

POLİMER-ÇİMENTO ETKİLEŞİMİ ÜZERİNE BİR İNCELEME: BETONUN KATİLİ KİLLER

Tolga Kaptı*,
Ayda G. Ünlü**

Özet

Betonun öncüsü, MÖ 1300 civarında, Orta Doğu inşaatçıları, dövülmüş kil kaleleri ve ev duvarlarının dış taraflarını ince, nemli bir yanmış kireç taşı kaplamasıyla kapladıklarında, havadaki gazlarla kimyasal olarak reaksiyona girdiğini ve sert, koruyucu bir yüzey oluşturduğunu keşfettilerinde icat edildi. Ancak betonun yakın tarihindeki en önemli devrim süperakışkanlaştırıcı polimerlerin beton üretiminde kullanımının keşfi ile gerçekleşmiştir. Bu makalenin ilk bölümünde söz konusu süperakışkanlaştırıcı polimerlerin kimyasal yapılarından ve betonda kullanımının yarattığı avantaj ve dezavantajlardan bahsedilmektedir. Bir sonraki bölümde ise beton uygulamalarında giderek daha fazla tercih edilen polikarboksilat eter (PCE) tipi süperakışkanlaştırıcıların yapıları ve üretim metotları ayrıntılı olarak anlatılmaktadır. Bu bölüm aynı zamanda PCE yapısının beton performansını etkileyen faktörleri olan ana zincir uzunluğu, ana zincir kimyasal yapısı, yan zincir uzunluğu, yan zincirlerin kimyasal yapısı, yan zincir dağılımı, anyonik yük yoğunluğu, yan zincirin ana zince bağlanma yapısını da kapsamaktadır. Makalenin üçüncü bölümünde, PCE tipi süperakışkanlaştırıcıların beton içerisindeki davranışı iki temel mekanizma bağlamında ayrıntı

A Review on Polymer-Cement Interaction: Does Clay Kill the Concrete?

The precursor to concrete was invented around 1300 BC, when Middle Eastern builders discovered that when they covered the exterior of forged clay castles and house walls with a thin, moistened coating of burnt limestone, it chemically reacted with gases in the air and formed a hard, protective surface. However, the most important revolution in the recent history of concrete was the discovery of the use of superplasticizer polymers in concrete production. In the first part of this article, the chemical structures of these superplasticizer polymers and the advantages and disadvantages of their use in concrete are covered. In the next section, the structures and production methods of polycarboxylate ether (PCE) type superplasticizers, which are increasingly preferred in concrete applications, are explained in detail.

tılandırılmıştır: Elektrostatik itme ve sterik engel.

Beton katkısı içerisinde süperakışkanlaştırıcı polimerlerin kullanımı her ne kadar sektörün çehresini değiştirmiş olsa da beton harcı içerisinde bulunan farklı kil yapılarının PCE tabanlı süperakışkanlaştırıcıların çalışma performansına farklı şekilde etki ettiği ve negatif sonuçlar alınabildiği bilinmektedir. Makalenin dördüncü bölümünde bu istenmeyen etkinin sebebinin açıklamak üzere PCE'lerin kil ile etkileşim mekanizmaları iki temel mekanizma bağlamında ayrıntılandırılmıştır: Yüzey adsorpsiyonu ve kemisorpsiyon. Makalenin son bölümünde ise bu etkileşimleri elimine etmek için akademide ve endüstride uygulanan oyalayıcı ajan kullanımı ve PCE molekülünün modifikasyonu yöntemleri tanımlanmış ve örneklendirilmiştir.

1. Betonda süperakışkanlaştırıcı kullanımı

İşlenebilirliğin artırılması, akışkan betonların üretimi ve yüksek dayanımlı beton üretebilmek için daha az su kullanarak beton üretebilmek için süperakışkanlaştırıcı katkıların kullanılması gerekmektedir. Yaklaşık %15 su azaltarak beton üretebilmemizi sağlayan akışkanlaştırıcı katkılarının daha üstün olarak %30 su azaltarak beton yapabilmeyi mümkün kılan katkılara süperakışkanlaştırıcı katkı denmektedir.

(*) t.kapti@polisankimya.com, Polisan Kimya AR-GE Müdürü

(**) a.unlu@polisankimya.com, Polisan Kimya AR-GE Uzmanı

This section also covers the factors affecting the concrete performance, which are the main chain length, main chain chemical structure, side chain length, chemical structure of the side chains, side chain distribution, anionic charge density, the side chain binding structure to the main chain of the PCE structure.

In the third part of the article, the behavior of PCE type superplasticizers in concrete is elaborated in the context of two basic mechanisms: electrostatic repulsion and steric barrier.

Although the use of superplasticizer polymers in concrete admixtures has changed the face of the industry, it is known that different clay structures in concrete mortar affect the working performance of PCE-based superplasticizers differently and negative results can be obtained. In the fourth part of the article, the interaction mechanisms of PCEs with clay are elaborated in the context of two basic mechanisms to explain the reason for this undesirable effect: Surface adsorption and chemisorption. In the last part of the article, the use of sacrificial agents and modification methods of the PCE molecule applied in academia and industry to eliminate these interactions are described and exemplified.

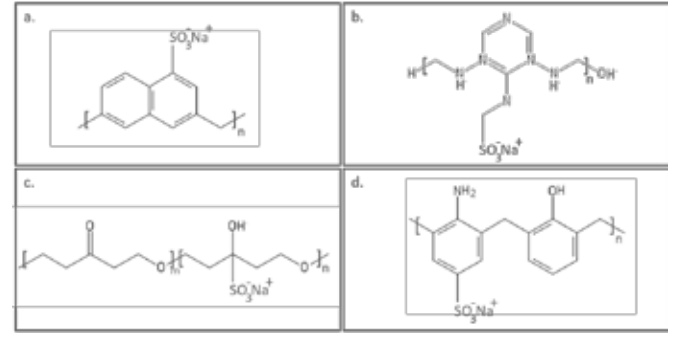
Beton teknolojisi için süperakışkanlaştırıcılar çok önemli bir dönüm noktası olmuştur. Beton-da kullanılan süperakışkanlaştırıcılar çimento parçacıklarının dağılımını sağlayarak betonun işlenebilirliğini ve akışkanlığının önemli ölçüde artırır [1-3]. Süperakışkanlaştırıcıların yardımı ile günümüzde yüksek performanslı betonlar, kendiliğinden yerleşen beton ve yüksek dayanımlı beton olarak üretilebilmektedir [4].

İlk olarak polikondensat polimerleri olan sülfonatlı melamin formaldehit reçinesi (PMS) (Şekil 1.a) ve sülfonatlı naftalin formaldehit (BNS) (Şekil 1.b) süperakışkanlaştırıcı olarak betonda kullanılmaya başlanmıştır. Bu iki polikondensat polimeri aynı yıl içinde Almanya ve Japonya'da iki farklı firmada keşfedilmiştir. Bu aşamadan sonra beton teknolojisi ileri doğru büyük bir adım atmıştır. 1970'lerden sonra süperakışkanlaştırıcıların beton teknolojisinde önemli olduğu anlaşılmıştır ve bu yıllardan sonra kullanımı yaygınlaşmıştır [5, 6]. Beton uygulamalarında süperakışkanlaştırıcı olarak polikondensatlar son derece başarılı olmalarına rağmen bazı eksiklikleri bulunmaktadır. Bunlardan en önemlisi naftalin bazlı olan polikondensat polimerleri dispersiyon performansını uzun süre koruyamamaktadır (zayıf slump davranışı). Buna ek olarak, BNS düşük sıcaklıklarda kristallenir ve Na_2SO_4 çöktürür. Melamin içerikli olan yüksek ham madde maliyetine sahiptir ve düşük w/c oranlarında düşük performans gösterir [7].

Bir diğer polikondensat bazlı süperakışkanlaştırıcı olan aseton formaldehit, sülfonat aseton formaldehit ve sülfinitin aldol kondenzasyonu ile sentezlenir. Şekil 1.c'de kimyasal yapısı verilen polikondensat AFS olarak bilinmektedir [8]. Renginin koyu kırmızı olması, AFS'nin kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. AFS ucuz ham madde içeriği, basit sentez yöntemi ve düşük hava sürüklenme özellikleri sebebiyle bazı ülkelerde tercih

edilmektedir. Özellikle Çin'de düşük ham madde içeriği, PCE ile karışılabilirliği ve kil ve siltli agregalara karşı sağlamlığı sebebiyle kullanılmaktadır [7].

