

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİETİLENGLİKOL METAKRİLAT VE
VİNİLSÜLFONİK ASİT KOPOLİMERİNİN KALSİYUM
OKSALAT KRİSTALİZASYONU ÜZERİNDEKİ ETKİSİ**

Kimya Mühendisi Semra KIRBOĞA

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mualla ÖNER (YTÜ)

İSTANBUL, 2006

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTIMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT.....	xi
1 GİRİŞ	1
2. KRİSTALİZASYON MEKANİZMASI.....	3
2.1 Kristal Tanımı	3
2.2 Doymun Çözelti-Çözünürlük-Aşırı Doymunluk	3
2.3 Çekirdeklenme	5
2.4 Katkı Maddelerinin Sınıflandırılması	7
2.4.1 Katkı maddelerinin endüstrideki önemi.....	8
2.4.2 Kristalizasyonda katkı maddelerinin etkisi.....	8
2.4.2.1 İnhibitörler (Geciktiriciler)	9
3 KALSİYUM OKSALAT KRİSTALİZASYONU İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	11
3.1 Poli(-stiren-alt-maleik asit) Varlığında Kalsiyum Oksalat Parçacıklarının Morfolojik Kontrolü	11
3.1.1 Polimer konsantrasyonunun kristalizasyon üzerine etkisi	12
3.2 Kalsiyum Oksalat Monohidratın (COM) Büyüme Kinetiği Üzerinde Kristal Morfolojinin Etkisi	13
3.3 Kristal Yapı ve Morfoloji Kontrolü için Kalsiyum Oksalat Biyomineralizasyonu	14
3.4 Poli (sodyum 4-stiren-sülfonat) Katkı Maddesi ve Sıcaklığın Kalsiyum Oksalat Morfolojisi ve Faz Yapısı Üzerindeki Etkisi	16
3.4.1 Polimer konsantrasyonunun kristalizasyon üzerine etkisi	16
3.4.2 pH'nın kristalizasyon üzerine etkisi.....	17
3.4.3 Sıcaklığın kristalizasyon üzerine etkisi.....	17
3.5 Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonun Engellenmesinde Metallerin Etkisi	18
3.6 Görüntü Analizi Kullanarak Kalsiyum Oksalat Çökme Çalışması	20
3.7 Kalsiyum Oksalatın Kristallografik ve Morfolojik Özellikleri Üzerinde Silika ve Şekerin Etkisi.....	21

3.7.1	Silika ve şeker etkisinin değerlendirmesi	22
3.8	Kristalizasyonda Biyopolimerik Katkı Maddelerinin Kullanımıyla Kalsiyum Oksalatın Kristal Yapısı ve Morfolojik Kontrolü	24
3.8.1	Biyopolimerik katkı maddeleri ile yapılan çalışmaların sonuçları	24
4	POLİMER VE POLİMERİZASYON.....	27
4.1	Polimer Nedir?	27
4.2	Polimerlerin Sentezi.....	29
4.2.1	Serbest radikal polimerleşmesi	29
4.2.2	İyonik polimerizasyon	30
4.2.3	Kondenzasyon polimerizasyonu	31
4.3	Polimerlerin Molekül Ağırlığı	31
4.3.1	Sayı ortalaması molekül ağırlığı	32
4.3.2	Ağırlık ortalaması molekül ağırlığı.....	32
4.3.3	Viskozite ortalaması molekül ağırlığı.....	32
5	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	35
5.1	Polimerizasyon Çalışmaları	35
5.1.1	Kullanılan kimyasal maddeler	35
5.1.2	Polietilenglikol metakrilat-vinilsülfonik asit kopolimer sentezleme	36
5.1.3	Vinilsülfonik asit homopolimer sentezi	39
5.2	Kristalizasyon Deneyleri.....	39
5.2.1	Kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar	39
5.2.1.1	Kullanılan kimyasal maddeler	39
5.2.1.2	Kullanılan cihazlar	39
5.2.2	Kristalizasyon deneylerinin yapılışı.....	40
5.2.2.1	Kalsiyum oksalat konsantrasyonunun zamanla değişimi.....	41
6	DENEYSEL SONUÇLAR	44
6.1	Polimerizasyon Deney Sonuçları.....	44
6.2	Kristalizasyon Deney Sonuçları.....	52
6.2.1	Reaktan oranı $R_i=1$ ve $37\text{ }^\circ\text{C}$ koşullarında kopolimer konsantrasyonunun kristalizasyon üzerine etkisi.....	52
6.2.2	Reaktan oranı $R_i=1$ ve $37\text{ }^\circ\text{C}$ koşullarında kopolimerdeki vinilsülfonik asit içeriğinin kristalizasyon üzerine etkisi.....	58
6.2.3	Reaktan oranı $R_i=1$ ve $37\text{ }^\circ\text{C}$ koşullarında vinilsülfonik asit homopolimerinin kristalizasyon üzerine etkisi.....	58
6.2.4	Reaktan oranı $R_i=0.5$ ve $30\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki kristalizasyon deneyleri.....	61
6.2.5	Tarama elektron mikroskobu ile yapılan analizlerin sonuçları	62
7	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	72
	KAYNAKLAR	73
	EKLER.....	75
	EK 1 SEM Sonuçlarında Elde Edilen Kristal Yapıların Büyüklüğü.....	75
	ÖZGEÇMİŞ	81

SİMGE LİSTESİ

ΔC	Konsantrasyon sürücü kuvveti
S	Aşırı doyunluk oranı
σ	Mutlak veya bağıl aşırı doyunluk
C	Çözelti konsantrasyonu
C^*	Belirlenen sıcaklıkta denge doyunluğu
δ_s	Yüzey gerilimi
R_i	Reaktan oranı
Γ	Adsorptif yetenek
w	Polimer moleküllerinin toplam ağırlığı
n_i	M_i molekül ağırlığındaki polimerlerin kesri
x_i	M_i molekül ağırlığındaki moleküllerin mol kesri
M_n	Sayı ortalamalı molekül ağırlığı
M_w	Ağırlık ortalamalı molekül ağırlığı
M_v	Viskozite ortalamalı molekül ağırlığı
c_i	M_i ağırlıklı moleküllerin ağırlık konsantrasyonu
w_i	M_i ağırlıklı moleküllerin ağırlık kesri
η_0	Çözücü viskozitesi
η	Çözelti viskozitesi
$[\eta]$	Gerçek (intrinsic) viskozite
K	Mark Houwink sabiti
a	Mark Houwink sabiti
k_0	Kristalizasyon hızı ($\mu\text{s}/\text{dak}$)
k	Katkı maddesi varlığında elde edilen kristalizasyon hızı ($\mu\text{s}/\text{dak}$)
R_0	Reaksiyon hızı (mg/Ldak)
R	Katkı maddesi varlığında elde edilen reaksiyon hızı (mg/Ldak)
Y	mg/L cinsinden $[\text{Ca}^{+2}]$ konsantrasyonu
X	μs cinsinden iletkenlik

KISALTIMA LİSTESİ

COM	Kalsiyum oksalat monohidrat
COD	Kalsiyum oksalat dihidrat
COT	Kalsiyum oksalat trihidrat
PSMA	Poli(-stiren-alt-maleik asit)
PSSS	Poli(sodyum-4-stiren-sülfonat)
Poly D	Poli-L-aspartat
Poly E	Poli-L-glutomat
Poly AA	Poliakrilat
PEGM	Polietilenglikol Metakrilat
VS	Vinilsülfonik Asit
SEM	Tarama Elektron Mikroskobu
FTIR	Infrared Spektrofotometresi (Fourier Transform Infrared)
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (Differential Scanning Calorimetry)
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)
PEO	Polietilen Oksit
PEG	Polietilen Glikol

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Çözünürlük – Süper çözünürlük grafiği (Mullin, 1993)	3
Şekil 2.2	Kristal yüzeylerde safsızlık adsorplama bölgeleri (Sheehan, 1981)	10
Şekil 3.1	R_i ve S_i 'ye bağlı olarak kalsiyum oksalat kristallerinin morfolojisi ve yapı haritası (Jung vd, 2004)	15
Şekil 3.2	Poliakrilat (Poly AA), Poli-L-aspartat (Poly D) ve Poli-L-glutamat (Poly E) açık gösterimi (Jung vd, 2005).....	24
Şekil 3.3	Farklı tip ve morfolojiye sahip kalsiyum oksalat kristalleri (Thongboonkerd vd, 2005).....	26
Şekil 4.1	Benzil peroksitin ısı etkisi ile parçalanarak serbest radikal oluşturması.....	29
Şekil 4.2	Serbest radikallerin çift bağı kırıp yeni bir radikal oluşturması.....	29
Şekil 4.3	Oluşan yeni radikallerin monomerle reaksiyona girmesi.....	30
Şekil 4.4	Radikallerin sönümlenmeye başlaması	30
Şekil 4.5	Heterojen bir molekül ağırlığına sahip polimer için molekül ağırlık dağılımı	34
Şekil 5.1	Polietilenglikol Metakrilat monomerinin açık gösterimi	35
Şekil 5.2	Vinilsülfonik Asit monomerinin açık gösterimi.....	35
Şekil 5.3	Zincir transfer ajanı 2-Merkaptoetanolün açık gösterimi.....	36
Şekil 5.4	Kopolimer sentez sistemi	37
Şekil 5.5	Polietilenglikol metakrilat-vinilsülfonik asit radikal polimerizasyon reaksiyonu.....	38
Şekil 5.6	Kristalizasyon deney düzeneği (Akın, 2005)	41
Şekil 5.7	$[Ca^{+2}]$ Konsantrasyonu-iletkenlik grafiği.....	43
Şekil 6.1	PEGM (360)-co-VS kopolimerlerinin FTIR spektrofotometre grafiği	45
Şekil 6.2	PEGM-co-VS kopolimerlerinin DSC grafiği	46
Şekil 6.3	PEGM-co-VS kopolimerinin kimyasal formülasyonu (Baum, 2000).....	47
Şekil 6.4	PEGM (360)-co-VS [1-5] kopolimeri ile ilgili H-NMR grafiği	48
Şekil 6.5	PEGM (360)-co-VS [1-20] kopolimeri ile ilgili H-NMR grafiği	49
Şekil 6.6	PEGM (360)-co-VS [1-50] kopolimeri ile ilgili H-NMR grafiği	50
Şekil 6.7	PEGM (526)-co-VS [1-20] kopolimeri ile ilgili H-NMR grafiği	51
Şekil 6.8	PEGM (360)-co-VS [1-20] kopolimeri için polimer konsantrasyonunun kristalizasyona etkisi	55
Şekil 6.9	PEGM (360)-co-VS [1-50] kopolimeri için polimer konsantrasyonunun kristalizasyona etkisi	55
Şekil 6.10	PEGM (526)-co-VS [1-20] kopolimeri için polimer konsantrasyonunun kristalizasyona etkisi	56
Şekil 6.11	PEGM (526)-co-VS [1-50] kopolimeri için polimer konsantrasyonunun kristalizasyona etkisi	56
Şekil 6.12	PEGM-co-VS kopolimerleri için zamanla konsantrasyon değişimi.....	57
Şekil 6.13	Vinilsülfonik asit homopolimeri için konsantrasyon-zaman grafiği.....	59
Şekil 6.14	Vinilsülfonik asit homopolimeri için gecikme zamanı-polimer konsantrasyonu grafiği	60
Şekil 6.15	Vinilsülfonik asit homopolimeri için R_0/R oranı-polimer konsantrasyonu grafiği	60
Şekil 6.16	$R_i=1$ ve 37 °C koşullarında PEGM (526)-co-VS [1-20] kopolimer varlığında kristal yapının SEM görüntüsü (2000 büyütme)	63
Şekil 6.17	$R_i=1$ ve 37 °C koşullarında PEGM (360)-co-VS [1-20] kopolimer varlığında kristal yapının SEM görüntüsü (2000 büyütme)	63

Şekil 6.18	$R_i=1$ ve $37\text{ }^\circ\text{C}$ koşullarında vinilsülfonik asit homopolimeri varlığında kristal yapının SEM görüntüsü (3500 büyütme).....	64
Şekil 6.19	$R_i=0.5$ ve $30\text{ }^\circ\text{C}$ koşullarında polimer yokluğunda kristal yapının SEM görüntüsü (2000 büyütme).....	65
Şekil 6.20	$R_i=0.5$ ve $30\text{ }^\circ\text{C}$ koşullarında 5 mg/L PEGM (360)-co-VS [1-20] kopolimeri varlığında kristal yapının SEM görüntüsü (1000 büyütme)	65
Şekil 6.21	$R_i=0.5$ ve $30\text{ }^\circ\text{C}$ koşullarında 5 mg/L PEGM (526)-co-VS [1-20] kopolimeri varlığında kristal yapının SEM görüntüsü (5000 büyütme)	66
Şekil 6.22	$R_i=0.5$ ve $30\text{ }^\circ\text{C}$ koşullarında 5 mg/L PEGM (526)-co-VS [1-50] kopolimeri varlığında kristal yapının SEM görüntüsü (2000 büyütme)	67
Şekil 6.23	$R_i=0.5$ ve $30\text{ }^\circ\text{C}$ koşullarında 1 mg/L vinilsülfonik asit homopolimeri varlığında kristal yapının SEM görüntüsü (750 büyütme).....	68
Şekil 6.24	$R_i=0.5$ ve $30\text{ }^\circ\text{C}$ koşullarında 5 mg/L vinilsülfonik asit homopolimeri varlığında kristal yapının SEM görüntüsü (1500 büyütme).....	68

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1	Kalsiyum oksalat kristalizasyonunun engellenmesinde metallerin etkisi (Munoz ve Valiente, 2005).....	19
Çizelge 4.1	Kopolimerlerin yapıları	28
Çizelge 5.1	Kopolimer sentezinde kullanılan monomerler	35
Çizelge 5.2	Kopolimer sentezi için kullanılan hammaddeler ve miktarları	38
Çizelge 5.3	Atomik absorsiyonda elde edilen veriler.....	42
Çizelge 6.1	Sentezlenen kopolimer ve homopolimerin molekül ağırlıkları.....	44
Çizelge 6.2	$R_i=1$ ve $37\text{ }^\circ\text{C}$ 'de polimer varlığında kristalizasyon sonuçları ($k_0 = 0.7902\ \mu\text{s/dak}$)	53
Çizelge 6.3	$R_i=1$ ve $37\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kopolimer varlığında kristalizasyon reaksiyon hızı R , mg/L dak ($R_0 = 0.0924\ \text{mg/Ldak}$).....	54
Çizelge 6.4	$R_i=1$ ve $37\text{ }^\circ\text{C}$ 'de Vinilsülfonik asit homopolimerinin kalsiyum oksalat kristalizasyonuna etkisi ($k_0 = 0.7902\ \mu\text{s/dak}$ ve $R_0 = 0.0924\ \text{mg/Ldak}$)	59
Çizelge 6.5	$R_i=0.5$ ve $30\text{ }^\circ\text{C}$ 'de polimer varlığında kristalizasyon sonuçları ($k_0 = 1.9603\ \mu\text{s/dak}$ ve $R_0=0.2293\ \text{mg/Ldak}$)	62
Çizelge 6.6	$R_i=0.5$ ve $30\text{ }^\circ\text{C}$ koşullarında polimer varlığında ve yokluğunda kalsiyum oksalat kristal büyüklüğünün değişimi.....	70
Çizelge 6.7	$R_i=0.5$ ve $30\text{ }^\circ\text{C}$ koşullarında polimer varlığında ve yokluğunda elde edilen kristallerin L/W (Boy/En) oranları	71

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması boyunca çalışmalarına yön veren ve her zaman yardımlarıyla beni destekleyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Mualla ÖNER'e, polimer ve kopolimer çalışmaları sırasında bana yardımcı olan Fatih Üniversitesi Kimya Bölüm Başkanı Sayın Doç. Dr. Ayhan Bozkurt'a, her zaman ve her konuda destek aldığım Arş. Gör. Dr. Özlem Doğan, Arş. Gör. Emel Akyol ve Arş. Gör. M. Bora Akın'a, polimerin karakterizasyonu ile ilgili molekül ağırlığı konusunda yardımcı olan üniversitemiz Biyomühendislik Bölüm Başkanı Prof. Dr. Mustafa Akdeste'ye, gerek okul hayatımda gerekse özel hayatımda manevi desteklerini benden esirgemeyen arkadaşlarım Arş. Gör. Elçin Demirhan, Gökçe Dadalı ve Şeyda Tuğba Günday'a ve hayatımın her aşamasında bana en büyük desteği veren biricik aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmama verdikleri desteklerden dolayı Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Fonu'na, Devlet Planlama Teşkilatına ve polimer sentez aşamasında çalışmalarımı yaptığım Fatih Üniversitesi Kimya Bölümüne teşekkür ederim.

ÖZET

Kristal büyümenin kontrolü ve kristal şeklinin değişmesi endüstriyel kristalizasyonda ve tıp alanında önemli yer tutar. Çözünürlüğü az olan kalsiyum tuzlarının ısı değiştirici, soğutma kulesi gibi proseslerde neden oldukları kabuk oluşumu, kirlilik, ısı transferinin düşmesi gibi ciddi sorunlara sebep olmaktadır. Kabuk oluşum prosesini etkileyen sıcaklık, aşırı doygunluk, karıştırma gibi birçok faktör yanında özellikle katkı maddelerinin çok güçlü bir etkisi bulunmaktadır.

Bu çalışmada sulu çözeltideki kalsiyum oksalat monohidrat ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, COM) kristal büyümesine katkı maddelerinin etkileri incelenmiştir. Katkı maddesi olarak vinilsülfonik asit yüzdesi farklı polietilenglikol metakrilat-vinilsülfonik asit kopolimerleri ve vinilsülfonik asit homopolimeri kullanılmıştır. Polimerlerin COM kristalinin büyüme hızına etkisi çözelti iletkenliğinin zamanla değişimi ile belirlenmiştir. Kalsiyum oksalat kristal büyümesini önlemede, polimer yapısının ve polimer içeriğinin etkili parametreler olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kalsiyum oksalat kristalizasyonu, polimerler, inhibitörler.

ABSTRACT

The control of crystal growth and morphology of crystal is considerable importance in industrial crystallization and medical area. The formation of scales that is caused by calcium salt which has low solubility in heat exchanger or cooling tower process is lead to serious problems such as pollution, decreasing of heat transfer. Among the many factors affecting the process of crystallization e.g temperature, supersaturation, agitation, especially admixtures have strong effect on the crystallization.

In this study, the effects of additives on crystallization of calcium oxalate monohydrate ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, COM) have been investigated in aqueous solutions. Vinylsulfonic acid homopolymer and polyethyleneglycol methacrylate-co-vinylsulfonic acid copolymers (PEGM-co-VS), having different number of sulfonic acid group, have been used as additives. The effect of polymers on the rate of precipitation of COM was determined by recording the decrease of solution conductivity as a function of time. The structure of polymer and the number of vinylsulfonic acid group at the copolymers were found to be important parameters in inhibition of calcium oxalate monohydrate crystallization.

Keywords: Calcium oxalate crystallization, polymers and inhibitors.

1. GİRİŞ

Kristalizasyon, kimya endüstrisinde en eski ayırma tekniklerinden biridir. Bu yöntem sadece maddeleri ayırmak için değil aynı zamanda maddeleri saflaştırmak ve istenen şekilde kristal üretmek için de kullanılan bir tekniktir. Kristalizasyon prosesini etkileyen sıcaklık, aşırı doyumluk, karıştırma gibi birçok faktör yanında özellikle katkı maddelerinin çok güçlü bir etkisi bulunmaktadır (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

Kristalizasyon prosesinde ortamda katkı maddesinin bulunması, kristalizasyonu ve kristal yapısını önemli bir şekilde etkilemektedir. Kullanılan katkı maddelerinden bazıları kristalizasyon prosesini yavaşlatmakta, bazıları ise prosesini hızlandırmaktadır. Katkı maddelerinin küçük miktarı bile çekirdeklenmeyi, kristal büyümeyi, kristal ürünlerin şekil ve büyüklüğünü, kabuk bağlama gibi diğer özelliklerini etkileyebilmektedir (Akyol, 2000).

Kristal yapısının değişmesi endüstriyel kristalizasyonda önemli bir yere sahiptir. Kristal görünümünü ve ürünün akış karakteristiğini bozması, malzemenin işlenmesi ve paketlenmesinde problemler çıkarmasından dolayı bazı kristal türleri endüstride istenmez. Endüstride en çok tercih edilen granüle ve prizmatik kristal tipleridir (Akyol, 2000).

Çoğu endüstriyel kristalizasyon uygulamasında kristal şeklinin kontrolü zorunludur. Bu da buharlaştırma veya soğutma hızı, aşırı doyumluk derecesi ve sıcaklık ile kristalizasyon hızının kontrolü, belli bir çözücü seçilmesi, çözeltinin pH'ının ayarlanması, şekil değiştirici olarak bir katkı maddesinin eklenmesi ya da çözelti içinde varolan bir katkı maddesinin uzaklaştırılması ile yapılmaktadır. Bazı durumlarda bu metotlardan birkaçı birlikte uygulanabilmektedir (Akyol, 2000).

Endüstriyel alan dışında kalsiyum oksalat kayalarda, toprakta, mikroorganizmalarda, funguslarda, bitkilerde ve hayvanlarda yaygın olarak bulunan tuzlardır. Bitkilerdeki tuzun en yaygın şekli kalsiyum oksalat monohidratıdır. Kalsiyum oksalatın genel fonksiyonu bitkiden bitkiye değişmektedir, fakat genel olarak metabolizmanın son ürünü ya da besin kaynağı olarak kabul edilir (Michel vd, 1999).

Bitkilerin tersine, kalsiyum oksalat hayvanlarda hücre dışında bulunur. 1776 yılında idrar taşlarında ilk olarak kalsiyum oksalat belirlenmiştir. Tüm böbrek taşlarının yaklaşık %70-80'nini kalsiyum oksalat monohidrat, kalsiyum oksalat dihidrat, kalsiyum fosfat ya da bunların bileşimi oluşturmaktadır [1]. İnsan vücudunda ciddi bir klinik problem olarak, üriner ve böbrek taşlarının oluşmaya başlamasının sebebi kalsiyum oksalat monohidrat yapısıdır.

İnsan vücudunun kendisini koruma sisteminden dolayı, asitçe zengin üriner proteinler yardımı ile taş oluşumu önlenmektedir. Aşırı doygun durumlarda bile kalsiyum oksalat kristalizasyonu yavaşlatılmaktadır. Kristalizasyona rağmen, üriner proteinleri kalsiyum oksalat monohidrat kristallerinin büyümesini ve topaklanmasını önlemektedir ve böbrek taşlarının oluşumunu engellemek için kalsiyum oksalat monohidratları kalsiyum oksalat dihidrat haline dönüştürmektedir (Jung vd, 2005).

Endüstride ise, çökelti veya tortu, enerji tüketiminin artmasına ve üretim süresinde kayıplara yol açarak, evaporasyon (buharlaştırma) prosesinin ısı transfer veriminin düşmesine neden olur. Kalsiyum oksalat monohidrat (COM) birçok şeker fabrikasındaki evaporatörlerde, borularda kabuk oluşturan başlıca elementlerden biri olarak bilinmektedir. Evaporatörlerde yapılan derişiklendirme işlemi esnasında bu bileşenin oluşumu, evaporatörün ısı transfer katsayısını düşürür. Bu meydana gelen sert ve yoğun birikintilerin giderilmesi için kullanılan yöntemler pahalı ve yetersizdir (Yu vd, 2004).

Bu çalışmada Polietilenglikol Metakrilat (PEGM) ve Vinilsülfonik asit (VS) bazlı kopolimerler, kalsiyum oksalat kristalizasyonuna etkileri incelemek amacıyla radikal polimerizasyon metoduyla sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerlerin kalsiyum oksalat kristalizasyonunda geciktirici etkiye sahip oldukları gözlenmiştir.

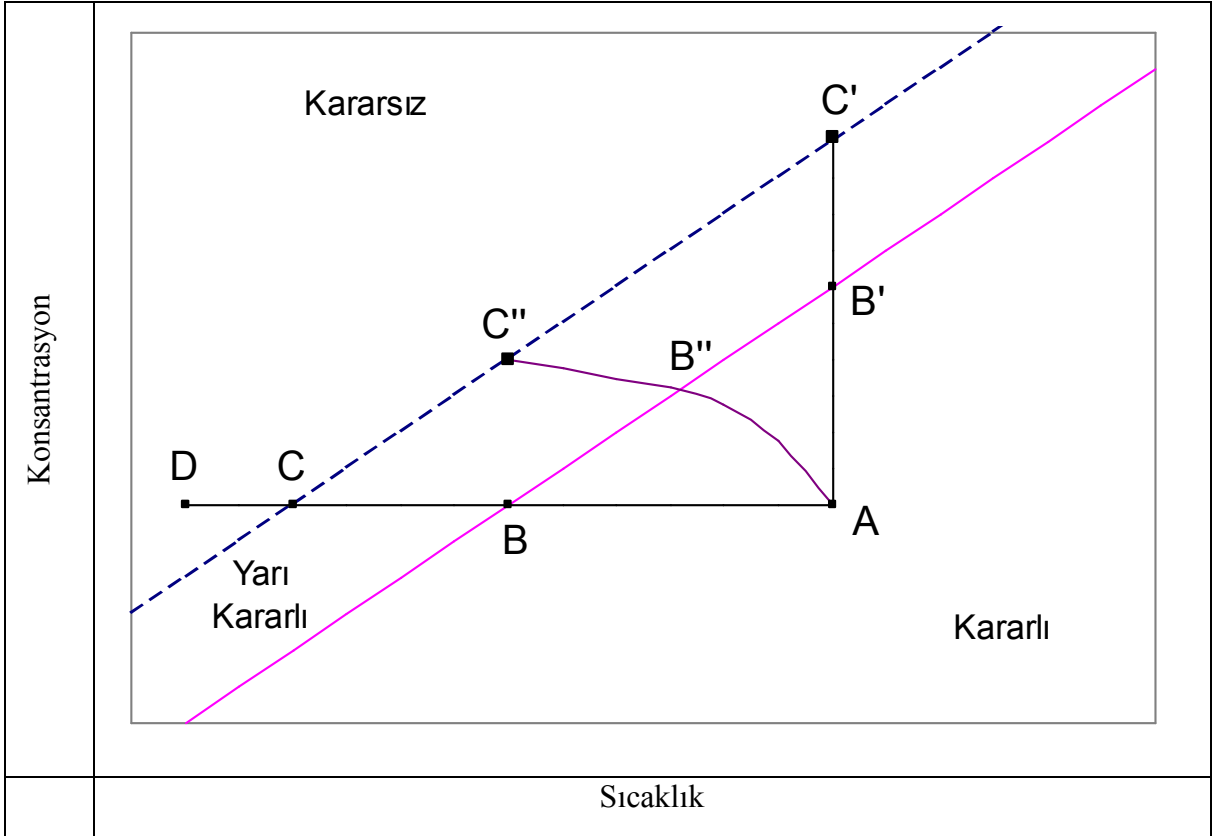
2. KRİSTALİZASYON MEKANİZMASI

2.1 Kristalin Tanımı

Bir bileşiği oluşturan (+) ve (-) elektrik yüklü taneciklerin uzayda üç boyutlu bir şekilde ve maddenin yapısına bağlı olarak dizilmelerinin meydana getirdiği katı faza kristal adı verilmektedir. Kristallerin büyüklüğü ve şekli, kristallenme ortamına ve kristallenme süresine bağlı olarak değişir (Çataltaş, 1973).

2.2 Doymun Çözelti-Çözünürlük-Aşırı Doymunluk

Belli bir sıcaklıkta katı faz ile termodinamik dengede olan çözeltilere doymun çözelti denir. Çoğunlukla denge doymunluğundan daha fazla katının çözünebildiği çözeltiler hazırlamak mümkündür. Bu tür çözeltiler aşırı doymun çözelti olarak adlandırılır (Mullin, 1993).



Şekil 2.1 Çözünürlük – Süper çözünürlük grafiği (Mullin, 1993)

Bütün kristalizasyon işlemleri için aşırı doymunluk durumu önemli bir gerekliliktir. Kendi kendine çekirdeklenmenin gerçekleştiği veya gerçekleşmediği aşırı doymun çözeltileri sınıflandırmak amacıyla, kararsız (labile) ve yarı kararlı (metastable) terimlerini kullanmıştır (Mullin, 1993).

Aşırı doymunluk ve kendi kendine kristalizasyon arasındaki ilişki grafiksel olarak Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Alttaki devamlı BB' çizgisi çözünürlük eğrisini temsil etmektedir. Üstteki CC' ile gösterilen kırık çizgi ise, kontrolsüz kendi kendine kristalizasyonun gerçekleştiği sıcaklıkları ve konsantrasyonları temsil eden süper çözünürlük eğrisidir (Mullin, 1993).

Süper çözünürlük eğrisi iyi tanımlanmamış olmakla birlikte, süper çözünürlük bölgesi içinde yarı kararlı bölge bulunduğu ile ilgili hiçbir şüphe bulunmamaktadır. Böylelikle diyagram üç bölgeye ayrılmaktadır.

- 1) Kristalizasyonun imkansız olduğu kararlı (doymamış) bölge.
- 2) Çözünürlük ve süper çözünürlük eğrileri arasındaki kendi kendine kristalizasyonun mümkün olmadığı, yarı kararlı (aşırı doymunluk) bölge.
- 3) Kendi kendine kristalizasyonun mümkün olduğu, ama kaçınılmaz olmadığı kararsız veya aşırı doymunluk bölgesi.

Eğer Şekil 2.1'de A noktası ile temsil edilen bir çözelti, herhangi bir çözücü kaybı olmaksızın soğutulursa (ABC çizgisi boyunca), C noktası ile temsil edilen şartlar gerçekleşmedikçe kristalizasyon meydana gelemez. Bu noktada, kristalizasyon kendi kendine olabilir ya da tohumlama, karıştırma veya mekanik şok ile gerçekleştirilebilir. Özellikle sodyumtiyosülfat gibi çözünürlüğü yüksek olan maddeler ile kristalizasyon başlamadan önce D noktasına kadar soğutmak önemli olabilir. Kararsızlık (labile) bölgesine girdikten sonra kristalizasyon eğiliminin artıyor olmasına karşın, çözelti kristallenmeyi engellemek için yüksek derecede viskoz hale gelebilir (Mullin, 1993).

Aşırı doymunluk, çözeltide bir kısım çözücüü buharlaştırarak da elde edilebilir. AB'C' çizgisi sabit sıcaklıkta gerçekleşen böyle bir işlemi temsil etmektedir. Buharlaşmanın gerçekleştiği yüzey, yığın çözeltisinden daha yüksek derecede aşırı doymun hale geldiğinde süper çözünürlük eğrisinin ötesinde kararsızlık (labile) bölgesine kaymaktadır. Çoğunlukla C' noktasındaki şartlara erişmeden, yüzeyde oluşan kristaller çözeltiye düşmekte ve çözeltiyi beslemektedir. Pratikte, soğutma ve buharlaştırma birlikte kullanılmakta ve bu tür bir işlem AB"C" çizgisiyle tanımlanmaktadır (Mullin, 1993).

