

---

## SUDA ÇÖZÜNEBİLEN SÜLFONE POLİMERLERİN ÇİMENTO ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Fahriye Kılınçkale

Tülin Banu İyim

Işıl Acar

Saadet (Özgümüş)  
Pabuccuoğlu

Doç. Dr.

Yard.Doç.Dr.

Araş.Gör. Dr

Prof. Dr.

İnşaat Müh. Bölümü  
Yapı Anabilimdalı  
İ.Ü. Mühendislik  
Fakültesi, Avcılar,  
İstanbul

Ege Üniversitesi  
İzmir, Türkiye  
Kimya Müh. Bölümü, Kimyasal Teknolojiler Anabilimdalı  
İ.Ü. Mühendislik Fakültesi, Avcılar, İstanbul.

### ÖZET

Günümüzde, beton teknolojisi hızlı bir şekilde ilerleyerek yüksek performanslı betonların üretimi mümkün olmuştur. Yüksek performanslı beton; taze halde iken iyi işlenebilen, sertleşmiş halde de dayanım ve dayanıklılığını koruyabilen betondur. Beton karma suyuna katılan süper plastikleştiriciler (süper akışkanlaştırıcılar), betonun özelliklerini büyük ölçüde değiştirirler.

Süper akışkanlaştırıcılar, su içinde çözünebilen polimerlerdir ve inşaat mühendisliğinde de geniş çapta kullanılmaktadırlar. Bunlar, betonda S/C oranını % 12-30 oranına kadar azalttığı için, "yüksek oranda su azaltıcılar" olarak da adlandırılırlar.

Bu çalışmada, resol tipi fenol-formaldehit ve 4 farklı reçinenin, çimento özelliklerine etkisi incelenmiştir. Katkılar; karma suyuna, çimento ağırlığının % 0.30, 0.45 ve 0.60'ı oranında katılmıştır. Takiben çimento hamurunda normal kıvam ve priz süreleri tayini ve harçta yayılma deneyi yapılmıştır. Katkı cinsi ve miktarının normal kıvama, priz sürelerine ve harcın yayılmasına etkisi

---

araştırılmıştır. Katkılı hamur ve harçlar, şahit çimento hamuru ve harçla karşılaştırılmıştır. Bu çalışma sonunda, polikarboksilat esaslı polimerlerin kıvamı artırdığı, prizi geciktirdiği ve yayılmayı da, şahit harca göre ve katkı miktarına göre %30-40 oranında artırdığı görülmüştür. Melamin ile vinil kopolimeri ise kıvam, priz ve yayılma deneylerinde benzer sonuçlar göstermiştir. Laboratuarda elde edilen fenol formaldehit türü akışkanlaştırıcı da ise, priz süreleri, katkı miktarı ile değişmemiş, ancak yayılma miktarı şahit harcın % 70'i kadar bulunmuştur.

## GİRİŞ

En çok bilinen ve kullanılan süper akışkanlaştırıcılar, 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 adsorplanırlar ve yapılarındaki sülfonik asit grupları dolayısıyla yüzey yüklerini nötralize ederek dispersiyonu sağlarlar [1]. Bunun sonucunda tanelerin 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 yağlayıcı bir film tabakası oluşur.

Kimyasal yapı olarak süper akışkanlaştırıcılar, organik polielektrolitler olup, genellikle hidrofobik grup ve / veya polar fonksiyonel gruplu polimerik yüzey aktif maddeler veya polimerik disperse ediciler grubunda bileşiklerdir. Ancak içerdikleri hidrofobik ve hidrofilik grupların yapısı, karışımın köpürmesini ve içerisine hava girişini önlemek için minimum yüzey aktiflik sağlayacak şekilde olmalıdır.

Süper akışkanlaştırıcılar aşağıda belirtilen 4 ana gruptan birini içermektedir :

1. Sülfone melamin-formaldehit reçineleri,
2. Sülfone naftalin-formaldehit reçineleri ,
3. Modifiye lignosülfonatlar,
4. Hidroksi karboksilik asit ve diğer hidroksi bileşiklerin polimerleri olmak üzere başlıca polikarboksilat türevleridir.