Çin'de sülfanilik asit, fenol ve formaldehit (SPF) bazlı nispeten düşük maliyetli bir polikondensat yakın zamanda geliştirilmiştir [9]. SPF, AFS ile benzer özellikler göstermesinin yanında AFS'ye göre daha az yoğun renkli olduğu için kullanım alanı daha fazladır. Bunun yanında fenolat içeriğinden dolayı slump kaybı muadillerine göre daha azdır. SPF'nin kimyasal yapısı Şekil 1.d'de gösterilmiştir.



Şekil 1. a. Sülfonatlı Melamin Formaldehit reçinesi (PMS); b. Sülfonatlı Naftalin Formaldehit reçinesi (BNS); c. Aseton Formaldehit Sülfonat reçinesi (AFS); d. Sodyum Sülfanilat Fenol Formaldehit Kondensatı (SSPF)

Bütün polikondensat süperakışkanlaştırıcıların, farklı çimento tiplerine ve çeşitli agrega kalitelerine karşı iyi toleransları vardır. Birçok üstünlüğün yanında polikondensatlar ciddi eksikliklere de sahiptir. Düşük slump koruma performansı, düşük w/c oranında dispersiyon performansında düşüş ve serbest formaldehit içeriği polikondensat tipi süperakışkanlaştırıcıların eksiklikleri olarak sayılabilir. Bu eksiklikleri bertaraf etmek için 1981 yılında Japon firması Nippon Shokubai tarafından tamamen yeni bir kimyasal yapı ile yeni bir süperakışkanlaştırıcı polikarboksilat (PCE) geliştirilmiştir.

Polikarboksilat süperakışkanlaştırıcılar yüksek su kesme performansına sahip ve çoğunlukla köprüler, otoyollar, tüneller barajlar, yüksek binalar gibi betonun yüksek performansın gerektiği koşullarda kullanılır. Ürün olarak çevre dostu, yanıcı ve patlayıcı özellikleri olmaya ve kara yolu, tren yolu ve gemi taşımacılığı ile güvenle taşınabilen özellikleri sebebiyle son yıllarda kullanımı hızla artmıştır. Diğer süperakışkanlaştırıcı tiplerinin ulaşamadığı yüksek performans ve teknolojik limitlere ulaşarak birçok zorlu projenin yapılabilmesine olanak sağlamıştır.

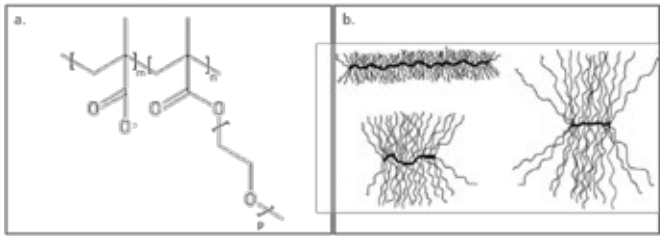
Avantajları olarak hızlı slump kaybını önlemeleri, düşük dozajlarda çalışabilmeleri, uzun süre akışkanlık sağlamaları ve betona pompalanma özelliği vermesi sayılabilir. Bunların yanında polikarboksilat üretiminin farklı şekillerde yapılabilmesi ve polikarboksilatın kimyasal yapısının çeşitlendirilebilmesi polimerin performansını da farklı koşullara göre dizayn edilmesini sağlamaktadır.

Avantajlarının yanında polikarboksilat süperakışkanlaştırıcıların bazı problemlili kısımları da vardır. Sıcaklık değişimlerinden performansının etkilenmesi, düşük w/c oranlarında işlenebilirliğin azalması, kile karşı toleransının düşük olması geliştirmek için üzerine çalışılması gereken konular olarak sayılabilir.

2. Polikarboksilat esaslı süperakışkanlaştırıcıların kimyasal yapısı ve üretim metotları

Taraklı yapıdaki PCE polimeri genellikle anyonik hidroksilik karboksilat grubu (COO⁻) ve uzun, elastik yan zincir nonyonik hidrofilik polietilen oksit (PEO) pendant (yan) zincirlerinin birleşmesiyle oluşturulur. Anyonik ana zinciri metakrilik asit olan ve metakrilik ester yan zincirli genel bir kopolimer PCE örneği Şekil 2.a'da gösterilmiştir.

Şematik olarak PCE polimeri Şekil 2.b'de gösterildiği gibi farklı taraklı yapılarda olabilmektedir.



Şekil 2. a. Polikarboksilat polimeri kimyasal yapısı; b. PCE molekülünün farklı taraklı yapıları

PCE'lerin üretiminde iki ana sentetik yaklaşım kullanılmaktadır. İlki, karboksilik gruplar içeren bir monomerin, yan zinciri taşıyan bir monomer ile serbest radikal kopolimerizasyonudur.

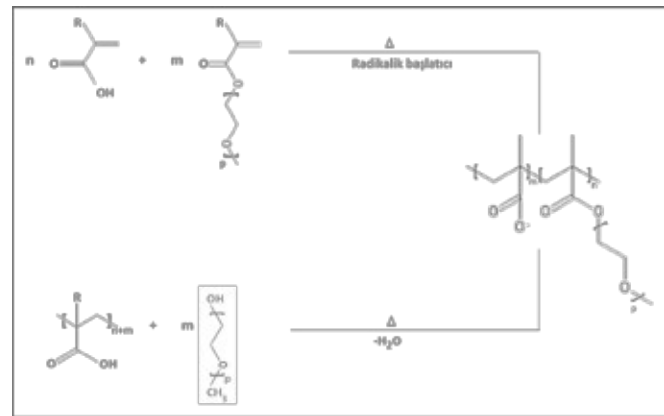
Bu sentez yöntemi, daha basit bir deneysel prosedüre sahip olduğu ve daha uygun maliyetli olduğu için endüstride özellikle tercih edilmektedir. Ayrıca, radikal kopolimerizasyon, ana zincire farklı türde monomerlerin dâhil edilmesi için idealdir. Bu prosedürde, ana zincir boyunca yan zincirler gradyan bir dağılım göstermektedir. Aynı zamanda, hem monomerlerin istatistiksel dağılımı hem de polimerlerin boyutu açısından yüksek polidispersiteye sahip PCE polimerleri oluşturulur. İki monomerin reaktivitesi farklı olacağından, serbest radikal

kopolimerizasyonu ile sentezlenen PCE'ler, ana zincir boyunca yan zincirler gradyan dağılıma sahip olmaktadır. Bu tür PCE'ler için tipik polidispersite indeksi (PDI) iki ile üç arasındadır. Bu yöntemde molekül ağırlığını kontrol edebilmek için bir zincir transfer ajanı kullanılmaktadır. Polimerizasyon için sodyum peroksodisülfat veya Fe⁺²/H₂O₂, rongalite/Fe⁺²/H₂O₂ veya askorbik asit/H₂O₂ redoks sistemleri gibi çeşitli başlatıcı sistemler kullanılabilir. Tepkime tipik olarak 60-80 °C'de gerçekleştirilir.

Diğer sentez yöntemi, monofonksiyonel bir PEG'in önceden oluşturulmuş karboksilik gruplar içeren bir polimerle esterleştirme veya amidasyon reaksiyonudur. Bu prosedür sayesinde, ana polimer zincir uzunluğunun sabit olması ve yan zincirlerin ana zincir boyunca daha homojen bir şekilde dağılması nedeniyle, daha dar bir moleküler ağırlık dağılımına sahip PCE'lerin üretilmesine imkan sağlar. Bu yöntemde polimere farklı özellikler verebilmek için uygun molar oran kullanılmalıdır. Yüksek sıcaklıkta esterleşme/amidleşme tepkimesi için suyun uzaklaştırılması verimin artırılması için gereklidir [10].

Bu sentez yöntemi ile üretilen PCE tiplerinden genellikle poliakrilik veya polimetakrilik asit (PAA veya PMA) ana zincirinden ve metoksi polietilen glikolün (MPEG) yan zincirlerinden oluşan tipi kullanılır.

Bu iki sentez yönteminin içeren şematik bir gösterimi Şekil 3'te verilmiştir.



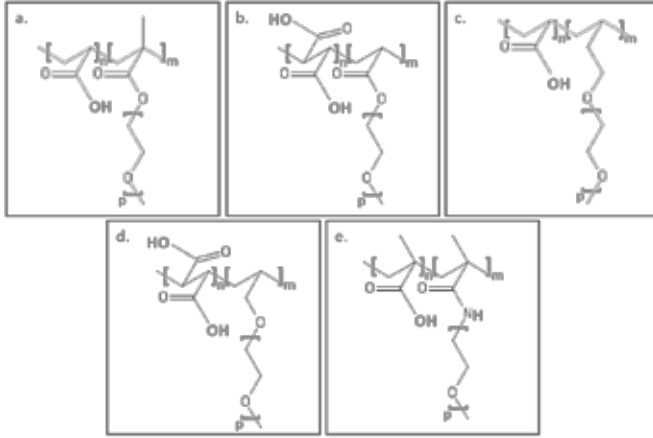
Şekil 3: İki farklı PCE üretim yönteminin şematik gösterimi

Üretim yöntemlerine ve kullanılacak monomerlere göre PCE polimeri 5 ana gruba ayrılabilir;

- Ester ve monoproitik asit içeren PCE (EsMa),
- Ester ve poliproitik asit ya da anhidrit içeren PCE (EsPa),
- Alil ya da eter ve monoproitik asit içeren PCE (AlMa),
- Alil ya da eter ve poliproitik asit ya da anhidrit içeren PCE (AlPa),

- Amit bağı içeren PCE (Amit),

Bu tanımlanan PCE grupları için örnek polimer yapıları Şekil 4'te gösterilmiştir.