Aşırı doymunluk veya aşırı soğutma sistemleri birkaç değişik şekilde ifade edilebilmektedir. Genel tanımlar;

ΔC konsantrasyon sürücü kuvveti, S aşırı doymunluk oranı ve σ mutlak veya bağıl aşırı doymunluk olarak ifade edildiği zaman, aşağıdaki ifade ortaya çıkmaktadır.

$$\Delta C = C - C^* \quad (2.1)$$

$$S = \frac{C}{C^*} \quad (2.2)$$

$$\sigma = \frac{\Delta C}{C^*} = S - 1 \quad (2.3)$$

C çözelti konsantrasyonu, C^* belirlenen sıcaklıkta denge doymunluğudur (Mullin, 1993).

2.3 Çekirdeklenme

Aşırı doymun bir çözelti içinde kristal çekirdeklerin meydana gelmesi olayı çekirdeklenme olarak adlandırılmaktadır (Sarig vd, 1975).

Aşırı doymunluk ya da aşırı soğuma tek başlarına bir sistemin kristalize olabilmesi için yeterli değildir. Kristal oluşumundan önce çözeltide katı parçacıkların, embriyonun, çekirdek veya tohumların var olması gerekmektedir. Çekirdeklenme kendiliğinden ya da yapay yollarla gerçekleşebilmektedir (Mullin, 1993).

Çekirdeklenme mekanizması, aşırı doymun çözeltideki duruma göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir.

Çekirdeklenme;

1. Birincil Çekirdeklenme
 - a. Homojen çekirdeklenme (kendiliğinden oluşur).
 - b. Heterojen çekirdeklenme (yabancı parçacıklar tarafından başlatılır).
2. İkincil Çekirdeklenme (kristaller tarafından başlatılır)
 - a. Katı fazdan meydana gelen çekirdeklenme.

- b. Katı-sıvı ara fazda meydana gelen çekirdeklenme.
- c. Çarpışma ile kristalin büyümesi.

Bu sınıflandırma için temel kriter, bir katı fazın varlığı ya da yokluğudur. Birincil çekirdeklenme kristalize olmuş madde yokluğunda olurken, ikincil çekirdeklenme kristal varlığına bağlıdır. Heterojen çekirdeklenme, herhangi yabancı bir yüzey tarafından başlatılırken, homojen çekirdeklenme için katı faz istenmez (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

Çekirdeklenmenin indüksiyon zamanının (iki maddenin reaksiyona girmesiyle kristallerin görülmeye başladığı zaman süreci) araştırılması için damlacık tekniği kullanılarak, homojen ve heterojen çekirdeklenme mekanizmaları ayırt edilmiştir. Saf sodyum klorür (NaCl) çözeltileri ile bu mekanizmaların her ikisi de bulunmuştur ve Pb^{+2} iyonları varlığında indüksiyon zaman ölçümlerinin, homojen çekirdeklenme üzerine hiçbir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Bundan dolayı, safsızlıkların, çekirdeklenmeyi, çekirdeklenen kristallerden çok çözelti üzerinde etkili olduğu sonucuna varılmıştır (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

Homojen çekirdeklenme teorisine göre, çekirdeklenme hızı ara yüzeydeki yüzey gerilimi (δ_s) azaldığında artmaktadır. Yüzey aktif maddeler azaldıklarında, çözeltideki varlıkları çekirdeklenme hızını önemli miktarda arttırmaktadır. Koordinasyon kompleksi oluşturmaya eğilimli çok aktif inorganik katkı maddeleri, çekirdeklenme hızını düşürürler, ayrıca etkileri daha kuvvetlidir ve kompleks kararlılığı daha yüksektir (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

Heterojen çekirdeklenme, ara faz tabaka mekanizması ile ikincil çekirdeklenme gibi davranabilir. Katı yüzeyde, çok ya da az eğilimli hücreler çözelti yığınları içine akışkanla geri taşınır. Bu hücreler, kritik boyuttaysa hayatta kalır ve yeni çekirdekler oluşturabilir. Yüzey aktif maddeler, heterojen parçaların aktivitesini düşürürler, bu nedenle yarı kararlı bölgelerin genişliği artar. Bu davranış yabancı maddelerin miktarı ve katalitik aktivitesiyle belirlenir (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

İkincil çekirdeklenme ise, bir kristalizör içinde çekirdeklenme neticesinde oluşmuş ve büyümüş kristallerin neden olduğu yeni çekirdeklerin oluşumu olarak tanımlanmaktadır (Sarig vd, 1975). Büyüyen kristal yapılarında katkı maddeleri kolaylıkla yer alabilirler ve bu yapılar kirlilik konsantrasyonunun artmasında etkili olabilirler. Çözelti yığınlarındaki çekirdeklenme, yüksek konsantrasyonlardaki katkı maddelerinin varlığından dolayı engellenebilir. Kristal ağındaki, katkı maddelerinin yüzeye yakın yerlerdeki konsantrasyonları azaltılarak çekirdeklenmenin orta tabakada kendiliğinden oluşması sağlanabilir (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

2.4 Katkı Maddelerinin Sınıflandırılması

Sulu çözeltilerden oluşan kristalizasyon, saf bir A katısının, saf bir B çözücüsündeki çözeltilisinden çöktürülerek oluşan fiziksel bir prosestir. Uygulamalarda karşılaşılan sistemler komplekstir ve ayrıca, genellikle düşük konsantrasyonlarda kristal olmayan maddeleri içerirler. Kristalizasyon, bu yüzden çok bileşenli sistemlerde başlar ve sonuç yabancı maddelerden (katkı maddelerinden) etkilenebilir (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

Katkı maddesi, verilen koşullarda bir kristalizasyon sisteminde kendi kendine çökmeyen katı madde olarak tanımlanabilir. Konsantrasyonları makrobileşen kristalizasyon konsantrasyonu ile karşılaştırılabilen maddeler *makro katkı maddeleri* olarak adlandırılır. Bunun aksine, konsantrasyonu makrobileşenlerin konsantrasyonundan daha az olanlar ise mikro *katkı maddeleri* veya *mikrobileşen* olarak adlandırılırlar (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

Katkı maddeleri, kristalizasyon prosesinin parametrelerini ve ürün kalitesini etkilemek amacı ile çözeltiye eklenmektedir. Sulu çözeltiler için kullanılan katkı maddeleri çeşitli gruplara ayrılmaktadır (Nyvlt ve Ulrich, 1995);

- a. *Serbest asitler ve/veya bazlar*; Çözeltinin pH değerini ayarlarlar. Özellikle zayıf asit veya zayıf baz içerdiği durumlarda, pH çözeltideki iyonların doğallığını ve konsantrasyonunu mofidiye eder. Bu pH değeri, kristal ürünlerin şekli veya büyüklüğünde önemli bir etkiye sahiptir. Ayrıca büyüme hızını da etkilemektedir. Çok sıklıkla kullanılan asit veya bazların, kristallenmiş maddelerle ortak bir iyonu vardır.
- b. *İnorganik katkı maddeleri*; Daha fazla ya da daha az aktif katkı maddeleri olmak üzere iki alt gruba ayrılmaktadır. Fazla aktif olan katkı maddeleri; Fe^{+3} , Cr^{+3} , Al^{+3} , Cd^{+2} , Pb^{+2} gibi çok değerlikli katyonları ve WO_4^{-2} , MoO_4^{-2} , PO_4^{-3} gibi belirli anyonları içermektedir. Bu katkı maddelerinin çok düşük konsantrasyonları (%0.001'den 0.1'e ağırlıkça), kristalizasyon üzerindeki etkiyi göstermek için yeterlidir. Az aktif katkı maddeleriyle benzer bir etki elde etmek için yüksek konsantrasyonlar (%1-10 ağırlıkça) kullanılmak zorundadır. Kristal büyüme hızını etkileyen inorganik katkı maddeleri, kristal çözünme üzerinde genellikle benzer bir etki göstermektedirler.
- c. *Fazla etki gösteren ve sık kullanılan organik katkı maddeleri*; Yüzey aktif maddeler ve organik boya elemanlarıdır. Katkı maddelerinin 1 molekülüne başına düşen, organik makro bileşenin 10^4 - 10^6 tane molekülüne, büyüme hızını azaltmaktadır. Büyük organik moleküllerin etkisi, genellikle çeşitli makrobileşenlerin büyümesini modifiye eden molekül için spesifik değildir ve benzer bir modifikasyon çok farklı katkı maddeleri

kullanılarak elde edilebilir. Bu özellik şu gerçeğe atfedilebilir: Büyük organik moleküller, kristal yüzey üzerindeki herhangi bir bölgede adsorplanabilirler. Böylece, bu moleküllerin büyüklükleri karar verici bir özellik haline gelir. Katalizörde olduğu gibi, molekül içindeki substituentlerin (yer değiştiren moleküller) pozisyonu çok önemlidir. Organik maddelerin, kristallerin büyüme hızına etkisi genellikle çok büyüktür (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

2.4.1 Katkı maddelerinin endüstrideki önemi

Çöken kristallerin şekil, boyut ve kararlılığının önemli olduğu bütün proseslerde katkı maddeleri olumlu bir etkiye sahiptir. Bu prosesler;

- Filtrasyon ve yıkama işlemlerinde kristal boyutu ve şekli önemlidir.
- Pasta ve çamurların kullanımında yararlanır. Bu tip proseslerde pasta ve çamurun kendine özgü akış özellikleri kristal şekli ve boyutunun fonksiyonlarıdır.
- Öğütme, tabletleme ve paketleme prosesleri. Bu proseslerdeki ekonomiklik ve kolaylık partikülün boyutu ve şekline bağlıdır.
- Kimyasal tesislerde kabuk oluşumunda yararlanır. Katkı maddelerinin kullanımıyla kristalin büyüme ve çekirdeklenme hızı önemli miktarda azaltılabilir.
- Depolama işleminde ürünlerin dayanıklılığını artırmak için katkı maddeleri kullanılabilir.
- Polimorfik maddelerin bazı fazlarının yalıtımında kullanılmaktadır. Bu yöntemle özellikle boyar madde ve ilaç endüstrisinde başvurulmaktadır. Bu alanlardaki pek çok ürün birden fazla katkı maddeye sahiptir. Katkı maddeleri kullanılarak bu polimorfik yapıdaki ürünün bir kristal yapıdan diğer kristal yapıya geçişi engellenir. Örnek olarak kalsiyum oksalatı verebiliriz (Davey, 1982).

2.4.2 Kristalizasyonda katkı maddelerinin etkisi

Yıllardır süren çalışmalar, kristalizasyon proseslerindeki safsızlıkların kristal şekli üzerinde ve kristal büyüme hızlarının geciktirilmesinde etkili olduğunu göstermektedir. Deneysel çalışmaların çoğu bu etkinin anlaşılmasına yöneliktir, bununla beraber kristal yapıdaki

nitelikler ve kristal oluşum şekli de çalışılmıştır. Pek çok durumda çalışılan katkı maddeleri, boyar maddeler, yüzey aktif maddeler veya daha fazla miktarda yüklü iyonlar gibi düşük molekül ağırlığına sahip parçacıkları içermektedir (Akyol, 2000).

Organik ve inorganik tabiattaki katkı maddeleri ve safsızlıklar kristalizasyon işleminde önemli bir rol oynarlar. Çok küçük miktarlarda mevcut olsalar bile kristal/çözelti ara yüzeyinde kuvvetli bir ilgi sergileyen bütün yabancı moleküller kristalizasyon işleminin birçok özelliğini önemli ölçüde etkilerler (Akyol, 2000).

En etkili olarak tanınan engelleyiciler bu durumda fosfonatlar ve polielektrolitlerdir. Fosfat ve çinko veya molibdat iyonları ile kombine olan fosfanatlar ve düşük molekül ağırlıklı polielektrolitler ayrıca korozyon engelleyici olarak da kullanılabilirler. Korozyon ve kristallenme genelde karşılıklı bir etkileşme gösterdiğinden, korozyon ve kristal oluşumunu engelleyiciler genellikle bir karışım olarak ilave edilirler (Akyol, 2000).

Bazı araştırmacılar aktif engelleyicilerin belirlenmesinde ve bunların hareket mekanizmasının açıklanmasında etkili olan katkı maddeleri ile çalışmışlardır. Alginik asit, karboksi metil selüloz, poliakrilik asit ve polimetakrilik asit gibi karboksil grubu içeren polimerlerin özellikle etkili oldukları bulunmuştur. Polimetakrilik asidin aynı konsantrasyondaki poliakrilik asitten daha az aktif olduğu hatta kristalizasyon çözeltisinin pH'ının katkı maddelerinin gücünü geciktirici yönde etkilediği bulunmuştur. Bu gözlem poliasidin bozunma derecesi ile ilgilidir. Kristal oluşumu, katkı maddeleriyle, kristal yüzeylerinde çok güçlü adsorpsiyonun olmasıyla gerçekleşir (Amjad ve Hooley, 1986; Mullin, 1993).

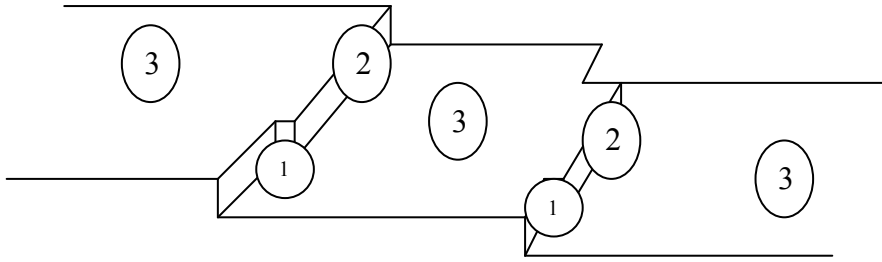
2.4.2.1 İnhibitörler (Geciktiriciler)

Kristalizasyon hızında ve kristal gelişim morfolojisinde çözünen safsızlıkların etkisi çokça çalışılmaktadır. Katkı maddeleri kristalizasyonu birkaç yolla etkileyebilir.

- Serbest iyonların konsantrasyonu düşer, çöken tuzların kafes iyonlarından biriyle çözültide kararlı kompleksler oluşturulabilir. Bu kristalizasyon hızının azalması ile sonuçlanır. Bu sebeple, katkı maddelerinin konsantrasyonu, serbest iyon konsantrasyonunu etkilemesi için kafes oluşturma iyonları ile aynı mertebede olmalıdır.
- Eğer iyonik katkı maddeleri yüksek konsantrasyonda kullanılırsa, aşırı doymuş çözeltinin iyonik kuvveti tuzun çözünürlüğünü etkilemesi sonucunda değişecektir.

- Katkı maddeleri çok düşük konsantrasyonlarda (10^{-5} ile 10^{-6} M) kristal yüzeyine adsorbe olabilir ve geciktirebilir ya da daha ileri kristalizasyonu önleyebilir. Bu durumlarda adsorbe olan geciktirici molekülleri çözünme hızını da etkileyebilir.

Adsorpsiyonun doğası ve bunun büyüme kinetiğine etkisi spiral büyüme şeklinde olduğu düşünülür. Büyüme bozabilecek katkı maddeleri adsorplanan kristal yüzeyindeki büyüme bölgeleri Şekil 2.2’de gösterilmektedir (Sheehan, 1981).



Şekil 2.2 Kristal yüzeylerde safsızlık adsorplama bölgeleri
(1) Kink bölgesinde, (2) Basamakta, (3) Düzlukte (Sheehan, 1981)

3. KALSİYUM OKSALAT KRİSTALİZASYONU İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

3.1 Poli(-stiren-alt-maleik asit) Varlığında Kalsiyum Oksalat Parçacıklarının Morfolojik Kontrolü

Son yıllarda, inorganik materyallerin morfolojisi ve büyüklüğünün kontrollü sentezi materyallerin gelişimi, kataliz, tıp, elektronik, seramik, pigment, kozmetik gibi birçok yeni materyallerin gelişiminde çok önem kazanmıştır. Parçacıkların morfolojik kontrolü, parçacıkların büyüklüğü kontrolü ile karşılaştırıldığında daha zordur. Biyolojik sistemler, biyomineralizasyon prosesinin kontrolünü mükemmel şekilde sağlamak için çekirdeklandırıcı (nucleator), ortak düzenleyici, matriks ya da kalıp olarak biyo-makromolekülleri kullanır. Bu kontrol çeşitli özel morfoloji ve fonksiyonlar ile inorganik-organik kompozitlerde (deniz kabuğu, kemik, diş ve diğerleri) sonuçlanır. İnorganik parçacıkların bir araya gelmesini, çekirdeklenmesini ve büyümesini kontrol etmek için organik katkı maddeleri ve/veya kalıp (template) kullanılmasının stratejisi değişik ve kompleks yapıları inorganik materyallerin biyomimetik sentezi için uygulanmaktadır (Yu vd, 2004).

Kalsiyum oksalatın biyomimetik sentezi, birçok insanın böbrek taşında birincil mineral bileşen ve bitkilerde çok oluşan biyomineral olmasından dolayı önem kazanmaktadır. Doğada, kalsiyum oksalat üç farklı hidrat yapıda bulunmaktadır. Monoklinik kalsiyum oksalat monohidrat (COM ya da whewellite) termodinamik açıdan oda sıcaklığında en kararlı olan yapıdır. Tetragonal kalsiyum oksalat dihidrat (COD ya da weddellite) ve triklinik kalsiyum oksalat trihidrat (COT) termodinamik açıdan oda sıcaklığında yarı kararlı yapıdır. Monoklinik COM ve tetragonal COD böbrek taşlarında esas olarak bulunur. Bunun yanı sıra COT böbrek taşında çok nadir bulunur (Yu vd, 2004).

Kalsiyum oksalat kristallerinin biyomimetik sentezi hakkında önemli kısım olan bundan önceki çalışmalar, organik matriks bileşenleri ve böbrek taşı kristalleri arasındaki etkileşimin anlaşılmasını geliştirmek içindir. Biyomineraller genelde, membran tarafından bağlanarak membran içinde olduğundan, biyominerallerin çekirdeklenmesi ve büyümesi organik matriks ile düzenlenmiştir. Langmuir tek tabaka gibi bazı özel sistemler kalsiyum oksalat taşının oluşumunu taklit etmek için model sistem olarak dizayn edilmiştir. Buna ilave olarak, yüzey aktif maddelerin (karboksilik asit, anyonik polielektrotlar ve kristal-bileşikli makromoleküller) varlığında kalsiyum oksalat kristallerinin faz değişimi ve morfolojisi incelenmiştir. Bugüne kadar, laboratuvar koşullarında kalsiyum oksalat kristallerinin

morfolojik kontrolü, kalsiyum karbonat kristallerinin morfolojik kontrolü ile karşılaştırıldığında, oldukça sınırlıdır. Üstelik laboratuvar koşullarında taşın oluşumu boyunca makromoleküller katkı maddesi ve inorganik kristaller arasında etkileşim mekanizması henüz tam anlaşılmamış olup, taş için engelleyici ve teşvik edici faktörler hakkında birçok soru hala cevapsız kalmıştır (Yu vd, 2004).

Yu ve arkadaşlarının bu çalışmasında, farklı yapılar ve farklı şekiller gösteren kalsiyum oksalat tanecikleri, kristal yapıyı değiştiren Poli(-stiren-alt-maleik asit) (PSMA) varlığında ve yokluğunda oda sıcaklığında, sodyum oksalatın kalsiyum klorür ile olan reaksiyonu ile üretilmiştir. Reaksiyonu etkileyen şartlarda (pH, $[Ca^{+2}]/[C_2O_4^{-2}]$ oranı, PSMA konsantrasyonu) kalsiyum oksalatın morfolojisi ve kristal yapısı incelenmiştir ve kalsiyum oksalatın morfolojisinin (örneğin, paralelogramlar, levha, küre, piramit) deney koşullarına bağlı olduğu gözlenmiştir. Yüksek polimer konsantrasyonu yarı kararlı COD kristali oluşumunu sağlarken, düşük pH levha kalsiyum oksalat kristali oluşumu eğiliminde olduğu tespit edilmiştir. Özellikle paralelogram kalsiyum oksalat kristalleri pH 2 olduğu durumda PSMA yardımıyla üretilebilmiştir. PSMA, COD oluşumuna sebep olduğu ve kalsiyum oksalat tanecik boyutunu düşürdüğü için iyi bir engelleyici olarak görev yapabileceği gözlenmiştir (Yu vd, 2004).

3.1.1 Polimer konsantrasyonunun kristalizasyon üzerine etkisi

Kalsiyum oksalat parçacık büyüklüğünün poli(-stiren-alt-maleik asit) (PSMA) miktarının artması ile azaldığı tespit edilmiştir. Negatif yüklü polimer polianyon, PSMA, arayüzey bölgesinde Ca^{+2} iyonları konsantrasyonun artması ile sonuçlanan, polimer/su arayüzeyde Ca^{+2} iyonlarınca zengin bulunmaktadır. PSMA yokluğunda, düzensiz-şekilli ve topaklanmış parçacıklar elde edilmiştir. Analizler sonucu elde edilen ürünlerin yoğun olarak COM içerdiği gözlenmiştir. PSMA konsantrasyonunun artması ile COM miktarının azaldığı ve COD miktarının arttığı bulunmuştur. Yu ve arkadaşları bunu aşağıdaki nedenlere bağlamışlardır;

Genellikle, PSMA'nın sulu çözeltisinde 2 çeşit Ca^{+2} iyonu bulunmaktadır. Bunlardan bir tanesi saf sudaki ile aynı olan serbest Ca^{+2} iyonudur. Diğer Ca^{+2} iyonu polimer zinciri/su arayüzeyine bağlı bulunmaktadır. Kalsiyum klorür ($CaCl_2$) içeren PSMA sulu çözeltisine sodyum oksalat eklendiği zaman, arayüzeyde ve yığın çözeltide, yukarıdaki iki çeşit Ca^{+2} iyonu ile reaksiyona girebilir. Sodyum oksalat serbest Ca^{+2} iyonu ile reaksiyona girdiği zaman, sodyum oksalat ile $CaCl_2$ 'ün reaksiyonu saf sulu çözeltideki ile aynıdır ve

termodinamik açıdan kararlı COM baskın fazda bulunmaktadır. Buna karşın, sodyum oksalat polimer zinciri/su arayüzeyindeki bağlı Ca^{+2} iyonu ile reaksiyona girdiği zaman, termodinamik açıdan yarı kararlı COD arayüzeyde kalsiyum oksalatın aşırı doygunluğu yüzünden oluşabilmektedir. Bu, PSMA konsantrasyonunun artması ile COD miktarının niçin azaldığını açıklamaktadır. PSMA COD oluşumunun devam etmesi ve kalsiyum oksalat parçacık büyüklüğünün azalmasından dolayı iyi bir engelleyici olarak davranır (Yu vd, 2004).

pH, $[Ca^{+2}]/[C_2O_4^{-2}]$ oranı ve PSMA konsantrasyonunun kalsiyum oksalat kristallerinin morfolojisini ve faz yapısını kontrol etmek için kullanılan en önemli parametreler olduğu tespit edilmiştir. Kalsiyum oksalat kristallerinin, farklı yapıdaki kristal morfolojisi (paralelogram, düz-plaka, küresel, bipiramit ...vb.) deneysel koşulların değişimi ile elde edilmiştir. Düşük pH değeri düz-plaka şekilli kalsiyum oksalat kristallerinin oluşumu için uygun iken, yüksek polimer konsantrasyonu ise yarı kararlı COD kristallerin oluşumunda tercih edilmiştir. PSMA, bir engelleyici olarak davrandığı gözlenmiştir çünkü COD'un oluşumu gerçekleşmiş ve kalsiyum oksalatın parçacık büyüklüğü azalmıştır. Yu ve arkadaşlarının yapmış olduğu bu çalışma, kalsiyum oksalat parçacıklarının morfolojik kontrolüne yeni bir bakış açısı getirmektedir (Yu vd, 2004).

3.2 Kalsiyum Oksalat Monohidratın (COM) Büyüme Kinetiği Üzerinde Kristal Morfolojinin Etkisi

Kalsiyum oksalatlar özellikle de monohidrat fazı, böbrek taşının ana maddesini oluşturur ve kalsiyum oksalat kristalleri arasında en çok bulunan, tedavi edilmesi en zor olan ve anlaşılması en güç olan üründür. Üriner taş hastalığı önemli bir tıbbi bir problem olduğundan kristalizasyon araştırmalarında ilgi çekmektedir. Bu konu ile ilgili birçok yayında, kalsiyum oksalat kristal büyüme geciktiricileri olarak yabancı maddelerin davranışları incelenmiştir. Saf çözeltilerden kalsiyum oksalat monohidrat kristal büyüme kinetiğinin genellikle ikinci dereceden ve yüzey reaksiyon kontrollü olduğu kabul edilmektedir. Laboratuarda kesikli kristal büyüme deneylerinde kullanılan çekirdek kristallerin morfolojisi ve boyutu araştırmacılar tarafından sistematik olarak kaydedilmiştir. Farklı metotlarla elde edilen tohumlar, farklı çökme eğrileri vermiştir. Öte yandan, belli bir miktar fitat (phytate) varlığında yapılan denemelerde, çökme eğrilerinin ikinci dereceden kinetik eşitliğine uymadığı görülmüştür. Bu gerçekler araştırmacıları eski sonuçları gözden geçirmeye ve farklı çekirdeklerden elde edilen hız sabiti ve reaksiyon mertebesini değerlendirmeye olanak veren türevsel hız eşitliğini kullanmaya sevk etmiştir. Yeni deneyler güçlü geciktirici etkisi, güçlü

kalsiyum iyon kompleksleşmesi (EDTA) ve biyolojik ilgisinden dolayı seçilen katkı maddeleri (sitrat) varlığında ve yokluğunda farklı koşullarda üretilen tohumlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar deneysel veriler ile kullanılan tohum karakteristikleri arasındaki ilişkinin oluşan COM'un büyüme kinetiği üzerine etkisini incelemişlerdir. Büyüme kinetiği ve katkı maddesinin engelleme etkisi çekirdek karakteristiğinden çok fazla etkilendiği bulunmuştur (Millan vd, 1997).

Bu çalışmada, katkı maddelerinin (fitat, EDTA ve sitrat) varlığında ve yokluğunda çeşitli COM tohumlarının büyümeleri potansiyometri ölçümleri ile incelenmiştir. Çalışma sonucunda, bazı tohumlar aşırı doymuş çözeltilerde çözünürken, diğer tohumlar ise yüksek dereceli kinetiklerde başlangıç büyüme fazı göstermişlerdir. Katkı maddelerinin ise her bir tohum üzerindeki etkisinin farklı olduğu gözlenmiştir (Millan vd, 1997).

Sonuç olarak, kalsiyum oksalat monohidrat kristal büyüme kinetiğinde kristal morfolojisi kritik bir faktördür. Kristal büyümesinin kalsiyum iyonu dehidrasyonu, primer birleşme ve düz yüzey büyüme prosesleri kristal büyümesini yönlendirebilir. Kristal büyümede belirli büyüme şartlarında baskın prosesin hangisi olduğunu kristalin mükemmelliği ve birleşme durumu belirler (Millan vd, 1997).

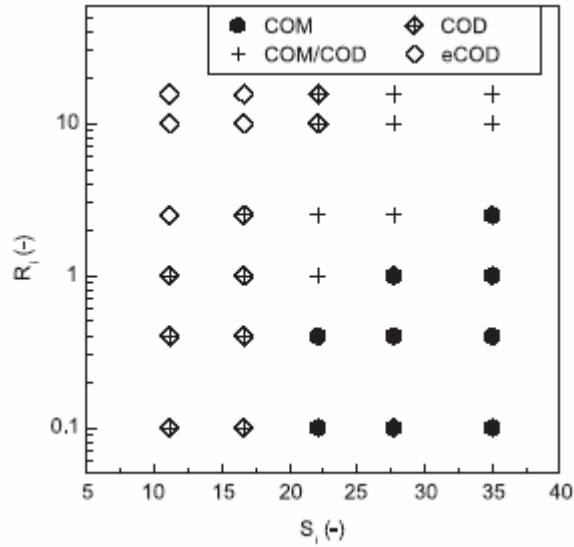
3.3 Kristal Yapı ve Morfoloji Kontrolü için Kalsiyum Oksalat Biyomineralizasyonu

Biyomineralizasyon için, COM mineralizasyonunun çalışılması büyük önem taşımaktadır. Çünkü COM ürin ve böbrek taşlarının olası sebebidir. COM minerali insan idrarında aşırı doymun olsa da; idrar içindeki asit bakımından zengin proteinlerce engellenmesine (inhibe) bağlı olarak böbrek ve ürin taşı oluşum formülasyonunu etkiler. Bununla beraber COM'un COD'a dönüştürülmesinde üriner proteinler önemli rol oynarlar. COD böbrek ve ürin taşı yapmaz. Jung ve arkadaşları, kalsiyum oksalatın büyümesini, kristal yapı değişimini ve morfolojisini biyomineralizasyon metoduna bağlı olarak incelemiştir (Jung vd, 2004).

Kalsiyum oksalatın kristal yapı değişimi, morfolojisi ve büyümesi, insan idrarına benzer bir tampon çözeltisinde biyomineralizasyon metodu ile çalışılmıştır. Başlangıç aşırı doymunluk yükseltildiği zaman, kristalizasyonda yoğun olarak oluşan kristal yapı kalsiyum oksalat dihidrat'dan (COD), kalsiyum oksalat monohidrat'a (COM) doğru kaymıştır. Stokiyometrik olmayan reaksiyon koşullarında, merkezde toplanan kalsiyum ve oksalat iyonlarının kristal şekli, kristal yapısı ve morfolojisinde değişiklik olduğu kanıtlanmıştır (Jung vd, 2004).

COM, kristalizasyonda yüksek başlangıç aşırı doygunluk değerinde (S_i) oluşmuştur. Fakat S_i azaldıkça, kristalizasyonda üretilen kalsiyum oksalat kristalleri COD'a doğru kaymıştır (Jung vd, 2004).

Kalsiyum oksalat kristalizasyonu için stokiyometrik olmayan reaktan durumunun etkisi Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Kalsiyum oksalat S_i 35'te kristallendiği zaman, reaktan oranının (R_i) artması ile monohidrattan dihidrat yapıya kristallerde yapısal değişiklik oluşmazken, çok yüksek Ca^{+2} konsantrasyonlarında ($R_i > 10.0$) ise değişiklik gözlenmiştir. Dihidrat yapının birkaç tanesi reaktan oranının 10'un üzerinde olduğu durumda gözlenmiştir. Buna rağmen, stokiyometrik olmayan koşullarda kalsiyum oksalatın kristal yapısının kayması düşük S_i değerlerinde gerçekleşmektedir. $S_i = 22.5$ 'te, fazla (excess) Ca^{+2} durumu ($R_i > 2.5$) dominant olarak COD kristallerini üretmek için seçilmiş ve COM kristalleri için fazla oksalat durumun uygun olarak bulunmuştur. Fazla Ca^{+2} durumu aralığında ($1.0 < R_i < 2.5$) COM ve COD kristallerinin ikisi de üretilmiştir. Kristal yapının haritası ve S_i ve R_i 'ye bağlı morfoloji Şekil 3.1'de özetlenmektedir. Bu da, fazla Ca^{+2} COD kristallerinin oluşumu için uygun iken fazla oksalat ise COM kristallerinin oluşumu için uygun koşullar sağlamaktadır (Jung vd, 2004).



