Yeni Nesil Süper Akışkanlaştırıcıların Sentezi, Karakterizasyonu ve Çimento Esaslı Yapı Malzemelerinde Kullanımı

S. Gamze Erzengin[1], Sabriye Perçin Özkorucuklu[2], Kübra Kaya[3], Gizem Yıldırım[4],

Özet

Farklı moleküler yapılarda sülfonat-karboksilat ve polikarboksilat bazlı polimerler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Süper akışkanlaştırıcıların çimento içerisinde işlevselliğini etkileyen adsorpsiyon miktarları belirlenerek, farklı polimerler için adsorpsiyon-akışkanlaştırma ilişkileri kurulmuştur. Betonun reolojik davranışının bilinmesi karıştırılma, taşınma, pompalanma ve inşaat alanında yerleştirilmesi açısından önem taşımaktadır. Bu kapsamda, sülfonat-karboksilat ve polikarboksilat bazlı polimerlerle akışkanlaştırılmış çimento hamurlarının reolojik davranışları incelenmiş, ayrıca işlenebilirlik ve basınç dayanımı tayini gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgular, kendi grubunda uzun polietilen oksit (PEO) yan zincirlere sahip sülfonat-karboksilatların kısa yan zincirli emsallerine kıyasla yüksek akışkanlaştırma ve akışkanlığı koruma özelliğine sahip olduğunu göstermiştir. Süper akışkanlaştırıcılar karşılaştırmalı olarak incelendiğinde, polikarboksilat bazlı katkıların sülfonat-karboksilat bazlılara göre çimentolu sistemlere oldukça yüksek performans sağladıkları belirlenmiştir. Çimento harçlarına uygulanan deneyler, eşit işlenebilirlikte katkısız harçlara göre polikarboksilat bazlı katkıların karışımın su ihtiyacını %20'lerin üzerinde azalttığını, karışımda yüksek oranda kıvam koruma sağladığını ve buna rağmen erken dayanımları olumsuz etkilemediğini ayrıca, basınç dayanımlarını arttırdığını göstermiştir.

Synthesis, Characterization of New Generation Superplasticizers and Their Applications in Cement-Based Construction Materials

Sulfonate-carboxylate and polycarboxylate-based polymers with different molecular structures were synthesized and characterized. The adsorption amounts, which affect the functionality of superplasticizers in cement, were determined and adsorption-flowability relations for different polymers were established. The rheological behaviour of concrete is important for mixing, transporting, pumping and handling in construction site. In this context, rheological behaviours of cement pastes superplasticized with sulfonate-carboxylates and polycarboxylates were investigated, workability and compressive strengths of samples were determined. The results showed that, sulfonate-carboxylates possessing long polyethylene oxide (PEO)-chains cause better flowability and flowability-retaining to pastes than their counterparts having short side chains. Comparatively, it was determined that polycarboxylates provide higher performance to cement systems than sulfonate-carboxylates. For equal workability, polycarboxylates reduced the water requirement of the mixture over 20% compared with plain mortar. Even though polycarboxlates provided higher flowability-retention, they did not negatively affect the early strengths and also improved the compressive strengths of the material.

1. GİRİŞ

Günümüzde yapı sektöründe kaliteli ve yüksek performanslı beton (YPB) üretimi, üzerinde araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılması gerekli olan konulardan birini oluşturmaktadır. Yapı projeleri incelendiğinde YPB kullanımına olan ihtiyacın hızla arttığı görülmektedir. Bu noktada önemli kriterlerden biri, yüksek mekanik dayanıma sahip beton üretimi için su/çimento oranının düşürülmesidir ancak karışım su içeriğindeki azalma etkin süper akışkanlaştırıcı (SA) beton katkılarının tercih edilmesini de beraberinde getirmektedir [1]. Çimento esaslı yapı malzemelerini yüksek oranda akışkanlaştıran (süper akışkanlaştırıcı) ve yapısı itibarıyla polikarboksilat kimyasına dayanan yeni nesil katkılar ilk olarak 1980'li yılların ortalarında Japonya'da üretilmeye başlanmıştır [2]. Geleneksel çimento süper akışkanlaştırıcılarına kıyasla polikarboksilat bazlı katkılar, polimer molekül yapıları ve polimer molekül ağırlıkları kolay değiştirilebilen, PEO yan, blok grupları ve fonksiyonel yapısının kontrol edilmesiyle farklı özellikler kazanan kimyasallardır [3]. Bu özellikleri sayesinde yeni nesil süper akışkanlaştırıcıların, çimento içerisinde mükemmel dağıtma kabiliyetinin ve kararlılığının olması, düşük dozlarda kullanımlarında bile çimento hamurunda etkin dağılmayı sağlaması kaçınılmazdır. Su azaltıcı katkılar beton karışımların su ihtiyacını %10-15 oranında azaltırken, süper akışkanlaştırıcı kullanımında bu durum

