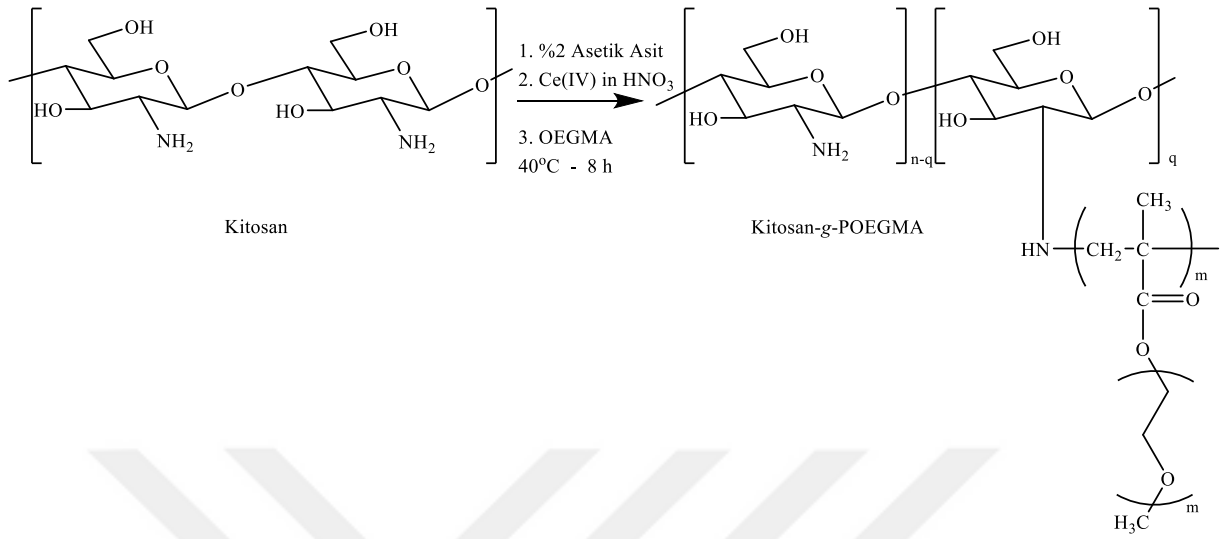
Şekil 3.4'te POEGMA FT-IR spektrumu gösterilmiştir.



Şekil 3.4 POEGMA Homopolimerinin FT-IR spektrumu

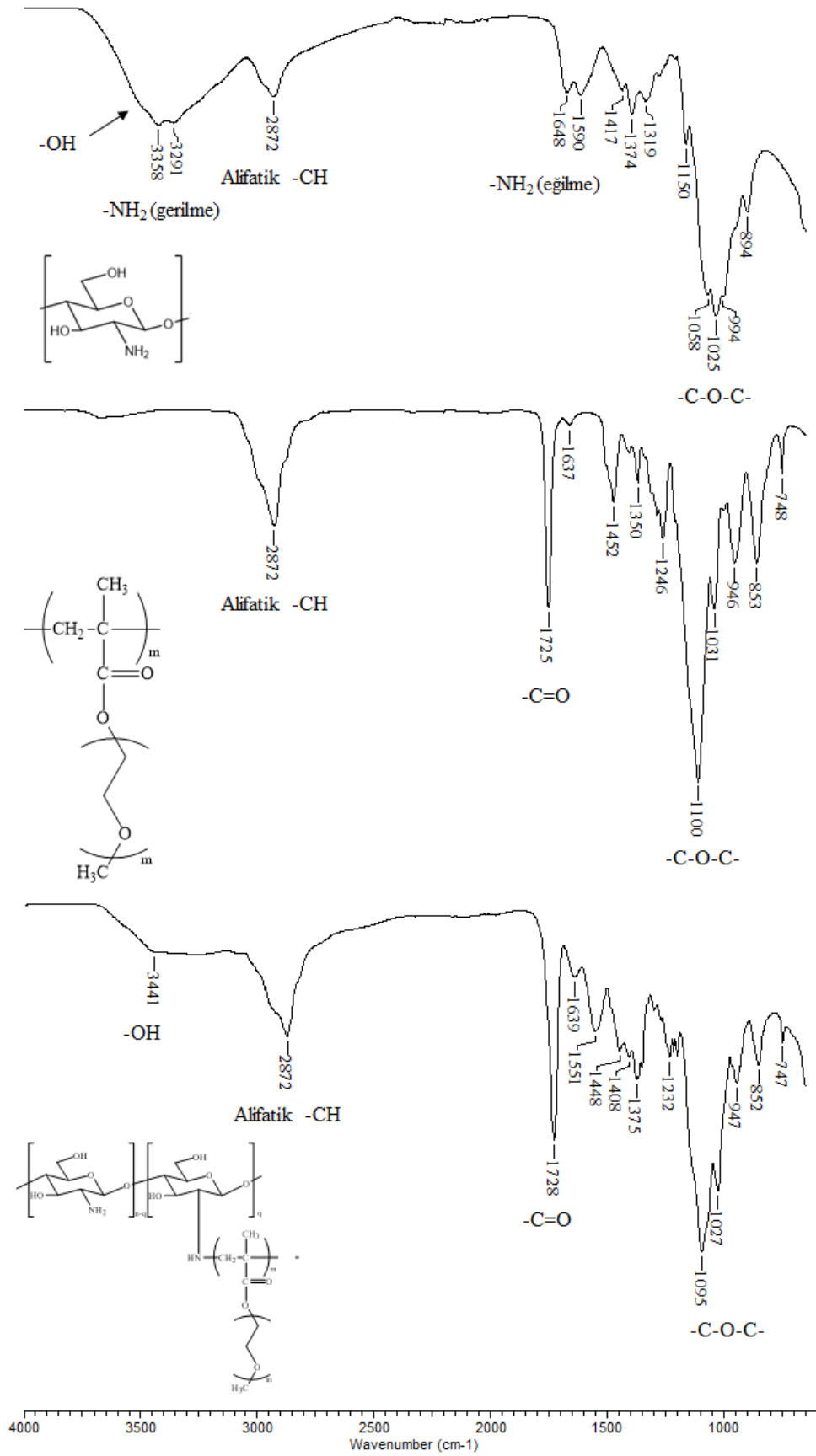
Rezonans oldukları önerilen polimer ile uyumludur.

### 3.1.2 Graft Kopolimerlerinin Karakterizasyonu



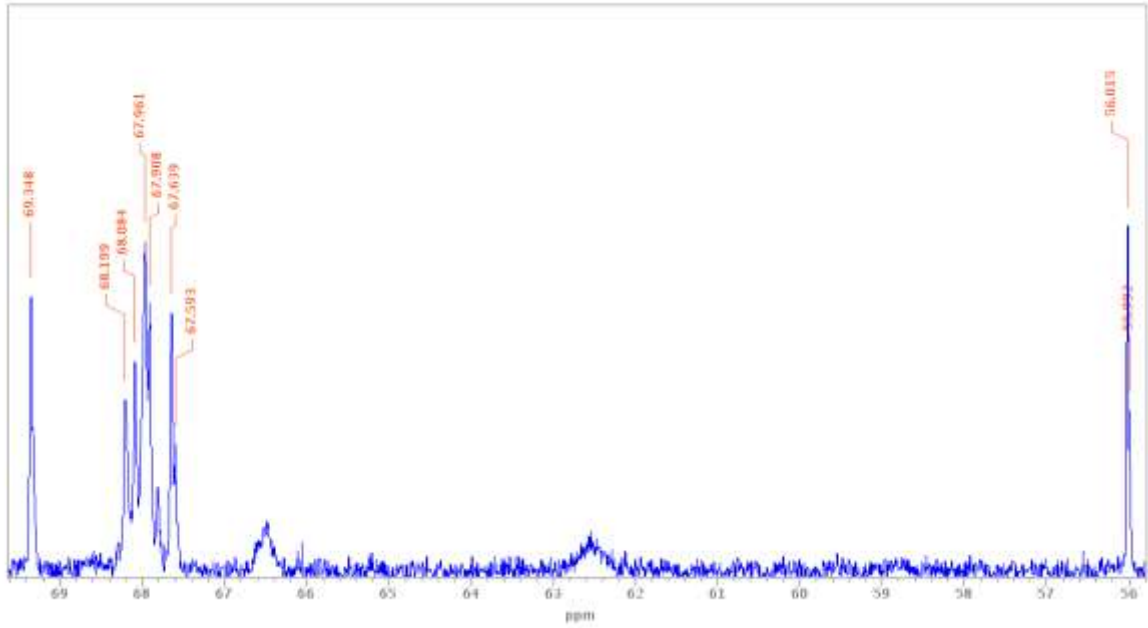
**Şekil 3.5** Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin sentezi

Analiz sonuçlarının gösterdiği gibi Kitosan-g-POEGMA graft kopolimeri başarılı bir şekilde sentezlendiği anlaşılmaktadır. Şekil 3.6, Şekil 3.7 ve Şekil 3.8 'de sırasıyla FT-IR, <sup>13</sup>C NMR ve HSQC NMR spektrumları gösterilmiştir.



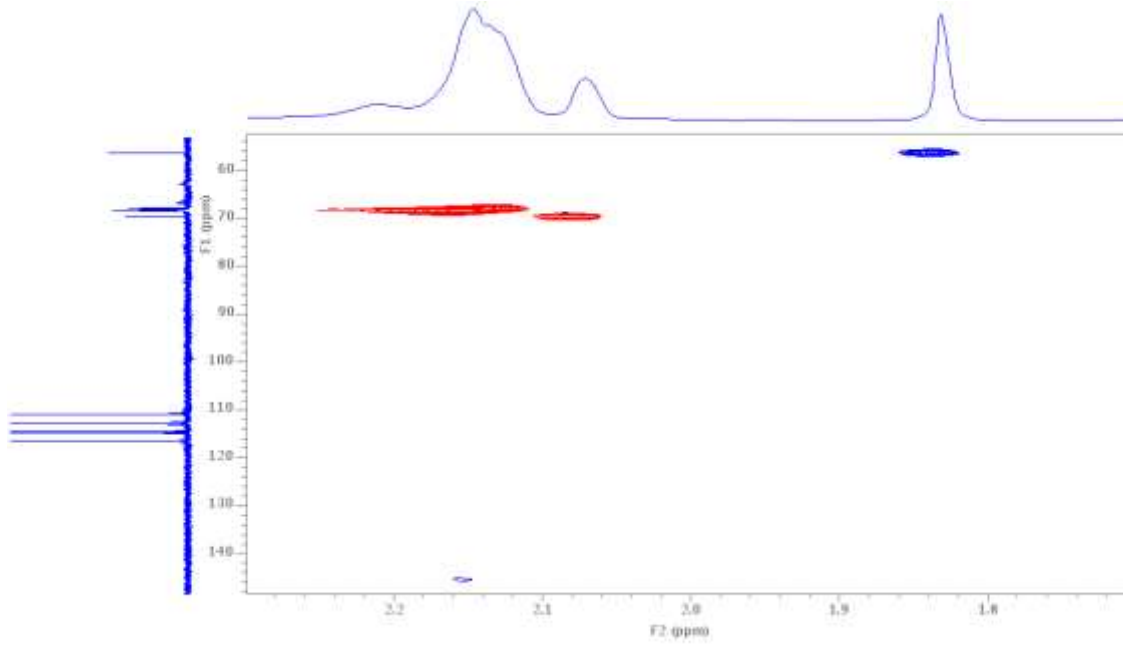
Şekil 3.6 Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin FT-IR spektrumu

POEGMA'nın infrared spektrumunda 2871'de C-H bağ titreşimleri görülmektedir. Ayrıca ester karbonil grubu da C=O bağ titreşimi 1726'da görülmektedir. C-O ve diğer bağ titreşimleri yapı ile uyumludur. Ayrıca hidroksil grupları 3427'de geniş band aralığı ile O-H bağ titreşimini göstermektedir. FT-IR spektrumu graft kopolimeri için bütün karakteristik pikleri içermektedir.



**Şekil 3.7** Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu (%50 TFA %50 D<sub>2</sub>O)

Kopolimerin karbon NMR'ında 67-70 ppm aralığında gelen sinyaller önerilen yapı ile uyumlu olmakla beraber, kopolimerin molekül ağırlığının çok büyük olması ve çözünme probleminden dolayı karbonil ve diğer sinyaller gözlenmemektedir.



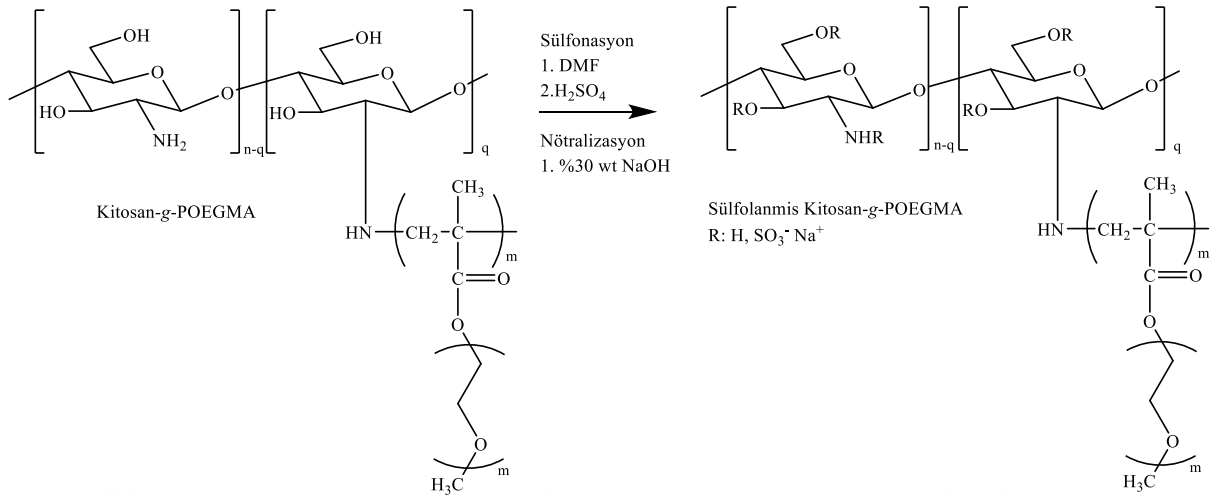
**Şekil 3.8** Kitosan-*g*-POEGMA graft kopolimerinin HSQC spektrumu (%50 TFA %50 D<sub>2</sub>O)

Kitosan-*g*-POEGMA graft kopolimerinin çözünürlüğü düşük olduğundan NMR spektrumlarından bazıları alınamamıştır. Alınan HSQC spektrumu kopolimerde bulunan metilen grubuna ait karbon-hidrojen sinyallerini göstermektedir (kırmızı noktalar). Ayrıca 1.8 ppm'de rezonans olan metil protonlarını ve 58 ppm'de bağlı olduğu karbon pikini göstermektedir.

### 3.2 KOPOLİMERİN SÜLFOLANMASI

Sülfolama işlemi üç farklı metod ile yapılmıştır. Bunlar; Sülfürik asit ile sülfolama, klorosülfonik asit ile sülfolama ve dumanlı sülfürik asit ile sülfolama. Metodları seçerken Kitosan, POEGMA homopolimer sülfolama işlemine tabi tutulmuş ve FT-IR spektrumu ile karakteristik yapılarında bozulma olmadığına emin olunmuştur.

