MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GALLİK ASİT ESASLI SÜPERAKIŞKANLAŞTIRICILARIN SENTEZİ ve BETON ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

HAMZA CİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN
Doç.Dr. Burcu OKTAY

EŞ-DANIŞMAN
Doç.Dr. İffet YAKAR ELBEYLİ

İSTANBUL, 2024

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GALLİK ASİT ESASLI SÜPERAKIŞKANLAŞTIRICILARIN SENTEZİ ve BETON ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

HAMZA CİN

(520821011)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN
Doç. Dr. BURCU OKTAY

EŞ-DANIŞMAN
Doç. Dr. İFFET YAKAR ELBEYLİ

İSTANBUL, 2024

MARMARA UNIVERSITY
INSTITUTE FOR GRADUATE STUDIES
IN PURE AND APPLIED SCIENCES

SYNTHESIS OF GALLIC ACID BASED SUPERPLASTICIZERS AND INVESTIGATION OF EFFECT ON CEMENT

HAMZA CİN

MASTER THESIS
Department of Organic Chemistry

THESIS SUPERVISOR
Assoc. Dr. BURCU OKTAY

THESIS CO- SUPERVISOR
Assoc. Dr. İFFET YAKAR ELBEYLİ

ISTANBUL, 2024

MARMARA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi Hamza Cin'in "Gallik Asit Esaslı Süperakışkanlaştırıcıların Sentezi ve Beton Üzerine Etkilerinin İncelenmesi" başlıklı tez çalışması, ……. tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

[redacted]

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun …… tarih ve sayılı …….. kararı ile Hamza CİN'in Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Bülent EKİCİ

TEŞEKKÜR

Bu çalışma tezi Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı kapsamında gerçekleştirilmiştir ve 522RA01 kodlu TÜBİTAK projesinden desteklenmiştir.

Bu tez çalışması boyunca bana yol gösteren ve destek olan danışmanlarım Doç.Dr. Burcu OKTAY'a ve Doç.Dr. İffet YAKAR ELBEYLİ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımı gerçekleştirdiğim süre boyunca aynı laboratuvarı ve ofisi paylaştığım çalışma arkadaşım Sibel YILMAZ'a,

Cihaz ve altyapıyı kullanma imkânı bulduğum TÜBİTAK MAM Kimyasal Proses Teknolojileri Araştırma Grubu çalışanlarına ve yöneticilerine,

Beni tüm süreç boyunca destekleyen aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ağustos, 2024 **Hamza CİN**

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ÖZET iv
ABSTRACT v
SEMBOLLER vi
KISALTMALAR vii
ŞEKİL LİSTESİ viii
TABLO LİSTESİ ix
1. GİRİŞ 1
1.1. Giriş 1
1.2. Tezin Amacı 2
1.3. Çimento 2
1.4. Beton 3
1.5. Beton Katkısı Olarak Süperakışkanlaştırıcılar 3
1.6. Süperakışkanlaştırıcıların Çalışma Mekanizması 6
2. MATERYAL VE YÖNTEM 9
2.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler 9
2.2. Kullanılan Cihazlar 14
2.3. Deneysel Çalışmalar 16
2.3.1. Metakrilat Modifiyeli Gallik Asit Sentezi 16
2.3.2. Metakrilat Modifiyeli Gallik Asidin Epoksidasyonu 17
2.3.3. Kopolimer Sentezi 18
2.3.4. Karbonil Uçlu Polietilen glikol (PEG) Sentezi 19
2.3.5. Süperakışkanlaştırıcı PCE Sentezi 19
2.4. Beton ile İlgili Deneyler 21
2.4.1. Çimento Harcı Katkı Performans Denemesi 21
2.4.2. Harç Yayılma Denemesi 22
2.4.3. Basınç Dayanım Testi 23
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 25
3.1. Yapısal Karakterizasyon Çalışmaları 25
3.1.1. Metakrilat Modifiyeli Gallik Asidin Karakterizasyonu 25

3.1.2. Epoksi ve Metakrilat Modifiyeli Gallik Asit Karakterizasyonu 27
3.1.3. Karboksil Uçlu PEG Karakterizasyonu 29
3.1.4. Epoksi Metakrilat Modifiyeli Gallik Asit İçeren Kopolimer Karakterizasyonu 30
3.1.5. Süperakışkanlaştırıcı Sentezi 33
3.1.6. Nihai Ürünlerin GPC/SEC Analizi Sonuçları 35
3.1.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Sonuçları 36
3.1.8. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları 38
3.2. Çimento Harcı Çalışmaları 40
3.2.1. Basınç Dayanım Testi 40
3.2.2. Yayılma Tablası Deneyi 41
3.2.3. Zeta Potansiyel Ölçümü 41
3.2.4. Yüzey Gerilimi Ölçümü 41
4. SONUÇ 42
KAYNAKÇA 46

ÖZET

GALLİK ASİT ESASLI SÜPERAKIŞKANLAŞTIRICILARIN SENTEZİ VE BETON ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Bu tez çalışmasıyla biyobazlı girdilerden yola çıkılarak betonda kullanılmak üzere yeni tip bir polikarboksilat süperakışkanlaştırıcı sentezi hedeflendi. Başlangıç maddesi olarak gallik asit seçildi. Öncelikle, metakrilat fonksiyonel grubuna sahip gallik asit, trifenil fosfin katalizörlüğünde gallik asit ve glisidil metakrilatın reaksiyon sonucunda sentezlendi. Daha sonraki adımda da metakrilat modifiye edilmiş gallik asidin hidroksil grupları, epiklorohidrin ile tetrabütilamonyum iyodür katalizör varlığında epoksi fonksiyonel gruplarına dönüştürüldü. Saflaştırma ve karakterizasyon adımları sonrasında epoksi ve metakrilat grupları içeren gallik asit elde edildi. Elde edilen bu monomer, sodyum vinil sülfonat ve akrilik asit monomerleri ile benzoil peroksit radikalik başlatıcısı kullanılarak serbest radikal polimerizasyonuyla hedeflenen kopolimerlerin sentezi gerçekleştirildi. Diğer bir yandan da polietilen glikol (PEG) ve maleik anhidritin p-toluen sülfonik asit katalizörlüğünde reaksiyonundan karboksil uç gruplu PEG sentezi gerçekleştirildi. Elde edilen karboksil uç gruplu-PEG ile epoksi fonksiyonel gruplarına sahip kopolimerlerin reaksiyonuyla nihai ürün olarak polikarboksilat akışkanlaştırıcı elde edildi.

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapısal ve termal karakterizasyonları Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR), Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC/SEC), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) kullanılarak yapıldı.

Elde edilen bu biyobazlı polikarboksilat akışkanlaştırıcıların beton üzerindeki etkilerini incelemek üzere çeşitli testler yapıldı. Bunun için harç zeta potansiyeli ölçümü, yüzey gerilimi ölçümü, harç karışım denemesi ve yayılma tablası deneyleri gerçekleştirildi.

Anahtar Kelimeler: Biyobazlı polimerler, Gallik asit, Polikarboksilat süperakışkanlaştırıcı (PCE), Beton katkısı

ABSTRACT

SYNTHESIS OF GALLIC ACID BASED SUPER PLASTICIFIERS AND INVESTIGATION OF THEIR EFFECTS ON CONCRETE PROPERTIES

This thesis aimed to synthesize a new type of polycarboxylate superplasticizer for use in concrete, starting from bio-based inputs. Gallic acid was selected as the starting material. Initially, gallic acid with a methacrylate functional group was synthesized by reacting gallic acid and glycidyl methacrylate in the presence of a triphenylphosphine catalyst. In the subsequent step, the hydroxyl groups of methacrylate-modified gallic acid were converted into epoxy functional groups using epichlorohydrin in the presence of a tetrabutylammonium iodide catalyst. After purification and characterization steps, gallic acid containing epoxy and methacrylate groups was obtained. This monomer was then copolymerized with sodium vinyl sulfonate and acrylic acid monomers using benzoyl peroxide as a radical initiator through free radical polymerization. Additionally, polyethylene glycol (PEG) with carboxyl end groups was synthesized by reacting PEG and maleic anhydride in the presence of p-toluenesulfonic acid as a catalyst. The final product, polycarboxylate superplasticizer, was obtained by reacting the carboxyl-terminated PEG with the copolymers containing epoxy functional groups.

The structural and thermal characterizations of all synthesized compounds were performed using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Gel Permeation Chromatography (GPC/SEC), Differential Scanning Calorimetry (DSC), and Thermogravimetric Analysis (TGA). Various tests were conducted to examine the effects of these bio-based polycarboxylate superplasticizers on concrete. For this purpose, zeta potential measurement, surface tension measurement, mortar mixing trials, and spread table tests were performed.

Keywords: Biobased polymers, Gallic acid, Polycarboxylate superplasticizers (PCE), Concrete admixture

SEMBOLLER

MPa: Megapascal

mV: Milivolt

mN: Milinewton

°C: Sıcaklık

µL: Mikrolitre

L: Litre

mL: Mililitre

kN: Kilonewton

rpm: Dakikadaki devir sayısı

cm: Santimetre

mm: Milimetre

g: Gram

M_w: Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı

M_w/M_n: Polidispersite İndeksi (PDI)

ΔH: Entalpi

KISALTMALAR

PCE: Polikarboksilat eter

ECH: Epiklorohidrin

PEG: Polietilen glikol

NMR: Nükleer Manyetik Rezonans

FTIR: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

GPC: Jel Geçirgenlik Kromatografisi

DSC: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

TGA: Termogravimetrik Analiz

MSF: Melamin Sülfonat Formaldehit

LS: Lignosülfonat

NS: Naftalin sülfonat

DLVO: Derjagun-Landau-Verwevck-Overbeck

GMA: Glisidil Metakrilat

GA: Gallik Asit

TPP: Trifenil Fosfin

TBAI: Tetrabütilamonyum Bromür

BPO: Benzoil Peroksit

IPA: İzopropil Alkol

AA: Akrilik Asit

pTSA: p-Toluensülfonik Asit

THF: Tetrahidrofuran

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Lignosülfonatın genel yapısı[8] 4
Şekil 1.2 melamin sülfonat formaldehitin sentezinin sıralı gösterimi[13] 4
Şekil 1.3 PCE'nin kimyasal yapısı[20] 6
Şekil 1.4 PCE süper akışkanlaştırıcıların dağılma özelliğinden sorumlu olan sterik engel etkisinin şematik gösterimi[14] 7
Şekil 1.5 Farklı yapılara sahip PCE molekülleri[27] 7
Şekil 1.6 Gallik asidin yapısı 8
Şekil 2.1 Gallik asidin GMA ile halka açılma reaksiyon şeması 16
Şekil 2.2 Gallik asit ve GMA sentezi için deney düzeneği 17
Şekil 2.3 Metakrilat modifiyeli gallik aside epoksi fonksiyonel gruplarının kazandırılması .. 18
Şekil 2.4 Epoksi ve metakrilat gallik asit içeren kopolimerlerin sentezi 18
Şekil 2.5 Karboksil uçlu PEG sentezi 19
Şekil 2.6 PCE sentezi şeması 20
Şekil 2.7 Sentezlenen ürünlerin görüntüsü 21
Şekil 2.8 Çimento karışımını elde etmek için kullanılan mikser 22
Şekil 2.9 Yayılma denemesi için kullanılan tabla 23
Şekil 2.10 Hazırlanan harcın metal kalıplara doldurulması 24
Şekil 2.11 Soğutucu içinde beklemeye alınan harç blokları 24
Şekil 2.12 Basınç dayanım testi gerçekleştirilen numune 25
Şekil 3.1 Metakrillenmiş gallik asit (a), glisidil metakrilat (b) ve gallik aside (c) ait FTIR spektrumları 26
Şekil 3.2 Metakrillenmiş Gallik asidin ^{1}H NMR spektrumu 27
Şekil 3.3 Epoksi ve metakrilat fonksiyonel grupları içeren gallik aside ait FTIR spektrumu . 28
Şekil 3.4 Epoksi metakril gallik asidin ^{1}H NMR spektrumu 28
Şekil 3.5 Epoksi tayini öncesi ve sonrasına ait renk değişimi 29
Şekil 3.6 Karboksil uçlu PEG'lerin FTIR spektrumu 30
Şekil 3.7 Kopolimere (P3) ait FTIR spektrumu 31
Şekil 3.8 Kopolimere (P3) ait ^{1}H NMR spektrumu 32
Şekil 3.9 Kopolimere(P3) ait GPC Kromatogramı 32
Şekil 3.10 Sentezlenen PCE'lerin FTIR spektrumu (a: P3-MAPEG4000-1:1(HCE-1), b: P3-MAPEG1450 1:1(HCE-2), c: P3-MAPEG600-1:1(HCE-3)) 33
Şekil 3.11 HCE-1 için kimyasal kayma (δ,ppm) değerleri 34
Şekil 3.12 HCE-2 için kimyasal kayma (δ,ppm) değerleri 34
Şekil 3.13 HCE-3 için kimyasal kayma (δ,ppm) değerleri 35
Şekil 3.14 HCE-1 kodlu süperakışkanlaştırıcıya GPC/SEC sonucu 35
Şekil 3.15 HCE-2 kodlu süperakışkanlaştırıcıya ait GPC/SEC sonucu 36
Şekil 3.16 HCE-3 kodlu süperakışkanlaştırıcıya ait GPC/SEC sonucu 36
Şekil 3.17 HCE-1'e ait DSC Termogramı 37
Şekil 3.18 HCE-2'ye ait DSC Termogramı 37
Şekil 3.19 HCE-3'e ait DSC Termogramı 38
Şekil 3.20 HCE-1(P3-MAPEG4000 1:1) numunesinin TGA Kromatogramı 39
Şekil 3.21 HCE-2(P3-MAPEG1450 1:1) numunesinin TGA Termogramı 39
Şekil 3.22 HCE-3(P3-MAPEG600 1:1) numunesinin TGA Termogramı 40

TABLO LİSTESİ

Tablo 1. Kopolimerin Ağırlıkça, Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı ve Polidispersite İndeksi (PDI) 32
Tablo 2. Süperakışkanlaştırıcıların molekül ağırlığı dağılımı 35
Tablo 3 Numunelere ait DSC sonuçları 36
Tablo 4 Sentezlenen polimerlerin TGA sonuçları 40
Tablo 5 Sentezlenen süperakışkanlaştırıcılar ve katkısız çimento harcının 1, 7 ve 28 gündeki basınç dayanım sonuçları 40

1. GİRİŞ

1.1. Giriş

Beton, çimento, su, kum ve çakıldan oluşan, modern inşaatlarda en yaygın olarak kullanılan bir yapı malzemesidir. Küresel sera gazı emisyonlarının büyük bir kısmını oluşturan çimento üretiminin çevreye önemli derecelerde olumsuz etkileri bulunmaktadır. Bu etkileri azaltmak için çimento üretiminin karbondan arındırılması veya bu etkinin azaltılması gereklidir. Son yıllarda kullanılan yaklaşımlardan birisi, betonda biyobazlı veya kısmen biyobazlı kimyasal katkıların kullanılmasıdır.

Yaklaşık son 40 yıldır inşaat sektörünün vazgeçilmezi olan süper akışkanlaştırıcı katkılar, çevresel etkileri azaltırken betonun performansını arttırır. Tipik olarak anyonik bir ana zincire ve anyonik olmayan yan zincirlere sahip tarak şeklindeki polikarboksilat eter süper akışkanlaştırıcıların moleküler yapısı, farklı özelliklere ve daha geniş uygulamalara sahip yapılar oluşturmak için değiştirilebilir. Süper akışkanlaştırıcılar özellikle, düşük konsantrasyonda bile su tüketimini %30'a kadar azaltabilir ve beton yerleştirme sırasında sıkıştırma ve titreşim gibi enerji yoğun işlemlere olan ihtiyacı azaltır. Betonun basınç dayanımını artırmak onun kullanım ömrünü uzatmaktadır.

Polikarboksilat eterler (PCE) en yaygın olarak kullanılan süper akışkanlaştırıcılardır ancak tipik olarak petrol bazlı girdilerden üretilirler ve bu da onları küresel petrol pazarına bağımlı hale getirmektedir. Geleneksel süper akışkanlaştırıcılara alternatif olarak daha düşük çevresel etki ile benzer veya daha gelişmiş özellikler sağlayabilecek biyobazlı süper akışkanlaştırıcı geliştirmek için araştırmalar özellikle son yıllarda oldukça hız kazanmıştır.[1]

Bu tez çalışmasında petrol esaslı polikarboksilat süperakışkanlaştırıcılara alternatif olabilecek şekilde, biyobazlı girdilerden yola çıkılarak polikarboksilat süperakışkanlaştırıcıların sentezlenmesi ve yeni bir tip beton katkısı olarak kullanılması potansiyeli incelenmiştir. Bu çalışmayla birlikte, çevreye daha az zararlı olacak şekilde sentezlenebilen beton katkılarının geliştirilmesine fayda sağlanması düşünülmektedir.

1.2. Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında temel amaç olarak, inşaat sektöründe oldukça sık kullanılan ve üretimi büyük ölçüde petrol esaslı hammaddelere bağlı olarak üretilen PCE süperakışkanlaştırıcılara alternatif olarak, gallik asit esaslı ve biyobazlı yeni bir tip PCE sentezi hedeflenmiştir.

Çalışmada, epoksi ve metakril modifiye-gallik asit, akrilik ve vinil sülfonik asit monomerleri kullanılarak sentezlenen terpolimerler ve 3 farklı molekül ağırlığına sahip karboksil uç gruplu polietilen glikol (PEG) kullanılarak süperakışkanlaştırıcı sentezi gerçekleştirilmiştir.

İlk olarak gallik asit ve glisidil metakrilat arasındaki reaksiyon sonucunda metakrilat modifiye gallik asit sentezi; sonrasında da bu bileşiğin hidroksil gruplarının epiklorohidrin (ECH) kullanılarak epoksi fonksiyonel gruplarına dönüştürülmesi gerçekleştirilmiştir. Metakrilat fonksiyonel gallik asit, akrilik asit ve vinil sülfonik asit monomerleri serbest radikalik polimerizasyonu ile polimerleştirilerek terpolimer sentezlenmiştir. Süperakışkanlaştırıcının bir diğer bileşeni olacak karboksil uç gruplarına sahip PEG sentezi için, 3 farklı molekül ağırlıklarına sahip PEG (600, 1450,4000) ile maleik anhidrit arasındaki reaksiyon sonucunda elde edilmiştir. Epoksi gruplarına sahip terpolimerin karboksilik uç gruplarına sahip PEG ile sonucunda da nihai ürün olan biyobazlı süper akışkanlaştırıcı elde edilmiştir.

Sentezlenen bu bileşiklerin karakterizasyonu NMR, FTIR, GPC, DSC ve TGA analizleri ile kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elde edilen biyobazlı süper akışkanlaştırıcı beton örneklerinde katkı olarak kullanılmış ve ürünlerin etkinliğinin daha iyi anlaşılması için yüzey gerilimi, basınç dayanımı ve harç yayılma testleri yapılmıştır.