1) gamzeerzengin@sdu.edu.tr, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta,
2) sabriyeo@istanbul.edu.tr, İstanbul Üniversitesi, İstanbul
3) kubra_916@hotmail.com, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta
4) gizemyildirimbastemur@istanbul.edu.tr, İstanbul Üniversitesi, İstanbul

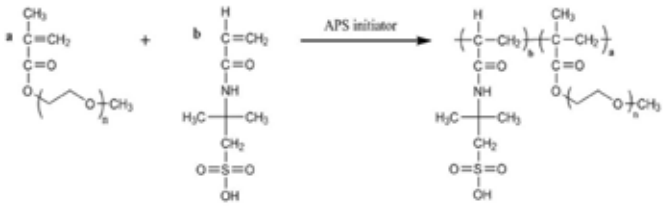
(*) Türkiye Hazır Beton Birliği tarafından düzenlenen Beton İstanbul 2017 Hazır Beton Kongresi'nde sunulmuştur.

%30-40 seviyelerine kadar çıkabilmekte [4], dolayısıyla beton dayanımı da artmaktadır. Sonuç olarak, beton katkı endüstrisinde bu sınıfa dâhil süper akışkanlaştırıcıların dünyadaki gereksinimi hızla artmaktadır.

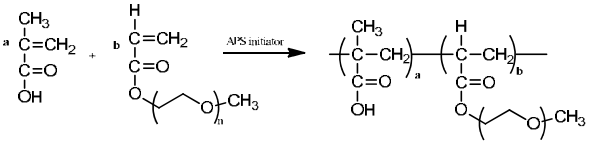
2. SA İÇEREN SİSTEMLERİN İNCELENMESİ

2.1. SA Sentezi

Beton üretiminde süper akışkanlaştırıcı olarak kullanılabilirliği olan suda çözünen sülfonat-karboksilat ve polikarboksilat bazlı polimerler, serbest radikalik polimerizasyon reaksiyonları ile sentezlenmiştir. Sülfonat-karboksilat bazlı kopolimer mPEG(M)A-co-AMPS, metoksipolietilen glikol metil eter (met) akrilat (mPEG(M)A) ve 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit (AMPS) monomerlerini içermektedir. Polikarboksilat bazlı kopolimerler ise, mPEG(M)A makromonomeri ile tekrarlayan metakrilik asit (MAA) birimlerinden oluşmaktadır. Aşağıda Şekil 1 ve Şekil 2'de her iki farklı türe ait SA'ların sentez reaksiyonları verilmektedir.



Şekil 1. Sülfonat-karboksilat bazlı süper akışkanlaştırıcının sentezi [5]



Şekil 2. Polikarboksilat bazlı süper akışkanlaştırıcının sentezi

Molekül yapıları bakımından tarak-tipi polimerler olarak da adlandırılan yukarıdaki SA'ların, molekül ağırlıklarının ve yapılarının kolaylıkla değiştirilebilmesi nedeniyle çimento içerisindeki etkileri de farklı olmaktadır. Burada önemli olan konu, polimer ana omurgasını oluşturan birimlerin elektrostatik yük değeri ile yan zincirleri oluşturan makromonomerin polimerdeki yüzdesel oranı ve molekül ağırlığıdır. Tablo 1'de çimento hamuru ve çimento harçlarında kullanılmak üzere sentezlenen SA'ların yapısal özellikleri yer almaktadır.