### 3.2.1 Sülfürik asit ile sülfolanmış graft kopolimerinin karakterizasyonu



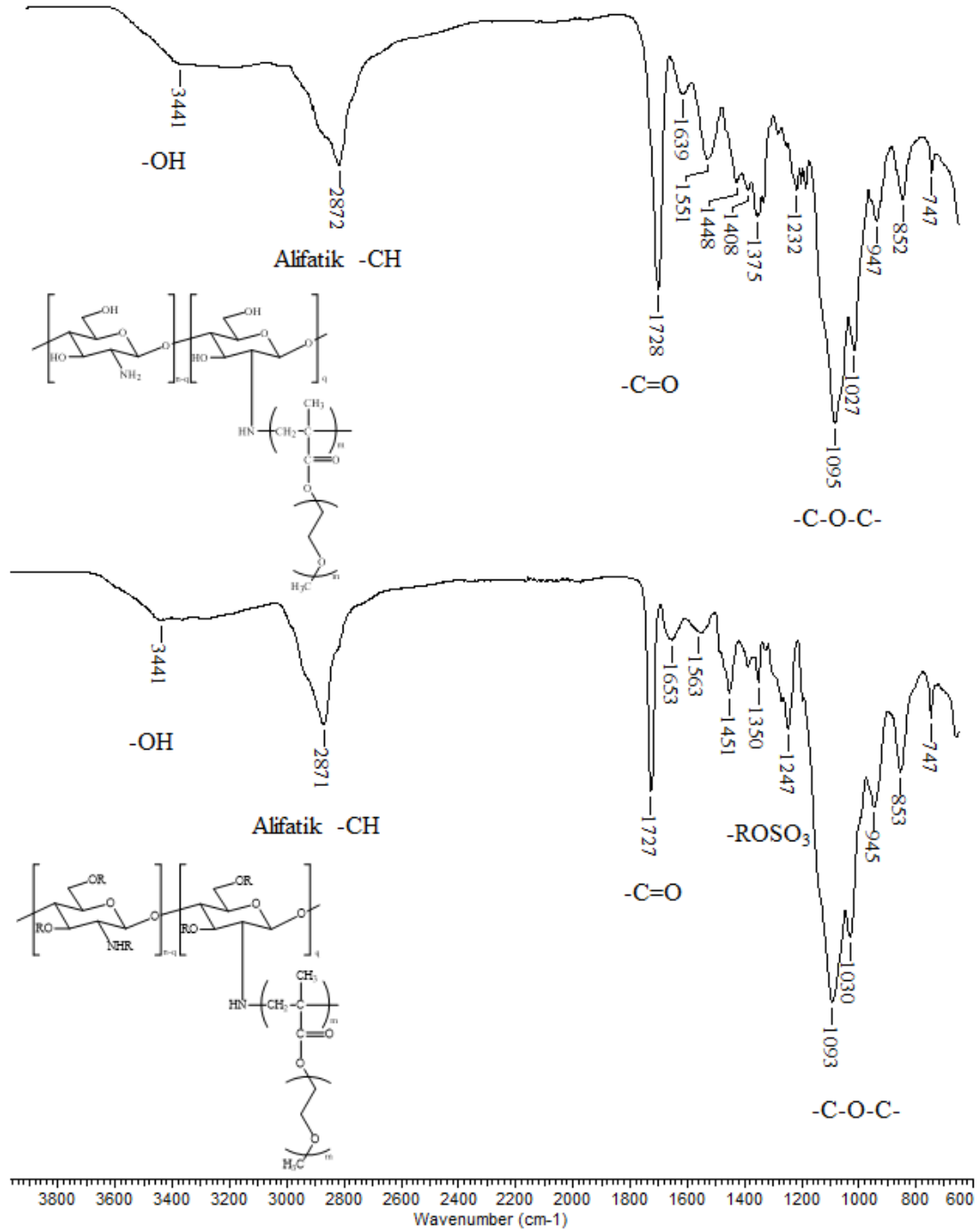
Şekil 3.9 Sülfürik Asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin sülfolanması

Kükürt analizi ve çözünürlük testleri Sülfürik Asit ile Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin başarılı bir şekilde sülfolanmadığını göstermektedir. Şekil 3.10'de FT-IR spektrumları gösterilmiştir.

Elementel Analiz ( Kükürt analizi ) :

**Sülfürik Asit ile Sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA**

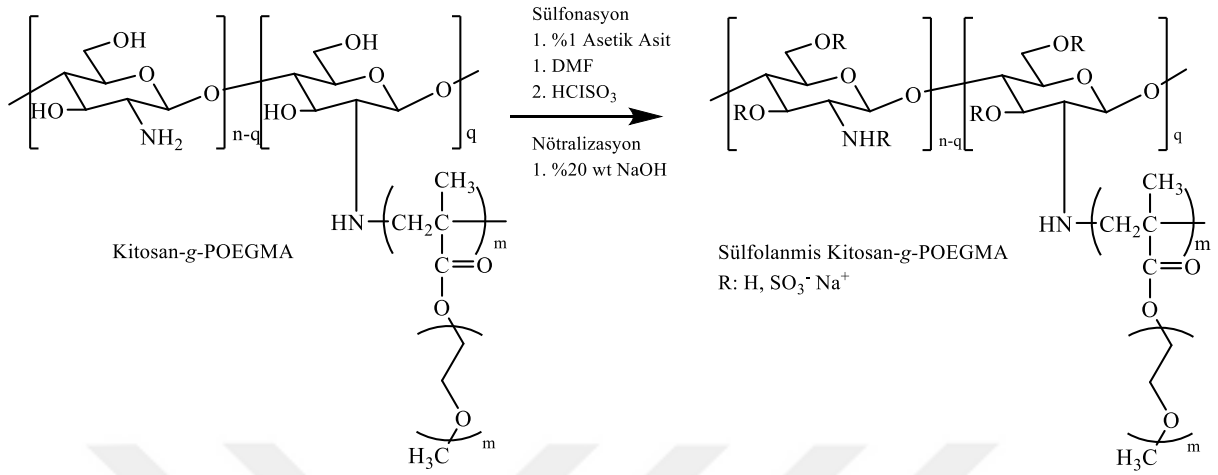
**% 0.594**



**Şekil 3.10** Sülfürik Asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin FT-IR spektrumu



### 3.2.2 Kloro sülfonik asit ile Sülfolama ve Graft Kopolimerinin Karakterizasyonu



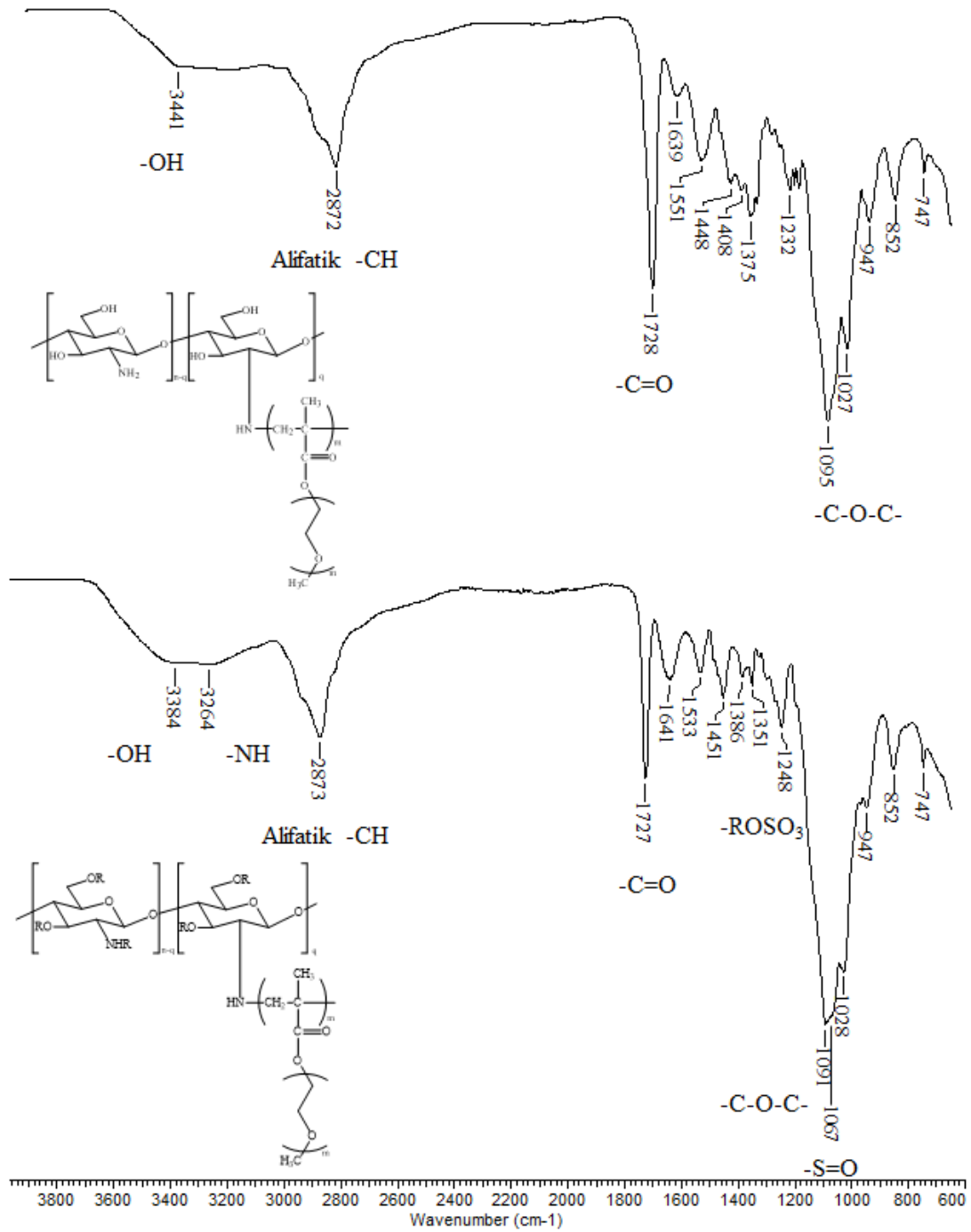
**Şekil 3.11** Klorosülfonik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin sülfolanması

Analiz sonuçlarının gösterdiği gibi Klorosülfonik asit ile Kitosan-g-POEGMA graft kopolimeri başarılı bir şekilde sülfolanmış fakat sülfat miktarı düşük olduğundan yeterli çözünürlük elde edilememiştir. Şekil 3.12, Şekil 3.13, Şekil 3.14, Şekil 3.15 ve Şekil 3.16 'de sırasıyla FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR HMBC ve HSQC spektrumları gösterilmiştir.

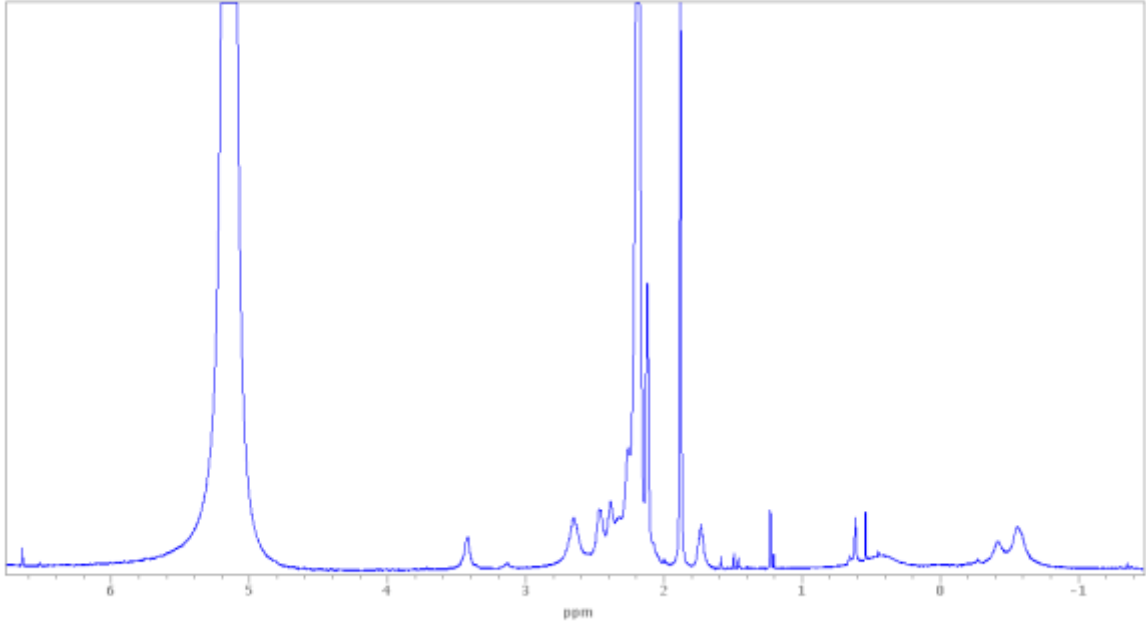
Elementel Analiz ( Kükürt analizi ) :

**HCISO<sub>3</sub> ile Sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA**

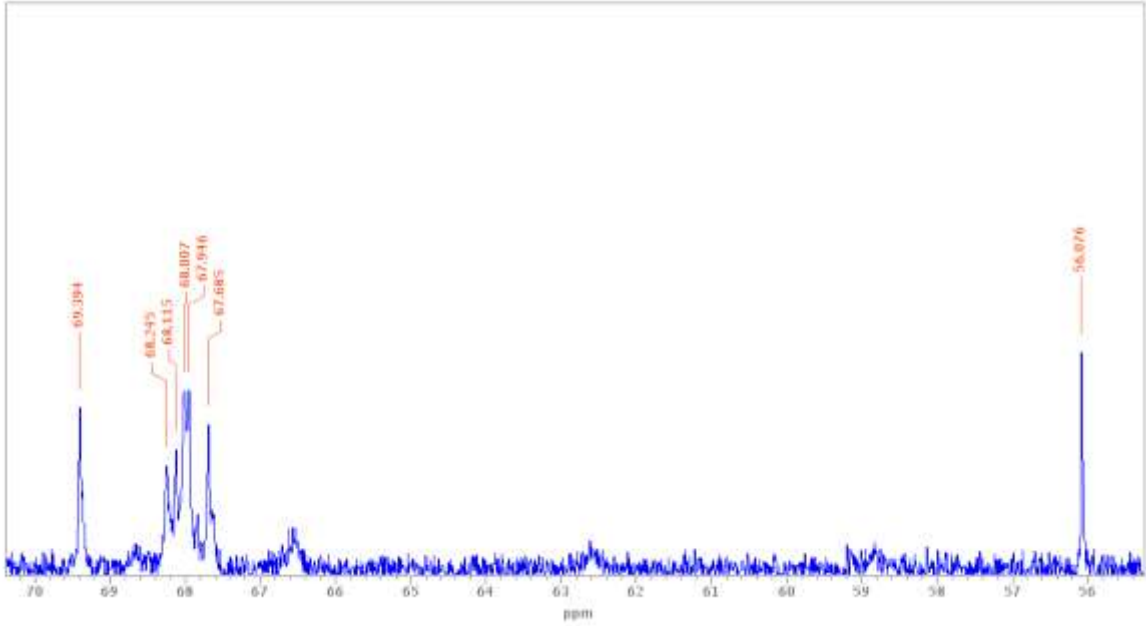
**% 4.024**



Şekil 3.12 Klorosülfonik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin FT-IR spektrumu

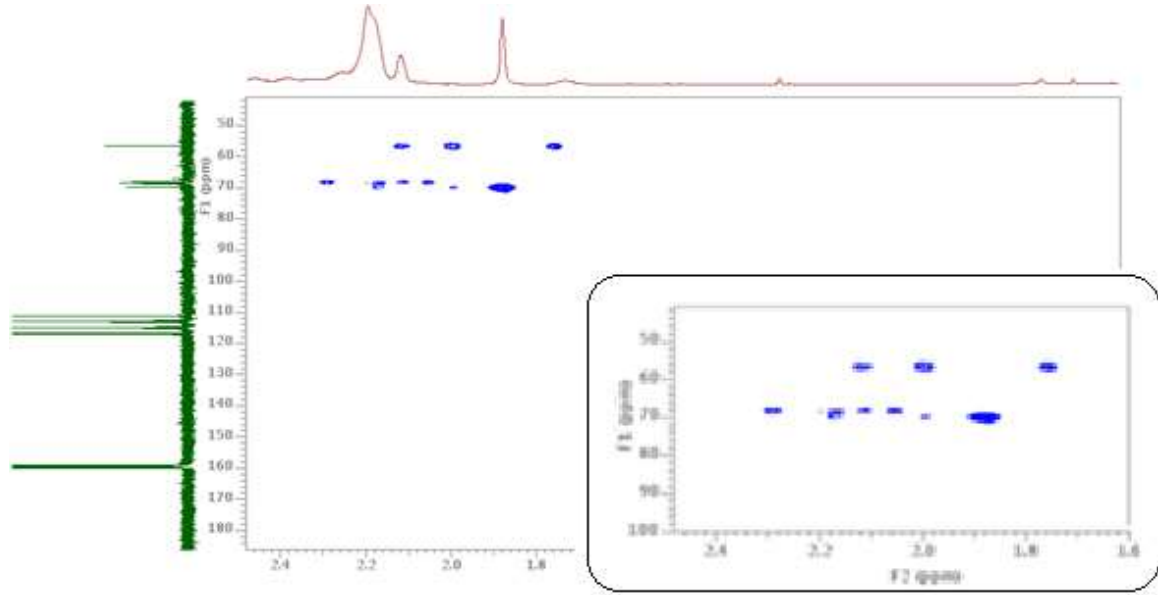


**Şekil 3.13.** Klorosülfonik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (%50 TFA %50  $\text{D}_2\text{O}$ )



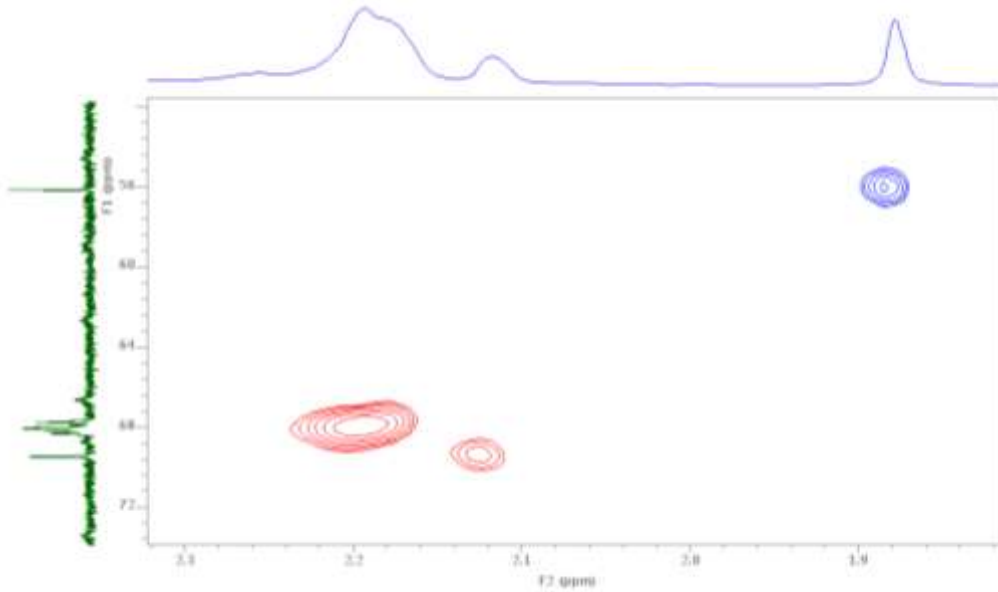
**Şekil 3.14** Klorosülfonik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu (%50 TFA %50  $\text{D}_2\text{O}$ )

Klorosülfonik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin karbon NMR spektrumunda yeterli çözünme olmadığından sadece POEGMA zincirinde bulunan karbon sinyalleri 67.685, 67.946, 68.007, 68.115, 68.245, 69.394 ppm'de rezonans olmaktadır. Ayrıca 56.076 ppm'de değişime bağlı CH grubunun sinyalini göstermektedir.