Literatürde biyobazlı girdilerden yola çıkılarak sentezlenen PCE'ler olmasına rağmen; bu çalışmada kullanılan gallik asidin kullanımına rastlanmamıştır. Dolayısıyla sentezlenen polimerler bu alandaki bazı boşlukların giderilmesini katkı sağlayacağı ve yeni çalışmalar açısından örnek teşkil edeceği düşünülmektedir.

1.3. Çimento

Çimento, suyla karıştırıldığında zamanla sertleşerek bir macun kıvamı oluşturan, ince öğütülmüş bir tozdur. Üretiminde kullanılan ana hammaddeler kireçtaşı (kalker), kil, marn ve alçı taşıdır. Çimentodaki temel kimyasal bileşenler ise kalsiyum silikatlar, alüminatlar ve ferritlerdir. Hidratasyon üzerine bu bileşikler sert, taş benzeri bir kütle oluşturmak üzere kimyasal reaksiyonlara girerler. En yaygın tip olan Portland çimentosu temel olarak kalsiyum oksit (CaO), silika (SiO_2), alümina (Al_2O_3) ve demir oksit (Fe_2O_3) ihtiva eder. Bu bileşikler,

klinker oluşturmak üzere fırında işlenen kireçtaşı, kil ve diğer malzemelerden elde edilir ve daha sonra çimento tozu üretmek üzere öğütme işlemine tabi tutulur. Bu süreç sonunda, çimentonun inşaat ve mühendislik projelerinin temelini oluşturan betonda bağlayıcı görevi görmesini sağlayan çimento elde edilmiş olur.[2] Günümüzde piyasada farklı amaçlara yönelik farklı çimento çeşitleri bulunmaktadır. Çimentodaki bu çeşitlilik sebebi, içeriğindeki bileşenlerin oranının değişik olması ya da farklı yardımcı katkılar ihtiva etmesi anlamına gelir. Dünya genelinde en sık kullanılan çeşidi ise Portland çimentosudur.[3]

1.4. Beton

Çimento, su agrega ve bazen de kimyasal katkıların homojen bir şekilde karıştırılmasıyla oluşturulan, başlangıçta plastik kıvamlı olan ve şekil verilebilen zaman geçtikçe katılaşıp dayanım kazanan en temel yapı malzemesidir. Beton harcını oluşturan bileşenler suyla karıştırdıklarında kimyasal reaksiyona girer kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) ve kalsiyum hidroksit oluşumu yapıya mukavemet ve direnç sağlar. Taze haldeki betonun dökülebilmesi ve kalıba düzgün yerleştirilebilmesi için yeterince işlenebilir olması ve sonrasında sertleşip, kullanıldığı yapı için hesaplanan yükleri taşıması ve gerekli basınç dayanımına sahip olması gerekmektedir. Kullanılan bağlayıcı cinsine göre beton farklı şekillerde adlandırılabilir.[4, 5]

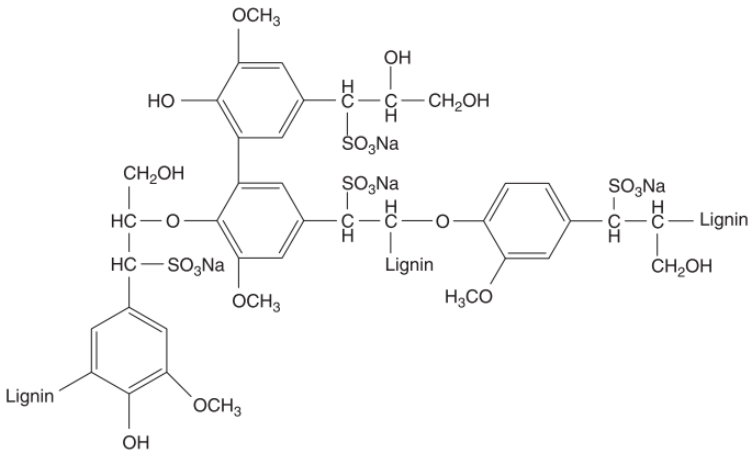
1.5. Beton Katkısı Olarak Süperakışkanlaştırıcılar

Beton katkıları olarak süperakışkanlaştırıcılar veya süper plastikleştiriciler olarak adlandırılabilir. Betonun özelliklerini geliştirmek ve yüksek dayanımlı beton üretiminde büyük öneme sahiptirler. Su azaltıcı olarak da bilinen akışkanlaştırıcılar, çimento partiküllerini dağıtarak betonun işlenebilirliğini artırır, bu da karışımın işlenebilme özelliğinden taviz vermeden su/çimento oranını azaltır. Bu sayede betonun mukavemeti ve dayanımı artar. Süperakışkanlaştırıcıların kullanımı çimento kullanımını artırmadan beton özelliklerinin önemli ölçüde iyileştirilmesine imkân sağlar. [6]

Eğer su azaltma oranı %5 ila 12 arasında ise akışkanlaştırıcı, %13 ila 30 arasında ise süperakışkanlaştırıcı olarak adlandırılır. En yaygın olarak kullanılan ilk nesil akışkanlaştırıcılar lignosülfonat, naftalin sülfonat ve melamin sülfonat formaldehit (MSF) olarak verilebilir.[7]

Lignosülfonatlar (LS), 1930'larda su azaltıcı özelliklerinin keşfedilmesinden ve ancak 1970'lerde büyük ölçekli olarak kullanıma başlamasından beri halen kullanılmaktadır. Çoğu zaman su azaltıcı ve priz geciktirici olarak kullanılmaktadır. Genellikle molekül ağırlığı 20.000- 30.000 aralığında olmasına karşın 100.00'e kadar çıkabilir. Lignosülfonat molekülünün yapısı oldukça karışıktır, OH-, -OCH_3, fenil halkası ve sülfonik asit içeren aromatik yapılı bir

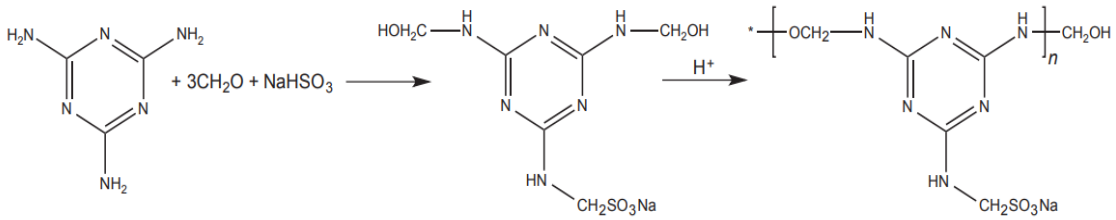
çeşit polimerdir. %20-30 oranında lignin, selülozun parçalanma ürünlerinin bazılarını ve çeşitli karbohidratları içeren bir karışım olarak kâğıt endüstrisi atıklarından elde edilir.[8]



Şekil 1.1 Lignosülfonatın genel yapısı[8]

Naftalin sülfonat (NS) veya polinafatalin sülfonatların dispersiyon etkisi LS'ye göre daha fazladır bu sebeple su azaltma özelliği daha iyidir. Naftalinin sülfürik asitle sülfolanmasıyla β-naftalin sülfonik asit oluşur. Daha sonra formaldehitle sulu ortamdaki kondenzasyon reaksiyonuyla lineer, anyonik polimerler elde edilmiş olur. Bu polimerlerin molekül ağırlığı reaksiyon süresine bağlıdır, böylelikle farklı molekül ağırlıklarına sahip yapılar elde edilebilmektedir. Piyasada bulunan ürünlerin çoğu %20-45'lik sulu kahverengi çözeltiler halinde piyasada bulunmaktadır.[9]

Diğer bir tip akışkanlaştırıcı olan melamin sülfonat formaldehit (MSF) 1962'de Japonya ve Almanya'da lignosülfonatların yetersiz kaldığı durumlara karşı geliştirilmiştir. Melamin ilk olarak trimetil melamine dönüştürülür, ardından sodyum bisülfitle reaksiyona sokulur ve polimerize edilir.[10] Düşük dozajlarda %30'a kadar su azaltma kabiliyetine sahiptirler ve çökme geciktirici etkinlikleri vardır.[11] Yapısal olarak her tekrarlayan birimi bir sülfonat grubu içeren sentetik polimerlerdir. Molekül ağırlıkları 12.000 ila 15.000 arasında değişmektedir.[12]



Şekil 1.2 melamin sülfonat formaldehitin sentezinin sıralı gösterimi[13]

Polikaboksilat eter/ester süperakışkanlaştırıcıların (PCE'lerin), tarihçesi diğer akışkanlaştırıcılara nispeten daha yenidir. PCE'lerin gelişimi, kimyasal katkılar kullanılarak beton performansının artırmanın yollarının keşfedilmeye başlandığı 20.yüzyılın sonlarına dayanır. 1990'ların sonu ve 2000'lerin başında tarak şekilli (comb-shaped) ve aşı (graft) polimerizasyonla sentezlenen ürün çeşitlerinin artmasıyla oldukça popüler hale geldi. O zamandan beri yapılan araştırmalarla ve dallanmış PCE'lerin de üretilmesiyle performansları artmış ve oldukça geniş kullanım alanlarına yayılmıştır.[14]

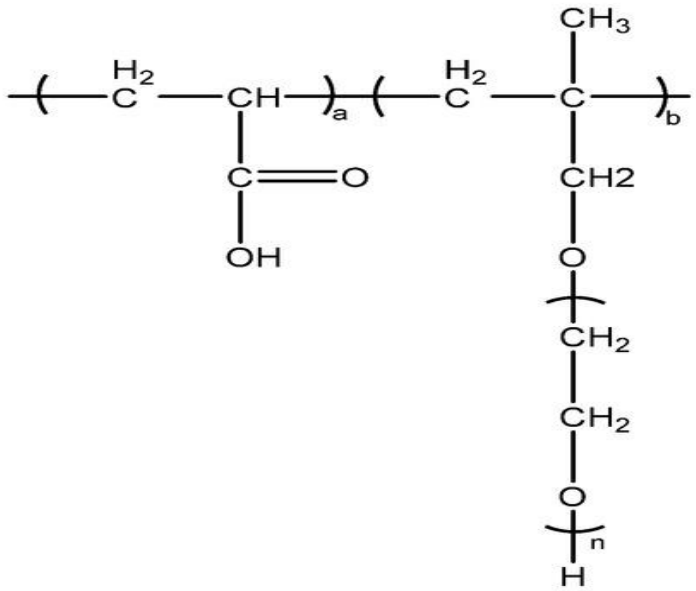
Polikarboksilat süper akışkanlaştırıcılar (PCE'ler), betonda kullanılan bir tür yüksek performanslı katkı maddesidir. Yüksek mukavemetli ve yüksek performanslı beton elde etmek için özellikle işlenebilirliği korurken, bir beton karışımında gereken su içeriğini önemli ölçüde azaltma yetenekleriyle bilinirler. PCE'ler genellikle yüksek binalar, köprüler ve altyapı projeleri gibi yüksek mukavemetli, dayanıklı ve akışkan betonun gerekli olduğu uygulamalarda kullanım alanı bulmuştur.[15]

PCE'lerin moleküler yapısı performanslarını etkileyen en önemli özelliktir. Tipik olarak metakrilik asit veya akrilik asit esterleri gibi türevlerinin polimerizasyonu yoluyla sentezlenirler. Ortaya çıkan polimer zincirleri genellikle beton karışımındaki etkinliğini sterik engellemeyi sağlayan polietilen glikol (PEG) veya benzer kısımlarla ve ana zincirin yapısında bulunan karboksilat grupları vasıtasıyla sağlar. Bu, çimento parçacıklarının daha etkili bir şekilde dağıtılmasına yardımcı olarak işlenebilirliğin artmasını, su kullanımının azalmasını ve segregasyonun azalmasını sağlar.[16]

PCE'lerin diğer süper akışkanlaştırıcı türlerine göre temel avantajlarından biri, priz süresini ve betonun erken mukavemet gelişimini önemli ölçüde etkilemeden yüksek düzeyde su azaltımı sağlama yetenekleridir. Bu, dayanıklılığı arttırılmış ve geçirgenliği azaltılmış yüksek performanslı betonun üretilmesine olanak tanır.[17]

PCE'ler tipik olarak sıvı formda bulunur ve beton karışımının istenen su azaltımı ve işlenebilirlik gereksinimlerine göre dozajı belirlenir. Çeşitli çimento türleri ile uyumludurlar ve belirli performans hedeflerine ulaşmak için hava sürükleyici maddeler ve priz geciktiriciler gibi diğer katkılarla birlikte kullanılabilirler.[18]

Son yıllarda geleneksel petrol bazlı polimerlere daha sürdürülebilir bir alternatif olarak biyo bazlı PCE'lerin geliştirilmesine karşı olan ilgi artmaktadır. Bu biyo bazlı polimerler, bitkisel yağlar, karbonhidratlar gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilir ve petrol bazlı muadillerine benzer performans özelliklere sahip olması beklenmektedir.[19]

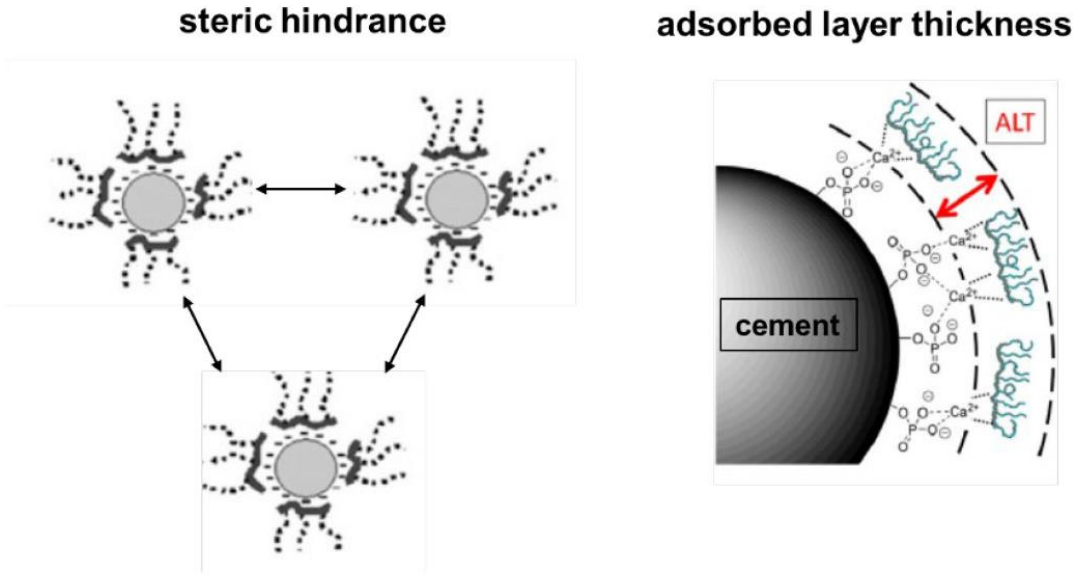


Şekil 1.3 PCE'nin kimyasal yapısı[20]

1.6. Süperakışkanlaştırıcıların Çalışma Mekanizması

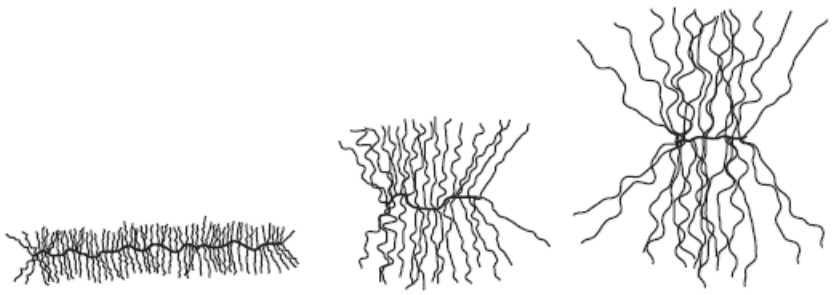
Süperakışkanlaştırıcıların işlevi, büyük ölçüde sterik engel oluşturarak gösterir. Çimento partikülleri disperse olduktan sonra da kararlı bir şekilde kalabilmeleri önemli bir ölçüttür.

Süperakışkanlaştırıcı molekülü çimento partiküllerine adsorbe olarak partiküller arasındaki çekim kuvvetlerini azaltarak veya tamamen ortadan kaldırarak etki eder. Bu çekim kuvvetleri genelde van der Waals etkileşimlerinden oluşur. Adsorbe olmuş süperakışkanlaştırıcılar, sterik engel vasıtasıyla partiküller arasına yakın etkileşimi önler ve böylece çekim kuvvetlerinin büyüklüğünü azaltmış olur. Ortaya çıkan partiküller arası kuvvet Derjaguin-Verwey-Landau-Overbeek (DLVO) hipotezine uygun olarak farklı kuvvetlerin toplanmasıyla hesaplanır. Çimento sistemlerinde ise, hesaplamalar polikarboksilat akışkanlaştırıcılar için dispersiyon etkisinin sterik olduğunu ve diğer akışkanlaştırıcı polimerler için ise muhtemelen elektro-statik olduğunu göstermektedir. Bu durum, önceki nesil akışkanlaştırıcıların yalnızca elektrostatik itme ile etkinlik gösterdiği dair uzun süredir devam eden inanışla çelişir. Buradaki temel nokta, çimentolu sistemlerin elektrostatik itme menzilini büyük ölçüde azaltan yüksek iyonik güce sahip olmasıdır.[21-25]



Şekil 1.4 PCE süper akışkanlaştırıcıların dağılma özelliğinden sorumlu olan sterik engel etkisinin şematik gösterimi[14]

İyi bir şekilde adsorbe olabilmeleri için PCE'ler yüksek polar gruplara (-COOH, -OH, vs.) sahiptirler. Bu yapılar sayesinde çimentodaki pozitif yüklü kısımlarla etkileşerek yüzeylerine adsorbe olurlar. Yapılarındaki uzun yan zincirler vasıtasıyla da çimento parçacıklarının birbirine yaklaşmasını sterik olarak engellemiş olurlar.[26]

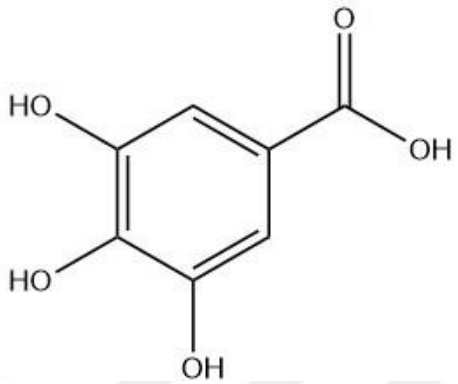


Şekil 1.5 Farklı yapılara sahip PCE molekülleri[27]