Tablo 1. SA'ların yapısal özellikleri

SA kodu	Kopolimer	Yan zincir molekül ağırlığı (M_n)
SA-1-A	mPEG(M)A-co-AMPS	950
SA-1-B	mPEG(M)A-co-AMPS	2000
SA-2-A	mPEG(M)A-co-MAA	950
SA-2-B	mPEG(M)A-co-MAA	2000

2.2. Deney Yöntemleri

Çimento yüzeyine adsorplanan SA'ların miktarı Toplam Organik Karbon (TOC) analizleri ile belirlenmiştir. Bu amaçla kütlece %0,2 katı kopolimer kütlesine denk gelen kopolimer çözeltisi su içerisinde çözülerek, 0,30 su/çimento (s/ç) oranında çimento hamurları hazırlanmıştır. Burada seçilen polimer kütlesi ve s/ç oranı Yamada ve ekibinin [6] çalışmasından alınmıştır. Karışım santrifüj tüplerine alınarak 4000 rpm üzerinde 1 dakika santrifüjlenmiştir. Tüp içinde katı kısım üzerinde kalan süpernatant bir enjektör yardımıyla alınmıştır. Çimento yüzeyinde adsorplanan SA miktarı, orijinal SA çözeltisi ve katı kısım üzerinde kalan süpernatantın TOC analizleri sonucu elde edilen sayısal değerlerin farkından belirlenmiştir.

Çimento hamuru ve harcının hazırlanmasında CEM I 42,5 R Portland çimentosu kullanılmıştır. SA'lar ile akışkanlaştırılan çimento hamurlarının reolojik davranışı, Anton Paar MCR52 reometrede gerçekleştirilen ölçümler sonucunda elde edilen akış eğrileri ile incelenmiştir. Burada, 0,1-100 s^{-1} kayma hızı aralığında alınan veriler RheoCompass1.11 yazılımı ile Bingham modeli uyarınca analiz edilerek, reolojik parametreler (eşik kayma gerilmesi-τ_0 ve plastik viskozite-μ_p) belirlenmiştir.

Çimento harçlarının işlenebilirliğinin tayininde TS EN 1015-3'e [7] bağlı kalınarak yayılma tablasında deneyler yürütülmüştür. Bu amaçla, 0,5 s/ç oranında referans (katkısız) ve % 0,2 (çimento kütlesine göre) SA dozunda harçlar hazırlanmış, SA'ların harçların işlenebilirliğine ve zamana bağlı (2 saat) kıvamın korunmasına olan etkileri belirlenmiştir.

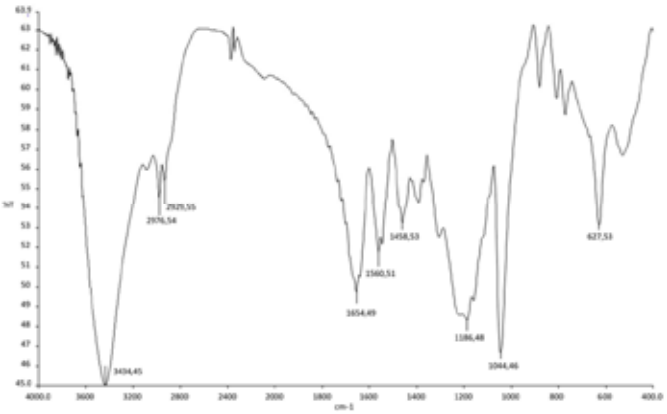
SA'lar ile akışkanlaştırılmış çimento harçlarının 7 ve 28 günlük basınç dayanımları TS EN 196-1 [8] Standardı'na göre test edilmiş, SA yapısının çimento harcının mekanik dayanımı üzerindeki etkileri tayin edilmiştir. Ayrca, referans harca ait mekanik dayanımlar da belirlenerek karşılaştırmalar yapılmıştır.

3. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

3.1. SA'ların Karakterizasyonu

Süper akışkanlaştırıcıların yapısal karakterizasyonu Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre (FTIR) ile KBr hap tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapısal karakterizasyonu temsil etmesi bakımından sadece sülfonat-karboksilat bazlı kopolimerin FTIR spektrumu Şekil 3'te sunulmaktadır. Burada, makromonomere (mPEG(M)A) ait alken C-H bantlarının kaybolması ve ayrıca N-H, S-O ve S=O gerilme bantlarının ortaya çıkması kopolimer yapısının oluştuğunu açıkça göstermektedir.

Yer kısıtlamasından dolayı sunulamayan polikarboksilat bazlı kopolimer ve monomerlerin FTIR spektrumlarında ise, 3200 cm^{-1} ve 2980 cm^{-1} civarında O-H ve C-H gerilme bandlarına ait pikler, 1580 cm^{-1} civarında tekrarlayan MAA ve mPEG(M)A birimlerindeki C=O grubuna ait pik, 1405 cm^{-1}de C-H eğilme bandı ve 1130 cm^{-1}de mPEG(M)A'daki eter (C-O-C) grubuna ait karakteristik band gözlenmiştir.