Süper plastikleştiricilerin beton karışımlarında yüksek oranda su azaltıcı bileşik olarak kullanımı, ilk defa 1960 yıllarının başında Japonya'da ve Almanya'da görülmektedir. 1970'li yılların ortalarında ise ABD'de kullanılmaya başlanmıştır [2]. Özellikle, yüksek performanslı süper plastikleştiricilerin beton karışımlarındaki

etkilerinin incelenmesi pek çok araştırma da görülmüştür. S.K.Agarwai ve arkadaşları [3] % 78'i kardanol olan doğal ürün atığından elde edilen sıvıyı bu amaçla kullanmışlardır. I.Aiad ve A.A.Hafız [4] melamin-fenol formaldehit sülfonat, melamin-formaldehit sülfonat ve fenol-formaldehit sülfonatu, çimento pastasının reolojik özelliklerini değiştirmek amacıyla kullanmışlardır. S.C. Chen ve arkadaşları [5] sülfone fenolik reçinelerin beton özelliklerine etkilerini incelemişlerdir. Bu konuda yapılmış patent alınmış çalışmalarda ise, karboksilik asit polimerlerinin bir polieter ile reaksiyonundan oluşan kopolimerlerin [6], akrilik esaslı kopolimerlerin [7], karboksilik, sülfonik ve fosforik asitler, bunların bir amid bileşiği ve karışımlarının [8] süper plastikleştiricileri olarak kullanılabilceği belirtilmiştir. Diğer çalışmalarda ise [9,10] yüksek oranda sülfolanmış melamin-formaldehit reçinelerinin, sülfolanmış melamin-üre-formaldehit reçinelerinin [11] yüksek performanslı betonlar için kullanıldığı belirtilmiştir. En çok üzerinde çalışma yapılan süper plastikleştiriciler sülfolanmış melamin-formaldehit reçineleridir [12-15]. Sülfolanmış aseton-formaldehit reçinelerinin [16] ve sülfolanmış melamin-oksitriazin reçinelerinin [17] de bu amaçla kullanıldığı belirtilmiştir. Yapılan literatür çalışmasında, son on yılda süper akışkanlaştırıcılarla ilgili olarak yüzlerce makale görülmüştür.

## **AMAÇ**

Bu çalışmada piyasadan temin edilen 4 farklı reçine ile laboratuvarlarımızda üretilen sülfone resol tipi fenol-formaldehit reçinesinin, çimento karma suyuna belirli yüzdelerde katılması durumunda, çimentoda normal kıvam, priz süresi ve harçta yayılma özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

## **DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

### **Kullanılan Malzemeler**

#### **Çimento**

Bu çalışmada özellikleri PÇ 42,5 tipinde olan katkısız portland çimentosu kullanılmıştır.

#### **Süper Akışkanlaştırıcılar**

Ticari ürün türünde 4 farklı tür süper akışkanlaştırıcı ve İ.Ü. Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarında üretilen bir süper akışkanlaştırıcı kullanılmıştır. Laboratuvarımızda üretilen akışkanlaştırıcı, resol tipi bir fenolik reçine olup

---

ardından sülfonasyon ile elde edilmiştir. Reçinenin katı madde miktarı %59.6 ve SO<sub>3</sub>H miktarı da %1.0 olarak bulunmuştur. Katkılar, çimento ağırlığının % 0.3, 0.45 ve 0.60'ı oranında karma suyuna katılmıştır. Üretimlerde S/C oranı sabit tutulmuştur.

**Kum**

Harç üretiminde, kullanılan ve özellikleri ilgili standartta belirtilen, Pınarhisar Çimento Fabrikası .üretimi olan norm kumu kullanılmıştır.

### **YAPILAN DENEYLER**

Bu çalışmada çimento hamurunda kıvam tayini, priz sürelerinin (priz başlangıcı ve priz sonu) tayini ve çimento harcı üzerinde de yayılma deneyi yapılmıştır. Deneylerin yapılışı aşağıda açıklamıştır ve deney sonuçları Tablo 1 de verilmiştir.