Şekil 4. Farklı PCE polimerler örnekleri; a. EsMA; b. EsPa; c. AlMa; d. AlPa; e. Amit

Polimerlerin radikalik kopolimerizasyonu ile üretiminde kullanılan PEG içerikli monomerin yapısına göre de PCE polimeri çeşitlendirilebilir. Bunlardan en çok bilineni metakrilat ester içeren bir makromonomer ile metakrilik asitin serbest radikalik kopolimerizasyonu ile üretilen MPEG içerikli olan PCE'lerdir. MPEG-tipi olanlara ek olarak içerdikleri PEG içeren monomer yapısına bağlı olarak geliştirilen farklı PCE çeşitleri de mevcuttur. Alkil metoksi ya da hidroksil poli(etilen glikol) (APEG) eter ve maleik anhidrit monomerlerinin serbest radikalik kopolimerizasyonu ile APEG-tipi PCE sentezlenmiştir [11]. Vinil eter içerikli makromonomer ve maleik anhidrit monomeri ile VPEG-tipi PCE [12] geliştirilmiştir. Metilallil metoksi ya da hidroksi poli(etilen glikol) eter makromonomeri ve akrilik asit monomer olarak kullanılan HPEG-tipi PCE [13, 14] ve izoprenil oksi poli(etilen glikol) makromonomeri kullanılarak geliştirilen IPEG-tipi PCE [15] diğer radikalik kopolimerleşme metodu ile üretilen PCE çeşitleri olarak sıralanabilir.

PCE polimerinin kimyasal yapısı farklı molekül tasarımlarını yapmayı kolaylaştırmaktadır. Bu sebepten tek bir PCE polimerinden ziyade farklı yapılar ve özelliklerde PCE polimerleri geliştirilmiştir. Çimento ile uyumluluğu molekül yapısı ile doğrudan ilgilidir.

Polikarboksilatların performansını belirleyen ana faktörler şunlardır:

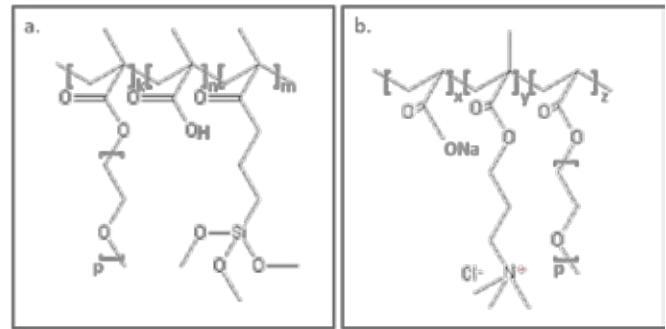
- Ana zincir (backbone) uzunluğu,
- Ana zincir kimyasal yapısı (akrilik, metakrilik, maleik vb.)
- Yan zincir (side chain) uzunluğu,

- Yan zincirlerin kimyasal yapısı (PEG, polipropilen oksit, vb.)
- Yan zincir dağılımı (rastgele, gradyan)
- Anyonik yük yoğunluğu,
- Yan zincirin ana zincire bağlanma yapısı (ester, eter, amid, vb.)

PCE'lerin üretiminde kullanılan yan zincirler genellikle, 750 ila 5.000 g/mol molar ağırlıkta polietilen glikol (PEG) yapısıdır. PEG yan zincirleri, PCE'ye yüksek hidrofiliklik kazandırır. Bu tür PCE'lerin hidrofilik karakteri, PEG yerine polipropilen oksit (PPO) yan zincirler kullanılarak azaltılabilir. Farklı suda çözünürlüğe sahip polimerler bu yan zincirleri karıştırarak farklı kopolimerize ürünler elde edilebilir. PPO yan zincirleri PCE'ye hava sürüklenme özelliğini azaltmak gibi farklı özellikler verebilir [16].

PCE süperakışkanlaştırıcıların performanslarını farklı amaçlar göre değiştirmek için polimer farklı monomerler ile modifiye edilerek terpolimerler elde edilir. Özellikle bu tür modifikasyonların sebebi farklı tür çimentolar ile polimerin uyumunu sağlamaktır. Örneğin, metoksisilanlar ile modifiye edilmiş polikarboksilatlar (Şekil 5.a), geleneksel süperakışkanlaştırıcıların aksine, yüksek sülfat içerikli çimentolarda kullanıldığında çok etkili olmaktadır [17].

Başka bir çalışmada PCE modifikasyonu ile amfoterik PCE'leri (Şekil 5.b) geliştirilmiştir. Süperakışkanlaştırıcı'nın silika ve kalsiyum silikat hidrat gibi negatif yüklü bileşikler üzerine adsorpsiyonunu artırmak amacıyla sentezlenmiştir. Bu amfoterik PCE'ler, ana zincirde kuartanize amonyum grupları ile karboksilik gruplar taşıyan monomerlerin polimerleştirilmesiyle elde edilmektedir. Özellikle bu tip süperakışkanlaştırıcılar, daha yüksek erken dayanımı, daha kısa priz sürelerine ve PCE'nin yüksek su kesme kapasitesi nedeniyle prekast beton uygulamaları için çok uygundur [18].



Şekil 5. a. Metoksisilan ile modifiye edilmiş PCE kimyasal yapısı; b. Amfoterik PCE kimyasal yapısı

PCE'de anyonik grup modifikasyonu, polimerin sülfat rekabetine karşı direncini arttırmanın iyi bir yoludur. Eş değer yük

yoğunluğunda, dikarboksilat polimeri monokarboksilat olanlara göre sülfat iyon konsantrasyonlarına daha az duyarlıdır, buna karşın fosfat PCE diğerlerine göre oldukça duyarsızdır [19].

3. Polikarboksilat esaslı süperakışkanlaştırıcıların çalışma prensibi

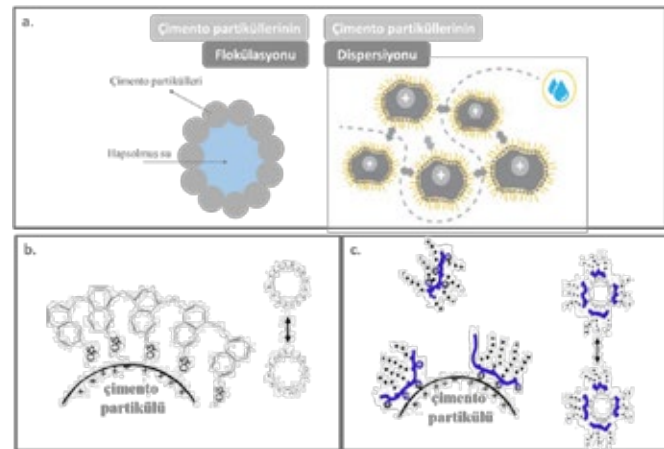
Literatürde süperakışkanlaştırıcı katkıların çimentonun hidratasyonu üzerindeki etkileri ve bu etkilerin sertleşmiş çimento hamurunun morfolojisi ve mikroyapısına yansımaları ile ilgili çok sayıda çalışma bildirilmiştir. Literatürde, başlangıç hidratasyon reaksiyonları sırasında hidratlanan çimento tanelerinin yüzeyinde adsorblanan süperakışkanlaştırıcı moleküllerin dispersiv etkiye sebep olduğuna dair genel bir anlayış mevcuttur. Ancak, bir tür kulombik etkileşimin ötesinde adsorpsiyonun kimyasal doğası hakkında çok az içgörü bulunabilmektedir. Çimento ile süperakışkanlaştırıcı arasındaki adsorpsiyon mekanizması açıkça anlaşılmamış olsa da, gözlenen etkileri açıklamak için bir dizi farklı mekanizma öne sürülmüştür [20-22]. Makalenin bu bölümünün amacı polikarboksilat esaslı süperakışkanlaştırıcıların çimento ile etkileşimi ve beton özelliklerine etkileri üzerine literatürde mevcut olan ilgili bilgileri perspektif hâline getirmek ve önerilen reaksiyonlara dayalı bir model oluşturmaktır.