1.7 Gallik Asit

3,4,5-trihidroksibenzoik olarak da bilinen gallik asit hem serbest hem de hidrolizlenebilir olarak tanenlerin yapısında bulunur. Doğada en çok sumak, mazı, cadı fındığı (acı fındık olarak da bilinir), çay yaprakları, meşe kabuğu ve diğer birçok bitkide bulunur. Fenolik asit olarak sınıflandırılır. Gallik asidin tuzları ve esterleri 'gallatlar' olarak isimlendirilir. Gallik asidin ilaç sektörü, mürekkep boyası, antioksidan, fotoğrafçılık ve kâğıt üretimi gibi çeşitli alanlarda sıkça

kullanımı vardır.[28] Endüstriyel olarak tannik asidin, glikoprotein esteraz (tannaz) enzimi ile hidrolitik parçalanmasıyla elde edilir.[29] Yapısındaki rijit benzen halkası, üç fenolik hidroksil grubu ve karboksilik asit grubu sayesinde malzemelerin fizikokimyasal özelliklerinin geliştirilmesinde büyük potansiyele sahiptir. [30]



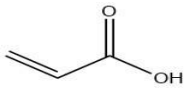
Şekil 1.6 Gallik asidin yapısı

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

a) Akrilik Asit

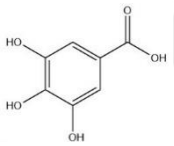
Yapısal Formül:



Tedarikçi: Sigma- Aldrich | CAS: 79-10-27
Moleküler Formülü: CH_2=CHCOOH
Molar Kütlesi: 72.06 g/mol
Kaynama Noktası: 141°C

b) Gallik Asit

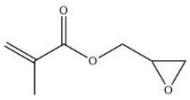
Yapısal Formül:



Tedarikçi: Riedel | CAS: 149-91-7
Moleküler Formülü:$C_7H_6O_5$
Molar Kütlesi: 170.12 g/mol
Erime Noktası: 251°C

c) Glisidil Metakrilat

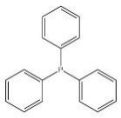
Yapısal Formül:



Tedarikçi: Sigma- Aldrich | CAS:106-91-2
Moleküler Formülü: $C_7H_{10}O_3$
Molar Kütlesi: 142.15 g/mol
Kaynama Noktası: 189°C

d) Trifenil Fosfin, (TPP)

Yapısal Formül:



Tedarikçi: SRL | CAS: 603-35-0
Moleküler Formülü: $(C_6H_5)_3P$
Molar Kütlesi: 262.29 g/mol
Erime Noktası: 79-81°C

e) Diklorometan, (DCM)
Yapısal Formül:



Tedarikçi: Sigma Aldrich | CAS: 75-09-2
Moleküler Formülü: CH_2Cl_2
Molar Kütlesi: 84.93 g/mol
Kaynama Noktası: 39.8-40°C

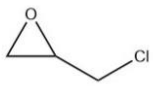
f) Sodyum Bikarbonat

Tedarikçi: Sigma Aldrich | CAS: 144-55-8
Moleküler Formülü: $NaHCO_3$
Molar Kütlesi: 84.01 g/mol
Erime Noktası: 270°C

g) Sodyum Sülfat

Yapısal Formül: Na_2SO_4
Tedarikçi: SRL| CAS: 7755-82-6
Moleküler Ağırlık: 142.04 g/mol
Erime Noktası: 884°C

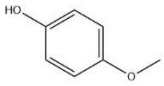
h) Epiklorohidrin, (ECH)
Yapısal Formül:



Tedarikçi: Sigma Aldrich | CAS: 106-89-8
Lineer Formül: C_3H_5ClO
Yoğunluk: 1.183 g/mL
Molekül Ağırlığı: 92.52 g/mol
Kaynama Noktası: 115-117 °C

i) Hidrokninon Monometil Eter, (MeHQ)

Yapısal Formül:



Tedarikçi: Sigma Aldrich | 150-76-5
Moleküler Formülü: $CH_3OC_6H_4OH$
Molar Kütlesi: 124.14 g/mol
Erime Noktası: 54-56 °C

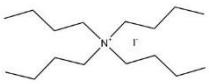
j) Sodyum Hidroksit, (NaOH)

Tedarikçi: Sigma Aldrich | CAS: 1310-73-2
Molar Kütlesi: 40 g/mol
Erime Noktası: 318°C

k) Potasyum Karbonat, (K_2CO_3)

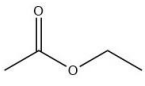
Tedarikçi: Sigma Aldrich | 584-08-7
Molar Kütlesi: 138.21 g/mol
Erime Noktası: 891°C

l) Tetrabütilamonyum İyodür, (TBAI)
Yapısal Formül:



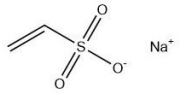
Tedarikçi: Sigma-Aldrich | CAS: 311-28-4
Moleküler Formülü: C16H36IN
Molar Kütlesi: 369.37 g/mol
Erime Noktası: 141-143°C

m) Etil Asetat
Yapısal Formül:



Tedarikçi: Jt Baker | CAS: 141-78-6
Lineer Formül: C_4H_8O
Yoğunluk: 0.90 g/mL
Kaynama Noktası: 76.5-77.5°C

n) Sodyum Vinil Sülfonat (%25wt in H_2O)
Yapısal Formül:



Tedarikçi: Sigma Aldrich | CAS: 3039-83-6
Lineer Formül: $CH_2=CHSO_3Na$
Yoğunluk: 1.180 g/mL
Molekül Ağırlığı: 130.1 g/mol

o) Maleik Anhidrit
Yapısal Formül:



Tedarikçi: Sigma Aldrich | CAS: 108-31-6
Moleküler Formülü: $C_4H_2O_3$
Molar Kütlesi: 98.06 g/mol
Erime Noktası: 52-54 °C

p) Polietilen Glikol 600
Yapısal Formül:



Tedarikçi: Sigma Aldrich | 25322-68-3
Moleküler Formülü: $H(OCH_2CH_2)_nOH$
Donma Noktası: <-14.8°C
Yoğunluk: 1.116 g/mL

q) Polietilen Glikol 1450
Yapısal Formül:



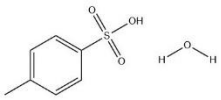
Tedarikçi: Sigma Aldrich | CAS: 25322-68-3
Moleküler Formülü: $H(OCH_2CH_2)_nOH$

r) Polietlilen Glikol 4000
Yapısal Formül:



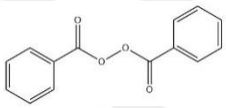
Tedarikçi: Sigma Aldrich | CAS: 25322-68-3
Moleküler Formülü: $H(OCH_2CH_2)_nOH$

s) p-Toluen Sülfonik Asit Monohidrat (*p*-TSA.H_2O)
Yapısal Formül:



Tedarikçi: Sigma Aldrich | CAS: 6192-52-5
Moleküler Formülü: $C_7H_8O_3S.H_2O$
Molar Kütlesi: 190.22 g/mol
Erime Noktası: 103-106°C

t) Benzoil Peroksit (BPO)
Yapısal Formül:



Tedarikçi: Sigma Aldrich | CAS: 94-36-0
Moleküler Formülü: $C_{14}H_{10}O_4$
Molar Kütlesi: 242.23 g/mol
Erime Noktası: 105°C

u) İzopropil Alkol (IPA), 2-Propanol
Yapısal Formül:



Tedarikçi: Sigma Aldrich | CAS: 67-63-0
Lineer Formül: $(CH_3)_2CHOH$
Molekül Ağırlığı: 60.10 g/mol
Yoğunluk: 0.785 g/mL
Kaynama Noktası: 82°C

v) Tetrahidrofuran, (THF)
Yapısal Formül:



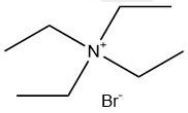
Tedarikçi: Sigma Aldrich | CAS:
Lineer Formül: C_4H_8O
Yoğunluk: 0.89 g/mL

Molar Kütlesi: 72.11 g/mol
Kaynama Noktası: 65°C

w) **Perklorik Asit Solution 0.1N Titrisol ($HClO_4$)**
Tedarikçi: Sigma Aldrich| CAS: 7601-90-3
Yoğunluk: 1.664 g/mL
Kaynama Noktası: 203 °C
Molekül Ağrlığı: 100.46 g/mol

x) **Asetik Asit(glacial), (CH_3COOH)**
Tedarikçi: Sigma Aldrich | CAS: 64-19-7
Yoğunluk: 1.049 g/mL
Molekül Ağrılığı: 60.05 g/mol
Kaynama Noktası: 117-118 °C

y) **Tetraetilamonyum Bromür**
Yapısal Formül:



Tedarikçi: Sigma Aldrich | CAS: 71-91-0
Molekül Ağrılığı: 210.16 g/mol
Erime Noktası: 285 °C

2.2. Kullanılan Cihazlar

Hassas Terazi

Mettler Toledo New Classic ML marka, ML 204/01 model

Maksimum kütle: 220 g; minimum kütle: 1.4 g; hassasiyet: 0.1 mg.

Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı

HEIDOLPH marka Hei-Tec P/N:50530000-00-4 model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı

Sıcaklık aralığı: 80-380 °C

Hız aralığı: 60-1500 rpm

FTIR

Perkin Elmer Instruments Spectrum One FT-IR Spektrofotometre

Dalga Boyu: 370-7800 cm^{-1}

NMR

Bruker marka, Avance700NEO model, Varian marka VNRMS-600 model

TGA

Perkin Elmer marka, Thermogravimetric Analyzer Pyris 1 TGA model

DSC

Perkin Elmer marka, Differential Scanning Calorimeter Jade DSC model

GPC/SEC

WYATT Technology marka, ViscoStar model

Enjeksiyon hacmi: 100 µL, akış: 0,5 mL/dk, solvent: PBS Buffer (pH:7.4), Kolon fırını sıcaklığı: 35°C, çevre sıcaklığı: 20,0 ±1,0 °C

Yüzey Gerilimi Ölçer

Attension marka, Force Tensiometer Sigma 700/701 model

Zeta Potansiyel

Malvern Panalytical marka, Zetasizer Nano model

Çimento Mikseri

UTEST marka, Automatic Programmable Mortar Mixer UTCM-0885E model

Çimento Kalıbı

Krom/Nikel çelikten üretilmiş prizma kalıp, 40x40x160 mm ebatlarında

Beton Yayılma Masası

UTEST marka, Motorized Cement Flow Table EN UTCM-0663E model

Sarsma Masası

UTEST marka, Jolting Table EN UTCM-0890 model

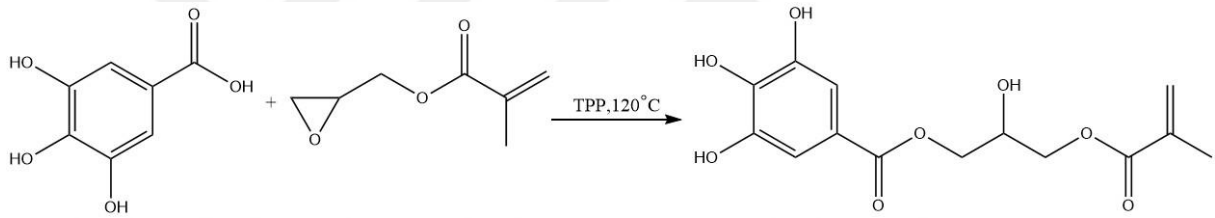
Beton Basınç Dayanım Cihazı

UTEST marka, Automatic Cement Flexure/Compression Testing Machine UTCM-3742.FPR 15/250 kN model

2.3. Deneysel Çalışmalar

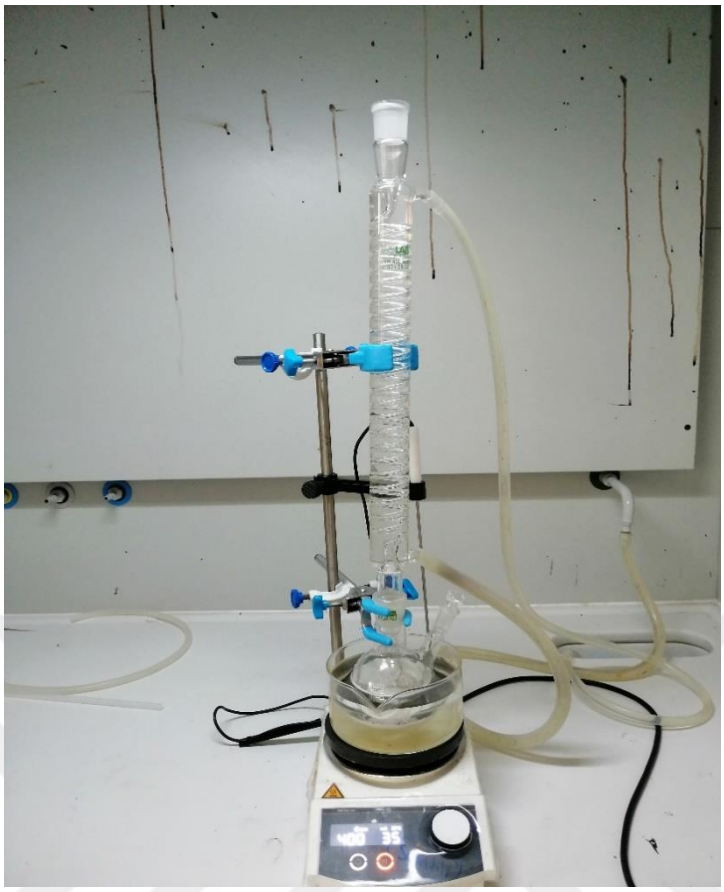
2.3.1. Gallik Asidin Metakrilat Grupları ile Modifikasyonu

Geri soğutucu, damlatma hunisi, 250 mL 2 boyunlu reaksiyon balonu ve yağ banyosu ile donatılmış deney düzeneğine 4.253 g (0.025 mol) gallik asit (GA) ve 0.1491 g trifenil fosfin (TPP) (%1wt) Damlatma hunisi kullanılarak 9.963 mL (0.075 mol) glisidil metakrilat (GMA) yavaşça sisteme eklenmiştir ve 450 rpm hızda karıştırılmaya başlanmıştır. Sıcaklık kademeli olarak 120°C'ye çıkarıldıktan sonra 4 saat boyunca reaksiyon devam ettirilmiştir. Reaksiyon sonunda amber renkli viskoz reçine elde edilmiştir. Metakrilat modifiye gallik asidin sentezi literatürde bulunan çalışma esas alınarak gerçekleştirilmiştir.[31] Soğumaya bırakıldıktan sonra diklorometan ile çözülüp, 3 kere %5'lik $NaHCO_3$ ile yıkanmıştır. Daha sonra organik faz kurutucu ajan olarak Na_2SO_4 eklendikten sonra süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından rotary evaporatör kullanılarak düşük basınç ve sıcaklık yardımıyla solvent uzaklaştırılmıştır. Reaksiyon şeması şekilde 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1 Gallik asidin GMA ile halka açılma reaksiyon şeması

Elde edilen ürünün yapısal analizleri FTIR ve NMR spektroskopi teknikleri ile gerçekleştirilmiştir.

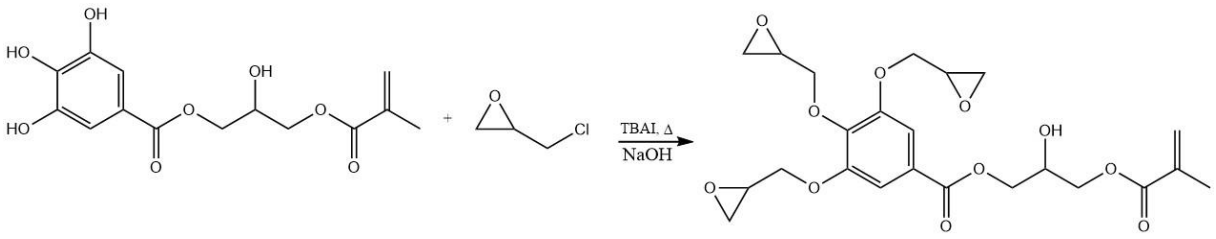


Şekil 2.2 Gallik asit ve GMA sentezi için deney düzeneği

2.3.2. Metakrilat Modifiye Gallik Asidin Epoksidasyonu

Geri soğutucu, manyetik karıştırıcı, yağ banyosu, damlatma hunisi ve 3 boyunlu balon ile oluşturulan reaksiyon düzeneğine 1 g metakrilat modifiyeli gallik asit (0.0021 mol), 0.002618g hidrokinon (Molce %1) ve 0.020 g tetrabütilamonyum iyodür (TBAI) (Molce %3) eklenmiştir. Damlatma hunisiyle yavaşça 1,3195 mL epiklorohidrin (ECH) (0.01687 mol) eklenmiştir. Yarım saat oda sıcaklığında 400 rpm hızla karıştırıldıktan sonra sıcaklık kademeli olarak 100°C'ye çıkarılmıştır ve 24 saat boyunca reaksiyon devam etmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına getirilen reaksiyon ortamına damlatma hunisiyle 100 mL distile su içerisinde hazırlanan 0.33755 g NaOH (0.00843 mol) ve 4.6577 g K_2CO_3 (0.0337 mol) çözeltisi eklenmiştir. Oda sıcaklığında 24 saat 600 rpm'de karıştırılmıştır. Süre sonunda reaksiyona etil asetat eklenip organik faz alınmıştır ve 3 defa distile suyla yıkanmıştır. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutulduktan sonra solvent rotary evaporatör vasıtasıyla uzaklaştırılmıştır. Metakrilat mofidiye gallik asidin epoksidasyon reaksiyonu literatürde bulunan çalışmalar esas alınarak gerçekleştirilmiştir. [32-34] Reaksiyona ait şema şekil 2.3'te verilmiştir.