**Şekil 3.15** Klorosülfonik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin HMBC NMR spektrumu (%50 TFA %50 D<sub>2</sub>O)

Karbonların uzak mesafe protonlar ile etkileşimini gösteren HMBC spektrumunda kitosan halkasında bulunan karbonların komşu karbonlardaki hidrojenler ile etkileşimlerini kitosan yapısının varlığını göstermektedir.

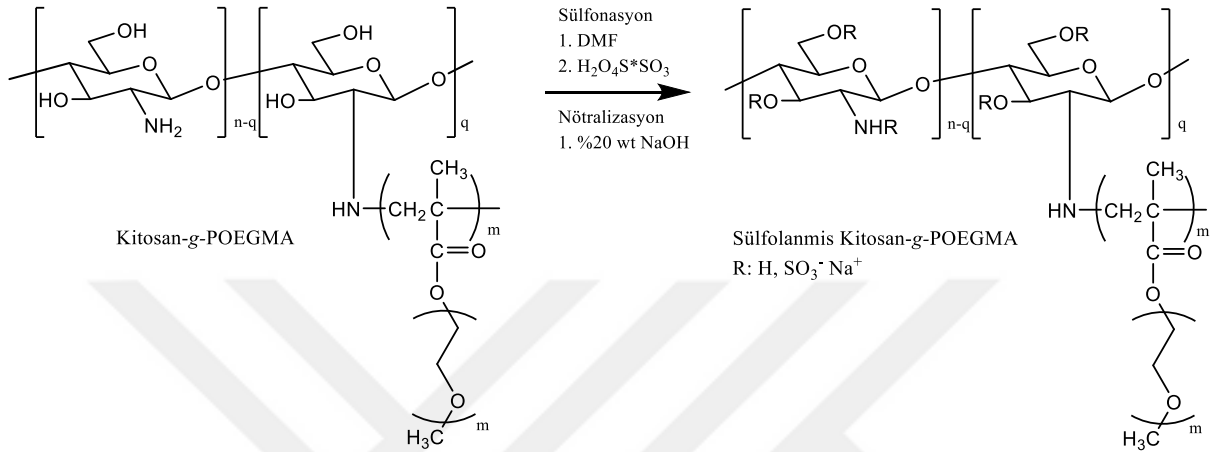


**Şekil 3.16** Klorosülfonik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin HSQC NMR spektrumu (%50 TFA %50 D<sub>2</sub>O)

HSQC NMR spektrumuna göre molekülde 60-70 ppm arasındaki karbonlar ve bağlı bulunduğu protonların sinyalleri gözlenmektedir. Bu sonuç Kitosan-g-POEGMA bileşiğinin çözünürlüğü çok düşük olduğundan malzemeye giren sülfat miktarı ve malzemenin tam yapısı

görülmemektedir, yine sudaki çözünürlüğü çok düşük olduğundan beton katkı maddesi olarak kullanılması mümkün olmayacağından diğer metoda geçilmiştir.

### 3.2.3 Dumanlı Sülfürik Asit ile Sülfoma ve Sülfolanmış Graft Kopolimerinin Karakterizasyonu



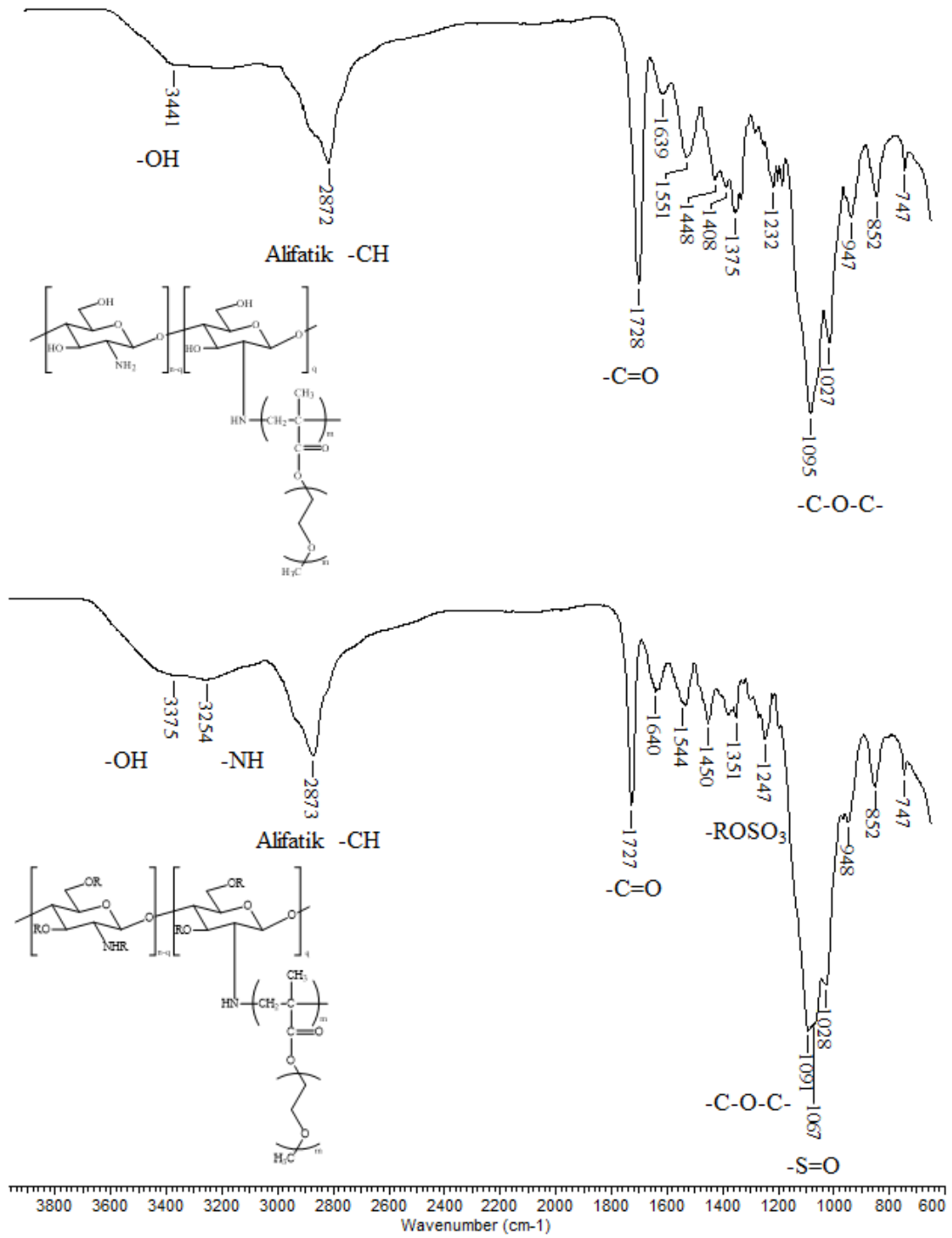
**Şekil 3.17** Dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin sülfolanması

Analiz sonuçlarının gösterdiği gibi Dumanlı sülfürik asit ile Kitosan-g-POEGMA graft kopolimeri başarılı bir şekilde sülfolanmıştır. Şekil 3.18, Şekil 3.19, Şekil 3.20, Şekil 3.21, Şekil 3.22, Şekil 3.34, Şekil 3.24 ve Şekil 3.25'da FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, HMBC, MSQC, MSQC-2, COSY, ve DEPT spektrumları gösterilmiştir.

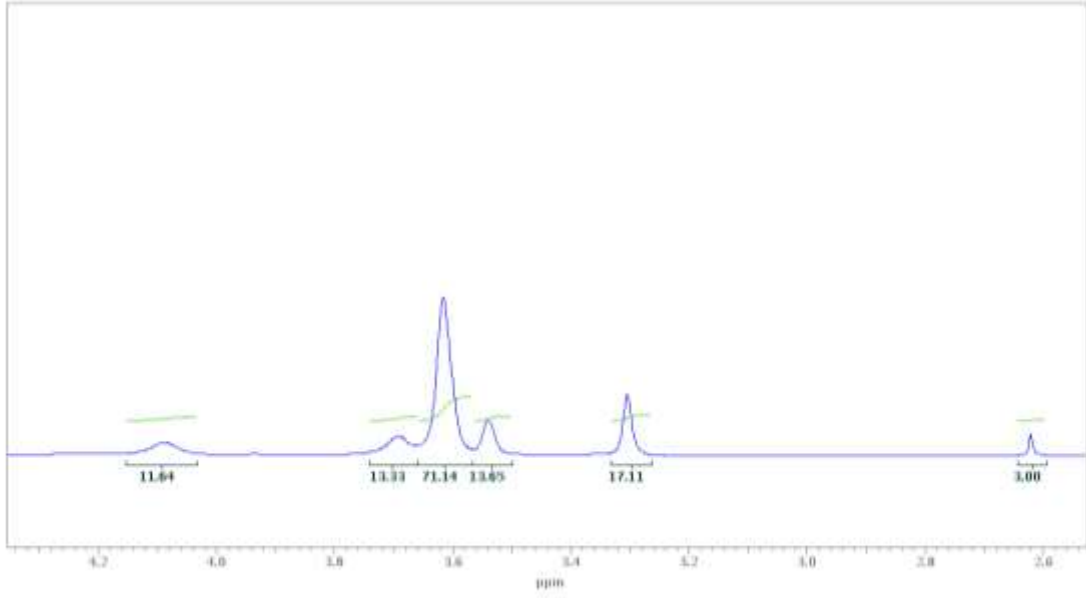
Elementel Analiz ( Kükürt analizi ) :

**Dumanlı sülfürik asit ile Sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA**

**% 6.659**



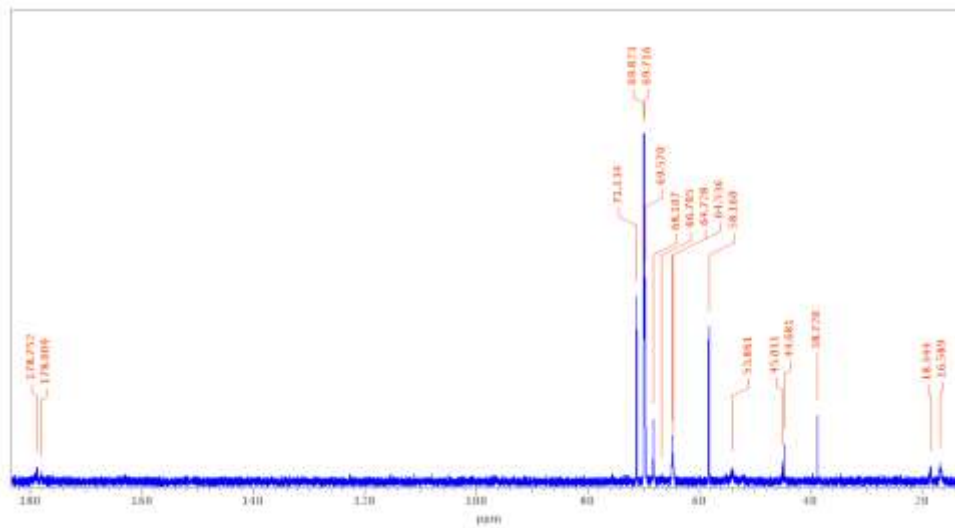
Şekil 3.18 Dumanlı sülfirik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin FT-IR spektrumu



**Şekil 3.19** Dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( $\text{D}_2\text{O}$ )

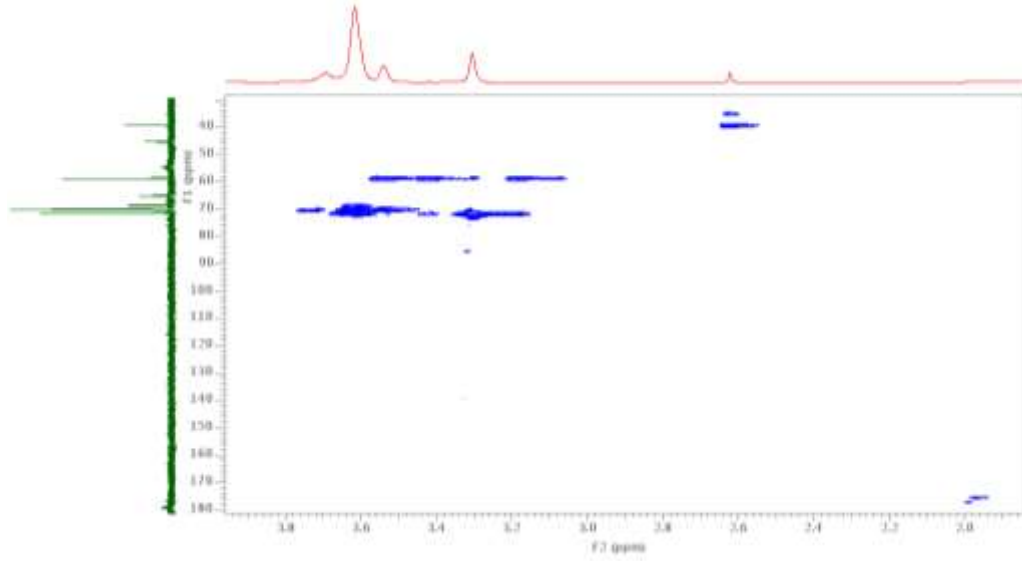
1D ve 2D NMR teknikleri değerlendirildiğinde Dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış kitosan-g-POEGMA kopolimerinin sentezlendiği belirlenmiştir.

Proton NMR spektrumundaki integrasyon değerleri alındığında yapıda 42 tane  $\text{CH}_2$ 'nin bulunduğu (Kitosan-g-POEGMA) belirlenmiştir. Bu değer integrasyon değerleri ile hesaplanmıştır ve POEGMA'da bulunan 2.62 ppm deki  $\text{CH}_3$  protonları ile diğer protonların integrasyon oranları karşılaştırılarak toplam  $\text{CH}_2$  proton sayısı belirlenmiştir.