Şekil 3. Sülfonat-karboksilat bazlı kopolimerin FTIR spektrumu [5]

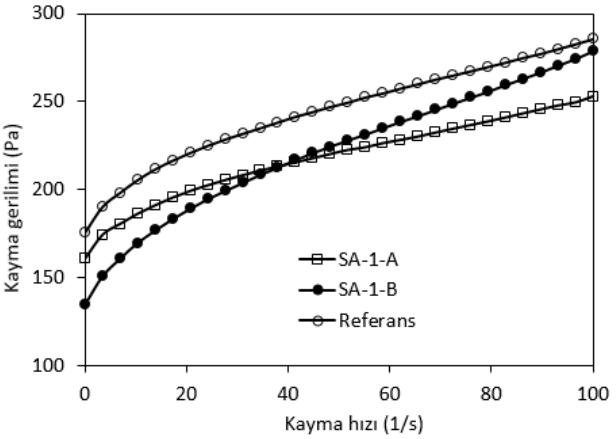
SA'ların sayıca ortalama molekül ağırlıkları (M_n), kütlece ortalama molekül ağırlıkları (M_w) ve heterojenlik indeksleri ($PDI=M_w/M_n$), su bazlı Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile belirlenmiştir. Tablo 2'den görüleceği üzere, polikarboksilat bazlı SA'ların (SA-2-A ve SA-2-B) yan zincir uzunluğu arttıkça molekül ağırlığı artarken, sülfonat-karboksilat bazlı olanlarda tam tersi bir durum söz konusu olmuştur. Kopolimerlerin heterojenlik indeksleri, polimer molekül ağırlığına bağlı eş polimer molekül ağırlığı oranını temsil eden bir değerdir. Heterojenlik indeksinin 1'e eşit olması polimer içerisinde sadece tek bir molekül uzunluğunun yer aldığını ifade etmektedir [2]. Tablo 2'den de görüleceği üzere, kopolimer yan zincir uzunluğunun değişmesiyle süper akışkanlaştırıcıların heterojenlik indeksleri de bir miktar farklılaşmaktadır.

Tablo 2. SA'ların molekül ağırlıkları ve heterojenlik (PDI) indeksleri

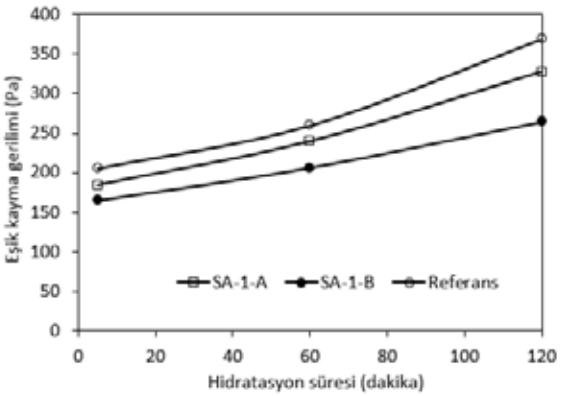
SA	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
SA-1-A	93.546	331.150	3,5
SA-1-B	75.146	159.690	2,1
SA-2-A	17.376	59.078	3,4
SA-2-B	26.640	82.584	3,1

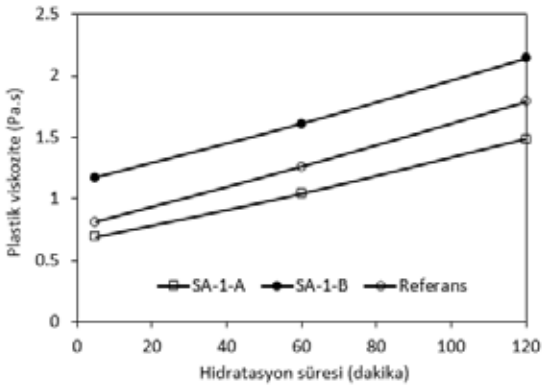
3.2. Çimento Hamurlarının Reolojik Davranışları