Şekil 3.1 R_i ve S_i 'ye bağlı olarak kalsiyum oksalat kristallerinin morfolojisi ve yapı haritası (Jung vd, 2004)

Kalsiyum oksalatın biyomineralizasyonu için kristalizasyon parametresi olarak, kristal yapıyı ve morfolojiyi belirlemek için aşırı doygun ve stokiyometrik durum temel faktördür. COD kristalleri düşük aşırı doygun ($S_i < 20$) durumda baskın olarak oluşmaktadır. Aşırı doygunluk arttıkça ($S_i > 20$), oluşan kalsiyum oksalat kristalleri çekirdeklenmesinin kristalizasyon kinetiği için koşulların değişmesinden dolayı COM faza kaymış bulunmaktadır (Jung vd, 2004).

3.4 Poli (sodyum 4-stiren-sülfonat) Katkı Maddesi ve Sıcaklığın Kalsiyum Oksalat Morfolojisi ve Faz Yapısı Üzerindeki Etkisi

İnorganik materyallerin farklı (unusual) ve kompleks yapılarının kontrollü sentezi, özelliklerinin saptanmasında materyallerin morfolojisi ve özelliklerinin öneminden dolayı dikkat çekmektedir. Organik katkı maddeleri ve/veya kalıp (template) strateji, çekirdeklenme ve büyümeyi kontrol etmek için kullanılır ve inorganik parçacıkların aynı hizaya gelmesi farklı ve karmaşık yapıdaki inorganik materyallerin biyomimetik sentezinde uygulanır (Yu vd, 2005).

Farklı morfolojide ve faz yapılarındaki kalsiyum oksalat parçaları, poli (sodyum 4-stiren-sülfonat) (PSSS) varlığında ve yokluğunda kalsiyum klorürün farklı sıcaklıklarda sodyum oksalat ile olan çökme reaksiyonu ile hazırlanmıştır. pH, sıcaklık ve PSSS konsantrasyonunun, hazırlanan kalsiyum oksalat taneciklerinin morfolojisi ve faz yapıları üzerindeki etkisi araştırılmış ve bu parametrelerin; kristal yapıyı, morfolojiyi ve numunelerin parça büyüklüğünü önemli ölçüde etkilediği gözlenmiştir. Yüksek PSSS konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı, yarı kararlı COD kristalleri ve kararlı COM oluşumunu sağlamıştır. Bu araştırma, böbrek taşlarının oluşumunu düzenlemede ve kalsiyum oksalat taneciklerinin faz yapılarını ve morfolojisinin kontrolünü anlamada yeni görüşler gelişmesine yol açabilir (Yu vd, 2005).

Yu ve arkadaşlarının bu çalışmasında, kristal düzenleyici olarak PSSS'nin varlığında oluşan kalsiyum oksalat kristallerinin faz değişiminde ve morfolojisindeki değişiklikler incelenmiştir. Elde edilen kalsiyum oksalat kristallerinin morfolojisi ve kristal yapısı üzerinde pH, sıcaklık ve PSSS konsantrasyon değişikliğinin etkisi araştırılmıştır. Poli (sodyum 4-stiren-sülfonat) (PSSS) ortalama molekül ağırlığı 200.000 olan malzeme, bu çalışmada katkı maddesi olarak kullanılmıştır (Yu vd, 2005).

3.4.1 Polimer konsantrasyonunun kristalizasyon üzerine etkisi

PSSS yokluğunda (saf suda), düzensiz-şekilli ve topaklanmış parçacıklar elde edilirken, PSSS varlığında ise, COM, COD ve COT fazlarını içeren ürünlerin elde edildiği gözlenmiştir. PSSS katkı maddesinin az miktarı dahi kalsiyum oksalatın morfolojisi ve faz yapısını etkilediğini işaret etmektedir. Araştırmalar, PSSS konsantrasyonunun yükselmesi ile COM ve COT miktarının azaldığını yani COD miktarının arttığını göstermektedir. Deneysel sonuçlardan,

yüksek PSSS konsantrasyonunun COM fazının oluşumunu engelleyebildiği görülmüştür. Birçok araştırmacı, COD'un kolaylıkla idrar ile vücuttan dışarı atıldığını göstermiştir. Eğer COD belirli katkı maddeleri ile idrarda kalırsa, bu katkı maddeleri üriner sistem için iyi bir engelleyici olarak davranabilir. Yukarıdaki sonuçlardan, PSSS COD oluşmasını sağlayarak iyi bir engelleyici gibi davranabildiği ve oda sıcaklığında kalsiyum oksalat parçacık boyutunu azalttığı bulunmuştur (Yu vd, 2005).

3.4.2 pH'in kristalizasyon üzerine etkisi

Bu çalışmada, yüksek pH'in termodinamik açıdan kararlı olmayan COD fazının oluşumu için yararlı olduğu gözlenmiştir. Diğer araştırmalar, pH'in artması ile parçacık büyüklüğünün azaldığını göstermektedir. Bu durum, PSSS'de karboksilik asit grubunun protonlanma derecesi üzerinde pH'in etkisine bağlanmıştır. pH 10'da, karboksilik asit grupları tamamen yüklenir (şarj olur) ve polianyonik zincir oluşur. Böylece, kalsiyum oksalatın aşırı doymuş çözeltisinde ve polimer/su arayüzeyinde Ca^{+2} iyonlarının konsantrasyonunun hızlı artmasında pH'in artması ile arayüzeyde artmıştır. Bu yüzden, çekirdeklenme hızının (pH 10'da) çok yüksek olduğu ve morfoloji kontrolünün kısmen kaybedildiği ve ortalama tanecik büyüklüğünün azaldığı gözlenmiştir (Yu vd, 2005).

3.4.3 Sıcaklığın kristalizasyon üzerine etkisi

Sıcaklığın, CaC_2O_4 kristallerinin morfolojisi ve faz yapısı üzerinde belli bir etkisi olduğu gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıkta CaC_2O_4 kristalinin çözünürlüğünün arttığı ve artan çözünürlükle morfoloji ve faz yapısının değiştiği saptanmıştır. Diğer deyişle, yüksek sıcaklık COM kristallerinin oluşmasına yararlıdır ya da COD kristalleri yüksek sıcaklıklarda kararsızdır (Yu vd, 2005).

pH, sıcaklık ve PSSS konsantrasyonu, CaC_2O_4 taneciğinin morfolojisi ve faz yapısının kontrolü için önemli birer parametredirler. Düz-plaka, yaprak, bipiramit ve silindir gibi kalsiyum oksalatın çeşitli kristal morfolojileri farklı sıcaklıkta PSSS varlığında basit çökme reaksiyonu ile elde edilmiştir. Yüksek PSSS konsantrasyonu, yarı kararlı COD kristallerinin oluşumu için ve yüksek sıcaklığın COM kristallerinin oluşumu için uygun olduğu saptanmıştır (Yu vd, 2005).

3.5 Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonun Engellenmesinde Metallerin Etkisi

Üriner taş sistemi (urolithiasis), temel olarak idrarda kristal yapının oluşmasını sağlayan bazı bileşiklerin aşırı doyumluğu nedeniyle sonuçlanan bir prostestir. Bu proses, kristalizasyon engelleyicilerin yokluğu, kristalizasyonu arttırıcı maddelerin varlığı ve bazı morfolojik faktörler tarafından etkilenmektedir. Kristalizasyon engelleyiciler üriner taş sistemi için kritiktir, üriner taş sisteminin tekrarını önlemek için kullanılmaktadır. Buna karşılık sitrat (citrate), magnezyum, fitat (phytate) ve pirofosfat gibi bazı idrar bileşiklerinin engelleyici aktivitesi elementlerin yararına olmuştur. Diğer taraftan, bazı elementler kristalizasyon prosesini arttırarak ya da azaltarak kristalin yüzeysel morfolojisini etkilediği bilinmektedir. Maalesef, bu çalışmalarda kullanılan baskın fizyolojik olmayan yüksek konsantrasyonlar taş oluşumu üzerinde bazı elementlerin etkisinde güvenilir sonuçlara izin vermez. Diğer taraftan, bifosfonat ve sitrat gibi bazı üriner taş sistemi engelliyicileri ile metal iyonları arasında etkileşimi çalışmak için bazı denemeler yapılmıştır. Buna rağmen, metal iyonları ile bilinen temel üriner taş sistemi engelleyicilerinin etkisini tespit etmek için büyük çaba gerekmektedir (Munoz ve Valiente, 2005).

Birçok prosedür, idrar içinde verilen maddelerin engelleyici etkisini göstermek ve idrarın kristalizasyon özelliklerini değerlendirmek için geliştirilmiştir. Şimdiye kadar, kalsiyum tuzlarını kristalize etmek için, idrarın kapasitesini değerlendirmek için çok basit bir test bildirilmiştir (URL = Urinary Lithiasis Risk). URL testi, idrar ile temastaki yenilenmeyen, korunmayan bir yüzeyde gerçekleşir. URL testi, kalsiyum tuzlarını kristalize etmek için idrarın kapasitesini değerlendirmek için tasvir edilir. Bu testin avantajları, suni ve gerçek idrara uygulamasının kolaylığı, düşük fiyatı ve hızıdır (Munoz ve Valiente, 2005).

Kalsiyum oksalat kristalizasyonu üzerinde bazı engelliyicilerin aktivitesini açıklamak ve bunların etkileşiminin etkilerini değerlendirmek, hedef engelleyicileri içeren suni idrardan çöken kalsiyum miktarı URL testi ile saptanır. Fizyolojik konsantrasyon aralığında birçok metal iyonların kalsiyum oksalat kristalizasyonu üzerindeki engelleyici etkisi Çizelge 3.1'de gösterilmektedir. Çizelge 3.1 kalsiyum oksalat kristalizasyonun engellenmesinde bazı metallerin etkisi normal idrar için bu metallerin örnek aralıklarını karşılaştırmak için verilmektedir (Munoz ve Valiente, 2005).

Çizelge 3.1 Kalsiyum oksalat kristalizasyonunun engellenmesinde metallerin etkisi
(Munoz ve Valiente, 2005)

Metal İyonları	Zn ⁺²	Fe ⁺³	Cu ⁺²	Sn ⁺²	Pb ⁺²	Al ⁺³	Ni ⁺²	Cd ⁺²	Mn ⁺²
Temsil edilen aralık (µg/l)	0-767	0-170	0-55	0-35	0-4	0-34	0-12	0-11	0-2
Test edilen aralık (µg/l)	0-2000	0-250	0-100	0-50	0-50	0-50	0-50	0-50	0-50
Gözlenen max. engelleme	6±3	55±4	3±2	2±2	3±2	4±2	0±1	1±1	2±1

Çizelge 3.1'deki sonuçlar, Fe⁺³ iyonları dışında, normal idrarda bulunan yaklaşık konsantrasyonlardaki hiçbir metalin kalsiyum oksalat kristalizasyonun engellemesini etkilemediğini belirtir. Buna ilave olarak fitat, sitrat, chondroitin sülfat ve pirofosfat gibi diğer maddelerin kalsiyum oksalat kristalizasyonu üzerindeki etkisinin, yine Fe⁺³ iyonları dışında, metal iyonlarının analiz konsantrasyonlarında belirgin tesiri görülmemiştir (Munoz ve Valiente, 2005).

As, Cr, Cu, Co, F, Fe, I, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sn, V ve Zn gibi temel elementler enzim reaksiyonları, elektronik transfer, redoks tepkimeleri gibi bazı spesifik reaksiyonları gerçekleştirmek için insan vücudunda minimal konsantrasyonda bulunmalıdır. Böbrek taşı bunların varlığı kanıtlanmasına rağmen demir, çinko ve bakır gibi elementlerin fazla miktarının varlığı hızlı taş çökmesi prosesinde başlatıcı faktör olabilir. Buna rağmen, böbrek taşı bileşenlerinin kristalizasyonu üzerinde belirli metallerin etkisi var ise, kristallerin yüzeyinde, çözeltideki kafes iyonlarını etkilemek için metal konsantrasyonları çok düşük olduğundan, kristallerin kafesi içinde yakalanabilir ve yoğunlaşabilir. Demirin varlığı kalsiyum oksalat kristalleri üzerinde adsorpsiyonu ile açıklanır. Kalsiyum oksalat kristallerinin yüzeyinde oksalat iyonları ile yüksek kararlı kimyasal etkileşimi kurmak için Fe⁺³ iyonlarının kabiliyeti, kalsiyum oksalat kristalizasyonu üzerinde engelleyici etkisini açıklar. Oksalat iyonlarını daha sıkı bağlayan demir iyonları, analiz edilen bütün metal iyonları, fizyolojik konsantrasyonlarda kalsiyum oksalat kristalizasyonu üzerinde diğer metal iyonlarının belirgin engelleme etkisini göstermemesinin nedenini açıklamaktadır (Munoz ve Valiente, 2005).

Fe⁺³ iyonları ve kalsiyum oksalat yüzeyi arasındaki etkileşimlerin idrar bileşenlerinin davranışıyla nasıl modüle edilebileceği ilgi çekicidir. Fitat+demir iyonu ve pirofosfat+demir iyonu engelleme üzerinde görülen önemli sinerjik etkiler demir iyonunun ligand

komplekslerini ya da fitat ve pirofosfatın binükleer komplekslerini oluşturmak için uygundur. Demirin karboksilat ve fosfat grupları ile kararlı ligand kompleksleri bildirilmiştir. Bu, kalsiyum oksalat kristalin yüzeyde oksalat ve fitat ya da pirofosfat ile benzer kompleksler sinerjik etkileri ile açıklanabilir. Buna ilave olarak, demir iyonları ve kalsiyum ile fitat ya da pirofosfatın binükleer komplekslerinin oluşum olasılığı kristal büyümeyi engellemede katkıda bulunabilir. Benzer mekanizma, Sn'nin bifosfonat aktivitesinin potansiyeli için de açıklanmıştır (Munoz ve Valiente, 2005).

Fitat ve pirofosfat ile sinerjik etkilerden başka, sitrat varlığında demir iyonları engellemede negatif etki göstermektedir. Sitratın demir metal iyonuna olan yüksek oranı kalsiyum oksalat kristalizasyonunun özelliklerini engelleyici olmadan yüksek kararlılıkta düşük molekül ağırlıklı kompleksler oluşturduğu bilinmektedir. Benzer kompleksler, yüzeyden demir iyonlarının ayrılmasıyla kalsiyum oksalat yüzeyi ile demir iyonları etkileşimden kurtulmak için uygundur. Bu kompleksler engelleyici etkisini etkisiz hale getirir ve demir iyonu-sitrat etkileşiminin negatif etkisi ile sonuçlanır (Munoz ve Valiente, 2005).

3.6 Görüntü Analizi Kullanarak Kalsiyum Oksalat Çökme Çalışması

Morfoloji, kristalize olmuş ve çökmüş malzemeler için önemli karakteristik bir özelliktir. Ayrıca bu, işlemler sonucu oluşan ürünlerin son kullanım özelliklerini de etkilemektedir. Sıcaklık, düzenleyicilerin (modifiyer) eklenmesi, reaktant konsantrasyonu, reaktör dizaynı ve besleme-kontrol stratejisi gibi işletme koşullarının, kristalizasyon ve çökme proseslerindeki tanecik morfolojisini etkilediği bilinmektedir (Michel vd, 1999).

İşletme koşullarına bağlı olarak, kalsiyum oksalat, monohidrat (COM), dihidrat (COD) ve trihidrat (COT) yapı oluşturur. Bu nedenle kalsiyum oksalat çökmesini araştırmak için Michel ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma ilginç bir çalışmadır. Diğer bir araştırmacı, başlangıç besleme konsantrasyonunun ve hidrat tiplerinin dağılımı üzerinde karıştırma tipinin etkileri için laboratuvar ölçeğinde deneyler yapmıştır. Daha sonra bu çalışma pilot ölçek reaktörde de uygulanmıştır. Son zamanlarda ise özellikle kalsiyum oksalat topaklanması üzerine çalışmalar hızlanmıştır (Michel vd, 1999).

Kalsiyum oksalat tıp açısından da büyük bir ilgi toplamaktadır. Çünkü idrar, major bileşenlerden biri olarak kalsiyum oksalat içermektedir. Bu nedenle saf su veya tuzlu su çözeltilerinde, kalsiyum oksalatın ayrışma kinetiği hakkında birçok araştırma yapılmıştır.

Çeşitli tıp malzemelerinin varlığında hidratların gelişimi incelenmiştir. Kalsiyum oksalat hidratlarının büyümesi ile ilgili olan yeni çalışmalar da desteklenmektedir (Michel vd, 1999).

Bununla birlikte günümüzde, görüntü analizi, kristal varyasyonları ölçmek için yeni bir yol önermektedir. Şekil ve büyüklük, ışık veya elektron mikroskopisiyle karakterize edilebilmektedir. Bir tanecik popülasyonunun morfolojisinin nicel tarifi, farklı şekil ölçerin (Shape Descriptor) kullanımıyla gerçekleştirilir. Bu teknikler daha önce bazı oksalat parçacıkları üzerinde kullanılmıştır. Bunun amacı, kalsiyum oksalat çökmesi üzerinde daha ayrıntılı bir metod tarif etmektir. Bu yöntemde, özellikle topaklanma ve büyüme kinetiği görüntü analizinden elde edilen bilgiler ile çalışılmıştır (Michel vd, 1999).

Burada, yarı kesikli tek ve çift beslemeli reaktörde kalsiyum oksalat tortusunu çalışmak için görüntü analizi uygulanmıştır. Besleme önceden karışmış potasyum oksalat ve CaCl_2 çözeltileri içermektedir. Görüntü analizi ile çeşitli operasyon koşulları kalsiyum oksalat mono, di ve tri hidrat verimi üzerinde beslemenin durumu ve topaklanma derecesi ve kristal büyüklüğü çalışılmıştır. Kristal şekil karakterizasyonu ve deneysel kesinlik için şekil analizinin statiksel geçerliliği dikkatle incelenmiştir. Topaklanma ve yüzey büyüme kinetiğinin çok miktarda olduğu gözlenmiştir (Michel vd, 1999).

3.7 Kalsiyum Oksalatın Kristallografik ve Morfolojik Özellikleri Üzerinde Silika ve Şekerin Etkisi

Çökelti veya tortu, enerji tüketiminin artmasına ve üretim süresinde kayıplara yol açarak, evaporasyon (buharlaştırma) prosesinin ısı transfer veriminin düşmesine neden olur. Silisyum dioksit (SiO_2) ve kalsiyum oksalat monohidrat (COM) ve kalsiyum oksalat dihidrat (COD) çok kademeli buharlaştırıcının son basamaklarında başlıca bileşenlerin çok yoğun olduğu bulunmuştur. Bu kompozit yapının sistemden çıkarılması hem pahalı hem de çevre üzerinde etkiye sahip olan kimyasalların kullanımı, ilave atık madde olarak boşaltılmasını gerektirmektedir (Yu vd, 2004).

Su ve şeker çözeltilerinde, kesikli testlerde değerlendirilen kalsiyum oksalat- SiO_2 birlikte çökmesinin kinetiği ve termodinamiği, şeker fabrikası buharlaştırıcılarında kalsiyum oksalat ve SiO_2 'nin kompozit kirlenmesi için uygun mekanizmanın anlaşılması için bir temel sağlamak için yürütülmüştür. Sonuçlar, kalsiyum oksalatın aşırı doymuş çözeltilerinde SiO_2 'nin varlığı, kalsiyum oksalat çökme hızında bir azalmaya ve kalsiyum oksalatın çözünürlüğünde bir artışa yol açtığını göstermektedir. SiO_2 'nin aşırı doymuş çözeltilerinde

kalsiyum oksalatın varlığı SiO_2 polimerizasyonunu ile arttırmaktadır ve polimerik kalsiyum oksalat- SiO_2 kompleks oluşumunun sonucu olarak kolloidal SiO_2 için istenen aşırı doygunluk (S) seviyesini düşürmektedir. Sistemin aktivasyon enerji değerleri ve reaksiyon derecesine dayanarak, kalsiyum oksalat ve SiO_2 'nin birlikte çökmesinin kontrollü yüzey prosesi oluşturmak için uygun olduğu önerilmiştir (Yu vd, 2004).

Su ve şeker çözeltisinde ve şekerli ve şekerli kalsiyum oksalat-silika sistemlerinde oluşan kalsiyum oksalatın kristal morfolojisi ve faz dönüşümü incelenmiştir. Şekerin veya SiO_2 'nin kalsiyum oksalat kristalizasyon sistemlerine eklenmesi seçici olarak COM ve COT oluşumunu sağlamıştır. Modifiye edilmiş kristal yapı ve COM kristallerinin davranışı SiO_2 ve şekerin konsantrasyonuna bağlıdır. Şeker çözeltisi içinde kalsiyum oksalat ve SiO_2 'nin ikili çökeleği COD veya COT kararlılığına yol açmıştır. Bu da başlangıç konsantrasyonuna bağlıdır. Elektrostatik etkiler, geometrik eşleşme ve kalsiyum oksalat kristalleri ve polimerik SiO_2 /şeker molekülleri arasındaki sterokimyasal yarışabilirlikleri içeren bir mekanizma çeşitliliği kalsiyum oksalatın gözlenen kristalografik ve morfolojik değişimlerini hesaplamak için önerilmiştir (Yu vd, 2004).

Şeker içinde kalsiyum oksalat çökeleğinin, SiO_2 polimerizasyonunun ve kalsiyum oksalat- SiO_2 'nin birlikte çökmesinin kinetiği ve termodinamiği su içinde gözlenen değerlerden oldukça farklı bulunmuştur. Şekerin varlığı, SiO_2 polimerizasyonunu ve kalsiyum oksalat çökmesini arttırdığı ve kirlenmiş çözeltilerde çözünürlükleri düşürdüğü saptanmıştır (Yu vd, 2004).

Bu çalışma, kalsiyum oksalat/ SiO_2 birlikte çökmesi üzerine daha önceki çalışmalara tamamlayıcı bilgi sağlamak ve şeker fabrikası buharlaştırıcılarında kalsiyum oksalat ve SiO_2 kompozit kirlenme mekanizmasına yardım etmektedir (Yu vd, 2004).

3.7.1 Silika ve şeker etkisinin değerlendirilmesi

Burada, genellikle mono, di ve trihidrat olası çeşitli kristal hidratların tortusu olan kalsiyum oksalatın aşırı doygun çözeltisinde çalışılmıştır. COD ve COT gibi daha az çözünür yapılar, daha az çözünür ve termodinamik olarak daha kararlı faz olan COM'un habercisidir. Termodinamik açıdan kararsız fazlar reaksiyonun başlangıç basamağında hızlıca görünür ve parçalanma-tekrar kristalizasyon prosesi, faz geçişi olmaktadır (Yu vd, 2004).

Sikirik ve arkadaşları, çeşitli organik ve katyonik yüzey aktif madde çözeltilerinde COD'dan COM'a faz dönüşümlerini çalışmışlardır. Bu da, COD bozunma hızının COD kristal yüzeyindeki yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonu ile azaldığını göstermektedir. Diğer araştırmacılar polimerik katkı maddelerinin düşük konsantrasyonlarında aşırı doygun kalsiyum oksalat çözeltilerinde COT'un çekirdeklenmesinin artabileceğini ifade etmişlerdir. Bunun yanı sıra, polimer konsantrasyonundaki artış, COD tortusunda COM ve COT ile sonuçlanan büyümeyi engelleyebilmiştir. Katkı maddelerinin konsantrasyonun artmasının varlığında kalsiyum oksalat hidrat yapıları arasındaki benzer dönüşümler, yukarıdaki 3 hidrat yapının kristalleriyle polimerik moleküllerin farklı adsorptif yeteneğine, Γ , bağlanabilir (Yu vd, 2004).

Bu çalışmada, kalsiyum oksalat-organik katkı maddesi kristalizasyon sistemlerinde COM'un COD'a dönüşümü, farklı kristal fazların iyonik davranışındaki değişimler ile açıklanmaktadır. COD kristallerinin yüzey yük yoğunluğu azalan elektrostatik etkileşimler nedeni ile COD kristallerinin düşen adsorpsiyon yeteneği hidrasyon yüzeyinin yüksek derecesi ile korunabilir. Diğer taraftan, başlıca COM kristal yüzeyleri üzerinde polimerik katkı maddelerinin kafes parametreleri ile iyonik türler arasında yapısal formları bu hidrat yapı için organik makro moleküllerin belirli adsorpsiyonunu içermektedir. COD ve COT'un oluşumu şeker ve silika molekülleri ile artmaktadır. Bu, COT/COD'un kristal yüzeylerinde atomlar arası uzaklık ve SiO_2 /sakroz moleküllerinin aktif fonksiyonel grupları arasındaki belirli geometrik ilişki ile açıklanmaktadır (Yu vd, 2004).

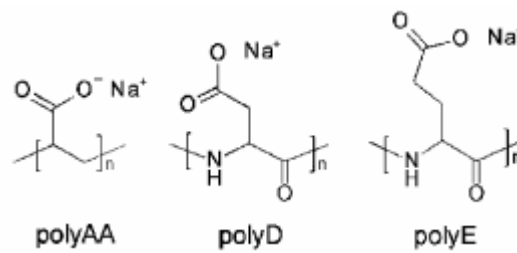
Su ve şeker çözeltilerinde oluşan COM ve COD'un kristal davranışının başlıca modifikasyonu, belirli kristal yüzeylerdeki SiO_2 /sakroz molekülleri ve kalsiyum oksalat kafesinin uyumluluğu için kafes yapısına bağlıdır (Yu vd, 2004).

Kalsiyum oksalatın faz bileşimi ve morfolojisi kalsiyum oksalat, SiO_2 ve şekerin başlangıç konsantrasyonlarına bağlıdır. Kalsiyum oksalat tortu sistemlerinde şeker ya da SiO_2 varlığı faz oluşumunu COM'dan COT ve COD'a doğru seçici olarak kaydırmaktadır. Şeker çözeltilerinde kalsiyum oksalat- SiO_2 'nin birlikte çökmesi çözeltide başlangıç kalsiyum oksalat konsantrasyonuna bağlı olarak COM'un pahasına COD ya da COT'un kararlılığına yol göstermektedir. Kompozitteki COT'un kristal davranışı başlangıç konsantrasyonunun içerdiği kalsiyum oksalat ve SiO_2 'ye bağlı olarak triklinik yapıdan iğne benzeri kristal yapıya değişmektedir (Yu vd, 2004).

3.8 Kristalizasyonda Biyopolimerik Katkı Maddelerinin Kullanımıyla Kalsiyum Oksalatın Kristal Yapısı ve Morfolojik Kontrolü

İnsan vücudunda ciddi bir klinik problem olarak, üriner ve böbrek taşlarının oluşmaya başlamasının sebebi kalsiyum oksalat monohidrat yapısıdır. İnsan vücudunun kendisini koruma sisteminden dolayı, asitçe zengin üriner proteinler yardımı ile taş oluşumu önlenmektedir. Aşırı doygun durumlarda bile kalsiyum oksalat kristalizasyonu yavaşlatılmaktadır. Kristalizasyona rağmen, üriner proteinleri COM kristallerinin büyümesini ve topaklanmasını önlemektedir ve böbrek taşlarının oluşumunu engellemek için COM'ları COD haline dönüştürmektedir (Jung vd, 2005).

Son zamanlarda yapılan birçok çalışma gösteriyor ki, belli sentetik ve doğal moleküller örneğin sodium diisooctyl sulfosuccinate (sodyum diisooktil sülfosüksinat), poli(etilenglikol)-block-poli(metakrilik asit), polipeptitler tercihen COD kristalini oluştururlar ve bazı çalışmalar kristal oluşumunun engellemesini açıklamak için kullanılır. Organik katkı maddeleri ve kalsiyum oksalat kristalizasyonu arasındaki ilişki henüz tam anlaşılmamıştır. Bu ilişki katkı maddelerinin moleküler konfigürasyonu ve kalsiyum oksalat kristallerinin morfolojik dönüşümünü ilgilendirmektedir. Günümüzdeki çalışmalar, kalsiyum oksalat kristalleri üzerinde asitçe zengin biyopolimerlerin taş oluşumunu nasıl engellediği konusundaki rolünü anlamak için yapılmaktadır. 3 farklı anyonik polimer Poly D (poli-L-aspartat), Poly E (poli-L-glutomat) ve Poly AA (poliakrilat) üriner proteini olarak farklı moleküler konfigürasyonlarda (Şekil 3.2) kullanılmıştır (Jung vd, 2005).



Şekil 3.2 Poliakrilat (Poly AA), Poli-L-aspartat (Poly D) ve Poli-L-glutomat (Poly E) açık gösterimi (Jung vd, 2005)

3.8.1 Biyopolimerik katkı maddeleri ile yapılan çalışmaların sonuçları

Kristalizasyon esnasında bir polimerik katkı maddesi kullanıldığında, kristal morfoloji ve kalsiyum oksalatın yapısı katkı maddesinin derişimine ve moleküler konfigürasyonuna göre değişmektedir. Düşük derişimdeki Poly AA katkı maddesi varlığında hegzagonal COM ve bipiramit COD kristalleri oluşurken, derişim arttırıldığı zaman COD kristallerinin üründe

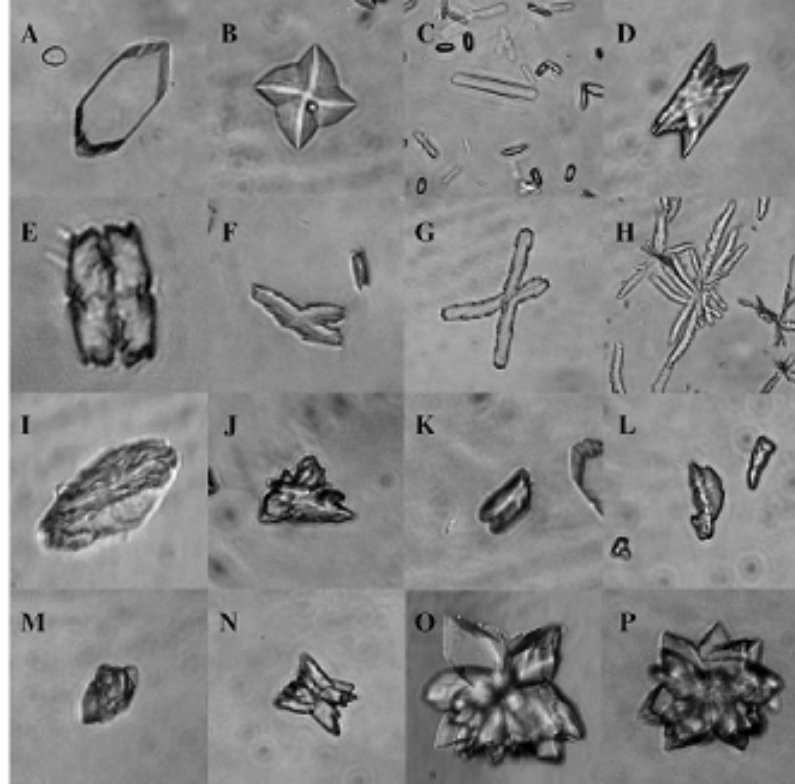
baskın hale geldiği gözlenmiştir. COD kristallerinin normal olarak bipiramit şeklinde olduğu belirtilmektedir (Jung vd, 2005).

