



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEKSTİL UYGULAMALARI İÇİN SEÇİCİ GEÇİRGEN POLİMER MEMBRAN GELİŞTİRİLMESİ

EBRU ŞEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Polimer Bilimi ve
Teknolojisi Anabilim Dalı

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN

EŞ-DANIŞMAN

Dr. Tuğba LEKESİZ

İSTANBUL, 2025



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEKSTİL UYGULAMALARI İÇİN SEÇİCİ GEÇİRGEN POLİMER MEMBRAN GELİŞTİRİLMESİ

EBRU ŞEN
526622006

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Polimer Bilimi ve
Teknolojisi Anabilim Dalı

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN

EŞ-DANIŞMAN

Dr. Tuğba LEKESİZ

İSTANBUL, 2025

TEŞEKKÜRLER

Bu tez çalışmasını yürütülmesinde akademik rehberliği ve değerli destekleri için Sayın Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN hocama içten şükranlarımı sunarım. Ayrıca lisans bursiyerliğimden taşındığım ve o zamandan bu yana elimi tutan değerli danışanım Dr. Tuğba LEKESİZ hocama; tez çalışmamın her aşamasında akademik bilgi ve deneyimiyle bana rehberlik etmesi, yapıcı yönlendirmeleri ve kıymetli katkılarıyla yön vermesinden dolayı en içten şükranlarımı sunarım.

Bu süreçte araştırmalarımın gerçekleştirilmesi için sağladığı maddi ve teknik desteklerden dolayı yüksek lisans bursiyeri olarak görev aldığım TÜBİTAK kurumuna da teşekkür ederim.

Aynı zamanda, tez çalışmalarım sırasında yardımları ve destekleri için kız Elif ŞEN ve meslektaşım Murat UMay' a teşekkür ederim. Ayrıca her zaman yanımda olan ve beni destekleyen aileme ve sevdiklerime sevgi ve teşekkür duyuyorum.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜRLER.....	i
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
SEMBOLLER.....	vii
KISALTMALAR.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Anlam ve Önemi	1
1.2 Tezin Amaç ve Hedefi.....	4
2. TEORİ.....	5
2.1 Membran Teknolojisi Hakkında Genel Bilgi	5
2.2 Membranların Sınıflandırılması	7
2.2.1 Gözenek boyutuna ve ayırma prensibine göre	7
2.2.1.1 Mikrofiltrasyon (MF) membranları	8
2.2.1.2 Ultrafiltrasyon (UF) membranları	10
2.2.1.3 Nanofiltrasyon (NF) membranları	10
2.2.1.4 Ters Osmoz (TO) membranları	11
2.2.2 Membranların morfolojisine göre	12
2.2.4 Kullanılan malzemeye göre	13
2.3 Üretim Yöntemleri.....	16
2.3.2 Gerdirme metodu	18
2.3.3 Elektro çekim (electrospinning) metodu	18
2.3.4.1 TIPS	21

2.3.4.2 VIPS	21
2.3.4.3 NIPS	21
2.4 Üretim Parametrelerinin Membran Morfolojisine Etkisi	24
2.4.1 Polimer seçimi.....	24
2.4.2 Çözücü seçimi	27
2.4.3 Çökelme ortamı	28
2.5 Nefes Alabilen Su Geçirimsiz Membranlar	28
2.5.1 Hidrofobik mikro porlu membranlar	29
2.5.2 Hidrofilik gözeneksiz membranlar	30
2.6 Seçici Geçirgen Polimerik Membran Kullanım Alanları.....	31
2.6.1 Literatür örnekler	33
3. MATERYAL METOD	37
3.1 Kimyasal Malzemeler	37
3.2 Aletler ve Cihazlar	37
3.3 Blend Membran Çözeltilerinin Hazırlanması	37
3.4 Düz Plaka Membran Üretimi	40
3.5 Membranın Karakterizasyonu	41
3.5.1 Ağırlık/ Kalınlık analizi	41
3.5.3 Mekanik performans	43
3.5.4 Su buharı geçirgenlik oranı (MVTR) performansı.....	43
4. BULGULAR	44
4.1 Ağırlık/Kalınlık Sonuçları.....	44
4.1.1 PES ile üretilen membranlar.....	44
4.1.2 CA ile üretilen membranlar	46
4.2 Mekanik Performans	48

4.2.1 PES ile üretilen membranlar.....	48
4.2.2 CA ile üretilen membranlar	51
4.2.3 PES membranları ile CA membranlarının mekanik performanslarının karşılaştırılması	53
4.3 Su Buharı Geçirgenlik Oranı (MVTR) Performansı.....	55
4.3.1 PES ile üretilen membranlar.....	55
4.3.2 CA ile üretilen membranlar	56
4.3.3 PES membranları ile CA membranlarının MVTR performanslarının karşılaştırılması	57
4.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları	58
4.4.1 PVDF bazlı membranların kesit SEM görüntüleri.....	58
5. SONUÇ VE ÖNERİ	61
5.1 Sonuç.....	61
5.2 Öneri	62
KAYNAKÇA.....	63
EKLER	1
EK A1 PVDF/PES Membranlarının Kesit SEM Görüntüleri.....	1
EK A2. PVDF/CA Membranlarının Kesit SEM Görüntüleri	7

ÖZET

TEKSTİL UYGULAMALARI İÇİN SEÇİCİ GEÇİRGEN POLİMER MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ

Genellikle ‘ikinci deri’ olarak adlandırılan su geçirmez ve nefes alabilen membranlar, su buharının kaçmasına izin verirken sıvı suyun geçişini engeller. Günümüzde bu membranlar hidrofobik mikro gözenekli ve hidrofilik gözeneksiz yapılar şeklinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, kuru/ıslak faz ters çevirme tekniği kullanılarak nefes alabilen ancak suya dayanıklı PVDF bazlı karışım membranlar başarıyla üretilmiştir. Deneysel çalışmada, potansiyel olarak kullanılan polimerler polietersülfon (PES) ve selüloz asetat (CA), seçici geçirgenlik özellikleri ve uygulama avantajları açısından öne çıkmaktadır. Her iki polimer için kompozit membranlar hazırlamak amacıyla, toplam polimer konsantrasyonu %18 (a/a) olacak şekilde 80:20 ve 90:10 PVDF: katkı polimeri oranı kullanılmıştır. Faz ters çevirme yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen membran üretiminde, polimer çözelti bileşimleri ve döküm parametreleri (sıcaklık ve kalınlık gibi) değiştirilmiş ve elde edilen membranların performansları karşılaştırılmıştır. Üretilen membranlar, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile morfolojik yapı incelemesine, su buharı geçirgenlik oranı (MVTR) testine, çekme testine ve ağırlık/kalınlık ölçümlerine tabi tutulmuştur.