**Şekil 3.20** Dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu ( $\text{D}_2\text{O}$ )

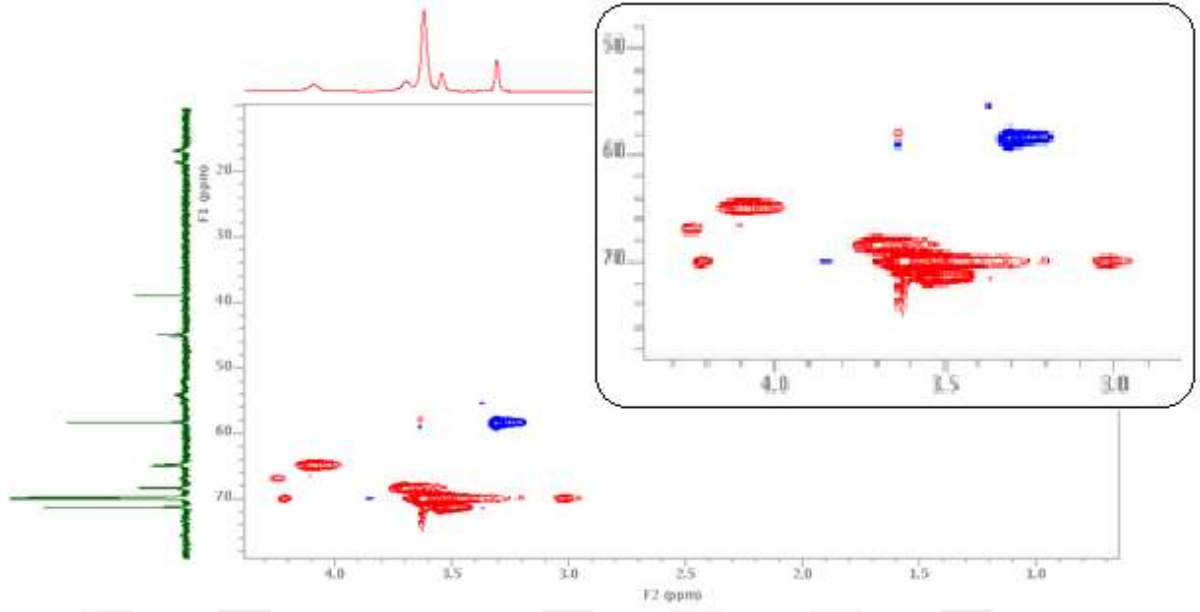
Şekil 3.20 incelendiğinde 178.00 ve 178.75’de karbonil gruplarına ait quaterner karbonların rezonans oldukları görülmüştür. Ayrıca POEGMA grubuna ait CH<sub>2</sub> karbonlarının 64-71 ppm aralığında rezonans oldukları belirlenmiştir. Metil karbonlarına ait sinyaller 53-58 ppm aralığında gözlenmiştir. DEPT spektrumunda çok zayıf CH sinyalleri gözlenmiştir. Diğer CH<sub>3</sub> grupları 38 ve 44 ppm’de rezonans oldukları belirlenmiştir. Karbon NMR spektrumu oluşan polimerik yapı ile uyumludur.



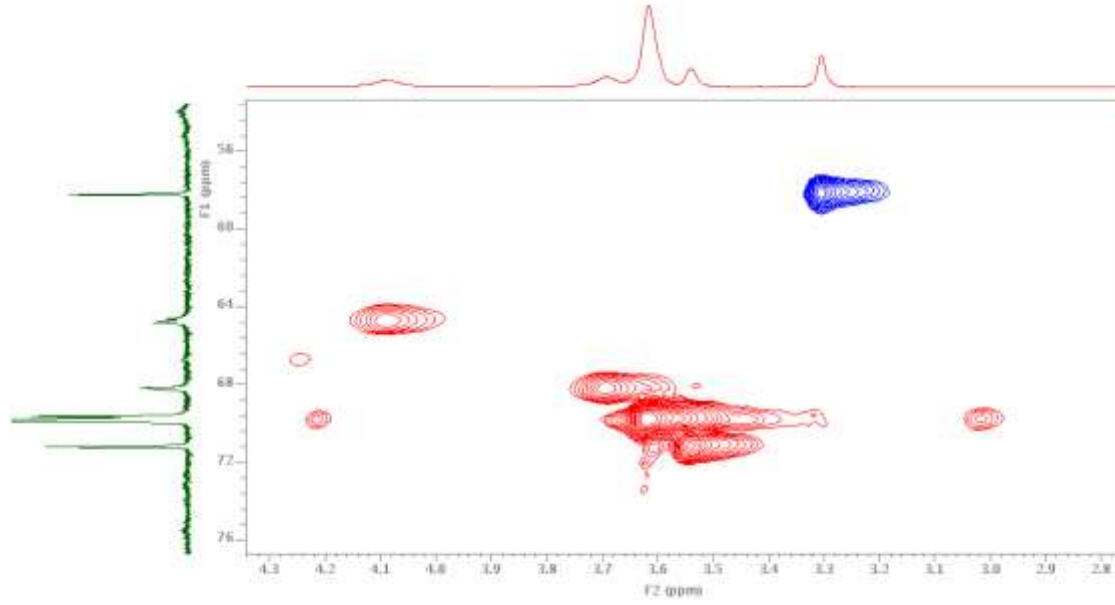
**Şekil 3.21** Dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin HMBC NMR spektrumu (D<sub>2</sub>O)

HMBC spektrumuna göre 2.62 ppm’deki protonların 38.58 ve 34.44 ppm’deki karbon ile orantılı olduğu görülmektedir. POEGMA zincirindeki quaterner karbona bağlı zincirin sağa doğru uzadığı belirlenmiştir. Yine bu spektruma göre 58.53 ppm deki POEGMA zinciri üzerindeki CH<sub>3</sub> karbonunun 3.55 - 3.52 - 3.42 ve 3.18 ppm deki protonlar ile orantılı olduğu görülmüştür.



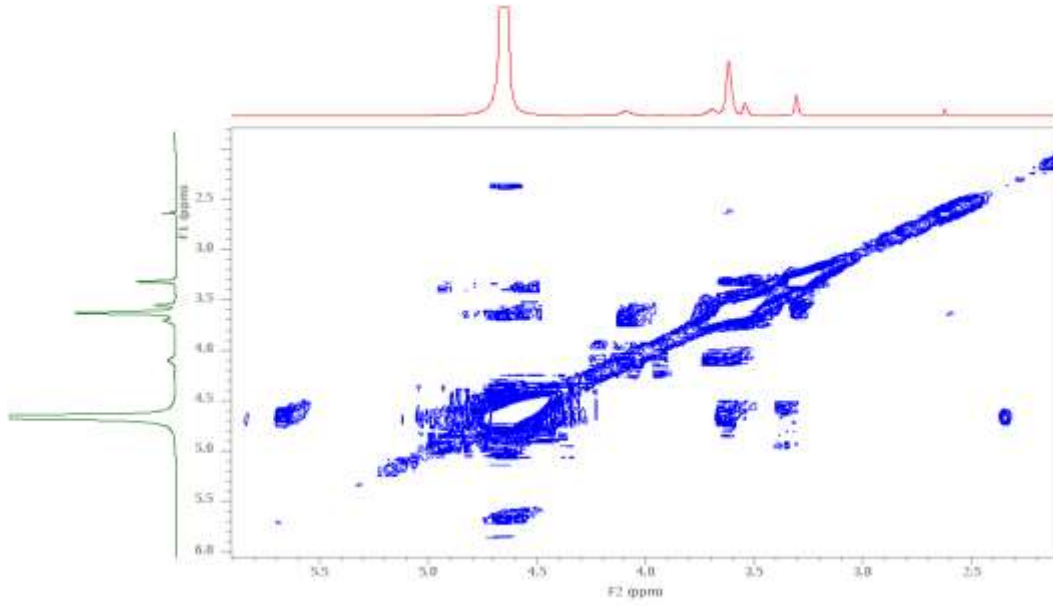


**Şekil 3.22** Dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin HSQC NMR spektrumu (D<sub>2</sub>O)



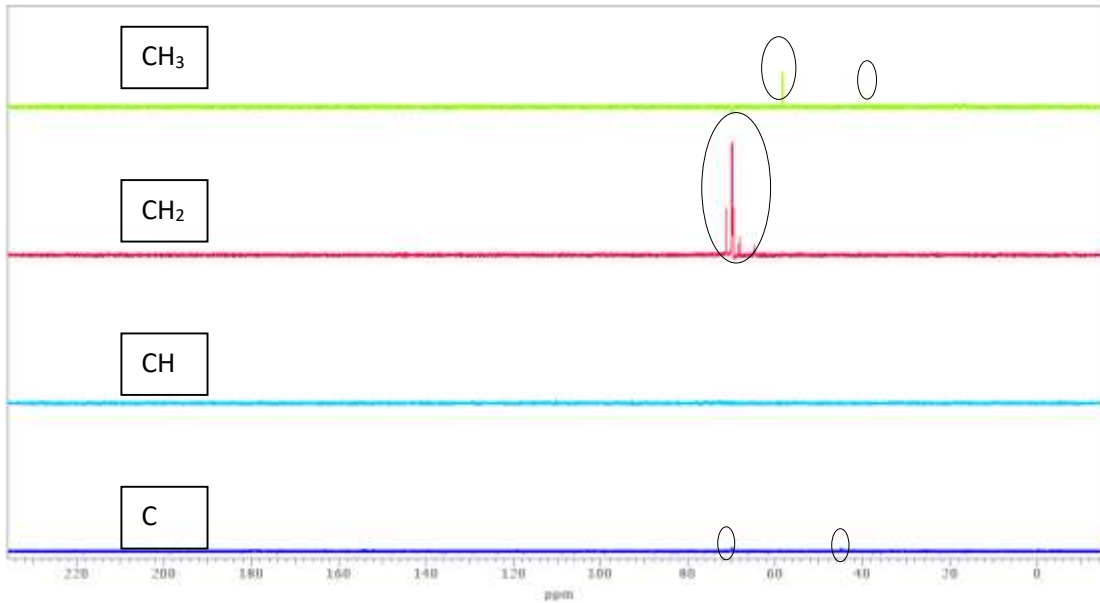
**Şekil 3.23** Dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin HSQC NMR-2 spektrumu (D<sub>2</sub>O)

HSQC NMR spektrumuna göre yapıda sekiz farklı alkil grubuna bağlı protonların var olduğu belirlenmiştir. Spektrum incelendiğinde kırmızı renkli noktalardan 69.73 ppm'deki karbon atomuna 3.01- 4.21'deki protonların doğrudan bağlı olduğu belirlenmiştir. Mavi renkli noktalardan 2.61 ppm'deki protonun 38.72 ppm'deki karbon atomuna bağlı olduğu ve 3.30 ppm'deki protonun 58.53 ppm'deki karbon atomlarıyla bağlı belirlenmiştir. HSQC spektrumuna göre mavi renkli nokta veren 96.22 ppm'de rezonans olan anomerik karbon atomuna 4.92 ppm'de proton atomunun bağlı olduğu belirlenmiştir.



**Şekil 3.24** Dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin COSY NMR spektrumu (D<sub>2</sub>O)

COSY Spekrumuna göre 4.08'deki ester grubuna bağlı CH<sub>2</sub> protonlarının 3.67 ppm'deki CH<sub>2</sub> protonları ile orantılı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca COSY spektrumunda komşu protonların etkileşimleri belirlenmiştir ve önerilen polimerik yapı ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Kitosana bağlı NH grubu ile POEGMA grubuna bağlı CH<sub>2</sub> protonlarının COSY spektrumunda etkileştikleri (sırasıyla 4.67 ve 2.35 ppm) oluşan polimerik yapıda kitosan ve POEGMA korelasyonu nu göstermektedir.



**Şekil 3.25** Dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin DEPT NMR spektrumu (D<sub>2</sub>O)

DEPT Spektrumuna göre: yapıda iki tane CH<sub>3</sub> (metil) piki bulunmaktadır. Bunlardan 58.37 ppm de bulunan POEGMA'da bulunan metoksi grubuna ait piktir. 38.72'deki pik ise metil grubunun varlığını gösterir. Yapıda dört farklı CH<sub>2</sub> gruplarının var olduğu belirlenmiştir. Ancak uzun zincirde molekül ağırlığı 300 g/mol olması ve bu zincire ait CH<sub>2</sub> gruplarının fazlalığı kitosan halkasındaki karbonların görülmesini engellemektedir. Bu nedenle DEPT spektrumunda metil, metilen ve quaterner karbonların varlığı belirlenememiştir.

### **3.3 SÜLFOLANMIŞ KİTOSAN-g-POEGMA GRAFT KOPOLİMERİNİN SÜPERPLASTİKLEŞTİRİCİ OLARAK ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA kullanılarak taze beton hazırlanmıştır, şahit betona karşı slump testine tabi tutulmuştur (Şekil 3.27). Ardından yine şahit betona karşı birim ağırlık (Şekil 3.28) ve hava miktarı (Şekil 3.29, Şekil 3.30) tespit edilmiştir, Standarda uygun olarak 150x150x150 mm kalıplara alınmıştır (Şekil 3.31) ve bir gün priz alması beklenmiştir. Ertesi gün kalıplardan sökülmüş ve 24 saatlik numune kırımı yapılmıştır. 3-7-28 günlük numuneler kür havuzuna alınmış ve günü geldiğinde kırımları yapılmıştır (Şekil 3.32).

#### **3.3.1 Elek Analizi**

**TS EN 933-1 2012** “Agregaların Geometrik Özellikleri İçin Deneyler Bölüm 1: Tane Büyüklüğü Dağılımı Tayini- Eleme yöntemi” göre bir yığın agregadan çeyrekleme yöntemi ile alınan numune etüvde 24 saat kurutulduktan sonra (105±2 °C) 0,063 mm elekten yikanır. Daha sonra tekrar 24 saat kurutma işlemine tabi tutulur. Standartta belirtilen elek açıklıklarından elenerek yüzde geçen değerleri hesaplanır (Çizelge 3.2).

İNCE MADDE	NUMUNE TANIMI	KIRMA KUM			KIRMA NO 1			KIRMA NO 2		
	KURU AĞIRLIK (g)	1005,1			1224,2			1485,7		
	YIKANMIŞ KURU AĞ. (g)	921,5			1222,2			1481,1		
	GEÇEN (%)	%8,3			%0,2			%0,3		

ELEK ANALİZİ	ELEKLER ( mm )	Kümülatif Kalan (g)	Kalan ( % )	Geçen ( % )	Kümülatif Kalan (g)	Kalan ( % )	Geçen ( % )	Kümülatif Kalan (g)	Kalan ( % )	Geçen ( % )
	63,0									
	31,5									
	22,4							68,8	5	95
	16,0							769,8	52	48
	11,2				138,4	11	89	1427	98	4
	8,0				620,1	51	49	1481,1	100	0
	5,6				1102,1	90	10			
	4,0	59,3	6	94	1213,6	99	1			
	2,0	362,3	36	64	1222,2	100	0			
	1,0	550,8	55	45						
	0,5	695,8	69	31						
	0,25	776,8	77	23						
	0,125	829,2	82	18						
	0,063	921,5	92	8						
	İNCELİK MODÜLÜ		4,2							

**Çizelge 3.2** Kırma Kum, Kırma No 1, Kırma No 2, Elek Analiz Tablosu

### 3.3.2 Özgül Ağırlık ve Su Emme Deneyi

Deney TS EN 1097-6 2013 “Agregaların Mekanik ve Fiziksel Özellikleri İçin Deneyler - Bölüm 6: Tane Yoğunluğunun ve Su Emme Oranının Tayini” standardına göre yapılmıştır.

#### 3.3.2.1 Su Emme Deneyi

Bir yığın agregadan çeyrekleme yöntemi ile alınan numune su dolu bir kap içerisine konular, numunenin tamamı su içerisinde kalacak şekilde su ile doldurulur. Numune 24 saat su dolu kap içerisinde bekletilir, süre sonunda numune su içerisinde çıkartılarak yüzeyi kuruyacak şekilde DKY (doğru kuru yüzey) haline getirilir. DKY haline getirilen malzeme iki parçaya bölünerek (iki parçaya bölünerek deney hassasiyeti için analiz tekrarlanır) tartımları alınır, kayıt edilir. 105±2 °C etüvde 24 saat kurutulur ve oda sıcaklığına getirilen malzemenin kuru tartım alınarak kayıt edilir (Çizelge 3.3)

$$\% \text{ Su Emme} = \frac{\text{Doğru Kuru Yüzey} - \text{Kuru Tartım}}{\text{Kuru Tartım}} \times 100$$

formülü yüzde su emme miktarı hesaplanır.