Böbrek taşı oluşumunda, proteinlerdeki karboksilat grupları COM çekirdeklenmesini önlemek için düşünülmüştür. COD fazı termodinamik açıdan kararlılığı tercih edilmez ve COM, COD kristallerine dönüşür. Her bir katkı maddesi molekülündeki karboksilat gruplarının sayısı düşünüldüğü zaman, 1.45 kat fazla karboksilat gruplu Poly AA'nın kalsiyum oksalatın kristal şekli ve yapısı üzerinde Poly D'den daha etkili olduğu saptanmıştır. Poly AA'teki fonksiyonel grupların konfigürasyonu kalsiyum oksalat kristal yüzeyin iyonik düzenine Poly D'ninkinden daha uyumludur. Kristal yapı ve faz üzerinde Poly AA'nın etkisi, iki katkı maddesinin molekül formülasyonlarındaki fonksiyonel grupların sayısı karşılaştırıldığında beklenenden daha büyüktür. Polimerik katkı maddeleri arasında, Poly E'nin moleküler konfigürasyonu kristal yüzler ile en az uyumludur. Poly AA katkı maddesi kullanıldığında, karışımda COD kristallerinin fraksiyonu en yüksek seviyede olduğu gözlenmiştir. Bu olay, katkı maddeleri arasında Poly AA'nın COD kristalizasyonu üzerinde daha güçlü etkiye sahip olduğunu dolaylı olarak göstermiştir. Buna göre, kristal yapı ve şeklinin kontrolü için katkı maddelerinin yeteneği katkı maddelerinin moleküler konfigürasyonu ile bağlantılıdır. Çünkü kristal yüzeydeki kalsiyum oksalat düzeni ve polimerdeki fonksiyonel grupları arasındaki eşleştirmeden kaynaklanmaktadır. Poly AA küçük bir karboksilat gruba sahiptir ve aynı yönde yönelmiş karboksilat grupları arasında kısa bir mesafe (2.42 \AA^0) vardır. Poly AA, COD kristal yüzler üzerinde düzenlenmiş kalsiyum iyonları ile uzaysal eşleşme için daha avantajlıdır. Hatta Poly AA'nın oldukça küçük moleküler yapısı sayesinde (yan zincirde metilen grupları yok), kristal büyümede güçlü engelleme etkisi vardır (Jung vd, 2005).

Poly D ve Poly E arasında, Poly D çok kısa karboksilat gruba sahip olduğu için, niçin Poly D'nin kristal yapıyı kontrol etmek için çok güçlü kabiliyet gösterdiğini ve COD kristalinin büyümesini Poly E'den daha iyi engellediğini açıklamaktadır. Farklı iyonik koşullar altında kristal şekil ve yapı üzerinde Poly AA katkı maddesinin etkisi, oksalat iyonları ve Poly AA katkı maddesi içeren jel matriks içine yavaşça difüze olan bir kalsiyum iyon çözeltisinin olduğu bir silika jelde kristalizasyon kullanılarak araştırılmıştır. Jel ve çözelti arasındaki ara yüzeyde yüksek konsantrasyon elde edilmiştir. Daha sonra bu değer ara yüzeyden ayrıldıkça yavaş yavaş azalmıştır. Tüm deney koşullarında elde edilen şekiller değişik tipteki COD kristallerine ait olduğu göstermiştir. Jel kristalizasyonunda polimerik katkı maddesi olmadığında, hegzagonal şekilli COM kristallerinin daima üretildiği belirtilmektedir. Bu yüzden, yukarıdaki sonuçlar değişik koşullar altında COD kristalleri için Poly AA'nın etkili

bir kalıp olduğunu, kristalizasyon boyunca kristal yapıyı değiştirdiğini açıklamaktadır (Jung vd, 2005).

Kristalizasyon boyunca COM'un COD'a yapısal dönüşümü asitçe zengin polimer (Poly AA, Poly D ve Poly E) kullanılarak başarılmıştır. Polimerik katkı maddeleri yokluğunda COM kristalleri baskın olarak oluşurken, polimerik katkı maddeleri kalıp (template) olarak kristalizasyon boyunca COD kristalleri oluşturmak için rol oynamaktadır. Kristalizasyon boyunca kristal yapı ve şekli kontrol etmek için polimer katkı maddelerinin kabiliyeti, COD yüzeyleri ile polimerin moleküler konfigürasyonunun uyumuna bağlıdır. Sonuç olarak, komşu karboksilat grupları arasında en kısa mesafe ve en kısa yan zincirler ile Poly AA kristal yapıyı ve şekli kontrol etmek için en fazla kabiliyete sahiptir. Halbuki Poly E kalsiyum oksalat kristalizasyonu üzerinde en az etkiye sahip olduğu görülmüştür (Jung vd, 2005). Şekil 3.3'te kalsiyum oksalat ile ilgili yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen kalsiyum oksalat kristal yapıları gösterilmektedir.



Şekil 3.3 Farklı tip ve morfolojiye sahip kalsiyum oksalat kristalleri
 (A) Monoklinik prizmatik (Monoclinic prismatic) COM, (B) weddellite COD, (C) COT iğnemi (needles), (D) ve (E) COM ikizleri (twins), (F)'den (H)'a COM dendrites, (I)'dan (M)'e tipik yapılar ve (N)'den (P)'ye COM topakları (agglomerates)
 (Thongboonkerd vd, 2005).

4. POLİMER VE POLİMERİZASYON

4.1 Polimer Nedir?

Monomer, birbirine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır. *Polimer* ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu iri molekülleri temsil etmektedir. Polimer kelimesi çok anlamına gelen *-poly* ve tanecik, küçük parça anlamına gelen *-meros* kelimelerinden türemiştir (Saçak, 2004). Polimerik maddeler doğal olarak bulunabildiği gibi, geçen yüzyılın başlarında yapay olarak da elde edilmiştir. Doğal polimerik maddeler yiyeceklerin, giyeceklerin, yapı ve taşıt malzemelerinin temel üyeleridir. Ağaç, kağıt, yün, pamuk, ipek, deri, kauçuk gibi maddelerin temeli olan selüloz, reçine, nişasta, proteinler vb. doğal organik polimerlerdir [2].

Polimerler için amaca uygun olarak aşağıdaki sınıflandırmalar yapılmıştır.

- a. Molekül ağırlıklarına göre (oligomer, makromolekül)
- b. Doğada bulunup, bulunmamasına göre (doğal, yapay)
- c. Organik ya da anorganik olmalarına göre
- d. Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre
- e. Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre (Düz, dallanmış, çapraz bağlı, kristal, amorf polimerler)
- f. Zincir yapısına göre (homopolimer, kopolimer)
- g. Sentezlenme şekillerine göre

Polimerleşme reaksiyonları esnasında pek çok monomer, diğer monomerlerle ya da ortamda daha önce tepkime vermiş ve böylece belli bir moleküler ağırlığa ulaşmış, bir molekül zinciri ile tepkime verebilir. Oluşan zincirlerin büyüklükleri, türlerin moleküler yapılarından, tepkime verme yollarına ve sentez şekillerine kadar pek çok faktöre bağlıdır. Eğer polimer zinciri yeterince büyümemişse, bu tip polimerler oligomer olarak adlandırılır [3].

Polimerler yapılarına göre sınıflandırıldığı zaman, tek tür birimlerden oluşan polimer zinciri homopolimer, iki ya da daha fazla monomer içeren polimerler ise kopolimer olarak adlandırılırlar. Kopolimeri oluşturan A ve B monomerleri olsun bu durumda kopolimerleri aşağıdaki şekilde sınıflandırabiliriz [4].

Alternatif kopolimerler, yani sürekli bir A bir B diye uzayıp giden kopolimerler. *Rastgele (random) kopolimerler*, yani gelişigüzel bir şekilde A ve B monomerlerinin dağıldığı kopolimer çeşididir. *Blok kopolimerler*, yani uzun bir A zincirinin yanına uzun bir B zincirinin eklenmesiyle oluşur. *Aşı (graft) kopolimerler*, uzun bir A zincirinin üzerinden B zincirlerinin dallanması ile oluşurlar [4]. Çizelge 4.1’de kopolimerlerin yapıları verilmektedir.

Çizelge 4.1 Kopolimerin yapıları

Alternatif Kopolimer	$-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-$
Rastgele (Random) Kopolimer	$-A-A-B-A-B-B-A-B-A-A-B-B-B-A-$
Blok Kopolimer	$-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-$
Aşı (Graft) Kopolimer	

Aşı (graft) kopolimerde bir polimerin ana zincirine farklı bir polimer zinciri zincir sonları dışında bir yerden bağlanmıştır. İki ayrı tür polimer zincirinin, zincir sonlarından birleşmesi blok kopolimer yapısına yol açmaktadır (Saçak, 2004).

Aşı (graft) kopolimerler dallanmış polimerlerin bir örneğidir. Kristalizasyonun önlenmesi sırasında kullanılan aşı (graft) kopolimerler, hidrofobik, iyonojenik ve non-iyonjenik yapılardan oluşmaktadır. Su ile uyumlu bu yan zincirler sulu çözeltide inorganik tanecikler için dispersant olarak görev yapmaktadırlar. Bu yapılar, ana zincirlerin segmentleri arasındaki

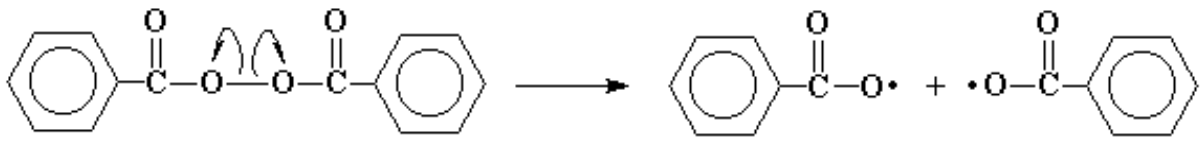
aktif ayırma yüzeyinde bulunurlar ve her bir taneciğin koagülasyona ve karışmaya karşı etkili bir stabilizasyon göstermesini sağlarlar (Wegner vd, 2001).

4.2 Polimerlerin Sentezi

4.2.1 Serbest radikal polimerleşmesi

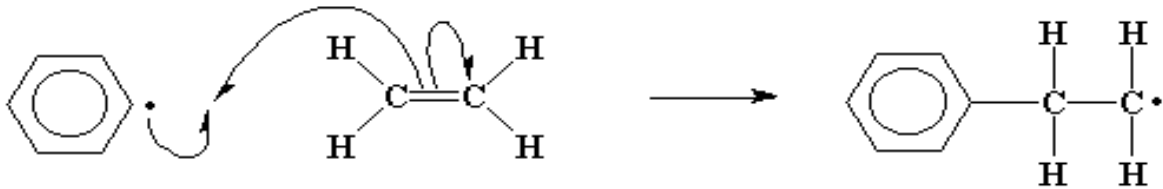
Zincir polimerleşmesinin radikaller üzerinden yürüyen türüdür. Serbest radikal polimerleşmesi üç aşamadan oluşur. Başlangıçta monomer molekülleri çeşitli yöntemler kullanılarak radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu, ısı, fotokimyasal, radyasyon veya çeşitli başlatıcılar tarafından sağlanır. Bu amaçla ortamda radikal oluşturmak için en yaygın yöntem ortama dışarıdan bir başlatıcı eklemektir. Başlatıcı, radikal oluşturarak vinil grubundaki çift bağa atak yaparak polimerizasyon işlemini başlatmış olur. Başlatıcı olarak çeşitli peroksitler, diazo bileşikleri ve redoks çiftleri kullanılır [5].

Peroksit başlatıcılardan en yaygın kullanılanı benzil peroksittir. Bu başlatıcı ısı ile kolaylıkla parçalanarak serbest radikal oluşturmaktadır. Şekil 4.1 benzil peroksit ısı etkisi ile parçalanarak iki tane serbest radikale dönüştüğünü göstermektedir [5].



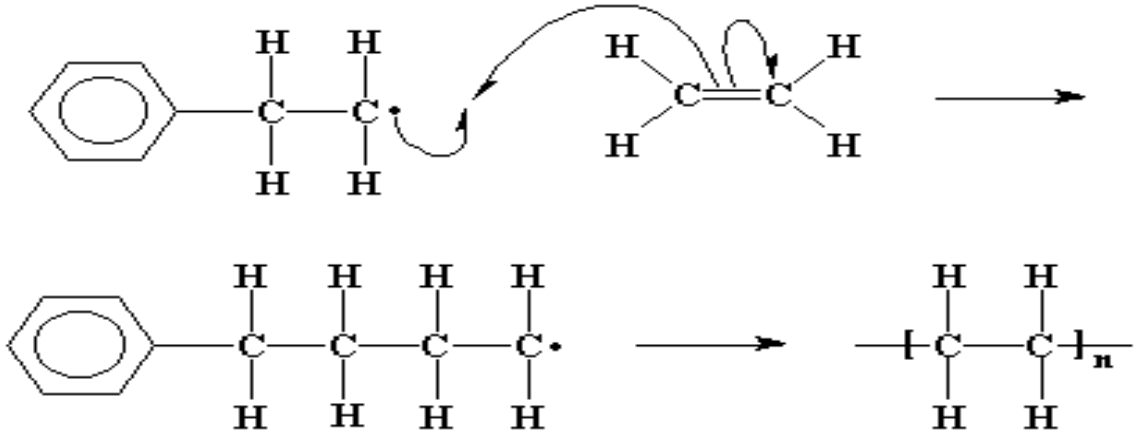
Şekil 4.1 Benzil peroksitin ısı etkisi ile parçalanarak serbest radikal oluşması

Daha sonra başlama aşamasında oluşan radikaller monomer molekülündeki çift bağa atak yaparak polimerizasyonu başlatırlar. Başlatıcıdan oluşan radikaller etilen molekülündeki çift bağdan birini kırıp yeni bir radikal oluştururken (Şekil 4.2) böylece polimerizasyon reaksiyonunu da başlatmış olduğu gösterilmektedir [5].



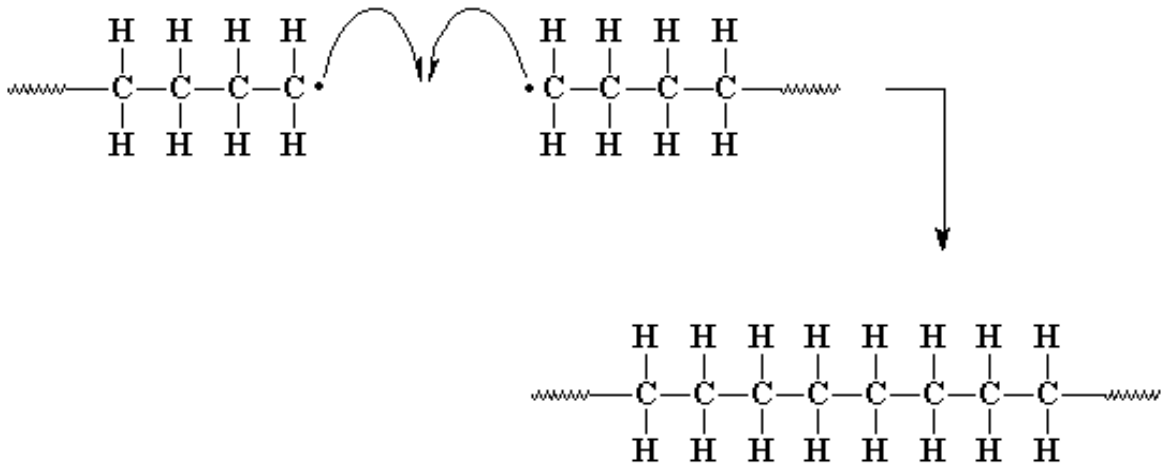
Şekil 4.2 Serbest radikallerin çift bağı kırıp yeni bir radikal oluşması

Oluşan yeni radikaller ortamda bulunan monomerler ile reaksiyona girerek polimer zincirinin büyümesine neden olurlar [5].



Şekil 4.3 Oluşan yeni radikallerin monomerle reaksiyona girmesi

Polimerizasyon ilerledikçe polimer zinciri büyür ve molekül ağırlığı artar. Polimerizasyonun bu aşamasında artık ortamda monomer sayısı azalmıştır. Bu nedenle ortamdaki radikaller sönmölenmeye başlar. Ortamdaki radikaller çeşitli yollar ile (dallanma yeni çift bağ oluşturma veya bir başka radikal ile reaksiyona girerek) sönmölenir ve polimerizasyon işlemleri tamamlanır [5].



Şekil 4.4 Radikallerin sönmölenmeye başlaması

4.2.2 İyonik polimerizasyon

Zincir polimerizasyonu serbest radikaller üzerinden olduğu kadar iyonlar ve koordinasyon kompleks yapıcı ajanlar üzerinden de yürüeyebilir. Bir vinil monomerinin hangi mekanizma üzerinden polimerleştirileceği, sübstüye gruba bağlıdır. Örneğin halojenlenmiş viniller (vinilklorür, vb. gibi) ve vinil esterler yalnızca radikallerle polimerleştirilirler. Eğer, vinil

monomerine elektron verici gruplar takılmışsa yalnızca katyonik polimerizasyon söz konusudur. İyonik polimerizasyon genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir. Reaksiyon hızı radikal polimerizasyonuna göre çok hızlıdır. Bazı durumlarda reaksiyon hızını kontrol etmek için polimerizasyon işlemi çok düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir [5].

4.2.3 Kondenzasyon polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki poli-fonksiyonel monomerlerin, genellikle küçük bir molekül çıkararak reaksiyona girmesiyle elde edilir. Burada en önemli koşul monomerlerin poli-fonksiyonel oluşudur. OH, COOH, NH₂, gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amidleşme vb. gibi reaksiyonlarla, küçük moleküller çıkararak, kondenzasyon polimerlerini oluşturular. Poliüretanların elde edildiği üretan oluşumu ve naylon 6' nın elde edildiği kaprolaktam halka açılması gibi, küçük molekül çıkışı olmadan doğrudan monomerlerin katılması şeklinde yürüyen polimerizasyon reaksiyonları da genellikle bu grup içinde değerlendirilir [5].

4.3 Polimerlerin Molekül Ağırlığı

Polimerlerin fiziksel özellikleri molekül ağırlığı ile ilişkilidir. Bu nedenle polimerlerden beklenen fiziksel özellikleri gösterebilmeleri için belirli bir molekül ağırlığına sahip olmaları gerekir. Genellikle molekül ağırlığının artması ile yapıda moleküller arası çekim artmakta ve buda polimerin mekanik ve ısı özelliklerini etkilemektedir. Polimerlerin molekül ağırlıkları, jel geçirgenlik kromatografisi, viskozimetrik ölçüm, osmotik basınç ve ışık saçılması gibi yöntemlerle belirlenebilir. Polimerizasyon reaksiyonlarında; reaksiyon ortamındaki monomerler polimer zincirini oluşturmak üzere birbirleriyle tamamen rastlantısal olarak tepkime verirlerken, polimer zincirinin ne sonlanmaları da tamamen rastlantısal olup, zincirlerdeki monomer birimlerinin sayısı birbirlerinden farklıdır. Bu nedenle ister doğal ister yapay olarak elde edilsin ortaya çıkan ürün çeşitli moleküler ağırlıklardaki polimer moleküllerinin bir karışımıdır. Bu yüzden polimerler için bir moleküler ağırlık dağılımından ve ortalama bir molekül ağırlığından söz etmek gerekir. Polimerlerin molekül ağırlık ortalamaları moleküler ağırlığın elde edilmesine göre üç kategori altında toplanır [6].

4.3.1 Sayı ortalaması molekül ağırlığı

Donma noktası alçalması, kaynama noktası yükselmesi, osmotik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle elde edilir. Bir polimer örneğindeki moleküllerin toplam ağırlıkları w kadarsa; molekül başına düşen moleküler ağırlık, n_i ; M_i molekül ağırlığındakilerin kesri ve X_i ; M_i ağırlığındaki moleküllerin mol kesri olmak üzere sayı ortalamalı molekül ağırlığı için (4.1) nolu eşitlik elde edilir [6].

$$M_n = \frac{w}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i x_i M_i \quad (4.1)$$

4.3.2 Ağırlık ortalaması molekül ağırlığı

Işık saçılması ultrasantrifüj ile sedimantasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilen molekül ağırlığıdır. Ağırlık ortalaması molekül ağırlığı (4.2) eşitliği ile verilir [6].

$$M_w = \frac{\sum_i c_i M_i}{\sum_i c_i} = \frac{\sum_i c_i M_i}{c} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i w_i M_i \quad (4.2)$$

Burada c_i ve w_i sırası ile M_i ağırlıklı moleküllerin ağırlık konsantrasyonu ve ağırlık kesridir, c ise bütün polimer moleküllerinin ağırlık konsantrasyonudur [6].

4.3.3 Viskozite ortalaması molekül ağırlığı

Polimer çözeltisinin viskozitesi kullanılarak elde edilir. Bu amaçla polimerin çeşitli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanır. Her bir konsantrasyonda çözünen moleküllerin etkisi viskoziteye etkileri (4.3) nolu eşitlik ile belirlenir [6].

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \text{ ya da } \frac{\eta}{\eta_0} - 1 \quad (4.3)$$

Burada η_0 ve η sırasıyla çözücü ve çözeltinin viskoziteleridir. Polimer çözeltisinin özellikleri büyük çözünmüş polimer moleküllerinin etkileşmeleri nedeni ile değişir. Fakat sonsuz seyreltik çözeltileri için elde edilen sonuçlar onların birbirleriyle etkileşmelerinden ziyade polimer moleküllerin kendi özelliklerini yansıtır. Çözünenin birim konsantrasyon başına viskoziteye etkisi (4.4) nolu eşitlik ile verilebilir [6].

$$\left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right) \times \frac{1}{c} \quad (4.4)$$

Sonsuz seyreltik çözelti durumunda moleküllerin viskoziteye etkisi (4.5) nolu eşitlikte verilmektedir.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\frac{\eta}{\eta_0} - 1}{c} \right) \quad (4.5)$$

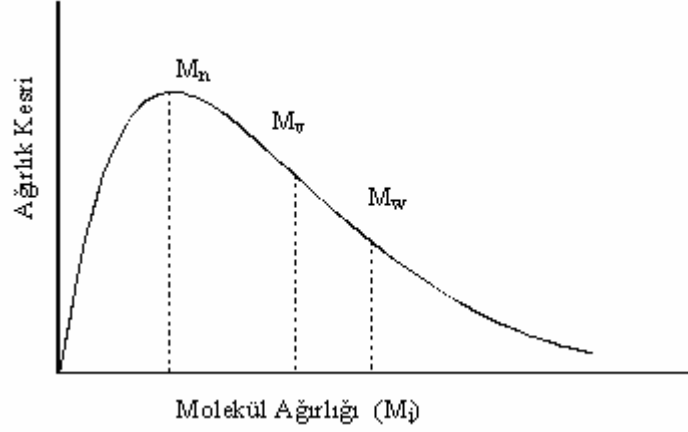
Burada, $[\eta]$ gerçek (intrinsic) viskozite değeridir. Bu arada $[\eta]$ gerçekte bir viskozite değildir. η/η_0 bağılı olduğundan viskozite birimi içermez. Herhangi bir molekülün çözeltisinin gerçek viskozitesi molekülün şekli ve moleküler kütlesini belirlemede kullanılır. Herhangi bir çözücüde sentetik bir polimerin gerçek viskozitesinin mol tartısına bağımlılığı (4.6) nolu eşitlikle verilmektedir [6].

$$[\eta] = KM^a \quad (4.6)$$

Burada M, polimerin molekül kütlesi; K ve a deneysel sabitlerdir. Bu parametreler bilinen moleküler ağırlıktaki polimer fraksiyonlarının ölçülmesi ile elde edilir. Viskozite ortalaması molekül ağırlığı için (4.7) nolu eşitlik yazılabilir [6].

$$M_v = [w_i M_i^a]^{1/a} \quad (4.7)$$

Ağırlık ortalaması molekül ağırlığı ile viskozite ortalaması molekül ağırlığı $a = 1$ için birbirine eşittir. Teorik olarak monodispers bir polimerde sayı ortalaması molekül ağırlığı, ağırlık ortalaması molekül ağırlığına eşittir. Fakat polimer monodisperslikte uzaklaştıkça moleküler ağırlık ortalamaları da birbirinden uzaklaşmaya başlar. Heterojen bir molekül ağırlık dağılımına sahip polimer için molekül ağırlığı dağılımı Şekil 4.5'te verilmektedir [6].



Şekil 4.5 Heterojen bir molekül ağırlığına sahip polimer için molekül ağırlık dağılımı

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

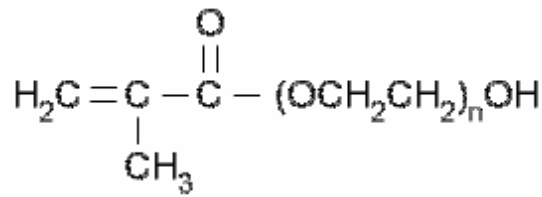
5.1 Polimerizasyon Çalışmaları

5.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

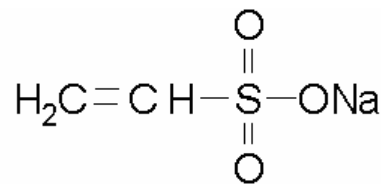
Bu çalışmada kullanılan Polietilenglikol Metakrilat (PEGM) kopolimerleştirilebilen, iyonik olmayan bir monomerdır. Bu monomerin diğer bir özelliği ise hidrofobik olması ve alevlenme noktası 110°C'nin üzerinde olmasıdır. Bir diğer monomer ise Vinilsülfonik Asit (VS) olup ağırlıkça %30 sulu çözelti halinde vinilsülfonik asit sodyum tuzu halindedir. Kopolimer sentezinde kullanılan monomerler Çizelge 5.1'de verilmiştir. Monomerlerin kimyasal formülasyonu ise sırasıyla Şekil 5.1-5.3'te verilmektedir. Kullanılan monomerler Sigma Aldrich Co.'dan sağlanmıştır.

Çizelge 5.1 Kopolimer sentezinde kullanılan monomerler

Monomerin Adı	Kısaltma	Kimyasal Formülü	Molekül Ağ. (g/mol)
Polietilenglikol Metakrilat	PEGM	$C_4H_6O_2(C_2H_4O)_n$	360
Polietilenglikol Metakrilat	PEGM	$C_4H_6O_2(C_2H_4O)_n$	526
Vinilsülfonik Asit	VS	$C_2H_3O_3SNa$	130.10



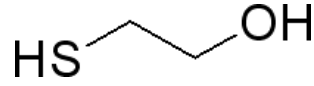
Şekil 5.1 Polietilenglikol Metakrilat monomerinin açık gösterimi



Şekil 5.2 Vinilsülfonik Asit monomerinin açık gösterimi

Bu çalışmada, Potasyum peroksodisülfat (Potassium Peroxodisulfate, $K_2O_8S_2$) başlatıcı olarak kullanılmıştır ve Merck'ten sağlanmıştır. Kullanılacak başlatıcı miktarı toplam monomerin mol miktarı üzerinden %5 olacak şekilde ayarlanmıştır. Potasyum peroksodisülfat %99 saflıkta olup, mol ağırlığı $M_w = 270.33$ g/mol olarak verilmiştir.

Kopolimer üretiminde, 2-Merkaptoetanol (2-Mercaptoethanol) zincir transfer ajanı olarak kullanılmıştır ve Sigma Aldrich Co.'dan sağlanmıştır. 2-Merkaptoetanol % 99 saflıkta olup, kaynama noktası $157^\circ C$ 'dir. Zincir transfer ajanının kimyasal formülü C_2H_6OS ($HSCH_2CH_2OH$) olup, molekül ağırlığı $M_w = 78.13$ g/mol olarak verilmiştir. Zincir transfer ajanı, kopolimer üretiminde başlatıcı miktarı baz alınarak kullanılmıştır.



Şekil 5.3 Zincir transfer ajanı 2-Merkaptoetanolün açık gösterimi

5.1.2 Polietilenglikol metakrilat-vinilsülfonik asit kopolimer sentezleme

Bu deneysel çalışmada PHYWE marka (model GTH1160) sıcaklık ölçer ve Selecta marka ısıtıcı kullanılmıştır. Monomerler üç boyunlu balon içerisine tartılarak aktarılmıştır. Bu karışıma 2-Merkaptoetanol zincir transfer ajanı ve Çizelge 5.2'de verilen makromonomer konsantrasyonuna bağlı olarak hesaplanan miktarda distile su eklenmiştir. PEGM, VS, 2-Merkaptoetanol ve distile sudan oluşan karışımın oda sıcaklığında homojen bir yapıda olması için manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Karışım homojenize edildikten sonra reaktöre Çizelge 5.2'de verilen miktarda potasyum peroksodisülfat eklenmiştir. Daha sonra sistemden N_2 gazı geçirilerek inert ortam sağlanmıştır. Bu an "sıfır anı" olarak adlandırılıp, deney süresi bu an göz önüne alınarak hesaplanmıştır. Kopolimer sentez sistemi Şekil 5.4'te verilmektedir.

Kopolimer sentezi boyunca yağ banyosu sıcaklığı bir termometre ile kontrol edilip, tüm denemelerde $38-40^\circ C$ aralığında sabit tutulmuştur. Sentezleme süresi ortalama 48 saat olup, reaksiyon sonunda berrak bir çözelti elde edilmiştir.



Şekil 5.4 Kopolimer sentez sistemi

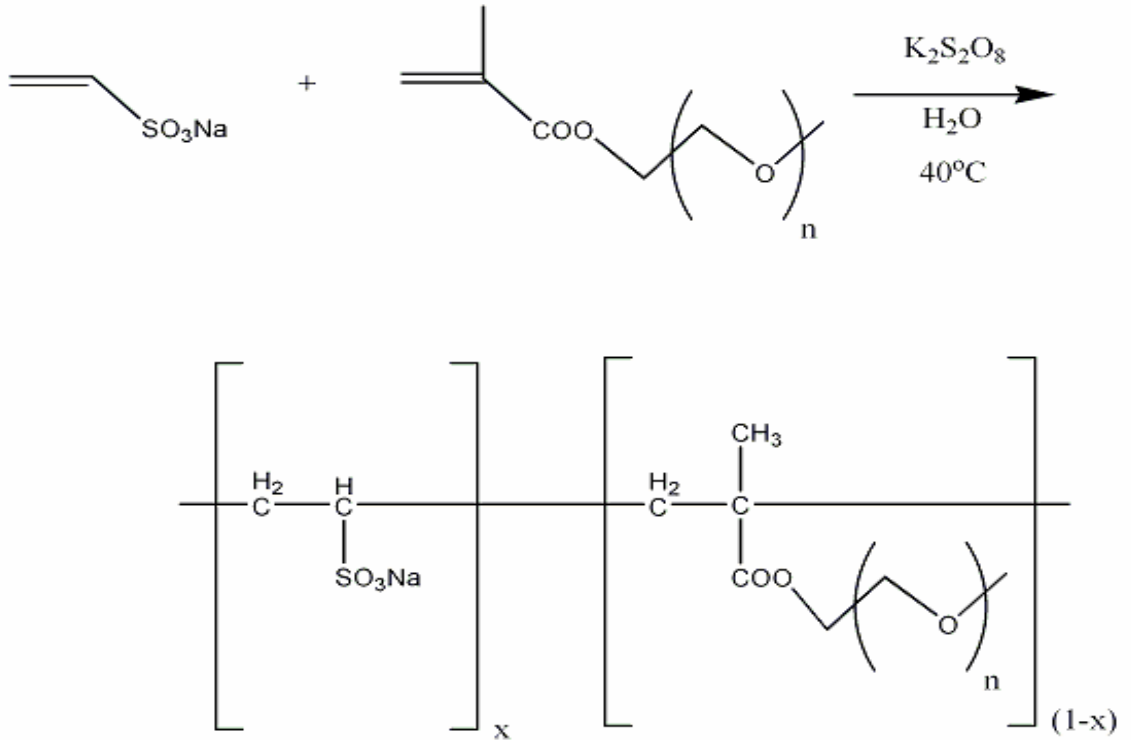
Bu berrak çözelti 1000'lik diyaliz membranda (Spectrum Laboratories Inc., 6 Spectra/Por Membran MWCO:1000) 2 gün bekletilerek, reaksiyona girmeyen monomerler ve düşük molekül ağırlıklı polimerler ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Temizlenen polimer çözeltileri numune kaplarına aktararak saklanmıştır. Polimerler kurutulduğu zaman sudaki çözünürlüğünü kaybettiği için, polimerler çözelti halinde bırakılmıştır (Bu sonuç Pia Baum'un 2000 yılında Mainz-Almanya Üniversitesi'nde yayınlanan doktora tezinde elde edilen sonuç ile paralellik göstermektedir). Bu deneysel çalışmada polietilenglikol metakrilat miktarı sabit tutulup vinilsülfonik asit miktarı değiştirilerek reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.2 Kopolimer sentezi için kullanılan hammaddeler ve miktarları

Makromonomer (M)	M:VS ^(a)	M. Kons. ^(b)	Başlatıcı ^(c)	ZTA ^(d)
PEGM (360)	1 : 5	50 g/L	5	75
PEGM (360)	1 : 20	46 g/L	5	50
PEGM (360)	1 : 50	46 g/L	5	50
PEGM (526)	1 : 5	50 g/L	5	75
PEGM (526)	1 : 20	46 g/L	5	50
PEGM (526)	1 : 50	46 g/L	5	50

a) Makromonomerin (PEGM) vinilsülfonik asite mol oranı
b) Makromonomer (PEGM) konsantrasyonu, g/L
c) Başlatıcı miktarı, toplam monomerin molce %'si
d) Zincir transfer ajan (ZTA) miktarı, başlatıcı miktarının molce yüzdesi

Polietilenglikol metakrilat ve vinilsülfonik asit monomerlerinin radikal polimerizasyon reaksiyonu ve bu reaksiyon sonucu oluşan kopolimer Şekil 5.5'te verilmiştir.



