

57422

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SENTETİK POLİELEKTROLİTLERİN
KALSİYUM SÜLFAT DİHİDRAT
KRİSTALİZASYONUNA ETKİSİ

Kimya Müh. İlknur ALPASLAN

F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında

Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Mualla ÖNER

İSTANBUL, 1996

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SENTETİK POLİELEKTROLİTLERİN
KALSİYUM SÜLFAT DİHİDRAT
KRİSTALİZASYONUNA ETKİSİ**

Bu Proje Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Fonunca Desteklenmiştir.

Proje No : 93-B-07-01-03

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

SEMBOL LİSTESİ	III
ŞEKİL LİSTESİ	IV
TABLO LİSTESİ	V
TEŞEKKÜR	VI
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler	3
2.2 Kopolimerler	4
2.3 Kristalizasyon Mekanizması Üzerine Tanımlar	5
2.3.1 Doymuş Çözelti-Çözünürlük-Aşırı Doymuluk	5
2.3.2 Kristalin Tanımı	5
2.3.3 Kristalizasyon Teorisi	6
2.4 Katkı Maddelerinin Kristalizasyon Prosesi Üzerindeki Etkisi	6
2.4.1 Katkı Maddeleri	6
2.4.1.1 Katkı Maddelerinin Sınıflandırılması	6
2.4.1.1.1 Polielektrolitlerin Yapısı ve İşlevi	7
2.4.2 Kristal Büyüme Engelleme Mekanizması	8
2.4.2.1 İnhibitörün Kristal Yüzeyinde Yerleşimi	8
2.4.2.2 İnhibitörün Yüzey ile Yaptığı Kimyasal Bağ	11
2.4.2.3 İnhibitörlerin Kristalizasyon İşlemini Önlemedeki Etkisi	11
2.5 Kesikli Kristalizasyon	12
2.6 Kristal Yapının İncelenmesi	12
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	13
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	13
3.1.1 Kimyasal Maddeler	13
3.1.2 Cihazlar	13
3.1.2.1 İletkenlik Ölçer	13
3.1.2.2 pH Ölçer	13
3.2 Kristalizasyon Deneyinin Yapılışı	14

4. SONUÇLAR	16
4.1 Metakrilat Esaslı Blok ve Rastgele Kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi	16
4.1.1 Blok Kopolimerlerin Kristalizasyona Etkisi	17
4.1.2 Rastgele Kopolimerlerin Kristalizasyona Etkisi	17
4.1.3 Metakrilat Esaslı Blok ve Rastgele Kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonu Üzerindeki Etkilerinin Karşılaştırılması	17
4.2 Asitlenmiş Blok ve Rastgele Kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi	18
4.2.1 Metakrilat Esaslı Blok Kopolimerler	18
4.2.1.1 Molekül Ağırlığının Kristalizasyona Etkisi	18
4.2.1.2 Asit İçeriğinin Kristalizasyona Etkisi	23
4.2.2 Rastgele Kopolimerler	23
4.2.2.1 Molekül Ağırlığının Kristalizasyon Hızına Etkisi	23
4.2.2.2 Asit İçeriğinin Kristalizasyona Etkisi	27
4.2.3 Asitlenmiş Blok ve Rastgele Kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonu Üzerindeki Etkilerinin Karşılaştırılması	27
4.3 Asitlendirme İşleminin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi	31
4.3.1 Blok Kopolimerler	31
4.3.2 Rastgele Kopolimerler	31
4.4 Akrilik Esaslı Blok ve Rastgele Kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi	32
4.4.1 AA-b-BuA Blok Kopolimerlerinin Kristalizasyona Etkisi	32
4.4.2 AA-co-BuA Rastgele Kopolimerlerinin Kristalizasyona Etkisi	32
4.5 Homopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi	32
4.5.1 PAA'nın Kristalizasyona Etkisi	32
4.6 Homopolimerlerle Kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonu Üzerindeki Etkilerinin Karşılaştırılması	33
4.7 Polielektrolitlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristal Morfolojisine Etkisi	33
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	39
KAYNAKLAR	40
EKLER	41
ÖZGEÇMİŞ	46

SEMBOL LİSTESİ

AA	Akrilik Asit
AY	Asit Yüzdesi
k	Kopolimer Çözeltisinin Kristalizasyon Hızı
k_o	Saf Çözeltinin Kristalizasyon Hızı
MA	Molekül Ağırlığı
MAA	Metakrilik Asit
MEMA	Metoksi Etil Metakrilat
MAA-b-MEMA	Metakrilik Asit - Metoksi Etil Metakrilat Blok Kopolimeri
MAA-co-MEMA	Metakrilik Asit - Metoksi Etil Metakrilat Rastgele Kopolimeri
nBuA	nBütil Akrilat
nBuMA	nBütil Metakrilat
PAA	Poliakrilik Asit
PAAD	Düşük Molekül Ağırlıklı Poliakrilik Asit
PAAY	Yüksek Molekül Ağırlıklı Poliakrilik Asit
SEM	Elektron Tarama Mikroskobu
T	Sıcaklık (°C)
t	Zaman (dakika)
tBuMA	Tersiyer Bütil Metakrilat

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 :	CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalleri Üzerindeki Anahtar Büyüme Bölgeleri	10
Şekil 3.1 :	CaSO ₄ .2H ₂ O'ın Kesikli Kristalizasyon Düzenegi	15
Şekil 4.1 :	CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalinin İletkenlik - Zaman Grafiği	20
Şekil 4.2 :	% 46 Asit İçerikli MAA-b-BuMA Kopolimerinin CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi	21
Şekil 4.3 :	% 22 Asit İçerikli MAA-b-MEMA Kopolimerinin CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi	22
Şekil 4.4 :	Değişik Asit İçerikli MAA-b-BuMA Kopolimerlerinin CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi	24
Şekil 4.5 :	Rastgele Kopolimer Molekül Ağırlığı ve Asit İçeriğinin CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonunu Önlemedeki Etkisi	25
Şekil 4.6 :	Rastgele Kopolimerlerin Molekül Ağırlığının CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonunu Önlemedeki Etkisi	26
Şekil 4.7 :	% 84 Asit İçerikli MAA-co-BuMA Rastgele Kopolimerinin CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi	28
Şekil 4.8 :	% 68 Asit İçerikli MAA-co-BuMA Rastgele Kopolimerinin CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi	29
Şekil 4.9 :	% 56 Asit İçerikli MAA-co-BuMA Rastgele Kopolimerinin CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi	30
Şekil 4.10 :	Değişik Yapıdaki Akriklik Kopolimerlerin CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi	35
Şekil 4.11 :	Değişik Yapıdaki Homopolimer ve Kopolimerlerin CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi	36
Şekil 4.12 :	98. Dakikada Oluşan Saf CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalleri	37
Şekil 4.13 :	5 ppm MAA-co-BuMA Kopolimeri (% 36 Asit İçerikli) Varlığında 254. Dakikada Oluşan CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalleri	37
Şekil 4.14 :	0.02 ppm MAA-b-BuMA Kopolimeri (% 46 Asit İçerikli) Varlığında 109. Dakikada Oluşan CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalleri	38
Şekil 4.15 :	0.02 ppm MAA-b-BuMA Kopolimeri (% 46 Asit İçerikli) Varlığında 109. Dakikada Oluşan CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalleri	38

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1.	Polielektrolitlerin Molekül Ağırlığına Göre Sınıflandırılması	7
Tablo 4.1.	Metakrilat Esaslı Blok ve Rastgele Kopolimerlerin CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi	16
Tablo 4.2.	Asitlenmiş Kopolimerlerin ve PAA Homopolimerlerinin CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi	19
Tablo E.1.	Metakrilat ve Akrlat Kopolimerlerini Oluşturan Monomerler ve Kimyasal Formülleri	41
Tablo E.2.	% 80 Asit İçerikli MAA-co-BuMA Rastgele Kopolimerinin Sıcaklık, pH ve İletkenlik Verileri	42

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında beni yönlendirerek her türlü yardım ve ilgiyi gösteren tez danışmanım Sayın Doç.Dr. Mualla ÖNER'e, bölüm başkanımız Sayın Prof.Dr. Salih DİNÇER'e, SEM çalışmalarının yapılmasına olanak sağlayan İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi öğretim üyelerinden Sayın Prof.Dr. Erman TOLGAR ve Prof.Dr.Niyazi ERUSLU'ya, deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Alet ve Araştırma Laboratuvarı Araştırma Görevlilerine teşekkür ederim.

Bu tezin gerçekleşmesi için gerekli maddi imkanları sağlayan Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Fonuna (93-B-07-01-03) ve Tübitak Araştırma Grubuna (TBAG-AY/29) teşekkür ederim.

Ayrıca bana Yüksek Lisans eğitimi yapabilme olanağını sağlayan babam Sayın Mustafa ALPASLAN'a, çalışmalarım sırasında bana manevi destek vererek çalışma azmimi arttıran ablam İnci ALPASLAN ÇİZMECİ'ye ve yeğenim Melisa ÇİZMECİ'ye teşekkür ederim.

ÖZET

Bu çalışmada grup transfer polimerizasyonu ile hazırlanmış akrilat ve metakrilat kopolimerlerinin sulu çözeltideki kalsiyum sülfat dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kristalizasyonu üzerindeki etkileri kesikli reaktör kullanılarak incelenmiştir. Kristalizasyon engelleyici olarak farklı özellikteki asit gruplarına sahip blok ve rastgele kopolimerler ve homopolimerler denenmiştir. Bu inhibitörlerin (engelleyici) kristalizasyonu önleme derecesi kristalizasyon hızındaki azalma olarak ölçülmüş, kristalizasyon hızındaki azalmaysa kristallenen çözeltinin iletkenlik değerleri vasıtasıyla belirlenmiştir.

Sonuç olarak, kalsiyum sülfat dihidrat kristal büyümesini önlemede blok kopolimerlerin rastgele kopolimerlerden daha etkili olduğu ve kopolimerlerin artan molekül ağırlığıyla birlikte gecikme zamanının da arttığı bulunmuştur.

SUMMARY

In this study, the effects of acrylate and methacrylate copolymers prepared by group transfer polymerization on the crystallization of calcium sulfate dihydrate in aqueous solution have been studied in a batch reactor. Both block, random copolymers and homopolymers with different properties of acid group have been tested as inhibitors for the crystallization. The degree of inhibition of crystallization was measured as reduction in initial crystallization rate which was determined by conductivity of crystallizing solution.

Finally, it was found that block copolymers were more effective than random copolymers in calcium sulfate dihydrate crystal growth inhibition. The induction time was increased with increasing molecular weight of copolymers.

1. GİRİŞ

Bu çalışmada, metakrilik ve akrilik esaslı kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonuna etkisi incelenmiştir. Kristal büyümesinin kontrolü ısı değiştirici ve buharlaştırıcılarda istenmeyen kabuk oluşumunun önlenmesi, suyun saflaştırılması ve biyolojik mineralizasyon gibi birçok alanda inceleme konusudur. Biyolojik yapılarda ve çevrede çok yüksek miktarda bulunan kalsiyum iyonları nedeniyle bu çalışmalarda kalsiyum tuzları seçilmektedir.

Biyolojik mineralizasyon pekçok canlıda kalsiyum karbonat ve hidroksiapatit gibi minerallerin çökmesi ile sert dokuların oluşmasına yol açmaktadır. Bu çökme, kristalin şeklini, büyüklüğünü ve pozisyonunu kontrol eden polimerik inhibitörlerin veya çekirdeklenme (nucleation) ajanlarının etkisinde olmaktadır. Yapılan araştırmalarda, asidik proteinlerin büyümekte olan kalsit kristallerinin yapısına etki ederek kristalin morfolojisinde değişiklik meydana getirdiği, uygulama şekline bağlı olarak kristal yüzeyinde adsorbe edilerek kristal büyümesini durdurduğu veya kristalizasyon hızını arttırdığı gözlenmiştir. Bu biyopolimerlerin neden etkili olduğu tam olarak açıklanamamaktadır. Tartışmalar biyopolimer etkinliğinin molekül ağırlığı, hidrofobik ve hidrofilik bölgelerinin oranı, asit grupları arasındaki mesafe ile kristal yüzeyi üzerindeki katyonların mesafelerinin birbirine tam uyması üzerinde yapılmaktadır [1].

Çözünürlüğü az olan mineral tuzlarının kristal büyümesi sadece biyolojik mineralizasyon alanında değil pekçok endüstriyel sistemlerde de büyük bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Isı değiştiricilerde, cihaz yüzeylerinde, ters osmoz membran yüzeylerinde mineral kabuklarının oluşumu süreklidir ve soğutma suyu sistemlerinde, kazanlarda, buharlaştırma yöntemi ile tuz gidermede, ters osmoz yöntemlerinde de problemlere sebep olur. Kabuk birikimi ile ortaya çıkan bu problemlere örnek olarak akışkan akışının engellenmesi ve bölgesel korozyon verilebilir [2].

Kalsiyum sülfat, kalsiyum karbonat ve kalsiyum fosfat gibi çözünürlüğü az olan maddelerin kristal büyümesinin deniz suyunun arıtılması teknolojisinde önemli yeri vardır. Kalsiyum karbonat konsantrasyonu bir çok doğal suda doygunluk noktasına eşit veya daha büyüktür. Bunun sonucu olarak kalsiyum karbonat çökmesi ve kristal büyümesi de suyun saflaştırılması ve tuzundan arındırılması gibi temel işlemlerde yer almaktadır. Burada amaç deniz suyu gibi tuzlu suları esas olarak bir ısı transfer yüzeyi boyunca buharlaştırmak ve bu yolla içilebilir su miktarını artırmaktır [3].

Isı transfer yüzeylerinin bu tuzlarla kirlenmesi buharlaşma tekniklerinin kullanımında bazı sınırlamalara sebep olmaktadır. Bu sert kristal kabuklarının oluşması, ısı transfer yüzeylerindeki ısı transfer katsayısının düşmesine dolayısıyla da arıtma işleminin ısıl etkinliğinin azalmasına sebep olur. Bazı durumlarda örneğin; kalsiyum karbonat ve kalsiyum fosfat kabuklarının oluşumlarında ortamın pH'ı düşürülerek problem kolayca azaltılabilir. Fakat bu çözüm metal yüzeylerinin istenmeyen asit etkilerine maruz kalmasına sebep olur. Ayrıca büyük miktarlardaki çözeltiler için bu metod ekonomik olarak uygun değildir. Kabuk oluşumu probleminin önemi sadece kabuk birikimine bağlı değildir, aynı zamanda çökmüş fazın morfolojisine de bağlıdır. Bazı kristaller ciddi bir kabuk oluşumuna sebebiyet verirken bazı kristaller ise çözelti ile kolaylıkla sürüklenebilecek niteliktedir.

Kalsiyum sülfat kabuk oluşumu problemine sadece deniz suyundan tuz giderilmesi işleminde değil fosforik asit üretiminde, jeotermal kuyularda, soğutma kulelerinde ve su damıtma tesislerinde, ikincil yağların geri kazanımı işlemlerinde de rastlanmaktadır [4].

Kabuk oluşumunun kontrolü için en etkin yöntemlerden biri inhibitörlerin (engelleyici) kullanımınıdır. Fosfatlar kalsiyum karbonat kabuk oluşumu için oldukça etkili geciktiriciler olmakla birlikte kalsiyum sülfatın çökmesinde fazla bir etkiye sahip değildir [5]. Karboksimetil selüloz, alginik asit, polimetakrilik asit ve poliakrilik asit gibi karboksil grubu içeren polimerler $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu önlemede oldukça etkili olan katkı maddeleridir [6].

Kabuk oluşumunu önlemede kullanılan bu katkı maddeleri sadece çekirdeklenme ve kristal büyüme kinetiğinde değil kristal şekli ve morfolojisinde de önemli değişikliklere neden olmaktadır [7].