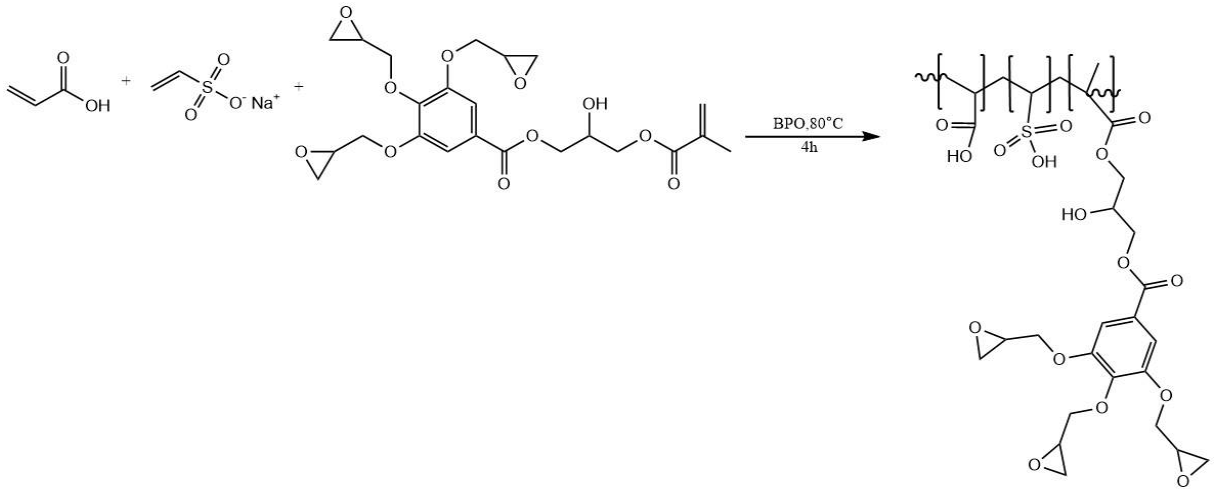
Elde edilen yapının analizi FTIR ve NMR spektroskopi teknikleri ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.3 Metakrilat modifiyeli gallik aside epoksi fonksiyonel gruplarının kazandırılması

2.3.3. Gallik asit-vinilsülfonat-akrilik asit esaslı Kopolimer Sentezi

1.8594 g epoksi metakrilat gallik asit, 6.30 ml sodyum vinil sülfonat, 0.93 mL akrilik asit (AA) (Ağırlıkça 1:1:0.5 oranında) ve 20 mL izopropil alkol (IPA); geri soğutucu bağlı, azot gazı altındaki manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ve yağ banyosu içindeki 3 boyunlu ve septumla kapalı balona eklenmiştir. Homojen bir görünüm elde edilene kadar monomer içeren çözelti iyice karıştırılmıştır. Bir şırınga yardımıyla izopropil alkol içinde çözülen 0.234 g benzoil peroksit başlatıcısı (BPO) (%5 wt) reaksiyon ortamına kontrollü bir şekilde eklenmiştir. Daha sonra oda sıcaklığında karışan reaksiyon karışımının sıcaklığı, kontrollü bir şekilde 85°C'ye çıkarılmıştır ve 4 saat bu sıcaklıkta karıştırılmaya devam edilmiştir. Bu süre sonunda sistem oda sıcaklığına getirilip ürünler soğuk dietil eter içerisine çöktürülerek dekante edilmiştir. Bu işlem 2 kez tekrarlanmıştır Kopolimer sentezi literatürde bulunan çalışmalar esas alınarak gerçekleştirilmiştir.[35, 36] 40°C'de vakum etüvünde kurutulan ürünlerin yapısal analizi FTIR, NMR ve GPC/SEC ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon şeması şekil 2.3'te gösterilmiştir.

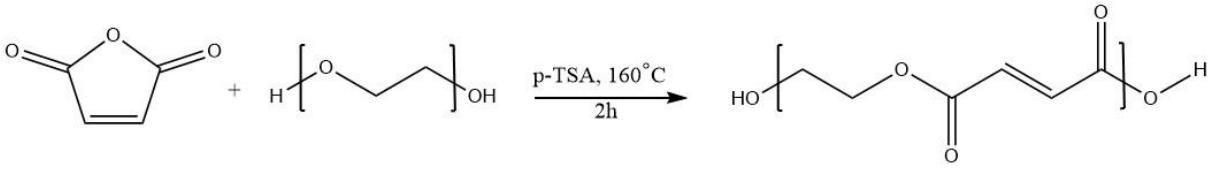


Şekil 2.4 Epoksi ve metakrilat grupları içeren kopolimer sentez şeması

2.3.4. Karbonil Uç-Gruplu PEG (MAPEG) Sentezi

PEG4000, PEG1450 ve PEG600, maleik anhidrit ve p-toluensülfonik asit (pTSA) katalizörü kullanılarak 3 çeşit karbonil uç gruplu PEG sentezlenmiştir. Bu işlem için sırasıyla 14 g PEG4000 (0.0035 mol), 0.35 g maleik anhidrit (0.0035 mol) geri soğutucu bağlı 250 mL üç boyunlu balona eklenip azot gazı geçişi sağlanmıştır. Tüm içerik eriyik ve homojen hale gelene kadar 80°C'ye ısıtılıp 400 rpm'de karıştırılmıştır. Katalizör de eklendikten sonra reaksiyon ortamının sıcaklığı 160°C'ye kademeli olarak çıkarılmıştır ve 2 saat bu işleme devam edilmiştir. Süre bitiminden sonra reaksiyon oda sıcaklığına getirilip tetrahidrofuran (THF) içinde çözülüp soğuk eterde çöktürme işlemleriyle saflaştırılmıştır. Bu işlem 2 kez tekrarlamıştır. Karboksil uç-gruplu PEG sentezi literatürde bulunan çalışmalar esas alınarak gerçekleştirilmiştir.[37, 38] Aynı işlemler PEG1450 için de yine aynı şekilde gerçekleştirilmiştir. 5 g PEG1450 (0.00345 mol), 0.335 g maleik anhidrit (0.0376 mol) ve 0.17 g pTSA (%3 wt) üç boyunlu balonda azot gazı kullanılarak inert atmosferde reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Saflaştırma adımları için de yine THF'te çözme ve soğuk eterde çöktürme adımları 2 kez yapılmıştır.

Son olarak ise 10 g PEG600 (0.0166 mol), 1.6 g maleik anhidrit (0.0166 mol) ve 0.348 g pTSA (%3 wt) 3 boyunlu balonda, deney düzeneğinden azot gazı geçirilerek önceki adımlarda olduğu gibi sentezlenmiştir. Saflaştırma da yine aynı şekilde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon şeması şekil 2.4'te gösterilmiştir. Karakterizasyon işlemi FTIR spektroskopisiyle gerçekleştirilmiştir.

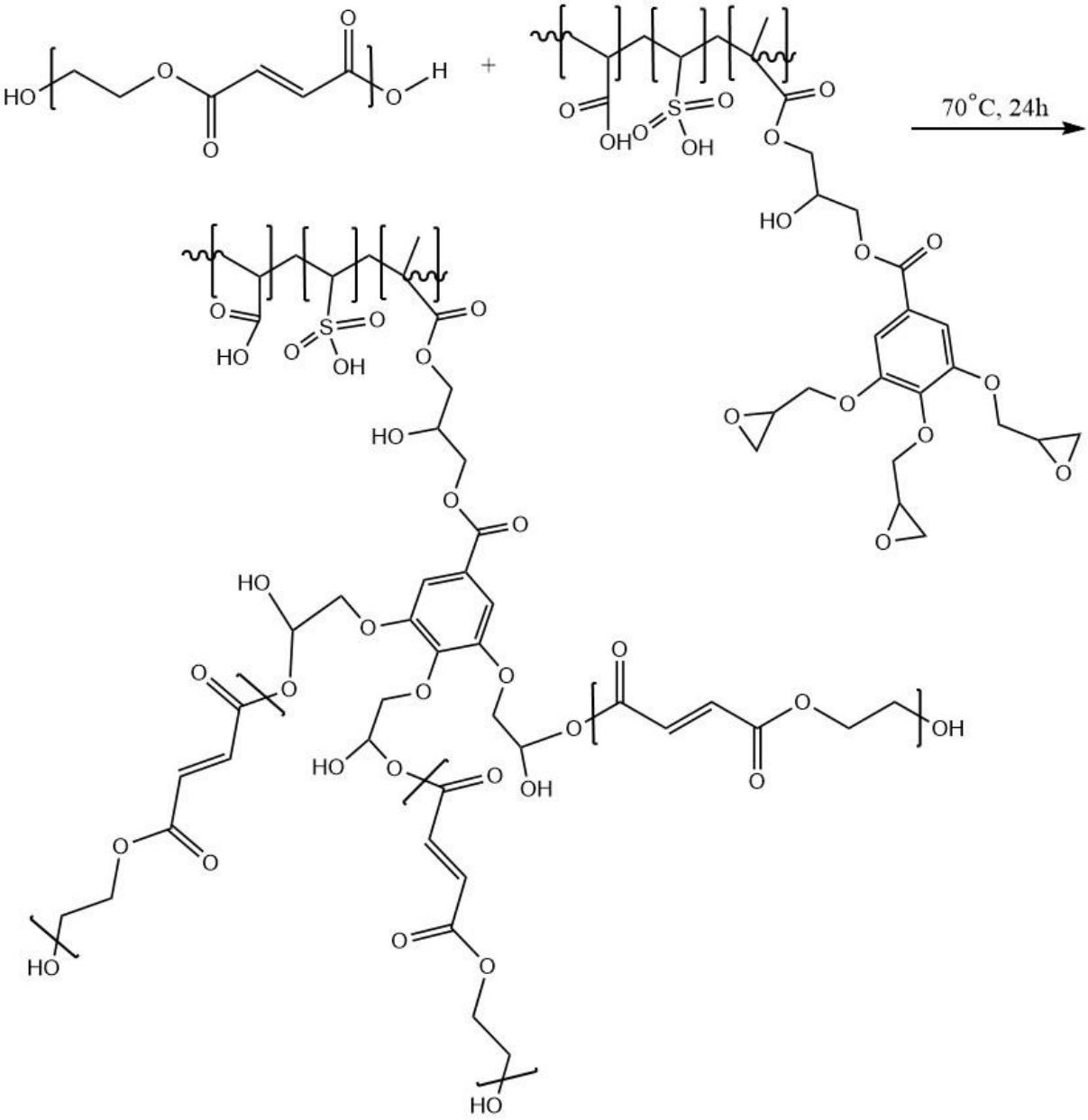


Şekil 2.5 Karboksil uç-gruplu PEG sentezi

2.3.5. Biyo-esaslı Süperakışkanlaştırıcı PCE Sentezi

Akışkanlaştırıcı sentezi için son adımda bir deney tüpü içerisine ağırlıkça 1:1 olacak şekilde kopolimerler ve karboksil uçlu PEG'ler konulmuştur ve 5 mL su eklenmiştir. Kapakları sıkıca kapatıldıktan sonra 24 saat 70°C'de manyetik karıştırıcılı ısıtcıyla 350 rpm'de karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına getirilip %30'luk NaOH çözeltisiyle pH>7 getirilmiştir. Reaksiyon şeması şekil 2.5'te verilmiştir. Elde edilen ürünler kodları; HCE1: PEG4000-kopolimer ile hazırlanan PCE, HCE2: PEG1450-kopolimer ile hazırlanan PCE, HCE3: PEG60-kopolimer ile hazırlanan PCE olarak verişmiştir.

Yapısal ve termal analizler için TGA, DSC, FTIR ve NMR tekniklerinden faydalanılmıştır.



Şekil 2.6 PCE sentezi şeması



Şekil 2.7 Farklı PEG ile sentezlenen PCE'lerin dijital görüntüleri

2.4. Biyo-esaslı Süperakışkanlaştırıcı İçeren Beton Örneklerinin Hazırlanması

2.4.1. Çimento Harcı Katkı Performans Denemesi

TS EN 196-1 test metoduna uygun bir şekilde gerçekleştirilen denemelerde, referans harç için 1350±5 g standart kum, 450 g Limak çimento (CEM I 42,5) ve 225 g musluk suyu kullanılarak hazırlandı.

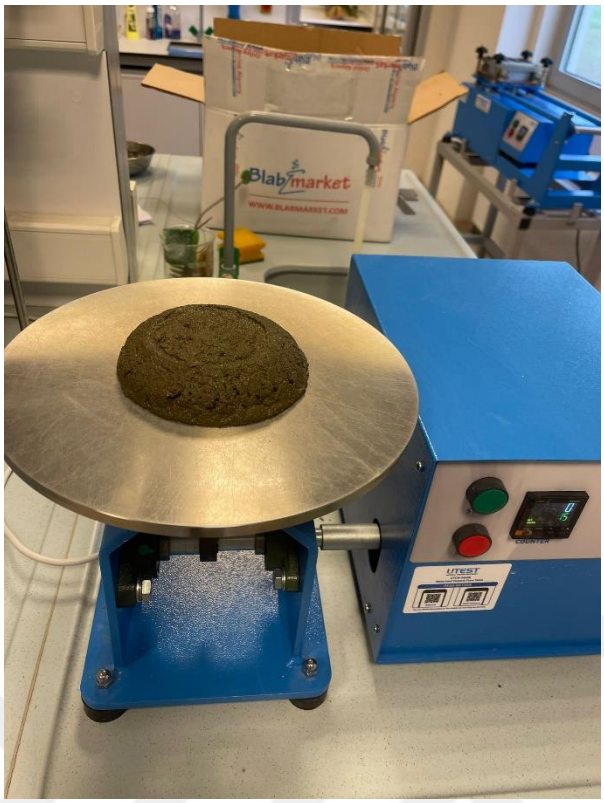
Hem referans harç hem de katkı eklenen harç toplam 240 saniye boyunca iki farklı hızda çimento mikserinde karıştırıldı. 15. saniyede kum ve çimento karışımına kimyasal katkı içeren su yavaşça eklenmeye başlandı ve karışmaya devam edildi. Ardından karıştırma işlemi 90 saniye düşük hızla devam ettirildi. Daha sonra karıştırma işlemi durduruldu ve 30 saniye boyunca karışımın daha homojen olmasını sağlamak için elle 30 saniye boyunca karıştırıldı. Ardından 60 saniye daha yüksek hızla mikserde karışma işlemine devam edildi. Hazırlanan bu harç karışımları daha sonraki testler için kullanıldı.



Şekil 2.8 Çimento karışımını elde etmek için kullanılan mikser

2.4.2. Harç Yayılma Denemesi için Örnek Hazırlanması

Yayılma tablasının tam ortasına yerleştirilen pirinçten imal edilmiş huninin içerisine, huni tamamen dolacak ve hiçbir şekilde boşluk kalmayacak şekilde hazırlanan beton harcı doldurulduve üzeri tokmak ile düzeltildi. Daha sonra yayılma denemesi için UTEST markalı UTCM-0663E model harç yayılma tablasına 15 defa sarsma işlemi yapacak şekilde komut verildi. Bu işlem sonunda harçların yayılma genişliği 2 farklı noktadan ölçülüp ortalama değer alındı. Yayılma denemesi için kullanılan tabla Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9 Yayılma denemesi için kullanılan tabla

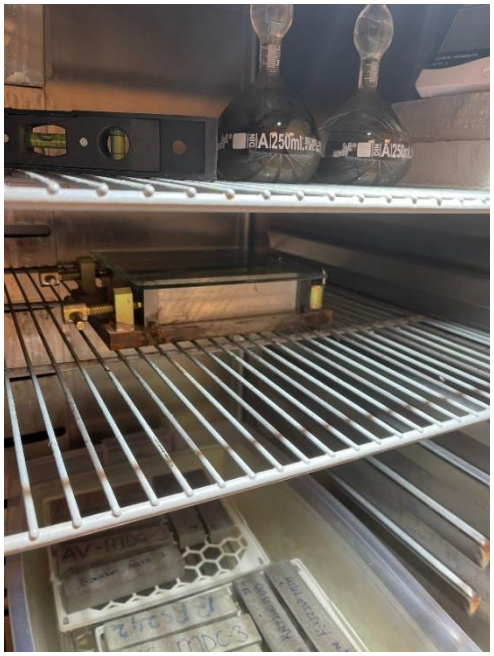
2.4.3. Basınç Dayanım Testi için Örnek Hazırlanması

Standarda göre hazırlanan çimento harcı önceden kalıp ayırıcı ile yağlanan üç gözlü metal kalıba (40x40x160 mm) döküldü. Bu kalıp, UTEST marka, EN UTCM-0890 model harç sarsma cihazına sağlam bir şekilde yerleştirildi ve 60 vuruş yapacak şekilde ayarlandı. İşlemin sonunda kalıpla birlikte alınan numuneler soğutucuda bir kür tankında (20°C ±2) bekletildi ve daha sonra basınç dayanım testi gerçekleştirildi. Basma denemesi için kullanılan metal kalıplar Şekil 2.10'da verilmiştir.

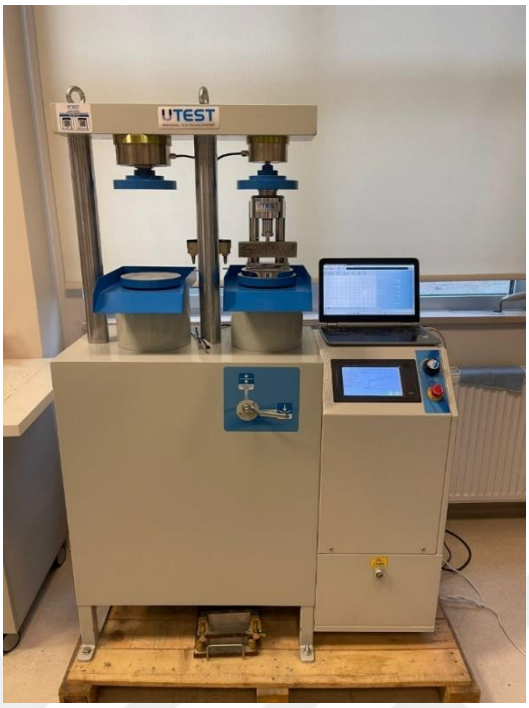


Şekil 2.10 Hazırlanan harcın metal kalıplara doldurulması

Üç ayrı blok (40x40x160 mm boyutlarında), sırasıyla 24 saat, 7 gün ve 28 günde basınç dayanım testlerine tabi tutuldu. Bu işlem için UTEST marka UTCM-3742.FPR 15/250 kN model basınç dayanım cihazı kullanılarak denemeler yapıldı.



Şekil 2.11 Soğutucu içinde beklemeye alınan harç blokları



Şekil 2.12 Basınç dayanım testi gerçekleştirilen numune

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Sentezlenen tüm bileşiklerin karakterizasyon aşamasında FTIR ve NMR spektroskopi teknikleri kullanılarak yapısal analizleri gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda sentezlenen kopolimerler molekül ağırlığı tayini için ise GPC/SEC kullanılmıştır. Sonrasında ise hazırlanan PCE'lerin termal özellikleri TGA ve DSC analizleri ile incelenmiştir.

3.1. Yapısal Karakterizasyon Çalışmalarının Sonuçları

3.1.1. Metakrilat modifiye gallik asidin yapısal karakterizasyonu

Gallik asit ve glisidil metakrilatın halka açılması reaksiyonu sonucunda elde edilen ürünün verimi (%verim,X_{MGA}) Denklem 1'de verilen eşitlik kullanılarak %87,53 olarak hesaplanmıştır.