Çizelge 3.3 Su emme analiz tablosu

SU EMME	Numune Tanımı		Kırma Kum	Kırma No I	Kırma No II
	Kuru Numune + Dara	g	864,7	874,2	1018,6
	Dara	g	588,1	587,6	578,1
	Kuru Ağırlık	g	276,6	286,6	440,5
	DYK Numune + Dara	g	869,4	876,1	1021,3
	Dara	g	588,1	587,6	578,1
	DYK Ağırlık	g	281,3	288,5	443,2
	Su Emme	g	1,7	0,7	0,6

### 3.3.2.2 Özgül ağırlık deneyi

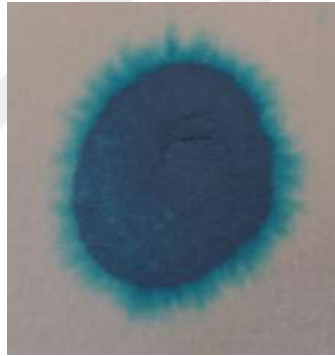
Bir yığın agregadan çeyrekleme yöntemi ile alınan numune  $105\pm 2$  °C °C etüvde 24 saat beklenir. Oda sıcaklığına getirilen malzemenin kuru tartımı alınarak kayıt edilir. Malzeme piknometre içerisine boşaltılır ve piknometrenin menisküs çizgisini geçecek şekilde su doldurulur. Piknometreyi yatayda dairesel hareketler ile agrega içerisindeki hava kabarcıkları uzaklaştırılır. Bir süre beklenir, piknometre içerisindeki su tam olarak menisküs çizgisine getirililerek tartılır ve kayıt edilir (Şekil 3.4).

Çizelge 3.4 Özgül ağırlık analiz tablosu

ÖZGÜL AĞIRLIK	AĞIRLIK TAYİNİ				
	DYK Numune + Dara	g	865,6	792,6	905,2
	Dara	g	588,0	587,6	578,1
	DYK Ağırlık	g	277,6	205	327,1
	Ölçü Kabı + Numune + Su	g	1385,0	1691,8	1773,6
	Ölçü Kabı+Su	g	1210,6	1562,7	1567,8
	DYK Hacim	cm <sup>3</sup>	103,2	75,9	121,3
	ÖZGÜL AĞIRLIK				
	DYK Özgül Ağırlık	g/cm <sup>3</sup>	2,69	2,70	2,70
Ortalama	g/cm <sup>3</sup>	1,34	1,35	1,35	

### 3.3.3 Metilen Mavisi Deneyi

TS EN 933-9+A1 2014 “Agregaların Geometrik Özellikleri İçin Deneyler - Bölüm 9: İnce Tanelerin Tayini - Metilen Mavisi Deneyi” ne göre bir yığın agregadan çeyrekleme yöntemi ile alınan numune  $105\pm 2$  °C etüvde 24 saat beklenir. Oda sıcaklığına getirilen malzemenin kuru tartım alınarak iki nolu elekten elenir. Elek altında kalan malzeme 200 gr alınır bir kap içerisine 500 gr saf su alınır tartım alınan agrega kap içerisine konulur. 600 devirde 5 dk karıştırılır. 5 ml metilen mavisi çözeltisi su dolu agrega çözeltisi içerisine boşaltılır. 400 devirde 1 dakika karıştırılır, karışım içerisinden bağıt yardımı ile alınan damla süzgeç kağıdına damlatılır. Bu işlem mavi damla etrafında turkuaz renkli hale oluşana kadar metilen boyası eklenerek karıştırma işlemine devam edilir. Süzgeç kağıdı üzerindeki metilen mavisi görüntüsü (Şekil 3.26) alındıktan sonra bu işlem üç kez boya verilmeden 400 devirde 1 dakika karıştırılır ve her defasında süzgeç kağıdına damlatılarak doğrulanır (Çizelge 3.5).



Şekil 3.26 Metilen mavisi deneyi, turkuaz renkli hale görüntüsü

Çizelge 3.5 Metilen mavisi testi sonuçları

MALZEME CİNSİ	KIRMA KUM
Deneye Giren Malzeme Miktarı (g)	200,1
Deneye Giren M.M Çözelti Miktarı (ml)	30
Metilen Mavisi Değeri (g/kg)	1,50

### 3.3.3 Çökme (Slump) Testi

TS EN 12350-2 2010 “Beton - Taze beton deneyleri - Bölüm 2: Çökme (slump) deneyi” standardına göre, çökme (slump) deneyi için metalden yapılmış, alt ve üst uçları açık olan kesik koni şeklindeki bir huni ile huninin içerisine yerleştirilecek betonu şişlemek için ucu yuvarlatılmış bir elik çubuk kullanılmaktadır. Çökme hunisinin tabanının çapı 20 cm, üst ucunun çapı 10 cm ve yüksekliği 30 cm'dir. Betonun şişlemek için kullanılan elik çubuğun boyu 60 cm, çapı 1,6 cm'dir. Huninin dış yüzeyinde karşılıklı yerleştirilmiş iki adet kulp ile alt ucuna yakın kısımda huniye dış yüzeyden bağlantılı karşılıklı iki adet metal çıkıntı bulunmaktadır. Bu metal çıkıntılar, huninin içerisine beton doldurulurken huninin yere tamamen yapışmasını ve böylece alttan herhangi bir sızıntı olmamasını sağlamak üzere, ayakla basmak için konulmuştur. Deney başlamadan önce huninin içi nemli bir bezle silinmekte ve huni, düz ve su emmez bir yüzey üzerine yerleştirilmektedir. Hazırlanan taze beton, mala yardımı ile huninin içerisini dolduracak beton hacminin yaklaşık üçte bir bölümleri halinde, yani üç tabaka halinde, yerleştirilmektedir. Her tabaka, şişleme çubuğu ile ayrı ayrı 25'er kez şişlenmektedir. En üst tabakanın şişlenmesi işlemi bittikten sonra kalıbın üstü mala ile düzeltilir. Bütün bu işlemlerden hemen sonra, huni, yandaki saplarından tutularak, 2-3 saniyede düşey olarak yukarı çekilmektedir. Kalıbından kurtulan beton, sululuk derecesine bağlı olarak, az veya çok miktarda bir çökme göstermektedir. Boş huni hemen çökme yapan beton yığının yanına konularak ve şişleme çubuğu huninin üzerine yatay olarak yerleştirilir, çubuğun alt seviyesi ile çökme yapmış olan taze betonun üst yüzünün ortalama yüksekliği arasındaki mesafe, en yakın 0,5 cm ye kadar cetvelle ölçülmektedir. Ölçülen değer, betonun çökme değeri olarak ifade edilmektedir. Şekil 3.27 'de çökme hunisi ve çökme deneyi yöntemi ile betonun kıvamının ölçülmesi gösterilmektedir.



**Şekil 3.27** Çökme testi a) hazırlanmış test düzeneği b) taze beton test aparatına üç eşit parça halinde doldurulur ve her doldurmada 25 kez şişlenir c) test aparatı yukarı doğru çekilir, üzerine şiş paralel bir şekilde yerleştirilerek beton ile şiş arasındaki yükseklik ölçülerek kayıt edilir. Ölçülen bu değer betonun çökme değeridir.

### 3.3.4 Birim Ağırlık Testi

TS EN 12350-6 2010 “Beton - Taze Beton Deneyleri - Bölüm 6: Yoğunluk” standardına göre, taze betonun birim ağırlığını bulabilmek için, TS EN 12350-1 2010 “Beton - Taze beton deneyleri - Bölüm 1: Numune alma” standardına göre, taze beton hacmi bilinen bir kap içerisine yaklaşık üç eşit kademede doldurulmaktadır (Şekil 3.28). Her kademedeki beton 1,6 cm çaplı bir çelik çubuk ile 25'er kez şişlenmektedir. Şayet, betonun çökme değeri 7,5 cm'den az ise, kap içerisine doldurulan beton iki eşit kademede yerleştirilmekte ve her kademedeki beton, dahili vibratör ile sıkıştırılmaya tabi tutulmaktadır. Hacmi bilinen bir kap içerisine yerleştirilen ve sıkıştırılma işlemi yapılan betonun yüzeyi düzeltildikten sonra kap içerisinde bulunan betonun net ağırlığı bulunmaktadır. Birim ağırlık değeri aşağıdaki ilişkiye göre hesaplanmaktadır.

$$D = \frac{m_2 - m_1}{V}$$

**D** :Taze betonun yoğunluğu (kg/m<sup>3</sup>)

**m<sub>1</sub>** :Kabın boş kütlesi (kg)

**m<sub>2</sub>** :Kabın içerisindeki beton numune ile birlikte toplam kütlesi (kg)

**V** :Kabın hacmi (m<sup>3</sup>)

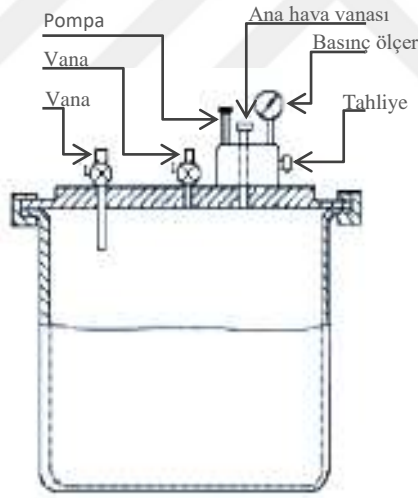




**Şekil 3.28** Hacmi ve ağırlığı bilinen özgül ağırlık ölçüm kabı

### 3.3.5 Taze Betonda Hava Miktarı Tayini

TS EN 12350-7 2010 “Beton - Taze Beton Deneyleri - Bölüm 7: Hava Muhtevasının Tayini - Basınç Yöntemleri” standardına göre hava içeriği belirlenmiştir.



**Şekil 3.29** Taze betonda hava miktarı ölçüm cihazı şeması

Deneyisel olarak taze beton cihaz içerisine üç tabaka halinde doldurulur, her tabaka 25 kez şişlenir ve dış çeperlerinden tokmakla iyice yerleşmesi sağlanır. Üçüncü tabaka sonrası beton yüzeyi mala yardımı ile düzeltilir. Kabın etrafındaki beton kalıntıları silinir ve kapak düzeneği yerleştirilir. Şekil 3.29 de görüldüğü gibi 2 ve 3 numaralı vanalardan, diğer vanalardan su çıkana kadar su doldurulur ve tüm vanalar kapatılır. Bu su doldurma işlemi ile beton yüzeyi ile kapak arasında boşluk kalmaması sağlanır (Şekil 3.30).

Kapalı hava hücresi içerisine manometre ibresi sıfır çizgisine gelene kadar hava pompalanır. Daha sonra hava mandalina basarak basınçlı hava kap içerisine bırakılır. Bu şekilde deney uygulanan taze beton numunesi içerisindeki hava muhtevası belirlenmiş olur.



Şekil 3.30 Taze betonda hava miktarı ölçüm cihazı

### 3.3.6 Basınç Dayanım Testi

Bu yöntemin uygulanmasında beton standartlarında belirtilen boyutlara sahip (150x150x150mm) standart küp numuneler kullanılmaktadır (Şekil 3.31).



Şekil 3.31 150x150x150mm'lik kalıplara numune alımı

Taze beton 150x150x150mm'lik kalıplara, beton standartlarının belirttiği gibi alındı ve bir gün sonra kalıplarından söküldü. 24 saat sonra kalıplardan çıkartılan sertleşmiş beton numunelerinden biri priz için kırıldı, diğer üçü deney tarihine kadar (3 – 7 ve 28 günde) TS EN 12390-2 “Beton - Sertleşmiş Beton Deneyleri - Bölüm 2: Dayanım Deneylerinde Kullanılacak Deney Numunelerinin Hazırlanması ve Küre Tabi Tutulması” standardının

belirttiği kür ortamında saklandıktan sonra, TS EN 12390-4 2002 “Sertleşmiş Beton Deneyleri- Bölüm 4 Basınç Dayanımı – Deney Makinelerinin Özellikleri” standardına göre, deney presi olarak adlandırılan alet vasıtasıyla üniform basınç yükü altında kırılmaya tabi tutulmaktadır (Şekil 3.32).



Şekil 3.32 Kür süresi dolmuş numunelerin basınç dayanımları ölçümü

### 3.3.7 Elde Edilen Sonuçlar ve Yorumlanması

Uygulamada kullandığımız çimento CEM I 42,5R fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.6 ve Çizelge 3.7 de gösterilmiştir.

Çizelge 3.6 CEM I 42,5R fiziksel özellikleri

CEM I 42,5R Fiziksel Özellikleri		
Priz Başlangıcı	157 dk	Min 60 dk
Priz Sonu	219 dk	-
Özgül Ağırlık	3,18 g/cm <sup>3</sup>	-
Hacim Genleşmesi	1,0 mm	Maks. 10
Özgül Yüzey Alanı (Blaine)	3837cm <sup>2</sup> /g	-
Litre Ağırlığı	998 g/lt	-
2 günlük Dayanım	28,7 MPa	Min. 20 MPa
28 günlük dayanım	60,3 MPa	Min. 42,5- Maks. 62,5 MPa

**Çizelge 3.7** CEM I 42,5R kimyasal özellikleri

CEM I 42,5R Kimyasal Özellikleri		
SO <sub>3</sub>	2,59%	Maks. 4 %
MgO	1,30%	-
Kızdırma Kaybı	2,53%	Maks. 5 %
Çözünmeyen Kalıntı	0,39%	Maks. 5 %
CI	0,01>%	Maks. 0,1 %
Toplam Alkali (N <sub>2</sub> O+0,658*K <sub>2</sub> O)	0,43%	-
Serbest Kireç	1,73%	-%

Veriler Web Siteden (<http://www.nuhcimento.com.tr/tr/sayfalar/11/cimento-uretimi>) olduğu gibi alınmıştır.

Aşağıdaki beton karışım formlarda da belirtildiği gibi 1 m<sup>3</sup> taze beton için dizayn oluşturuldu, mikser hacmi için dizayn 16 dm<sup>3</sup>'e dönüştürüldü. Bunun için 30,700 kg farklı granülometredeki agregalar ayrı ayrı tartıldı. Panmikser içerisine boşaltıldı, 4,480 kg Nuh CEM I 42,5R çimento eklendi ve üzerine 3,110 kg suyun bir kısmı boşaltıldı ve panmikser çalıştırılarak malzemenin homojen biçimde karışması sağlandı (Şekil 3.33).



**Şekil 3.33** Farklı granülometriye sahip agregalar ayrı ayrı tartılarak pan mikser içerisinde homojen bir şekilde karıştırılması

Şahit katkısız deneme için; katkı kullanılmadan yeterli miktarda su ilave edildikten sonra çökme testi yapıldı, yarım saat sonra çökme testi tekrarlandı, kıvam kaybı, birim ağırlık ve hava testi yapıldı (Çizelge 3.8).



**Şekil 3.34** Şahit katkısız numune için kıvam ayarı yapılması

Katkılı deneme için; karışım için az miktarda su eklendikten sonra katkı ilave edildi. Yaklaşık olarak şahit numunedeki çökmeyi yakalayacak şekilde su ilavesi yapıldı. Şahit numuneye göre ne kadar su kestiği gözlemlendi. Taze betonun çökme testi yapıldı, yarım saat sonra çökme testi tekrarlandı ve kıvam kaybı belirlendi, birim ağırlık ve hava testi yapıldı (Çizelge 3.9, Çizelge 3.10).



**Şekil 3.35** Taze beton karışımı içerisine katkı maddesi ilavesi

Katkılı ve katkısız numuneler yarım saatlik çökme testi sonrasında 150x150x150mm kalıplar içerisine dört adet numune standartlara uygun bir biçimde alındı ve priz alması için bekletildi. Bir gün sonra beton kalıplardan çıkartıldı. Bir günlük dayanım için basınç dayanım cihazı ile kırılmaları yapıldı. Geriye kalan üç numune 3-7-28 gün sonra basınç dayanım testine tabi tutulmak için kür havuzuna (kür şartları  $20\pm 2$  °C) yerleştirildi.