PVDF/PES karışımları üstün mekanik dayanım ve esneklik gösterirken, PVDF/CA karışımları özellikle düşük döküm sıcaklıklarında ve ince film yapılarında daha yüksek su buharı geçirgenliği sunmuştur. 40 °C döküm sıcaklığı, 150 µm döküm kalınlığı ve PVDF ile %10 PES içeren karışım, daha sağlam bir yapı oluşturarak hem mekanik özellikleri hem de MVTR değerini iyileştirmiştir. Diğer formülasyonlarla karşılaştırıldığında, bu kombinasyon geçirgenlik ile mekanik performans arasındaki dengeyi en iyi şekilde sağlamıştır.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF SELECTIVELY PERMEABLE POLYMER MEMBRANES FOR TEXTILE APPLICATIONS

Commonly referred to as a ‘second skin’ waterproof and breathable membranes prevent the passage of liquid water while allowing vapor to escape. Today, these membranes are widely utilized in the form of hydrophobic microporous and hydrophilic non-porous structures. In this study, breathable yet water-resistant PVDF-based blend membranes were successfully fabricated using the dry/wet phase inversion technique. In the experimental study, the potentially used polymers polyether sulfone (PES) and cellulose acetate (CA) stand out in terms of selective permeability properties and application advantages. To prepare composite polymer membranes for both polymers, PVDF: additive polymer ratios of 80:20 and 90:10 were used with a total polymer concentration of 18% (w/w). Using the phase inversion method, membrane production was carried out by varying the polymer solution compositions and casting parameters (such as temperature and thickness), and the performance results were compared. The produced membranes were subjected to morphological structure examination via scanning electron microscopy (SEM), moisture vapor transmission ratio (MVTR) test, tensile test, and weight/thickness measurements.

PVDF/PES blends demonstrated superior mechanical strength and flexibility, while PVDF/CA blends offered enhanced moisture vapor permeability, particularly at lower casting temperatures and thinner film structures. The casting temperature of 40 °C, the casting thickness of 150 µm and the blend of PVDF with 10%PES led to the formation of a more robust structure, which improved both mechanical properties and MVTR. As compared to other formulation, this combination optimized the balance between permeability and mechanical performance.

SEMBOLLER

A	: Test alanı
a/a	: ağırlık/ağırlık
cm²	: santimetrekare
°C	: derece
Δm	: kütle farkı
g	: gram
m²	: metrekaare
mm	: milimetre
MPa	: Mega Paskal basınç
μm	: mikrometre
t	: gün

KISALTMALAR

Al₂O₃	: Alümina
CA	: Selüloz asetat
CAP	: Selüloz asetat ftalat (Cellulose acetate phthalate)
CN	: Selüloz nitrat
CO	: Karbon monoksit
CTA	: Selüloz triasetat
DA	: Dalton
D	: Diyaliz
DMAc	: Dimetilasetamid
DMF	: Dimetilformamid
GA	: Gaz ayırma
H₂S	: Hidrojen sülfür
MF	: Mikrofiltrasyon
MVTR	: Su buharı geçirgenliği oranı
MWCO	: Moleküler Ağırlık Engelleme Sınırı (Molecular Weight Cut Off)
NF	: Nanofiltrasyon
NIPS	: Çözücü olmayan faz ayrımı (Non-solvent induced phase separation)
NMP	: N-metilpirolidon
PA	: Poliamid
PAN	: Poliakrilonitril
PC	: Polikarbonat
PDMS	: Polidimetilsilikon
PE	: Polietilen
PEI	: Polieterimid
PEG	: Polietilen glikol
PES	: Polietersülfon
PI	: Poliimid
PP	: Polipropilen

PS	: Polistiren
PSf	: Polisülfon
PSU	: Polisülfon
PTFE	: Politetrafloroetilen
PU	: Poliüretan
PV	: Pervaporasyon
PVA	: Polivinilalkol
PVDF	: Poli(viniliden florür)
PWF	: Saf su akış hızı (Pure water flux)
SIBS	: Poli(stiren-izobütillen-stiren)
SiO₂	: Silika
SPEEK	: Poli(eter eter sülfon)
TEO	: Trietil fosfat
TIPS	: Termal olarak indüklenmiş faz ayrımı (Thermally induced phase separation)
TO	: Ters osmoz
UF	: Ultrafiltrasyon
VIPS	: Buhar destekli faz ayrımı (Vapor-induced phase separation)
WBM	: Su geçirmez nefes alabilen membranlar (Waterproof breathable membranes)
yy	: yüzyıl
ZrO₂	: Zirkonyum dioksit

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	Giyilebilir giysi ve cildin resmi.....	1
Şekil 2.1	Membranla ayrılan iki faz arasındaki geçişin şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.2	Gözenek boyutuna göre sınıflandırılmış membranlar (Koyuncu vd., 2018)	8
Şekil 2.3	Ölü uçlu filtrasyon ve çapraz akışlı filtrasyonun şematik gösterimi.....	9
Şekil 2.4	Membranların morfolojik yapılarına göre sınıflandırılması	13
Şekil 2.5	Döküm bıçağının şematik gösterimi	17
Şekil 2.6	a) Celgard amrkasıyla üretilen tipik bir gerdirilmiş polipropilen membranlarının yapısı örneklenmiştir. b) tek eksende uygulanan gerdirme işlemi sonucunda oluşan mikro yapısal bozukluklara ait SEM analizi görüntüsü	18
Şekil 2.7	Elektro çekim metoduyla uygulanan membran üretiminin şematik görseli....	19
Şekil 2.8	Faz dönüşüm metodu şeması	20
Şekil 2.9	Faz dönüşümü yöntemlerinin şeması	20
Şekil 2.10	Membran üretiminin hazırlık aşaması.....	22
Şekil 2.11	Faz dönüşümü metodu ile düz levha membran üretim prosesi	23
Şekil 2.12	Faz dönüşüm metodu ile içi boşluklu membran üretim prosesi.....	23
Şekil 2.13	Hidrofobik mikro porlu membranda a) nefes alabilir mekanizması b) su geçirmez mekanizması şematik gösterimi	30
Şekil 2.14	Seçici geçirgen membranın 3 katmanlı koruyu elbise içindeki şematik gösterimi (Dolez, 2013).....	30
Şekil 2.15	Hidrofilik gözeneksiz membranlarda su moleküllerinin taşınmasının şematik gösterimi	31
Şekil 3.1	Blend membran için polimer çözeltilerinin hazırlama yöntemi.....	40
Şekil 3.2	Düz levha membranı üretim aşamaları	41
Şekil 3.3	Üretilen membranların 3x3 boyutunda kesilmesi ve ağırlık/kalınlık ölçümünün yapılması.....	42