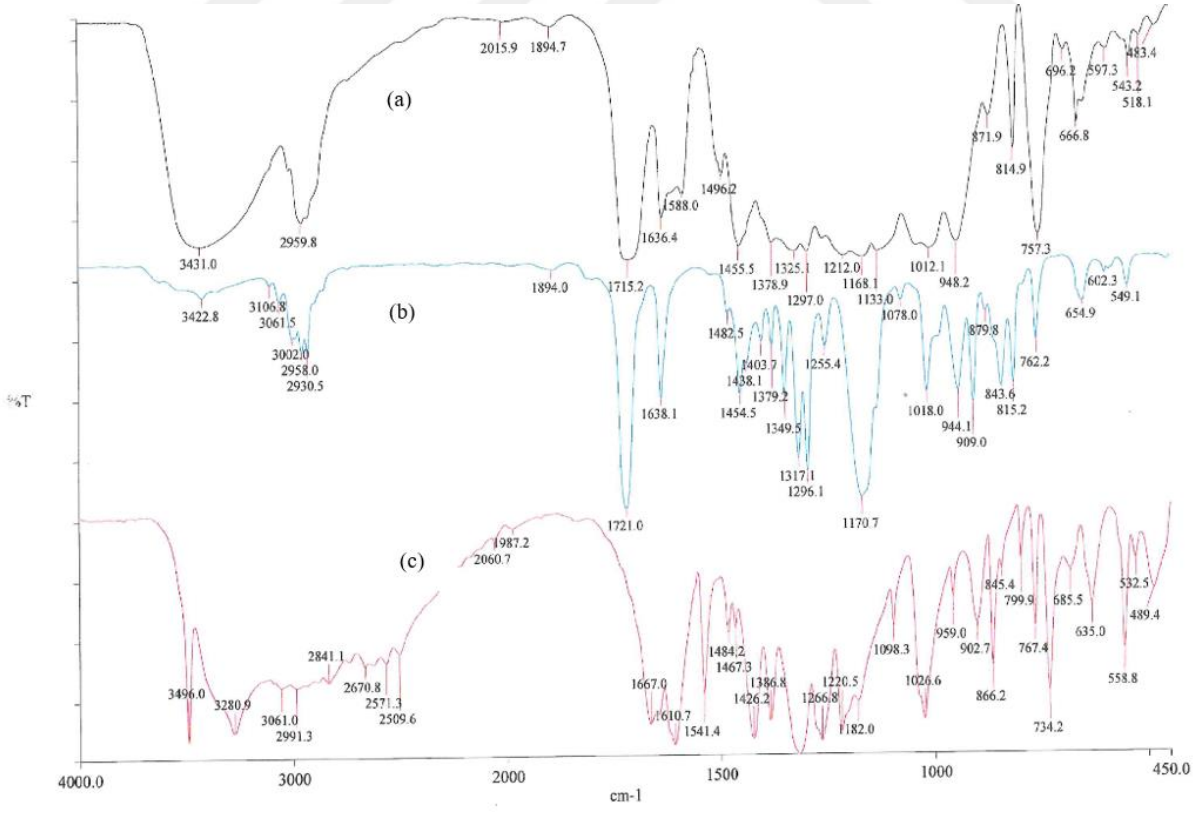
$$X\ MGA\ = \frac{deneysel\ metakril\ gallik\ asit\ \ miktarı\ (mol)}{teorik\ metakril\ gallik\ asit\ miktarı\ (mol)} \times 100 \text{ (Denklem1)}$$

Yapılan sentezler sonucunda elde edilen yapının analizi FTIR ve H-NMR spektroskopileri ile gerçekleştirilmiştir. Bu analizlere ait spektrumlar Şekil 3.1.ve Şekil 3.2 de verilmiştir.

Gallik asidin FTIR spektrumuna (c) bakıldığında; 3496 cm^{-1} fenolik ve karboksilik asit fonksiyonel gruplarına ait -OH, 3061 cm^{-1} -CH gerilme titreşimine ait pik,1667 cm^{-1} -C=O karbonil, [39] 1610, 1541 ve 1467 cm^{-1} aromatik C-C gerilme titreşimine ait pikler görülmektedir. 1300-1000 cm^{-1} aralığındaki gözlenen pikler ise yapıdaki C-O bağlarına aittir.[40]

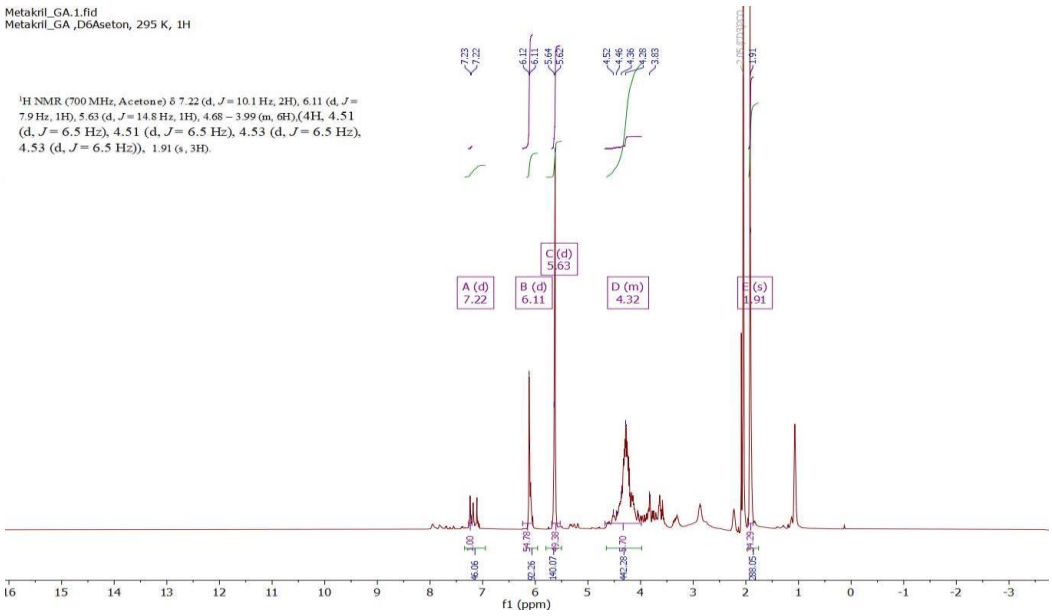
Glisidil metakrilat (b) FTIR spektrumunda, 3002, 2958 ve 2930 cm^{-1} C-H gerilme titreşimine ait pik; 1721,1638 ve 909 cm^{-1} sırasıyla -C=O, C=C ve C-O (epoksi) gruplarına ait piklerdir.[41] 1482 ve 1379 cm^{-1} de ise C-H eğilme ve 1170 cm^{-1} C-O gerilmesi gözlenmektedir.[42]

Metakrillenmiş gallik asit FTIR spektrumuna (a) bakıldığında, 3424 cm^{-1}'de bulunan belirgin ve geniş hidroksil grubuna ait pik görülmektedir. 2960, 2883 cm^{-1} ve 1450 cm^{-1} de görülen pikler ise yapıdaki alifatik -CH pikleridir. 1714 cm^{-1} de karbonil gerilmesi ve 1633 cm^{-1} de metakrilat gruplarına ait karakteristik pikler metakrilat gruplarının başarılı bir şekilde gallik asit yapısına bağlandığını göstermektedir. Aynı zamanda 948 cm^{-1} de gözlenen karakteristik oksiran halkasına ait gerilmenin olmaması da bu modifikasyon reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.[31, 43]



Şekil 3.1 Metakrillenmiş gallik asit (a), glisidil metakrilat (b) ve gallik aside (c) ait FTIR spektrumları

Metakrilat modifiye edilen gallik asidin H-NMR spektrumu (Şekil 3.2) incelendiğinde; gallik asidin aromatik-CH protonları 7.22 ppm'de, metakrilat gruplarına ait alifatik CH- protonları 6.11 ve 5.63 ppm'de, metakrilat grubundaki metilen protonları (O-CH_2-CO) 4.68 ppm'de gözlenmektedir. Aynı zamanda diğer karakteristik pikler 4.51 ppm (d, O-CH_2), 4.53 ppm (O-CH_2-CH-), ve 1.91 ppm'de (s, 3H C-CH_3) görülmektedir.



Şekil 3.2 Metakrillenmiş Gallik asidin ^{1}H NMR spektrumu

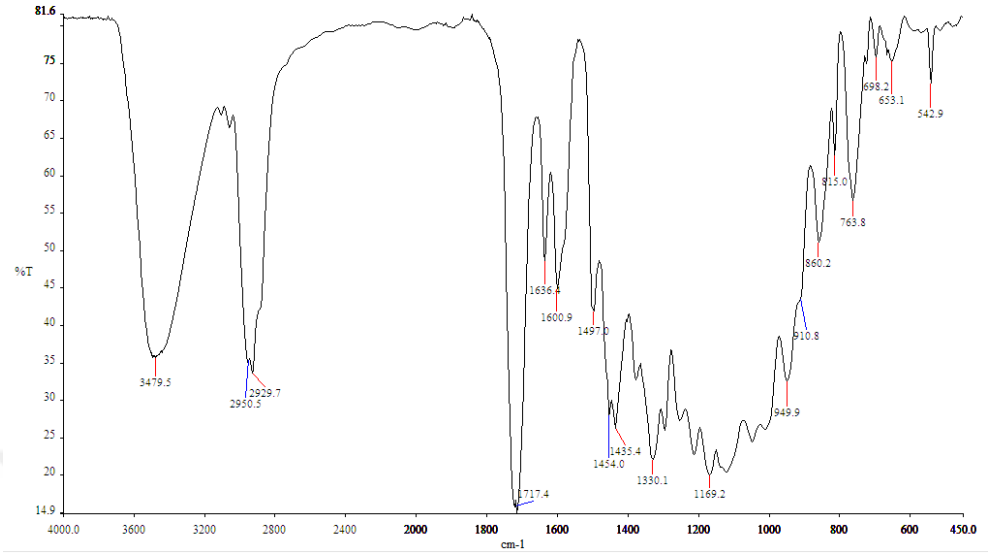
3.1.2. Epoksi ve Metakrilat Modifiye Gallik Asit Karakterizasyonu

Metakrilat modifiye gallik asidin hidroksil gruplarının epiklorohidrin ile reaksiyonu sonucunda edilen epoksi ve metakrilat modifiye gallik asidin verimi Denklem 2 de verilen eşitlik ile hesaplanarak %73,21 olarak bulunmuştur.

$$X_{EMGA} = \frac{deneysel\ epoksi\ metakrilat\ gallik\ asit\ \ miktarı\ (mol)}{teorik\ epoksi\ metakrilat\ gallik\ asit\ miktarı\ (mol)} \times 100 \quad \text{(Denklem2)}$$

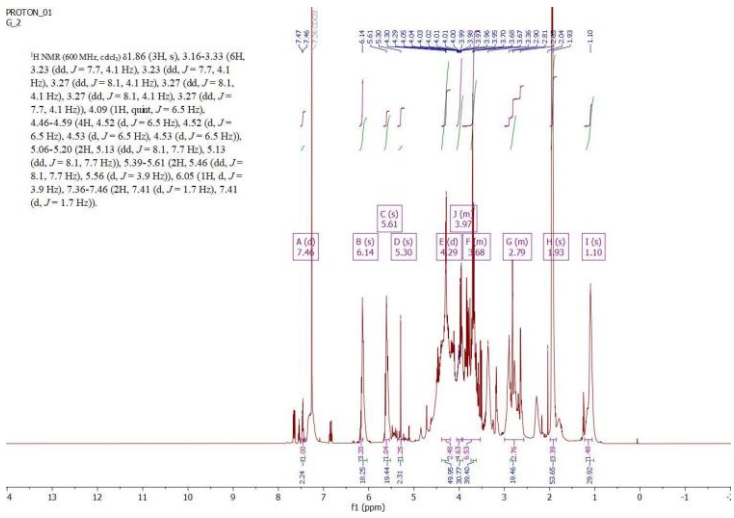
Yapılan sentez sonrasında elde edilen bileşiğin yapısal analizi FTIR ve HNMR spektroskopi teknikleri kullanılarak yapılmıştır. FTIR spektrumu Şekil 3.3.'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde, karakteristik karbonik gerilmesi (-C=O) 1717 cm^{-1}'de, metakrilat gruplarına ait C=C gerilmeleri 1636 ve 814 cm^{-1}'de görülmektedir. Ayrıca 2950, 2928 cm^{-1} C-H gerilme titreşimine ait piklerdir. Epoksileme reaksiyonunun sonucunda epoksi halkasın ait C-O

gruplarına ait yeni pikler 910 ve 760 cm^{-1}'de gözlenmiştir.[44] bu piklerin varlığı epoksileme reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.3 Epoksi ve metakrilat fonksiyonel grupları içeren gallik aside ait FTIR spektrumu

Epoksi ve metakrilat modifiye gallik asidin H-NMR spektrumu Şekil 3.4 de verilmiştir. Epoksi grubunun bağlanması sonucunda yeni pikler meydana gelmiştir. Oksiran halkasındaki protonlardan kaynaklı 1.86 ppm'de -CH_2, 3.23 ppm'de CO-CH, 3.27 ppm'de CO-CH_2, 4.52 ppm'de O-CH_2-CH, 4.53 ppm'de (O-CH_2-CH), ve 5.39-5.61 CO-CH 5.56 ppm'de gözlenmiştir. Aynı zamanda metakrilat gruplarına ait C-CH, 6.05 ppm'de (Metakrilat C-CH), 7.36-7.46 ppm'de (7.41 Aromatik CH, 7.41 Aromatik CH) olarak görülmektedir.[45]



Şekil 3.4 Epoksi metakril gallik asidin ^{1}H NMR spektrumu

Epoksi ve metakrilat modifiye gallik asidin epoksi tayini için ASTM D-1652-11 standardı kullanılmıştır. Öncelikle %0.1'lik kristal viyolet indikatör çözeltisi susuz asetik asit içinde hazırlanmıştır. Tetraetilamonyum bromür çözeltisi ise 100 g tetraetilamonyum bromürün 400 mL susuz asetik asit içinde çözülüp, 3-5 damla kristal viyolet eklenmesiyle elde edilmiştir. Yaklaşık 1 g epoksi örnek alınarak ve 10 mL diklorometan erlen içerisinde çözünmesi sağlanıp ve 5-6 damla kristal viyolet eklenmiştir. Bu çözelti bir manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. 0.1N perklorik asit çözeltisi ile titre edilerek çözelti renginin yeşile döndüğü noktada titrasyon işlemi sonlandırılmıştır ve epoxy equivalent weight (EEW) değeri 501,34 ve %Epoksi değeri de %8,577 olarak bulunmuştur.[46]



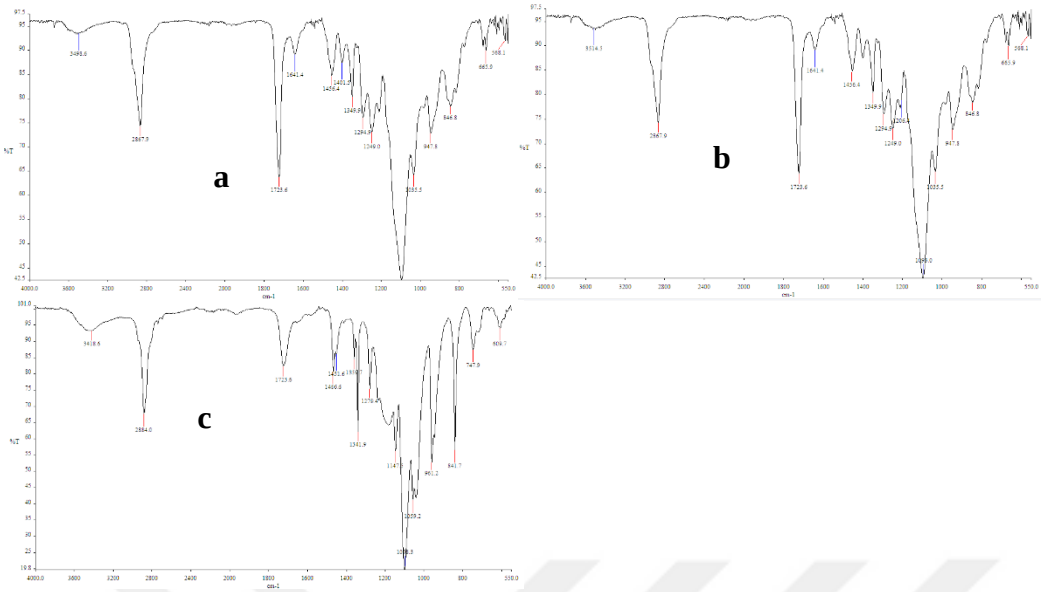
Şekil 3.5 Epoksi tayini öncesi ve sonrasına ait renk değişimi

3.1.3. Karboksil Uç-Gruplu PEG (MAPEG) Karakterizasyonu

Sentezlenen karboksil uçlu PEG'in yapısal analizleri FTIR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. 3 farklı molekül ağırlığına sahip PEG kullanılarak elde edilen ürünlerin verimleri Denklem 3'te verilen eşitlik ile hesaplanarak sırasıyla %85,98, %82,7 ve %78,2 olarak hesaplandı.

$$X_{PEG} = \frac{deneysel\ karboksil\ PEG\ miktarı\ (mol)}{teorik\ karboksil\ PEG\ miktarı\ (mol)} \times 100 \quad \text{(Denklem3)}$$

Şekil 3.6'daki FTIR spektrumları incelendiğinde; 3400 cm^{-1} de zayıf -OH gerilmesi, 2920 ve 2860 cm^{-1}'de -CH gerilme titreşimleri görülmektedir. 1723 cm^{-1} de gözlenen -C=O grubuna ait pik karbonil grubunun PEG yapısına başarılı bir şekilde bağlandığını göstermektedir. Aynı zamanda 1250 cm^{-1} C-O-C gerilmesi ve 1066 cm^{-1}'de C-O bağına ait gerilmeler spektrumda görülmektedir.[47]



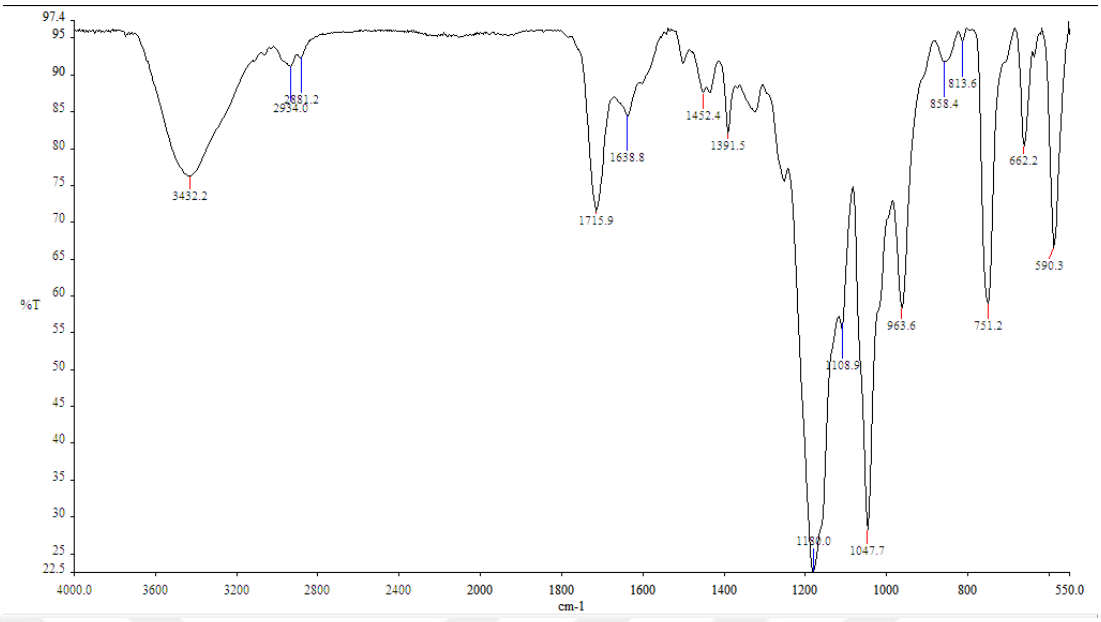
Şekil 3.6 Karboksil uçlu PEG'lerin FTIR spektrumları (a: MA-PEG4000, b: MA-PEG 1450, c: MA-PEG 600)

3.1.4. Epoksi-Metakrilat Modifiye Gallik Asit İçeren Kopolimer Karakterizasyonu

Sentezlenen kopolimerin yapısal karakterizasyonu FTIR ve ^{1}H-NMR teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Epoksi metakrilat gallik asit içeren kopolimerin verimi Denklem 4 ile verilen eşitlikten (%verim, $X_{Kopolimer}$) %71,45 olarak hesaplanmıştır.