Literatürde polikarboksilatların çalışma prensibine dair mutabık kalınan dispersiv etki mekanizmasının harç özelliklerine yansımaları harç içerisinde suyun serbest dolaşımı ile açıklanmaktadır. Çimento parçacıkları su ile temas ettiğinde negatif ve pozitif bölgelerin arasındaki elektrostatik etkiden dolayı topaklaşır (floküle olur). Bu topaklanmış çimento parçalarının arasında su parçaları sıkışıp kalır. Süperakışkanlaştırıcıların eklenmesi ile sıkışmış suyun serbest kalması sağlanır ve çimento hamuru ya da beton harcının akması kolaylaştırılmış olur (Şekil 6.a).

Süperakışkanlaştırıcılarda farklı kimyasal yapılarından dolayı çimento partikül yüzeyine adsorbe olmasından sonra farklı dispersiyon mekanizmaları görülmektedir. Süperakışkanlaştırıcıların dispersiyon mekanizması genel iki etki ile açıklanmaktadır:

Elektrostatik itme: Melamin ve naftalin bazlı polikondensat süperakışkanlaştırıcılar elektrostatik itme kuvveti yardımı ile dispersiyon sağlar. Polimer zincirleri yapılarında bulunan sülfonat grupları ($-SO_3$) yoluyla çimento partiküllerinin yüzeyine adsorbe olur ve böylece çimento partikülleri negatif yüklenmiş olur (Şekil 6.b). Bu sayede, çimento partikülleri arasında bir elektrostatik itme kuvveti meydana gelerek topaklanma önlenmiş olur [23, 24].

Sterik engel: Daimon ve Roy'un kilometre taşı olarak kabul edilen makalesinin ardından, uzun yıllar boyunca elektrostatik itme birincil dağılım mekanizması olarak kabul edilmiştir [25, 26]. Söz konusu makalenin sonuçları, "zeta potansiyelinin reoloji üzerindeki etkisinin kanıtlanmadığını ve sterik stabilizasyonun eşit derecede önemli olabileceğini" belirten Banfill, tarafından sorgulandı (Banfill, 1979). Buradaki temel argüman, iyonik kuvvetin yüksek olduğu ($\sim 0.1M$) çimentolu sistemlerde parçacıkların birbirine yaklaşmasını önlemek için elektrostatik kuvvetin tek başına yeterli olamayacağıdır. Ancak, bu argüman yıllar sonra polikarboksilatların ortaya çıkışına kadar kabul görmemiştir [27]. PCE süperakışkanlaştırıcının dispersiyon mekanizmasını anlamak için birçok çalışma yapılmıştır [28, 29]. Sonuç olarak, hidrofilik yan zincirlerin birbirlerine sterik engel oluşturması ile dispersiyon sağlanması belirleyici etken olarak belirlenmiştir (Şekil 6.c). Bu etkinin yanında PCE polimerinde bulunan negatif yüklü fonksiyonel gruplar ($-COO$) varlığından dolayı elektrostatik itme ile dispersiyon güçlendirilmektedir. Bu etki sayesinde sülfonat anyonik grubu içeren polikondensat süperakışkanlaştırıcılarından daha az anyonik fonksiyonel grubu içermesine rağmen PCE'ler diğerlerinden daha üstün bir dispersiyon etkinliği göstermektedir [30].



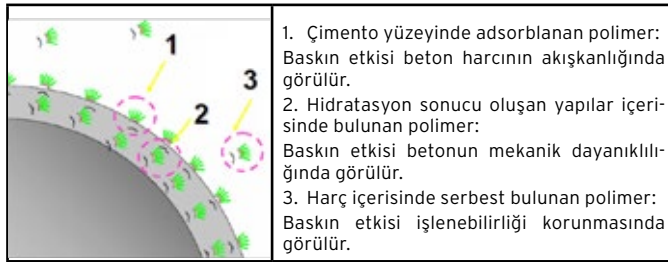
Şekil 6. a. Beton harcına süperakışkanlaştırıcının eklenmesi ile suyun serbest kalması; Çimento partikülleri ile akışkanlaştırıcı polimer arasındaki: b. Elektrostatik itme kuvveti, c. Sterik engel

Temel dispersiyon karakteristiği üzerine literatürde bir mütabakat sağlanmış olsa da çimento harcı içerisinde polimerin davranışı açıklamak için yeterli olmadığı açıktır. Çimentonun hidratasyonu karmaşık bir sistem oluşturduğu için polimerin davranışını da hidratasyon aşamalarını göz önünde bulundurarak kategorilendirmek ve incelemek daha takip edilebilir olacaktır.

Çimento hidratasyonu, her biri hem sürecin doğası hem de sistemin o andaki durumu tarafından belirlenen bir hızda gerçekleşen birleştirilmiş kimyasal işlemlerin bir koleksiyonu olarak düşünülebilir. Bu işlemler aşağıdaki kategorilerden birine girer [31]:

1. Çözünme/ayırışma; moleküler birimlerin suyla temas hâlinde katı yüzeyden ayrılmasını içerir.
2. Difüzyon; çözelti bileşenlerinin çimento hamurunun boşluk hacimleri boyunca veya adsorpsiyon tabakasındaki katıların yüzeyleri boyunca taşınmasını tanımlar.
3. Büyüme; yüzey bağlanmasını, moleküler birimlerin kendi kendine adsorpsiyon katmanı içindeki kristalli veya amorf bir katının yapısına dâhil edilmesini içerir.
4. Nükleasyon; katı oluşumuna yol açan kütleli serbest enerji, yeni katı-sıvı arayüzünü oluşturmak için gereken enerjiye karşılık daha fazla olduğunda, katı yüzeyler üzerinde heterojen veya çözelti içinde homojen olarak çökeltme başlamasıdır.
5. Kompleks oluşturma; katı yüzeylerde iyon kompleksleri veya adsorbe edilmiş moleküler kompleksler oluşturmak için basit iyonlar arasındaki reaksiyonları kapsar.
6. Adsorpsiyon; bir sıvıdaki katı bir partikülün yüzeyi gibi bir arayüzde iyonların veya diğer moleküler birimlerin birikmesidir.

Çimento hidratasyonu aşamalarının her birinde gerçekleşen kimyasal etkileşimlerin doğası göz önüne alındığında, harç içerisinde bulunan süperakışkanlaştırıcı polimerlerin etkilerini üç temel başlık altında incelemek mümkündür (Şekil 7):



Şekil 7. Süperakışkanlaştırıcı polimerin beton harcının ve betonun özelliklerine etkileri

1. Çimento yüzeyinde adsorblanan polimer

Çimento yüzeyine adsorbe olan süperakışkanlaştırıcı polimerler, çimento-çözelti arayüzünde su ve Ca^{+2} iyonlarının difüzyonunu engeller [32]. Bu etkileşim ise harcın akışkanlığı ve işlenebilirliği üzerinde belirleyici rol oynar.

2. Hidratasyon sonucu oluşan yapılar içerisinde bulunan polimer

Ca^{2+} iyonları, Ca içeren türlerin nükleasyonunu ve çökeltmesini engelleyen süperakışkanlaştırıcı polimerler ile kompleksler oluşturur [33]. Diğer bir deyişle, eklenen süperakışkanlaştırıcının bir kısmı, çeşitli hidratasyon ürünlerinde reaksiyona katılabilir ve bu katılıma söz konusu fraksiyonun, çimento aglomeratlarını dağıtmak için kullanılamayacağı anlamına gelir. Bu kısma dâhil olan polimerler; interkalasyon, birlikte çökeltme veya miselleştirme yoluyla, yani bir organomineral fazın oluşturulmasıyla -özellikle Aft ($Al_2O_3-Fe_2O_3-tri$) ve C-S-H oluşumu sırasındaki kimyasal reaksiyonlarla- tüketilir. Bu süreç, Aft'nin normalde en yüksek çökme oranına sahip olduğu ilk dakikalarda en önemli gibi görünmektedir. Su ile temas hâlinde oluşan ilk fazlardan biri olan Aft'nin morfolojisi süperakışkanlaştırıcıların varlığında değişir. Ek olarak hidratlı alüminat fazlarının oluşumu sırasında polimerlerin araya girmesi de beklenir [34, 35]. Bu katılımın betonun mekanik dayanıklılığına doğrudan etki etmesi beklenir.