Şekil 3.4	Membran örneğinin Au/Pd kaplamasının yapılması.....	42
Şekil 3.5	Mekanik test için numunenin hazırlanması ve ölçümün yapılması	43
Şekil 3.6	MVTR test analiz aşamaları.....	43
Şekil 4.1	PVDF/PES oranına göre maksimum yüzde uzama.....	48
Şekil 4.2	PVDF/PES oranına göre çekme dayanımı	50
Şekil 4.3	PVDF/CA oranına göre maksimum yüzde uzama	51
Şekil 4.4	PVDF/CA oranına göre çekme dayanımı	52
Şekil 4.5	Karşılaştırmalı çekme dayanımı sonuçları	54
Şekil 4.6	Karşılaştırmalı maksimum yüzde uzama sonuçları	54
Şekil 4.7	PVDF/PES membranlarının su buharı iletim oranı değerleri	55
Şekil 4.8	PVDF/CA membranlarının su buharı iletiş hızı oranı	56
Şekil 4.9	Karşılaştırmalı MVTR değeri sonuçları.....	58
Şekil 4.10	Düşük performansa sahip membranların kesit SEM görüntüleri.....	59
Şekil 4.11	Yüksek performansa sahip membranların kesit SEM görüntüsü.....	60
Şekil A1. 1	PV/PES-01 (80/20 PVDF/PES, 150 µm, 25 °C).....	1
Şekil A1. 2	PVDF/PES-02 (80/20 PVDF/PES, 150 µm, 40 °C).....	1
Şekil A1. 3	PVDF/PES-02 (80/20 PVDF/PES, 200 µm, 25 °C).....	2
Şekil A1. 4	PV/PES-04 (80/20 PVDF/PES, 200 µm, 40 °C).....	2
Şekil A1. 5	PV/PES-05 (80/20 PVDF/PES, 200 µm, 60 °C).....	2
Şekil A1. 6	PV/PES-06 (90/10 PVDF/PES, 150 µm, 25 °C).....	3
Şekil A1. 7	PV/PES-07 (90/10 PVDF/PES, 150 µm, 40 °C).....	3
Şekil A1. 8	PV/PES-08 (90/10 PVDF/PES, 200 µm, 25 °C).....	3
Şekil A1. 9	PV/PES-09 (90/10 PVDF/PES, 200 µm, 40 °C).....	4
Şekil A1. 10	PV/PES-10 (90/10 PVDF/PES, 200 µm, 60 °C).....	4
Şekil A1. 11	PV/PES-11 (70/30 PVDF/PES, 150 µm, 25 °C).....	4

Şekil A1. 12 PV/PES-12 (70/30 PVDF/PES, 150 µm, 40 °C).....	5
Şekil A1. 13 PV/PES-13 (70/30 PVDF/PES, 150 µm, 60 °C).....	5
Şekil A1. 14 PV/PES-14 (70/30 PVDF/PES, 200 µm, 25 °C).....	5
Şekil A1. 15 PV/PES-15 (70/30 PVDF/PES, 200 µm, 40 °C).....	6
Şekil A1. 16 PV/PES-16 (70/30 PVDF/PES, 200 µm, 60 °C).....	6
Şekil A1. 17 PV/PES-17 (70/30 PVDF/PES, 250 µm, 25 °C).....	6
Şekil A1. 18 PV/PES-18 (70/30 PVDF/PES, 250 µm, 40 °C).....	7
Şekil A1. 19 PV/PES-19 (70/30 PVDF/PES, 250 µm, 60 °C).....	7



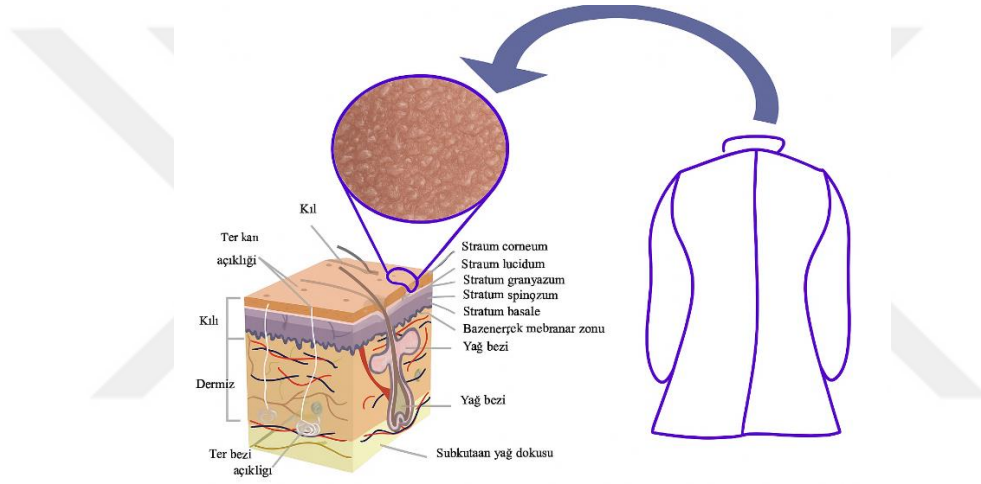
TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 Literatürde yapılan benzer çalışmalar.....	2
Tablo 2.1 Mikrofiltrasyon (MF) membranlarına ait temel özellikler (Pinnekamp & Friedrich, 2006).....	9
Tablo 2.2 Ultrafiltrasyon (UF) membranlarına ait temel özellikler (Pinnekamp & Friedrich, 2006).....	10
Tablo 2.3 Nanofiltrasyon (NF) membranlarına ait temel özellikler (Pinnekamp & Friedrich, 2006).....	11
Tablo 2.4 Ters Osmoz (TO) membranlarına ait temel özellikler (Pinnekamp & Friedrich, 2006).....	12
Tablo 2.5 Membran üretiminde tercih edilen polimerik malzemeler ve uyguladıkları ayırma prosesleri.....	24
Tablo 2.6 Polimer membranların avantaj ve dezavantajları	25
Tablo 2.7 Faz dönüşüm yöntemiyle üretilmiş ve ticarileştirilmiş ürünler	32
Tablo 3.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemelerin marka bilgileri ve ürün kodları	37
Tablo 3.2 Blend membranlar için membran kodları ve polimer çözeltisi oranları	38
Tablo 4.1 PVDF/PES membranlarına ait ağırlık/kalınlık sonuçları	45
Tablo 4.2 PVDF/CA membranlarına ait ağırlık/kalınlık sonuçları.....	46

1. GİRİŞ

1.1 Tezin Anlam ve Önemi

Cilt, insan vücudu için koruma, sıcaklık düzenleme ve dış uyarıları algılama gibi kritik işlevlere sahiptir (Scott, 2014). Cilt, su buharının dışarı çıkmasına izin verirken sıvı suyun girişini engeller; bu özellik “nefes alabilirlik” olarak tanımlanmıştır (Zhong, 2006). Benzer şekilde, su geçirmez ve nefes alabilen malzemeler geliştirilmiş ve özellikle tekstil sektöründe kullanılmaya başlanmıştır (Gugliuzza & Drioli, 2013). Cilt ve kumaş arasındaki ilişki Şekil 1’de gösterilmiştir.



Şekil 1 Giyilebilir giysi ve cildin resmi

Doğal ipler, sınırlı çeşitlilikleri ve yetersiz dayanıklılıkları nedeniyle yerini sentetik liflere bırakmıştır. 1970’lerde geliştirilen su geçirmez nefes alabilen membranlar, tekstil ürünlerinde konfor ve koruma sağlamak amacıyla yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu membranlar, hidrofilik gözeneksiz ve hidrofobik mikrogözenekli olmak üzere iki ana türde üretilir (Chang & Liu, 2023). Hidrofilik polimerler (örneğin poliüretan (PU) (Ye, 2013), poliakrilonitril (PAN) (Sheng, 2016), selüloz (Rouhani, 2018)) eriyik ekstrüzyon yöntemiyle üretilen gözeneksiz membran malzemeleri olup, sürekli bir yapıya ve hidrofilik özelliklere sahiptir. Faz ayırma veya çift eksenli germe yöntemleriyle üretilen hidrofobik mikro gözenekli membranlar ise politetrafloroetilen (PTFE) (Pang, ve diğerleri, 2021), polistiren (PS) (Wu, 2012) poli(viniliden florür) (PVDF) (Razzaghi, 2014), polipropilen (PP) (Eykens, Sitter, Dotremont, Pinoy, & Van der Bruggen, 2016)

gibi hidrofobik polimerlerden oluşur ve mikro seviyede birbirine bağlı çok sayıda küçük gözenek içerir.