Şekil 5.5 Polietilenglikol metakrilat-vinilsülfonik asit radikal polimerizasyon reaksiyonu

5.1.3 Vinilsülfonik asit homopolimer sentezi

Vinilsülfonik asit monomeri üç boyunlu balon içerisine tartılarak aktarılır. Bu karışıma distile su ilave edilerek (1 gr monomer için 10 ml su olacak şekilde), oda sıcaklığında bir manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılmıştır. Karışım homojenize edildikten sonra, reaktöre monomerin %5'i kadar potasyum peroksodisülfat eklenmiştir. Daha sonra sistemden N₂ gazı geçirilerek inert ortam sağlanmıştır. Bu an “sıfır anı” olarak adlandırılmıştır ve deney süresi bu an göz önüne alınarak hesaplanmıştır.

Homopolimer sentezi boyunca yağ banyosu sıcaklığı bir termometre ile kontrol edilip, sıcaklıklar tüm denemelerde 55–60°C aralığında sabit tutulmuştur. Sentezleme süresi ortalama 48 saat olup, reaksiyon sonucunda berrak bir çözelti elde edilmiştir.

Bu berrak çözelti 1000'lik diyaliz membranda (Spectrum Laboratories Inc., 6 Spectra/Por Membran MWCO:1000) 2 gün bekletilerek reaksiyona girmeyen monomer ve düşük molekül ağırlıklı polimerler ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Temizlenen polimer çözeltisi çeker ocak altında bırakılarak suyu uzaklaştırılmıştır. Numunedeki suyun tamamen uzaklaşması için, numune 60°C'de vakum etüv altında bir hafta bekletilmiştir. Tamamen kurumuş polimer numuneleri numune kabına alınarak desikatör içinde muhafaza edilmiştir.

5.2 Kristalizasyon Deneyleri

5.2.1 Kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar

5.2.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Bu çalışmada Bölüm 5.1'de sentezi anlatılan homopolimer ve kopolimerler kullanılmıştır. Kristalizasyon deneyleri sırasında kullanılan Kalsiyum klorür dihidrat (CaCl₂.2H₂O) ve Sodyum Oksalat (Na₂C₂O₄) Merck'ten sağlanmıştır.

5.2.1.2 Kullanılan cihazlar

Bu deneysel çalışmada iletkenlik ve sıcaklık ölçer (Jenway, model 4020), bilgisayar, kesintisiz güç kaynağı, mekanik karıştırıcı (KIKA-WERK, RW 20) ve otomatik sıcaklık kontrollü su banyosu kullanılmıştır. Kullanılan cihazlarla ilgili ayrıntılı bilgi önceki bir çalışmada verilmiştir (Akyol, 2000).

5.2.2 Kristalizasyon deneylerinin yapılışı

Kalsiyum oksalat monohidrat ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -COM) kesikli kristalizasyonunun yapıldığı deneysel çalışmalarda farklı oranlarla hazırlanmış PEGM-co-VS kopolimerleri ve VS homopolimer, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözeltisine eklenerek bu polimer ve kopolimerlerin gecikme zamanı ve kristal büyüme hızı etkileri gözlenmiştir.

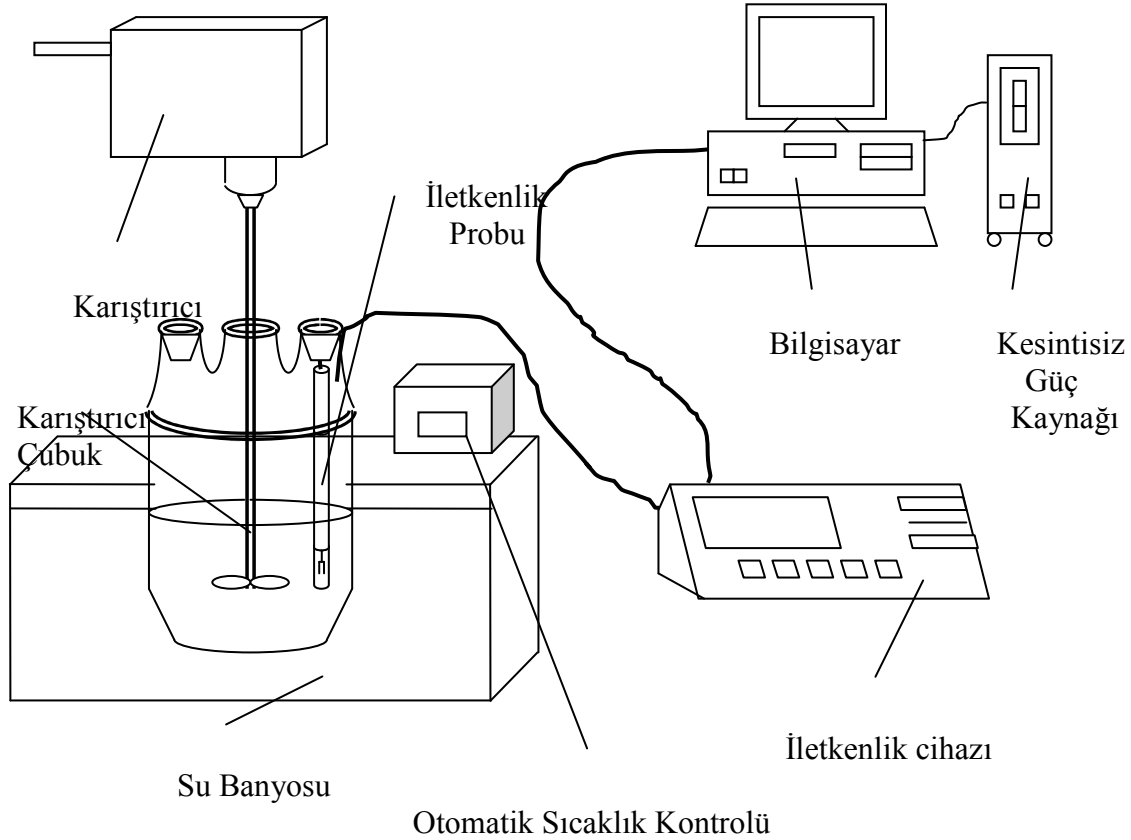
Kristalizasyon deneyleri 1000 ml hacimli bir reaksiyon kabında gerçekleştirilmiş, sıcaklık $37 \pm 0.3^\circ\text{C}$ 'de sabit tutulmuştur. Kalsiyum oksalatın aşırı doymuş çözeltileri, başlangıç konsantrasyonu 3.5×10^{-4} M olacak şekilde eşit hacimli kalsiyum klorür dihidrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve sodyum oksalat ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) çözeltilerinin karıştırılmasıyla elde edilmiş, polimer etkisinin gözlemlendiği deneylerde aynı yöntem uygulanmış ve polimer çözelti sodyum oksalat çözeltisiyle birlikte reaksiyon kabına konmuştur. Deneylerde polimer konsantrasyonu 1 mg/L-100 mg/L arasında değiştirilmiş, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ konsantrasyonu ise sabit tutulmuştur. Kristalizasyon deney düzeneği Şekil 5.6'da verilmektedir.

Kopolimer ve homopolimerin kalsiyum oksalat kristalinin büyüme hızına etkisi, çözelti iletkenliğinin zamanla değişimi ile belirlenmiştir. Deney süresince iletkenlik ve sıcaklık değerleri bilgisayar tarafından kaydedilmiştir. Elde edilen bu verilerin yardımıyla kopolimer ve homopolimer için iletkenlik-zaman grafiği çizilmiştir. Polimer etkinliği, gecikme zamanı ve k_0/k değerlerine bakılarak değerlendirilmiştir.

Deney esnasında $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltilerinin karıştırıldığı ilk andan itibaren iletkenlik değerleri kaydedilmeye başlanmıştır. İletkenlik değerinin ilk düşmeye başladığı değer gecikme zamanı olarak tanımlanmıştır. k_0/k oranı ise kalsiyum oksalat çözeltisinin kristalizasyon hızının (k_0), polimer kullanıldığı zaman elde edilen kristalizasyon hızına (k) oranı olarak alınmıştır. Çizilen grafiklerden kopolimerlerin ve homopolimerin gecikme zamanı ve eğim değerleri bulunarak k_0/k değeri hesaplanmıştır. Gecikme zamanı olan ve k_0/k oranı 1'den büyük olan homopolimer ve kopolimer kalsiyum oksalat kristalizasyonunu önlemede veya geciktirmede etkili olmuşlardır. Söz konusu çalışmalarla ilgili veriler önce yapılmış olan çalışmada verilmiştir (Akyol, 2000).

Polimerlerin kalsiyum oksalat morfolojisine etkisini görmek için kristalizasyon deneyleri $30 \pm 0.3^\circ\text{C}$ 'de sabit tutularak tekrarlanmış, sonuçlar SEM (Tarama Elektron Mikroskobu) ile değerlendirilmiştir. $30 \pm 0.3^\circ\text{C}$ 'deki çalışmalarda, kalsiyum oksalatın aşırı doymuş çözeltisi, kalsiyum klorür dihidratın ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) başlangıç konsantrasyonu 4×10^{-4} M ve sodyum oksalatın ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) başlangıç konsantrasyonu 8×10^{-4} M olacak şekilde eşit hacimli kalsiyum klorür dihidrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve sodyum oksalat ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) çözeltilerinin

kullanılmasıyla elde edilmiştir. Polimer etkisinin gözlemlendiği deneylerde aynı yöntem uygulanmış ve polimer çözelti sodyum oksalat çözeltisiyle birlikte reaksiyon kabına konmuştur. Reaksiyon sonunda, kalsiyum oksalat çözeltisi vakum altında süzölmüştür ve süzgeç kağıdı SEM'e (Tarama Elektron Mikroskobu) gönderilmek üzere 55°C'de vakum etüvde 2-3 gün kurutulmuştur.



Şekil 5.6 Kristalizasyon deney düzeneği (Akın, 2005)

5.2.2.1 Kalsiyum oksalat konsantrasyonunun zamanla değişimi

Kalsiyum konsantrasyonunun zamanla değişimini görmek amacıyla 37°C ve 30°C'deki çalışma koşullarını içine alacak şekilde 1×10^{-5} M ile 1×10^{-3} M arasında kalsiyum klorür çözeltileri hazırlanıp iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Hazırlanan kalsiyum klorür numune örneklerinin, Atomik Absorpsiyon Cihazında (Perkin Elmer AAnalyst 200) Ca^{+2} elementine ait standart kalibrasyon eğrisinden yararlanarak, $[\text{Ca}^{+2}]$ konsantrasyonları mg/L cinsinden ölçülmüştür. Kalsiyum oksalat konsantrasyonunun zamanla değişimi için yapılan bu çalışmaya ait veriler Çizelge 5.3'te verilmektedir. Çizelge 5.3'teki iletkenlik değerlerine karşı ölçülen konsantrasyon değerleri kullanılarak Şekil 5.7'deki grafik çizilmiş ve

konsantrasyonun iletkenlikle değişimini gösteren doğru denklemi (Denklem 5.1) elde edilmiştir.

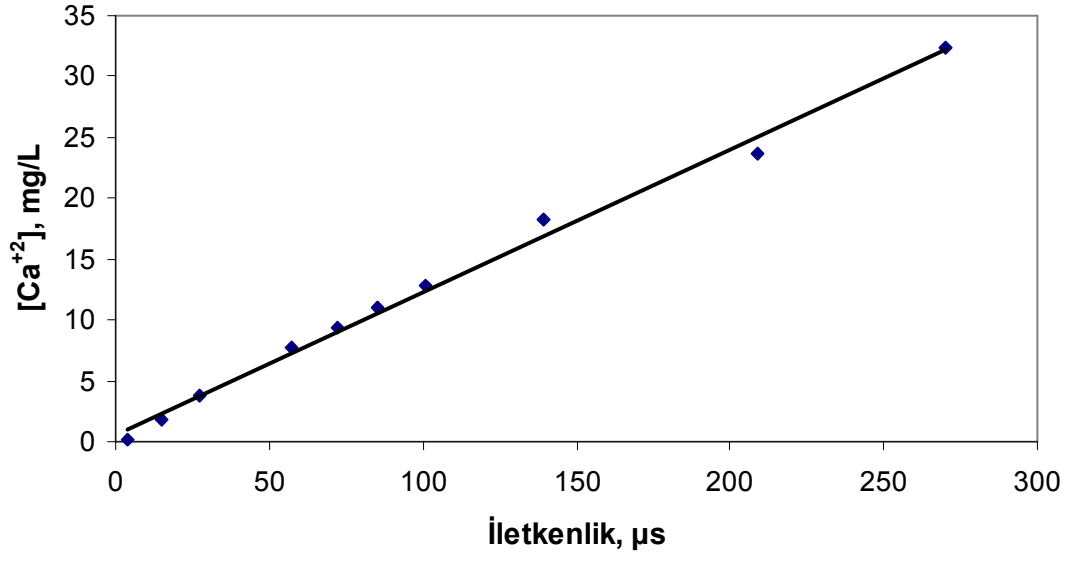
$$Y = 0.117 X + 0.605 \quad (5.1)$$

Y ifadesi mg/L cinsinden $[Ca^{+2}]$ konsantrasyonunu, X ifadesi ise μs cinsinden iletkenliği göstermektedir.

Her bir reaksiyon çözeltisi için, Denklem 5.1 kullanılarak iletkenlik değerleri konsantrasyon değerlerine dönüştürülmüş ve konsantrasyon-zaman değişiminden yararlanılarak reaksiyon hızı (R) tespit edilmiştir.

Çizelge 5.3 Atomik absorpsiyonda elde edilen veriler

Hazırlanan $[Ca^{+2}]$, M	Ölçülen İletkenlik, μs	Atomik
		Absorpsiyonda Ölçülen $[Ca^{+2}]$, mg/L
1×10^{-5} M	3.70 μs	0.099 mg/L
5×10^{-5} M	14.80 μs	1.844 mg/L
1×10^{-4} M	27.10 μs	3.860 mg/L
2×10^{-4} M	57.10 μs	7.744 mg/L
2.5×10^{-4} M	72.50 μs	9.350 mg/L
3×10^{-4} M	85.20 μs	10.970 mg/L
3.5×10^{-4} M	100.60 μs	12.740 mg/L
5×10^{-4} M	139.50 μs	18.180 mg/L
7×10^{-4} M	209.00 μs	23.580 mg/L
1×10^{-3} M	270.00 μs	32.310 mg/L

Konsantrasyon-iletkenlik

Şekil 5.7 [Ca²⁺] Konsantrasyonu-iletkenlik grafiği

6. DENEYSEL SONUÇLAR

6.1 Polimerizasyon Deney Sonuçları

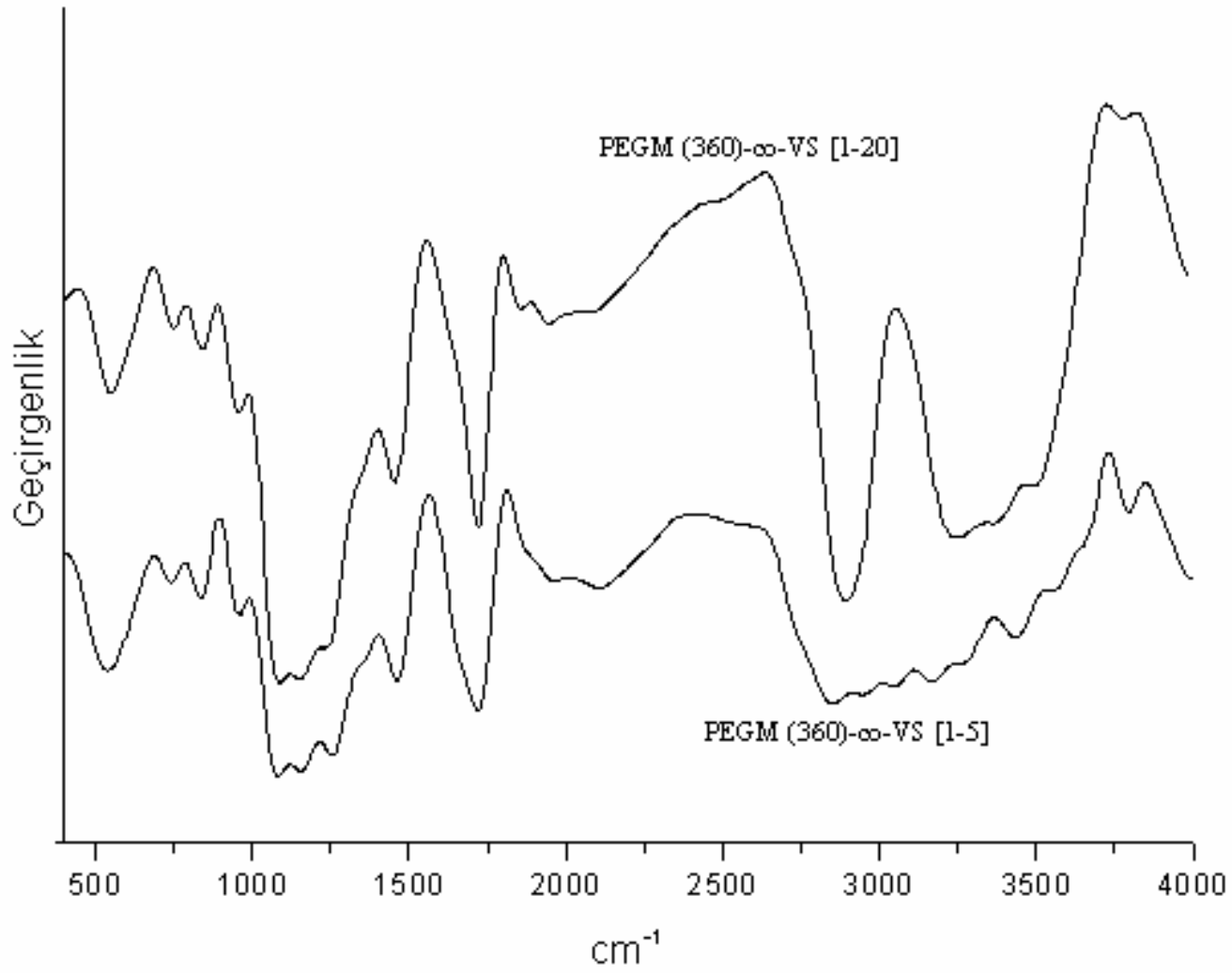
Sentezlenen PEGM-co-VS kopolimerin karakterizasyonu Infrared Spektrofotometresi (Fourier Transform Infrared, FTIR), H-Nükleer Magnetik Rezonans (H-Nuclear Magnetic Resonance, H-NMR), molekül ağırlığı ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (Differential Scanning Calorimetry, DSC) analizleri ile gerçekleştirildi.

Kristalizasyon prosesinde kullanılan PEGM-co-VS kopolimerlerinin molekül ağırlığı Viscotek markalı Jel Kromatografi cihazında Polietilen oksit (PEO) baz alınarak ölçülürken, vinilsülfonik asit homopolimerinin molekül ağırlığının ölçümü Polymer Laboratories firmasında polietilen glikol (PEG) baz alınarak yaptırılmıştır. Sentezlenen kopolimer ve homopolimere ait molekül ağırlıkları Çizelge 6.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 6.1 Sentezlenen kopolimer ve homopolimerin molekül ağırlıkları

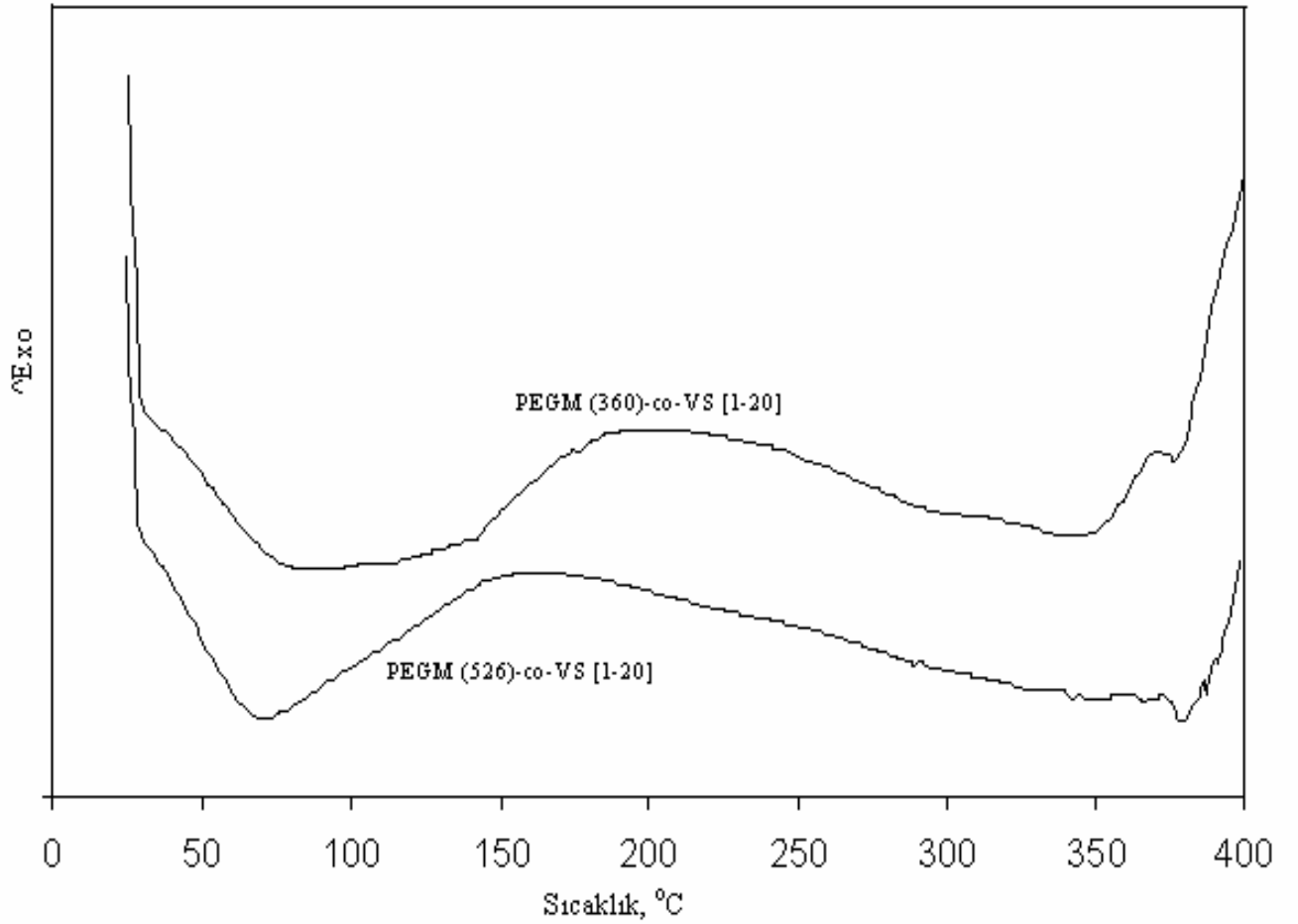
Polimer Adı	M:VS	Mn	Mw	Mz
PEGM (360)-co-VS	1 : 5	16.547	23.542	32.050
PEGM (360)-co-VS	1 : 20	7.799	10.142	13.237
PEGM (360)-co-VS	1 : 50	-	-	-
PEGM (526)-co-VS	1 : 5	25.111	50.480	477.619
PEGM (526)-co-VS	1 : 20	10.544	15.344	21.878
PEGM (526)-co-VS	1 : 50	6.668	8.400	13.903
VS Homopolimeri	-	5032	5535	6116
M; Makromonomer (PEGM)				
M : VS; Makromonomerin (PEGM) Vinilsülfonik asite mol oranı				

Şekil 6.1’de verilen FTIR analizinde beklenen yapıların oluştuğu anlaşılmaktadır. 960 cm^{-1} de oluşan pik etilen oksit (C-O-C) grubuna ait olup kopolimeri oluşturan makromonomeri (PEGM) temsil etmektedir. 1080 cm^{-1} ’deki pik kopolimerdeki sülfonik asidin S-O-H bağı temsil etmektedir. $1100-1300\text{ cm}^{-1}$ ’de yer alan oluşan kısımda PEGM-VS örtüşmektedir. 1460 cm^{-1} ’deki pik C-O-H bağı gösterirken, 1730 cm^{-1} ’deki pik C=O bağı temsil etmektedir. 2900 cm^{-1} ’de oluşan pik ise literatürde belirtildiği üzere sülfonik asitteki OH bağından kaynaklanmaktadır (Panicker vd, 2006). Şekil 6.1’de görüldüğü üzere vinilsülfonik içeriği fazla olan PEGM (360)-co-VS [1-20] kopolimeri için bu pik PEGM (360)-co-VS [1-5] serisine göre daha keskin ve belirgindir. 3000 cm^{-1} ’den sonra oluşan kısım ise hidrojen bağı oluşturduğu ağı göstermektedir.



Şekil 6.1 PEGM (360)-co-VS kopolimerlerinin FTIR spektrofotometre grafiği

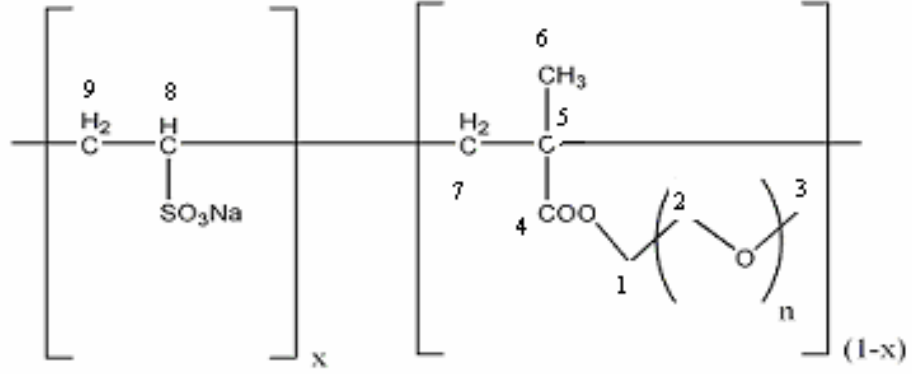
Sentezlenen kopolimerler ile ilgili DSC grafiği Şekil 6.2’de verilmektedir. Kopolimerlerde yapıya graft Şeklinde bağlanan küçük moleküllü vinilsülfonik asit grupları makromonomerin (PEGM) erime sıcaklığını (T_m) fazla değiştirmemektedir. PEGM (360)-co-VS [1-20] için T_m 86°C iken PEGM (526)-co-VS [1-20] kopolimeri 71°C’de erime göstermektedir. Makromonomerde (PEGM) etilen oksit grubu arttıkça kristallik oluşmaktadır. Tekrar eden etilen oksit grubu 6’dan düşük olan makromonomer ile sentezlenen kopolimerler amorf yapıda iken etilen oksit grubu 6’dan yüksek olan makromonomerlerde kristallik baŐlamakta ve erime sıcaklığı gözlenmektedir (Baum, 2000).