3. Harç içerisinde serbest bulunan polimer

Üçüncü kısım, ne tüketilen ne de adsorbe edilmeyen ve sulu fazda çözülmüş kalan fazla süperakışkanlaştırıcılardan oluşur. Diğer bir deyişle, polimer tüketimini karşılamaya yetecek kadar polimer eklendikten sonra sulu fazda kalan süperakışkanlaştırıcıdır. Bu durumda sistemin polimerle doymuş olduğu söylenebilir. Burada, adsorpsiyon kinetiğine bağlı olarak, polimerlerin adsorpsiyonla çimentonun tamamen kaplanması durumu elde edilmeden de çözelti içinde kalabileceği akıld tutulmalıdır [36]. Organomineral faz tamamlandıktan sonra süperakışkanlaştırıcıların mevcut yüzeylere adsorpsiyon için uygun hâle geldiği görülmektedir. Çimento aglomeratlarının dağılımına en çok katkıda bulunması beklenen kısım ise polimerin bu fraksiyonudur [37].

Gecikmiş süperakışkanlaştırıcı ilavesi, özellikle organomineral fazda hapsolmuş ve dispersiyona katkıda bulunmayacak polimer tüketimini azaltabilir. Çözeltiye uzanan yan zincirlerle sahip polimerler için, ilave süresinin işlenebilirlik üzerinde daha az etkisi olmaktadır [38].

4. Polikarboksilat esaslı süperakışkanlaştırıcıların kil ile etkileşimi

Kil mineralleri her türlü tortul ve tortul kayaçta meydana gelir. Kil çok ince taneli bir sedimanter mineral olup, tane boyu 0,02 mm'den küçüktür. Kili oluşturan başlıca yapı taşı alüminyum içeriği yüksek olan minerallerdir. Genel olarak $mAl_2O_3.nSiO_2.pH_2O$ kimyasal formülü ile ifade edilir [39, 40].

Kil mineralleri, tetrahedron (T, düzgün dört yüzlü) ve oktahedron (O, düzgün sekiz yüzlü) olmak üzere iki farklı atomik

kristal yapıdaki katmanların oluşturduğu tabakaların değişik kombinasyonlarının üst üste gelmesi ile oluşmaktadır. Kil mineralleri bu oluşumlara göre sınıflandırılır. Bir tetrahedron katman ile bir oktahedron katmanın bağlanmasıyla kalınlığı 0,72 nm olan iki katmanlı kil tabakası (TO, 1:1 tabakası), bir oktahedron katmanın iki tarafına birer tetrahedron katmanının bağlanmasıyla kalınlığı 1,0 nm olan üç katmanlı kil tabakası (TOT, 2:1 tabakası) oluşur [41].

İki katmanlı (TO, 1:1) kil minerallerinde yer alan tetrahedronların oksijenleri, katmanın üst yüzeyinde bir oksijen düzlemi oluştururken, oktahedronların alt yüzeyindeki oksijenlerin açıkta kalan eksi yükleri hidrojen iyonu (H+) ile OH düzlemi oluşturmaktadır. İki katmanlı iki tabaka üst üste geldiğinde tetrahedronların oksijenleri ile oktahedronların hidroksitleri arasında hidrojen bağları (O-H-O) oluşur. Bu nedenle, katmanlar arasına su ve benzeri moleküllerin girmesi zorlaşır ve katmanlar arası istenilen ölçüde açılmaz.

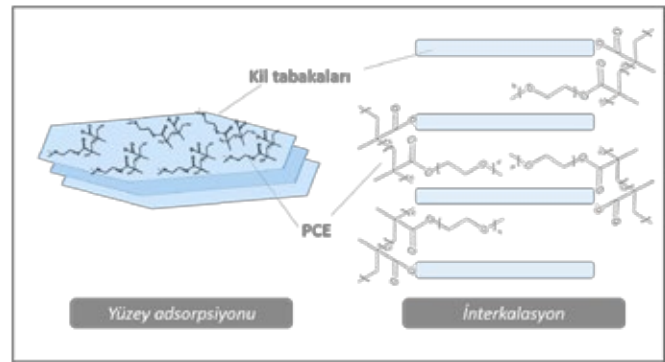
Üç katmanlı (TOT, 2:1) simektit tabakasının ortasında bir oktahedron katmanı, alt ve üstte ise birer tetrahedron katmanı bulunmaktadır. Tetrahedronlardan dolayı katmanın iki yüzeyinde de oksijen düzlemleri yer alır. Kil katmanlarının üst üste gelmesi ile oksijen düzlemleri de karşı karşıya gelmiş olur. Eksi yüklü oksijen iyonlarını birbirine bağlayan katyon olmadığı için tabakalar birbirini elektriksel olarak çekmez. Bu nedenle, üç tabakalı (2:1) simektit minerallerinde tabakalar arası açıklık çekilen su miktarı arttıkça artarak 1,8 nm'ye kadar yükselir [42].

Killerin kristal yapısını oluşturan tetrahedral ve oktahedral yapıların içinde bulunan katyonlar (Si ve Al) birbirleriyle yer değiştirebilir. Bu yer değiştirmeye izomorf yer değiştirme denir. Bu yer değiştirmeler sonunda katyonların farklı yük miktarlarından dolayı bulundukları yapılarda elektriksel yük dengeleri bozulur ve pozitif yük fazlalıkları oluşur. Bu durum tabakaların yüzeyleri negatif olarak yüklenmesine neden olur. Negatif yükler çevrelerinde bulunan katyonları adsorblar. Bu katyonlar elektriksel olarak nötrlenmeyi sağlarlar ve zayıf elektriksel kuvvetlerle tutunur. Adsorplanan bu katyonlar ortama eklenen başka katyonlarla yer değiştirebilir [39, 41].

Beton içeriğinde en çok karşımıza çıkan kil örneği ise montmorilonittir. Kimyasal yapısı alüminyum hidrosilikatlardan oluşan montmorilonit, alüminyum tabakasının iki silisyum tabakasının arasına girmesi ile meydana gelen ve üç katmanlı (TOT, 2:1) bir kil mineralidir. Ortada yer alan alüminyum oktahedralleri, her iki yanda bulunan silisyum tetrahedralleri tarafından sandviçlenmiş durumda bulunur. Hücrelerinin birbirlerine zayıf Van der Waals bağlarıyla tutunmasından dolayı tabakaların ayrılması diğer kil minerallerine kıyasla daha kolaydır. Tabakalı bir yapıya sahip olan montmoriloniti diğer kil gruplarından ayıran en önemli özelliklerden birisi su

ile şişmesidir. Bunun sebebi ise suyun tabakalar arasında adsorplanmasıdır [40, 42].

Killer, beton bileşeninde istenmeyen malzemelerdir. Geniş yüzey alanlarının olması ve su ile şişmelerinden kaynaklı betonun su ihtiyacını artırmamasından dolayı beton için zararlı malzemelerdir. Aynı zamanda daha yüksek su ihtiyacı neticesinde betonun işlenebilirliğini, dayanıklılığını ve kuruma-büzülmesini artırır [43]. Bunlara ek olarak PCE süperakışkanlaştırıcının performansını olumsuz yönde etkiler [44, 45]. Agregada bulunan farklı kil yapılarına göre PCE performansları farklılık göstermektedir. Killerin yapısından kaynaklı olarak PCE polimeri farklı şekilde etkileşim göstermektedir. Etkileşim iki şekilde olmaktadır (Şekil 8);



Şekil 8. PCE'nin kil yüzeyine adsorpsiyonu ve interkalasyonu [50]

1. Yüzey adsorpsiyonu (fiziksel):

Kil yüzeyleri genellikle negatif yüklüdür. Bu nedenle katyonik yapıdaki polimerler kolaylıkla kil yüzeyine adsorbe olabilir. Çimento içerisindeki Ca^{+2} iyonları bağlanmış kil yüzeylerine anyonik yüklere sahip PCE polimeri adsorpsiyonu olmaktadır [46-48]. Bu mekanizma tüm farklı tipteki killer için geçerlidir ancak killerin yüzey yüklerine göre farklılık göstermektedir.

2. İnterkalasyon (kemisorpsiyon)

Bu durumda, PCE molekülleri kil tabakaları arasında (özellikle montmorillonit gibi şişebilen yapıdaki killer) hapsedilir. PCE'de bulunan polietilen glikol yan zincirlerinin alüminosilikat tabakalarının yüzeyleri üzerinde bulunan silanol gruplarına su molekülleri yardımı ile hidrojen bağı yapmasıyla bağlanma gerçekleşir. Bu etki tabakaları arasında katyon bulunan killerde görülmektedir [49, 50].