#### **Kıvam Tayini**

Kıvamı belirlemek için, Vicat halkası ve Vicat sondasından yararlanılmıştır. Bu araç, çimento hamurunun normal kıvamını belirlemek için kullanılır. Vicat halkası içine yerleştirilen çimento hamurunun kıvamı, Vicat sondası ile saptanır ve normal kıvamda çimento hamuru elde edildiğinde, sondanın cam levhadan uzaklığı 5-7 mm arasında bir değerde bulunmalıdır. Bu çalışmada, şahit çimentonun normal kıvamı için gerekli olan su miktarı esas alınmıştır. Yani, şahit hamurun S/C oranı (%28,5) değerinde Vicat sondası 5 mm bulunmuştur ve normal kıvam elde edilmiştir. Akışkanlaştırıcılarla üretilen hamurlarda da S/C oranı (% 28,5) olarak aynı değer alınmıştır.

#### **Priz Sürelerinin Tayini**

Kıvam deneyinde kullanılan su miktarı ile üretilen hamurların priz süreleri, Vicat halkasında Vicat iğnesi ile belirlenmiştir. Priz başlangıcı ve priz sonu dakika olarak saptanmış ve şahit hamurun priz süreleri ile oranlanarak relatif değerleri hesaplanmıştır

#### **Yayılma Deneyi**

Yayılma deneyinde şahit harç, 1 kısım çimento, 0.5 kısım su, 3 kısım kum ile üretilmiştir. Akışkanlaştırıcı içeren harçların da S/C oranı 0.5 olarak sabit

tutulmuştur. Yayılma deneyinde, alt çapı 100 mm, üst çapı 70 mm ve yüksekliği 60 mm olan pirinçten yapılmış kesik koni kullanılmıştır. Harç, bu kesik koninin içine iki tabaka halinde yerleştirilmiş ve her tabaka 15 kez tokmaklanarak sıkıştırılmıştır. Kalıp çıkarıldıktan sonra 15 kez sarsılmış ve deney sonunda oluşan son çap ölçülerek ortalaması tabloda verilmiştir.

Kullanılan malzemeler, yapılan deneylerin sonuçları ve şahit harca göre oranlandığında elde edilen % (bağıl) değerler Tablo 1 de verilmiştir.

### TARTIŞMA VE SONUÇ

Tablo 1 de verilen deney sonuçlarına göre hamur ve harçların, kıvam, priz süreleri (priz başlangıcı ve priz sonu) ve yayılma değerlerinin, şahit harca göre % (bağıl) değerlerinin, katkı tipi ve miktarına göre değişimi sırası ile Şekil 1, Şekil 2 ve Şekil 3 de gösterilmiştir. Sonuçların değerlendirilmesi sıra ile ele alınmıştır:

**Tablo 1:** Süper akışkanlaştırıcı tipi ve miktarına göre normal kıvam, priz süreleri ve yayılma deneyleri sonuçları.

Süper akışkanlaştırıcı	No	% ağırlık miktar	Normal kıvam Sonda (mm)	Priz Süreleri (dak.)				Yayılma (mm)	
				Başlangıç		Son			
				Ölçülen değer	Şahide göre % değişim	Ölçülen değer	Şahide göre % değişim	Ölçülen değer	Şahide göre % değişim
Karboksilat polimeri	1	0.30	0	290	45	390	50	156	8
		0.45	0	310	55	460	77	164	13
		0.60	0	460	130	590	127	189	30
Karboksilat polimeri	2	0.30	0	280	40	380	46	173	19
		0.45	0	340	70	450	73	193	33
		0.60	0	390	95	520	100	210	45
Sülfone fenolik reçine	3	0.30	11	270	35	330	27	150	3
		0.45	14	280	40	340	31	251	73
		0.60	12	290	45	370	42	255	76
Sülfone melamin reçinesi	4	0.30	7	240	20	290	12	149	3
		0.45	6	260	30	300	15	148	2
		0.60	0	280	40	330	27	149	3
Vinil polimeri	5	0.30	19	280	40	340	31	136	-7
		0.45	12	270	35	320	23	142	-2
		0.60	6	290	45	360	38	139	-4
Şahit			5	200		260		145	