Su geçirmez nefes alabilen membranların (WBM'ler) üretiminde eriyik ekstrüzyon, çift eksenli germe ve elektro eğirme yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

Düz levha membranları, deniz suyundan tuz arıtımı, su ve atık su arıtımı, gıda endüstrisi (Zou, ve diğerleri, 2025) gibi alanlarda kullanılmalarının yanı sıra yapı malzemeleri, elektronik ekipman, tıbbi bakım (Chang, Liu, & Liu, 2024), moda, sağlık sektörü ve tekstil endüstri gibi çeşitli alanlarda geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir (Rajabov, 2024). Kayak ve denizci kıyafetlerinden askeri ve polis üniformalarına kadar yaygın kullanım alanları bulunur. Ayrıca elektronik cihazlar ve inşaat malzemeleri gibi farklı sektörlerde de uygulanmaktadır. Bu membranlar toksik gazların dışarıya atılmasını sağlayarak elektronik cihazların güvenliğini arttırmaktadır (Chang & Liu, 2023).

Literatürde yapılan benzer membran çalışmaları özet tablo şeklinde aşağıda yer almaktadır.

Tablo 1.1 Literatürde yapılan benzer çalışmalar

Yazar (Yıl)	Kullanılan Polimer(ler)	Üretim Yöntemi	Katkı Maddesi/ Modifikasyon	Sonuçlar
Qi ve diğerleri (2024)	PVDF/PDMS	Elektro eğirme	PDMS, TEOS, DBTD (in-situ polimerizasyon)	WVTR: 5115 g/m ² *24 saat
Li, ve diğerleri (2024)	PVDF/Graphene	Elektro eğirme	Graphene (%0.05-0.15 ağırlıkça)	WVTR: 4160.75 g/m ² *24 saat
Maity ve diğerleri (2021)	PVDF/PVC	Kuru/ıslak faz ters çevirme	PVC	CO ₂ /CH ₄ gaz ayrımı
Archariyawut ve diğerleri (2006)	PVDF	NIPS	Fosforik asit, gliserol, saf su	CO ₂ absorpsiyon performansı: Fosforik asit> gliserol> saf su; daha büyük gözenek ve daha yüksek akı

Tablo 1.1. Devam

Yazar (Yıl)	Kullanılan Polimer(ler)	Üretim Yöntemi	Katkı Maddesi/ Modifikasyon	Sonuçlar
Zou, ve diğerleri (2025)	PVDF	Faz ters çevirme	NWF desteği	Tuzlu suyun tuzdan arındırılması; NaCl reddi %99,9
Liu, ve diğerleri (2020)	PVDF	Elektro eğirme	Ag	WVTR oranında %22- %69 oranında artış gözlemlenir.
Ohno, ve diğerleri (2021)	PVDF/PMEA	NIPS	PMEA	Düşük kirlenme özelliği ve yüksek geçirgenlik
Shekari ve diğerleri (2024)	PVDF	VIPS-NIPS	SiO ₂ , TiO ₂ , yüzey sprej	SiO ₂ katkısı, su temas açısını ve gözenekliliği artırarak tuz reddini %99,5'in üzerine çıkarmıştır.
Chang ve diğerleri (2024)	PVDF	Elektro eğirme	SiO ₂	Orta seviyede WVTR: 3.53 kg/m ² *gün
Hasanzadeh ve diğerleri (2024)	PVDF/ PU	Elektro eğirme	SiO ₂	WVTR: 78.4 g/m ² *gün
Amini ve diğerleri (2022)	PVDF/PVA/PAA	Elektro eğirme	PVA, PAA, hidrojel kaplama	WVTR: 13,6 kg/m ² * gün
Gong, ve diğerleri (2024)	PVDF/WAR	Elektro eğirme	WAR (su bazlı akrilik reçine), daldırma kaplama	WVTR: 3,71 kg/m ² *gün

Literatürdeki çalışmaların büyük bir kısmı, su buharı geçirgenlik oranı (MVTR) değerini elektro eğirme yöntemiyle üretilen membranlar için raporlanmış; faz inversiyonu, eriyik ekstrüzyon ve çift eksenli germe gibi diğer üretim yöntemlerinde ise genellikle tuz reddi, gaz ayrımı, kirlenme direnci veya yapısal özellikler gibi parametreler ön planda tutulmuştur. Ancak faz inversiyonu yöntemiyle üretilen düz levha membranların nefes alabilirlik özellikleri yeterince araştırılmamıştır. Bu tez çalışması, faz inversiyonu yöntemiyle hem su geçirmez hem de nefes alabilen düz levha membran üretmeyi ve bu membranları su buharı geçirgenliğini detaylı şekilde incelemeyi hedeflemektedir. Bu yönüyle çalışma, literatürdeki önemli bir boşluğu doldurarak alana özgün bir katkı sunmayı amaçlamaktadır.

1.2 Tezin Amaç ve Hedefi

Bu tez çalışmasının amacı, tekstil uygulamaları için nefes alabilir ve su geçirmez özelliklere sahip, aynı seçici geçirgenlik sunan poliviniliden florür (PVDF) bazlı blend membranlar geliştirmektedir. Son yıllarda, tekstil sektöründeki ürünlerin fonksiyonellik ve performansını artırmaya yönelik talep giderek artmaktadır. Bu bağlamda, su buharı geçirgenliği yüksek, su geçirmez ve mekanik dayanımı kuvvetli membranlar, tekstil ürünlerinde konforu arttırırken aynı zamanda suya karşı dayanıklılığı da sağlamaktadır. PVDF bazlı blend membranlar, özellikle tekstil endüstrisi için uygun özellikler sunmakta, bu nedenle bu çalışma, bu tür membranların geliştirilmesine yönelik önemli bir katkı sağlamayı hedeflemektedir.

Bu çalışma, faz inversiyonu yöntemlerinden biri olan kuru/ıslak faz ters çevirme yöntemini kullanarak PVDF bazlı blend membranlar üretmeyi hedeflemektedir. Kuru/ıslak faz ters çevirme yöntemi, polimer çözeltilerini kontrollü bir şekilde çöktürme banyosunda karşılaştırarak istenilen mikro yapıyı elde etmeye olanak tanır. Bu yöntem, membranların su buharı geçirgenliğini, mekanik dayanımını ve termal kararlılığını optimize etmek için önemli bir avantaj sağlamaktadır. Üretilen membranların, tekstil endüstrisinde kullanıma uygun olacak şekilde hem konforlu hem de dayanıklı özellikler sergilemesini beklemektedir.

Bu hedefe ulaşmak için, çeşitli polimer karışımlarının kullanılması planlanmaktadır. Poliviniliden florür (PVDF) ile birlikte polietersülfon (PES) ve selüloz asetat (SA) gibi polimerler kullanılarak blend membranlar üretiləcəktir. Bu polimerler, birbirinin avantajlarını tamamlayarak üstün performans özellikleri sergileyen membranlar elde edilmesine olanak tanıyacaktır. Üretim parametrelerinin optimize edilmesi, özellikle membranların su buharının geçirgenliği (MVTR), mekanik dayanım, termal kararlılık ve morfolojik yapı gibi performans kriterleri açısından önemlidir.