Bu çalışmada öncelikle molekül ağırlığı farklı metakrilik esaslı blok ve rastgele kopolimerler kullanılarak bu kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Daha sonra bu kopolimerler, HCl asit ile asitlendirilerek asitlenmiş kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonuna etkisi incelenmiştir. Ayrıca kalsiyum sülfat dihidratın saf çözeltisinden elde edilen kristalleri ve katkı maddesi varlığında oluşan kristalleri bir kıyaslama yapılabilmesi amacıyla elektron tarama mikroskobu (SEM) kullanılarak gözlenmiştir. Yapılan bu mikroskopik gözlemler sonucunda katkı maddelerinin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin morfolojisini değiştirdiği ve oluşan kristallerin sayısında büyük bir azalmaya sebep olduğu görülmüştür.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Polimerler monomerlerin kimyasal reaksiyonu sonucu meydana gelen makromoleküllerdir. Makromolekül terimi çok sayıda en azından yüzlerce atoma sahip bir molekülü belirtir. Polimerleri oluşturmak üzere reaksiyona girebilen basit organik bileşikler monomer olarak adlandırılırlar. Tek tür monomerden oluşan polimerler homopolimer, iki farklı tekrar ünitesine sahip polimerler kopolimer olarak adlandırılır. Bir monomer, yeni bağlar oluşturan herhangi bir reaksiyon ile bir polimere dönüştürülebilir. Bu işlem polimerizasyon olarak adlandırılır.

Doğal ortamda da pek çok polimer bulunur. Kauçuk, deri, yün, ipek, pamuk ve selüloz doğal polimerlere örnek olarak verilebilir. Yapay polimerlere örnek olarak bine yakın etilen molekülünün bir zincir biçiminde birleşmesiyle oluşan polietileni $(-CH_2CH_2-)_n$, benzer yapıda ama daha sert bir madde olan polipropileni $(-C_3H_6-)_n$, en eski ve en yaygın plastik madde olan polivinil klorürü $(-CH_2CHCl-)_n$ sayabiliriz.

Polimerleri ısıl plastikler (termoplastik) ve ısı dengeli plastikler (termosetler) olmak üzere iki ana başlık altında toplayabiliriz. Isıl plastik terimi ısı etkisi altında eriyen ya da en azından biçimlendirilecek derecede yumuşayan polimerler için kullanılır. Poliamidlerin çoğu ısıl plastiklerdir. Isıl dengeli plastikler ise çapraz bağlı polimerlerdir. Bu çapraz bağlanma etkisi ısıtma suretiyle olur ve böylelikle sert, rijit kütleler halindeki termoset plastikler elde edilmiş olur. Bu işlem tersinir değildir ve böyle polimerler geniş ölçüde kalıpların imalinde kullanılırlar.

Polimerlerin ısıl davranışlarına göre yapılan sınıflandırılmalarından başka aynı zamanda moleküllerin iç dizilişlerine göre de bir grupta yapılabilir. Bu grupta 3 esas tipi verir [8].

Bunlar :

- 1) Amorf polimerler
- 2) Kristalin polimerler
- 3) Çapraz bağlı polimerlerdir.

2.3 Kristalizasyon Mekanizması Üzerine Tanımlar

2.3.1 Doygun Çözelti-Çözünürlük-Aşırı Doygunluk

Belirli bir sıcaklıkta ve belirli bir çözücü içerisinde çözünebilen madde miktarına, maddenin o koşullardaki çözünürlüğü, bu çözeltiye ise doymuş çözelti denir.

Çözünürlük, her ne kadar tane büyüklüğüne ve basınca bağlı olarak değişse de esas olarak sıcaklığa bağlıdır. Özellikle ilk iki faktörün etkisi önemsenmeyecek kadar azdır. Dolayısıyla mevcut şartlar altında sıcaklıkta herhangi bir değişim olmadığı müddetçe katı ile sıvı faz arasında net bir kütle aktarımı gerçekleşmez. Sıvı fazdan katı faza bir kütle aktarımının gerçekleşebilmesi için bir itici güce gereksinim vardır. Bu da, çözelti konsantrasyonunun kristal yüzeyinin sınırındaki doymuş çözeltiden daha derişik olması, yani aşırı doymuş olmasıdır.

Aşırı doymuş çözelti dengede olan bir çözelti olmadığından söz konusu çözeltinin denge durumuna erişmesi ancak kristalizasyon ile mümkündür.

Aşırı doymuş çözeltilerden kristalizasyon iki adımda oluşan bir süreçtir. Birinci adım çekirdeklenme (nucleation) yani yeni kristallerin doğumu, ikinci adım ise bu kristallerin büyüme kademeleridir [10].

2.3.2 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 [11]. Kristallerin büyüklüğü ve şekli, kristallenme ortamına ve kristallenme süresine bağlı olarak değişir. Kristallenme süresi uzadıkça kristal daha büyük olur. Doğal jeolojik olaylar sonucu uzun yıllar boyunca oluşan mineraller bu yüzden çok büyüktür. Tersine, laboratuvarlarda hızla elde edilen kristaller çok küçüktür. Kristalin şekli olduğu ortama göre farklı görülebilir ama aşağıdaki iki temel kural geçerli olduğu sürece görüntüleri farklı da olsa kristaller aynıdır.

- 1) Bir kristalde yüzeyler değişmeden kalır
- 2) Bir kristalde aynı yüzeyler arasındaki açı daima sabittir.

Örneğin, aşırı doymuş sodyum klorür çözeltisinden yavaş yavaş çöktürülen sodyum klorür kristali küp şeklinde, aynı çözeltide kabin tabanında oluşan sodyum klorür

kristali yalnızca üstten beslendiği için yarım küp şeklinde, üre içeren bir çözeltiden kristallendirilen sodyum klorür ise düzgün sekiz yüzlü (oktahedron) şeklindedir. Görünüşleri ne olursa olsun sodyum ve klor atomlarından geçen yüzeyler, bu yüzeyler arasındaki açılar ve iyonlar arasındaki eşdeğer uzaklıklar hep aynıdır [12].

2.3.3 Kristalizasyon Teorisi

Kristallerin oluşumu büyümeleri ile ilgili mekanizmanın anlaşılması, teorinin pratik maksatlarla kristalizasyon işlemine uygulanmasında büyük önem taşır.

Kristallenmenin iki kademedeyne meydana geldiği düşünülebilir. Bunlar kristal çekirdeğinin oluşumu ve oluşan çekirdeğin büyümesidir. Kristalizasyonun meydana geldiği çözelti, kristallenecek maddeye veya diğer safsızlıklara ait katı parçacıklar içermiyorsa, kristal büyümesinden önce kristal çekirdekçikleri oluşmalıdır. Kristal çekirdekçiklerinin meydana gelmeleri, çözünen bileşen moleküllerinin tesadüfen çarpışmalarına ve bu çarpışmaların uzun ömürlü molekül kümeleri oluşturmalarına bağlıdır. Ancak bu olay gerçekleşmesi oldukça zor bir süreçtir. Zira bir kaç molekül, çekirdek oluşturmak için biraraya gelebilmekte ise de bunlar tekrardan çözünerek çözeltiliye geçebilmektedir. Ancak bin veya birkaç bin molekülün bir arada bulunması kararlı bir çekirdek oluşumuna neden olur [10,13].

2.4 Katkı Maddelerinin Kristalizasyon Prosesleri Üzerindeki Etkisi

2.4.1 Katkı Maddeleri

Katkı maddeleri ve safsızlıklar kristalizasyon işlemlerinde önemli bir rol oynarlar. Bu yabancı molekül ve iyonlar çok az miktarda kullanıldıklarında bile (ppm mertebesinde) çözelti-kristal ara yüzeyini etkileyerek çekirdeklenme ve büyüme gibi kristalizasyon işleminin pekçok aşamasında ayrıca kristal şekli ve morfolojisinde güçlü bir etkiye sahip olabilirler [14,15].

2.4.1.1 Katkı Maddelerinin Sınıflandırılması

Çok geniş sayıda katkı maddesi bulunmakla birlikte bu katkı maddeleri kabaca dört grupta sınıflandırılabilir [16,17] :

1) Sitrik, süksinik, tartarik asit ve nitrotrimetilen fosfonik asit gibi düşük molekül ağırlıklı organik maddeler.

2) Sodyum trifosfat ve sodyum pirofosfat gibi düşük molekül ağırlıklı inorganik maddeler.

3) Alginik asit, karboksi metil selüloz, poliakrilik asit (polielektrolit), polimetakrilik asit (polielektrolit), poliglutamik asit gibi asidik ve hidroksilik gruplar içeren uzun zincirli polimerik maddeler.

4) Jelatin, keratin, fosfoproteinler ve poliribonükleotidler gibi protein yapılı maddeler.

2.4.1.1.1 Polielektrolitlerin Yapısı ve İşlevi

Polielektrolitler mikroskobik boyuta sahip, çok uzun moleküler zincirlerden oluşmuş sentetik organik bileşiklerdir. Molekül ağırlıkları 10^4 ile $2,5 \cdot 10^7$ g/mol arasında değişen değerler gösterir. Tablo 2.1 'de polielektrolitlerin molekül ağırlıklarına göre sınıflandırılması görülmektedir [10].

Tablo 2.1 : Polielektrolitlerin Molekül Ağırlığına Göre Sınıflandırılması

Sınıfı	Molekül Ağırlığı (g/mol)
Düşük	$10^4 - 10^5$
Orta	$10^5 - 10^6$
Yüksek	$1 \cdot 10^6 - 5 \cdot 10^6$
Çok Yüksek	$5 \cdot 10^6 - 2,5 \cdot 10^7$

Polielektrolitler çoğunlukla suda iyonize olabilen fonksiyonel gruplar içerirler. Suda çözünen polimerler içerdikleri fonksiyonel gruplarına bağlı olarak anyonik, katyonik ve noniyonik olmak üzere üç temel gruba ayrılırlar.

Anyonik polielektrolitler ; fonksiyonel gruplarının iyonizasyonu ile negatif değerlik kazanan poliasitler, katyonik polielektrolitler ; fonksiyonel gruplarının iyonizasyonu ile pozitif değerlik kazanan polibazlar ve noniyonikler ise; herhangi bir değeriğe sahip olmayan polielektrolitlerdir.

Polielektrolitlerin işlevleri fonksiyonel grubunun sulu çözeltideki iyonizasyon derecesine, yük yoğunluğuna ve molekül ağırlığına bağlı olarak değişmektedir. Polielektrolitlerin çok bilinen bir özelliği ppm seviyelerinde kullanılmalarında dahi mevcut fonksiyonel grupları ile katı yüzey arasında ortak bağ oluşturmalarıdır. Bu bağın oluşumu, polielektrolitleri oluşturan her bir polimer zincirindeki binlerce iyonik gruplar üzerinden gerçekleşir. Bu iyonik gruplar kolloidal taneciklerin yüzeyi ile polielektrolit arasında hidrojen köprüleri ve Van Der Waals kuvvetleri yardımıyla bağlantı kurarlar.

2.4.2 Kristal Büyüme Engelleme Mekanizması

Korozif olmayan bazı katkı maddelerinin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın kristalizasyonunu önlemede etkileri olduğu görülmüştür. Kristalizasyonun önlenme mekanizması iki başlık altında özetlenebilir.

- 1) Katkı maddelerinin çözeltideki kalsiyum iyonları ile etkileşimi
- 2) Katkı maddelerinin kristal yüzeyi üzerinde adsorpsiyonu

Katkı maddeleri çözeltideki kalsiyum iyonları ile etkileşerek zayıf kompleksler oluştururlar. Etilen diamin tetra asetik asit çözeltideki kalsiyum iyonları ile en kararlı komplekslerinden birini oluşturmakla birlikte oluşan bu yapının ne kristal yapı ne de kristalizasyon hızını geciktirmede hiçbir etkisi olmadığı görülmüştür. Aynı durum poliakrilik asit ve karboksimetilselülozun kalsiyum iyonları ile yaptığı kompleksler içinde geçerlidir [16]. Böylelikle kristalizasyonu engelleme mekanizmasındaki en önemli adımın katkı maddelerinin kristal yüzeyi üzerindeki adsorpsiyonu olduğu görülür. Adsorpsiyon reaksiyonu karmaşık bir süreç olmakla birlikte üç kısımda incelenebilir [14] :

- a) İnhibitörün kristal yüzeyinde yerleşimi
- b) İnhibitörün yüzey ile kimyasal olarak bağlanması
- c) İnhibitörün kristalizasyon işlemini önlemedeki etkisi.

2.4.2.1 İnhibitörün Kristal Yüzeyinde Yerleşimi

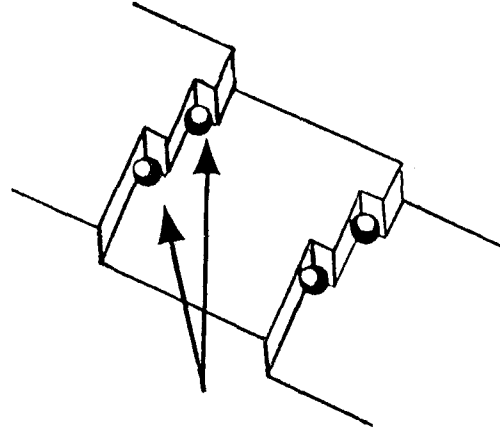
Katkı maddeleri ve safsızlıklar kristalizasyon işlemi süresince farklı yüzey yapısına sahip çeşitli tipteki kristal yüzeylerinde adsorbe edilirler. Katkı maddelerinin kristal yüzeylerinde aynı konsantrasyonlarda adsorbe edilmemelerinden dolayı farklı dağılımdaki adsorpsiyon bölgeleri oluşur. Herbir kristal yüzeyinin büyüme farklı derecelerde geciktirmesi sonuç olarak kristalin morfolojisinin de değişmesine sebep olur.

Kristal büyümenin ilk ayrıntılı teorik incelemesi Kossel ve Stranski tarafından yapılmıştır [3]. Safsızlıkların, kristallerin çekirdeklenme ve büyüme hızına ppm seviyesindeki etkisini açıklamak için, kristal yüzeyi üzerindeki anahtar büyüme bölgelerinin incelenmesi gerekmektedir. Davey ve Kossel (1934) kristal yüzeyindeki atomik, homojen olmayan yapıların önemini ve kristal büyüme prosesleri ile olan ilgisini ilk açıklayan araştırmacılardandır [3]. Şekil 2.1'de gösterildiği gibi Kossel modeli kristal arayüzünü birim yapısal özelliklere sahip olan bölgelere ayırır.

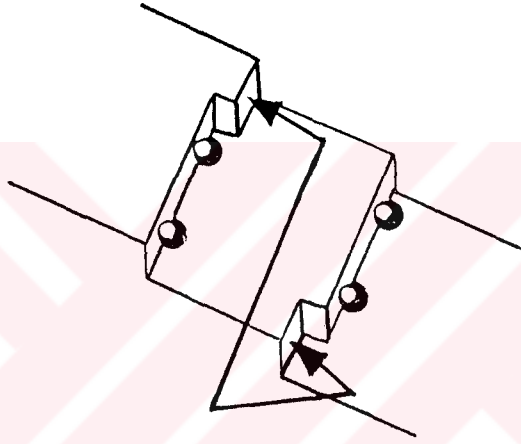
- 1) Atomik olarak düz yüzeyler veya teraslar,
- 2) Terasları ayıran basamaklar,
- 3) Basamaklardaki tamamlanmamış bölmelerden oluşan dağılım alanları.

Kossel'in hipotezine göre yüksek bağ enerjisinden dolayı kink (bağlantı) bölgeleri çözücünün entegre etmesi için en fazla olasılığı olan bölgedir. Basamaklar orta seviyedeki bağlanma enerjisine sahiptir ve bu en düşük bağlanma enerjisi halidir. Büyüme prosesi çözeltilerin yüzey difüzyonunu içerdiğinden bağlantı (kink) ve basamakların konsantrasyonu büyüme prosesinde önemli bir yer tutar. Kristal yüzeyler, çözeltili moleküllerinin basamaktaki köşelerinin, spiral büyüme veya iki boyutlu mekanizmalarıyla bağlanmasıyla atomik olarak düzgün bir şekilde büyür. Daha fazla büyüme hızları, atomik olarak pürüzlü olan bölgeleri temsil eder ve bağlantı bölgelerini içeren yüzeylerin üzerinde gözlemlenir.