Çimento hamurlarının reolojik davranışının belirlenmesi amacıyla ölçümler gerçekleştirilmiş ve "Bingham modeli" uyarınca reolojik parametreler (eşik kayma gerilmesi-τ_0 ve plastik viskozite-μ_p) belirlenmiştir. Sülfonat-karboksilat bazlı SA'ların hamurları akışkanlaştırma oranı polikarboksilat bazlı emsallerine göre düşük olduğundan, karışımın s/ç oranı 0,35 olarak tercih edilmiştir. Bu oran, diğer grupta 0,31 olarak kullanılmıştır. Şekil 4'te, referans (katkısız) hamurla karşılaştırıldığında sülfonat-karboksilatlarla (çimento kütlesine göre %0,2 SA) hazırlanan hamurların daha yüksek akışkanlığa sahip olduğu görülmektedir. Reolojik parametreler açısından değerlendirildiğinde (Şekil 5), bu SA'ların hamurların eşik kayma gerilmesini zamana bağlı olarak düşürdüğü belirlenmiştir. Plastik viskozitelerde ise, kısa yan zincirlere sahip SA hamura referanstan daha düşük plastik viskozite sağlarken, bu durum uzun yan zincirli SA içeren hamurlarda zıt olarak gerçekleşmiştir. Uzun yan zincirlere sahip sülfonat-karboksilatların düşük molekül ağırlıkları nedeniyle, çimento taneciklerini dağıtma etkileri kısa yan zincirli emsallerine göre daha az etkin olmakta dolayısıyla plastik viskozite artmaktadır.



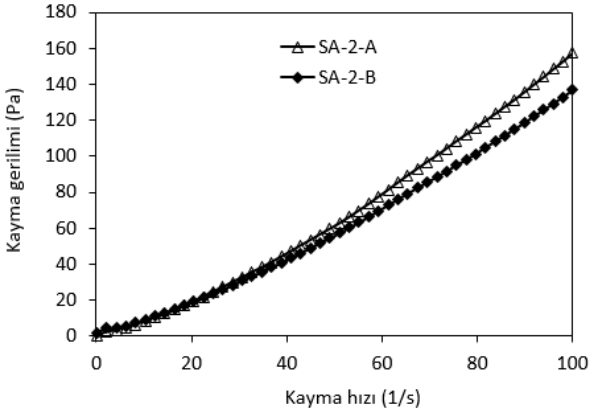
Şekil 4. Sülfonat-karboksilat bazlı SA içeren çimento hamurlarının akış eğrileri





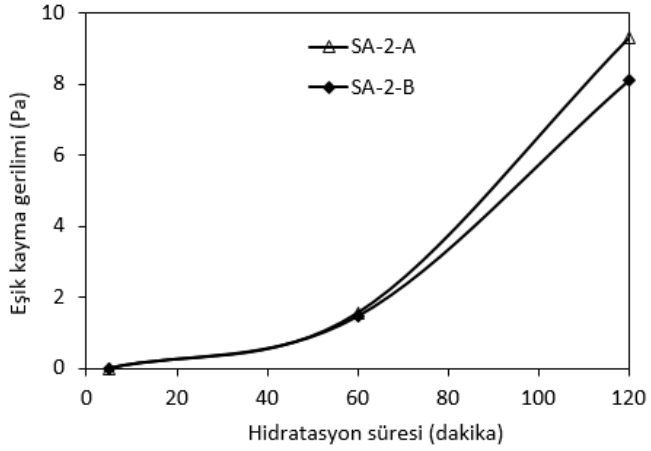
Şekil 5. Sülfonat-karboksilat bazlı SA'ların zamana bağlı reolojik parametrelere etkileri

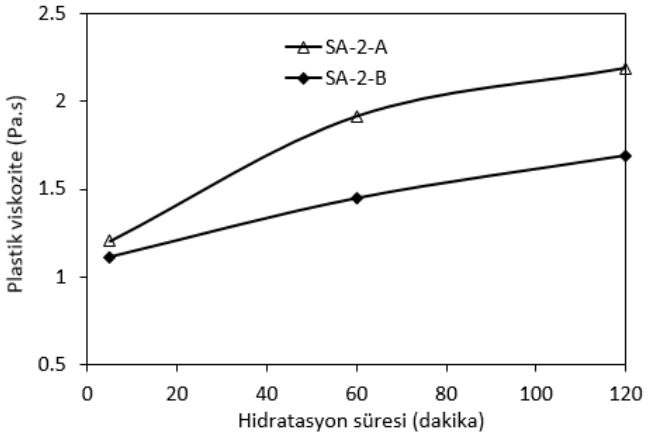
Polikarboksilat bazlı SA (%0,2) içeren hamurlarla gerçekleştirilen reolojik ölçüm sonuçları Şekil 6 ve Şekil 7'de yer almaktadır. Bu SA'lar ile hazırlanan çimento hamurlarının akış eğrileri, referans hamurun katılığına bağlı olarak ölçüm sonuçlarının tutarsızlığından dolayı sadece kendi içinde kıyaslanmıştır. Şekil 6'da uzun yan zincirlere sahip polikarboksilat bazlı SA'ların kısa yan zincirli emsaline kıyasla sistemi daha iyi akışkanlaştırdığı görülmektedir. Bu durum, uzun yan zincirli SA'ların daha yüksek sterik engelleme gücüyle çimento taneciklerini dağıtmasıyla açıklanabilir.