## Kıvam

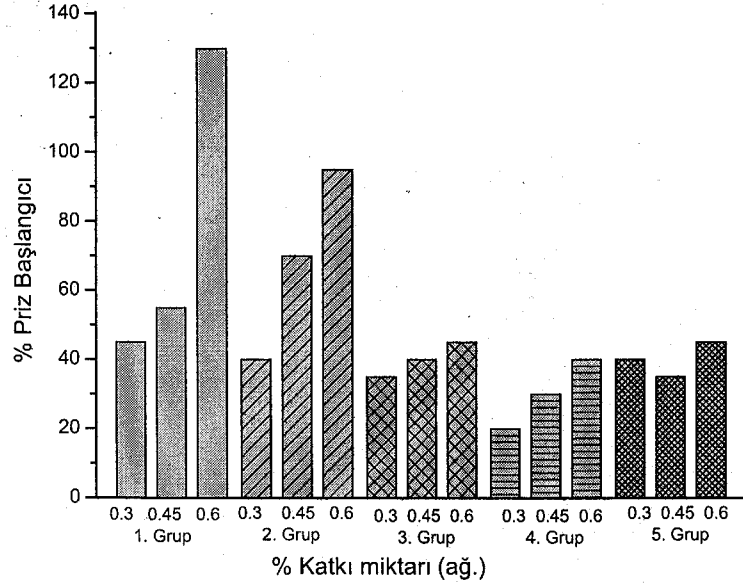
Kıvam deneyinde Vicat sondasının aldığı değerler (Tablo 1) incelendiğinde, karboksilat tipindeki katkıların Vicat sondası 0 mm'yi göstermektedir. Sülfone fenolik reçine ile üretilen hamurda ise sonda 11 ile 14 mm arasında bulunmuştur. Sülfone melamin reçinesini % 0.45 oranında içeren hamurda ise Vicat sondası 6 mm'dir ve şahit hamurun değerine yaklaşmıştır. Vinil polimerini % 0.60 oranında içeren hamurda da benzer şekilde, 6 mm bulunmuştur. Bu deney sonuçlarına göre; şahit hamurun S/C oranındaki (% 28.5) kıvam, yalnız sülfone melamin grubu ve vinil kopolimeri grubunda bulunmuştur.

## Priz Süreleri

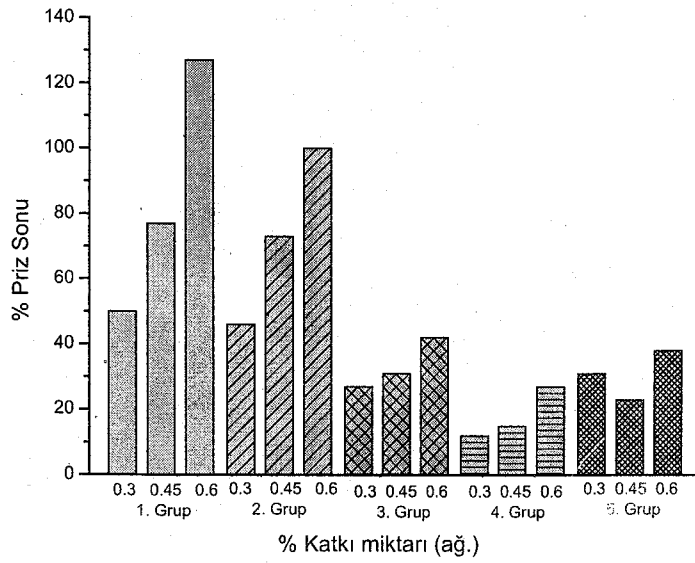
Priz başlangıcının, katkı tipi ve miktarına göre relatif. değişimi Şekil 1 de görülmektedir.