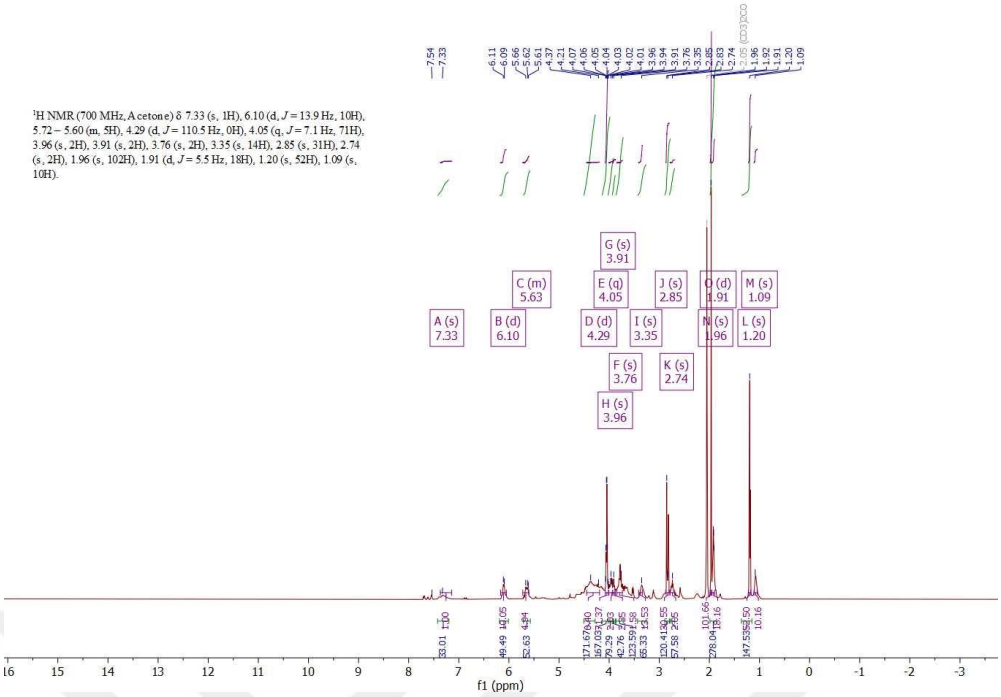
$$X\ Kopolimer = \frac{deneysel\ kopolimer\ miktarı\ (mol)}{teorik\ kopolimer\ miktarı\ (mol)} \times 100 \quad \text{(Denklem 4)}$$

Şekil 3.7 epoksi-metakrilat gallik asit-vinil sülfonik asit-akrilik asit kopolimerinin FTIR spektrumuna bakıldığında, 3400 cm^{-1} bölgesinde –OH gerilmesi, 2900-2800 cm^{-1} C-H gerilme titreşimleri, 1391 cm^{-1}'de -SO_3, 1100 cm^{-1} C-O gerilmesi ve 1047 cm^{-1} S-O gerilmesi gözlenir. Ayrıca 750 cm^{-1}, 859 cm^{-1} ve 963 cm^{-1} de gözlenen pikler epoksi C-O grubuna ait titreşimlerdir. [48]



Şekil 3.7 Kopolimere ait FTIR spektrumu

Kopolimerin ^{1}H NMR spektrumu Şekil 3.8 de verilmiştir. Gallik asitten kaynaklı aromatik CH protonları 7.33-6.10 ppm de gözlenmiştir. Aynı zamanda epoksi grubundaki CO-CH protonları 5.60 ppm'de, -CH-OH protonları 4.05-3.91 ppm'de, -CH protonları 3.76-3.35 ppm'de görülmektedir. Kopolimer yapısında bağlı metilen protonları ise 1.91, 1.20, ve 1.09 ppm'de görülmektedir.[49]



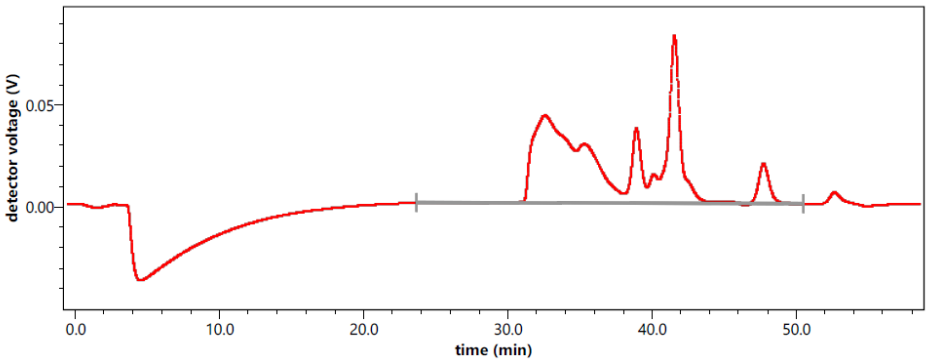
Şekil 3.8 Kopolimere ait ^{1}H NMR spektrumu

Şekil 3.8 Kopolimere (P3) ait ^{1}H NMR spektrumu

Kopolimerin GPC analizi sonucunda bulunan sayıca, kütlece molekül ağırlıkları ve Polidispersite indeksi Tablo 1'de ve GPC kromatogramı Şekil 3.9'da verilmiştir.

Tablo 1. Kopolimerin Ağırlıkça (Mw), Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı (Mn) ve Polidispersite İndeksi (PDI) Değerleri

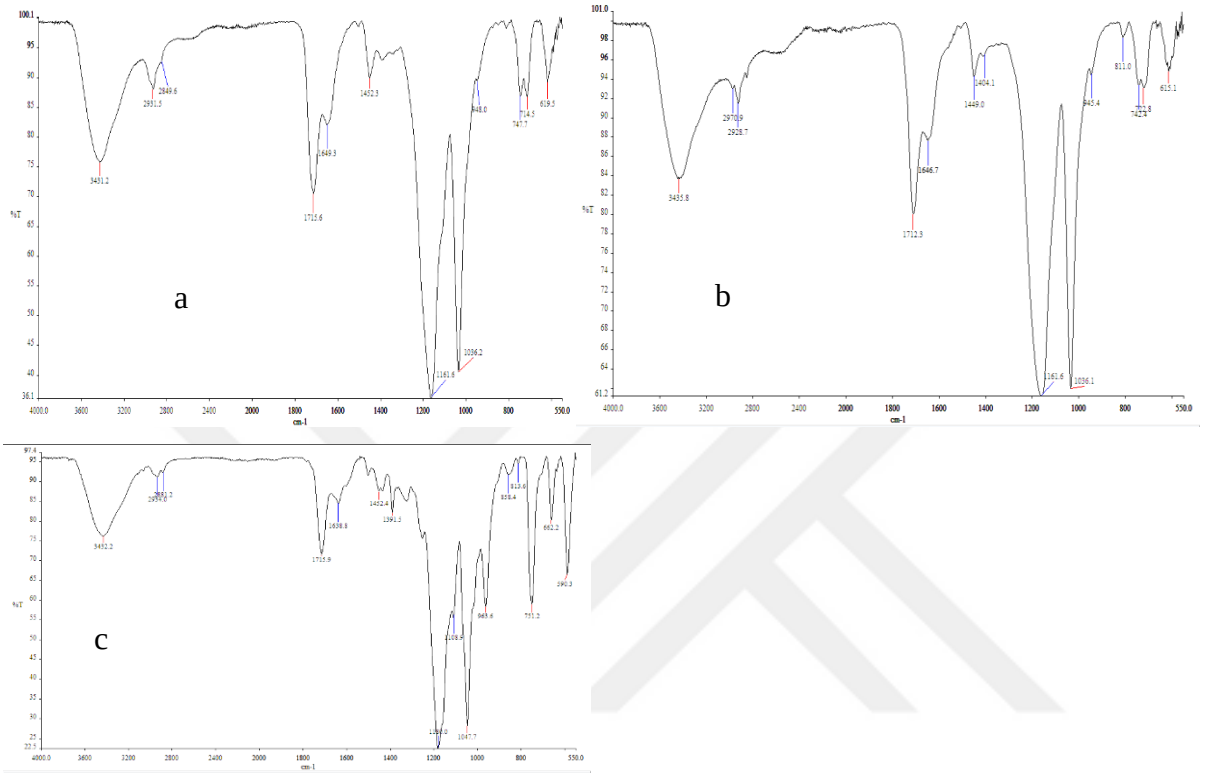
Kopolimer	
M_w (g/mol)	16660
M_n (g/mol)	14350
M_w/ M_n	1,161



Şekil 3.9 Kopolimere ait GPC Kromatogramı

3.1.5. Bio-esaslı Süperakışkanlaştırıcıların Yapısal Karakterizasyonu

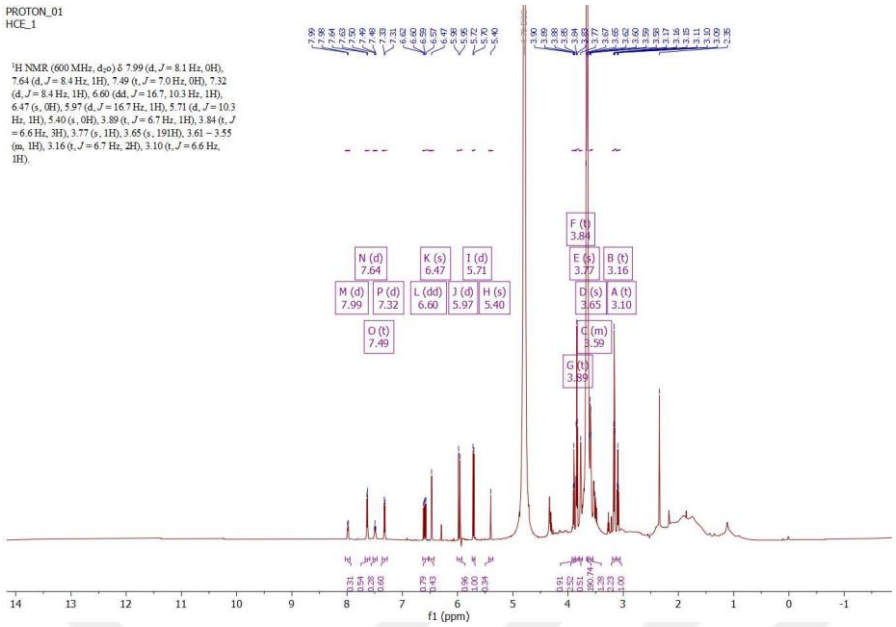
3 farklı PEG ve kopolimer kullanılarak sentezlenen süperakışkanlaştırıcıların yapısal analizi FTIR ve ^{1}H-NMR teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.10'da süperakışkanlaştırıcıların FTIR spektrumları yer almaktadır.



Şekil 3.10 Biyo-esaslı PCE'lerin FTIR spektrumları (a) Kopolimer-MAPEG4000-1:1(HCE-1), (b) Kopolimer-MAPEG1450 1:1(HCE-2), ve (c) Kopolimer-MAPEG600-1:1(HCE-3))

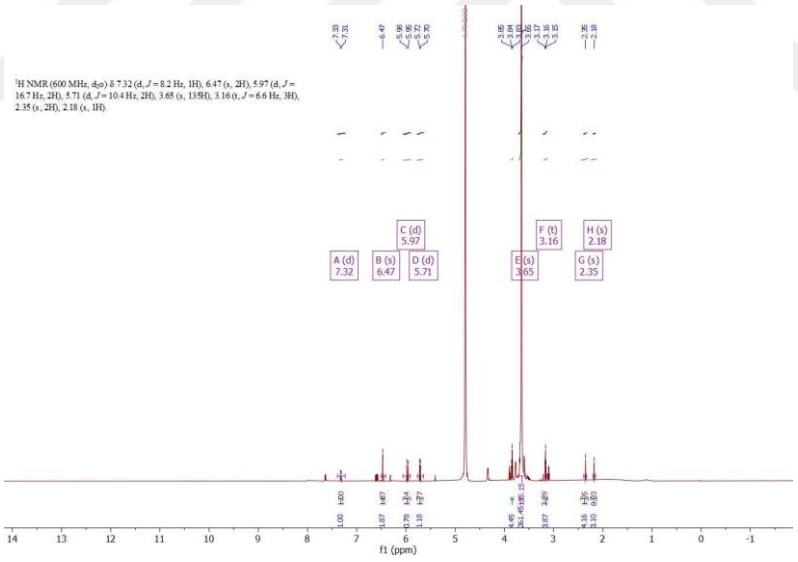
Tüm FTIR spektrumlarında benzer pikler gözlenmiştir; -OH grubuna ait 3400 cm^{-1}, C-H gerilme titreşimlerine ait 2900 ve 2800 cm^{-1} aralığında pikler, 1720 cm^{-1} -C=O piki, 1100 cm^{-1} C-O,1047 cm^{-1} S-O gurubuna ait pik gözlenmiştir.[50] Ayrıca kopolimerin FTIR spektrumunda bulunan epoksi piklerinin kaybolması, karboksil uçlu PEG ve kopolimerin bağlandığına işaret eder.[51, 52]

Aşağıda da bu üç sentezin sonuçlarına ait ^{1}H NMR spektrumları verilmiştir.



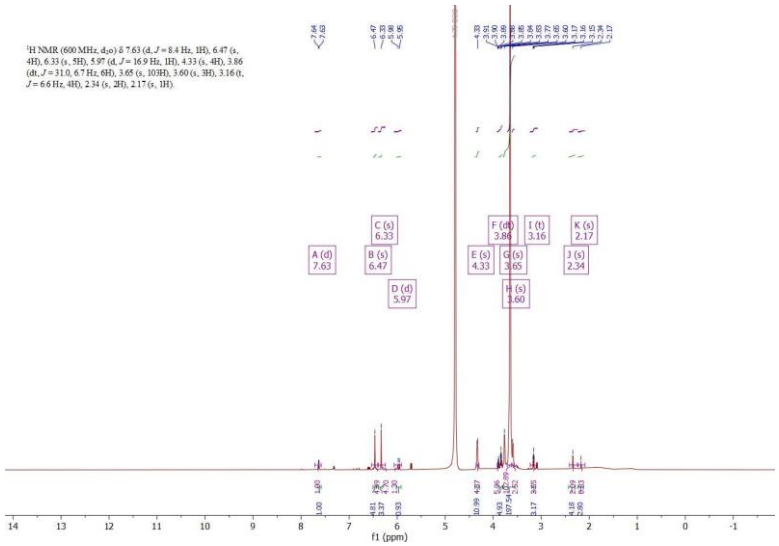
Şekil 3.11 HCE-1 için kimyasal kayma (δ,ppm) değerleri

HCE-1 için gözlenen pikler: 7.64 (Aromatik CH), 7.32 (Aromatik CH), 5.97 (-OH), 3.87 (O-CH_2-CO), 3.84 (O-CH_2), 3.65 (O-CH_2-CO), 3.13 (C-H), 2.35 (CH_2) olarak bulunmuştur.



Şekil 3.12 HCE-2 için kimyasal kayma (δ,ppm) değerleri

HCE-2 için gözlenen pikler: δ 7.32 (Aromatik CH), 6.47 (-OH), 3.65 (O-CH_2-CO), 3.16 (O-CH_3), 2.35 (-CH_3), 2.18 (-CH_3) olarak bulunmuştur.

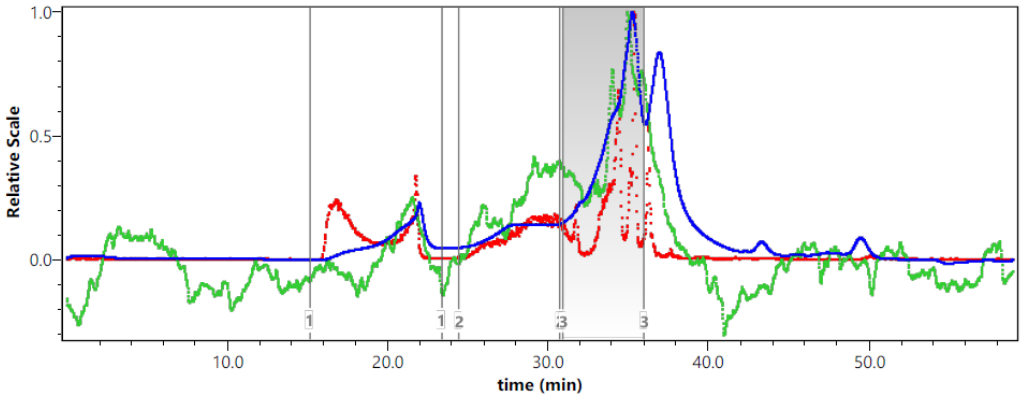


Şekil 3.13 HCE-3 için kimyasal kayma (δ,ppm) değerleri

HCE-3 için gözlenen pikler: δ 7.63 (Aromatik CH), 6.47 (-OH), 6.33 (-OH), 3.65 (O-CH_2-CO), 3.60 (O-CH_2), 3.16 (C-H), 2.34 (-CH_2), 2.17 (-CH_2) olarak bulunmuştur.[53]

3.1.6. Bio-esaslı Süperakışkanlaştırıcıların GPC/SEC Analizi Sonuçları

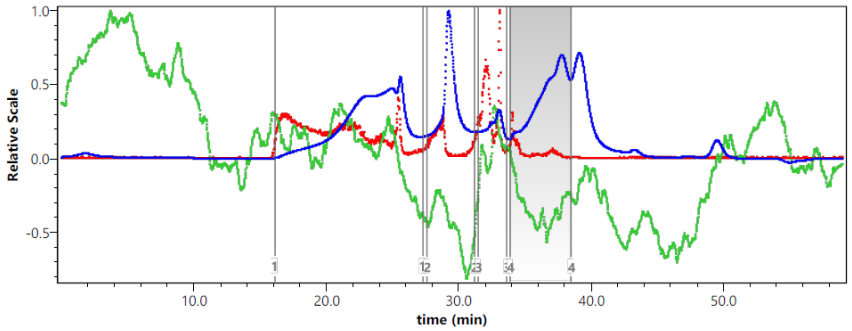
Sentezlenen süperakışkanlaştırıcıların molekül ağırlıklarını tayin edebilmek için GPC/SEC analizi kullanılmıştır. Sonuçlar Şekil 3.14, 3.15 ve 3.16 ve Tablo 2'de verilmiştir.