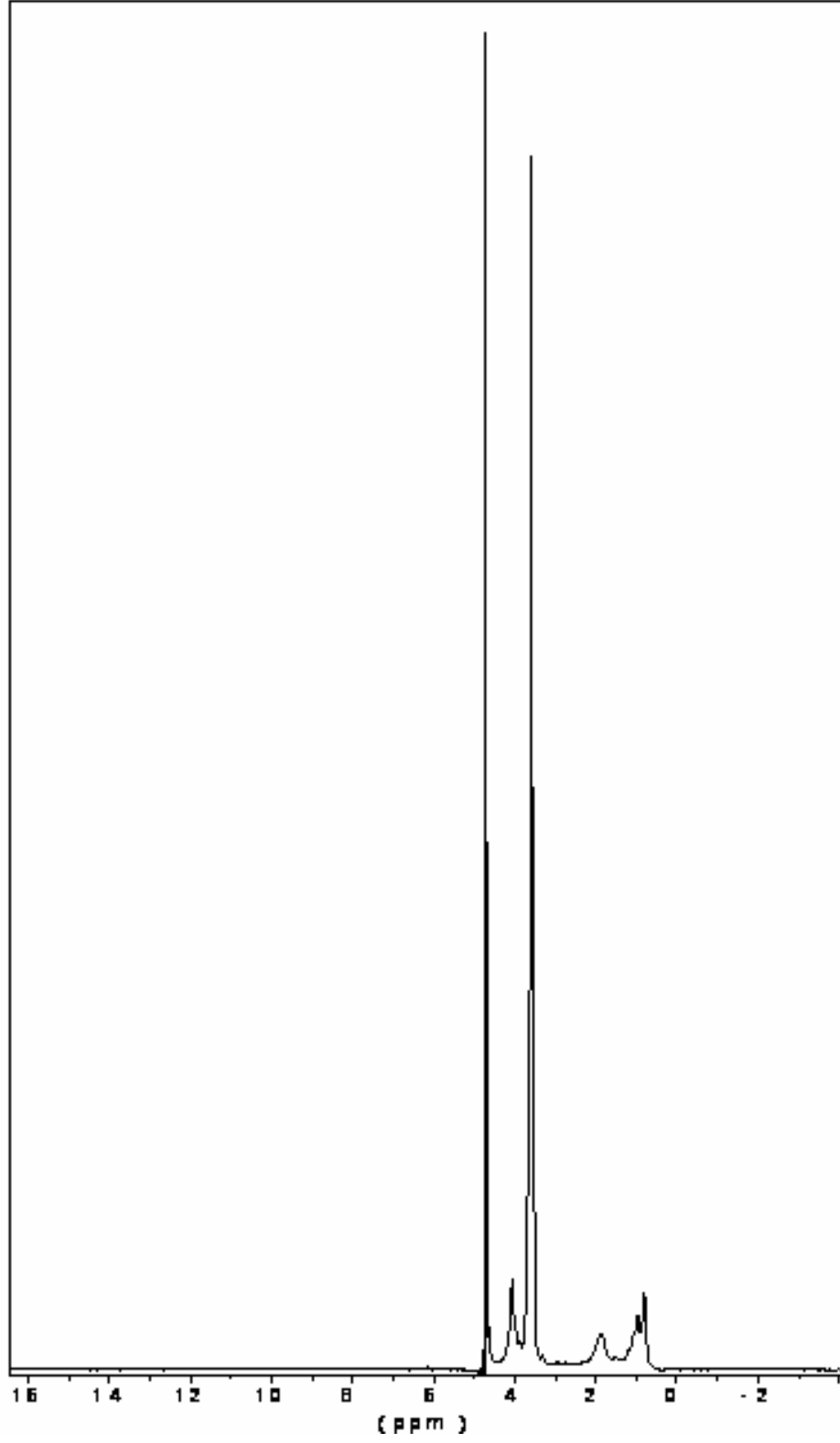
Şekil 6.2 PEGM-co-VS kopolimerlerin DSC grafiği

Kopolimerler ile ilgili H-NMR sonuçları FTIR sonuçları ile örtüşmektedir. Sentezlenen kopolimerlerin kimyasal formülasyonu Şekil 6.3’te verilirken, kopolimerlere ait H-NMR grafikleri Şekil 6.4-6.7 arasında verilmektedir. Őekillerden de anlaŐılabileceđi gibi, 4.22-4.15 ppm arasındaki pik Şekil 6.3’te verilen PEGM-co-VS kopolimerin kimyasal formulasyonundaki 1 nolu H (H^1) atomu; 4.0-3.6 ppm arasındaki pik 2 nolu H (H^2) ve

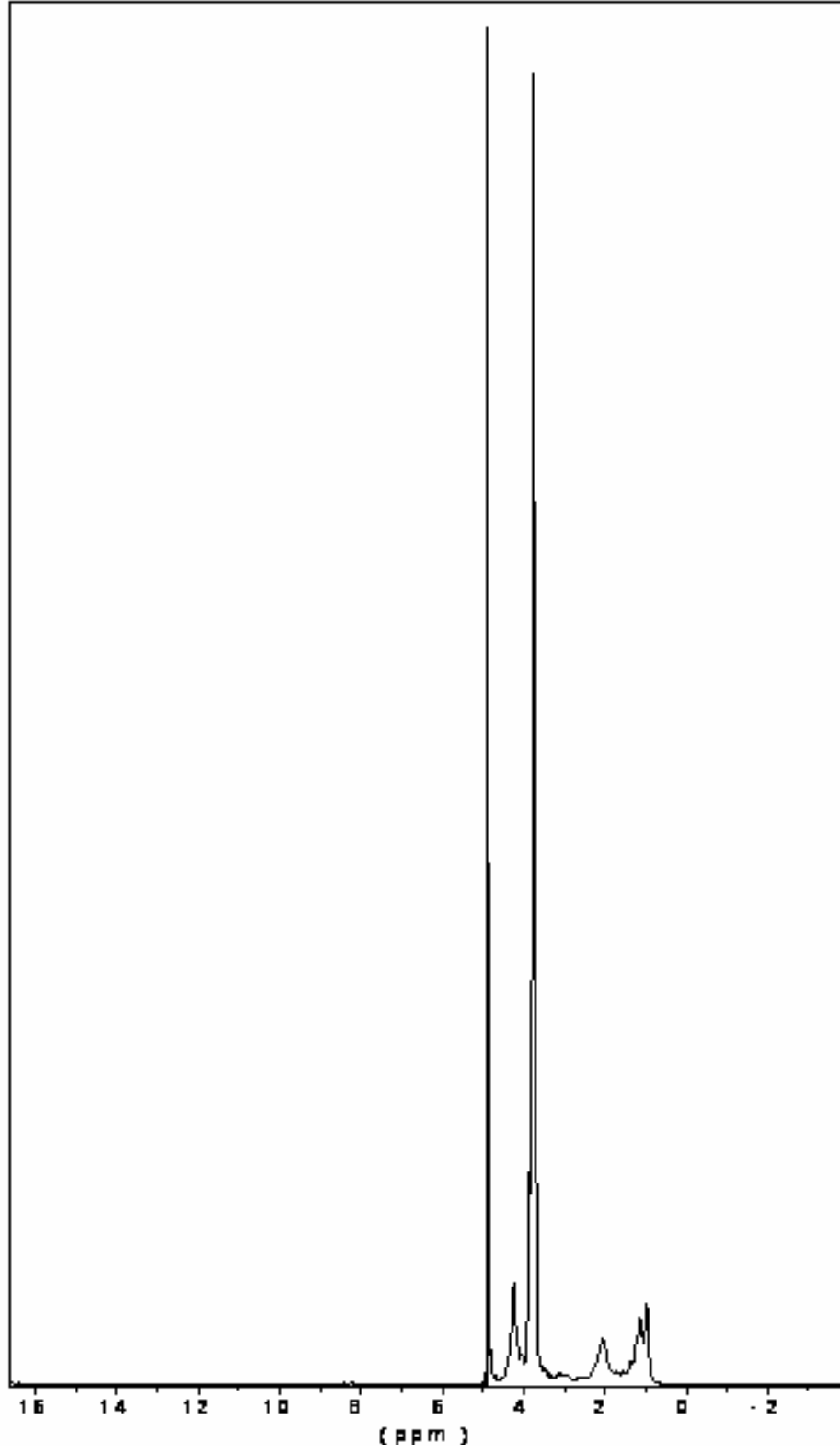
vinilsülfonik asidin varlığını gösteren 8 nolu H (H^8) atomu; 3.38 ppm'deki pik 3 nolu H (H^3) atomu, 2.3-1.6 ppm arasında oluşan pik 7 ve 9 nolu H (H^7 ve H^9) atomlarını temsil etmektedir (Baum, 2000).



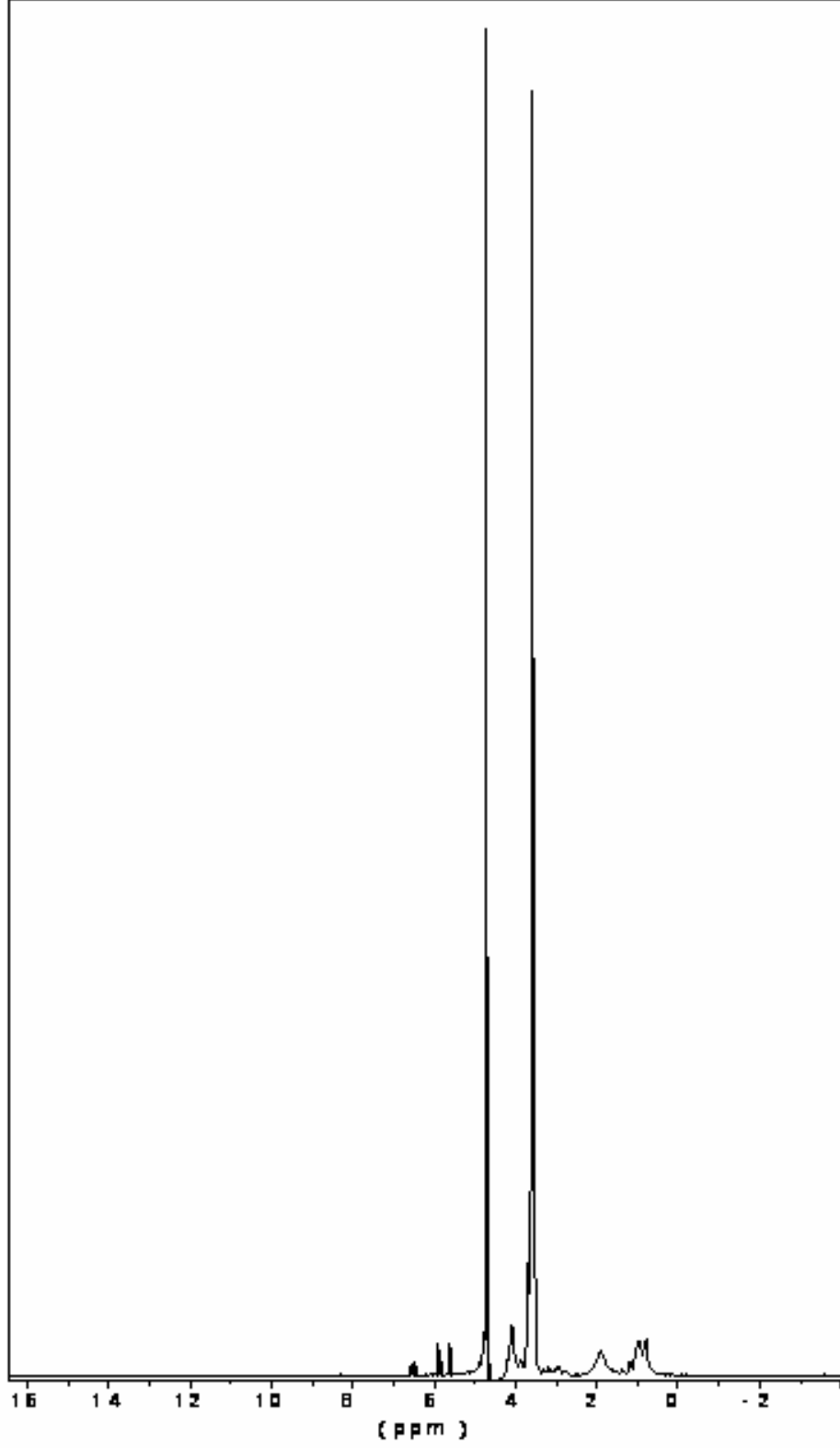
Şekil 6.3 PEGM-co-VS kopolimerinin kimyasal formülasyonu (Baum, 2000)



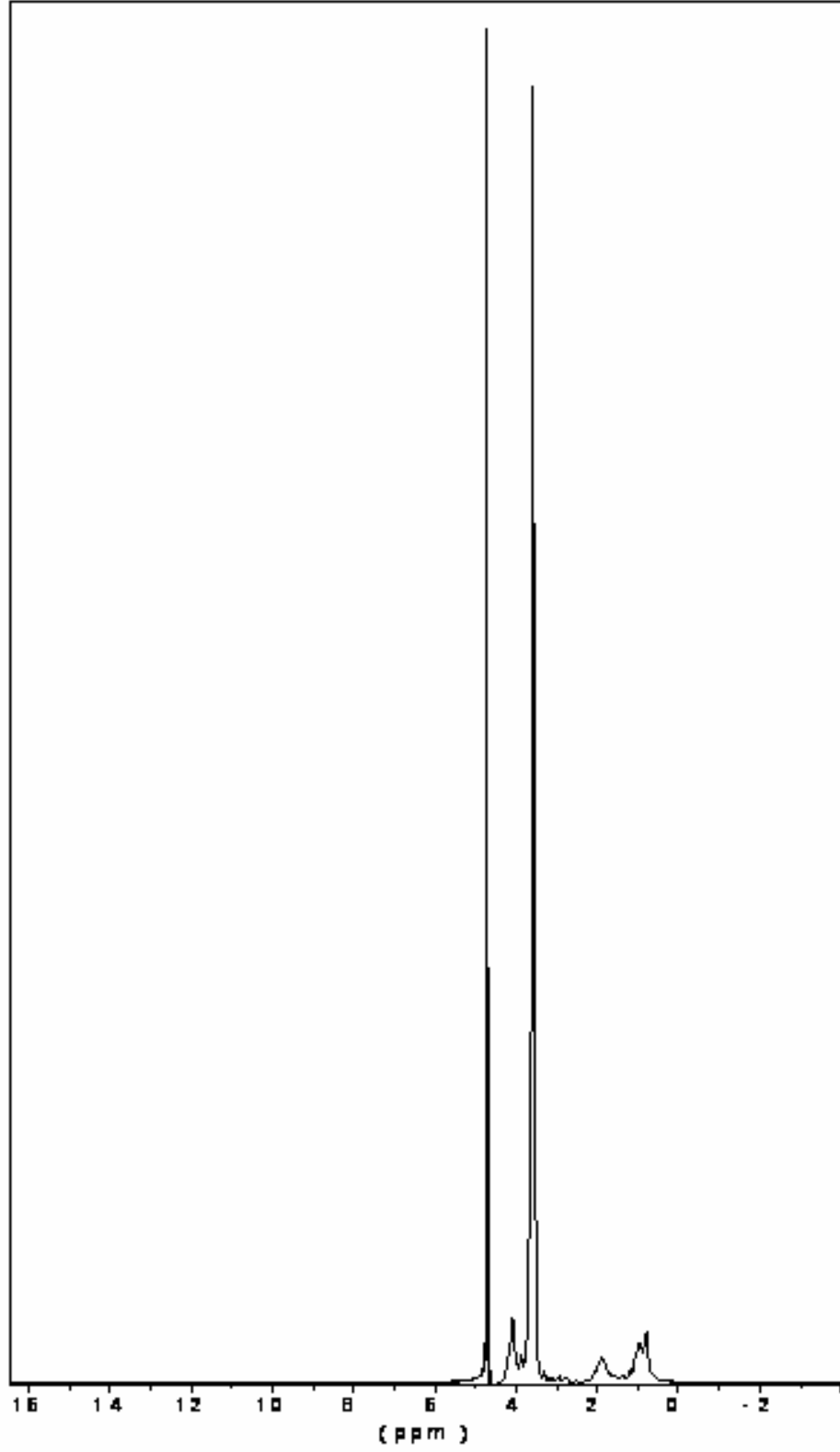
Şekil 6.4 PEGM (360)-co-VS [1-5] kopolimeri ile ilgili H-NMR grafiği



Şekil 6.5 PEGM (360)-co-VS [1-20] kopolimeri ile ilgili H-NMR grafiği



Şekil 6.6 PEGM (360)-co-VS [1-50] kopolimeri ile ilgili H-NMR grafiği



Şekil 6.7 PEGM (526)-co-VS [1-20] kopolimeri ile ilgili H-NMR grafiği

6.2 Kristalizasyon Deney Sonuçları

Kalsiyum oksalat kristalizasyonunun gerçekleştiği deneyler, 37°C’de reaktan oranı (R_i) 1 ve 30°C’de reaktan oranı (R_i) 0.5 koşullarında yürütülmüştür. Reaktan oranı kalsiyum oksalat kristalizasyonunda, başlangıç aşırı doymun çözeltisi için, kalsiyum konsantrasyonunun oksalat konsantrasyonuna oranı olarak tanımlanmaktadır.

Reaktan oranı (R_i) aşağıdaki şekilde verilmektedir.

$$R_i = [Ca^{+2}]_i / [C_2O_4^{-2}]_i \quad (5.1)$$

6.2.1 Reaktan oranı $R_i=1$ ve 37°C koşullarında kopolimer konsantrasyonunun kristalizasyon üzerine etkisi

37°C’de ve reaktan oranının (R_i) 1 olduğu, deneysel çalışmada eşit hacimde alınan $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ve $Na_2C_2O_4$ çözeltileri ile kalsiyum oksalat kristalizasyonu gerçekleştirilmiş ve kristalizasyon hızı (k_0) 0.7902 $\mu s/dak$ olarak bulunmuştur. Denklem 5.1 kullanılarak reaksiyon hızı (R_0) 0.0924 mg/Ldak olarak hesaplanmıştır.

Homopolimer ve kopolimerlerin kalsiyum oksalat kristalizasyonundaki etkinliği gecikme zamanlarına, k_0/k ve R_0/R oranlarına bakılarak değerlendirilmiştir. k_0/k ve R_0/R oranı 1’den büyük olan kopolimerler kristalizasyonu önlemede veya geciktirmede etkili olan kopolimerlerdir. Kristalizasyon deneylerinde elde edilen iletkenlik-zaman grafikleri Denklem 5.1 kullanılarak $[Ca^{+2}]$ konsantrasyonu-zaman grafikleri haline dönüştürülmüş ve çizilen grafiklerden eğim değerleri bulunarak R_0/R değeri hesaplanmıştır (R_0/R oranı kalsiyum oksalat çözeltisinin reaksiyon hızının R_0 , polimer kullanıldığı zaman elde edilen reaksiyon hızına R , oranı olarak alınmıştır). Kopolimerin farklı konsantrasyonlarında gerçekleştirilen deneylerin sonuçları toplu halde Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.3’te verilmiştir. Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.3’ten görülebileceği gibi sentezlenen PEGM-co-VS kopolimerinin engelleme etkisi kullanılan polimer miktarı artışı ile artmaktadır. Örneğin, PEGM (360)-co-VS kopolimeri [1-20] serisinde polimer miktarı 1 mg/L’den 100 mg/L’ye çıkarıldığında, R_0/R değerinin 0.6686’dan 3.6667’ye arttığı gözlenmiştir. Yine benzer bir karşılaştırma PEGM (526)-co-VS kopolimeri [1-20] serisi için de yapılabilir. Bu kopolimerde polimer miktarı 1 mg/L’den 50 mg/L’ye çıkınca R_0/R oranı 0.8750’den 3.3118 değerine çıkmıştır.

Benzer karşılaştırma denemelerde kullanılan diğer kopolimer serileri için de yapılabilir (Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.3). PEGM-co-VS kopolimer konsantrasyonunun kalsiyum oksalat

kristalizasyonuna etkisi Şekil 6.8-6.11’de ayrıntılı bir şekilde verilmiştir. Şekil 6.8’de görüldüğü üzere kopolimer konsantrasyonu 50 mg/L üzerine çıkarıldığı zaman R_0/R oranı sabit kalmaktadır. Yani polimer konsantrasyonunu ne kadar arttırılsa da kristalizasyon daha fazla engellenmeyecektir. Benzer bir karşılaştırma Şekil 6.9’da verilen PEGM (360)-co-VS [1-50] kopolimeri için de geçerlidir. Polimer konsantrasyonu 30 mg/L üzerine çıkarıldığı zaman R_0/R oranındaki değişim azalmaktadır. Şekil 6.10 ve 6.11’de verilen PEGM (526)-co-VS kopolimeri serilerinde ise 50 mg/L polimer konsantrasyonunda R_0/R oranındaki değişim devam etmektedir.

Kalsiyum oksalat kristalizasyonu deneyleri vinilsülfonik asit içeriği düşük olan PEGM-co-VS [1-5] kopolimerlerinden 100 mg/L kullanılarak başlanmış fakat k_0/k ve R_0/R oranlarının 1’den büyük olmadığı görülünce daha düşük konsantrasyonlarda denenmemiştir (Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.3).

Çizelge 6.2 $R_i=1$ ve $37\text{ }^\circ\text{C}$ ’de polimer varlığında kristalizasyon sonuçları
($k_0 = 0.7902\ \mu\text{s/dak}$)

Kullanılan Katkı Maddesi	M:VS	k_0/k Değerleri					
		1 mg/L	10 mg/L	30 mg/L	50 mg/L	100 mg/L	500 mg/L
PEGM (360)-co-VS	1 : 5	-	-	-	-	-	1.3078
PEGM (360)-co-VS	1 : 20	0.6688	1.2299	1.7943	3.6499	3.6702	-
PEGM (360)-co-VS	1 : 50	1.1429	3.2653	8.3004	9.1037	-	-
PEGM (526)-co-VS	1 : 5	-	-	-	-	0.9487	1.5431
PEGM (526)-co-VS	1 : 20	0.8755	1.9550	2.8242	3.3726	-	-
PEGM (526)-co-VS	1 : 50	1.9701	2.4069	3.1049	4.1965	-	-

M; Makromonomer (PEGM)
M:VS; Makromonomerin (PEGM) Vinilsülfonik asite mol oranı

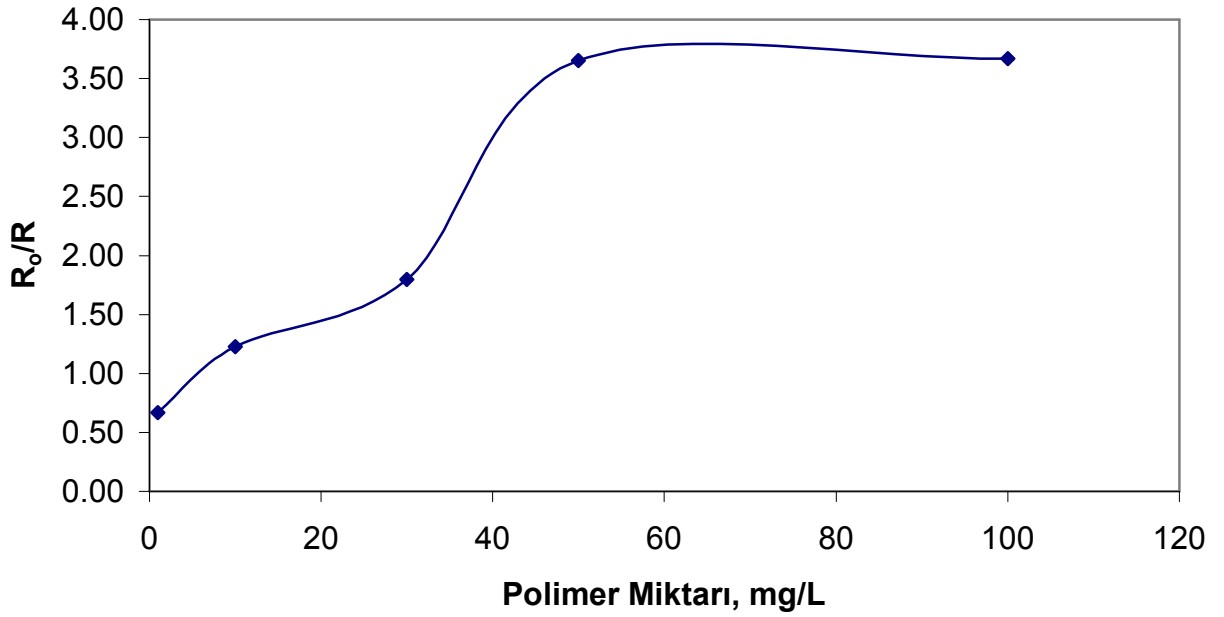
Kopolimer varlığında ve yokluğunda gerçekleştirilen kristalizasyon deneyleri için $[\text{Ca}^{+2}]$ konsantrasyonu ve zaman grafiği Şekil 6.12’de verilmektedir. Şekil 6.12’deki grafikler, deney süresince bilgisayara kaydedilen iletkenlik değerlerinin Denklem 5.1 kullanılarak $[\text{Ca}^{+2}]$ konsantrasyon değerine dönüştürülmesi ile elde edilmiştir. Şekil 6.12’den görüldüğü üzere kopolimer yokluğunda kalsiyum konsantrasyonu hızla düşmektedir. Kopolimer

konsantrasyonu arttığı zaman $[Ca^{+2}]$ konsantrasyondaki düşüş yavaşlamakta yani kristalizasyon engellenmektedir. Örneğin 30 mg/L PEGM (360)-co-VS [1-20] kopolimer kullanıldığı zaman kalsiyum konsantrasyonundaki değişim 1 mg/L PEGM (360)-co-VS [1-20] kopolimerinden daha yavaştır. Bunun yanı sıra vinilsülfonik asit içeriği arttıkça $[Ca^{+2}]$ konsantrasyondaki düşüş azalmaktadır. 1 mg/L PEGM (526)-co-VS [1-50] kopolimerinde için konsantrasyondaki değişim 1 mg/L PEGM (526)-co-VS [1-20] kopolimerindekinden daha yavaştır.

Çizelge 6.3 $R_i=1$ ve $37^\circ C$ 'de kopolimer varlığında kristalizasyon reaksiyon hızı R, mg/Ldak ($R_0 = 0.0924$ mg/Ldak)

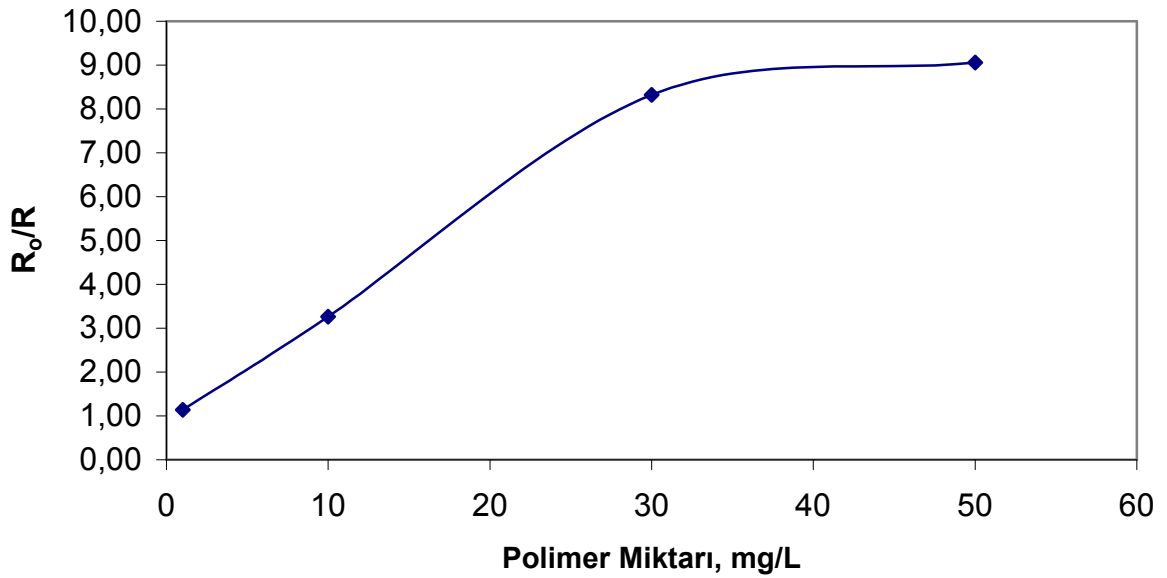
Polimer Konsantrasyonu, mg/L	KULLANILAN POLİMERİN ÖZELLİKLERİ					
	PEGM (360)-co-VS			PEGM (526)-co-VS		
	M:VS Oranı [1-5]	M:VS Oranı [1-20]	M:VS Oranı [1-50]	M:VS Oranı [1-5]	M:VS Oranı [1-20]	M:VS Oranı [1-50]
	Reaksiyon Hızı R, mg/Ldak					
1 mg/L	-	0.1382	0.0809	-	0.1056	0.0469
10 mg/L	-	0.0752	0.0283	-	0.0473	0.0384
30 mg/L	-	0.0515	0.0111	-	0.0327	0.0298
50 mg/L	-	0.0253	0.0102	-	0.0279	0.0221
100 mg/L	-	0.0252	-	0.0975	-	-
500 mg/L	0.0707	-	-	0.0599	-	-
	R_0/R Oranı					
1 mg/L	-	0.6686	1.1422	-	0.8750	1.9701
10 mg/L	-	1.2287	3.2650	-	1.9535	2.4063
30 mg/L	-	1.7942	8.3243	-	2.8257	3.1007
50 mg/L	-	3.6522	9.0588	-	3.3118	4.1810
100 mg/L	-	3.6667	-	0.9477	-	-
500 mg/L	1.3069	-	-	1.5426	-	-
M; Makromonomer (PEGM)						
M:VS; Makromonomerin (PEGM) Vinilsülfonik asite mol oranı						

PEGM (360)-co-VS [1-20]

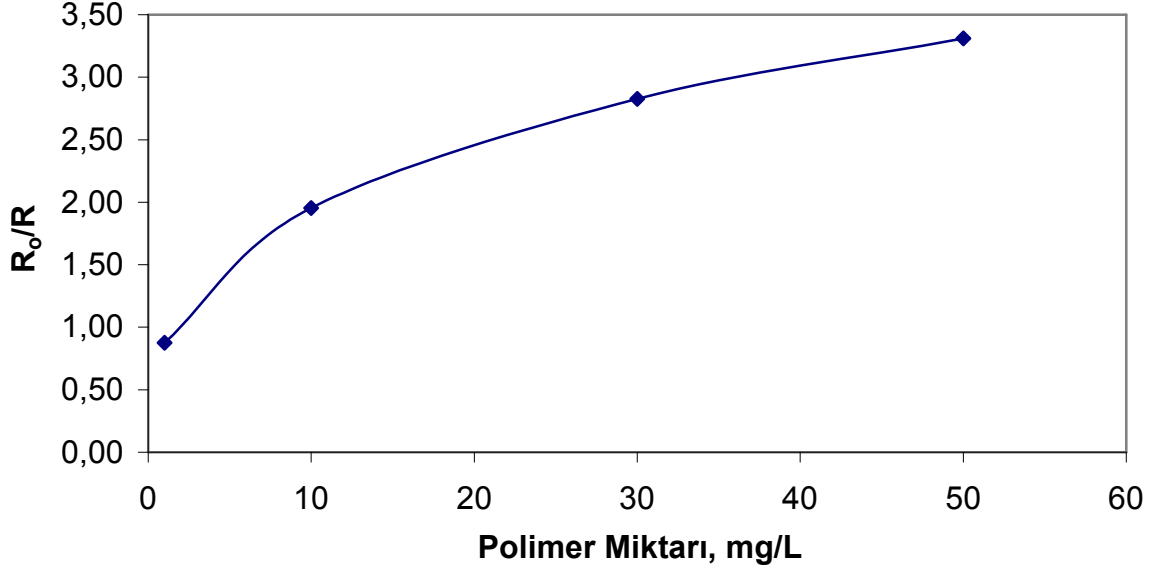


Şekil 6.8 PEGM (360)-co-VS [1-20] kopolimeri için polimer konsantrasyonunun kristalizasyona etkisi

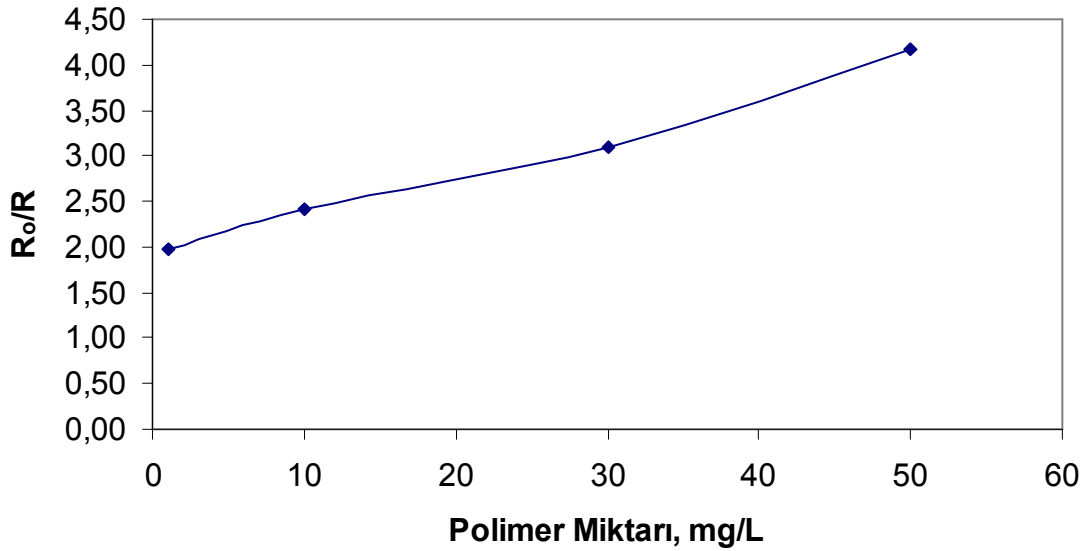
PEGM (360)-co-VS [1-50]