Deneysel aşamada, üretilcek membranların MVTR testi ile su buharı geçirgenliği, germe çekme testi ile mekanik dayanım, SEM cihazı ile morfolojik yapıları ve membranların ağırlık/kalınlık ölçümleri gibi testler uygulanacaktır. Ayrıca, üretim parametreleri bu özelliklere etkisi de detaylı bir şekilde incelenecektir. Bu araştırmanın teorik temeli, polimer bilimi ve malzeme mühendisliği prensiplerine dayanmakta olup, özellikle polimer karışımının faz davranışları ve geçirgenlik mekanizmalarının anlaşılmasına katkı sağlayacaktır. Kuru/ıslak faz ters çevirme yönteminin polimer çözeltilerinin çöktürme süreçlerine etkileri, bu teorik çerçevenin bir parçası olarak ele alınacaktır. Ayrıca, çözücü-buhar dinamikleri ve membran yapısı seçici geçirgenlik özelliklerine etkisini açıklayan modeller, deneysel tasarımı ve analiz sürecine rehberlik edecektir.

Sonuç olarak, bu çalışma, tekstil uygulamaları için mevcut çözümlerden daha üstün performans sergileyen membranlar geliştirme potansiyeline sahip olup hem bilimsel literatüre hem de endüstriyel uygulamalara değerli katkılar sağlamayı amaçlamaktadır. Bu tez, tekstil sektörüne yönelik yenilikçi çözümle sunarak, polimer membranlarının fonksiyonel özelliklerini daha verimli hale getirecek, aynı zamanda sürdürülebilir ve çevre dostu malzeme kullanımı açısından katkı sağlayacaktır.

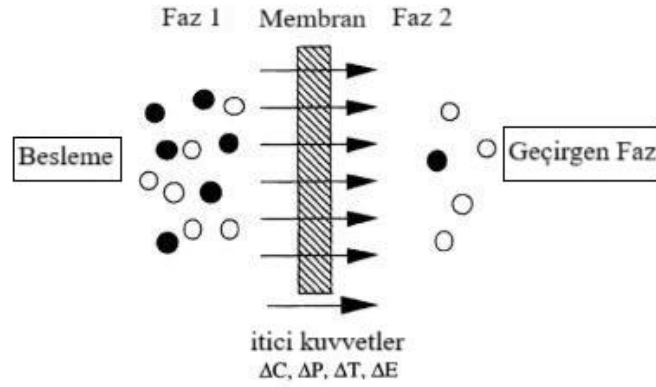
2. TEORİ

2.1 Membran Teknolojisi Hakkında Genel Bilgi

Membran bilimi üzerine yapılan sistemli incelemelerin kökeni 18.yy' a dayanmaktadır. Bu alandaki ilk önemli adım, 1748 yılında Abbe Nolet' in, suyun yarı geçirgen bir zar üzerinden geçişini açıklamak amacıyla “osmoz” kavramını literatüre kazandırması olmuştur. 19.yy'dan 20.yy'ın başlarına kadar geçen süreçte membranlar, endüstriyel ya

da ticari uygulamalardan ziyade bilimsel kuramların laboratuvar ortamında test edilmesinde kullanılmıştır. Başlangıçta araştırmacılar, domuz mesanesi, balık derisi ve sığır zarları gibi biyolojik materyalleri zar yapısında değerlendirirken, ilerleyen yıllarda yeniden üretilbilme avantajı sayesinde nitroselüloz bazlı kollodion membranlar ön plana çıkmıştır. 1960'lara kadar membran teknolojisi sınırlı kullanım alanlarına sahipken; düşük seçicilik, güvenilirlik eksikliği, işlem yavaşlığı ve yüksek maliyet gibi etmenler teknolojinin yaygınlaşmasını zorlaştırmıştır. Ancak 1960 ile 1980 yılları arasında yapılan teknik gelişmeler bu engelleri aşma yönünde önemli bir dönüşüm yaratmıştır. Loeb-Sourirajan yönteminin temel alındığı ve ara yüzey polimerizasyonu ile çok katmanlı Kompozit zarların üretildiği bu dönemde, membranların dayanımı ve verimi artırılmıştır. Ayrıca spiral sargılı, kapiler tüplü, içi boş membran fiberli ve plak-çerçeve tipi modüller geliştirilerek kullanım alanları geliştirilmiştir. 1980 sonrası süreçte, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters osmoz ve elektrodializ gibi membran ayırma teknolojileri endüstriyel ölçekte yaygın biçimde kullanılmaya başlanmış ve bu alandaki araştırmalar, membranların modern ayırma sistemleri içinde güçlü bir yer edinmesini sağlamıştır (Baker, 2012).

Membranlar, iki ortam arasında seçicilik göstererek belirli maddelerin kontrollü geçişine imkan tanıyan yarı geçirgen ince yüzeylerdir. Bu yapılar, sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özellikler sayesinde bir ayırma düzeneği olarak değerlidir. Gaz, sıvı veya katı fazı içerebilen membranlar, doğal yada yapay malzemelerden üretilbilir ve genellikle polimerik yada seramik bazlıdır (Akın, 2010). İşlevsellikleri; uygulanan basınç, sıcaklık farkı veya derişim gradyanına bağlı olarak farklılık gösterebilir. Yüzeyleri nötr kalabileceği gibi elektriksel yük taşıyan çeşitleri bulunmaktadır. Membranlar, maddenin geçirgenliğini moleküler boyut, çözünürlük ve yük gibi kriterlere göre düzenleyerek hem fiziksel hem de kimyasal ayırma sürecinde görev yapar. Bu özellikleri sayesinde yalnızca pasif bir filtreleme aracı değil, aynı zamanda geçişi yönlendiren aktif bir bileşen olarak değerlendirilirler (Koyuncu A. , 2010). Bir membran tarafından ayrılmış iki faz arasında gerçekleşen madde geçişinin, farklı itici kuvvetler etkisiyle şematik gösterimi Şekil 2.1'de verilmiştir (Mulder, 1996).



Şekil 2 Membranla ayrılan iki faz arasındaki geçişin şematik gösterimi

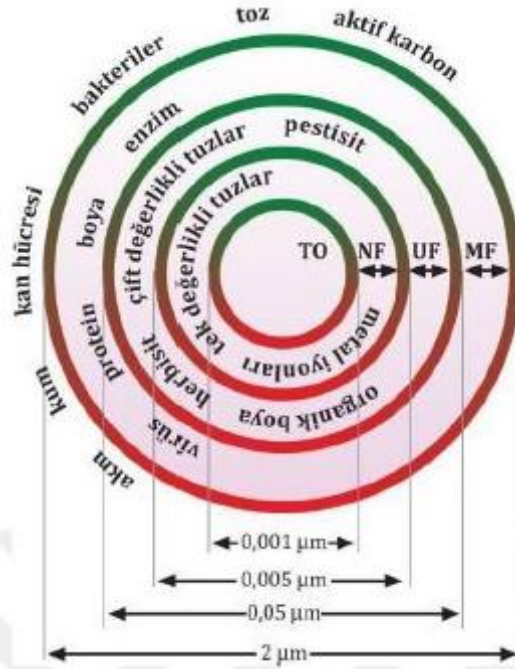
Membran teknolojilerine yönelik araştırmaların artmasıyla birlikte, bu yapıların düzenli bir şekilde sınıflandırılmasına duyulan ihtiyaç da ortaya çıkmıştır. Takip eden bölümlerde; membranların gözenek boyutlarına (mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz), geometrik formlarına, morfolojik yapılarına, üretildikleri hammaddelere, üretim tekniklerine ve ayırma işlemlerine göre sahip oldukları temel özellikler özetlenmiştir.