Her süper akışkanlaştırıcı için, miktar arttıkça priz başlangıcı da artmıştır. Bu artış 1. ve 2. grup katkılarda çok belirgin olmakla birlikte 3.,4. ve 5.grup katkılarda oldukça azdır. Özellikle % 0.6 oranında katkı kullanıldığında, en büyük değer bulunmuştur. Yani karboksilat tipindeki katkı, prizi oldukça fazla artırmıştır. Diğer katkılarda ise her üç konsantrasyonda da, hemen hemen benzer sonuçlar bulunmuştur. Laboratuvarımızda elde edilen akışkanlaştırıcının priz başlangıcı ise bu grupla benzerlik göstermektedir.

Priz sonunun katkı tipi ve miktarına göre relatif. değişimi de Şekil 2 de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi 1. ve 2. grup katkıların priz sonu değerleri, priz başlangıcına benzer şekilde yüksek bir artış göstermiştir, yani bu katkılar, akışkanlığı artırırken, prizi geciktirmiştir. Diğer grup katkılarda ise (3., 4. ve 5.grup) priz sonundaki artış, priz başlangıcına benzemektedir. Ancak, her grubun % priz sonu, kendi % priz başlangıcı ile karşılaştırıldığında, 1. ve 2.grubun priz sonu artmaktadır. Aynı karşılaştırma yapıldığında 3., 4. ve 5.grubun priz sonu daha kısalmıştır. Bu akışkanlaştırıcıların özellikleri arasındaki farkın, yapısal özelliklerden ve/veya fonksiyonel grupların farklılığından ileri geldiği düşünülebilir.



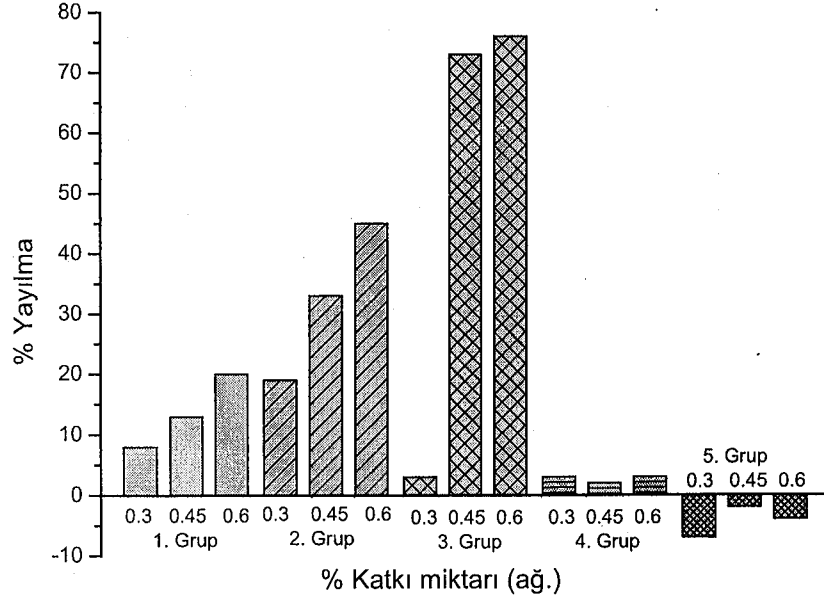
Şekil 1: Süper akışkanlaştırıcı tipi ve miktarına göre priz başlangıcının değişimi.



Şekil 2: Süper akışkanlaştırıcı tipi ve miktarına göre priz sonunun değişimi

## Yayılma

Üretilen çimento harçların şahit harca göre yayılmalarının % değişimi Şekil 3 de verilmiştir. 1. ve 2.grup katkılarda yayılma, katkı miktarının artışı ile artmıştır. Laboratuvar üretimi olan 3 no'lu katkı ise en yüksek yayılma değerine ulaşmıştır. Katkı miktarının % 0.45'den % 0.60'a artırılması durumunda ise yayılma değişmemiştir. Diğer iki grup katkılardan 4.grupta yayılma, şahit harcın yayılması kadardır. 5.grupta ise, şahit harcın yayılmasından daha küçük bir değerde bulunmuştur. Akışkanlaştırıcılar, bu küçük oranlarda bile, birbirlerinden farklı yayılma değerlerine ulaşmıştır. Bu katkıların reaksiyonlarını, reaksiyon mekanizmalarını açıklayabilmek için, iç yapının daha ayrıntılı incelenmesi yararlı olacaktır.