5. Kil varlığında uygulanan çözümler

Akademik ve endüstriyel alanda polikarboksilat eter esaslı süperakışkanlaştırıcıların killere karşı olan duyarlılık problemini çözmek için birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar

temel olarak iki grup altında özetlenebilir:

1. Oyalayıcı ajan kullanımı:

1.1. PCE bileşenlerinin poli(met)akrilik asit ile temsil edilen omurga ve polietilen glikol ile temsil edilen yan zincir olarak ayrı ayrı adsorblanma miktarlarının analizi, yan zincirin kil üzerinde yüksek oranlarda adsorblanırken (~400 mg/g kil), polimer omurgasının çok daha az adsorblandığı (~ 30 mg/g kil) tespit edilmiştir [51]. Bu tespit sadece PCE'de bulunan polietilen oksit yan zincirinin kil ile ana etkileşimi sağladığını göstermez; ayrıca, konunun çözümü için de yol göstermektedir. Anyonik yükünün bir sonucu olarak daha düşük interkalasyon eğilimi gösteren PCE molekülü yerine kil ile etkileşim kuvveti daha yüksek olan saf PEG veya PEG gibi oyalayıcı ajanlar kullanılarak PCE'nin kil yerine çimento ile etkileşmesi sağlanmaktadır [52]. Bu konseptin dezavantajı, PEG veya MPEG, PCE'lerin hava sürüklenme sorununa önemli ölçüde katkıda bulunduğundan, köpüklenmenin kuvvetli bir şekilde artmasıdır [53].

1.2. Bu yan etkiyi gözlemlemeden kil toleransı sorununun çözümü -endüstriyel olarak da en fazla tercih edilen yöntem olan- PCE'nin yüksek miktarda sarfiyatı ile sağlanabilmektedir. PCE kullanım dozajını artırmak her ne kadar farklı bir yaklaşım olarak sunulsa da, kilin doygunluğa ulaşmasını ve bu noktadan sonra ilave olarak eklenen PCE'nin çimento ile etkileşmesini sağlamak temel olarak oyalayıcı ajan kullanımı ile aynı stratejidir. Ancak, bu yöntemin tercih edilmesinin sebebi henüz daha ekonomik bir çözümün sunulmamış olmasıdır.

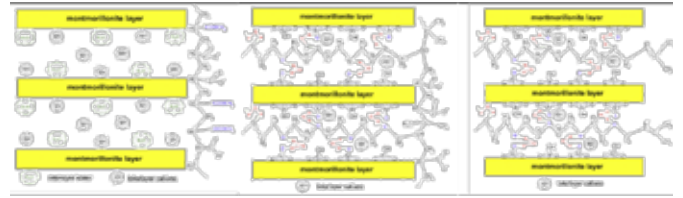
1.3. Oyalayıcı ajan kategorisinde başka bir çözüm olarak, kilin şişmesini tamamen engelleyen katyonik polimerlerin eklenmesi önerilmiştir [54]. Bu durumda kilin su ile şişmesi engellenir ve böylece su tüketimi azaltılarak beton performansı etkilenmemiş olur. Bu sayede kil tabakaları katyonik polimer tarafından engellendiği için PCE moleküllerinin kile bağlanması engellenmiş olur.

1.4. PCE'nin kil içeren harçta performansını arttırmak için yapılan geliştirmeler kapsamında literatürde rastlanan bir diğer yaklaşım ise kile afinitesi yüksek olan ve sterik engel oluşturacak bir oyalayıcı ajan kullanarak PCE'nin kil ile etkileşimini engellemektir. Örneğin; Zeng ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [55] kil tarafından yüksek adsorplanma kapasitesi olan bir kuaternize edilmiş lignosülfonat geliştirilmiştir. Bu çalışmada lignosülfonatin büyük molekül yapısı ile kile bağlanmasından sonra kil etrafında sterik bir engel oluşturması ve PCE ile kilin adsorpsiyon yapması engellenmesi sağlanmıştır. XRD analizi kullanılarak kuaternize lignosülfonatin kil yüzeyine adsorbe olduğu ve interkalasyon yapmadığı belirlenmiştir. Literatürde buna benzer kile afinitesi yüksek oya-

layıcı ajan geliştirme çalışmalarına rastlanmaktadır [56, 57].

2. PCE molekülünün modifikasyonu

Önceki çalışmalar göstermiştir ki, PCE'de kil toleransının baskın sebebi yan zincirleri oluşturan PEO zincirlerinin kile afinitesinin yüksek olmasıdır (Şekil 9). PCE molekülünün bu dezavantajı ortadan kaldırmaya yönelik modifikasyonuna dair çalışmalara literatürde rastlamak mümkündür. Ancak bu yaklaşımların hiçbirisi henüz ticarileşecek fayda oranına ulaşamamıştır.



Şekil 9. PEO zincirlerinin kile afinitesinin şematik gösterimi [59]

2.1. Yan zincir yapısını değiştirmek

PCE ile kilin etkileşim mekanizması göz önüne alındığında kilin uyumsuzluk probleminde en iyi çözümün, PEO yan zincirleri içermeyen yeni bir PCE yapısı olacağı aklı gelmektedir. Literatürde, bu tür polimerler, yan zincir taşıyan makromonomerler olarak metakrilik asidin hidroksialkil esterleri veya vinil eterler kullanılarak sentezlenmiştir [48, 58]. Söz konusu çalışmalarda XRD analizi kullanılarak, bu yeni polikarboksilatların kil ile yan zincir interkalasyonu oluşturmadığı ve sadece küçük miktarlarda (~25 mg polimer/g kil) adsorbe olduğu gözlemlenmiştir. Bu polimerler kil afiniteleri düşük olduğu için benzer miktarlarda killi ortamda daha yüksek performans gösterirken, kil oranı düşük ortamlarda performansları konvansiyonel PCE'lerin gerisinde kalmaktadır.

2.2. PCE'nin optimizasyonu

Bir diğer yaklaşım ise PCE'nin yan zincir uzunluğu, anyonik yük oranı veya graft yoğunluğunu değiştirerek PCE'yi kil toleransını minimuma indirecek şekilde optimize etmektir. Örneğin, PCE üzerindeki yan zincir yoğunluğunun PCE'nin killi ortamdaki performansının etkilenmesini incelemek için Tan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada polietilen oksit (PEO) içerebilir PCE'ler geliştirilmiştir ve kil toleransları kıyaslanmıştır. Bu çalışmanın sonucunda kil toleransı yüksek olan PCE'lerin PEO içeriği düşük olanlar olduğu saptanmıştır [59]. Werani ve Lei ise farklı uzunlukta mPEG'ler ile PCE sentezleyip elde ettikleri polimerlerin montmorilonit ile etkileşimini ve kil toleransını incelemişlerdir. Bu çalışmanın sonucunda, kısa zincir uzunluğuna sahip mPEG ile sentezlenen polimerlerin daha iyi kil toleransı sonuçları verdiğini raporlamışlardır [60]. Ancak bu yak-

laşımında optimize edilmeye çalışılan parametrelerin PCE'nin performansını doğrudan etkileyen parametreler olduğunu unutmamak gerekir. Kil toleransı yükselirken PCE'nin süperakışkanlaştırıcı özelliklerinin de değişiyor olması bu yöntemin tercih edilmesinin önüne geçmektedir.

2.3. PCE molekülünü sterik etki yaratacak şekilde modifiye etmek

Literatürde karşımıza çıkan bir diğer yaklaşım ise PCE ile kil arasında oluşması istenen sterik etkiyi PCE molekülü üzerinde yaratmaktır. Bunun için iki ayrı strateji izlenmiştir. İlki PCE'nin molekül yapısını değiştirmek olmuştur. Örneğin; Lie ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada hem bir katyonik interkalatör geliştirmişlerdir hem de yıldız şekilli yeni nesil bir PCE geliştirmişlerdir. Akrilik asit ve akrilamid monomerleri içeren, Hoffmann yeniden düzenlemesi (rearrangement) ve katyonlama tepkimesi kullanarak katyonik bir interkalatör sentezleyerek kil minerallerine PCE'den yüksek bağlanma ilgisi olan polimerler geliştirmişlerdir. Aynı çalışma içerisinde ticari tarak şekilli PCE'lerden farklı olarak yıldız şekilli PCE'ler geliştirilmiş ve kile karşı toleransları ve dispersiyon etkileri kıyaslanmıştır. Çalışma sonucu kile karşı en yüksek toleransı interkalatör ve yıldız şekilli PCE'nin birlikte kullanılması ile elde edildiği görülmüştür [61]. İkinci strateji ise pendant grupları sterik etki yaratacak şekilde modifiye etmektir. Örneğin; bir diğer çalışmada PCE'nin kil toleransını artırmak için belli oranda PEG yan zinciri büyük bir grup olan siklo dekstirin yan zinciri ile değiştirilmiş ve bu büyük grubun hem sterik etkisinden yararlanılmış hem de PCE'nin interkalasyon yapma eğilimi azaltılmıştır. Yeni PCE performansı, kontrol grubu PCE ye göre killi çimentoda daha yüksek bulunmuştur [62].