2.2 Membranların Sınıflandırılması

2.2.1 Gözenek boyutuna ve ayırma prensibine göre

Membran sistemleri hem gözenek çapları hem de uygulanan sürücü kuvvetlerin türüne göre farklı kategorilere ayrılmaktadır. Mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (TO) bu sınıflamanın temelini oluşturan başlıca membran türleridir. MF, UF ve NF sistemlerinde ayırma genellikle moleküler eleme mekanizmasına dayanırken; TO sisteminde, çok küçük çaplı gözeneklerden dolayı ayırma mekanizması polimer zincirlerinin ısı hareketiyle ilişkilendirilir (Koyuncu, Türken, & Köseoğlu, 2018). Söz konusu proseslerde sürücü kuvvet olarak çoğunlukla basınç veya elektriksel potansiyel kullanılırken, pervaporasyon ya da hava sıyrması gibi alternatif kuvvetler de devreye girebilmektedir (Köseoğlu, 2016). Bu sistemlerin temel işlevi, seçici geçirgenlik özelliği sayesinde istenmeyen bileşenlerin ayrılmasını sağlamaktır. Ayrıca membran teknolojileri yalnızca sıvı ayırma işlemleriyle sınırlı kalmayıp; gaz ayırma, pervaporasyon, membran distilasyonu gibi ikinci nesil uygulamalarda yaygın olarak

kullanılmaktadır (Mulder, 1996). Şekil 2.2.'de gözenek boyutuna sınıflandırılmış membranlar verilmiştir.



Şekil 3 Gözenek boyutuna göre sınıflandırılmış membranlar (Koyuncu vd., 2018)

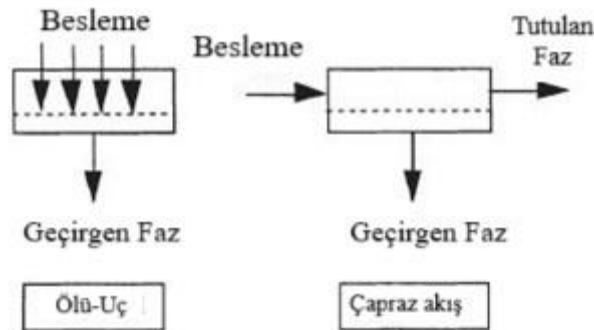
2.2.1.1 Mikrofiltrasyon (MF) membranları

Mikrofiltrasyon (MF) membranları, 0.05 ile 2.00 μm aralığında değişen gözenek çapları sayesinde askıdaki katı maddeleri, bulanıklık oluşturan partikülleri, bakteriler ve bazı kolloidal yapıları etkili şekilde uzaklaştırabilmektedir (Koyuncu vd., 2018). Görece büyük gözenek yapıları nedeniyle, MF sistemlerinde ayırmak temel olarak partikül boyutuna bağlıdır; küçük patiküller membran üzerinden geçerken daha büyük yapılar tutulur. Bu özellikleriyle MF membranlar, içecek ve ilaç sanayine sterilizasyon ve durulama işlemleri başta olmak üzere yarı iletken sektöründe ultra saf su üretimi gibi yüksek saflık gerektiren uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca ölü-uç filtrasyon yerine daha verimli olan yatay akışlı (cross-flow) sistemlerin tercih edilmesi, uzun süreli ve büyük hacimli işlemler avantaj sağlamaktadır (Mulder, 1996). Bu membranlarda işletme basıncı genellikle 0.5-1 bar gibi düşük değerlerde tutulur ve bu da enerji maliyetlerini azaltarak ekonomik bir işletim sunar. Mikrofiltrasyon (MF) membranlarına ait temel özellikler Tablo 2.1. 'de verilmiştir.

Tablo 2.1 Mikrofiltrasyon (MF) membranlarına ait temel özellikler (*Pinnekamp & Friedrich, 2006*)

	Mikrofiltrasyon (MF)
İşletme Türü	Yatay akış
Molekül ayırma boyutu	0,1 μm 'den büyük katılar
Ayırma mekanizması	Eleme kontrollü kaplama yüzeyi
Membran tipleri	Seramik membranlar ve simetrik polimer membranlar
Modül tipleri	Plaka modüller, tüp modüller ve içi boşluklu fiber, spiral sargı

Membran filtrasyonunda yaygın olarak iki farklı işletim modu kullanılır: ölü-uç (dead-end) ve çapraz akışlı (cross-flow) filtrasyon. Ölü-uç modunda, besleme sıvı membran yüzeyine dik olarak iletilir ve burada tutulan parçacıklar yüzeyde birikerek zamanla kalınlaşan bir katman oluşturur. Bu birikim, filtrasyon uzadıkça artar ve membranın geçirgenliğinde düşüğe neden olur. Öte yandan, çapraz akışlı filtrasyonda besleme akışı membranın yüzeyine paralel ilerler; böylece katı maddelerin membran yüzeyine birikmesi sınırlanır. Bu yöntem, sürekli bir akış sağlayarak daha stabil bir performans sunar. Çapraz akış sistemlerinde, membran modülüne giren besleme sıvısı süreç boyunca kimyasal bileşiminde değişiklik gösterir ve ikiye ayrılır: geçirgen faz (permeate) ve tutulan faz (retentate). Bu yöntem, uygun modül seçimi ve akış hızları sayesinde daha verimli ve kontrol edilebilir bir filtrasyon sağlar. Her iki yöntemin çalışma prensipleri Şekil 2.3.'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4 Ölü uçlu filtrasyon ve çapraz akışlı filtrasyonun şematik gösterimi

2.2.1.2 Ultrafiltrasyon (UF) membranları

Ultrafiltrasyon (UF) membranları, tipik olarak 0.01-0.05 μm arasında değişen gözenek çaplarına sahiptir ve genellikle Moleküler Ağırlık Engelleme Sınırı (Molecular Weight Cut Off (MWCO)) ile tanımlanır. MWCO, bir membranın %90 oranında tuttuğu en küçük molekülün moleküler ağırlığını ifade eder; ancak bu değer sadece molekül boyutuna değil, aynı zamanda polarite, membran-kirletici etkileşimi, gözenek boyutu dağılımı ve yüzey morfolojisi gibi birçok faktöre de bağlıdır (Koyuncu vd., 2018). UF membranlar, proteinler, enzimler, kolloidler, virüsler ve büyük organik moleküllerin uzaklaştırılmasında etkilidir ve bu tür maddelerin uzaklaştırılması 1000-100000 Da molekül ağırlık ağırlığında gerçekleşmektedir (Moslehyani vd., 2018). Bu membranlar, asimetrik yapıyla dikkat çeker; yoğun bir üst tabaka ve gözenekli bir destek tabakadan oluşan yapıları, yüksek hidrodinamik direnç ve verimli ayırma özellikleri sunar (Mulder, 1996). Ultrafiltrasyon (UF) membranlarına ait temel özellikler Tablo 2.2. 'de verilmiştir.