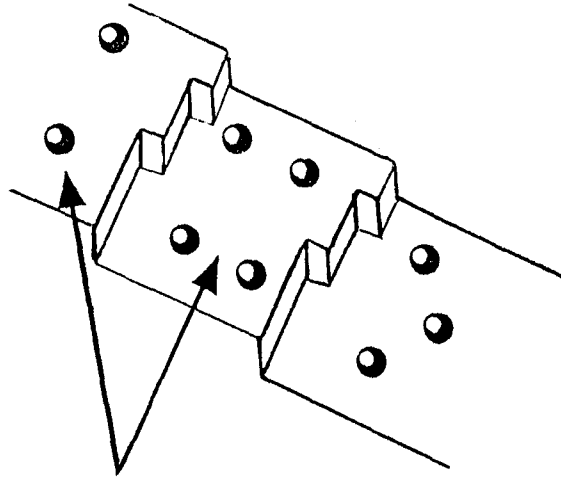
Çeşitli araştırmacılar alçıtaşı ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve baritin (BaSO_4) kristalizasyonunda fosfonat inhibitörlerini kullanmışlardır. Bu araştırmalar sonucunda görülmüştür ki kristal yüzeyinin çok az bir kısmının inhibitör iyonlarıyla kaplanması alçıtaşı ve baritin kristalizasyonunu geciktirmeye yetmektedir. Bu sebeple ticari fosfonatlar gibi nispeten küçük inhibitör iyonlarının basamaklar ve bağlantı bölgeleri gibi en aktif büyüme bölgelerinde tercihli olarak adsorbe edildiği varsayılır. Alçıtaşının ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) çeşitli kristal yüzeylerinin her bir basamağı boyunca basamak ve kink (bağlantı) yoğunluğunun hesaplanmasıyla bu hipotez yakın zamanda doğrulanmıştır [14].



a) Bağlantı (kink) Bölgesi



b) Basamaklar



c) Teraslar

Şekil 2.1 : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalleri Üzerindeki Anahtar Büyüme Bölgeleri
a) Bağlantı (kink), b) Basamaklar, c) Teraslar.

2.4.2.2 İnhibitörün Yüzey ile Yaptığı Kimyasal Bağ

İnhibitörlerin adsorpsiyon reaksiyonundaki ikinci adım inhibitörün yüzeye kimyasal olarak bağlanmasıdır. Yüzeydeki kristal katyonlarının koordinasyonu ile kristal yüzeyi ile inhibitör iyonları arasında büyük bir etkileşim olur. Bu etkileşimin gerçekleşmesindeki esas sorumluluk inhibitörün anyonik fonksiyonel gruplarına aittir. Bir inhibitörün performansı içerdiği anyonik fonksiyonel grupların sayısına bağlıdır.

İnhibitörün yüzeye bağlanma hızı inhibitör iyonları ile kristal yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim kuvvetine bağlıdır.

2.4.2.3 İnhibitörlerin Kristalizasyon İşlemini Önlemedeki Etkisi

Birçok durumda az miktardaki yabancı maddelerin veya safsızlıkların, çekirdeklenme, kristal büyüme ve morfoloji üzerine dramatik etkileri vardır. Endüstriyel kristalizasyon işlemlerinde yabancı maddelerin varlığı ve yan ürünlerin oluşumu kristalizasyon prosesini etkileyebilir. Sıcaklık, aşırı doymuluk ve kalma süresi gibi bazı operasyon parametreleri değiştirilerek bu etkiler azaltılabilir.

İnhibitör olarak kullanılan katkı maddelerini kristalizasyon hızına olan etkisi araştırılırken şu faktörler göz önüne alınmalıdır :

1) Katkı maddeleri, çöken fazın kristal kafes iyonlarından biri ile sabit kompleksler oluşturabilir. Serbest iyonların etkin konsantrasyonları böylece azaltılıp, çözünme artırılır. Bu faktörün önem kazanması için katkı maddelerinin konsantrasyonunun, kristal iyonlarının konsantrasyonuna eşit veya büyük olması gerekir.

2) Katkı maddesi büyüme bölgelerinde adsorplanır ve bu nedenden dolayı da çökmeyi önleyebilir. Eğer bu adsorpsiyon yalnızca belirli bölgelerde olursa, büyüyen kristallerin morfolojisi büyük ölçüde değişebilir. Potasyum dihidrojen fosfat kristalizasyonu konusunda yapılan kapsamlı çalışmalarda kristal yapısının pH ve aşırı doymuşluk yanında Cr^{3+} , Fe^{3+} ve Al^{3+} gibi yabancı pozitif yüklü iyonların, düşük konsantrasyonunun varlığından da etkilendiği gözlemlenmiştir .

3) Katkı maddesi iyonik ise, eriyiğin iyonik gücünü ve çöken fazın çözünme miktarını da etkiler. Genelde, uygulamalarda kristalizasyon önleyiciler, çok düşük konsantrasyonlarda etkin olmaktadır.

2.5 Kesikli Kristalizasyon

Bir katkı maddesinin etkinliğini değerlendirmek için en basit yöntem kesikli kristalizasyon prosesindeki gelişmeleri takip etmektir [17]. Kesikli kristalizasyon prosesinde eşdeğer molaritedeki iki belirteç çözelti karıştırılarak sonuçta çözünmeyen bir ürün elde edilir [18]. Reaksiyon çözeltideki konsantrasyon düşüşünü izleyerek ya da kristal oluşumunu gözlemleyerek takip edilebilir. Belirteç çözeltilerinin reaktöre yüklenmesiyle çözelti konsantrasyonundaki ilk düşüş arasında belirli bir zaman dilimi vardır. Bu zaman dilimine gecikme zamanı adı verilir. Bir katkı maddesinin kristalizasyonu önlemedeki etkinliği gecikme zamanının ölçümüyle değerlendirilebilir [19]. Gecikme zamanını takiben çözeltide çekirdeklenme ve kristal oluşumu gözlenir. İletkenlik ölçer (conductivity meter) , genleşme ölçer (dilatometer) veya bulanıklık ölçer (turbidimeter) kullanılarak çözeltinin gecikme zamanı bulunabilir.

2.6 Kristal Yapının İncelenmesi

Kristalizasyon proseslerinde ortamda safsızlıkların yer alması, kristalizasyonu ve kristal yapısını önemli şekilde etkilemektedir. Bunların bazıları büyümeyi engellemekte, bazıları ise hızlandırmaktadır. Bir kısım safsızlıklarda, söz konusu kristalin belirli kristalografik yüzeylerini etkileyerek, kristal şeklinin değişmesine sebep olmaktadır.

Safsızlıklar kristal büyümesini çeşitli şekillerde etkileyebilmektedirler. Özellikle, kristal-çözelti ara yüzeyinde adsorplanmış tabakanın karakteristiklerini değiştirmek suretiyle büyüme ünitelerinin yüzeyle birleştirilmelerini de kontrol edebilirler. Bir kısım safsızlıklar da kristalin belirli yüzeylerine adsorplanarak o yüzeyi bloke edebilir ve yüzeydeki iki boyutlu büyüme tabakalarının hareketini engelleyebilirler. Kafes yapıları mevcut kristalle benzer olan safsızlıklar kristal yüzeyine yapışarak birikebilir veya kimyasal bir etkileşme ile kristallerin değişik yüzeylerinin enerjilerini değiştirebilirler.

Kristal yapıdaki bu değişiklik optik mikroskop veya elektron mikroskopuyla kolaylıkla görülebilir. Kristalizasyon proseslerinde genellikle elektron tarama mikroskobu (SEM) kullanılmaktadır. Çöken kristalin boyutunun 1 mikrondan daha küçük olduğu durumlarda elektron iletim mikroskobu (TEM) kullanılır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

3.1.1 Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada daha önceden Arizona Üniversitesi Malzeme Bilimleri Mühendisliği Bölümünde grup transfer polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmış tBütil metakrilat - nbütil metakrilat, tBütil metakrilat - metoksietil metakrilat ve tBütil akrilat - nbütil akrilat blok ve rastgele kopolimerleri ile deneyler yapılmıştır [20]. Homopolimerler ile yapılan deneyler esnasında kullanılan poliakrilik asit (Aldrich), % 25'lik ve % 50'lik çözeltiler halindedir.

Kristalizasyon deneyleri sırasında CaCl_2 (Merck) ve Na_2SO_4 (Merck), asitlendirme deneylerinde ise izopropil alkol (Merck) ve HCl (Merck) kullanılmıştır.

3.1.2 Cihazlar

3.1.2.1 İletkenlik Ölçer

Bu deneysel çalışmada kopolimerlerin kristalizasyona etkisini gözlemek amacıyla iletkenlik ölçer (Jenway, mod 4020) kullanılmıştır. Deneysel çalışmaya başlamadan önce iletkenlik ölçümü için seçilen elektrodun kalibrasyonu yapılmıştır. Elektrodun kalibrasyonu için 0.01 Normal KCl (Riedel) çözeltisi hazırlanarak çözelti 25 °C'a ısıtılmış ve elektrodun iletkenlik değeri iletkenlik ölçer üzerindeki ayar düğmesi kullanılarak 1413 μS 'e ayarlanmıştır. 0.01 N KCl çözeltisinin 25 °C'daki iletkenlik değeri 1413 μS olarak verilmiştir [21].

3.1.2.2 pH Ölçer

Bu deneysel çalışmada $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin (polimer varlığında ve yokluğunda) pH değerlerini izlemek amacıyla pH ölçer cihazı (mod 821) kullanılmıştır. Deneysel çalışmaya başlamadan önce pH 4, pH 7 ve pH 10 tampon çözeltileri (Merck) kullanılarak pH ölçerin kalibrasyonu yapılmıştır.

Kalibrasyon işlemi için öncelikle pH 4 tampon çözeltisinden bir miktar alınarak küçük bir behere konulmuş ve sıcaklığı ölçülmüştür. pH ölçerin sıcaklık düğmesi termometreden okunan sıcaklığa getirilerek kalibrasyon düğmesi yardımıyla pH ölçerin

göstergesi 4'e ayarlanmıştır. Aynı işlemler pH 7 ve pH 10 çözeltileri için de tekrar edilerek pH ölçerin kalibrasyonu tamamlanmıştır.

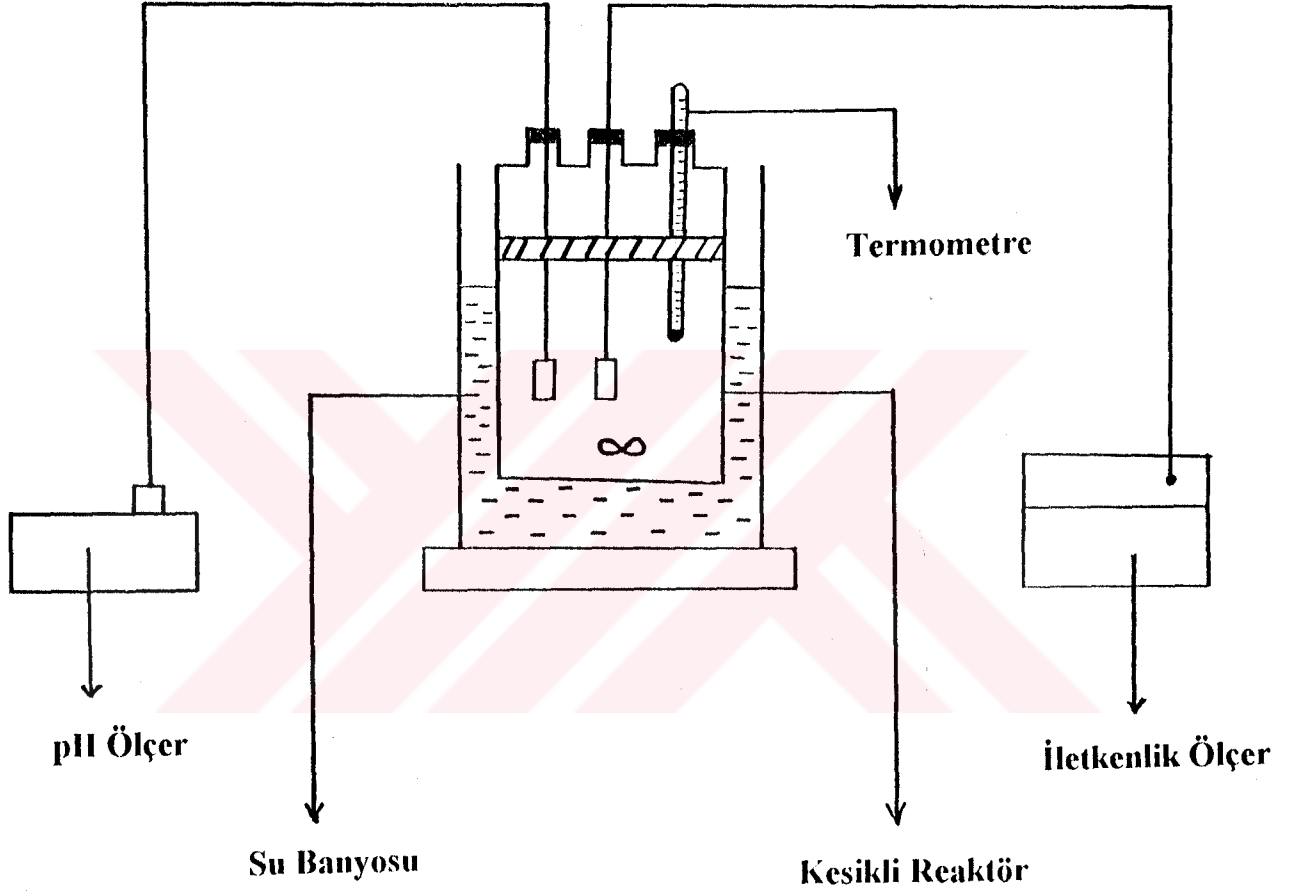
3.2 Kristalizasyon Deneyinin Yapılışı

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın kesikli kristalizasyonunun yapıldığı deneysel çalışmalar iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmanın birinci aşamasında molekül ağırlıkları farklı metakrilik esaslı blok ve rastgele kopolimerleri ile tBuMA-co-MEMA rastgele kopolimeri $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine eklenerek bu kopolimerlerin gecikme zamanı ve kristal büyüme hızına etkisi gözlenmiştir. Bulunan bu gecikme zamanları saf çözeltinin gecikme zamanı ile kıyaslanarak kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu önlemede (veya geciktirmede) etkili olup olmadıkları araştırılmıştır.

Kalsiyum sülfatın çözeltideki başlangıç konsantrasyonu 0.04 molar olacak şekilde 0.08'er molar CaCl_2 ve Na_2SO_4 çözeltileri hazırlanarak Şekil 3.1'de gösterildiği şekilde deney düzeneği kurulmuştur. Öncelikle CaCl_2 çözeltisi reaktöre yüklenerek sıcaklığı 30°C 'a getirilmiş daha sonra Na_2SO_4 ve polimer çözeltisinin (5 ppm) reaktöre beslenmesiyle kristalizasyon reaksiyonu başlatılmıştır. Belirteç çözeltilerinin karışımını sağlamak için magnetik karıştırıcı kullanılmıştır. Çözeltinin iletkenlik değerlerini okumak için iletkenlik ölçer elektrodu ve pH değerlerini okumak için de pH ölçer elektrodu kullanılmıştır. pH değerleri yapılan deneylerde 7.2 - 7.5 arasında değiştiği gözlenmiştir. Deneye 7 saat boyunca devam edilmiş ve reaksiyonun başlatılmasından itibaren her üç dakikada bir pH, iletkenlik ve sıcaklık değerleri kaydedilmiştir.

Elde edilen bu verilerin yardımıyla blok ve rastgele kopolimerler için iletkenlik - zaman grafiği çizilmiştir. Çizilen bu grafiklerden kopolimerlerin gecikme zamanı ve eğim değerleri bulunarak k_0/k oranları hesaplanmıştır. Buradaki k sembolü kopolimer çözeltilerinin kristalizasyon hızını, k_0 ise saf çözeltinin kristalizasyon hızını göstermektedir. Deneysel çalışmada kullanılan blok ve rastgele kopolimerlerin gecikme zamanları ile saf $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin gecikme zamanı karşılaştırılarak bu kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu üzerindeki etkinliği araştırılmıştır.