**Çizelge 3.8** Şahit katkısız beton karışım oranları, katkının % su azaltma oranı ve özellikleri

## BETON KARIŞIM FORMU

KARISIM NO	:	HEDEF BASINÇ DAYANIMI (N/mm <sup>2</sup> )	HEDEF ÇÖKME (cm)	:	18-18			
BETON SINIFI	:	C25/30	<input type="radio"/> Ortalama <input checked="" type="radio"/> Karakteristik	D <sub>max</sub> (mm)	:	22		
TARİH	:	14/10/2018	2 / 3 GÜN	7 GÜN	28 GÜN	ÇİMENTO (kg/m <sup>3</sup> )	:	280
BİTİŞ SAATI	:					W/C	:	0,61

ÇİMENTO	:	NUH	K. KATKI				
TİP	:	CEM I 42.5 R	AD	ŞAHİT BETON KATKISIZ			
TARİH	:		%				
			SEVK TARİHİ				

TEORİK AĞIRLIKLAR (kg/m <sup>3</sup> )				DÜZELTME		DÜZELTİLMİŞ AĞIRLIKLAR		
	KAYNAK	% Katsayı	ÖZ. AĞIRLIK	AĞIRLIK	RUTUBET(%)	SU EMME(%)	1000 dm <sup>3</sup>	16 dm <sup>3</sup>
ÇİMENTO	NUH		3,00	280			280 kg	4.480 kg
SU	LAB		1,00	171			194 kg	3.110 kg
KIRMA KUM	YORMAZLAR	56	2,69	1088		%1,7	1088 kg	17.085 kg
KIRMATAŞ 1	YORMAZLAR	15	2,70	292		%0,7	290 kg	4.640 kg
KIRMATAŞ 2	YORMAZLAR	29	2,70	564		%0,6	561 kg	8.975 kg
KATKI 1	ŞAHİT							
TOPLAM				2.393			2.393 kg	38.290 kg

SONUÇLAR	
ÇÖKME (cm)	16
ÇEVRE SICAKLIĞI (°C)	20,5
BETON SICAKLIĞI (°C)	27
HAVA MİKTARI (%)	2,0
BİRİM AĞIRLIK (kg/m <sup>3</sup> )	2380
İLAVE SU (g)	335
YENİ W/C	0,68
KARIŞIM ARACI	MIKSER
NUMUNE SAYISI	4

GERÇEK BİLEŞİM (kg/m <sup>3</sup> )		
ÇİMENTO	280	KATKI 1
SU	192	KATKI 2
DOĞAL KUM		KATKI 3
KIRMA KUM	1067	FİLLER
KIRMATAŞ 1	287	UÇUCU KÜL
KIRMATAŞ 2	554	MİKROSİLİS
TOPLAM	2.380	DİĞER

REOLOJİ BİLGİLERİ		
ZAMAN (dk)	5 dak	30 dak
ÇÖKME (cm)	16	14

**Çizelge 3.9** Dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerinin katkılı beton karışım oranları, katkının % su azaltma oranı ve özellikleri

## BETON KARIŞIM FORMU

KARISIM NO	:	HEDEF BASINÇ DAYANIMI (Nmm <sup>2</sup> )			HEDEF ÇÖKME (cm)	:	16-18	
BETON SINIFI	:	C25/30	<input checked="" type="radio"/> Ortalama	<input type="radio"/> Karakteristik	Dmax (mm)	:	22	
TARİH	:	14/10/2016	3 GÜN	7 GÜN	28 GÜN	ÇİMENTO (kg/m <sup>3</sup> )	:	280
BİTİŞ SAATİ	:					W/C	:	0,61

ÇİMENTO	:	NUH	K. KATKI	SEMİHAYTAÇ			
TİP	:	CEM I 42.5 R	AD	Sülfolanmış Graft			
TARİH	:		%	1,2			

TEORİK AĞIRLIKLAR (kg/m <sup>3</sup> )				DÜZELTME		DÜZELTİLMİŞ AĞIRLIKLAR		
	KAYNAK	% Katsayı	ÖZ. AĞIRLIK	AĞIRLIK	RUTUBET(%)	SU EMME(%)	1000 dm <sup>3</sup>	16 dm <sup>3</sup>
ÇİMENTO	NUH		3,00	280			280 kg	4,480 kg
SU	LAB		1,00	171			194 kg	3,110 kg
KIRMA KUM	YORMAZLAR	56	2,69	1085		%1,7	1067 kg	17,065 kg
KIRMATAŞ 1	YORMAZLAR	15	2,70	292		%0,7	290 kg	4,635 kg
KIRMATAŞ 2	YORMAZLAR	29	2,70	564		%0,6	560 kg	8,965 kg
KATKI 1	Sülfolanmış Graft	%1,20	4,100	3,36			3,360 kg	53,8 g
TOPLAM				2.394			2.394 kg	38,309 kg

SONUÇLAR	
ÇÖKME (cm)	16
ÇEVRE SICAKLIĞI (°C)	20,5
BETON SICAKLIĞI (°C)	27
HAVA MİKTARI (%)	1,5
BİRİM AĞIRLIK (kg/m <sup>3</sup> )	2395
İLAVE SU (g)	150
YENİ W/C	0,64
KARIŞIM ARACI	MİKSER
NUMUNE SAYISI	4

GERÇEK BİLEŞİM (kg/m <sup>3</sup> )			
ÇİMENTO	280	KATKI 1	%1,2
SU	180	KATKI 2	
DOĞAL KUM		KATKI 3	
KIRMA KUM	1080	FİLLER	
KIRMATAŞ 1	290	UÇUCU KÜL	
KIRMATAŞ 2	561	MİKROSİLİS	
TOPLAM	2.395	DİĞER	

REOLOJİ BİLGİLERİ		
ZAMAN (dk)	5 dak	30 dak
ÇÖKME (cm)	16	13

**Çizelge 3.10** Dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış Kitosan katkılı beton karışım oranları, katkının % su azaltma oranı ve özellikleri

## BETON KARIŞIM FORMU

KARISIM NO	:	HEDEF BASINÇ DAYANIMI (N/m <sup>2</sup> )			HEDEF ÇÖKME (cm)	:	16-18	
BETON SINIFI	:	C25/30	<input checked="" type="radio"/> Ortalama	<input type="radio"/> Karakteristik	Dmax (mm)	:	22	
TARİH	:	14/10/2016	3 GÜN	7 GÜN	28 GÜN	ÇİMENTO (kg/m <sup>3</sup> )	:	280
BİTİŞ SAATİ	:					W/C	:	0,61

ÇİMENTO	:	NUH	K. KATKI	SEMH AYTAÇ			
TİP	:	CEM I 42,5 R	AD	Sülfolanmış Kitosan			
TARİH	:		%	1,2			

TEORİK AĞIRLIKLAR (kg/m <sup>3</sup> )				DÜZELTME		DÜZELTİLMİŞ AĞIRLIKLAR		
	KAYNAK	% Katsayı	ÖZ. AĞIRLIK	AĞIRLIK	RUTUBET(%)	SU EMME(%)	1000 dm <sup>3</sup>	16 dm <sup>3</sup>
ÇİMENTO	NUH		3,00	280			280 kg	4,480 kg
SU	LAB		1,00	171			194 kg	3,110 kg
KIRMA KUM	YORMAZLAR	56	2,69	1085		%1,7	1067 kg	17,065 kg
KIRMATAŞ 1	YORMAZLAR	15	2,70	292		%0,7	290 kg	4,635 kg
KIRMATAŞ 2	YORMAZLAR	29	2,70	564		%0,6	560 kg	8,965 kg
KATKI 1	Sülfolanmış Kitosan	%1,20	4,100	3,36			3,360 kg	53,8 g
TOPLAM				2.394			2.394 kg	38,309 kg

SONUÇLAR	
ÇÖKME (cm)	16
ÇEVRE SICAKLIĞI (°C)	20,5
BETON SICAKLIĞI (°C)	27
HAVA MİKTARI (%)	1,6
BİRİM AĞIRLIK (kg/m <sup>3</sup> )	2388
İLAVE SU (g)	175
YENİ W/C	0,65
KARIŞIM ARACI	MIXER
NUMUNE SAYISI	4

GERÇEK BİLEŞİM (kg/m <sup>3</sup> )			
ÇİMENTO	280	KATKI 1	%1,2
SU	182	KATKI 2	
DOĞAL KUM		KATKI 3	
KIRMA KUM	1075	FİLLER	
KIRMATAŞ 1	289	UÇUCU KÜL	
KIRMATAŞ 2	559	MİKROSİLİS	
TOPLAM	2.388	DiĞER	

REOLOJİ BİLGİLERİ		
ZAMAN (dk)	5 dak	30 dak
ÇÖKME (cm)	16	13



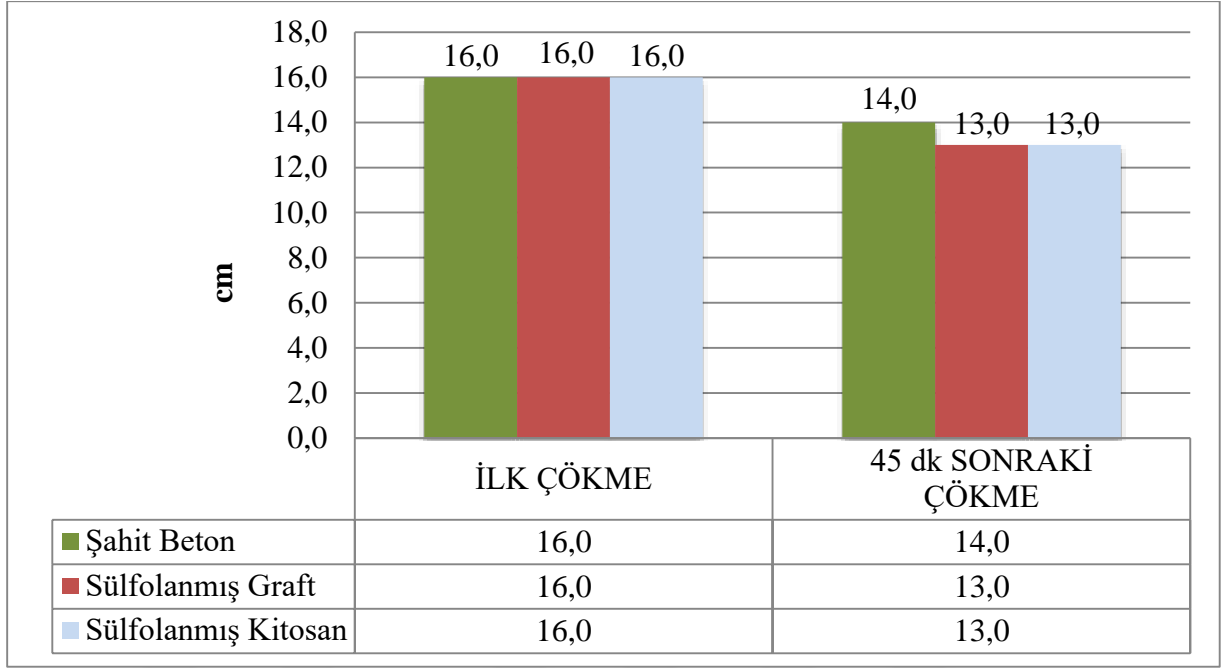
**Çizelge 3.11** Şahit katkısız, Dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA graft kopolimeri ve Dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış Kitosan taze beton özellikleri

KARIŞIM TARİHİ		14.10.2016	14.10.2016	14.10.2016
BETON SINIFI	<b>C</b>	<b>C25/30</b>	<b>C25/30</b>	<b>C25/30</b>
ÇİMENTO DOZAJI	<b>Kg/m<sup>3</sup></b>	280	280	280
ÇİMENTO KAYNAĞI		<b>NUH</b>	<b>NUH</b>	<b>NUH</b>
W/C–W(C+MİN.KAT)	<b>%</b>	<b>0,61</b>	<b>0,61</b>	<b>0,61</b>
KIRMA KUM 0-5		<b>56,0</b>	<b>56,0</b>	<b>56,0</b>
KAYNAK		YORMAZLAR	YORMAZLAR	YORMAZLAR
KIRMA TAŞ 5-12	<b>%</b>	<b>15,0</b>	<b>15,0</b>	<b>15,0</b>
KAYNAK		YORMAZLAR	YORMAZLAR	YORMAZLAR
KIRMA TAŞ 12-22	<b>%</b>	<b>29,0</b>	<b>29,0</b>	<b>29,0</b>
KAYNAK		YORMAZLAR	YORMAZLAR	YORMAZLAR
KATKI KUL. ORANI	<b>%</b>	<b>0,00%</b>	<b>1,20%</b>	<b>1,20%</b>
KAYNAK		<b>Şahit Beton</b>	<b>Sülfolanmış Graft</b>	<b>Sülfolanmış Kitosan</b>
İLK ÇÖKME	<b>cm</b>	16,0	16,0	16,0
45 dk SONRAKI ÇÖKME	<b>cm</b>	14,0	13,0	13,0
KIVAM KAYIP FARKI	<b>cm</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>3</b>
LAB.SICAKLIK	<b>°C</b>	20,5	20,5	20,5
BETON SICAKLIĞI	<b>°C</b>	27	27	27
HAVA MİKTARI	<b>%</b>	2,0	1,5	1,6
GERÇEK BİR.AĞ.	<b>Kg/m<sup>3</sup></b>	2380	2395	2388
ŞAHİT W/C ORANI	<b>%</b>	0,68	0,68	0,68
DÜZ.W/C	<b>%</b>	0,68	0,64	0,65
DAY. 1 GÜN	<b>15.10.2016</b>	<b>N/mm<sup>2</sup></b>	<b>12,0</b>	<b>13,2</b>
DAY. 3 GÜN	<b>17.10.16</b>	<b>N/mm<sup>2</sup></b>	<b>19,4</b>	<b>22,4</b>
DAY. 7 GÜN	<b>21.10.16</b>	<b>N/mm<sup>2</sup></b>	<b>23,2</b>	<b>25,3</b>
DAY. 28 GÜN	<b>11.11.16</b>	<b>N/mm<sup>2</sup></b>	<b>30,1</b>	<b>34,7</b>
<b>DENEYE BAŞLAMA SAATİ</b>		13,30	14,00	14,45
<b>SU KESME %</b>		<b>0</b>	<b>6</b>	<b>5</b>
<b>KALİPTAN ÇIKIŞ:</b>		20 SAAT	20 SAAT	20 SAAT

Deneyler Fosroc İdea Yapı Kimyasalları Dilovası beton laboratuvarında yapılmıştır, beton karışım testlerine başlamadan önce karışımında kullanılacak agreganın testleri yapılmaktadır. Öncelikle Elek Analizi TS EN 933-1 2012 standardında belirtildiği gibi yapılmıştır. Bu deneyin amacı; beton karışım hesabı yapılırken elek analizinde oluşan sonuçlardan bir gradasyon eğrisi oluşturma ve bu gradasyon eğrisini en doğrusal şekilde oluşturmak için karışıma giren agregaların % oranları değiştirilerek oluşturulur. Özgül Ağırlık ve Su Emme Deneyi TS EN 1097-6 2013 standardında belirtildiği gibi yapılmıştır. Su Emme Deneyi

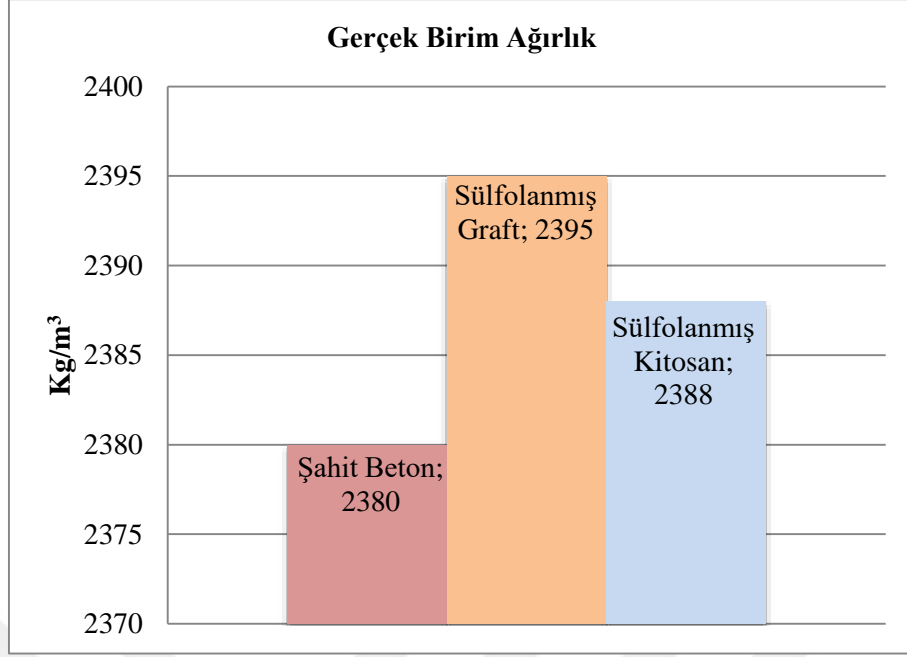
amacı; beton karışım formu içerisindeki teorik karışım suyu hesaplanırken agreganın bu suyun ne kadarını emeceği hesaplanır. Agreganın emeceği su miktarına göre karışım formu içerisindeki su/çimento oranı değiştirilir. Özgül Ağırlık Deneyi amacı bir agrega numunesinin etüvde kurutulmuş haldeki kütesinin, taneler içindeki kapalı boşluklar dâhil, ancak suyun girebildiği boşluklar hariç olmak üzere, suda işgal ettiği hacme oranının belirlenir. Metilen mavisi deneyi TS EN 933-9+A1 2014 standardında belirtildiği gibi yapılmıştır. Amacı ince agreganın kirlilik miktarının hesaplanmasıdır. Agreganın ne kadar kirli ise buna bağlı olarak su emmesi okadar yüksek olacaktır.