Tablo 2.2 Ultrafiltrasyon (UF) membranlarına ait temel özellikler (*Pinnekamp & Friedrich, 2006*)

	Ultrafiltrasyon (UF)
İşletme Türü	Ölü-uç filtrasyon ve yatay akış
Molekül ayırma boyutu	Katılar: $>0,5 \mu\text{m}$ Kolloidler: 20.000-200.000 Da
Ayırma mekanizması	Eleme kontrollü kaplama yüzeyi
Membran tipleri	Seramik membranlar yada asimetrik polimerik kompozit
Modül tipleri	Plaka modüller, tüp modüller ve içi boşluklu fiber, spiral sargı

2.2.1.3 Nanofiltrasyon (NF) membranları

Nanofiltrasyon (NF) membranları, 0.00-0.005 μm aralığındaki gözenek çapları sayesinde küçük organik moleküller, çift değerlikli iyonlar, pestisitler, herbisitler ve renk verici maddeler gibi birçok kirleticiyi yüksek oranda uzaklaştırma kapasitesine sahiptir (Koyuncu & Çakmakçı, 2010). NF membranlar, moleküler ağırlığı 200-1000 Da arasında

olan çözünmüş organikleri utabilmekte ve özellikle içme suyu temini ile atık su geri kazanımı gibi uygulamalarda tercih edilmektedir (Koyuncu & Çakmakcı, 2010). Ayrıca, yeraltı ve yüzey sularının arıtımında kullanılmakta olup ters osmoz (TO) sistemlerine ön arıtma amacıyla da yaygın şekilde kullanılmaktadır (Cakmakci vd., 2009). Monovalent tuzların %20-80 divalent tuzların ise %90-98 oranında uzaklaştırabildiği bu sistemler, düşük basınç gereksinimi (3.5-16 bar) sayesinde TO sistemlerine kıyasla daha enerji verimli bir süreç sunulmaktadır (Hilal vd., 2004). NF membranlar, yapısal olarak UF, TO arasında konumlanmakta ve tipik olarak sodyum sülfat gibi tuzlara karşı daha yüksek tutma verimi göstermektedir (Baker, 2012). Bu özellikleriyle nanofiltrasyon, suyun sertliğinin giderilmesi, mikroorganizmaların uzaklaştırılması ve toplam organik karbon gibi bileşenlerin azaltılmasında etkili bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Nanofiltrasyona (NF) ait temel özellikler Tablo 2.3. 'de verilmiştir.

Tablo 2.3 Nanofiltrasyon (NF) membranlarına ait temel özellikler (Pinnekamp & Friedrich, 2006)

	Nanofiltrasyon (NF)
İşletme Türü	Yatay akış sistemi
Molekül ayırma boyutu	Çözünmüş maddeler: 200-20.000 Da Katılar :>0.001 µm
Ayırma mekanizması	Çözünme/ difüzyon/ şarj (iyon seçiciliği)
Membran tipleri	Asimetrik kompozit veya polimerik membranlar
Modül tipleri	Plaka modüller, tüp modüller, spiral sargı

2.2.1.4 Ters Osmoz (TO) membranları

Ters osmoz (TO) membranları, yapı itibarıyla gözeneksiz kabul edilmekte olup, oldukça küçük moleküller ve iyonları uzaklaştırmada yüksek ayırma kapasitesine sahiptir (Koyuncu vd., 2018). Bu sistemler, basınca dayalı çalışmakta ve membranın bir yüzeyine uygulanan yüksek basınçla, yalnızca suyun geçmesine izin verirken çözünmüş tuz ve diğer kirlenmelerin geçmesini engellemektedir (Baker, 2012). Özellikle molekül ağırlığı 100-200 Da ağırlığındaki bileşenlerin tutulmasına etkilidir ve çözünmüş tuzların %95-99 oranında giderimini sağlar. Bu nedenle deniz suyunu tuzdan arındırılarak içme

suyuna dönüştürülmesinde, atık sulardan geri kazanım süreçlerinde ve endüstriyel saf su üretiminde yaygın olarak tercih edilmektedir. Ayrıca TO sistemleri, yarı iletken üretimi, medikal laboratuvar uygulamaları ve enerji santrallerinde kazan besleme suyu hazırlığı gibi alanlarda ultra saf su temini amacıyla da kullanılmaktadır. Uygulama basıncı genellikle 14-69 bar aralığında değişmekte olup, filtrasyon teknolojileri arasında en yüksek performansa sahip yöntemlerden biridir (Akın, 2010). Tablo 2.4’ de ters osmoz (TO) membranlarına ait temel özellikler verilmiştir.

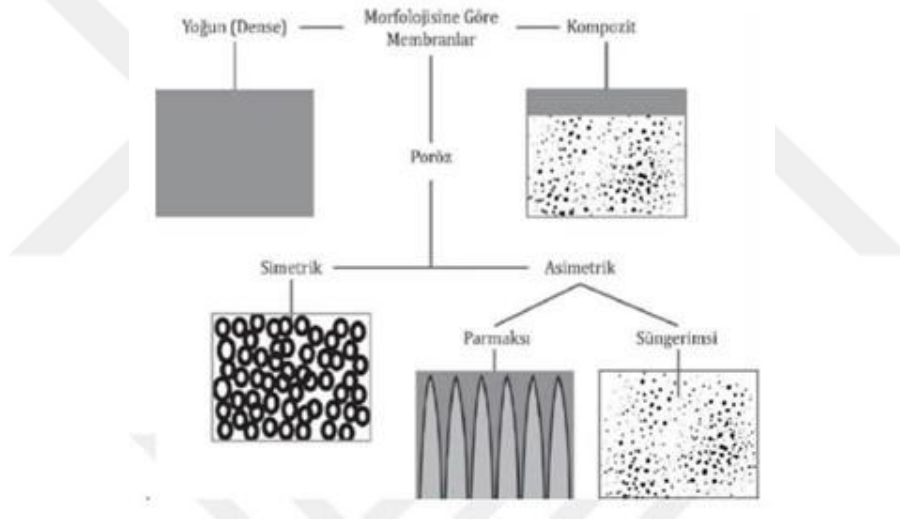
Tablo 2.4 Ters Osmoz (TO) membranlarına ait temel özellikler (*Pinnekamp & Friedrich, 2006*)

	Ters Osmaz (TO)
İşletme Türü	Yatay akış
Molekül ayırma boyutu	Çözünmüş maddeler:<200-20.000Da
Ayırma mekanizması	Çözünme/ Difüzyon
Membran tipleri	Kompozit veya asimetrik polimer membranlar
Modül tipleri	Plaka ve disk modüller, tüp modüller fiber ve spiral sargı