Deneysel çalışmanın ikinci aşamasında metakrilik ve akrilik esaslı kopolimerler HCl asidi ile asitlendirilerek asitlenmiş kopolimer çözeltileri hazırlanmış ve bu kopolimerlerin ayrıca PAA homopolimerlerinin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu üzerindeki etkinliği araştırılmıştır. Bulunan deney sonuçları Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'de özetlenmiştir.



Şekil 3.1 : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ' ın Kesikli Kristalizasyon Düzenegi

4.SONUÇLAR

4.1 Metakrilat Esaslı Blok ve Rastgele Kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi

Deneyssel kısımda öncelikle molekül ağırlığı ve tersiyer bütül metakrilat (tBuMA) içeriği farklı metakrilat esaslı blok ve rastgele kopolimerler kullanılarak bütün kopolimerlerin gecikme zamanı ölçülmüş, k_0/k oranları hesaplanarak sonuçlar Tablo 4.1 'de özetlenmiştir. Deneyssel çalışmada kullanılan blok ve rastgele kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu üzerindeki etkinliği gecikme zamanlarına ve k_0/k değerlerine bakılarak değerlendirilmiştir. Gecikme zamanı ve k_0/k değerleri saf $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin değerlerinden büyük olan kopolimerler hem $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çekirdeklerinin oluşumunda hem de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristal büyüme kinetiğinde etkili olan kopolimerlerdir.

Tablo 4.1 : Metakrilat Esaslı Blok ve Rastgele Kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi

Polimer	Molekül Ağırlığı	Gecikme zamanı (dak)	k_0/k
Saf $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		66	1
t BuMA-b-nBuMA	2300	84	1.06
	13400	62	0.83
	3400	84	0.84
	18500	70	1.16
	3000	78	1.36
	10100	76	0.86
tBuMA-co-nBuMA	2000	60	1.01
	6800	84	1.31
	2700	96	1.97
	7300	84	0.76
	11300	81	1.12
tBuMA-b-nBuMA-b-tBuMA	12100	84	1.22
tBuMA-co-MEMA	31400	66	0.83

4.1.1 Blok Kopolimerlerin Kristalizasyona Etkisi

Deneysel çalışmada kullanılan blok kopolimerlerden altısı tbutil metakrilat - nbutil metakrilat (tBuMA-nBuMA) yapısında biri ise tbutil metakrilat - nbutil metakrilat üçlü blok kopolimer (tBuMA-b-nBuMA-b-tBuMA)) yapısındadır. Tablo 4.1 'e bakıldığında molekül ağırlığı 13400 olan blok kopolimer hariç diğer bütün blok kopolimerlerin gecikme zamanının saf $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin gecikme zamanından (66 dakika) büyük olduğu, bunun yanında gecikme zamanı büyük olan bazı kopolimerlerin ($M.A=3400$ ve $M.A=10100$) k_0/k değerlerinin saf $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin k_0/k değerinden (Tablo 4.1) küçük olduğu görülmektedir. Gecikme zamanı 66 dakikadan büyük olmakla birlikte k_0/k değeri 1'den küçük olan kopolimerler $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çekirdeklenmesini geciktirmede etkili, kristalizasyon hızı üzerinde etkisiz olan kopolimerlerdir. Molekül ağırlığı 2300, 3000 ve 18500 olan tBuMA-b-nBuMA blok kopolimerleri ve molekül ağırlığı 12100 olan tBuMA-b-nBuMA-b-tBuMA üçlü blok kopolimerleri $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çekirdekçiklerinin oluşumunda ve kristalizasyon kinetiği üzerinde etkinliği olan kopolimerlerdir.

4.1.2 Rastgele Kopolimerlerin Kristalizasyona Etkisi

Deneysel çalışmada kullanılan rastgele kopolimerlerden 5'i tbutil metakrilat- nbutil metakrilat (tBuMA-co-nBuMA) yapısında 1'i ise tbutil metakrilat-metoksietil metakrilat (tBuMA-co-nMEMA) yapısındadır. Metoksietil metakrilat yapısındaki rastgele kopolimerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu geciktirme etkisi olmadığı gecikme zamanından ve k_0/k değerinden anlaşılmaktadır (Tablo 4.1). Gecikme zamanı ve k_0/k değerleri saf $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin değerlerinden büyük olan 6800, 2700 ve 11300 molekül ağırlıklı rastgele kopolimerler hem $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu geciktirmede hem de kristalizasyon hızını yavaşlatmada etkili olan kopolimerlerdir. 6800 ve 7300 molekül ağırlıklı rastgele kopolimerlerin gecikme zamanı aynı olmakla birlikte (84 dakika) birinin k_0/k değeri saf çözeltinin k_0/k değerinden küçük diğerinin ise büyüktür. Bu iki rastgele kopolimer arasında bir kıyaslama yapıldığında molekül ağırlığı 6800 olan rastgele kopolimerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyon hızını yavaşlatmada etkili ($k_0/k=1.31$) diğerinin ise $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çekirdeklerinin oluşumunu geciktirmede etkili, kristalizasyon hızı üzerinde etkisiz olduğunu söyleyebiliriz.

4.1.3 Metakrilat Esaslı Blok ve Rastgele Kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonu Üzerindeki Etkilerinin Karşılaştırılması

Molekül ağırlığı birbirinden farklı olan blok ve rastgele kopolimerler içerisinde $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu geciktirmede en etkili olan kopolimerin molekül ağırlığı 2700 olan t-bütil metakrilat-nbütil metakrilat rastgele kopolimeri olduğu (tBuMA-co-nBuMA) olduğu görülmekteyse de blok ve rastgele kopolimerlerin gecikme zamanları arasında bir kıyaslama yapıldığında bu değerlerin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Metakrilat esaslı 7 blok kopolimerden 4'ü, 6 rastgele kopolimerden de 3'ü $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu geciktirme etkisine sahip olan kopolimerlerdir.

Sonuç olarak blok ve rastgele kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu geciktirme etkinliklerinin hemen hemen aynı olduğunu söyleyebiliriz.

4.2 Asitlenmiş Blok ve Rastgele Kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi

DeneySEL çalışmanın bu kısmında metakrilik ve akrilik esaslı kopolimerler asitlendirilerek asitlenmiş kopolimerlerin ve ayrıca PAA homopolimerinin alçıtaşı ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kristalizasyonu üzerindeki etkileri araştırılmış ve sonuçlar Tablo 4.2'de özetlenmiştir.

4.2.1 Metakrilat Esaslı Blok Kopolimerler

4.2.1.1 Molekül Ağırlığının Kristalizasyona Etkisi

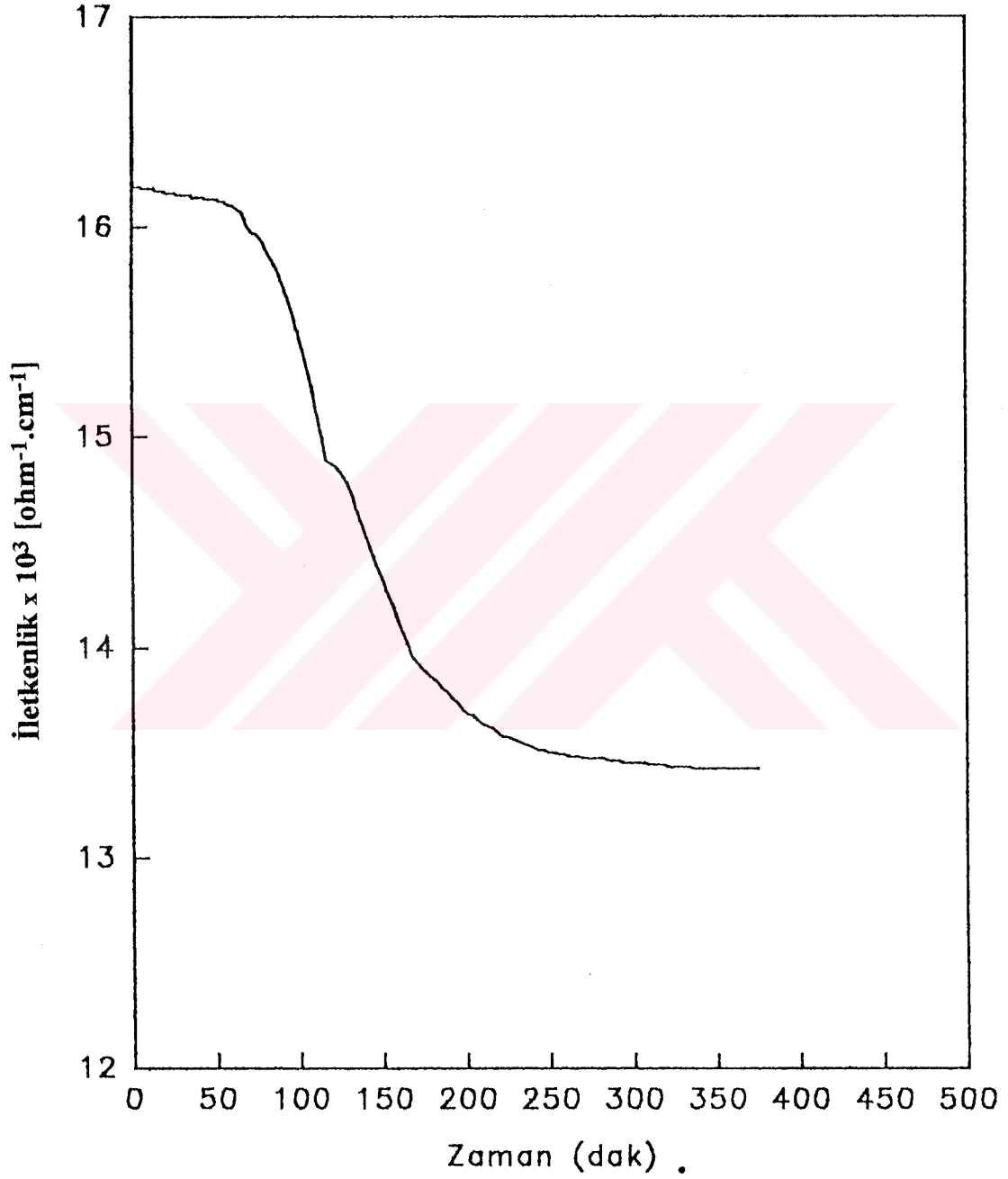
Metakrilik asit-bütil metakrilat (MAA-b-BuMA) yapısındaki 6 blok kopolimerden 4'ünün molekül ağırlığı ne olursa olsun 7 saat boyunca $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu tamamen önlediği sadece asit içeriği ve molekül ağırlığı oldukça düşük olan blok kopolimerlerde kristallenme olduğu yapılan dENEYSEL çalışmalar sonucunda görülmüştür (Tablo 4.2). Şekil 4.1'de saf $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin iletkenlik- zaman grafiği, Şekil 4.2'de de % 46 asit içeriğine sahip blok kopolimerin iletkenlik-zaman grafiği verilmektedir. Saf $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin gecikme zamanı (66 dakika) ile karşılaştırıldığında % 46 asit içeriğine sahip MAA-b-BuMA blok kopolimerinin gecikme zamanının 270 dakika olduğu ve kristalizasyonu saf çözeltinin kristalizasyonuna göre 204 dakika geciktirdiği görülmektedir (Şekil 4.2). % 22 asit içeriğine sahip metoksietil metakrilat kopolimerinin gecikme zamanı ise Şekil 4.3'den 160 dakika olarak bulunmuştur.

Tablo 4.2 : Asitlenmiş Kopolimerlerin ve PAA Homopolimerinin
CaSO₄.2H₂O Kristalizasyonuna Etkisi

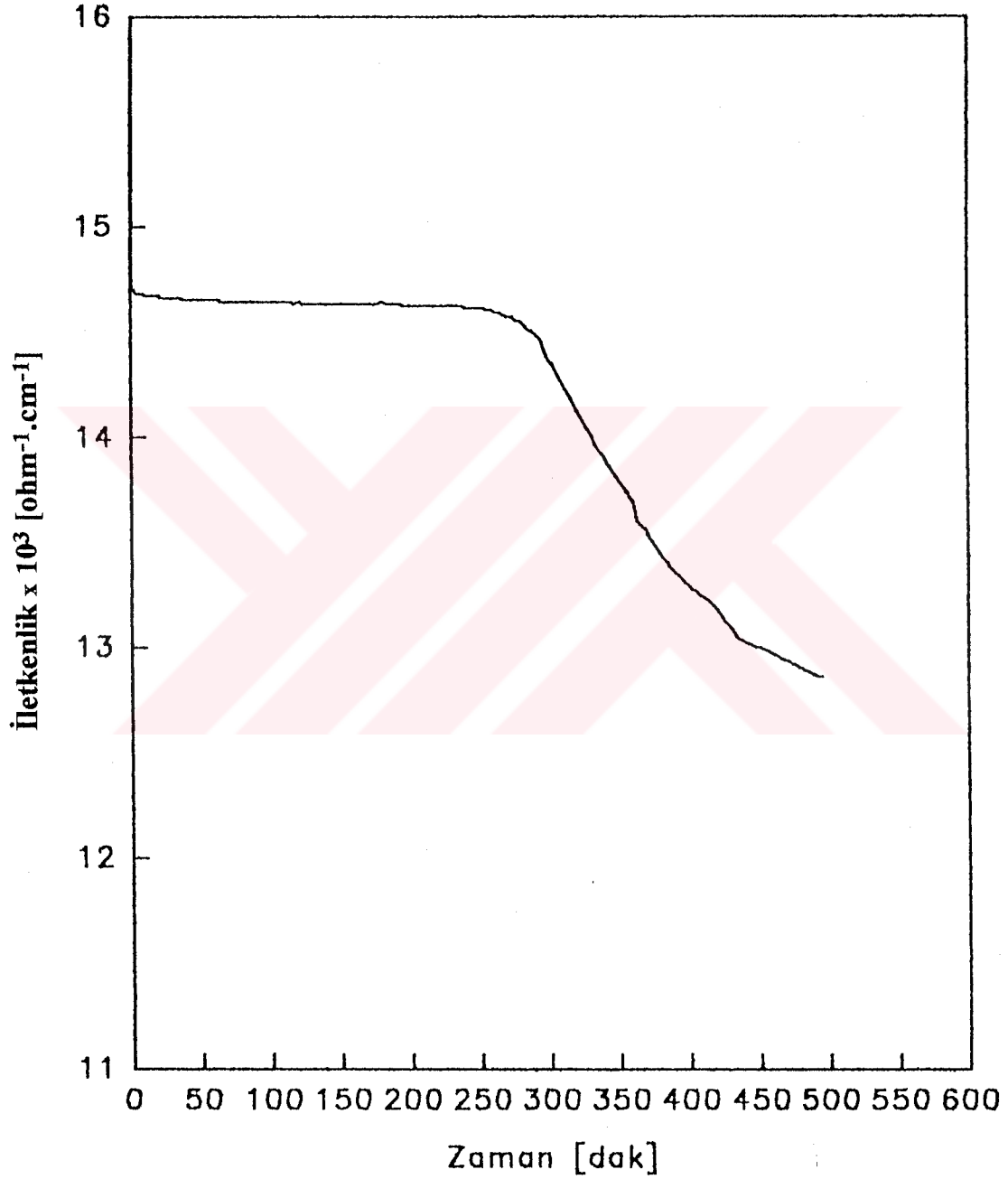
Polimer	Molekül Ağırlığı	Asit Yüzdesi	Gecikme zamanı (dak)	k _o /k
Saf CaSO ₄ .2H ₂ O			66	1
PAAD	5000		Çökme Yok*	∞
PAA	240000		"	∞
MAA-b-BuMA	2300	82	"	∞
	13400	80	"	∞
	3400	69	"	∞
	18500	63	"	∞
	3000	46	270	1.96
	10100	39	Çökme Yok**	∞
MAA-co-BuMA	2000	80	132	1.47
	6800	84	222	2.23
	2700	68	120	1.32
	7300	56	270	2.28
	2800	46	117	1.07
	11300	36	345	3.05
MAA-b-BuMA-b-MAA	12100	40	Çökme yok	∞
AA-b-BuA	5600	74	"	∞
AA-co-BuA	2200	65	"	∞
MAA-co-MEMA	31400	29	"	∞
MAA-b-MEMA	10100	22	160	1.51