Yukarıda yapılan deneylerde bulunan sonuçlara göre hazırlanan beton karışım tasarımı formundaki düzeltilmiş ağırlıklar  $16 \text{ dm}^3$  e göre tartılarak hazırlanmıştır. Karışımlar eşit başlangıç slump baz alınarak yapılmaktadır. Öncelikle sırasıyla iri agrega, çimento, ince agrega, agregayı nemlendirmek için karışım suyunun bir miktarı panmikser içerisine karıştırılır. Karışım esnasında geri kalan su beton 16 slump'a gelecek şekilde yavaşça eklenir. Karışım tamamlandıktan sonra slump testi 3.3.4 Çökme (Slump) Testi'nde anlatıldığı gibi yapılır. Slump testi yapılan beton bir kaba alınarak üzeri kapatılır ve 45 dakika bekletilir. 45 dk sonra slump testi tekrarlanır ve 45 dk sonraki kıvam kaybı hesaplanır. Ardından birim ağırlık testi 3.3.5 Birim Ağırlık Testi'nde belirtildiği gibi ve 3.3.6 Taze Beton Hava Miktarı Tayini'nde belirtildiği gibi taze betonda hava miktarı tayini yapılır. 3.3.7 Basınç Dayanım Testi'nde belirtildiği gibi basınç dayanım testi için küp numunelerin kırılmaları yapılır. Bu işlemler sırasıyla katkılı betonlar için tekrarlanır katkı, karışım suyu ile birlikte (karışım suyu beton 16 slump gelecek şekilde) verilir.



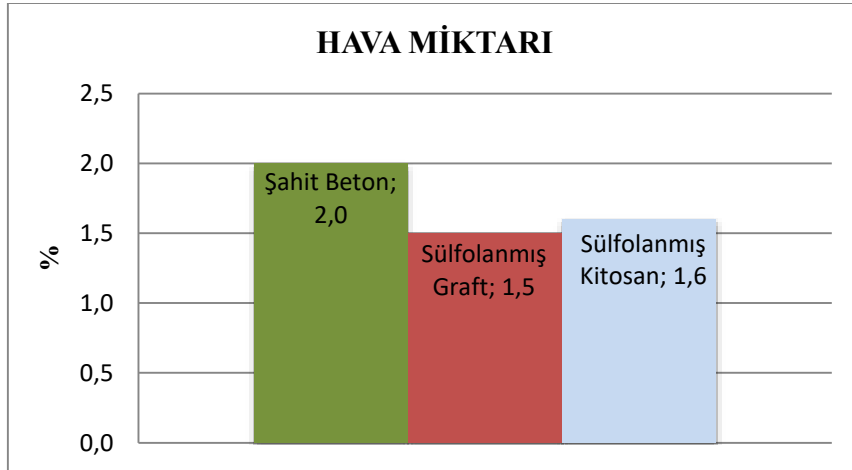
**Şekil 3.36** C25/30 Şahit ve Katkılı Beton Slump Testi

Katkılı betonların şahit betona su miktarına oranla daha az su ile 16 slump'a getirilir. Bunun sonucunda katkılı betonların su kestiği görülmüştür. Şöyleki; sülfolanmış graft %6 (metreküpte 11,6 litre), sülfolanmış kitosan %5 (metreküpte 9,7) litre su azaltmış. Bu su azaltma olayı katkılı betonların 1, 3, 7 ve 28 günlük mukavemetleri alınarak doğrulanmıştır. Şahit beton 16 slumptan 14 slump'a düşmüştür. Katkılı betonlarda ise bu oranlar 16 slumptan 13 e düşmüştür. Şahit betonun katkılı betonlara oranlar 45 dk da daha iyi kıvam koruduğu görülmüştür (Şekil 3.36).



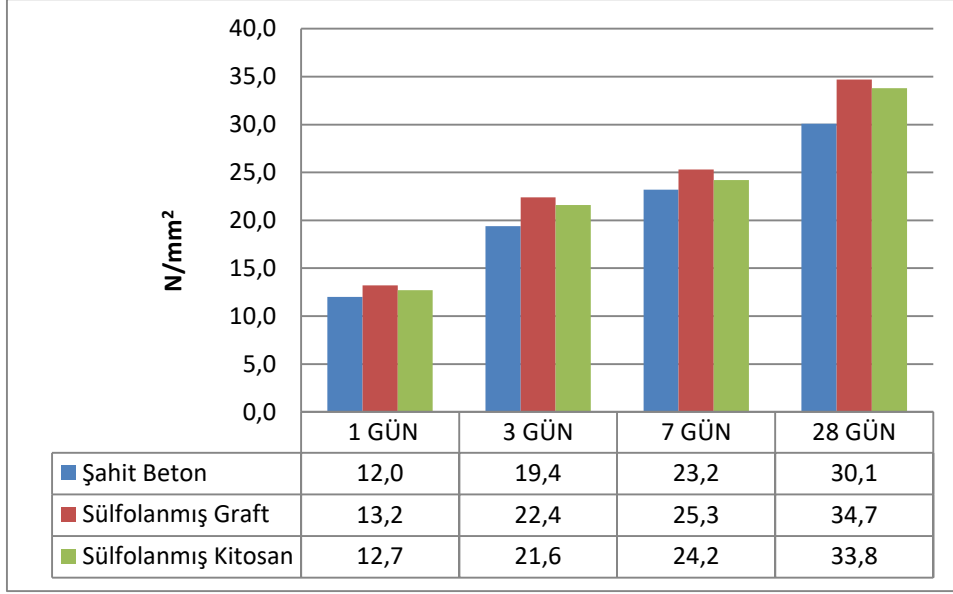
**Şekil 3.37** Gerçek birim ağırlık analiz sonuçları

Şahit beton birim ağırlığı  $2380 \text{ kg/m}^3$  sülfolanmış graft  $2395 \text{ kg/m}^3$  ve sülfolanmış kitosan  $2388 \text{ kg/m}^3$  gelerek şahit betona oranla birim ağırlıklarının bir miktar yüksek olduğu hesaplanmıştır (Şekil 3.37).



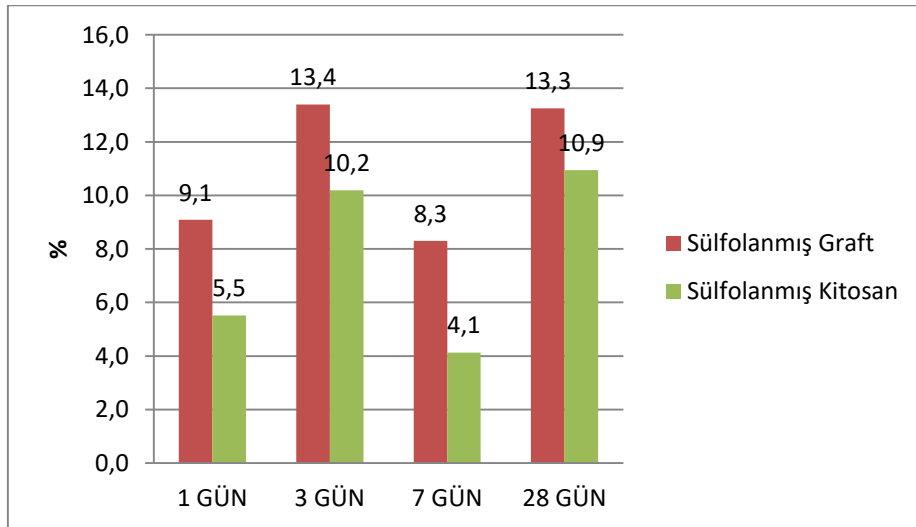
**Şekil 3.38** Hava miktarı analiz sonuçları

Şahit betonun hava muhtevası %2 sülfolanmış graft %1,5 sülfolanmış kitosan %1,6 olarak ölçülmüş bu ölçülen değerler birim ağırlıklar göz önüne alındığında teoride bir birini doğrulamıştır. Şöyle ki birim ağırlık miktarı düşerken hava miktarı yükselecektir (beton içerisindeki hava boşlukları dolayısıyla) (Şekil 3.38).



**Şekil 3.39** Beton kırım (dayanım) sonuçları

Şahit betonun 2380 birim ağırlık ve %2 hava miktarı ile 28 günlük mukavemeti 30,1 N/mm<sup>2</sup> dir. Sülfolanmış graftın 2395 birim ağırlık %1,5 hava miktarı ile 28 günlük mukavemeti 34,7 N/mm<sup>2</sup> gelmekte ve sülfolanmış kitosanın 2388 kg/m<sup>3</sup> birim ağırlık %1,6 hava miktarı ile 28 günlük mukavemeti 33,8 N/mm<sup>2</sup> dir. Bu sonuçlardan yola çıkarak birim ağırlığı düşük hava miktarı yüksek betonun, birim ağırlığı yüksek hava miktarı düşük betona oranla mukavemeti daha düşük geldiği görülmektedir. Buna ek olarak katkıli betonların şahit betona oranla su kestikleri bu su azaltma oranlarının da betonun mukavemetine etki ettiği görülmüştür (Şekil 3.36, Şekil 3.37, Şekil 3.38, Şekil 3.39).



**Şekil 3.40** Sülfolanmış kitosan ve sülfolanmış graft, şahit betona karşı % dayanım artışı sonuçları

Bu etki yüzde biçiminde incelenecek olursa, sülfolanmış kitosan ve sülfolanmış graft sırasıyla şahit betona karşı yüzde dayanım artışı sonuçları; 1 günlük dayanım %5.5, %9.1, 3 günlük dayanım %10.2, %13.4, 7 günlük dayanım %4.1, %8.3, 28 günlük dayanım %10.9, %13.3 artırdıkları gözlemlenmiştir (Şekil 3.40).



## BÖLÜM 4

### SONUÇLAR

- Kitosan ve POEGMA esaslı Kitosan-g-POEGMA graft kopolimerleri serik amonyum nitrat (CAN) başlatıcı olarak kullanılarak redox serbest radikal polimerizasyonu vasıtasıyla oligo (etilen glikol metil eter) metakrilatın (OEGMA) kitosan üzerine aşılınması yolu ile %95 verim ile sentezlenmiştir.
- Oluşan Kitosan-g-POEGMA, sülfürik asit, klorosülfonik asit ve dumanlı sülfürik asit ile sülfolama denemeleri yapılmıştır.
- FT-IR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, HMBC, HSQC, DEPT, COSY NMR ve Elementel (kükürt) analizi ile karakterize edilmiştir.
- Kükürt analiz sonuçlarına baktığımızda sülfürik asit ile sülfolanmış kitosan-g-POEGMA, klorosülfonik asit ile sülfolanmış kitosan-g-POEGMA ve dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış kitosan-g-POEGMA sırasıyla; 0,594 - 4,042 - 6,659 olduğu görülmüştür.
- Sudaki çözünürlük oranları incelendiğinde dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış kitosan-g-POEGMA diğer graft kopolimerlerine kıyasla çok yüksek miktarda çözündüğü tespit edilmiştir.
- Tüm karakterizasyon sonuçları ve sudaki çözünürlük oranları göz önüne alınarak dumanlı sülfürik asit ile sülfolanmış graft (kitosan-g-POEGMA) beton testleri yapılması kararı alınmıştır.
- Taze beton slump (ilk çökme ve 45 dakika sonraki çökme) , birim ağırlık, taze beton hava miktarı, basınç dayanım testleri (1, 3, 7, 28) yapılmıştır.
- Slump test sonuçlarına göre; Şahit beton, sülfolanmış graft ve sülfolanmış kitosan ile yapılan taze beton başlangıç slumpları 16.0 cm olarak ayarlanmıştır. 45 dakika sonraki slumpları sırasıyla 14.0, 13.0, 13.0 cm olarak ölçülmüştür. Bu sonuçtan yola çıkarak sülfolanmış graft ve sülfolanmış kitosan katkılarının, betona kıvam kaybettirdiği görülmüştür.

- Birim ağırlık test sonuçları; Şahit beton 2380 kg/m<sup>3</sup>, sülfolanmış grafit 2395 kg/m<sup>3</sup> ve sülfolanmış kitosan 2388 kg/m<sup>3</sup> olarak tespit edilmiştir.
- Hava cihazında ölçülen hava miktarı test sonuçları; Şahit beton %2, sülfolanmış grafit %1,5 ve sülfolanmış kitosan %1,6 olarak tespit edilmiştir.
- Basınç dayanım sonuçları; 1, 3, 7, 28 günlük beton kırım sonuçları sırasıyla, Şahit beton 12.0, 19.4, 23.2, 30.1 N/mm<sup>2</sup> sülfolanmış grafit 13.2, 22.4, 25.3, 34.7 N/mm<sup>2</sup> ve sülfolanmış kitosan 12.7, 21.6, 24.2, 33.8 N/mm<sup>2</sup> olarak tespit edilmiştir.
- Dumanlı sülfürik asit ile Sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA katkısı ile yapılan betonda %6 (metreküpte 11,6 litre) su azaltılmıştır.
- Bütün bu sonuçlardan yola çıkarak dumanlı sülfürik asit ile Sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA, dumanlı sülfürik asit ile Sülfolanmış Kitosan'a kıyasla %1 su kestiği ve daha işlenebilir taze beton elde edildiği görülmüştür.
- Dumanlı sülfürik asit ile Sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA; TS EN 934-2+A1 2013 standardı göre "Çizelge 2 Su azaltıcı / akışkanlaştırıcı kimyasal katkıları" sınıfına girmektedir.
- Dumanlı sülfürik asit ile Sülfolanmış Kitosan-g-POEGMA'nın doğal yenilenebilir kaynaklardan üretilmiştir ve biyobozunabilir olmasından dolayı gelecekte hazır beton endüstrisinde beton katkı maddesi olarak kullanılması ve literatüre yenilik getirmesi bakımından önemlidir.