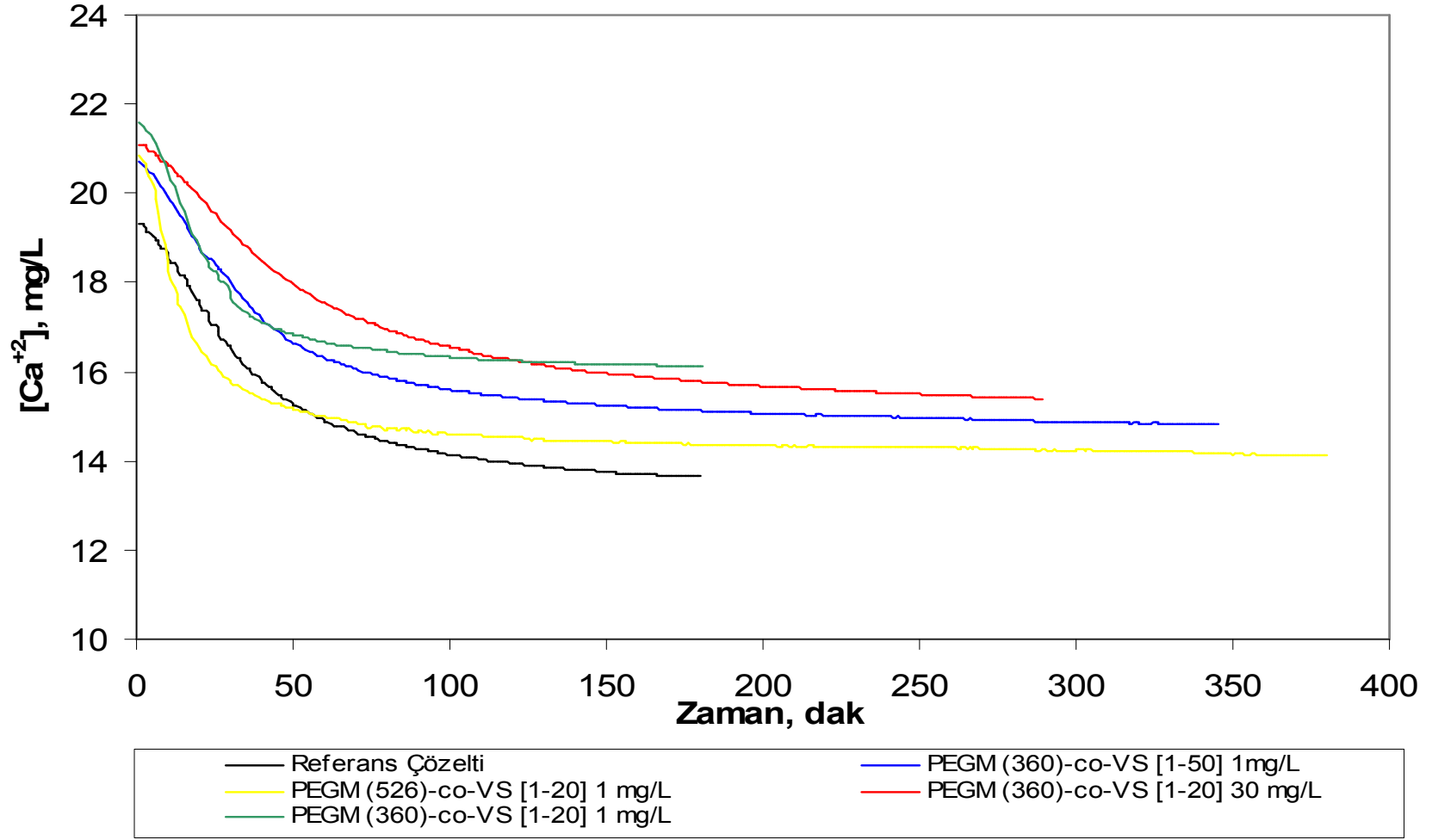
Şekil 6.9 PEGM (360)-co-VS [1-50] kopolimeri için polimer konsantrasyonunun kristalizasyona etkisi

PEGM (526)-co-VS [1-20]

Şekil 6.10 PEGM (526)-co-VS [1-20] kopolimeri için polimer konsantrasyonunun kristalizasyona etkisi

PEGM (526)-co-VS [1-50]

Şekil 6.11 PEGM (526)-co-VS [1-50] kopolimeri için polimer konsantrasyonunun kristalizasyona etkisi



Şekil 6.12 PEGM-co-VS kopolimerleri için zamanla konsantrasyon değişimi

6.2.2 Reaktan oranı $R_i=1$ ve 37°C koşullarında kopolimerdeki vinilsülfonik asit içeriğinin kristalizasyon üzerine etkisi

Farklı sayıda vinilsülfonik asit grubu içeren PEGM-co-VS kopolimerlerinin kalsiyum oksalat kristalizasyonuna etkileri araştırılarak kopolimerlerin k_0/k ve R_0/R oranları hesaplanmıştır. Deneysel sonuçları Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.3'te toplu halde verilmiştir. Deneysel sırası ile 1 mg/L, 10 mg/L, 30 mg/L ve 50 mg/L'de gerçekleştirilmiştir. Çizelge 6.2 ve 6.3'ten görüleceği üzere, vinilsülfonik asit grubunun az olduğu PEGM (360)-co-VS [1-5] ve PEGM (526)-co-VS [1-5] kopolimerlerinin yüksek miktarının (500 mg/L) dahi kristalizasyonu çok etkilemediği tespit edilmiştir. Vinilsülfonik asit içeriğinin fazla olduğu diğer kopolimer serileri ile 1 mg/L - 50 mg/L arasında çalışarak k_0/k ve R_0/R oranının 1'den büyük olduğu gözlenmiştir.

Kopolimerdeki vinilsülfonik asit grubunun sayısının artması, polimerin suda çözünürlüğünü arttırmakta ve kalsiyum oksalat oluşum hızını yavaşlatmaktadır. Örneğin, 1 mg/L PEGM (360)-co-VS kopolimeri [1-20] serisi için R_0/R oranı 0.6686 iken, vinilsülfonik asit grubunun fazla olduğu PEGM (360)-co-VS kopolimeri [1-50] serisinde R_0/R oranı 1.1422'ye çıkmıştır. Benzer bir karşılaştırma PEGM (526)-co-VS kopolimeri serisi için de yapılabilir. 1 mg/L'de, PEGM (526)-co-VS kopolimeri [1-20] serisi için R_0/R oranı 0.8750 iken, vinilsülfonik asit grubunun arttığı PEGM (526)-co-VS kopolimeri [1-50] serisinde R_0/R oranının 1.9701'e çıktığı gözlenmiştir. Aynı şekilde benzer karşılaştırma 1 mg/L dışında çalışılan diğer kopolimer konsantrasyonlarında da yapılabilmektedir (Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.3).

6.2.3 Reaktan oranı $R_i=1$ ve 37°C koşullarında vinilsülfonik asit homopolimerinin kristalizasyon üzerine etkisi

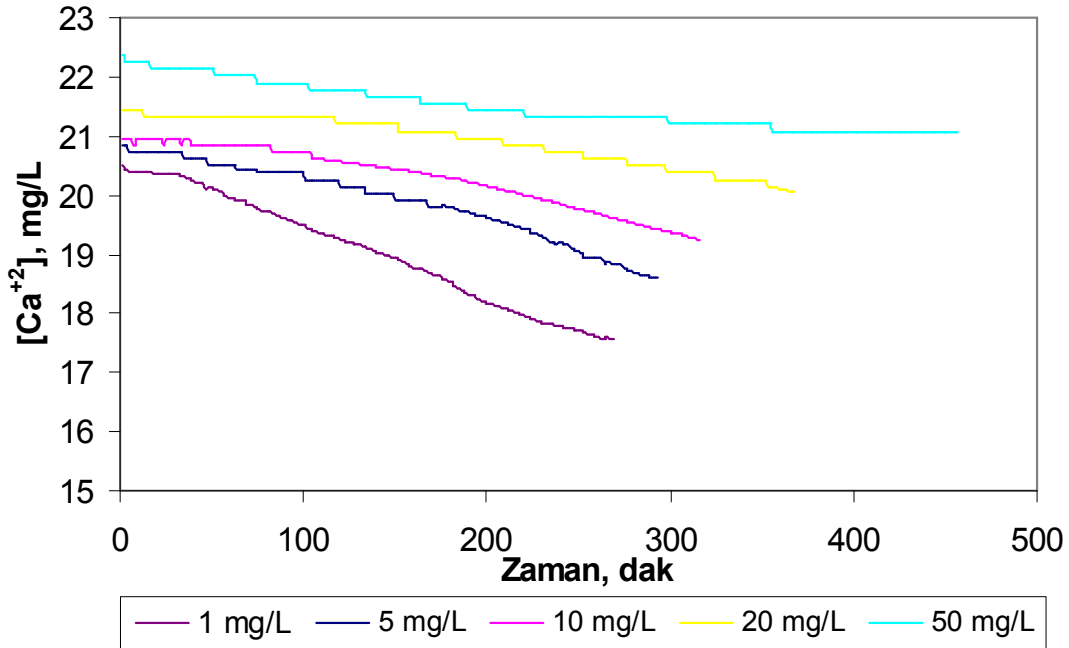
Sentezlenen vinilsülfonik asit homopolimerinin kalsiyum oksalat kristalizasyonuna etkisi araştırılarak homopolimerin gecikme zamanları ölçülmüş ve R_0/R değerleri hesaplanmıştır. Deneysel sırası ile 1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L ve 50 mg/L konsantrasyonlarındaki vinilsülfonik asit homopolimeri için gerçekleştirilmiştir. Vinilsülfonik asit homopolimeri 50 mg/L konsantrasyonda kristalizasyonun 450 dakika boyunca önlemiş olması kristalizasyon hızı ($k=0.0128$ $\mu\text{s/dak}$) ve reaksiyon hızı ($R=0.0015$ mg/Ldak) değerlerinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Bu deneysel çalışmada homopolimer konsantrasyonu 1mg/L'de çalışıldıktan sonra konsantrasyon 50 mg/L'ye çıkarılmıştır. Çizelge 6.4'ten görüleceği üzere, 1 mg/L konsantrasyonda gecikme zamanı 34 dakika iken homopolimer konsantrasyonu 20 mg/L'ye çıkarıldığında gecikme zamanı 160 dakikaya çıkmıştır. Homopolimer

konsantrasyonu 50 mg/L'ye çıkarıldığında ise 450 dakika boyunca kristallenme oluşmamış ve kristalizasyon engellenmiştir. Vinilsülfonik asit homopolimerinin kalsiyum oksalat kristalizasyonuna etkisi Çizelge 6.4'te gösterilmektedir. Vinilsülfonik asit homopolimeri için konsantrasyon-zaman grafiği, gecikme zamanı-polimer konsantrasyonu ve R_0/R oranı-polimer konsantrasyonu grafikleri sırasıyla Şekil 6.13 -6.15'te verilmektedir.

Çizelge 6.4 $R_i=1$ ve $37\text{ }^\circ\text{C}$ 'de Vinilsülfonik asit homopolimerinin kalsiyum oksalat kristalizasyonuna etkisi ($k_0 = 0.7902\text{ }\mu\text{s/dak}$ ve $R_0 = 0.0924\text{ mg/Ldak}$)

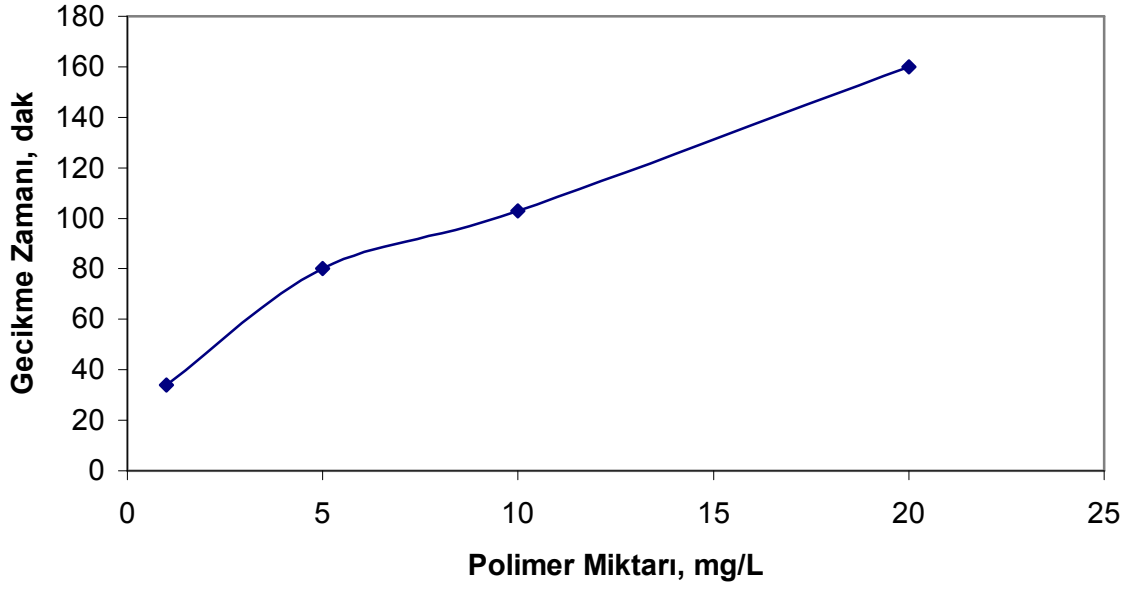
Polimer Konsantrasyonu	1 mg/L	5 mg/L	10 mg/L	20 mg/L	50 mg/L
Gecikme Zamanı, dak	34 dak	80 dak	103 dak	160 dak	> 450 dak
k Değeri ($\mu\text{s/dak}$)	0.1042	0.0748	0.0574	0.0429	0.0128
k_0/k Oranı	7.5835	10.5642	13.7666	18.4196	61.7343
R Değeri (mg/Ldak)	0.0122	0.0088	0.0067	0.0050	0.0015
R_0/R Oranı	7.5738	10.5000	13.7910	18.4800	61.6000

VS Homopolimer



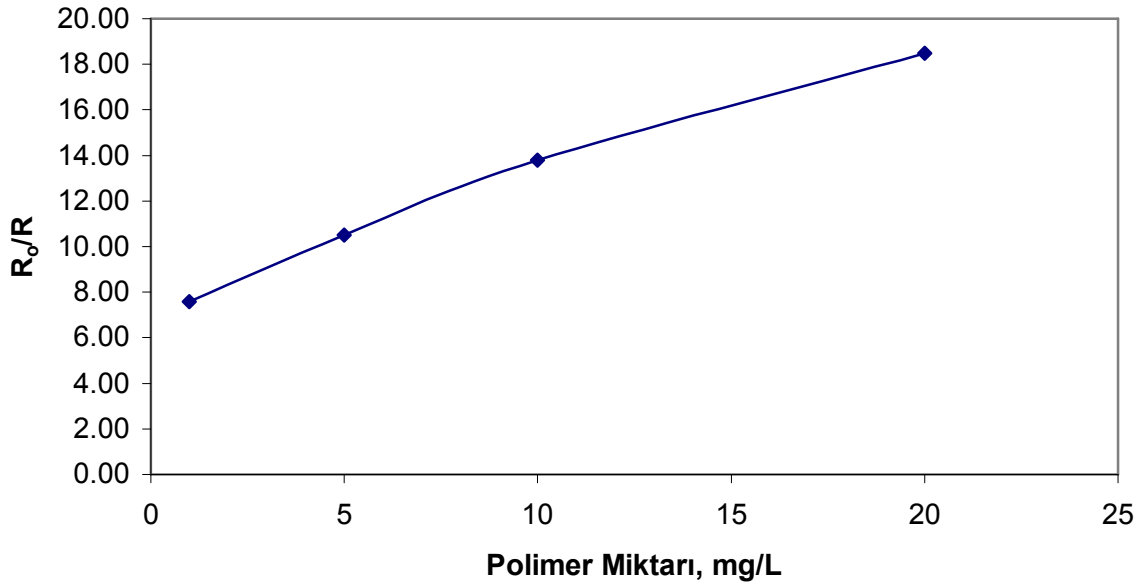
Şekil 6.13 Vinilsülfonik asit homopolimeri için konsantrasyon-zaman grafiği

VS Homopolimer



Şekil 6.14 Vinilsülfonik asit homopolimeri için gecikme zamanı-polimer konsantrasyonu grafiği

VS Homopolimer



Şekil 6.15 Vinilsülfonik asit homopolimeri için R_0/R oranı -polimer konsantrasyonu grafiği

6.2.4 Reaktan oranı $R_i=0.5$ ve 30°C 'deki kristalizasyon deneyleri

30°C 'de ve reaktan oranının (R_i) 0.5 olduğu deneysel çalışmada eşit hacimde alınan kalsiyum klorür dihidrat (4×10^{-4} M) ve sodyum oksalat (8×10^{-4} M) çözeltileri ile kalsiyum oksalat kristalizasyonu gerçekleştirilmiş ve kristalizasyon hızı (k_0) $1.9603 \mu\text{s}/\text{dak}$ olarak bulunmuştur. Reaksiyon hızı (R_0) ise, Denklem 5.1 kullanılarak iletkenlik değerleri [Ca^{+2}] konsantrasyon değerine dönüştürülmüş ve konsantrasyon-zaman grafiğinden $0.2293 \text{ mg}/\text{L}$ olarak bulunmuştur.

Homopolimer ve kopolimerlerin kalsiyum oksalat kristalizasyonundaki etkinliği gecikme zamanlarına, k_0/k ve R_0/R oranlarına bakılarak değerlendirilmiştir. 30°C 'de ve reaktan oranı 0.5 olan bu deneysel çalışma, sentezlenen homopolimer ve kopolimerlerin kalsiyum oksalat morfolojisi üzerindeki etkisini görmek için yapılmıştır. Homopolimer ve kopolimerlerin farklı konsantrasyonlarında gerçekleştirilen deneylerin sonuçları toplu halde Çizelge 6.5'de verilmiştir. Çizelge 6.5'de verildiği üzere sentezlenen PEGM-co-VS kopolimerinin engelleme etkisi, artan polimer konsantrasyonu ile artmaktadır. Örneğin, PEGM (526)-co-VS [1-20] kopolimeri serisinde polimer miktarı $1 \text{ mg}/\text{L}$ 'den $5 \text{ mg}/\text{L}$ 'ye çıkarıldığında, R_0/R değeri 0.8627'den 1.0432'ye artmıştır. Yine benzer bir karşılaştırma PEGM (526)-co-VS kopolimeri [1-50] serisi için de yapılabilir. Bu kopolimerde polimer miktarı $5 \text{ mg}/\text{L}$ 'den $10 \text{ mg}/\text{L}$ 'ye çıkarıldığı zaman, R_0/R değeri 1.0998'den 1.2113'e değerine çıkmıştır.

Benzer karşılaştırma denemelerde kullanılan homopolimer için de yapılabilir. $1 \text{ mg}/\text{L}$ vinilsülfonik asit homopolimeri kullanıldığı zaman R_0/R oranı 2.1270 iken, polimer konsantrasyonu $5 \text{ mg}/\text{L}$ 'ye çıkarıldığında R_0/R oranının 2.6976'e yükselmektedir (Çizelge 6.5).

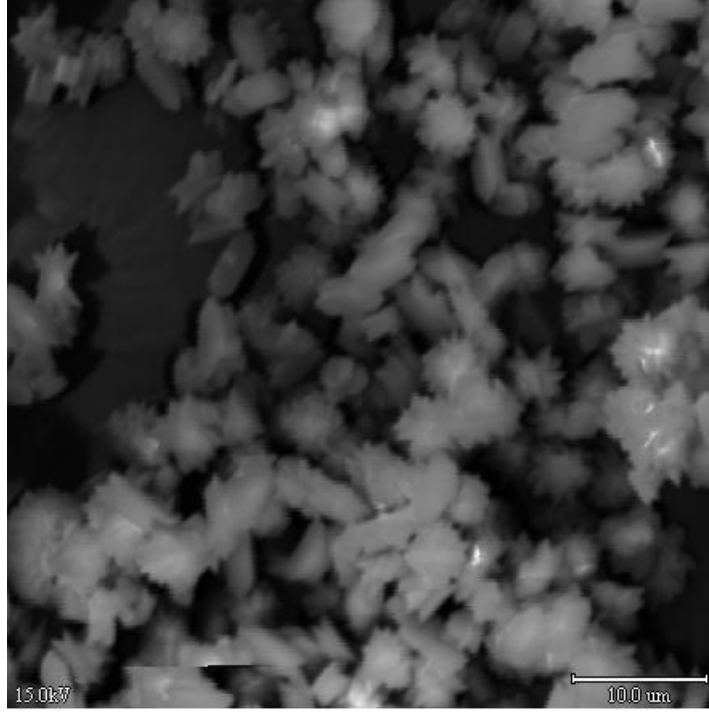
Çizelge 6.5 $R_i=0.5$ ve $30\text{ }^\circ\text{C}$ 'de polimer varlığında kristalizasyon sonuçları
($k_0 = 1.9603\ \mu\text{s/dak}$ ve $R_0=0.2293\ \text{mg/Ldak}$)

Kullanılan Katkı Maddesi	M:VS	k_0/k Değerleri		
		1 mg/L	5 mg/L	10 mg/L
PEGM (360)-co-VS	1 : 20	0.9737	-	-
PEGM (526)-co-VS	1 : 20	0.8628	1.0435	-
PEGM (526)-co-VS	1 : 50	-	1.0997	1.2118
VS Homopolimer	-	2.1271	2.6968	-
		R, mg/Ldak		
PEGM (360)-co-VS	1 : 20	0.2365	-	-
PEGM (526)-co-VS	1 : 20	0.2658	0.2198	-
PEGM (526)-co-VS	1 : 50	-	0.2085	0.1893
VS Homopolimer	-	0.1078	0.0850	-
		R_0/R Değerleri		
PEGM (360)-co-VS	1 : 20	0.9737	-	-
PEGM (526)-co-VS	1 : 20	0.8627	1.0432	-
PEGM (526)-co-VS	1 : 50	-	1.0998	1.2113
VS Homopolimer	-	2.1270	2.6976	-
M ; Makromonomer (PEGM)				
M : VS ; Makromonomerin (PEGM) Vinilsülfonik asite mol oranı				

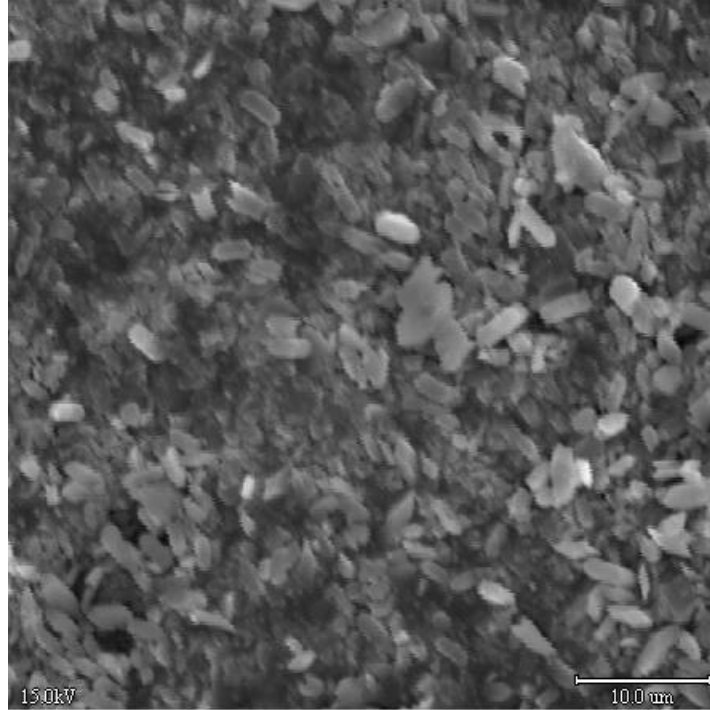
6.2.5 Tarama elektron mikroskobu ile yapılan analizlerin sonuçları

Tarama Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak kalsiyum oksalat ve farklı konsantrasyondaki vinilsülfonik asit homopolimeri ve PEGM-co-VS kopolimeri varlığında elde edilen kristaller incelenerek şekil ve boyut bakımından karşılaştırılmıştır.

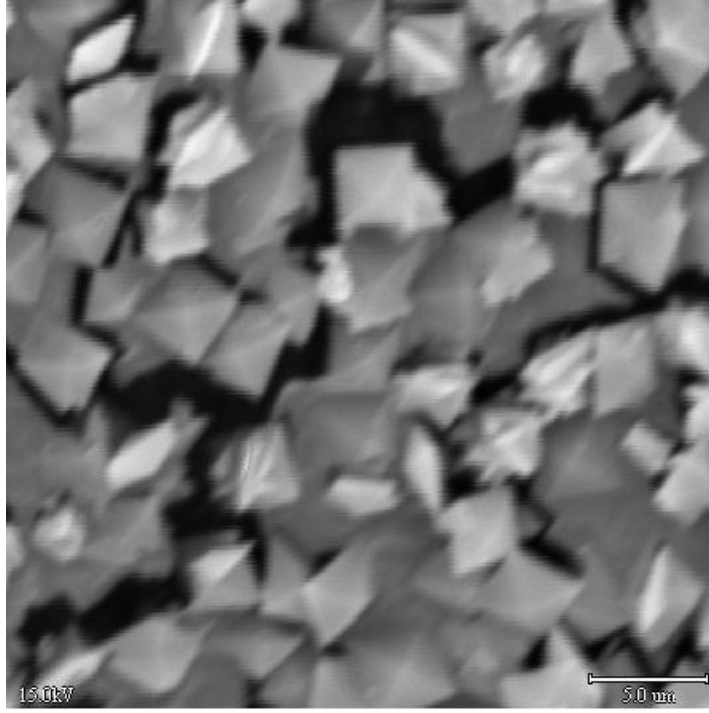
$37\text{ }^\circ\text{C}$ ve $R_i = 1$ koşullarında kopolimer varlığında oluşan kristaller Elektron Tarama Mikroskobu (SEM) incelendiğinde, Şekil 6.16 ve Şekil 6.17'de görüldüğü üzere morfolojiyi etkilemediği görülmüş ve proses koşulları reaktan oranı (R_i) 0.5 ve sıcaklık değeri $30\text{ }^\circ\text{C}$ olacak şekilde değiştirilmiştir. $37\text{ }^\circ\text{C}$ ve $R_i = 1$ koşullarında kopolimer varlığında kristallerin şekli değişmez iken vinilsülfonik asit varlığında kalsiyum oksalat monohidrat (COM) yapısı kalsiyum oksalat dihidrat (COD) yapısına dönüşmektedir (Şekil 6.18)



Şekil 6.16 $R_i=1$ ve $37\text{ }^\circ\text{C}$ koşullarında PEGM (526)-co-VS [1-20] kopolimer varlığında kristal yapının SEM görüntüsü (2000 büyütme)

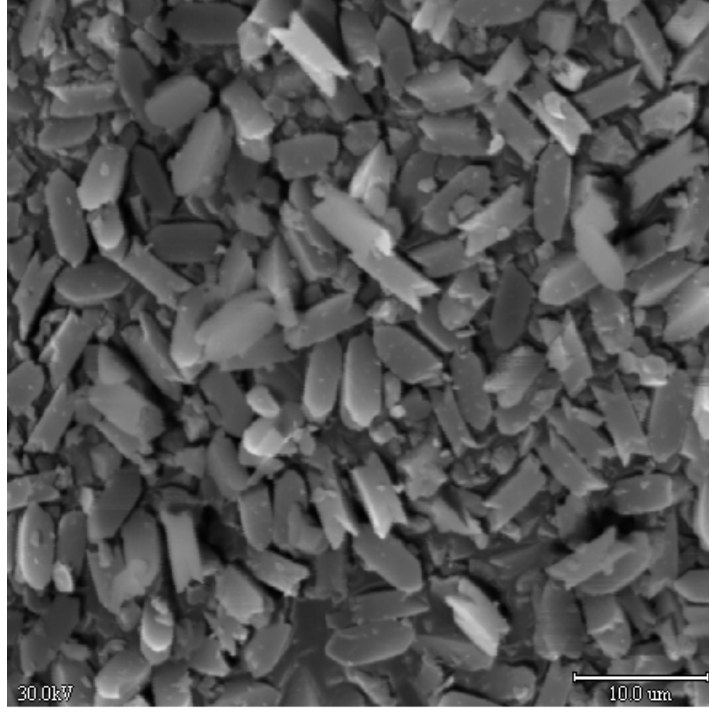


Şekil 6.17 $R_i=1$ ve $37\text{ }^\circ\text{C}$ koşullarında PEGM (360)-co-VS [1-20] kopolimer varlığında kristal yapının SEM görüntüsü (2000 büyütme)

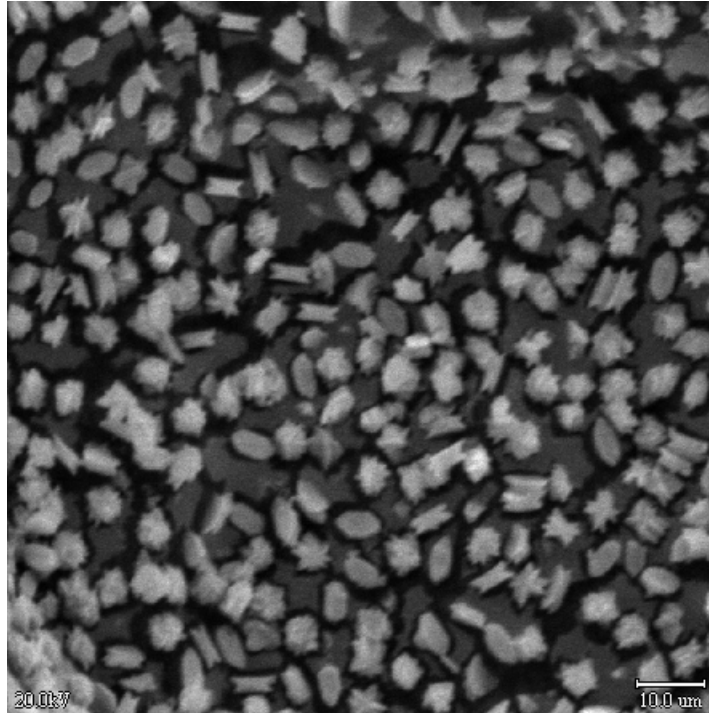


Şekil 6.18 $R_i=1$ ve $37\text{ }^\circ\text{C}$ koşullarında vinilsülfonik asit homopolimeri varlığında kristal yapının SEM görüntüsü (3500 büyütme)

$30\text{ }^\circ\text{C}$ ve $R_i=0.5$ koşullarında polimer varlığında ve yokluğunda elde edilen kristallere ait SEM görüntüleri Şekil 6.19 - 6.24'te verilmektedir. $30\text{ }^\circ\text{C}$ ve $R_i=0.5$ koşullarında polimer yokluğunda elde edilen kristallere ait SEM görüntüsü Şekil 6.19'da, 5 mg/L PEGM (360)-co-VS [1-20] kopolimer varlığında elde edilen kristallere ait SEM görüntüsü Şekil 6.20'de yer almaktadır. 5 mg/L PEGM (360)-co-VS [1-20] kopolimer varlığında oluşan kristaller yoğun olarak monoklinik COM yapıdadır. Monoklinik COM yapının yanı sıra COM ikizleri ve topaklanmış (aglomere) COM da yapıda bulunmaktadır. Polimer yokluğunda elde edilen kristallerin SEM görüntüleri incelenerek, monoklinik yapıda oluşan kalsiyum oksalat monohidrat kristalinin ortalama boyu $6.7532\text{ }\mu\text{m}$ ve eni $3.2143\text{ }\mu\text{m}$, COM ikizlerin ise ortalama boyu $5.1948\text{ }\mu\text{m}$ ve eni $2.6786\text{ }\mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür (EK 1). 5 mg/L PEGM (360)-co-VS [1-20] kopolimeri kullanıldığında ise monoklinik şekilli COM kristallerinin ortalama boyu $6.3846\text{ }\mu\text{m}$ ve eni $3.1538\text{ }\mu\text{m}$, COM ikizlerin ise ortalama boyu $4.9145\text{ }\mu\text{m}$ ve eni $2.4786\text{ }\mu\text{m}$ olarak bulunmuştur (EK 1).