* 7 saat boyunca çökme görülmedi

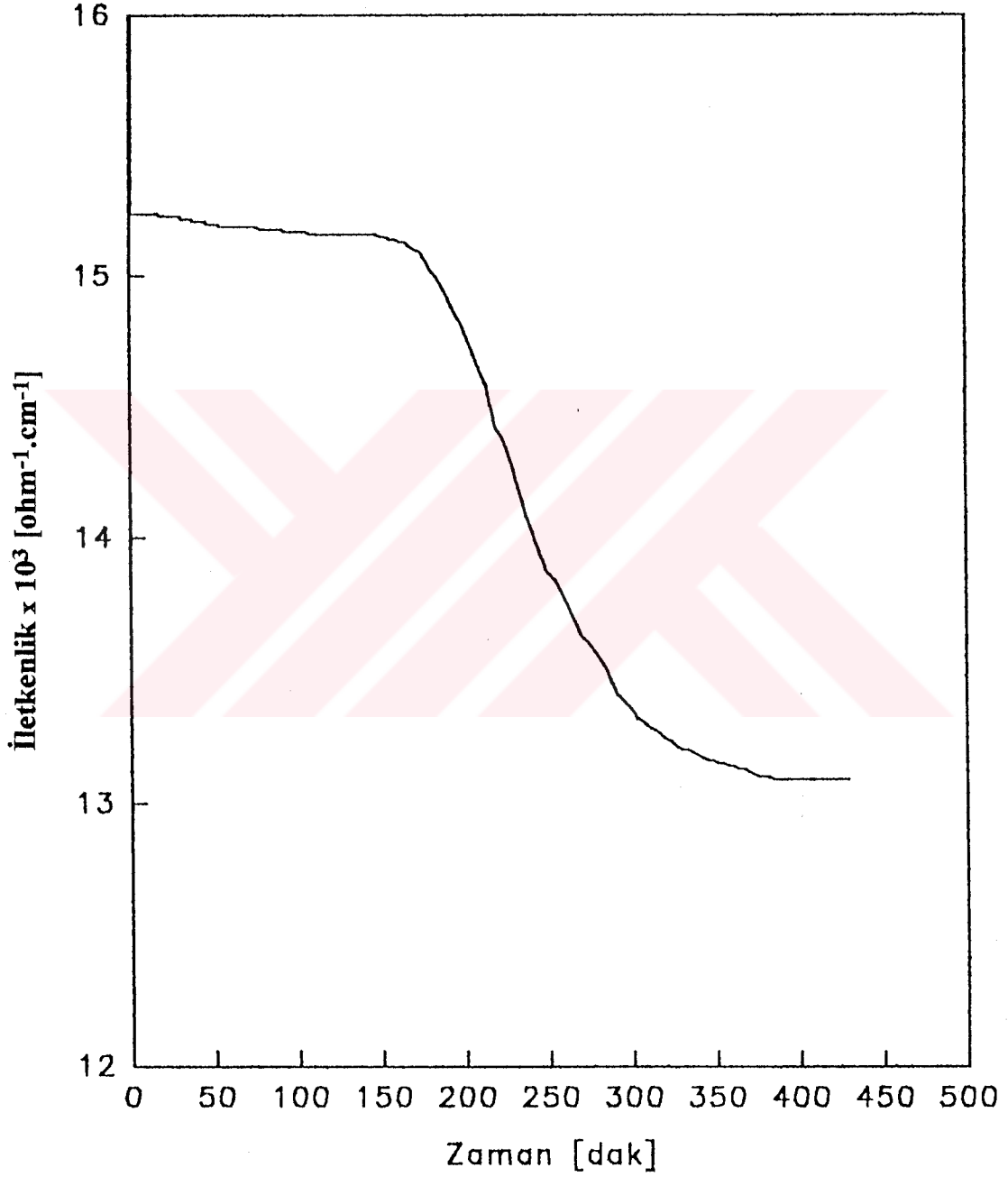
** 5 saat boyunca çökme görülmedi



Şekil 4.1. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin İletkenlik-Zaman Grafiği



Sekil 4.2. % 48 Asit İçerikli MAA-b-BuMA Kopollmerinin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristallizasyonuna Etkisi.



Şekil 4.3. %22 Asit İçerikli MAA-b-MEMA Kopolimerinin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristallizasyonuna Etkisi.

4.2.1.2 Asit İçeriğinin Kristalizasyona Etkisi

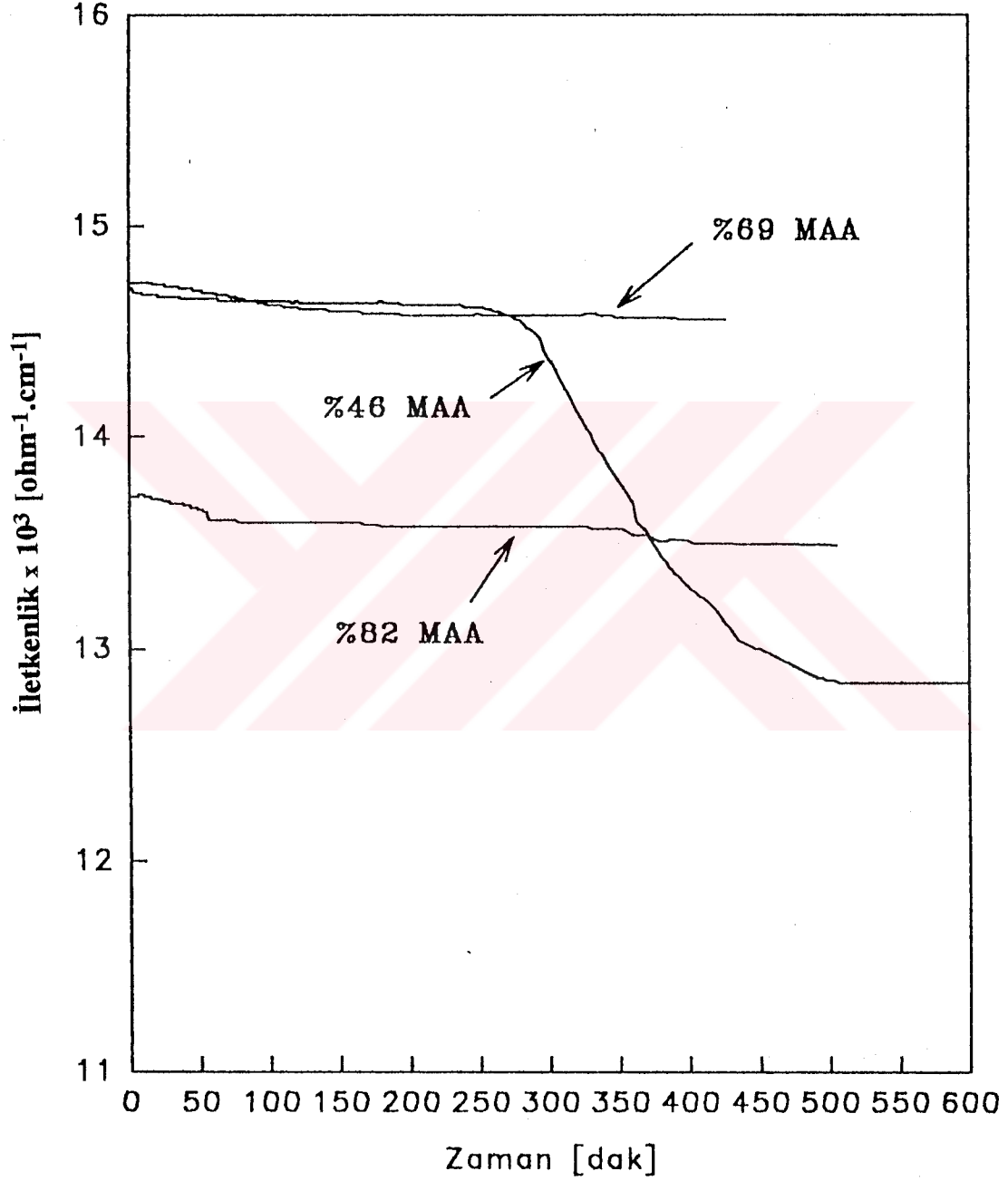
Asitlenmiş blok kopolimerler içerisinde 6 tanesi metakrilik asit - büt il metakrilat blok kopolimeri (MAA-b-BuMA), bir tanesi metakrilik asit - büt il metakrilat üçlü blok kopolimeri (MAA-b-BuMA-b-MAA) diğeri ise metakrilik asit - metoksiet il metakrilat blok kopolimeridir (MAA-b-MEMA). Moleköl ağırlığı 12100ve asit içeriği % 40 olan üçlü blok kopolimer kristalizasyonu 7 saat boyunca önlemiştir. Moleköl ağırlığı 13400,18500, 10100 ve asit içerikleri sırasıyla % 80, % 63 ve % 39 olan yüksek moleköl ağırlıklı blok kopolimerlerde asit içeriği düşmekle birlikte kristalizasyon belirtisine rastlanmamıştır. % 82, % 69 ve % 46 asit içeriğine sahip olan blok kopolimerlerin moleköl ağırlıkları hemen hemen aynıdır (Tablo 4.2). Bu üç blok kopolimerin gecikme zamanları arasında bir kıyaslama yapıldığında (şekil 4.4) metakrilik asit içeriği yüksek olan iki blok kopolimerin (% 82 ve % 69) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu 7 saat boyunca engellediği, % 46 metakrilik asit içeriğine sahip blok kopolimerinin ise kristalizasyonu 270 dakika geciktirdiği görölmektedir. Buradan asit içeriğinin düşük moleköl ağırlıklı blok kopolimerlerin kristalizasyonu önleme etkinlikleri üzerinde oldukça etkili bir parametre olduğu sonucuna varabiliriz.

4.2.2 Rastgele Kopolimerler

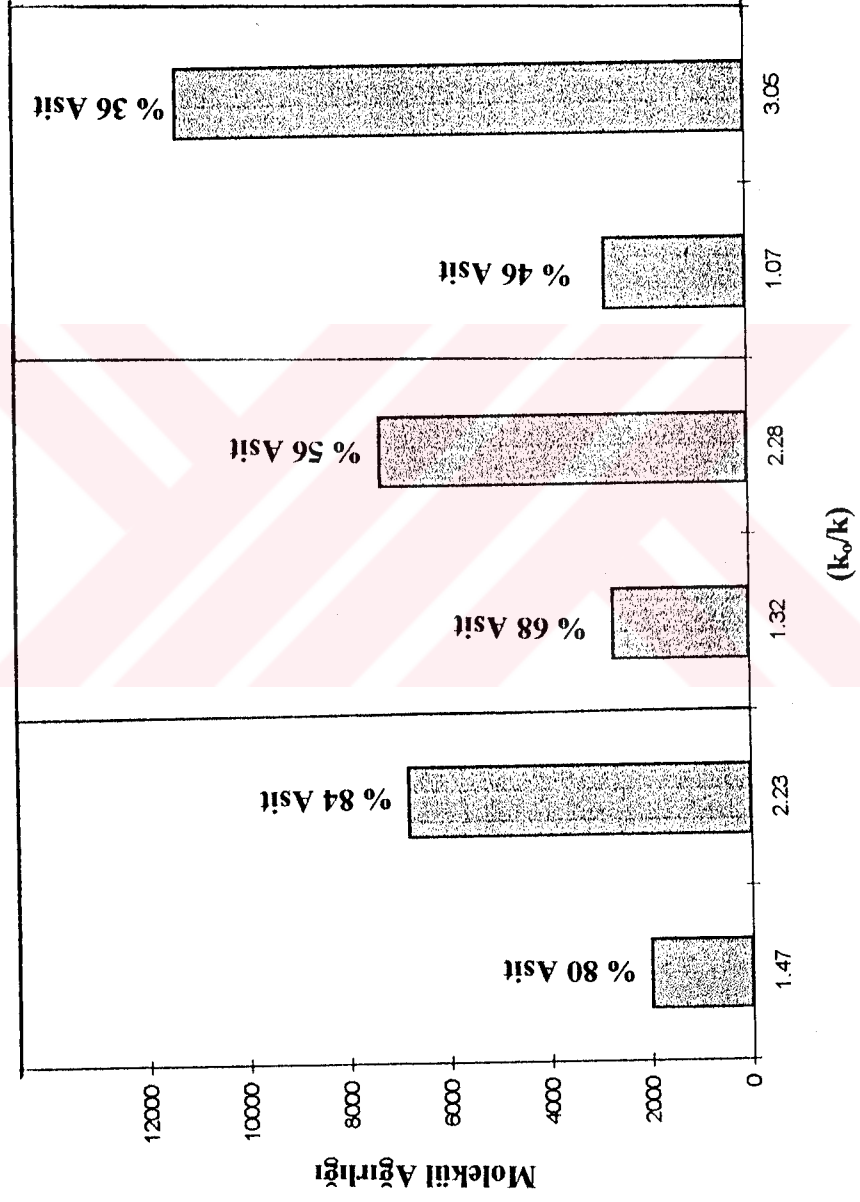
4.2.2.1 Moleköl Ağırlığının Kristalizasyon Hızına Etkisi

Tablo 4.2'ye bakıldığında kopolimerin artan moleköl ağırlığıyla birlikte geciktirme gücünün de arttığı görölmektedir. Bu sonuç McCartney ve Alexander'ın [16] yaptığı araştırmalarda da gözlenmiştir. McCartney ve Alexander $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın kristalizasyonu ile ilgili çalışmalarında katkı maddesi olarak amino asitleri, alanin-glisin kopolimerini, jelatin ve keratin gibi protein yapılı maddeleri ve poliakrilik ve polimetakrilik asit gibi polielektrolitleri kullanmışlardır. Bu çalışmalarının sonucunda karboksil grubu içeren polimerlerin ve bazı protein yapılı maddelerin (jelatin ve keratin gibi) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu önlemede oldukça etkili olduklarını ve artan moleköl ağırlığıyla birlikte kristalizasyonu geciktirme (veya önleme) güçlerinin de arttığını bulmuşlardır.

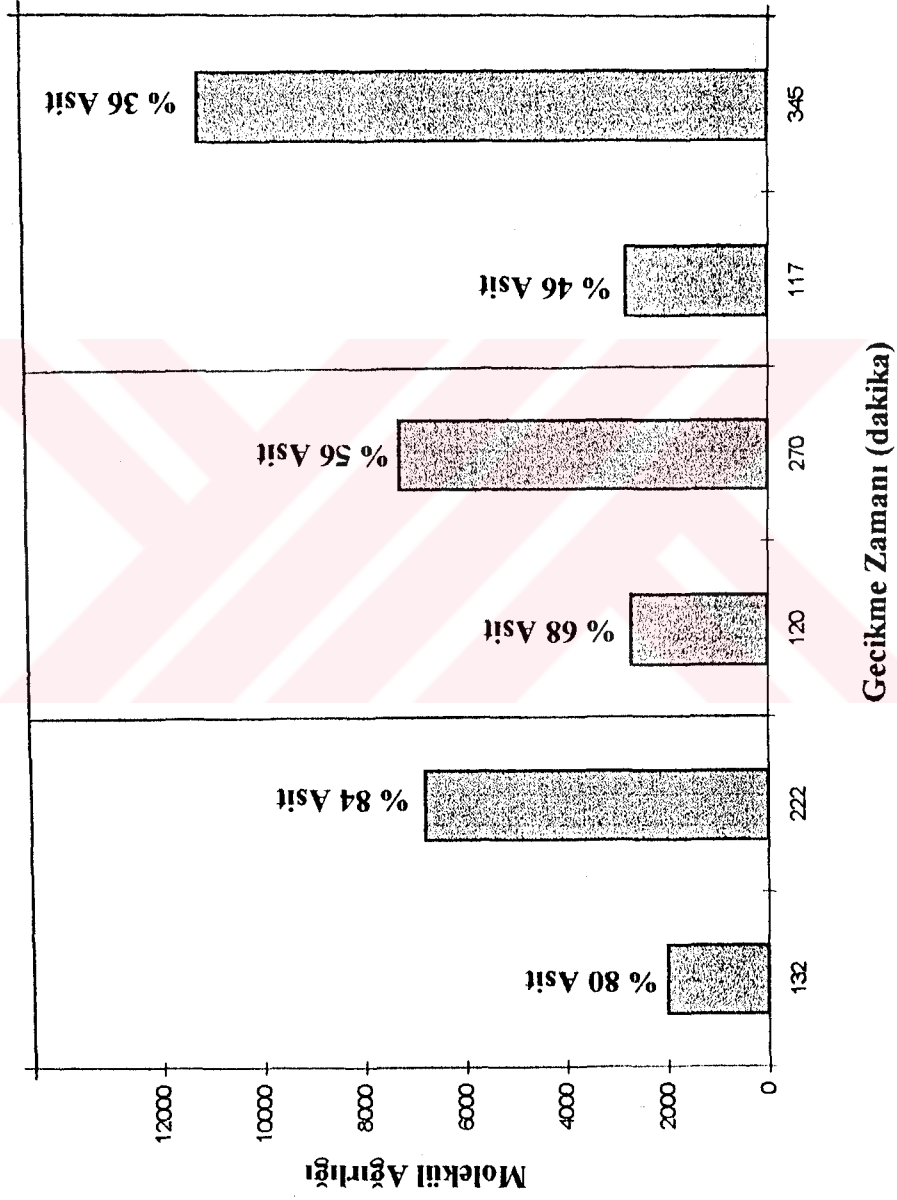
Rastgele kopolimerlerin moleköl ağırlığı - k_p/k , moleköl ağırlığı - gecikme zamanı grafikleri çizilmiş ve rastgele kopolimerlerin moleköl ağırlığının artmasıyla birlikte k_p/k oranlarının (şekil 4.5) ve gecikme zamanı değerlerinin (şekil 4.6) arttığı bulunmuştur.