## KAYNAKLAR

- Absi-Halabi M and Lahalih S M** (1988) Water-soluble sulfonated melamine–oxytriazine resins: Synthesis and properties as dispersants. *Journal of Applied Polymer Science*, 36(1): 1-9.
- Absi-Halabi M, Lahalih S M and Al-Khaled T** (1987) Water-soluble sulfonated amino-formaldehyde resins. I. Melamine resins, synthesis. *Journal of Applied Polymer Science*, 33(8): 2975–2984.
- Agarwal S K , Masood I and Phatak T C** (1992) A study of a water-reducing agent from cashew nutshell liquid. *Construction and Building Materials*, 6(4):235-237.
- Aiad I and Hafiz A A** (2002) Structural Effect of Prepared and Commercial Superplasticizers on Performance of Cement Pastes. *Journal of Applied Polymer Science*, 90: 482–487.
- Akman M S** (2003) Yapı Malzemelerinin Tarihsel Gelişimi. *Türkiye Mühendislik Haberleri* Sayı 426 - 2003/4: 30-36.
- Al-Noaimi K Kh, El-Hosiny F I and Abo-El-Enein S A** (2000) Thermal and pore structural characteristics of polymer-impregnated and superplasticized cement pastes. *Journal of Termal Analysis and Calorimetry*, 61: 173-180.
- Autier C, Azema N and Boustingorry P** (2014) Using settling behaviour to study mesostructural organization of cement pastes and superplasticizer efficiency. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 450: 36-45.
- Aytaç A H, Aydın S, Ramyar K ve Çil İ** (2005) Kimyasal katkı kökeni, çimento kombinasyonu ve çimento dozajının taze beton üzerine etkisi. *I. Yapılarda Kimyasal Katkı Sempozyumu*, 24 Mart 2005 Ankara, Türkiye, 147-156.
- Azarijafari H, Kazemian A, Ahmadi B, Berenjian J and Shekarchi M** (2014) Studying effects of chemical admixtures on the workability retention of zeolitic Portland cement mortar. *Construction and Building Materials*, 72: 262-269.
- Cachim, P B and Pavia, H** (2009), Rheology and hardened properties of single-coat render mortars with different types of water retaining agents, *Construction and Building Materials*, 23(2):1141-1146.
- Chen S D, Hwang C H and Hsu K C** (1999) The effects of sulphonated phenolic resins on the properties of concrete. *Cement and Concrete Research*, 29: 255-259.
- Colleparidi M** (2005) Admixtures-Enhancing Concrete Performance. 6th International Congress, Global Construction, Ultimate Concrete Opportunities, Dundee, İskoçya, 15.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Crepy L, Pétit J-Y, Wirquin E, Martin P and Joly N** (2014) Synthesis and evaluation of starch-based polymers as potential dispersants in cement pastes and self leveling compounds. *Cement and Concrete Composites*, 45: 29-38.
- Cresson L** (1923) Improved manufacture of rubber roadfacing, rubber-flooring, rubber-tiling or other rubber-lining, *British Patent*, 27, 117/21: 191-474.
- Dairanieh I S, Absi-Halabi M, Lahalih S and Al-Khalid T** (1989) Large scale preparation of melamine-based superplasticizing admixtures. I. Process optimization. *Journal of Applied Polymer Science*, 37(8): 2251–2262.
- Dairanieh I S, Lahalih S M, Absi-Halabi M and Dashti A** (1989) Large scale preparation of melamine-based superplasticizing admixtures. II. Pilot plant studies. *Journal of Applied Polymer Science*, 37(8):2263–2274.
- de Assunção R M N, Royer B, Oliveira J S, Filho G R and de Castro Motta L A** (2005) Synthesis, Characterization, and Application of the Sodium Poly(styrenesulfonate) Produced from Waste Polystyrene Cups as an Admixture in Concrete. *Journal of Applied Polymer Science*, 96: 1534-1538.
- Du, L and Folliard, K J** (2005), Mechanisms of air entrainment in concrete, *Cement and Concrete Research*, 35(8): 1463-1471.
- Elinwa A U and Mamuda A M** (2014) Sawdust Ash as Powder Material for Self-Compacting Concrete Containing Naphthalene Sulfonate. *Hindawi Publishing Corporation Advances in Civil Engineering*, 2014: 8 pages.
- Elinwa A U, Ejeh S P and Mamuda A M** (2008) Assessing of the fresh concrete properties of self compacting concrete containing sawdust ash. *Construction and Building Materials*, 22: 1178-1182.
- El-Sherbiny I M, Smyth H D C** (2010) Photo-induced synthesis, characterization and swelling behavior of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) Grafted carboxymethyl chitosan. *Carbohydrate Polymers* 81: 652-659.
- Erdoğan S T ve Erdoğan T Y** (2007) Kimyasal katkı maddeleri ve tarihi geçmişleri. II. *Yapılarda Kimyasal Katkı Sempozyumu*, 13 Nisan 2007 Ankara, Türkiye, Kardelen ofset, Ankara 21-34.
- Erdoğan, Ş.** (2000), Compatibility of superplasticizers with cements different in composition, *Cement and Concrete Research*, 30(5): 767-773.
- Falini G, Manara S, Fermani S, Roveri N, Goisis M, Manganeli G and Cassar L** (2007) Polymeric admixtures effects on calcium carbonate crystallization: relevance to cement industries and biomineralization. *The Royal Society of Chemistry*, 9: 1162-1170.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Felekoğlu B and Sarikahya H** (2008) Effect of chemical structure of polycarboxylate-based superplasticizers on workability retention of self-compacting concrete. *Concrete and Building Materials*, 22: 1972-1980.
- Flat R J and Houst Y F** (2001) A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers. *Cement and Concrete Research*, 31: 1169-1176.
- Gamzazade A, Sklyar A, Nasibov S, Sushkov I, Shashkovb A and Knirel Y** (1997) Structural features of sulfated chitosans. *Carbohydrate Polymers*, 34: 113-116.
- Gretz M and Plank J** (2010) Hybrid additives for construction applications, fabricated through layer-by-layer adsorption of polycondensate type superplasticizers on latex templates. *Cement & Concrete Composites*, 36: 38-44.
- Güneş S, Aykan G ve Tezel O O** (2005) Akışkanlaştırıcı katkı teknolojisinin yeni sınırları ve uygulama örnekleri. *I. Yapılarda Kimyasal Katkı Sempozyumu*, 24 Mart 2005 Ankara, Türkiye, 247-256.
- Hot J, Bessaies-Bey H, Brumaud C, Duc M, Castella C, Roussel N** (2014) Adsorbing polymers and viscosity of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 63: 12-19.
- Houst Y F, Bowen P, Perche F, Kauppi A, Borget P, Galmiche L, Le Meins J F, Lafuma F, Flatt R J, Schober I, Banfill P F G, Swift D S, Myrvold B O, Petersen B G and Reknes K** (2008) Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project). *Cement and Concrete Research*, 38: 1197-1209.
- Hovakeemian G, Absi-Halabi M and Lahalih S M** (1989) Water-soluble sulfonated amino-formaldehyde resins. IV. Melamine-urea resins: Synthesis and properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 38(4): 727-739.
- Hsu K C and Lee Y F** (1995) Water-soluble sulfonated phenolic resins. I. Synthesis. *Journal of Applied Polymer Science*, 57(12): 1501-1509.
- Kılıçkale F M and Dođan G G** (2007) Performance of Concretes Produced with Superplasticizer. *Journal of Applied Polymer Science*, 103: 3214-3219.
- Kılıçkale F, İyim T B, Acar I ve Pabuccuoğlu S** (2005) Suda çözünebilen sülfone polimerelerin çimento üzerindeki etkisi. *I. Yapılarda Kimyasal Katkı Sempozyumu*, 24 Mart 2005 Ankara, Türkiye, 45-54.
- Kim B Y and Aitcin P C** (2000), The adsorption behavior of PNS superplasticizer and its relation to fluidity of cement paste, *Cement and Concrete Research*, 30(6): 887-893.
- Lalahih S M, Absi-Halabi M and Shuhaibar K F** (1987) Water-soluble sulfonated amino-formaldehyde resins. II. Characteristics as dispersing agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 33(8): 2997-3004.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Lea F M** (1971), The Chemistry of Cement and Concrete, *Chemical Publishing*, New York, 740p.
- Lefebure V** (1924) Improvements in or relating to concrete, cements, plasters and the like. *British Patent*, 6315/23. 217,279.
- Lummer N R, Dugonjić-Bilić F and Plank J** (2011) Effect of High Temperature and the Role of Sulfate on Adsorption Behavior and Effectiveness of AMPSV-Based Cement Fluid Loss Polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 121: 1086-1095.
- Lv S, Coa Q, Zhou Q, Lai S and Gao F** (2013) Structure and Characterization of Sulfated Chitosan Superplasticizer. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(6), 1923-1929.
- Lv S, Duan J, Gao R and Cao Q** (2012) Study on Synthesis and Application of Superplasticizer from Chitosan. *Advanced Materials Research*, 430-432: 1207-1210
- Lv S, Liu J, Zhou Q, Huang L and Sun T** (2014) Synthesis of Modified Chitosan Superplasticizer by Amidation and Sulfonation and Its Application Performance and Working Mechanism. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 3908-3916.
- Mahmoud A A M, Shehab M S H and El-Dieb A S** (2010) Concrete mixtures incorporating synthesized sulfonated acetophenone–formaldehyde resin as superplasticizer. *Cement and Concrete Composites*, 32: 392-397.
- Ohama Y** (1998) Polymer-based Admixture. *Cement and Concrete Composites*, 20: 189-212.
- Pei M, Yang Y, Zhang X, Zhang J and Dong J** (2004) Synthesis and the effects of water-soluble sulfonated acetone–formaldehyde resin on the properties of concrete. *Cement and Concrete Research*, 34: 1417–1420.
- Petit J Y, Khayat K H and Wirquin E** (2006) Coupled effect of time and temperature on variations of yield value of highly flowable mortar. *Cement and Concrete Research*, 36: 832-841.
- Raki L, Beaudoin J J and Mitchell L** (2004) Layered double hydroxide-like materials: nanocomposites for use in concrete. *Cement and Concrete Research*, 34: 1717-1724.
- Ramamurthy A and Narayanan J** (2012), Identification of set-accelerator for enhancing the productivity of foam concrete block manufacture, *Construction and Building Materials*, 144-152.
- Ramyar K** (2007) Portlant çimentosu- süper akışkankastırıcı uyumunu etkileyen faktörler. *II. Yapılarda Kimyasal Katkı Sempozyumu*, 13 Nisan 2007 Ankara, Türkiye, Kardelen ofset, Ankara 197-211.
- Rixom R and Mailvaganam N** (1999), Chemical Admixtures for Concrete, CRC Press, Florida, 456p.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Sağlık A** (2005) Beton ve kimyasal katkı teknolojisinde yeni gelişmeler ve standartlar, *I. Yapılarda Kimyasal Katkı Sempozyumu*, 24 Mart 2005 Ankara, Türkiye, 83-118.
- Sakai E, Ishida A and Otha A** (2006) Polymeric admixtures effects on calcium carbonate crystallization: relevance to cement industries and biomineralization. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 4: 211-223.
- Singh V, Tripathi D N, Tiwari A, Sanghi R** (2006) Microwave synthesized chitosan-graft-poly(methylmethacrylate):An efficient Zn<sup>2+</sup> ion binder. *Carbohydrate Polymers*, 65: 35-41.
- Su L, Qiao S, Xiao J, Tang X, Zhao G And Fu S** (2000) Synthesis and Properties of High-Performance and Good Water-Soluble Melamine-Formaldehyde Resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 81: 3268-3271.
- TS EN 933-1** (2012) Agregaların Geometrik Özellikleri İçin Deneyler - Bölüm 1: Tane Büyüklüğü Dağılımının Tayini - Eleme Yöntemi.
- TS EN 933-9+A1** (2014) Agregaların Geometrik Özellikleri İçin Deneyler - Bölüm 9: İnce Tanelerin Tayini - Metilen Mavisini Deneyi.
- TS EN 934-2+A1** (2013) Kimyasal katkıları - Beton, harç ve şerbet için - Bölüm 2: Beton kimyasal katkıları - Tarifler, gerekler, uygunluk, işaretleme ve etiketleme.
- TS EN 1097-6** (2013) Agregaların Mekanik Ve Fiziksel Özellikleri İçin Deneyler -Bölüm 6: Tane Yoğunluğunun Ve Su Emme Oranının Tayini.
- TS EN 12350-1** (2010) Beton - Taze beton deneyleri - Bölüm 1: Numune alma.
- TS EN 12350-2** (2010) Beton - Taze Beton Deneyleri - Bölüm 2: Çökme (slump) deneyi.
- TS EN 12350-6** (2010) Beton - Taze Beton Deneyleri - Bölüm 6: Yoğunluk.
- TS EN 12350-7** (2010) Beton - Taze Beton Deneyleri - Bölüm 7: Hava Muhtevasının Tayini - Basınç Yöntemleri.
- TS EN 12390-2** (2010) Beton - Sertleşmiş Beton Deneyleri - Bölüm 2: Dayanım Deneylerinde Kullanılacak Deney Numunelerinin Hazırlanması ve Küre Tabi Tutulması.
- TS EN 12390-4** (2002) Beton- Sertleşmiş Beton Deneyleri- Bölüm 4 Basınç dayanımı – Deney makinelerinin özellikleri.
- Şenbil U E** (2016) Kil içeriği yüksek agregalar ile çalışabilecek uygun beton kimyasal katkı tasarımı Yüksek Lisans, Ege Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Bornova-İZMİR,72 s.
- URL-1** <<http://www.nuhcimento.com.tr/tr/sayfalar/11/cimento-uretimi>>, Ziyaret tarihi: 09.06.2016.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- URL-2** <[http://kisi.deu.edu.tr/kamile.tosun/Yapi\\_Malzemesi\\_II-5-katki\\_maddeleri.pdf](http://kisi.deu.edu.tr/kamile.tosun/Yapi_Malzemesi_II-5-katki_maddeleri.pdf)>, Ziyaret tarihi: 22.05.2016.
- URL-3** <<http://mys.sika.com/en/concrete-redirect/sika-concrete-technology/sika-sprayed-concrete-topics/admixtures/high-range-water-reducers--hrwr-.html>>, Ziyaret tarihi: 24.04.2016.
- Vikan H and Justnes H** (2007) Rheology of cementitious paste with silica fume or limestone. *Cement and Concrete Research*, 37: 1512-1517.
- Vikhoreva G, Bannikova G, Stolbushkina P, Panov A, Drozd N, Makarov V, Varlamov V and Gal'braikh L** (2005) Preparation and anticoagulant activity of a low-molecular-weight sulfated chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 62: 327-332.
- Vongchan P, Sajomsang W, Subyen D and Kongtawelert P** (2002) Anticoagulant activity of a sulfated chitosan. *Carbohydrate Research*, 337: 1239-1242.
- Winnefeld F, Becker S, Pakusch J and Götz T** (2007) Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems. *Cement and Concrete Composites*, 29: 251-262.
- Wolfrom M L and Shen Han T M** (1958) The Sulfonation of Chitosan. Contribution From The Department of Chemistry Of The Ohio State University, 81: 1764-1766.
- Yamada K, Ogawa S and Hanehara S** (2001) Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase. *Cement and Concrete Research*, 31: 375-383.
- Yamada K, Takahashi T, Hanehara S and Matsuhisa M** (2000) Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer. *Cement and Concrete Research*, 30: 197-207.
- Ye Y-S, Huang H-L and Hsu K-C** (2006) A Water-Soluble Acrylate/Sulfonate Copolymer. I. Its Synthesis and Dispersing Ability on Cement. *Journal of Applied Polymer Science*, 100: 2490-2496.
- Yılmaz A D** (2003) Yeni kuşak hiper akışkanlaştırıcı beton katkıları. *Türkiye Mühendislik Haberleri*, 426: 125-129.
- Yoshioka K** (2002) Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals, *Cement and Concrete Research*, 32(10):1507-1513.
- Yunchao H, Fansen Z, Hu Y, Chunying L, Zhaoqiang W, Weining L and Shukai Y** (1995) Synthesis and properties of high-sulfonated melamine-formaldehyde resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 56(12): 1523-1526.
- Yüce O** (2011) Yüksek Dayanımlı Kendiliğinden Yerleşen Betonlar. Yüksek Lisans, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Yapı Eğitimi Anabilim Dalı, Afyonkarahisar, 73 s.

## ÖZGEÇMİŞ

Uğur Semih AYTAÇ 1987 yılında Iğdır'da doğdu. İlk ve orta öğretiminin ardından 2005 yılında lise öğrenimini Van'da tamamladı. 2007-2009 yılları arasında Karadeniz Teknik Üniversitesi M.Y.O. Teknik Programlar İnşaat Bölümünü okudu. 2007 yılında 9. Bölge Diyarbakır Karayolu Araştırma Başmühendisliği Merkez/ DİYARBAKIR da birinci stajını, 2008 yılında Doğaner Hazır Beton, Güneysu/ RİZE de ikinci stajını tamamladı. 2010-2014 yılları arasında Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü tamamladı. 2011 yılında GMP (İyi Üretim Teknikleri) Sertifikası aldı. 2012 yılında Ulkar Kimya Nobel Farma İlaç Sanayii, Merkez/ DÜZCE de birinci stajını, 2013 yılında Organik Kimya, Kemerburgaz/ İSTANBUL da ikinci stajını tamamladı. 2014 yılında Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Ereğli Eğitim Fakültesi Pedagojik Formasyon aldı. 2014 yılında Başöğretmen Atatürk Anadolu Lisesi, Merkez/ ZONGULDAK Kimya Öğretmenliği yaptı. 2014 yılında Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans eğitimine başladı. 2015 yılında ADS Kimya-Çatalağzı Eren Enerji Projesi Çatalağzı/ ZONGULDAK' ta Şantiye Şefi olarak görev aldı. 2016 yılında Fosroc İdea Yapı Kimyasalları Tarsus/ MERSİN Tarsus Kalite Kontrol Laboratuvar Sorumlusu olarak yine aynı yıl Fosroc İdea Yapı Kimyasalları Dilovası/ KOCAELİ ' de Kalite Kontrol Sorumlusu olarak çalıştı ve hala devam etmekte. 2017 yılında yetkili güvenlik bilgi formu hazırlayıcısı (TSE Tarafından) eğitimi aldı.

### **ADRES BİLGİLERİ:**

**Adres** : Yeni mahalle 5114/5 sok Derin Apt. No 12 Kat 2 Daire 7  
Çayırova- KOCAELİ  
**Tel (GSM)** : +90 505 3811994  
**E-mail** : usaytac\_1987@windowlive.com