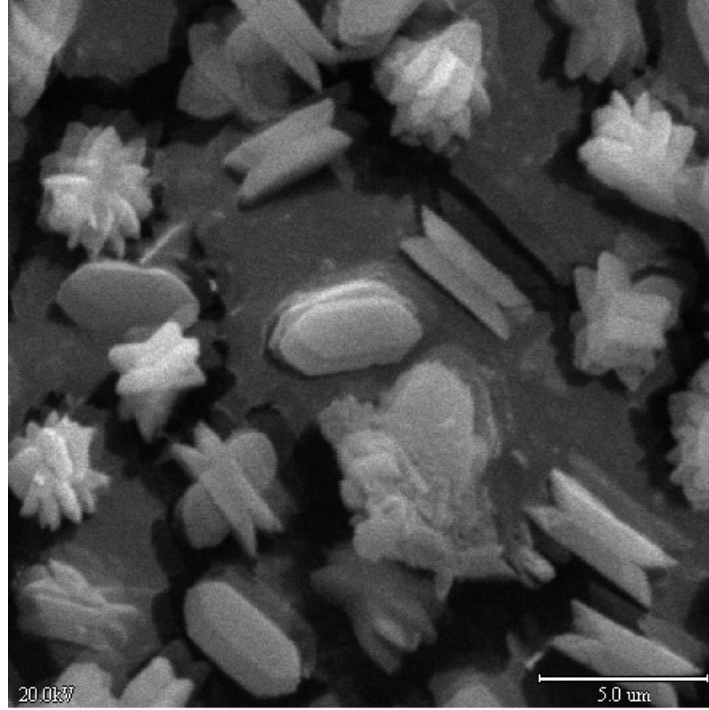


Şekil 6.19 $R_i=0.5$ ve $30\text{ }^\circ\text{C}$ koşullarında polimer yokluğunda kristal yapının SEM görüntüsü (2000 büyütme)



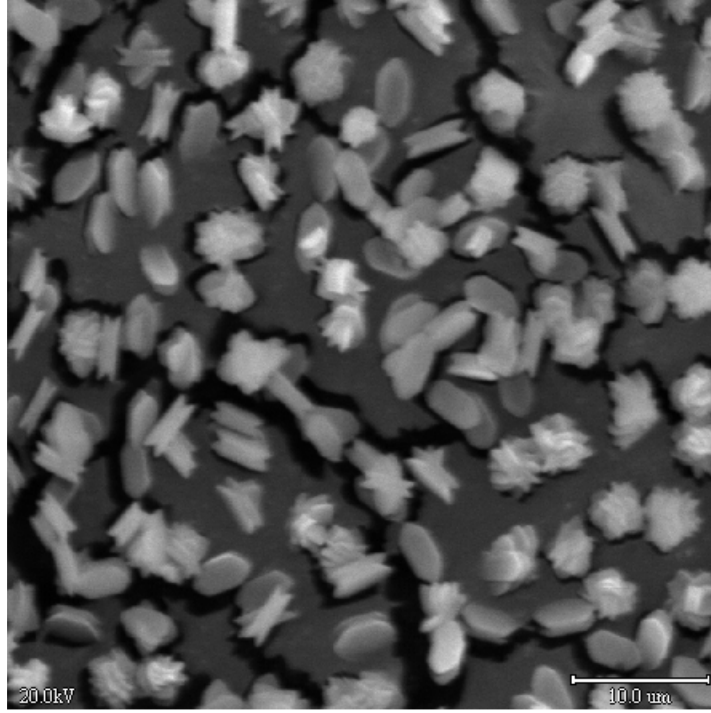
Şekil 6.20 $R_i=0.5$ ve $30\text{ }^\circ\text{C}$ koşullarında 5 mg/L PEGM (360)-co-VS [1-20] komopolimeri varlığında kristal yapının SEM görüntüsü (1000 büyütme)

5 mg/L PEGM (526)-co-VS [1-20] kopolimer varlığında elde edilen kristallere ait SEM görüntüsü Şekil 6.21’de verilmektedir. Şekil 6.21’de görüldüğü üzere oluşan kristaller monoklinik COM yapının yanı sıra COM ikizleri ve topaklanmış (aglomere) COM da içermektedir. 5 mg/L PEGM (526)-co-VS [1-20] kopolimeri kullanıldığında monoklinik şekilli COM kristalinin ortalama boyu 4.3956 μm ve eni 2.3077 μm , COM ikizlerin ise ortalama boyu 3.1731 μm ve eni 1.5705 μm olarak ölçülmüştür (EK 1).



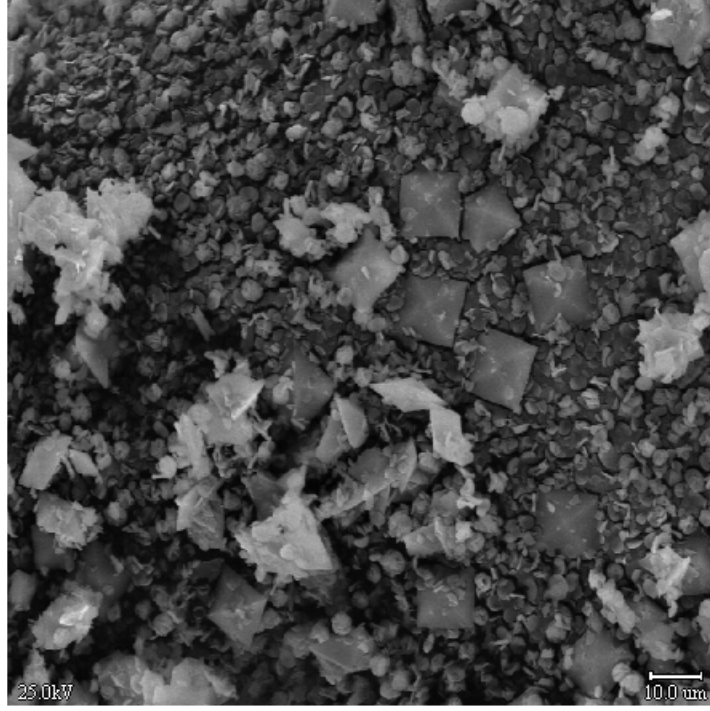
Şekil 6.21 $R_i=0.5$ ve 30 °C koşullarında 5 mg/L PEGM (526)-co-VS [1-20] komopolimeri varlığında kristal yapının SEM görüntüsü (5000 büyütme)

Vinilsülfonik asit içeriğinin yüksek olduğu 5 mg/L PEGM (526)-co-VS [1-50] kopolimer varlığında elde edilen kristallere ait SEM görüntüsü Şekil 6.22’de verilmektedir. 5 mg/L PEGM (526)-co-VS [1-50] kopolimer varlığında oluşan kristaller yoğun olarak monoklinik COM ve topaklanmış (aglomere) COM içermektedir. Bunun yanı sıra yapıda COM ikizleri de mevcuttur. 5 mg/L PEGM (526)-co-VS [1-50] kopolimeri kullanıldığında monoklinik şekilli COM kristalinin ortalama boyu 4.3462 μm ve eni 2.2885 μm , COM ikizlerin ise ortalama boyu 3.1674 μm ve eni 1.4706 μm olarak ölçülmüştür (EK 1). PEGM (526)-co-VS [1-20] ve PEGM (526)-co-VS [1-50] kopolimeri karşılaştırıldığında vinilsülfonik asit içeriğinin kristal yapının büyüklüğünü değiştirmediği görülmüştür.

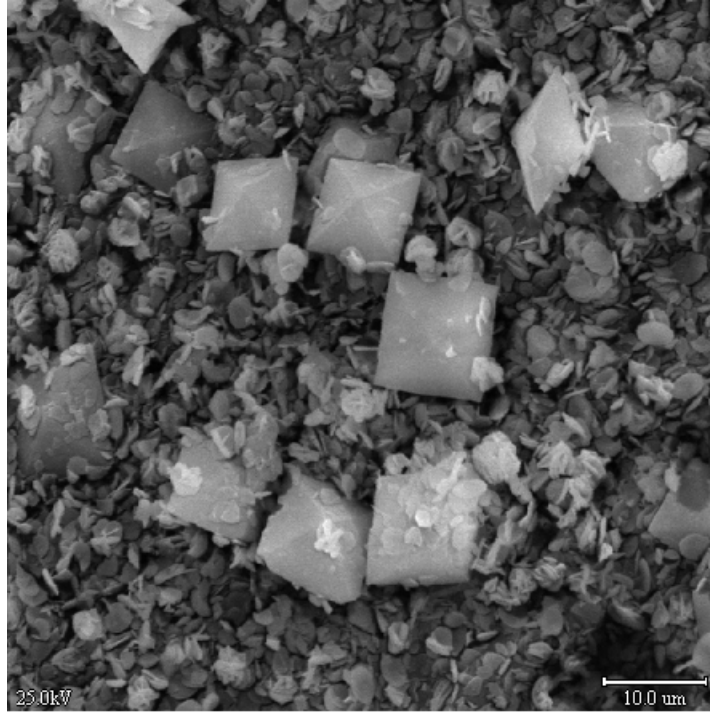


Şekil 6.22 $R_i=0.5$ ve $30\text{ }^\circ\text{C}$ koşullarında 5 mg/L PEGM (526)-co-VS [1-50] komopolimeri varlığında kristal yapının SEM görüntüsü (2000 büyütme)

Şekil 6.23 ve Şekil 6.24'te görüldüğü üzere, vinilsülfonik asit homopolimeri çok iyi bir geciktirici olmasının yanında kalsiyum oksalat kristal şeklini kalsiyum oksalat monohidrattan (COM) kalsiyum oksalat dihidrata (COD) değiştirmiştir. Kristal yapıda COD'un yanı sıra tipik ve topaklanmış (aglomere) COM da bulunmaktadır. 1 mg/L ve 5 mg/L vinilsülfonik asit homopolimer varlığında elde edilen kristallerin SEM görüntüleri karşılaştırılarak homopolimer konsantrasyonundaki değişimle kristaldeki boyut değişimi incelenmiştir. EK 1'de verildiği üzere 1 mg/L vinilsülfonik asit homopolimeri varlığında COD kristallerinin ortalama boyu $13.9773\text{ }\mu\text{m}$ ve eni $13.7500\text{ }\mu\text{m}$ iken polimer konsantrasyonu 5 mg/L 'ye çıkarıldığında COD kristallerinin ortalama boyunun ve eninin değişmediği görülmüştür.



Şekil 6.23 $R_i=0.5$ ve $30\text{ }^\circ\text{C}$ koşullarında 1 mg/L vinilsülfonik asit homopolimeri varlığında kristal yapının SEM görüntüsü (750 büyütme)

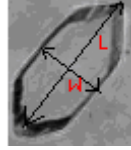

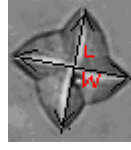


Şekil 6.24 $R_i=0.5$ ve $30\text{ }^\circ\text{C}$ koşullarında 5 mg/L vinilsülfonik asit homopolimeri varlığında kristal yapının SEM görüntüsü (1500 büyütme)



Kopolimer varlığında ve yokluğunda elde edilen kristaller yoğun olarak kalsiyum oksalat monohidrat içermektedir. EK 1’de verildiği üzere, PEGM-co-VS kopolimer varlığı kalsiyum oksalat kristal büyüklüğünü çok değiştirmemektedir. Sentezlenen kopolimerlerin ve homopolimerin kalsiyum oksalat kristal büyüklüğü üzerindeki etkisi toplu halde Çizelge 6.6’da gösterilmiştir. Kopolimer varlığında kristal yapının büyüklüğü değişmezken, L/W (Boy/En) oranı değişmektedir. Polimer varlığında ve yokluğunda elde edilen kristallere ait L/W (Boy/En) oranı Çizelge 6.7’de verilmektedir. Polimer yokluğunda monoklinik yapıdaki COM kristalleri için L/W (Boy/En) oranı 2.1010 iken 5 mg/L PEGM (360)-co-VS [1-20] kopolimeri kullanıldığında 2.0244 ve 5 mg/L PEGM (526)-co-VS [1-20] kopolimeri kullanıldığında ise 1.9048 değerine düşmektedir. Vinilsülfonik asit oranı yüksek olan PEGM (526)-co-VS [1-50] kopolimerinden 5 mg/L kullanıldığı zaman ise bu değer 1.8991’e düşmektedir.

Benzer bir karşılaştırma COM ikizleri için de yapılabilmektedir. Burada L/W (Boy/En) oranındaki değişim monoklinik yapıdaki kristallerin tam tersidir. Polimer yokluğunda COM ikizleri için L/W (Boy/En) oranı 1.9394 iken, 5 mg/L PEGM (360)-co-VS [1-20] kopolimeri kullanıldığında bu oran 1.9828 ve 5 mg/L PEGM (526)-co-VS [1-20] kopolimeri kullanıldığında ise 2.0204 değerine çıkmaktadır. Vinilsülfonik asit oranı yüksek olan PEGM (526)-co-VS [1-50] kopolimerinden 5 mg/L kullanıldığı zaman ise bu değer 2.1538’eyükselmektedir.

Çizelge 6.6 $R_i=0.5$ ve $30\text{ }^\circ\text{C}$ koşullarında polimer varlığında ve yokluğunda kalsiyum oksalat kristal büyüklüğünün değişimi

Deney Koşulları: $30\text{ }^\circ\text{C}$ ve Reaktan Oranı $R_i=0.5$			 Monoklinik Şekilli COM Kristali		 COM İkizleri (twins)		 Şekilli COD Kristali	
Ürün	M:VS	Polimer Miktarı	Ortalama Boy (L)	Ortalama En (W)	Ortalama Boy (L)	Ortalama En (W)	Ortalama Boy (L)	Ortalama En (W)
Polimersiz	-	-	6.7532 μm	3.2143 μm	5.1948 μm	2.6786 μm	-	-
PEGM (360)-co-VS	1-20	5 mg/L	6.3846 μm	3.1538 μm	4.9145 μm	2.4786 μm	-	-
PEGM (526)-co-VS	1-20	5 mg/L	4.3956 μm	2.3077 μm	3.1731 μm	1.5705 μm	-	-
PEGM (526)-co-VS	1-50	5 mg/L	4.3462 μm	2.2885 μm	3.1674 μm	1.4706 μm	-	-
VS Homopolimer	-	1 mg/L	-	-	-	-	13.9773 μm	13.7500 μm
VS Homopolimer	-	5 mg/L	-	-	-	-	13.6190 μm	13.1429 μm
M:VS , Makromonomerin (PEGM) vinilsülfonik asite mol oranı								

Çizelge 6.7 $R_i=0.5$ ve $30\text{ }^\circ\text{C}$ ve koşullarında polimer varlığında ve yokluğunda elde edilen kristallerin L/W (Boy/En) oranları

Deney Koşulları: $30\text{ }^\circ\text{C}$ ve Reaktan Oranı $R_i=0.5$			 Monoklinik Şekli COM Kristal	 COM İkizleri (twins)
Ürün	M:VS	Polimer Miktarı	L/W (Boy/En) Oranı	L/W (Boy/En) Oranı
Polimersiz	-	-	2.1010	1.9394
PEGM (360)-co-VS	1-20	5 mg/L	2.0244	1.9828
PEGM (526)-co-VS	1-20	5 mg/L	1.9048	2.0204
PEGM (526)-co-VS	1-50	5 mg/L	1.8991	2.1538
M:VS , Makromonomerin (PEGM) vinilsülfonik asite mol oranı				

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Teorik olarak polimerlerin aşırı doymuş çözeltilerdeki kristalizasyon hızını azaltması aşağıdaki faktörlerle açıklanmaya çalışılmaktadır;

- Polimer çözeltisindeki kristal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturarak aşırı doygunluğu önlemesi
- Genel veya belirli kristal bölgelerine polimerin adsorpsiyonu
- Polimerin, aşırı doymuş çözeltinin iyonik gücünü değiştirerek çözünürlüğe etki etmesi (Akyol, 2000).

Kullanılan polimer konsantrasyonunun kalsiyum iyon konsantrasyonuna göre çok az miktarda olması, kalsiyum iyonuyla polimerin kompleks oluşturma olasılığının düşük olduğu ve yine polimerin bu konsantrasyonda çözeltinin iyonik gücünü değiştirmeyeceği düşünülmektedir (Akyol, 2000).

Deney sonuçlarının ışığı altında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- 1) Bu çalışma sonucunda VS homopolimerinin kristalizasyon önlemede PEGM-co-VS kopolimerlerinden daha etkili olduğu bulunmuştur.
- 2) Kalsiyum oksalat kristalizasyonunda engelleyici olarak kullanılan PEGM-co-VS kopolimerlerinde vinilsülfonik asit grubu arttıkça kristalizasyonu önlemede etkinlikleri artmaktadır.
- 3) Kopolimer ve homopolimer konsantrasyonu arttıkça polimerin önleyici olarak etkisi artmaktadır.
- 4) Polimer varlığında ve yokluğunda elde edilen kalsiyum oksalat kristallerinin mikroskobik incelemeleri sonucunda VS homopolimerinin kristalin morfolojisini değiştirdiği, buna karşın PEGM-co-VS kopolimerinde kristal morfolojisine etki yapmadığı gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Akyol E., (2000), “Polimerik Katkı Maddelerinin Kalsiyum Sülfat Kristalizasyonuna Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Akın M.B., (2005), “Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonunun Polielektrolitlerle Kontrolü”, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Amjad Z. ve Hooley J., (1986), “Influence of Polyelectrolytes on the Crystal Growth of Calcium Sulfate Dihydrate”, *Journal Colloid and Interface Science*, 111(2):496-503.
- Baum P., (2000), “Kommformige Polyelektrolyte als Additive in Anorganischen Kristallisation Prozessen”, Ph Thesis, University Mainz.
- Çataltaş, İ., (1973), *Kimya Mühendisliğine Giriş 2, İnkılap ve Ata Yayınevi, İstanbul.*
- Davey R.J., (1982), “The Role of Additives in Precipitation Processes”, *Industrial Crystallization*, 81:123-135.
- Jung T., Kim W.S. ve Choi C.K., (2004) “Biom mineralization of Calcium Oxalate for Controlling Crystal Structure and Morphology”, *Materials Science and Engineering, C* 24:31-33.
- Jung T., Kim W.S. ve Choi C.K., (2005) “Crystal Structure and Morphology Control of Calcium Oxalate Using Biopolymeric Additives in Crystallization”, *Journal of Crystal Growth*, 279:154-162.
- Michel B.B, Pons M.N, Vivier H. ve Rohani S., (1999), “The Study of Calcium Oxalate Precipitation Using Image Analysis”, *Chemical Engineering Journal*, 75:93-103.
- Millan A., Sohnle O ve Grases F., (1997), “The Influence of Crystal Morphology on the Kinetics of Growth of Calcium Oxalate Monohydrate”, *Journal of Crystal Growth*, 179:231-239.
- Mullin, J.W., (1993), *Crystallization*, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Munoz J. A. ve Valiente M., (2005), “Effects of Trace Metals on the Inhibition of Calcium Oxalate Crystallization”, *Urol Res.*, 33: 267–272.
- Nyvtl J. ve Ulrich J., (1995), *Admixtures in Crystallization*, Weinheim-New York.
- Panicker C.Y., Varghese H.T., Philip D. ve Nogueria H.L.S, (2006), “FT-IR, FT-Raman and SERS Spectra of Pyridine-3sulfonic Acid”, *Spectrochimica Acta, A* 64:745-748
- Saçak M., (2004), *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi Ankara.
- Sarig S., Kahana F. ve Lehsem R., (1975), “Selection of Threshold Agents for Calcium Sulfate Scale Control on the Basis of Chemical Structure”, *Desalination*, 17:215-229.
- Sheehan M. E., (1981), “The Kinetics of Crystal Growth of Calcium Oxalate”, Ph. D. Tezi, State University of New York at Buffalo.
- Thongboonkerd V., Semangoen T. ve Chutipongtanate S., (2006), “Factors Determining Types and Morphologies of Calcium Oxalate Crystals: Molar Concentration, Buffering, pH, Stirring and Temperature”, *Clinica Chimica Acta*, 367:120-131.

Wegner, G., Baum, P., Mler, M. ve Norwig, J., (2001), "Polymer Designed to Control Nucleation and Growth of Inorganic Crystals from Aqueous Media", Macromolecular Symposium 175, 349-355.

Yu J., Tang H., Cheng B. ve Zhao X., (2004), "Morphological Control of Calcium Oxalate Particles in the Presence of Poly-(styrene-alt-maleic acid)", Journal of Solid State Chemistry, 177:3368-3374.

Yu J., Tang H. ve Cheng B., (2005), "Influence of PSSS Additive and Temperature on Morphology and Phase Structures of Calcium Oxalate", Journal of Colloid and Interface Science, 288:407-411.

Yu H., Sheikholeslami R. ve Doherty W.O.S., (2004), "The Effects of Slica and Sugar on the Crystallographic and Morphological Properties of Calcium Oxalate", Journal of Crystal Growth, 265:592-603.

İNTERNET KAYNAKLARI

[1] www.populermedical.com

[2] <http://lisanskimya.balikesir.edu.tr>

[3] <http://taner.balikesir.edu.tr>

[4] www.kimyasal.net



[5] www.kimyaevi.org

[6] http://w3.balikesir.edu.tr/~taner/dersler/polimer_kimyasi

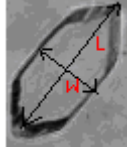

EKLER

EK 1 SEM Sonuçlarında Elde Edilen Kristal Yapıların Büyüklüğü

Ürün Adı: 30 °C ve $R_i=0.5$ koşullarında Polimersiz

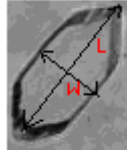

 Monoklinik Şekli COM Kristal		 COM İkizleri (twins)	
<i>Boy</i>	<i>En</i>	<i>Boy</i>	<i>En</i>
5.4545 µm	3.6364 µm	4.5455 µm	2.5000 µm
5.9091 µm	2.7273 µm	5.9091 µm	2.7273 µm
7.7273 µm	3.6364 µm	5.4545 µm	2.2727 µm
6.8182 µm	3.1818 µm	5.4545 µm	2.7273 µm
6.8182 µm	3.6364 µm	4.0909 µm	3.1818 µm
6.3636 µm	3.1818 µm	5.9091 µm	2.7273 µm
6.8182 µm	3.1818 µm	5.4545 µm	2.7273 µm
6.8182 µm	3.1818 µm	5.4545 µm	2.7273 µm
6.3636 µm	2.7273 µm	5.0000 µm	2.7273 µm
6.8182 µm	2.7273 µm	5.4545 µm	2.7273 µm
7.2727 µm	3.6364 µm	5.0000 µm	2.7273 µm
7.2727 µm	3.1818 µm	5.4545 µm	2.2727 µm
7.2727 µm	3.6364 µm	5.0000 µm	3.1818 µm
6.8182 µm	2.7273 µm	4.5455 µm	2.2727 µm
Ortalama	6.7532 µm	3.2143 µm	5.1948 µm
		2.6786 µm	

Ürün Adı:
30 °C ve $R_i=0.5$ koşullarında
PEGM (360)-co-VS [1-20] Serisi ve polimer miktarı 5 mg/L



 Monoklinik Şekli COM Kristal		 COM İkizleri (twins)	
<u>Boy</u>	<u>En</u>	<u>Boy</u>	<u>En</u>
6.9231 µm	3.8462 µm	4.6154 µm	2.3077 µm
6.9231 µm	3.0769 µm	4.6154 µm	2.3077 µm
7.6923 µm	3.0769 µm	5.3846 µm	2.3077 µm
6.1538 µm	3.0769 µm	4.6154 µm	2.3077 µm
6.9231 µm	3.0769 µm	5.3846 µm	2.3077 µm
6.1538 µm	3.0769 µm	5.3846 µm	3.0769 µm
6.9231 µm	3.8462 µm	4.6154 µm	2.3077 µm
6.1538 µm	3.0769 µm	4.6154 µm	2.3077 µm
6.1538 µm	3.0769 µm	4.6154 µm	2.3077 µm
5.3846 µm	3.0769 µm	5.3846 µm	3.0769 µm
6.1538 µm	3.0769 µm	5.3846 µm	2.3077 µm
6.1538 µm	3.8462 µm	5.3846 µm	3.0769 µm
6.1538 µm	3.0769 µm	4.6154 µm	2.3077 µm
6.1538 µm	3.0769 µm	5.3846 µm	2.3077 µm
6.1538 µm	2.3077 µm	4.6154 µm	2.3077 µm
6.1538 µm	3.0769 µm	4.6154 µm	2.3077 µm
6.1538 µm	3.0769 µm	4.6154 µm	3.0769 µm
6.9231 µm	3.0769 µm	4.6154 µm	2.3077 µm
6.1538 µm	3.0769 µm		
6.1538 µm	3.0769 µm		

Ortalama	6.3846 µm	3.1538 µm	4.9145 µm	2.4786 µm
-----------------	------------------	------------------	------------------	------------------

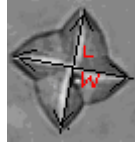
Ürün Adı:
 30 °C ve $R_i=0.5$ koşullarında
 PEGM (526)-co-VS [1-20] Serisi ve polimer miktarı 5 mg/L

 Monoklinik Şekli COM Kristal		 COM İkizleri (twins)	
<i>Boy</i>	<i>En</i>	<i>Boy</i>	<i>En</i>
4.2308 µm	2.6923 µm	3.0769 µm	1.5385 µm
5.0000 µm	2.3077 µm	2.6923 µm	1.5385 µm
4.6154 µm	2.3077 µm	3.4615 µm	1.9231 µm
4.2308 µm	2.3077 µm	3.4615 µm	1.5385 µm
4.6154 µm	2.6923 µm	3.0769 µm	1.5385 µm
4.2308 µm	1.9231 µm	3.0769 µm	1.5385 µm
4.2308 µm	2.3077 µm	3.0769 µm	1.5385 µm
3.8462 µm	1.9231 µm	3.4615 µm	1.9231 µm
4.6154 µm	2.3077 µm	3.0769 µm	1.5385 µm
3.8462 µm	2.3077 µm	3.0769 µm	1.5385 µm
5.0000 µm	1.9231 µm	3.4615 µm	1.5385 µm
3.8462 µm	2.3077 µm	3.0769 µm	1.1538 µm
4.6154 µm	2.6923 µm		
4.6154 µm	2.3077 µm		
Ortalama	4.3956 µm	2.3077 µm	3.1731 µm
		1.5705 µm	


Ürün Adı:
 30 °C ve $R_i=0.5$ koşullarında
 PEGM (526)-co-VS [1-50] Serisi ve polimer miktarı 5 mg/L

 Monoklinik Şekilli COM Kristal		 COM İkizleri (twins)	
<i>Boy</i>	<i>En</i>	<i>Boy</i>	<i>En</i>
4.6154 µm	2.6923 µm	3.4615 µm	1.9231 µm
4.6154 µm	2.3077 µm	3.4615 µm	1.5385 µm
4.2308 µm	1.9231 µm	3.8462 µm	1.5385 µm
4.6154 µm	2.3077 µm	3.4615 µm	1.1538 µm
4.6154 µm	2.3077 µm	3.4615 µm	1.1538 µm
4.6154 µm	2.6923 µm	2.6923 µm	1.1538 µm
5.0000 µm	2.6923 µm	2.6923 µm	1.5385 µm
4.2308 µm	2.3077 µm	3.0769 µm	1.5385 µm
3.8462 µm	1.9231 µm	3.4615 µm	1.9231 µm
4.6154 µm	2.6923 µm	2.6923 µm	1.1538 µm
5.0000 µm	2.3077 µm	3.0769 µm	1.5385 µm
3.8462 µm	1.9231 µm	3.0769 µm	1.5385 µm
4.2308 µm	2.3077 µm	2.6923 µm	1.1538 µm
3.8462 µm	1.9231 µm	3.0769 µm	1.5385 µm
4.2308 µm	2.3077 µm	3.4615 µm	1.9231 µm
4.2308 µm	2.3077 µm	3.0769 µm	1.1538 µm
4.2308 µm	2.3077 µm	3.0769 µm	1.5385 µm
4.2308 µm	1.9231 µm		
4.2308 µm	2.3077 µm		
3.8462 µm	2.3077 µm		
Ortalama	4.3462 µm	2.2885 µm	3.1674 µm
			1.4706 µm

Ürün Adı:
30 °C ve $R_i=0.5$ koşullarında
Vinilsülfonik asit homopolimeri ve polimer miktarı 1 mg/L

 Şekli Kristal	
<u>Boy</u>	<u>En</u>
13.6364 µm	13.6364 µm
14.5455 µm	13.6364 µm
15.4545 µm	13.6364 µm
12.7273 µm	12.7273 µm
13.6364 µm	13.6364 µm
13.6364 µm	13.6364 µm
15.4545 µm	15.4545 µm
12.7273 µm	13.6364 µm
Ortalama	13.9773 µm
	13.7500 µm

Ürün Adı:
30 °C ve $R_i=0.5$ koşullarında
Vinilsülfonik asit homopolimeri ve polimer miktarı 5 mg/L

	
Şekli Kristal	
<i>Boy</i>	<i>En</i>
14.2857 µm	14.2857 µm
14.2857 µm	14.2857 µm
14.2857 µm	13.3333 µm
13.3333 µm	11.9048 µm
11.9048 µm	11.9048 µm

Ortalama	13.6190 µm	13.1429 µm
-----------------	-------------------	-------------------

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	01.01.1981	
Doğum yeri	Konya/Bozkır	
Lise	1994 – 1998	Pertevniyal Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı)
Lisans	1998 – 2001	Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü (İNG)
Lisans	2001 – 2003	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2004 –	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Çalıştığı Kurumlar

2003 – 2003	Türksan Boya ve Kimya San. Tic. Ltd. Şti.
2004 – 2005	Prosim Kimya San. Tic. Ltd. Şti