Şekil 6. Polikarboksilat bazlı SA içeren çimento hamurlarının akış eğrileri

Şekil 7'de polikarboksilat bazlı SA'lar ile hazırlanan örneklerin eşik kayma gerilmesi ve plastik viskozitelerinin zamana bağlı değişimleri yer almaktadır. Hidratasyonun ilk dakikalarında örneklerin eşik kayma gerilmesindeki farklar belirgin değilken, özellikle 60 dakika sonunda uzun yan zincirli SA'ların kayma eşiğinin azalışında daha etkili olduğu görülmüştür. Benzer durum, hamurların plastik viskozite-zaman grafiğinde de elde edilmiştir. Uzun yan zincirlere sahip SA'nın yüksek dağıtma etkisine bağlı olarak sistemi daha iyi akışkanlaştırdığı ve zamana bağlı olarak plastik viskoziteyi azalttığı belirlenmiştir.

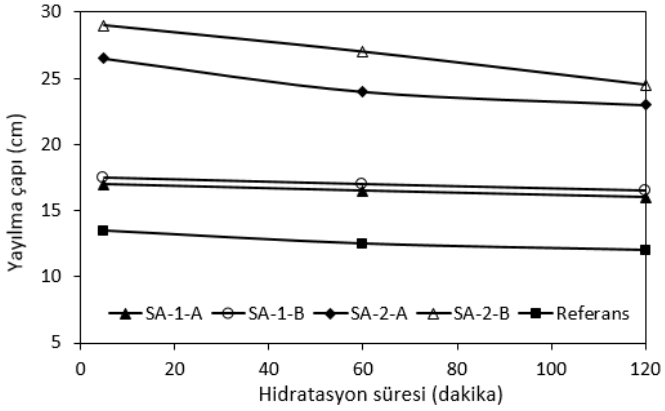




Şekil 7. Polikarboksilat bazlı SA'ların zamana bağlı reolojik parametrelere etkileri

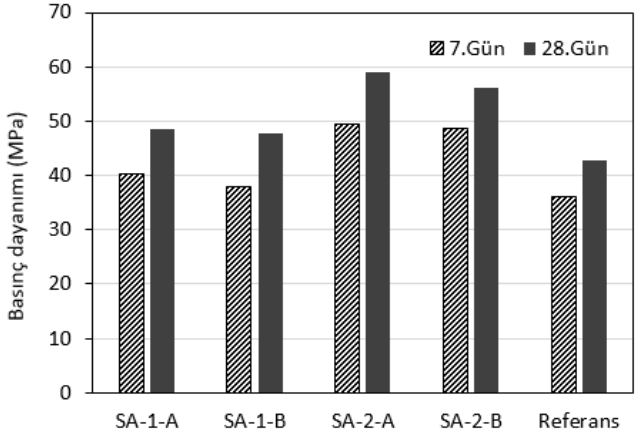
3.3. Harçlarda SA Adsorpsiyonu-Akışkanlık (İşlenebilirlik) İlişkileri