Şekil 4.4. Değişik Asit İçerikli MAA-b-BuMA Kopollmerlerinin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi.



Şekil 4.5. Rastgele Kopolimer Molekül Ağırlığı ve Asit İçeriğinin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonunu Önlemedeki Etkisi



Şekil 4.6. Rastgele Kopolimerlerin Molekül Ağırlığının $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonunu Önlemedeki Etkisi

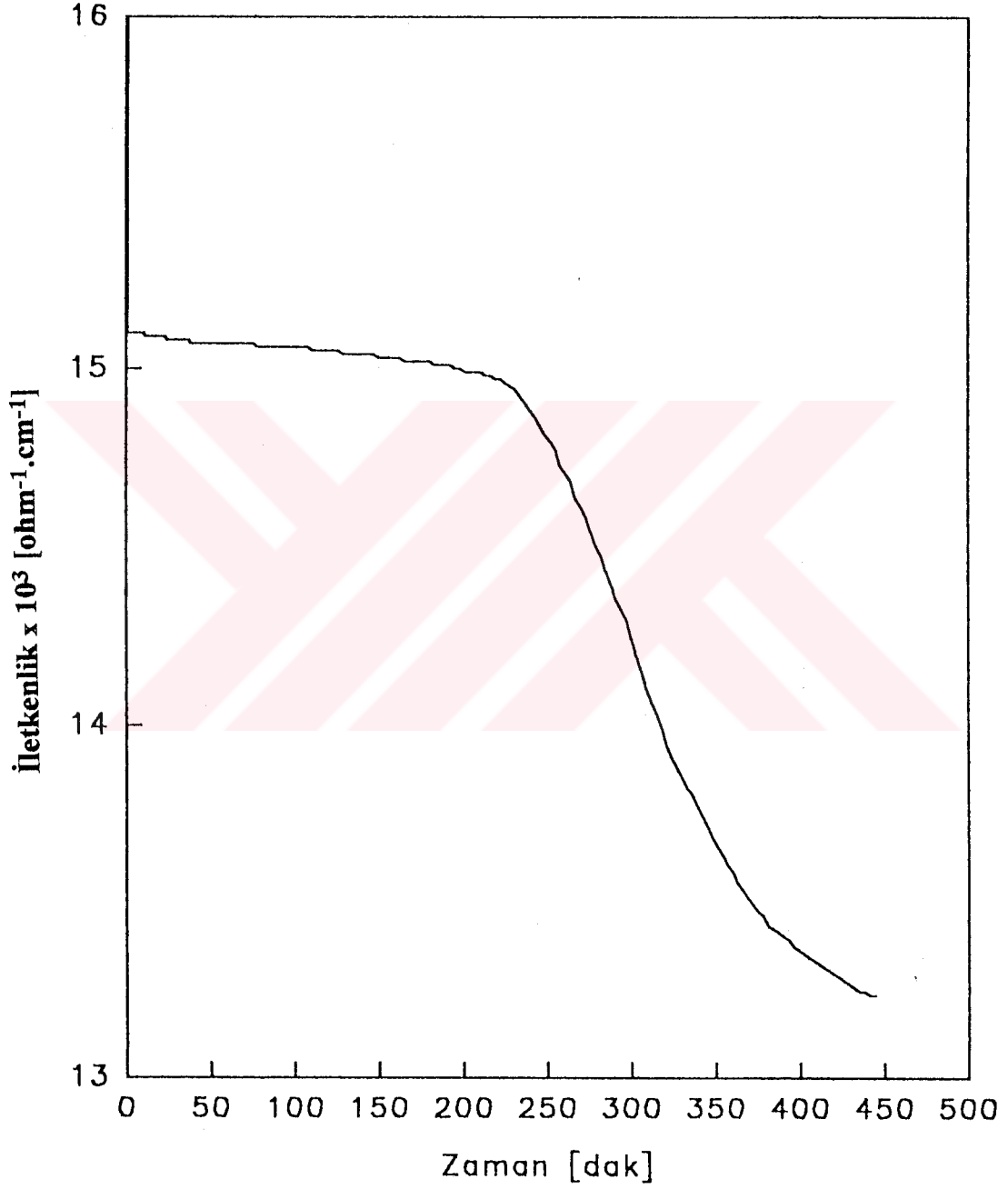
Molekül ağırlığının artmasıyla birlikte gecikme zamanının da arttığı sadece bu grafiklerden değil çizilen iletkenlik - zaman grafiklerinden de görülmektedir. Şekil 4.7 'de molekül ağırlığı 6800 olan MAA-co-BuMA rastgele kopolimerinin iletkenlik-zaman grafiği, Şekil 4.8'de molekül ağırlığı 2700 olan rastgele kopolimerin iletkenlik-zaman grafiği ve Şekil 4.9'da molekül ağırlığı 7300 olan rastgele kopolimerin iletkenlik-zaman grafiği verilmektedir. Bu şekiller arasında bir kıyaslama yapıldığında molekül ağırlığı 6800 ve 7300 gibi birbirine oldukça yakın olan rastgele kopolimerlerin gecikme zamanlarının da birbirine yakın olduğu görülmektedir (Şekil 4.7 ve Şekil 4.9). Molekül ağırlığı 2700 olan rastgele kopolimerin gecikme zamanı da 120 dakika olarak bulunmuştur (Şekil 4.8).

4.2.2.2 Asit İçeriğinin Kristalizasyona Etkisi

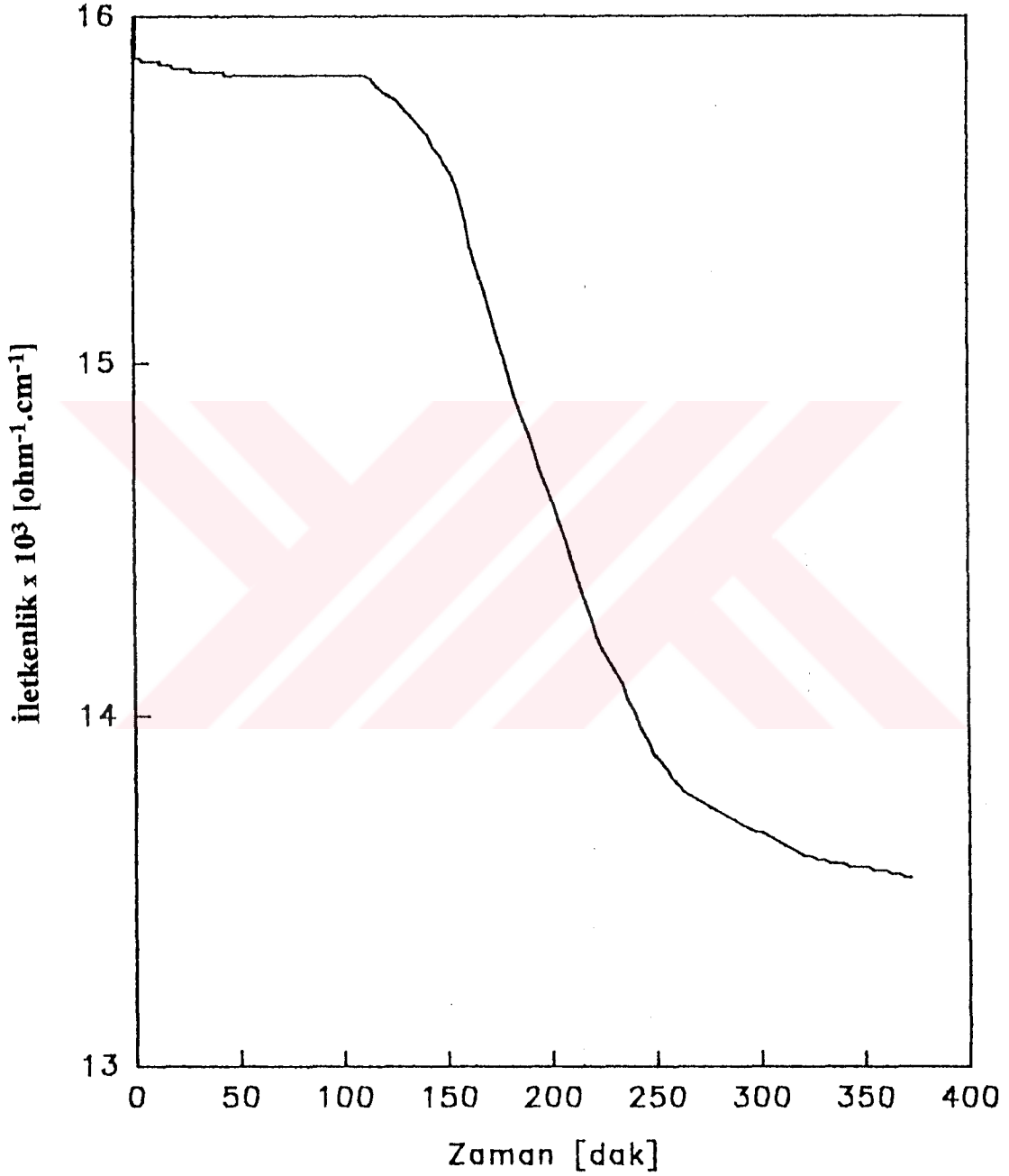
Molekül ağırlığı 2000, 2700 ve 2800, asit içerikleri sırasıyla % 80, % 68 ve % 46 olan rastgele kopolimerlerde asit yüzdesindeki düşüşle birlikte gecikme zamanı ve k_0/k değerleri de düşmektedir (Tablo 4.2). 6800 ve 7300 molekül ağırlıklı rastgele kopolimerlere bakıldığında asit içeriğinin düşmesine rağmen gecikme zamanı ve k_0/k değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Ayrıca % 36 asit içeriğine sahip olmasına rağmen 11300 molekül ağırlıklı rastgele kopolimerin 345 dakika gibi yüksek bir gecikme zamanına sahip olması asit içeriğinin düşük molekül ağırlıklı kopolimerlerin kristalizasyonu önleme etkinliklerini arttırdığını ve yüksek molekül ağırlıklı kopolimerler üzerinde bir etkisi olmadığını göstermektedir.

4.2.3 Asitlenmiş Blok ve Rastgele Kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonu Üzerindeki Etkilerinin Karşılaştırılması

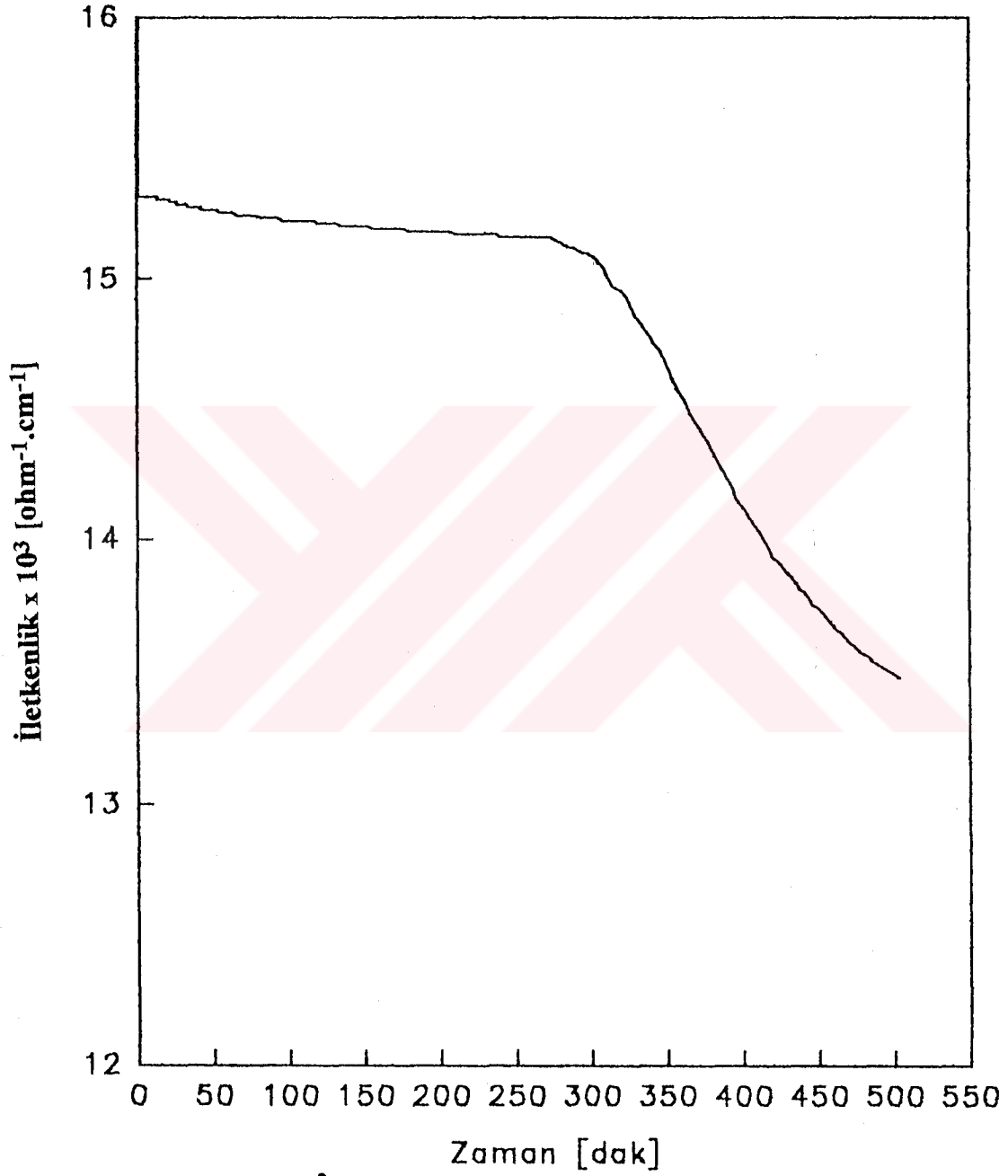
Tablo 4.2'ye bakıldığında 9 tane asitlendirilmiş blok kopolimerden altısının, 8 tane asitlendirilmiş rastgele kopolimerden de ikisinin 7 saat boyunca $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu tamamen önledikleri görülmektedir. Buradan blok kopolimerlerin rastgele kopolimerlerden daha etkili olduğu sonucunu çıkarabiliriz.



Sekil 4.7. %84 Asit İçerikli MAA-co-BuMA Rastgele Kopolimerinin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi.



Sekil 4.8. %68 Asit İcerikli MAA-co-BuMA Rastgele Kopollmerinin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristallizasyonuna Etkisi.



Şekil 4.9. %56 Asit İçerikli MAA-co-BuMA Rastgele Kopollimerinin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristallizasyonuna Etkisi.