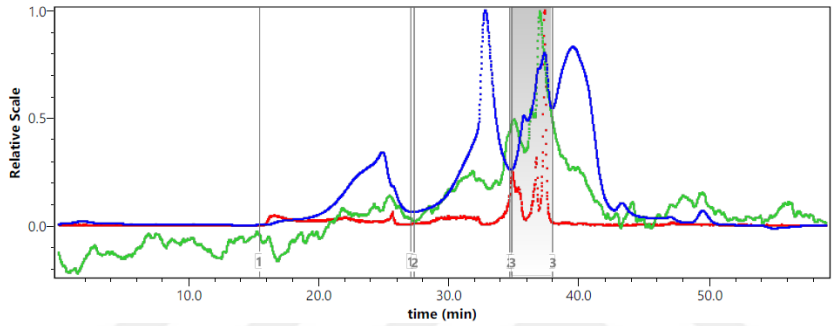
Şekil 3.14 HCE-1 kodlu süperakışkanlaştırıcıya GPC/SEC grafiği

Tablo 2. Süperakışkanlaştırıcıların molekül ağırlığı dağılımı

	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n
HCE-1	1632000	713800	2,286
HCE-2	1747000	699400	2,498
HCE-3	4040000	2584000	1,563



Şekil 3.15 HCE-2 kodlu süperakışkanlaştırıcıya ait GPC/SEC grafiği



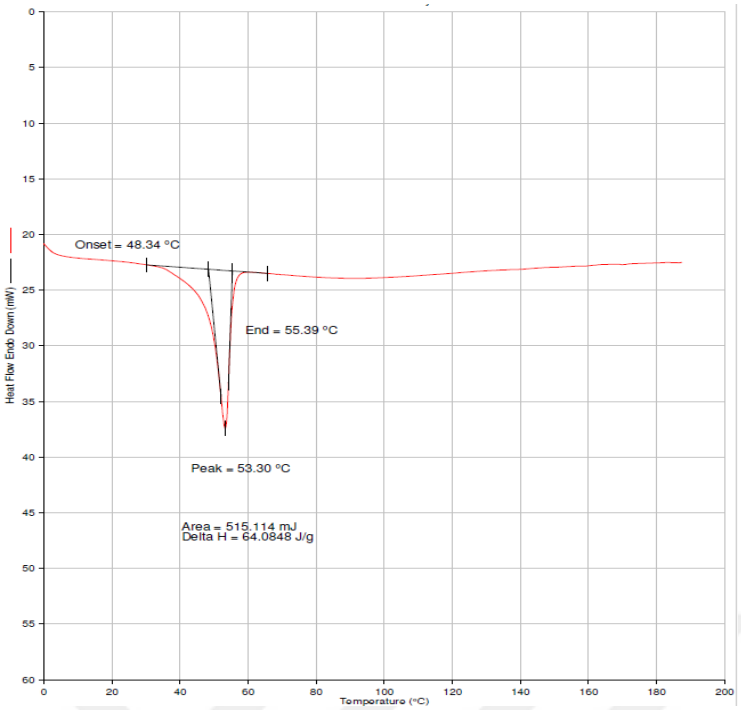
Şekil 3.16 HCE-3 kodlu süperakışkanlaştırıcıya ait GPC/SEC grafiği

3.1.7. Bio-esaslı Süperakışkanlaştırıcıların Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Sonuçları

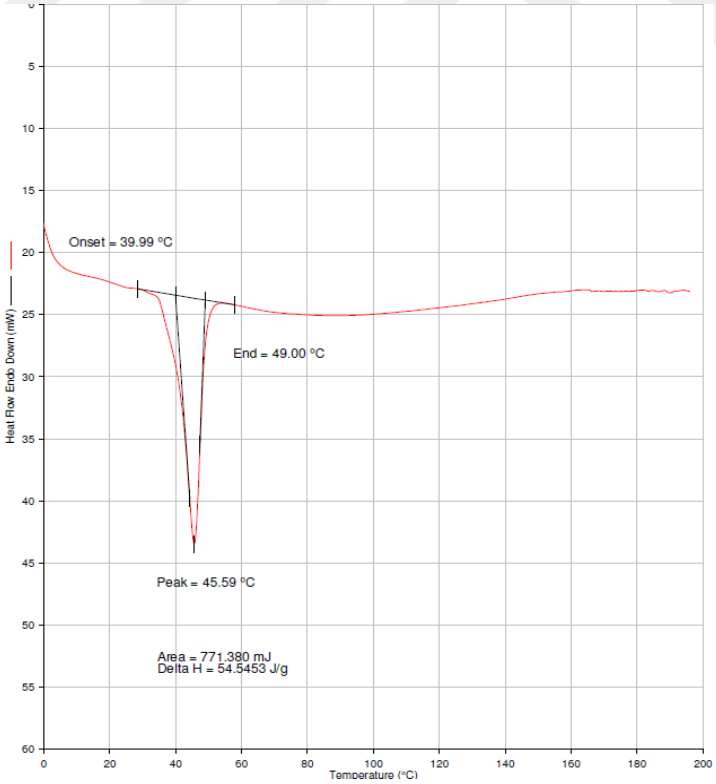
Süperakışkanlaştırıcıların DSC eğrileri Şekil 3.17, 3.18 ve 3.19 da verilmiştir. DSC termogramlarına bakıldığında, 45 ve 57°C aralığında polimerlerin hepsinin endotermik pik verdiği gözlenmiştir. Bu pik PEG kristallerinin erime sıcaklığına işaret etmektedir. [54]

Tablo 3 Numunelere ait DSC sonuçları

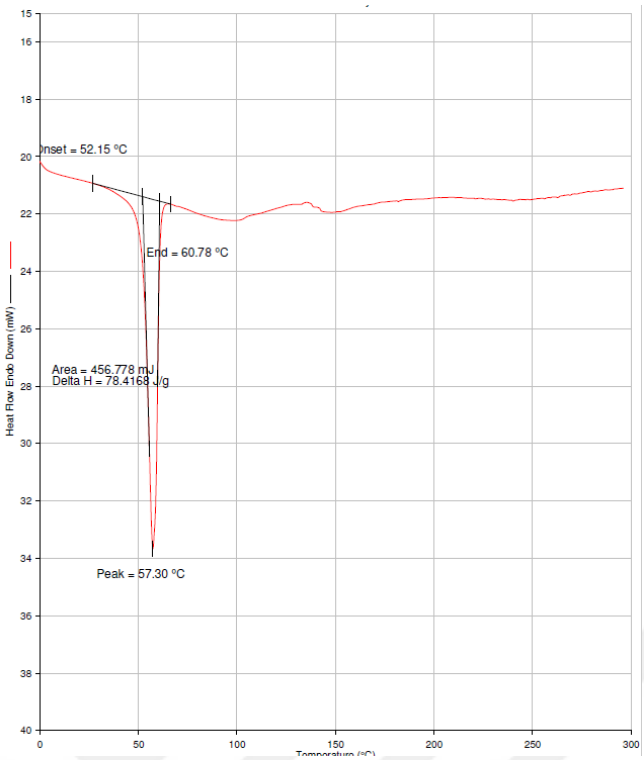
	Erime Sıcaklığı, T_m (°C)	ΔH (J/g)
HCE-1	55,4	64,0
HCE-2	45,6	54,5
HCE-3	57,3	78,4



Şekil 3.17 HCE-1'e ait DSC Termogramı



Şekil 3.18 HCE-2'ye ait DSC Termogramı



Şekil 3.19 HCE-3'e ait DSC Termogramı

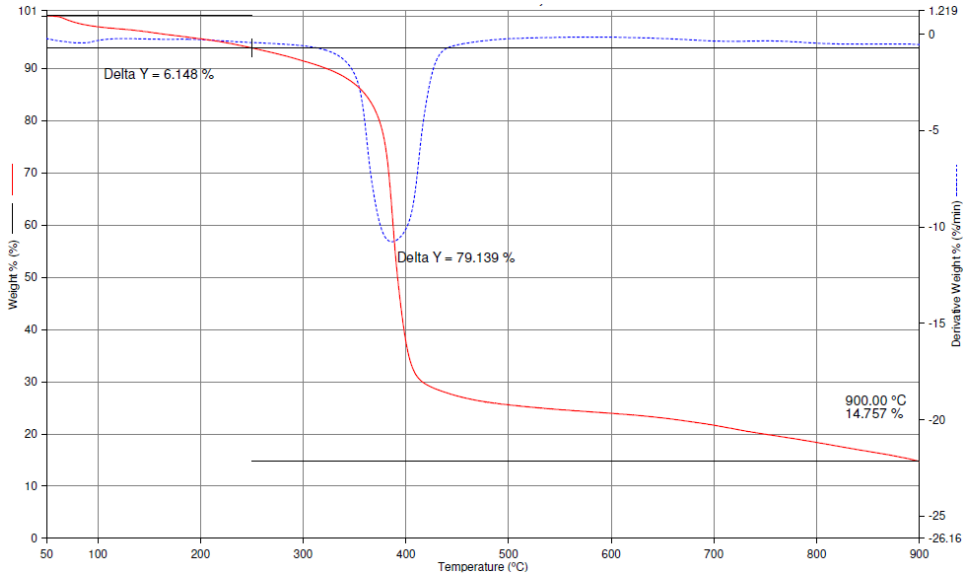
3.1.8. Bio-esaslı Süperakışkanlaştırıcıların Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

Hazırlanan süperakışkanlaştırıcıların TGA eğrileri ve sonuçları Şekil 3.20, 3.21, 3.22 ve Tablo 4'te verilmiştir.

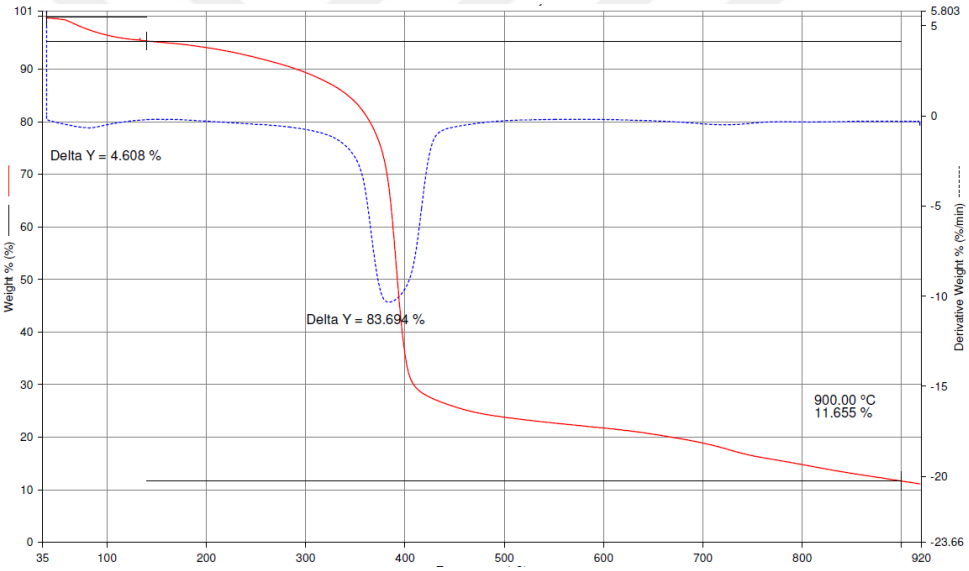
TGA sonuçlarına bakıldığında, HCE-1 numunesinin %5'lik kütle kaybı 240°C'de gözlenmiştir. Maksimum kütle kaybı 400°C'de gözlenmiştir ve ana kütle kaybı %79'dur.

HCE-2 için %5'lik kütle kaybı gözlenen sıcaklık 140°C'dir, maksimum kütle kaybı 395°C'de gözlenmiş olup ana kütle kaybı %83'tür.

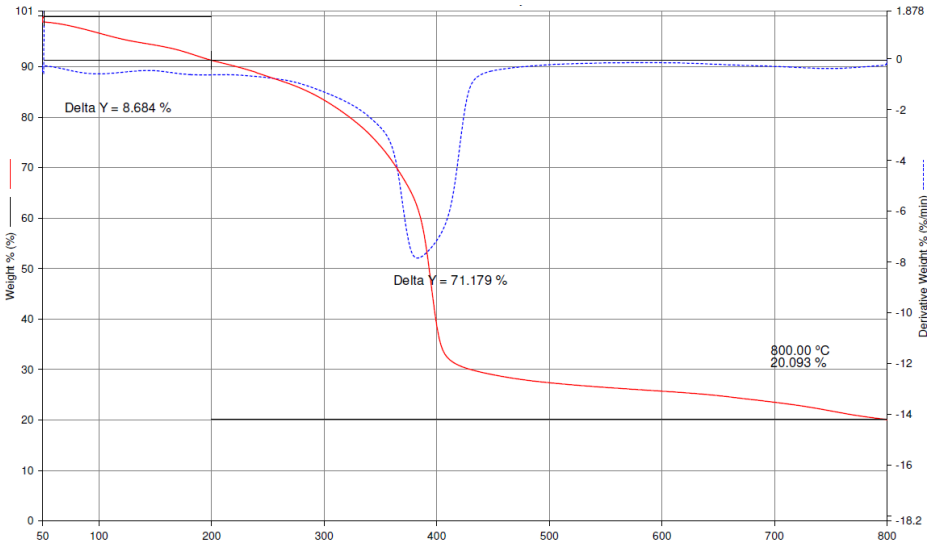
HCE-3 numunesinde ise % kütle kaybı 200°C'de gözlenmiştir, ana kütle kaybı 400°C'dedir ve ana kütle kaybı ise %71'dir. Bu polimerlerin TGA eğrileri incelendiğinde hepsinin tek kademeli olarak degrede olduğu ve tüm polimerlerin beklendiği gibi yaklaşık 400°C'de bozulma gösterdiği söylenebilir.[55]



Şekil 3.20 HCE-1(P3-MAPEG4000 1:1) numunesinin TGA Kromatogramı



Şekil 3.21 HCE-2(P3-MAPEG1450 1:1) numunesinin TGA Termogramı



Şekil 3.22 HCE-3(P3-MAPEG600 1:1) numunesinin TGA Termogramı

Tablo 4 Sentezlenen polimerlerin TGA sonuçları

	%5'lik Kütle Kaybı Sıcaklığı (°C)	**Maksimum Kütle Kaybı Sıcaklığı(°C)**	**800°C'deki % Kül Miktarı**
HCE-1	240	400	14,75
HCE-2	140	395	11,65
HCE-3	200	400	20,09

3.2. Çimento Harcı Çalışmaları

Bu kısımda, sentezi yapılan süperakışkanlaştırıcıların çimento harcı ile etkileşimi ve beton üzerine olan etkileri incelenmiştir.

3.2.1. Basınç Dayanım Testi

Sentezlenen süperakışkanlaştırıcılar ve katkısız çimento harcının 1, 7 ve 28 gündeki basınç dayanım sonuçları Tablo 5 de verilmiştir.

Tablo 5 Sentezlenen süperakışkanlaştırıcılar ve katkısız çimento harcının 1, 7 ve 28 gündeki basınç dayanım sonuçları

Ürün	**Çimento**	**Katkı dozaj (%)**	**Karışım Reçetesi (Harç)**				**Yayılma (cm)**	**Basınç Dayanımı (MPa)**		
			Çimento (gr)	**Kum (gr)**	**Su (gr)**	**Katkı (gr)**		**1.gün**	**7.gün**	**28.gün**
HCE-1	CEM I 42,5 R	1,00	450	1350	225	4,50	13,5	20,98	42,56	53,23
HCE-2	CEM I 42,5 R	1,00	450	1350	225	4,50	14,0	23,94	47,50	56,77

HCE-3	CEM I 42,5 R	1,00	450	1350	225	4,50	13,5	18,71	40,58	50,91
Kimyasalsız	CEM I 42,5 R	0,00	450	1350	225	0,00	14,0	27,72	45,03	53,51

Süperakışkanlaştırıcı içeren ve içermeyen örneklerinin basınç dayanım değerleri karşılaştırıldığında eklenen biyo-esaslı süperakışkanlaştırıcı katkısının çimento mekanik mukavemetini olumsuz yönde etkilemediği görülmektedir.

3.2.2. Yayılma Tablası Deneyi

Yayılma tablasında kullanılmak üzere hazırlanan harç karışımı, prosedüre uygun olarak hazırlandıktan sonra deney gerçekleştirilmiştir. Yapılan denemeler sonrasında, kimyasal katkısız çimento harcının 14 cm olarak ölçülmüştür. Sentezlenen süperakışkanlaştırıcıların iki ayrı noktadan ölçülen yayılma değerleri ise HCE-1,2 ve 3 için sırasıyla 13,5 cm, 14 cm ve 13,5 cm'dir.

3.2.3. Zeta Potansiyel Ölçümü

İyonik bir çözeltide net yüke sahip partiküller, yüzeylerine güçlü bir şekilde bağlı olan (zıt yüklü) bir iyon katmanına sahiptir; buna Stern katmanı denir. İkinci bir dağınık dış katman ise daha zayıf bağlı iyonlardan oluşur. Bu iki katmanın toplamı elektriksel çift katman olarak adlandırılır. Parçacık hareket ettikçe (Brown difüzyonu veya uygulanan kuvvet nedeniyle), partikül ile hareket eden dağınık katmandaki iyonlar ile toplu dağıtıcıda kalan iyonlar arasında bir ayrım yaratılır. Bu "kayma düzlemi" sınırındaki elektrostatik potansiyele zeta potansiyeli denir ve partikülün yüzey yüküyle ilgilidir. Zeta potansiyeli süspansiyon içindeki partiküllerin kararlılığının belirlenmesinde kullanılan ve partiküller arasındaki etkileşimi ölçmeye yarayan faydalı bir metottur.[56]

Sentezlenen süperakışkanlaştırıcıların çimento tanecikleri ile olan etkileşimini ve bu etkileşimin kararlılığını ölçmek için zeta potansiyeli ölçümlerinden faydalanılmıştır. Bu denemeyi gerçekleştirmek için; 100 g su, 10 g CEM I 42,5 R çimento ve 0,1 g katkı bir erlenin içerisine alındı. Bu karışım 2 saat boyunca 200 rpm'de orbital çalkalayıcıda, oda sıcaklığında karıştırıldı. Süre bitiminde alınan numuneler 4000 rpm ve 10 dakika süreyle santrifüj edildi, üst faz alındı. Alınan üst faz ile zeta potansiyeli ölçümleri gerçekleştirildi. Ölçüm sonucunda sırasıyla HCE-1,2 ve 3 kodlu numuneler için değerler sırasıyla -11,5 mV, -8,06 mV ve -4,99 mV olarak ölçüldü.[57]

3.2.4. Yüzey Gerilimi Ölçümü

Sentezlenen süperakışkanlaştırıcıların etkinliğinin daha iyi anlaşılması için yüzey gerilimi

ölçümleri yapılmıştır. Bu ürünlerle hazırlanan farklı konsantrasyondaki çözeltiler için yüzey gerilimi değerleri Tablo 6'da verilmiştir.