Süper akışkanlaştırıların çimento taneciklerini etkin dağıtabilmesi için çimento yüzeyine adsorplanması gerekmektedir. Sentezlenen SA'lar çimento hidratasyon ürünü olan etrenjit üzerine adsorplanırlar. Burada önemli olan özellik, kopolimer ana zincirinin (omurgasının) yüksek anyonik yüke sahip olmasıyla pozitif yüklü çimento yüzeyine tutunmasıdır. Literatürde, etkin SA adsorpsiyonu için çimentoda yüksek pozitif zeta potansiyelinin gerekliliği ifade edilmiştir [9]. Bir diğer çalışmada, yüksek miktarda SA'nın çimentonun C_3S ve C_2S'e (negatif zeta potansiyeline sahip) kıyasla C_3A ve C_4AF (pozitif zeta potansiyeline sahip) bileşenleri yüzeyine adsorplandığı belirtilmiştir [10]. Sülfonat-karboksilat yapısındaki AMPS ve polikarboksilat yapısındaki MAA anyonik yük yoğunluğu nedeniyle çimento tanelerine adsorplanan moleküldür. Bu SA'lardaki anyonik gruplardan kaynaklanan elektrostatik itme kuvvetlerinin çimento tanelerini dağıtma etkisi yanında, yan zincirlerden kaynaklanan sterik engel kuvvetlerinin çimento taneciklerini daha baskın bir şekilde birbirinden ayırdığı ifade edilebilir. Şekil 8'de harçların zamana bağlı yayılma değerleri yer almaktadır. Polikarboksilat içeren harçların, sülfonat-karboksilat içerenlere kıyasla daha yüksek akışkanlık özelliği sergilediği görülmüştür, bunun temel nedeni ise kopolimer ana zincirinin yapısal farklılığıdır. SA'lar ile akışkanlaştırılan harçların zamana bağlı işlenebilirliğinin korunmasında ise, işlenebilirlik sonuçlarının aksine sülfonat-karboksilatların daha iyi olduğu belirlenmiştir.



Şekil 8. SA (% 0,2) içeren çimento harçlarının zamana bağlı işlenebilirliği

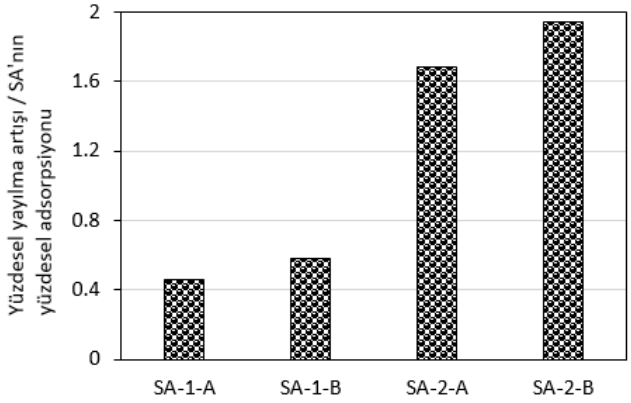
Farklı türdeki SA'ların çimento harçlarındaki performans karşılaştırması Şekil 9'da yer almaktadır. Her iki türe ait kopolimerlerin etkinliği, harçların referansa göre belirlenen yayılma artışlarının çimento yüzeyine adsorplanma yüzdesine oranlanmasıyla hesaplanmıştır. Burada en etkili SA'nın, uzun yan zincirlere sahip polikarboksilat bazlı SA olduğu görülmektedir. Performans sıralamasını kısa yan zincirli polikarboksilat, uzun yan zincirli sülfonat-karboksilat ve kısa yan zincirli sülfonat-karboksilat izlemektedir.



Şekil 9. Farklı türdeki SA'ların performans karşılaştırması

3.4. SA İçeren Harçların Mekanik Dayanımı

Süper akışkanlaştırıcılar, betona yüksek işlenebilirlik kazandıran, bunun yanısıra karışımın su ihtiyacını da azaltan ve sonuçta malzemenin dayanımına olumlu katkılar sağlayan kimyasallardır. Şekil 10'da farklı türdeki SA'ların harçların 7. ve 28. günde basınç dayanımına etkileri sunulmaktadır. Burada, referans harçla eşit işlenebilirlikte SA (%0,2) içeren harçlar hazırlanmıştır. Sonuçta, SA-2-B sistemi akışkanlaştırma bakımından en etkili SA olmasına rağmen, harçların dayanımına en yüksek katkıyı SA-2-A sağlamıştır. Farklı türdeki SA'lar karşılaştırıldığında, polikarboksilatların yüksek akışkanlaştırma ve karışım suyunu indirgeme özelliğine bağlı olarak, harç dayanımını da olumlu yönde arttıran (28. günde ref.'a göre % 37,3) bir süper akışkanlaştırıcı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, sentezlenen tüm SA'ların harçların erken dayanımları üzerinde olumsuz etkiye neden olmadığı elde edilen bir diğer bulgudur.