4.3 Asitlendirme İşleminin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi

4.3.1 Blok Kopolimerler

Tablo 4.1'e bakıldığında tBuMA-b-nBuMA kopolimerleri ve tBuMA-b-nBuMA-b-tBuMA kopolimeri $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu geciktirmekle birlikte molekül ağırlığı ne olursa olsun kristalizasyonu tamamen önleyememiştir. Blok kopolimerlerden üçünün gecikme zamanı 84 dakikadır ve saf çözeltinin gecikme zamanı ile karşılaştırıldığında $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu 18 dakika geciktirdikleri görülmektedir. Asitlenmiş blok kopolimerler incelendiğinde (Tablo 4.2) 9 tane asitlenmiş blok kopolimerden altısının $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ün kristalizasyonunu 7 saat boyunca tamamen önlediği diğer iki kopolimerin ise saf çözeltinin gecikme zamanı ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek gecikme zamanına sahip oldukları görülmektedir. Ayrıca asitlendirme yapılmadan önce en düşük gecikme zamanına sahip olan tBuMA-b-nBuMA kopolimerinin (molekül ağırlığı = 13400) HCl asit ile asitlendirildikten sonra 7 saat boyunca $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ün kristalizasyonunu tamamen önlemesi asitlendirme işleminin kopolimerin etkinliğini arttırmada oldukça etkili bir işlem olduğunu göstermektedir. Bir inhibitörün etkili olabilmesi için iki yada daha çok karboksilik asit grubuna sahip olması gerekmektedir. Bu sonuç araştırmacılar Austin ve Mayer tarafından da gözlenmiştir [14,17].

4.3.2 Rastgele Kopolimerler

Tablo 4.1'e bakıldığında molekül ağırlığı ne olursa olsun bütün rastgele kopolimerlerin kristalizasyonu geciktirme gücüne sahip olmakla birlikte gecikme zamanlarının en fazla 96 dakika olduğu görülmektedir. Asitlendirilmiş rastgele kopolimerlere bakıldığında 8 tane kopolimerden MAA-co-MEMA ve AA-co-BuA rastgele kopolimerlerinin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu 7 saat boyunca tamamen önlediği ve diğerlerinde kopolimerin molekül ağırlığının artmasıyla birlikte kristalizasyonu geciktirme güçlerinin de arttığı görülmektedir.

4.4 Akrilik Esaslı Blok ve Rastgele Kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi

4.4.1 AA-b-BuA Blok Kopolimerinin Kristalizasyona Etkisi

Tablo 4.2 'den de görüleceği gibi AA-b-BuA blok kopolimeri 7 saat boyunca $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu tamamen önlemiştir. Metakrilik esaslı blok kopolimerlerle kıyaslandığında AA-b-BuA blok kopolimerinin diğer blok kopolimerlerle hemen hemen aynı etkiye sahip olduğu ve $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu önlemede oldukça etkili olduğu görülmektedir.

4.4.2 AA-co-BuA Rastgele Kopolimerinin Kristalizasyona Etkisi

Tablo 4.2 'ye bakıldığında AA-co-BuA rastgele kopolimerinin 7 saat boyunca $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu tamamen önlediği görülmektedir. Metakrilik esaslı rastgele kopolimerlerin kristalizasyonu önleme etkinliğiyle AA-co-BuA kopolimerinin kristalizasyonu önleme etkinliği karşılaştırıldığında genel olarak AA-co-BuA rastgele kopolimerinin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu üzerinde metakrilat esaslı rastgele kopolimerlerden daha etkin olduğu görülmektedir. Bu sonuç McCartney ve Alexander'ın [16] deneysel çalışmalarında bulduğu sonuçla benzerlik göstermektedir. McCartney ve Alexander $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu araştırdıkları deneysel çalışmalarında poliakrilik asit, polimetakrilik asit polimerlerini katkı maddesi olarak kullanmış ve aynı konsantrasyonlarda kullandıklarında poliakrilik asidin kristalizasyonu önlemede polimetakrilik asitten daha etkili olduğunu bulmuşlardır. Bu durum metakrilik esaslı inhibitörlerin kristal yüzeyi üzerindeki adsorpsiyonunun metil grubunun girişimi ile olmasından kaynaklanmaktadır. Metakrilik asitteki metil grubunun yüzeyle teması azalttığı ve böylece yüzeydeki negatif yük yoğunluğunun azaldığı düşünülmektedir [1].

4.5 Homopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi

4.5.1 PAA'in Kristalizasyona Etkisi

Bu deneysel çalışmada genel olarak molekül ağırlıkları ve asit yüzdeleri farklı metakrilik ve akrilik esaslı blok ve rastgele kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu üzerindeki etkinliği incelenmekle birlikte buna ilave olarak bir de molekül ağırlığı farklı

PAA homopolimerinin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu üzerindeki etkisi araştırılmış ve Şekil 4.10'da gösterildiği şekilde iletkenlik-zaman grafikleri çizilmiştir. Bu grafikten de görüleceği gibi molekül ağırlığı farklı olmakla birlikte ($M.A. = 5000$, $M.A. = 240000$) her iki PAA homopolimeri de kristalizasyonu önlemede aynı etkiye sahiptir ve yaklaşık 7 saat boyunca $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu tamamen önlemişlerdir.

Şekil 4.10'a bakıldığında AA-b-BuA blok kopolimerinin, AA-co-BuA rastgele kopolimerinin ve MAA-b-BuMA-b-MAA üçlü blok kopolimerinin kristalizasyonu önlemede oldukça etkili oldukları ve PAA homopolimeriyle aynı etkinlikte oldukları görülmektedir.

4.6 Homopolimerlerle Kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonu Üzerindeki Etkilerinin Karşılaştırılması

Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'de gösterildiği şekilde metakrilik ve akrilik esaslı kopolimerler ve PAA homopolimerleri $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunda inhibitör olarak denenmiş ve kopolimerlerle homopolimerlerin kristalizasyonu önleme etkinliklerini karşılaştırmak amacıyla Şekil 4.11 çizilmiştir. Bu şekilden de görüleceği gibi saf $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin gecikme zamanı 66 dakika iken AA-b-BuA kopolimeri, MAA-b-BuMA ($M.A.=3400$, $A.Y = 69$) kopolimeri ve PAAD homopolimerinde 7 saat boyunca çökme belirtisine rastlanmamıştır. Buna dayanarak akrilik esaslı kopolimerlerle, akrilik esaslı homopolimerlerin kristalizasyonu önleme etkinlikleri arasında bir fark olmadığını ve metakrilik esaslı MAA-b-BuMA kopolimerlerinin ($M.A.=3400$, $A.Y = 69$) poliakrilik asit (PAA) homopolimeri kadar etkin olduğunu söyleyebiliriz.

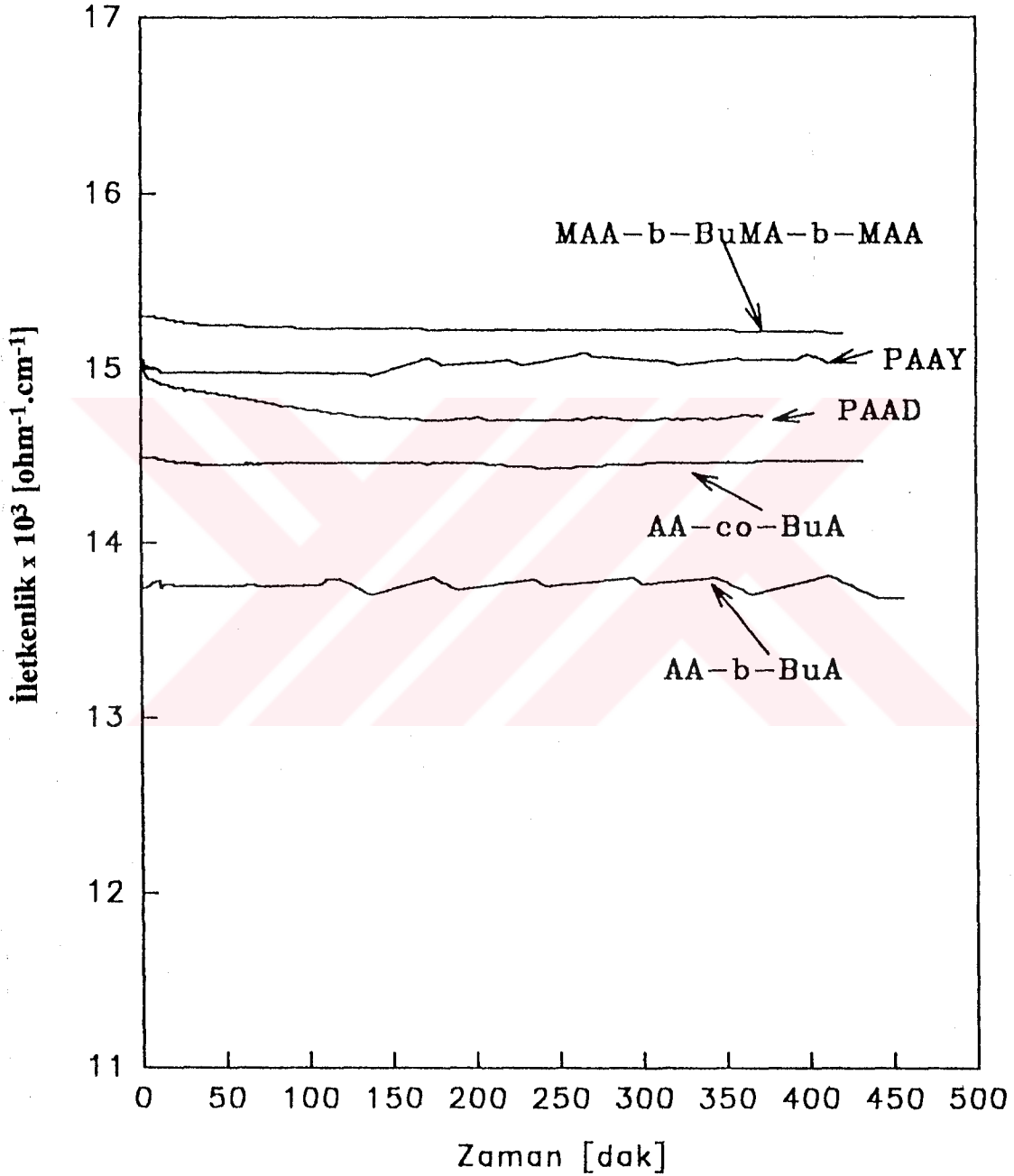
4.7 Polielektrolitlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristal Morfolojisine Etkisi

Kalsiyum sülfat dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kristalizasyonunda kullanılan katkı maddeleri (veya safsızlıklar) kristalizasyon prosesinin pek çok aşamasında etkili olmaktadır. Bu safsızlıklar sadece çekirdeklenme ve kristal büyüme kinetiğinde değil kristal şekli ve morfolojisinde de önemli değişikliklere sebep olmaktadır [7].

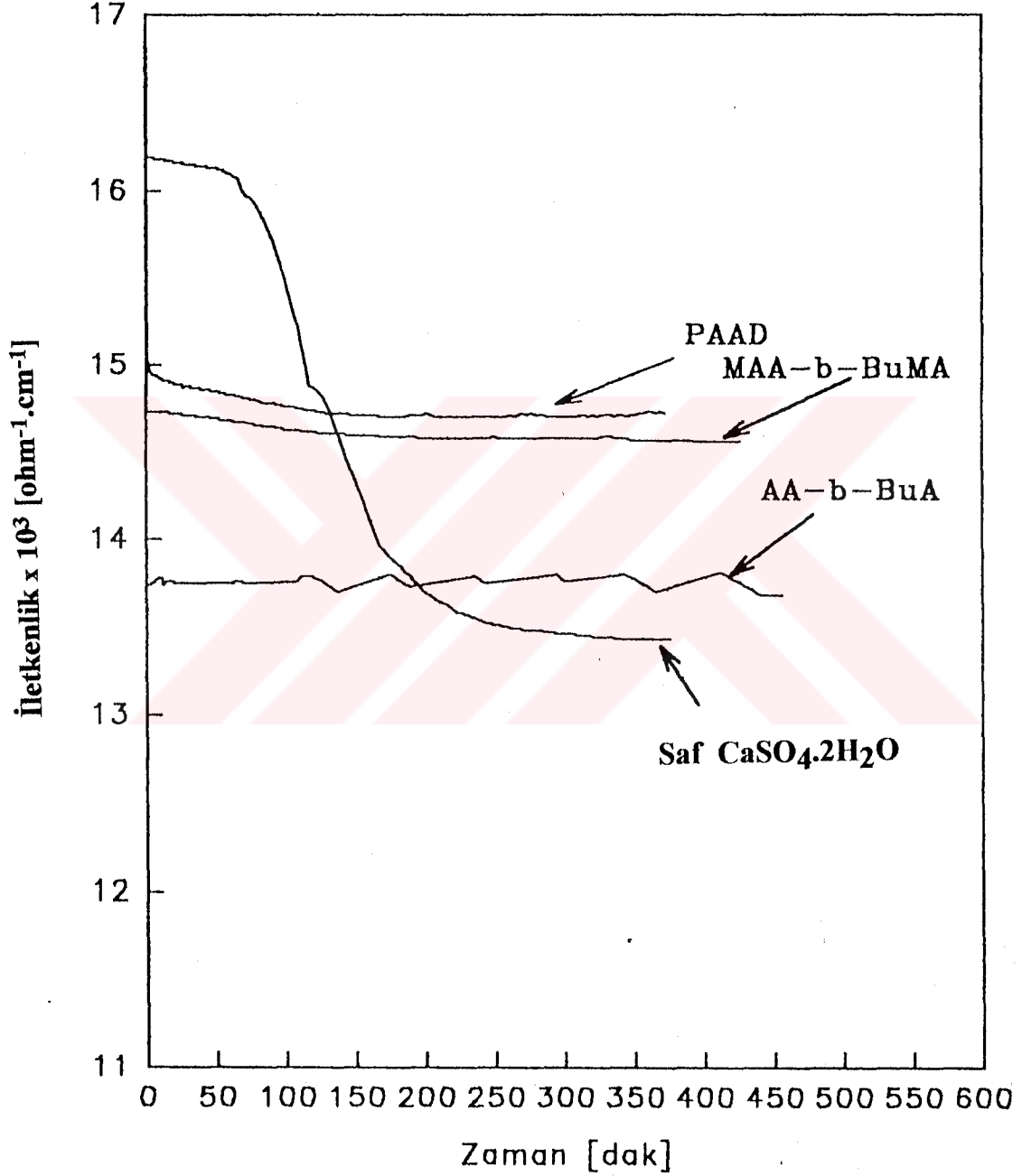
Bu deneysel çalışmada kullanılan polielektrolitlerin kristal şekli ve morfolojisi üzerindeki etkilerini gözlemek amacıyla elektron tarama mikroskopu (SEM) kullanılmıştır. Şekil 4.12 de saf $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalleri, Şekil 4.13 de 5 ppm MAA-co-BuMA rastgele kopolimeri (% 36 asit içerikli) varlığında oluşan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalleri, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'de 0.02 ppm MAA-b-BuMA blok kopolimeri (% 46 asit içerikli)

varlığında oluşan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalleri görülmektedir. Şekil 4.12'den de görüleceği gibi saf $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin sayısı, polimer varlığında oluşan kristallerin sayısından oldukça fazladır. Ayrıca saf $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin şekil ve boyutu polimer varlığında elde edilen kristallerin şekil ve boyutundan farklıdır.