6. Sonuç

Genel hatlarıyla beton katkısı olarak kullanılan süperakışkanlaştırıcı polimerlerinden ve bu polimerlerin artı ve eksi yönlerini ve yapılarını ortaya koyduğumuz bu yazımızda özellikle PCE süperakışkanlaştırıcı polimerinin yapısını, kullanım avantajlarını, sahada karşılaşılan dezavantajlarını, üretim metotlarını ve çeşitlerini detaylandırdık.

PCE polimerinin beton uygulamalarında performansını etkileyen faktörleri ana zincir uzunluğu, ana zincir kimyasal yapısı, yan zincir uzunluğu, yan zincirlerin kimyasal yapısı, yan zincir dağılımı, anyonik yük yoğunluğu, yan zincirin ana zince bağlanma yapısı olarak tanımladık.

Beton kimyasalı olarak PCE polimerinin çalışma prensibini elektrostatik itme ve sterik engel mekanizmaları üzerinden anlattık ve harç içerisinde bulunan süperakışkanlaştırıcı polimerlerin etkilerini üç temel başlık altında inceledik;

- Çimento yüzeyinde adsorblanan polimer harcın akışkanlığı ve işlenebilirliği üzerinde belirleyici rol oynar.

- Hidratasyon sonucu oluşan yapılar içerisinde bulunan polimer betonun mekanik dayanıklılığına doğrudan etki etmesi beklenir.
- Harç içerisinde serbest bulunan polimer, çimento aglomeratlarının dağılımına en çok katkıda bulunması beklenen kısımdır.

Bu çalışmada özetlendiği şekilde farklı kil yapıları PCE süperakışkanlaştırıcıların çalışma performansına ve çimento dağıtma etkisine farklı şekilde etki etmektedir. Bu çalışmada PCE polimerinin kil ile etkileşimi iki farklı şekilde tanımlanmıştır;

- Fiziksel etkileşim olan yüzey adsorpsiyonu tüm killer için geçerli bir etkileşimdir.
- Kemisorpsiyon olarak bilinen interkalasyon ise tabakalı killer için geçerli bir etkileşimdir.

Son olarak yazıda bu etkileşimleri elimine etmek için akademi ve endüstride uygulanan oyalayıcı ajan kullanımı ve PCE molekülünün modifikasyonu yöntemlerinin neler olduğunu tanımladık.

Beton üreticilerinin uzun yıllardır karşılaştığı kil sorununa kimyasal bir bakış ile sebeplerinin tartışıldığı ve çözüm yollarını tanımlandığı bu yazıda genel bir değerlendirme yapılmıştır. Beton katkısı üzerine AR-GE çalışmalarına devam eden kimyasal firmalarında, beton katkısı olarak kullanılacak polimerleri tasarlarırken kille olan etkileşimi göz önüne alarak polimerin kimyasal yapısını tasarlamak ve kil ile çalışacak en doğru süperakışkanlaştırıcı kimyasalın yapılması çalışmaları devam etmektedir.

7. Kaynakça

- [1] P. Aitcin, C. Jolicoeur, J. Macgregor, "Superplasticizers: How They Work and Why They Occasionally Don't", Concrete International, 16, pp. 45-52, 1994.
- [2] V. Ramachandran, V. Malhotra, C. Jolicoeur, N. Spiratos. "Superplasticizers: Properties and Applications in Concrete.", Ottawa: Natural Resources Canada, Canada Centre For Mineral and Energy Technology, Ottawa, (1997).
- [3] E. Sakai, M. Daimon, "Mechanisms of Superplastification", Materials Science of Concrete IV, J. Am. Ceram. Soc., pp. 91-111, 1995.
- [4] J. Walraven, "High Performance Concrete: A Material with a Large Potential", J. Adv. Concr. Technol., 7, pp. 145-156, 2009.
- [5] V. Malhotra, Innovative Applications of Superplasticizers in Concrete: A Review, Proceeding of The International Symposium, The Role of Admixtures in High Performance Concrete, 5, pp. 421-460, 1999.
- [6] I. Torresan, R. Magarotto, R. Khurana, "Development of a New Betanaphthalene Sulfonate-Based Superplasticizer Especially Studied for Precast Application." ACI Special Publication, 173, pp. 559-582, 1997.

- [7] G. Chen, H. Zhu, And G. Huang, "Modified Aliphatic Superplasticizer and Preparation Method Thereof", CN103113036, 2014.
- [8] A. Aignesberger, J. Plank, "Saeuregruppen Containing Thermostable Hydrophilic Condensation Products of Aldehydes and Ketones", DE3144673, 1981.
- [9] M. Pei, Y. Yang, X. Zhang, J. Zhang, And Y. Li, "Synthesis and Properties of Watersoluble Sulfonated Acetoneformaldehyde Resin", J. Appl. Polym. Sci., 91, pp. 3248-3250, 2004.
- [10] J. Guicquero, P. Maitresse, M. Mosquet, A. Sers, "Water Soluble or Water Dispersible Dispersing Agent for Cement Compositions and Mineral Particle Aqueous Suspension, and Additives Containing Such Dispersing Agent", WO1999047468, 1999.
- [11] S. Akimoto, S. Honda, T. Yasukohchi, "Additives for Cement", US4946904, 1992.
- [12] G. Albrecht, A. Kern, J. Penkner, J. Weichmann, "Copolymers Based on Oxyalkyleneglycol Alkenyl Ethers and Derivatives of Unsaturated Dicarboxylic Acids", EP0736553, 1996.
- [13] Z. Wang, Y. Xu, H. Wu, X. Liu, F. Zheng, H. Li, S. Cui, M. Lan, Y. Wang, "A Room Temperature Synthesis Method for Polycarboxylate Superplasticizer", CN103897119, 2013.
- [14] D. Hamada, F. Yamato, T. Mizunuma, H. Ichikawa, "Additive Mixture for Cement-Based Concrete or Mortar Contains a Copolymer of Polyalkoxylated Unsaturated Acid and a Mixture of Alkoxylated Carboxylic Acid with a Corresponding Ester and/or an Alkoxylated Alcohol", DE10048139, 2001.
- [15] M. Yamamoto, T. Uno, Y. Onda, H. Tanaka, A. Yamashita, T. Hirata, N. Hirano, "Copolymer for Cement Admixtures and its Production Process and Use", US6727315, 2004.
- [16] T. Hirata, H. Kawakami, K. Nagare, T. Yuasa, "Cement Additive", EP1041053, 2000.
- [17] W. Fan, F. Stoffelbach, J. Rieger, L. Regnaud, A. Vichot, B. Bresson, N. Lequeux, "A new class of organosilane-modified polycarboxylate superplasticizers with low sulfate sensitivity", Cem. Concr. Res., 42, pp. 166-172, 2012.
- [18] C. Miao, Q. Ran, J. Liu, Y. Mao, Y. Shang, J. Sha, "New Generation Amphoteric Comb-Like Copolymer Superplasticizer and its Properties", Polym. Polym. Compos., 19, pp. 1-8, 2011.
- [19] F. Dalas, A. Nonat, S. Pourchet, M. Mosquet, D. Rinaldi, S. Sabio, "Tailoring the anionic function and the side chains of comb-like superplasticizers to improve their adsorption", Cem. Concr. Res., 67, 21-30, 2015.
- [20] S. Chandra, P. Flodin, "Interactions of Polymers and Organic Admixtures on Portland Cement Hydration", Cem. Concr. Res., 17, pp. 875-890, 1987.
- [21] J. C. Miljkovic, J. Mactavish, J. Jian, M. M. Pintar, R. Blinc, G. Lahajnar, "NMR study of sluggish hydration of superplasticized white cement", Cem. Concr. Res., 16, pp. 864-870, 1986.
- [22] R. Michaux, R. Oberste-Padtberg, C. Defoss, "Oil well cement slurries II. Adsorption Behaviour of Dispersants", Cem. Concr. Res., 16, pp. 921-930, 1986.
- [23] P. Andersen, D. Roy, J. Gaidis, And W. Grace, "The Effects of Adsorption of Superplasticizers on The Surface of Cement.", Cem. Concr. Res., 17, pp. 805-813, 1987.
- [24] S. El Gamal, H. Bin Salman, "Effect of Addition of Sikament-R Superplasticizer on The Hydration Characteristics of Portland Cement Pastes.", HBRC Journal, 8, pp. 75-80, 2012.
- [25] M. Daimon, D. M. Roy, "Rheological Properties of Cement Mixes: I. Methods, Preliminary Experiments, and Adsorption Studies", Cem. Concr. Res., 8, pp. 753-764, 1978.
- [26] M. Daimon, D. M. Roy, "Rheological Properties of Cement Mixes: II. Zeta Potential and Preliminary Viscosity Studies", Cem. Concr. Res., 9, pp. 103-109, 1979.
- [27] K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon, A. Kitahara, "Role of Steric Hindrance in The Performance of Superplasticizers For Concrete", J. Am. Ceram. Soc., 80, pp. 2667-2671, 1997.
- [28] M. Mollah, W. Adams, R. Schennach, D. Cocke, "A Review of Cement-Superplasticizer Interactions and Their Models", Adv. Cem. Res., 12, pp. 153-161, 2000.
- [29] K. Yamada, S. Ogawa, S. Hanehara, "Controlling of The Adsorption and Dispersing Force of Polycarboxylate-Type Superplasticizer by Sulfate Ion Concentration in Aqueous Phase", Cem. Concr. Res., 31, pp. 375-383, 2001.
- [30] S. Collepardi, L. Coppola, R. Troli, M. Collepardi, "Mechanisms of Actions of Different Superplasticizers For High Performance Concrete", ACI Special Publication, 186, pp. 503-524, 1999.
- [31] J. W. Bullard, H. M. Jennings, R. A. Livingston, A. Nonat, G. W. Scherer, J. S. Schweitzer, K. L. Scrivener, J. Thomas, "Mechanisms of Cement Hydration", Cem. Concr. Res., 41, pp. 1208-1223, 2011.
- [32] P. Gu, P. Xie, J. J. Beaudoin, C. Jolicoeur, "Investigation of the retarding effect of superplasticizers on cement hydration by impedance spectroscopy and other methods", Cem. Concr. Res., 24, pp. 433-442, 1994.
- [33] P. Gu, Y. Fu, P. Xie, J. J. Beaudoin, "Characterization of Surface Corrosion of Reinforcing Steel in Cement Paste by Low Frequency Impedance Spectroscopy", Cem. Concr. Res., 24, pp. 231-242, 1994.
- [34] H. Matsuyama, J. F. Young, "The Formation Of C-S-H/Polymer Complexes by Hydration of Reactive b-Dicalcium Silicate, Concr." Sci. Eng., 1, pp. 66-75, 1999.
- [35] A. I. Vovk, "Hydration of Tricalcium Aluminate C3A and C3A-Gypsum Mixtures in The Presence of Surfactants: Adsorption or Surface Phase Formation", Colloid J., 62, pp. 24-31, 2000.