Şekil 10. Farklı türdeki SA'ların harçların dayanımına etkileri

3.5. Genel Sonuçlar ve Değerlendirme

Farklı moleküler yapılarda sentezlenen süper akışkanlaştırıcıların çimento hamur ve harçlarındaki etkileri adsorpsiyon, işlenebilirlik, reolojik davranış ve mekanik dayanım özellikleri açısından incelenmiştir. Sülfonat-karboksilat ve polikarboksilat bazlı kopolimerlerin çimento esaslı sistemlerin işlenebilirliğini ve akışkanlığını iyileştirdiği, sözkonusu sistemlerde süper akışkanlaştırıcı ve yüksek oranda su azaltıcı katkı olarak kullanılabilirliği olduğu gösterilmiştir. Her iki grup birlikte incelendiğinde polikarboksilat bazlı SA'ların hem işlenebilirlik hem de mekanik dayanım anlamında sisteme daha üstün katkılar sağladığı belirlenmiştir. Sentezlenen SA'lar çimentonun priz süresini bir miktar uzatabilmektedir ancak deneylerden elde edilen bulgular bu SA'ların malzemenin erken dayanımına olumsuz etkileri olmadığı yönündedir. 213M373 No.lu proje kapsamında gerçekleştirilen ancak bu çalışmada kısıtlamalar dolayısıyla aktarılamayan bir diğer bulgu da, özellikle polikarboksilat bazlı kopolimerlerin karışım suyunu %20-25'in üzerinde indirgeyebilme yeteneğidir. Sonuç olarak yürütülen çalışmanın, gelecekte gelişmiş özelliklere sahip yüksek performanslı yeni polimerlerin moleküler tasarımına da katkıları olacağı düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma "Yeni Özelliklere Sahip Polikarboksilat Bazlı Süperakışkanlaştırıcı Sentezi ve Çimento İçeren Sistemlerdeki İşlenebilirlik ve Reolojik Etkilerinin Belirlenmesi" başlıklı projenin bir bölümünü kapsamaktadır ve yazarlar Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) 213M373 projesine sağladıkları finansal destekten ötürü teşekkür ederler.

Kaynaklar

1. Büyükyağcı, A., Tuzcu, G., Aras, L., "Synthesis of Copolymers of Methoxy Polyethylene Glycol Acrylate and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic Acid: Its Characterization and Application as Superplasticizer in Concrete", **Cement and Concrete Research,** No. 39, pp. 629-635, 2009.

2. Plank, J., Pöllmann, K., Zouaoui, N., Andres, P.R., Schaefer, C., "Synthesis and Performance of Methacrylic Ester Based Polycarboxylate Superplasticizers Possessing Hydroxyl Terminated Poly(ethylene glycol) Side Chains", **Cement and Concrete Research,** No. 38, pp. 1210-1216, 2008.

3. Cho, H.-Y., Suh, J.-M., "Effects of the Synthetic Conditions of Poly{carboxylate-g-(ethylene glycol) ethyl ether} on the Dispersibility in Cement Paste", **Cement and Concrete Research,** No. 35, pp. 891-899, 2005.

4. Ramachandran, V.S., **Concrete Admixtures Handbook**, Noyes Publications, 1995.

5. Erzengin, S.G., Bodur, A., Perçin Özkorucuklu, S., Yıldırım, G., Coban, Ö., "Applications of Sulfonate–carboxylate Copolymers in Cement", **Advances in Cement Research,** No. 28 (10), pp. 630-642, 2016.

6. Yamada, K., Takahashi, T., Hanehara, S., Matsuhisa, M., "Effects of the Chemical Structure on the Properties of Polycarboxylate-type Superplasticizer", **Cement and Concrete Research,** No. 30, pp. 197-207, 2000.

7. TS EN 1015-3 Kagir Harcı- Deney Metotları- Bölüm 3: Taze Harç Kıvamının Tayini (Yayılma Tablası ile). TSE, Ankara: Türk Standardları Enstitüsü; 2000.

8. TS EN 196-1 Çimento Deney Metotları - Bölüm 1: Dayanım Tayini. TSE, Ankara: Türk Standardları Enstitüsü; 2016.

9. Plank, J., Hirsch, C., "Impact of Zeta Potential of Early Cement Hydration Phases on Superplasticizer Adsorption", **Cement and Concrete Research,** No. 37, pp. 537-542, 2007.

10. Yoshioka, K., Tazawa, E.-I., Kawai, K., Enohata, T., "Adsorption Characteristics of Superplasticizers on Cement Component Minerals", **Cement and Concrete Research,** No. 32, pp. 1507-1513, 2002.