	Yüzey Gerilimi (mN/m)		
Konsantrasyon (g/L)	HCE-1	HCE-2	HCE-3
1	54,397	61,059	60,387
2	52,809	64,472	51,144
4	51,145	56,464	48,642

Tablo 3.6 Farklı konsantrasyonda hazırlanan numunelerin yüzey gerilimi sonuçları

Yapılan yüzey gerilimi ölçümlerinde, ürün konsantrasyonu arttıkça yüzey geriliminin azaldığı gözlenmiştir. Tüm örnekler için 4 g/L'lik konsantrasyonda en düşük yüzey gerilimi elde edilmiştir. Referans olarak alınan saf suyun yüzey gerilimi ise 72 mN/m olarak ölçülmüştür. Tüm bu sonuçlar göz önüne alındığında, sentezlenen süperakışkanlaştırıcılar içerisinde en düşük molekül ağırlığına sahip olan HCE-3 örneğinin 4g/L konsantrasyonunda en iyi sonuç elde edilmiştir. Bunun sebebi PCE'nin hidrofobik yan grupların moleküller arası etkileşimleri bozarak su yüzeyindeki kuvvetlerde dengesizlik oluşturması ve bu sebeple yüzey geriliminde azalmaya sebep olmasıdır.[58]

4. SONUÇ

Bu tez çalışmasıyla, biyobazlı girdilerden yola çıkılarak yeni bir tip polikarboksilat eter süperakışkanlaştırıcı geliştirilmesi hedeflenmiş ve sentezi gerçekleştirilen bu katkının çimento harcındaki etkinliğinin araştırılması hedeflenmiştir. Yapılan bu çalışmayla, endüstriyel olarak tamamen petrol bazlı girdilerden elde edilen PCE'lere alternatif olabilecek biyobazlı muadili sentezlenmiştir.

Çalışmanın ilk kısmında beton katkısı olarak kullanılmak üzere bitkilerden elde edilen gallik asit, önce glisidil metakrilat ile reaksiyona sokularak metakrilat fonksiyonel grubu yapıya kazandırılmış ve sonrasında ise bu yapı epokside edilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen bu yapı daha sonra akrilik asit ve vinil sülfonik asit kullanılarak serbest radikalik polimerizasyonla kopolimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Diğer bir adımda ise çeşitli molekül ağırlıklarına sahip PEG ve maleik anhidritin reaksiyonundan elde edilen fonksiyonel PEG sentezlenmiştir. Elde edilen kopolimer ve fonsiyonel PEG'lerin reaksiyonundan nihai ürün olarak farklı molekül ağırlıklarına sahip süperakışkanlaştırıcılar sentezlenmiştir.

Bu çalışmada sentezlenen yapıların tayini FTIR, NMR, ^{1}H NMR, GPC, TGA ve DSC ile gerçekleştirilmiştir.

Metakrilat modifiyeli gallik asidin yapısal karakterizasyonunda, metakrillenmiş gallik asit FTIR spektrumuna bakıldığında, 1638 ve 777 cm^{-1} metakrilat C=C pik oluşması ve 1714 cm^{-1} C=O pikinin varlığı glisidil metakrilatın gallik asit ile başarılı bir şekilde reaksiyona girdiğini gösterir. Böylece bu yapıda polimerizasyon için aktif C=C bağı bulunduğuna işaret eder. Ayrıca daha sonraki adım olan epoksileme basamağı için 913 ve 760 cm^{-1}'de gözlenen pikler yapıda epoksi fonksiyonel gruplarının varlığını gösterir. Epoksi ve metakrilat modifiyeli gallik asidin, vinil sülfonik asit ve akrilik asitle sentezlenen kopolimerlerin ise 3400 cm^{-1} bölgesinde -OH, 2900- 2800 cm^{-1} C-H gerilme titreşimleri, 1375-1320 cm^{-1} aralığında -SO_3 pikleri gözlenmektedir. Ayrıca yine bu yapıdaki ~750 cm^{-1},806 ve 859 cm^{-1} epoksi C-O grubuna ait piklerdir. Karboksil uçlu PEG'in FTIR spektrumunda 3400 cm^{-1} -OH grubuna, 2900 ve 2800 cm^{-1} C-H gerilme titreşimine, 1720 cm^{-1} -C=O ve 1100 cm^{-1} C-O piklerine sahiptir. Elde edilen son ürün olan gallik asit esaslı süperakışkanlaştırıcının FTIR spektrumunda ise 3400 cm^{-1} -OH, 2900 ve 2800 cm^{-1} C-H gerilme titreşimi, 1720 -C=O, 1100 cm^{-1} C-O gruplarına ait pikler gözlenmiştir. Ayrıca, kopolimerin FTIR spektrumunda gözlenen epoksi grubuna ait piklerin kaybolması yapıların başarılı bir şekilde bağlandığının göstergesidir. FTIR ve NMR spektrumlarına bakıldığında fonksiyonel gruplara ait karakteristik piklerin var olduğu ve sentezi gerçekleştirilmek istenen yapıların elde edildiğinin göstergesidir.

Sentezlenen süperakışkanlaştırıcı polimerlerin GPC sonuçlarında P3-MAPEG4000-1:1(HCE-1), P3-MAPEG1450 1:1(HCE-2), P3-MAPEG600-1:1(HCE-3) için sırasıyla 163200 g/mol, 1747000 g/mol ve 404000 g/mol olarak bulunmuştur. Bu yapıların DSC analizlerinde ise sırasıyla 53, 45 ve 57°C'da hepsinin endotermik pik verdiği anlaşılmaktadır. Bu değer yapıdaki modifiye PEG yan gruplarının erime sıcaklığıdır. TGA analizi sonuçlarında ise sırasıyla kütle kayıpları %79, %83 ve %71; kül miktarları da sırasıyla %14, %11 ve %20 olarak elde edilmiştir. En yüksek molekül ağırlığına sahip olan HCE-1 ve HCE-2'nin termal kararlılığının yüksek olduğu görülmektedir.

Çalışmanın diğer bölümünde ise, sentezlenen ürünlerin çimento harcı üzerindeki etkinliğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bunun için kum, su ve çimento ile hazırlanan çimento harçları; yayılma tablası deneyi ve basınç dayanım testine tabi tutulmuştur. Ayrıca çimento ve suyla olan etkileşimlerinin daha iyi anlaşılması için zeta potansiyeli ve yüzey gerilimi ölçümleri yapılmıştır.

Basınç dayanımı test sonuçlarına bakıldığında referans olarak hazırlanan katkısız çimento harcının 1, 7 ve 28.gün dayanımları sırasıyla 27,45 ve 53 MPa olarak gözlenmiştir. Sentezlenen süperakışkanlaştırıcılar için de en yüksek 1.gün dayanımı 23 MPa olarak HCE-1'de; en yüksek 7.gün dayanımı 47 MPa olarak HCE-2'de ve en yüksek 28.gün dayanımı ise ~57 MPa olarak yine HCE-2'de gözlenmiştir. Bu değerler referans ile karşılaştırıldığında referans numunenin basınç dayanım değerlerinin 1.gün için tüm HCE numunelerinden yüksek olduğu ancak 7 ve 28.gün dayanımlarında HCE-2'nin referanstan daha iyi sonuçlar verdiği ve hazırlanan çimento harcına olumlu etki gösterdiği anlaşılmıştır. Yayılma tablası deneylerinde ise referans olarak alınan katkısız çimento harcının yayılma değeri 14 cm iken; HCE-1,2 ve 3 için ise değerler sırasıyla 13,5, 14 ve 13,5 cm olarak ölçülmüştür. Sentezlenen polimerlerin yüzey gerilimine olan etkisi, katkı konsantrasyonu arttıkça düşüş göstermektedir ve bu literatüre uygun olarak gerçekleşmiştir. En düşük yüzey gerilimi değeri 4g/L konsantrasyondaki HCE-3'te elde edilmiştir. Zeta potansiyeli ölçümleriyle elde edilen sonuçlarda HCE-1,2 ve 3 için sırasıyla -11,5 mV, -8,06mV ve -4,99 mV olarak ölçülmüştür ve istenilen düzeyde sonuçlar elde edilmiştir.

Literatüre bakıldığında elde edilen sonuçlara göre bu tez çalışmasında sentezi gerçekleştirilen ürünlerin, biyobazlı girdilerden yola çıkılarak elde edilen polikarboksilat süperakışkanlaştırıcıların, bu şekilde ilk kez sentezlendiği görülmüştür ve yeni bir tip akışkanlaştırıcı olarak farklı bir bakış açısıyla literatüre katkıda bulunulması hedeflenmiştir.

Yenilenebilir ve doğal kaynaklardan elde edilen kısmen veya tamamen biyobazlı polimerlerin, toksisitesi daha düşük ve biyobozunur olmaları, bu tip polimerleri petrol bazlı muadillerine göre daha kullanışlı ve çevre dostu olacak şekilde alternatif olarak sunar. Bu çalışmanın sonucunda elde edilen ürünlerin de inşaat sektöründe ileriki yıllarda kullanılmak üzere biyobazlı süperakışkanlaştırıcılara olan ilgiyi arttırması düşünülmüştür.

Biyobazlı polimerler, petrol bazlı olanlara göre son yıllarda daha çok ilgi çekmektedir. Bunun başlıca sebepleri arasında biyobozunur olmaları, düşük toksisiteye sahip olmaları ve çevreye olumsuz etkilerinin çok daha düşük olmasıdır. İnşaat sektöründe sıkça kullanılan kimyasal katkıların beton üzerinde birçok olumlu etkisi vardır. Bunlar arasında su tüketimini azaltmaları, basınç dayanımını önemli ölçüde arttırmaları, düşük dozajda bile yüksek etkinlik göstermeleri ve beton ömrünü uzatmaları en önemli özellikleri olarak gösterilebilir. Oldukça sık kullanılan bu katkıların biyobazlı girdilerden elde edilebilir muadillerinin geliştirilmesi ve yaygın olarak kullanılmaya başlanması çevre için olumlu sonuçlar göstereceği aşikardır.

Bu çalışmada gallik asit esaslı monomerden yola çıkılarak sentezlenen ve karakterizasyonu

gerçekleştirilen süperakışkanlaştırıcı ürünün, petrol bazlı monomerlerden elde edilen ve çevresel etkileri fazla olan polimerlere alternatif bir yaklaşım sergilediği, daha çevre dostu bir yaklaşımla da beton katkısı olarak kullanılabilen polimerlerin sentezinin mümkün olduğu ve bu alandaki çalışmalara örnek olabileceği gösterilmiştir.

KAYNAKÇA

[1] D.F. Martínez-Martínez, J.J. Beltrán-Morales, M.A. Noriega-Valencia, P.C. Narváez-Rincón, Chemical Engineering Research and Design 198 (2023) 46-55.
[2] I. Soroka, I. Soroka, Portland Cement Paste and Concrete (1979) 1-27.
[3] O.-W. Achaw, E. Danso-Boateng, Cement and Clay Products Technology, 2021, pp. 135-170.
[4] vol 2024.
[5] F. Ridi, E. Fratini, P. Baglioni, Journal of Colloid and Interface Science 357 (2011) 255-264.
[6] M.M. Collepardi, 6 - Water Reducers/Retarders, in: V.S. Ramachandran (Ed.) Concrete Admixtures Handbook (Second Edition), William Andrew Publishing, Park Ridge, NJ, 1996, pp. 286-409.
[7] L. Dvorkin, V. Zhitkovsky, R. Makarenko, Y. Ribakov, Materials 16 (2023) 2075.
[8] R. Flatt, I. Schober, 7 - Superplasticizers and the rheology of concrete, in: N. Roussel (Ed.) Understanding the Rheology of Concrete, Woodhead Publishing, 2012, pp. 144-208.
[9] S. Pieh, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 154 (1987) 145-159.
[10] V.S. Ramachandran, V.M. Malhotra, 7 - Superplasticizers, in: V.S. Ramachandran (Ed.) Concrete Admixtures Handbook (Second Edition), William Andrew Publishing, Park Ridge, NJ, 1996, pp. 410-517.
[11] H. Zhao, M. Deng, M. Tang, Polymer Composites 39 (2018) 2250-2258.
[12] H.H.M. Darweesh, 6 - Black liquor waste as a cement admixture or cement and concrete admixtures, in: F. Pacheco-Torgal, V. Ivanov, N. Karak, H. Jonkers (Eds.), Biopolymers and Biotech Admixtures for Eco-Efficient Construction Materials, Woodhead Publishing, 2016, pp. 99-130.
[13] G. Gelardi, S. Mantellato, D. Marchon, M. Palacios, A.B. Eberhardt, R.J. Flatt, 9 - Chemistry of chemical admixtures, in: P.-C. Aïtcin, R.J. Flatt (Eds.), Science and Technology of Concrete Admixtures, Woodhead Publishing, 2016, pp. 149-218.
[14] L. Lei, T. Hirata, J. Plank, Cement and Concrete Research 157 (2022) 106826.
[15] P.K. Mehta, Concrete International 21 (1999) 69-76.
[16] P. Aïtcin, M. Baalbaki, Concrete Technology: New Trends, Industrial Applications (1994) 33-47.
[17] Y.-R. Zhang, X.-M. Kong, Z.-B. Lu, Z.-C. Lu, S.-S. Hou, Cement and Concrete Research 67 (2015) 184-196.
[18] T.Y.E. Sinan T. ERDOĞAN, Kimyasal Katkı Maddeleri ve Tarihi Geçmişleri, Yapılarda Kimyasal Katkılar, Kardelen Ofset, Ankara, 2007, pp. 21-34.
[19] S. Partschefeld, A. Osburg, Bio-Based Superplasticizers for Cement-Based Materials, in: M.M.R. Taha (Ed.) International Congress on Polymers in Concrete (ICPIC 2018), Springer International Publishing, Cham, 2018, pp. 77-82.
[20] Z. Tian, J. Ren, H. Li, X. Wang, Y. Feng, W. Xiong, J. Yang, S. Xu, Z. Ren, Materials 15 (2022) 6614.
[21] R.J. Flatt, Y.F. Houst, Cement and Concrete Research 31 (2001) 1169-1176.
[22] R. Flatt, P. Bowen, Cement and Concrete Research 33 (2003) 781-791.
[23] R.J. Flatt, Cement and Concrete Research 34 (2004) 399-408.
[24] J. Lewis, H. Matsuyama, G. Kirby, S. Collier, J. Young, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 1905-1913.
[25] P. Isabelle, C. Plassard, E. Lesniewska, C. Labbez, B. Jönsson, A. Nonat, Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement (2007).
[26] A. Habbaba, A. Lange, J. Plank, Journal of Applied Polymer Science 129 (2013).
[27] J. Plank, B. Sachsenhauser, J. de Reese, Cement and Concrete Research 40 (2010) 699-709.

[28] vol 2024.
[29] F.H.A. Fernandes, H.R.N. Salgado, Critical reviews in analytical chemistry 46 (2016) 257-265.
[30] R. Vijayalakshmi, R. Ravindhran, Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine 2 (2012) S1367-S1371.
[31] Y. Jia, N. Ren, H. Yue, J. Deng, Y. Liu, Pigment & Resin Technology 45 (2016) 191-198.
[32] S. Kristufek, G. Yang, L. Link, B. Rohde, M. Robertson, K. Wooley, ChemSusChem 9 (2016).
[33] X. Zhao, G. Hou, S. Yu, M. Wang, Polymer Composites 43 (2022).
[34] R. Auvergne, S. Caillol, G. David, B. Boutevin, J.-P. Pascault, Chemical Reviews 114 (2014) 1082-1115.
[35] H. Ohtani, M. Tanaka, S. Tsuge, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 15 (1989) 167-174.
[36] B. Rivas, L. Schiappacasse, Journal of Applied Polymer Science 88 (2003) 1698-1704.
[37] T.G. Ertuğral, C. Alkan, Sakarya University Journal of Science 24 (2020) 1023-1028.
[38] G. Long, X.-l. Yang, Y. Zhang, J. Pu, L. Liu, H.-b. Liu, Y.-l. Li, F. Liao, International Journal of Nanomedicine 8 (2013) 791-807.
[39] N. Hirun, S. Dokmaisrijan, V. Tantishaiyakul, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 86 (2012) 93-100.
[40] A. Khaskheli, S. Naz, F. Ozul, A. Aljabour, S. Mahesar, I. Patir, M. Ersoz, Advanced Materials Letters 7 (2016) 748-753.
[41] C. Oehr, M. Mueller, B. Elkin, D. Hegemann, U. Vohrer, Surface and Coatings Technology 116 (1999) 25-35.
[42] H. Abdollahi, V. Najafi, F. Amiri, Polymer Bulletin 78 (2021) 1-19.
[43] A.H.S. Delgado, A.M. Young, PLoS One 16 (2021) e0252999.
[44] D. Patil, G. Phalak, S. Mhaske, Journal of Coatings Technology and Research 14 (2016).
[45] C. Aouf, S. Benyahya, A. Esnouf, S. Caillol, B. Boutevin, H. Fulcrand, European Polymer Journal 55 (2014) 186-198.
[46] B. Dobinson, W. Hofmann, B.P. Stark, The determination of epoxide groups: Monographs in organic functional group analysis, Elsevier, 2013.
[47] K.M. Chen, C.C. Tsai, Journal of the American Oil Chemists Society 65 (1988) 1346-1349.
[48] X. Zhang, Y. Shen, G. Shen, C. Zhang, ACS Omega 6 (2021) 3637-3643.
[49] A. Bassett, K. Sweet, R. O'Dea, A. Honnig, C. Breyta, J. Reilly, J. La Scala, T. Epps, J. Stanzione, Journal of Polymer Science 58 (2020).
[50] X. Lin, B. Liao, J. Zhang, S. Li, J. Huang, H. Pang, Construction and Building Materials 210 (2019) 162-171.
[51] R.S. Chen, M. Ab Ghani, M. Salleh, S. Ahmad, S. Gan, Materials Sciences and Applications 05 (2014) 943-952.
[52] C.-H. Tsai, F.-C. Chang, Journal of Applied Polymer Science 61 (1996) 321-332.
[53] S. Qian, Y. Yao, Z. Wang, S. Cui, X. Liu, H. Jiang, Z. Guo, G. Lai, Q. Xu, J. Guan, Construction and Building Materials 169 (2018) 452-461.
[54] J.D. Menczel, L. Judovits, R.B. Prime, H.E. Bair, M. Reading, S. Swier, Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermal Analysis of Polymers, 2009, pp. 7-239.
[55] H.M. Ng, N.M. Saidi, F.S. Omar, K. Ramesh, S. Ramesh, S. Bashir, Thermogravimetric Analysis of Polymers, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, pp. 1-29.
[56] J.D. Clogston, A.K. Patri, Zeta Potential Measurement, in: S.E. McNeil (Ed.) Characterization of Nanoparticles Intended for Drug Delivery, Humana Press, Totowa, NJ, 2011, pp. 63-70.
[57] M.M. Alonso, M. Palacios, F. Puertas, Cement and Concrete Composites 35 (2013) 151-

162.
[58] Y. Chen, Y. Chen, Y. Liu, J. Tao, R. Liu, Z. Li, F. Liu, M. Li, Molecules 28 (2023) 7293.