- [36] R. J. Flatt, Y. F. Houst, "A Simplified View on Chemical Effects Perturbing The Action of Superplasticizers", *Cem. Concr. Res.*, 31, pp. 1169-1176, 2001.
- [37] K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon, "Role of Steric Hindrance On The Performance Of Superplasticizers in Concrete", *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, pp. 2667- 2671, 1997.
- [38] E. Sakai, M. Daimon, "Dispersion Mechanisms of Alite Stabilized by Superplasticizers Containing Polyethylenoxide Graft Chains, Proceedings of The 5th Canmet/ACI International Conference On Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete", American Concrete Institute, Farmington Hills, pp. 187- 201, 1997
- [39] C. Weaver, L. Pollard, "The Chemistry of Clay Minerals", Elsevier, Amsterdam, (1973).
- [40] L. Fowden, R. Barrer, P. Tinker, "Clay Minerals: Their Structure, Behaviour, and Use, The Royal Society of Chemistry", 1984.
- [41] B. Velde, "Introduction to Clay Minerals: Chemistry, Origins, Uses and Environmental Significance", Springer Science & Business Media, 2012.
- [42] M. Brigatti, E. Galan, B. Theng, "Structure and Mineralogy of Clay Minerals, Handbook of Clay Science", pp. 19-86, 2006.
- [43] J. Norvell, J. Stewart, M. Juenger, D. Fowler, "Influence of Clays and Claysized Particles on Concrete Performance", *J. Mater. Civ.*, 19, pp. 1053-1059, 2007.
- [44] G. Gao, Y. Wang, L. Wang, Y. Zhang, "The Influence of Clay to Water-Reducing Effect of Polycarboxylic", *Appl Mech Mater*, 357, pp. 1115-1119, 2013.
- [45] X. Liu, Z. Wang, H. Wu, H. Li, "Effects of Clay on Flow Properties of Polycarboxylate Superplasticizer and Its Control Measure", *Advanced Materials Research*, 690, pp. 682-685, 2013.
- [46] S. Ng, J. Plank, "Interaction Mechanisms Between Na Montmorillonite Clay and MPEG-Based Polycarboxylate Superplasticizers", *Cem. Concr. Res.*, 42, pp. 847-854, 2012.
- [47] M. Bolland, A. Posner, J. Quirk, "pH-independent and pH-Dependent Surface Charges on Kaolinite", *Clays Clay Miner.*, 28, pp. 412-418, 1980.
- [48] L. Lei, J. Plank, "A Study on The Impact of Different Clay Minerals on The Dispersing Force of Conventional and Modified Vinyl Ether Based Polycarboxylate Superplasticizers", *Cem. Concr. Res.*, 60, pp. 1-10, 2014.
- [49] J. Plank, C. Liu, S. Ng, "Interaction Between Clays and Polycarboxylate Superplasticizers in Cementitious Systems", *Gdch-Monographie*, 42, pp. 349-356, 2010.
- [50] R. Ait-Akbour, P. Boustingorry, F. Leroux, F. Leising, C. Taviot-Guého, "Adsorption of PolyCarboxylate Poly(ethylene glycol) (PCP) Esters on Montmorillonite (Mmt): Effect of Exchangeable Cations (Na⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺) and PCP Molecular Structure", *J Colloid Interface Sci.*, 437, pp. 227-234, 2015.
- [51] S. Ng, J. Plank, "Study on The Interaction of Na-Montmorillonite Clay With Polycarboxylates, 10th International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete", *ACI, Sp-288*, pp. 1-15, 2012.
- [52] L. A. Jardine, H. Koyata, K. J. Folliard, C. Ou, F. Jachimowicz, B. Chun, A. Jeknavorian, C. L. Hill, "Admixture and Method for Optimizing Addition of EO/PO Superplasticizer to Concrete Containing Smectite Clay-containing Aggregates", *US6352952*, 1998.
- [53] A. Lange, J. Plank, "Study on the foaming behaviour of allyl ether-based polycarboxylate superplasticizers", *Cement and Concrete Research*, 42, pp. 484-489, 2012.
- [54] A. Jacquet, E. Villard, O. Watt, "Method for Inerting Impurities", *WO2006032785*, 2006.
- [55] X. K. Li, D. Zheng, T. Zheng, X. Lin, H. Lou, X. Qiu, "Enhancement Clay Tolerance of PCE by Lignin-Based Polyoxyethylene Ether in Montmorillonite-Contained Paste", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, pp. 168-175, 2017.
- [56] Zheng T., Zheng D., Li X., Cai C., Lou H., Liu W., Qiu X, "Synthesis of Quaternized Lignin and Its Clay-Tolerance Properties in Montmorillonite-Containing Cement Paste", *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 5, pp. 7743-7750, 2017.
- [57] Silva R. D., Monteiro I. S., Chaparro T. C., Hardt R. S., Giudici R., Timmons A. B., Lami E. B., Santos A. M., "Investigation of the Adsorption of Amphipathic macroRAFT Agents onto Montmorillonite Clay", *Langmuir*, 33, pp. 9598-9608, 2017.
- [58] L. Lei, J. Plank, "Synthesis, Properties and Evaluation of a More Clay Tolerant Polycarboxylate Possesing Hydroxy Alkyl Graft Chains, 10th Canmet/ACI Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete", *Supplementary Papers*, pp. 1-20, 2012.
- [59] H. Tan, X. Li, M. Liu, B. Ma, B. Gu, And X. Li, "Tolerance of Cement For Clay Minerals: Effect of Side-Chain Density in Polyethylene Oxide (PEO) Superplasticizer Additives", *Clays Clay Miner.*, 64, pp. 732-742, 2016.
- [60] Werani M., Lei L., "Influence of side chain length of MPEG - based polycarboxylate superplasticizers on their resistance towards intercalation into clay structures", *Constr. Build. Mater.*, 281, 122621, 2021.
- [61] X. Liua, J. Guana, G. Laia, Y. Zhengb, Z. Wanga, S. Cuia, M. Lana, H. Li, "Novel Designs of Polycarboxylate Superplasticizers For Improving Resistance in Clay-Contaminated Concrete", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55, pp.80-90, 2017.
- [62] H. Xu, S. Sun, J. Wei, Q. Yu, Q. Shao, C. Lin, "B-Cyclodextrin as Pendant Groups of a Polycarboxylate Superplasticizer For Enhancing Clay Tolerance", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54, pp. 9081-9088, 2015.