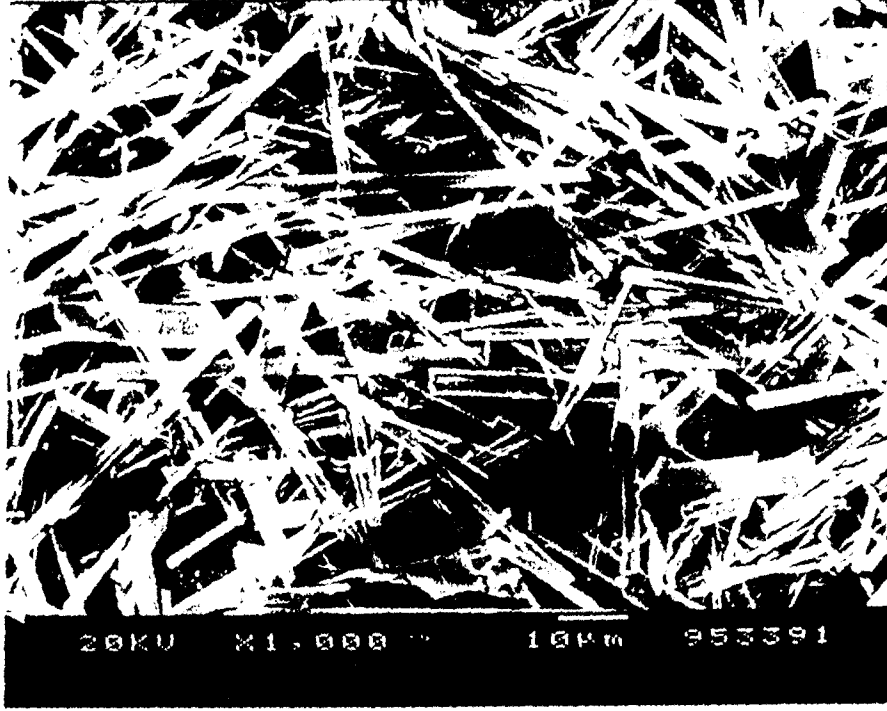
Kristal morfolojisinde gözlemlenen bu değişiklik polielektrolitlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalleri üzerinde adsorbe edilmeleri ile açıklanabilir [22].



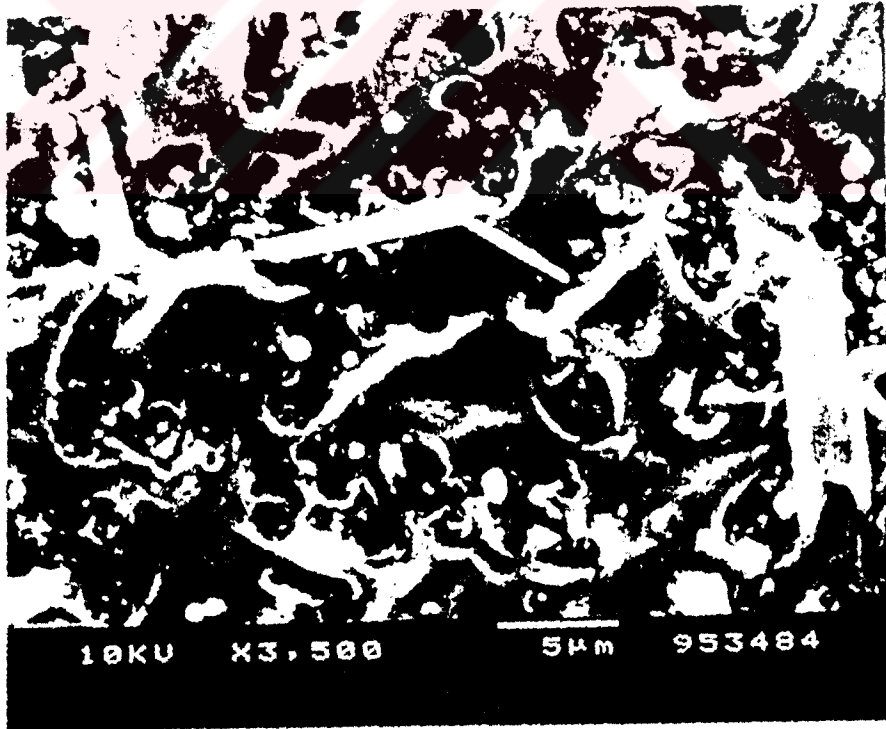
Şekil 4.10. Değişik Yapıdaki Akrilik Kopolimerlerinin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi.



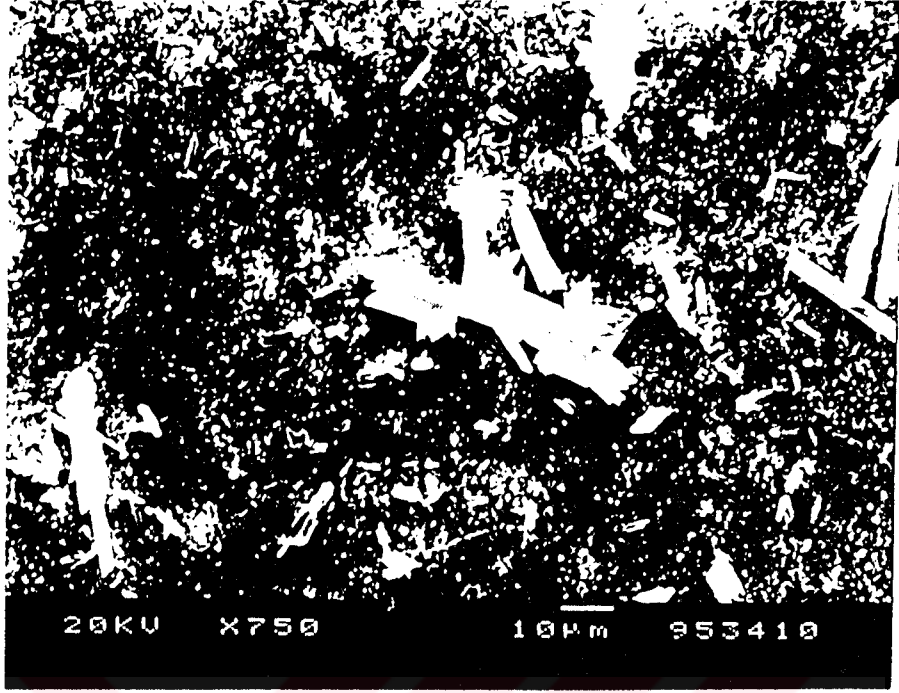
Şekil 4.11. Değişik Yapıdaki Homopolimer ve Kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi.



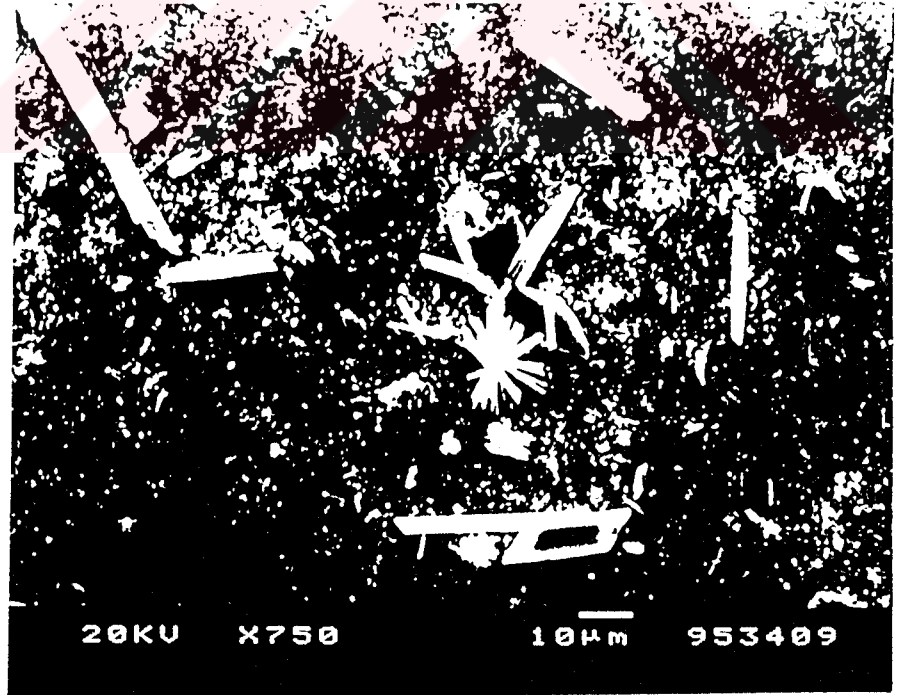
Şekil 4.12 : 98. Dakikada Oluşan Saf $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalleri



Şekil 4.13 : 5 ppm MAA-co-BuMA Kopolimeri (% 36 Asit İçerikli) Varlığında 254. Dakikada Oluşan Saf $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalleri



Şekil 4.14 : 0.02 ppm MAA-b-BuMA Kopolimeri (% 46 Asit İçerikli) Varlığında 109. Dakikada Oluşan Saf $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalleri



Şekil 4.13 : 0.02 ppm MAA-b-BuMA Kopolimeri (% 46 Asit İçerikli) Varlığında 109. Dakikada Oluşan Saf $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalleri

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'de kısaca özetlenen deney sonuçları değerlendirildiğinde asitlenmiş blok ve rastgele kopolimerlerin asitlenmemiş blok ve rastgele kopolimerlerden daha etkili oldukları görülmektedir. Bu da karboksilik asit grubu içeren polimerlerin diğer polimerlerden daha etkili olduğu sonucunu bir kez daha doğrulamaktadır. Bu deneysel çalışma sonucunda bulunan verileri 4 ana başlık altında toplayabiliriz :

- 1) Metakrilat esaslı blok ve rastgele kopolimerler $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu geciktirmekle birlikte kristalizasyonu tamamen önleme gücüne sahip değillerdir. Blok ve rastgele kopolimerlerin kristalizasyonu geciktirme güçleri hemen hemen aynıdır.
- 2) Asit grubuna sahip blok kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu geciktirme güçleri yine bu gruba ait rastgele kopolimerlerin geciktirme güçlerinden daha fazladır.
- 3) PAA homopolimeri $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu önlemede oldukça etkili bir polimerdir.
- 4) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden alınan numunelerin (polimer varlığında ve yokluğunda) mikroskobik incelemeleri sonucunda polimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin yapısını değiştirdiği ve oluşan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin sayısında büyük bir azalmaya sebep olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- 1) Öner, M., Calvert, P., 1994. UKMK-1 Tebliğ Kitabı. 1 : 136-145.
- 2) Hasson, D., Keysar, S., Semiat, R., and Yahalom, J., 1994. J. Colloid Interface Sci., 162 : 311-319.
- 3) Şanal, F., 1994. Bitirme Tezi, 2 - 13.
- 4) Klepetsanis, P.G., Koutsoukos, P.G., 1991. J. Colloid Interface Sci., 143 : 299-308
- 5) Kahana, F., Ieshem, R., and Sarig, S., 1975. Desalination, 17 : 215-229.
- 6) Amjad, Z., and Hooley, J., 1986. J. Colloid Interface Sci., 111 : 496-503.
- 7) Van Rosmalen, G.M., and Weijnen, M.P.C., 1984. Industrial Crystallization 84, 61-66.
- 8) Marşoğlu, M., 1986. Plastik Malzemeler, 8-19.
- 9) Şenvar, C., 1986. Kimyasal Kinetik Ve Makromoleküller, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- 10) Sayan, P., 1995. Doktora Tezi, İTÜ, 8-27.
- 11) Gülensoy, H., 1986. Kimya Mühendisliği Stokiyometrisi, 224.
- 12) Erdik, E., and Sarıkaya, Y., 1986. Temel Üniversite Kimyası, 265-266.
- 13) Çataltaş, İ., 1994. Kimya Mühendisliğine Giriş 2, 653-657.
- 14) Van Rosmalen, G.M., and Weijnen, M.P.C., 1985. Desalination, 54 : 239-261.
- 15) Budz, J., Jones, A.G., and Mullin, J.W., 1986. J. Chem. Tech. Biotechnol., 36 : 153-161.
- 16) Alexander, A.E., and Mc Cartney, E.R., 1958. J. Colloid. Sci., 13 : 383-396.
- 17) Davey, R.J., 1982. Industrial Crystallization 81, 123-135.
- 18) Amjad, Z., 1988. Can. J. Chem., 66 : 1529 - 1536.
- 19) Kashchiev, D., Van Der Leeden, M.C., and Van Rosmalen, G.M., 1992. J. Colloid Interface Sci., 152 : 338-350.
- 20) Öner, M., Calvert, P., 1993. Polymeric Materials Science and Engineering, 69 : 166-167
- 21) 4020 Conductivity Meter Operating Manual, 1992, 8.
- 22) Amjad, Z., 1988. J. Colloid Interface Sci., 123 : 523-536.

EKLER :**EK 1 :**

Tablo E.1 : Metakrilat ve Akrilat Kopolimerlerini Oluşturan
Monomerler ve Kimyasal Formülleri

Monomer	Kimyasal Formülü
n BuMA	$H_2C=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3CH_3$
t BuMA	$H_2C=C(CH_3)CO_2C(CH_3)_3$
MEMA	$H_2C=C(CH_3)CO_2C_2H_4OCH_3$
MAA	$H_2C=C(CH_3)CO_2H$
n BuA	$H_2C=CHCO_2(CH_2)_3CH_3$
AA	$H_2C=CHCO_2H$

EK 2 :

Tablo E.2 : % 80 Asit İçerikli MAA-co-BuMA Rastgele Kopolimerinin
Sıcaklık, pH ve İletkenlik Verileri

T (°C)	t (dakika)	pH	İletkenlik $\times 10^3$ (ohm ⁻¹ .cm ⁻¹)
30.0	1	7.43	14.84
30.0	3	7.41	14.83
30.0	7	7.40	14.82
30.0	12	7.38	14.81
30.1	21	7.38	14.80
30.1	30	7.37	14.79
30.0	38	7.36	14.78
30.0	44	7.36	14.77
29.9	123	7.33	14.76
29.9	129	7.33	14.75
30.0	135	7.33	14.74
30.0	138	7.33	14.73
30.0	141	7.32	14.71
30.0	144	7.32	14.69
30.0	147	7.32	14.68
30.0	150	7.32	14.65
30.0	153	7.32	14.63
30.0	156	7.32	14.60
30.0	159	7.32	14.58

30.0	162	7.32	14.54
30.0	165	7.32	14.51
30.0	168	7.32	14.47
30.0	171	7.32	14.43
30.0	174	7.32	14.40
30.0	177	7.32	14.36
30.0	180	7.32	14.32
30.0	183	7.32	14.26
30.0	186	7.32	14.22
30.0	189	7.32	14.18
30.0	192	7.32	14.13
30.0	195	7.32	14.07
30.0	198	7.32	14.02
30.0	201	7.32	13.98
30.1	204	7.31	13.93
30.1	207	7.31	13.88
30.1	210	7.31	13.83
30.1	213	7.31	13.77
30.1	216	7.31	13.73
30.1	219	7.31	13.69
30.1	222	7.31	13.63
30.1	225	7.31	13.59
30.1	228	7.30	13.55
30.1	231	7.30	13.47
30.1	234	7.30	13.42
30.1	237	7.30	13.37
30.1	240	7.30	13.33

30.1	243	7.30	13.28
30.1	246	7.30	13.24
30,1	249	7.30	13.20
30,1	252	7.30	13.17
30,1	255	7.30	13.14
30,1	258	7.30	13.11
30.1	261	7.30	13.08
30.1	264	7.30	13.05
30.1	267	7.30	13.03
30.1	270	7.30	13.00
30.0	273	7.30	12.98
30.0	276	7.30	12.96
30.0	279	7.29	12.94
30.0	282	7.29	12.92
30.0	285	7.19	12.91
30.0	288	7.29	12.89
30.0	291	7.28	12.88
30.0	294	7.28	12.86
30.0	297	7.28	12.84
30.0	300	7.28	12.83
30.0	303	7.28	12.82
30.0	306	7.28	12.80
30.0	309	7.28	12.79
29.9	312	7.28	12.78
29.9	315	7.28	12.77
30.0	318	7.28	12.75
30.0	321	7.28	12.74

30.0	324	7.28	12.72
30.0	327	7.27	12.71
30.0	330	7.27	12.69
30.0	333	7.27	12.68
30.0	336	7.28	12.67
30.0	339	7.27	12.66
30.0	342	7.27	12.65
30.0	348	7.26	12.64
30.0	363	7.26	12.63



ÖZGEÇMİŞ**İLKNUR ALPASLAN****ŞAHSİ BİLGİLER**

Doğum Tarihi : 21.11.1970

Medeni Hali : Bekar

ÖĞRENİM

YTÜ 1993-

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği

Yüksek Lisans Programı

YTÜ 1988-1992

Mühendislik Fakültesi

Kimya Mühendisliği Bölümü

LİSAN BİLGİSİ

İngilizce