Şekil 3: Süper akışkanlaştırıcı tipi ve miktarına göre yayılmanın değişimi.



---

## SONUÇ

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar şöyle sıralanabilir:

- Karboksilat tipindeki akışkanlaştırıcılar, çimento hamurunun kıvamını oldukça artırmıştır. Sülfone fenolik grubundaki reçine kullanımında ise, % 0.30 ile 0.60 oranındaki katkı, kıvamı değiştirmemiştir. Sülfone melamin ve vinilkopolimer katkı ile normal kıvam değerine ulaşılabilmiştir.
- Tüm katkılar prizi geciktirmiştir. Ancak en fazla geciktirme, karboksilat türü katkılarda görülmüştür. Bu katkılar, hem priz başlangıcı ve hem de priz sonunu geciktirmişlerdir. Sülfone ve vinil kopolimerinde ise; priz başlangıcındaki gecikme şahide göre % 20 ile 45 aralığında değişirken; priz sonundaki gecikme % 12 ile 42 arasında olmuştur.
- Akışkanlaştırıcı içeren harçlarda yayılma, karboksilat türünde katkı miktarının artışı ile, şahit harca göre % 8 ile 45 arasında artmıştır. Sülfone fenolik reçinede % 0.45 ve 0.60 katkı oranında, şahit harcın % 73 ile 76'sı oranında yayılma artmıştır. Diğer sülfone melamin ile vinil kopolimerinde ise harçta yayılma, şahit harcın yayılmasına yakın değerlerdedir.

## Teşekkür

Bu araştırmanın çimento deneyleri, SET ANADOLU ÇİMENTOLARI A.Ş - Ambarlı Tesisleri Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaya katkılarından dolayı, Tesis Müdürü Sayın Yasin SARIÇAMLIK, Operasyon Şefi Sayın Levent ONAT ve Laboratuvar Teknisyeni Sayın Levent ÖZER'e yazarlar teşekkürlerini sunar.

---

## KAYNAKLAR

1. Mindess, S., Young, J.F. 1981. *Concrete*, Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, Inc.
2. Verbeck, G.J. 1968. *Field and laboratory studies of the sulfate resistance of concrete. In performance of concrete resistance of concrete to sulfate and other environmental conditions: Thorvaldson symposium*, 113-24. Toronto: University of Toronto Press.
3. Agarwal, S.K., Masood I., Phatak, T.C. *Construction and Building Materials*, 1992, 6(4), 235-237.
4. Aiad, I., Hafiz, A.A., *Journal Applied Polymer Science*, 2003, 90, 482-487.
5. WO9735814, 1997.
6. EP0870784, 1998.
7. US2003144384, 2003.
8. Yunchao, H., Fansen, Z., Hu, Y., Chunying, L., Zhaoqiang, W., Weining, L., Shukai, Y., *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 56(12), 1523-1526.
9. Su, L., Qiao, S., Xiao, J., Tang, X., Zhao, G., Fu, S., *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81, 3268-3271.
10. Hovakeemian, G., Absi-Halabi, M., Lahalih, S., *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 38(4), 727-739.
11. Dairanieh I.S., Lahalih, S.M., Absi-Halabi, M., Dashti, A., *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 37(8), 2263-2274.
12. Absi-Halabi, M., Lahalih, S.M., Al-Khaled, T., *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 33(8), 2975-2984.
13. Lahalih, S.M., Absi-Halabi, M., Shuhaibar, K.F., *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 33(8), 2997-3004.
14. Dairanieh I.S., Absi-Halabi, M., Lahalih, S.M., Al-Khalid, T., *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 37(8), 2251-2262.
15. Pei, M., Yang, Y., Zhang, X., Zhang, J., Dong, J., *Cement and Concrete Research*, 2004, 34, 1417-1420.
16. Absi-Halabi, M., Lahalih, S.M., *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 36(1), 1-9.
17. Hsu, K.C., Lee, Y.F., *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 57(12), 1501-1509.
18. Chen, S.D., Hwang, C.H., Hsu, K.C., *Cement and Concrete Research*, 1999, 29, 255-259.