2.2.2 Membranların morfolojisine göre

Membranlar morfolojik yapılarına göre temel olarak üç gruba ayrılmaktadır: yoğun (dense) membranlar, gözenekli (poröz) ve kompozit membranlar. Yoğun membranlar genellikle ters osmoz ve gaz ayırma uygulamalarında kullanılmakta olup, düşük geçirgenlikleriyle öne çıkarlar. Buna karşılık, gözenekli yapıya sahip membranlar daha gevşek polimer yapılardan oluşur ve içerdikleri porlar simetrik yada asimetrik boyut dağılımına sahip olabilirler. Membranların morfolojik yapılarına göre sınıflandırılması Şekil 2.4’te verilmiştir (Koyuncu vd., 2018). Morfolojik yapılarına göre sınıflandırılan membranlar, sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özelliklere göre farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Yoğun yapılı membranlar, herhangi bir gözenek, içermeyen polimer tabakalardan oluşur ve moleküler taşınım, güçlü-difüzyon mekanizmasıyla gerçekleşir (Baker, 2012). Gözenekli membranlar ise mikro boyuttaki porlar sayesinde difüzyon ya da konveksiyon ile madde geçirgenliğine izin verir. Bu tür membranlarda,

por çapı ile taşınan molekül boyutu arasındaki ilişki, ayırma performansını belirler (SALT & DİNÇER, 2006). Asimetrik yapıli membranlarda, ince yoğun bir üst katmak ile kalın ve gözenekli bir alt katman bulunur; bu yapı sayesinde hem yüksek geçirgenlik hem de iyi mekanik dayanım sağlanır. Simetrik membranlarda ise gözenekler membran boyunca eşit dağılmıştır ve bu durum suyun geçişine karşı daha fazla direnç oluşturabilir. Süngerimsi veya parmaksı iç morfolojiye sahip bu membranlar, filtrasyon verimliliği ve mekanik özellikleri bakımından farklı avantajlar sunar. Özellikle parmaksı yapılar, düşük hidrolik direnç nedeniyle tercih edilmektedir. Kompozit membranlar ise gözenekli destek üzerine kaplanmış yoğun bir üst tabakadan oluşur ve bu yapı, yüksek seçicilik ve yeterli mekanik dayanımı bir arada sunar. İnce film kompozit membranlar, bu grubun en yaygın uygulama alanına sahip örnekleri olup, özellikle deniz suyu arıtımı gibi alanalar da yüksek verimlilikleriyle öne çıkmaktadırlar (Acarer, 2020).



Şekil 5 Membranların morfolojik yapılarına göre sınıflandırılması

2.2.4 Kullanılan malzemeye göre

Membranların üretiminde malzeme tercihi, hedeflenen membran yapısı, ayırma performansı ve koşullarına uygunluk gibi faktörler doğrultusunda belirlenmektedir. Seçilecek malzemelerin kimyasal, termal ve mekanik dayanıklılığının yanı sıra yüksek geçirgenlik sunması, ayırma kapasitesinin yeterli olması ve ekonomik açıdan uygulanabilirliği, temel kriterleri arasında yer almaktadır (Koyuncu vd., 2018). Sentetik membranlar, genellikle polimer esaslı organik yapılar ya da seramik ve metal esaslı inorganik yapılar olarak sınıflandırılmaktadır. Polimer bazlı membranlar (örneğin

polisülfon (PSf), polietersülfon (PES) ve poliakrilonitril (PAN) daha düşük üretim maliyetleri ve üretim kolaylıkları nedeniyle yaygın olarak tercih edilmektedir. Ancak, yüksek sıcaklık, pH gibi zorunlu ortamlarda, seramik kökenli inorganik membranlar (Örneğin TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2) üstün kararlılık göstermektedir. Bu tür membranların homojen gözenek dağılımı ve geniş sıcaklık aralığında dayanıklılığı önemli avantaj sağlasa da yüksek üretim maliyetleri ve karmaşık üretim teknikleri nedeniyle kullanımları sınırlı kalmaktadır (Koyuncu vd., 2018).

Organik Membranlar

Polimer esaslı membranlar, sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özellikler nedeniyle endüstriyel uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptir. Her ne kadar birçok polimer teorik olarak membran üretiminde kullanılabilir olsa da gözenekli yapı oluşturma yeteneği, kimyasal direnç ve işlem maliyetleri gibi faktörler yalnızca sınırlı sayıda polimerlerin tercih edilmesine neden olmaktadır. Bu bağlamda, üretim süreçlerinde özellikle polimerik materyallerin kullanımı yaygındır; çünkü bu malzemeler ekonomik olmalarının yanı sıra farklı uygulamalara adapte edilebilme potansiyeline de sahiptir. Sıklıkla tercih edilen polimer türleri arasında selüloz türevleri, polisülfon (PSf), polietersülfon (PES), poliviniliden florür (PVDF) ve poliakrilonitril (PAN) gibi maddeler yer almakta olup, bu malzemeler hem mikro yapısal özellikleri hem de üretim kolaylıkları nedeniyle öne çıkmaktadır (Han vd., 2010; Loh vd., 2011).

İnorganik Membranlar

İnorganik membranlar, yüksek sıcaklık ve aşındırıcı kimyasalların bulunduğu zorlu koşullar altında stabilitelerini koruyabilmeleri sayesinde, birçok endüstriyel süreçte tercih edilmektedir. Seramik, metal oksitler (örneğin; Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2), silika, karbon ve zeolit gibi dayanıklı inorganik bileşiklerden üretilebilen bu membranlar, hem seçicilik hem de geçirgenlik açısından dikkat çekici performans sergileyebilmektedir (Pendergast vd., 2011.; Verweij, 2012). Yüksek sıcaklıklarda çalışabilmeleri, mekanik dirençlerinin güçlü olması ve çoğunlukla homojen gözenek yapısına sahip olmaları, bu tür membranları özellikle hidrojen, oksijen ve karbondioksit ayrımı gibi gaz ayırma uygulamalarında uygun hale getirmektedir. Ayrıca iyonik kirleticilerin uzaklaştırılması gibi su arıtımı uygulamalarında da kullanılabilir. Bununla birlikte, üretim maliyetlerinin yüksek

olması ve karmaşık yapım süreçleri, inorganik membranların ekonomik yaygınlığını sınırlamaktadır (Verweij, 2012).

Seramik Membranlar

Seramik membranlar, yüksek sıcaklık ve agresif kimyasal ortamlarda dayanıklılık göstermeleri nedeniyle özellikle mikrofiltrasyon (MF) ve ultrafiltrasyon (UF) uygulamalarında tercih edilmektedir. Bu membranlar genellikle titanyum dioksit (TiO_2), alümina (Al_2O_3) ve silika (SiO_2) gibi oksit bazlı inorganik bileşiklerden üretilmektedir. Söz konusu yapısal sağlamlıkları, seramik membranları biyoteknoloji, gıda endüstrisi ve ilaç üretimi gibi sterilite ve kimyasal direnç gerektiren sektörlerde önemli bir altnatif haline getirmiştir. Ayrıca, gaz ayrıştırma proseslerinde de yaygın biçimde kullanılmaktadır. Ancak bu avantajlarına rağmen; bazı tiplerinin termal şoklara karşı kırılğan olması, sızdırmazlık problemleri ve yüksek üretim maliyetleri, bu membranların kullanımını sınırlayan başlıca dezavantajlar arasında yer almaktadır (Aslan, 2016).

Nanokompozit Membranlar

Nanokompozit membranlar, geleneksel polimerik membranların sınırlı özelliklerini aşmak amacıyla geliştirilen ileri düzey filtreleme malzemeleridir. Genellikle, tek başına hidrofilik ya da hidrofobik karaktere sahip polimerler filtrasyon verimliliği açısından yeterli olmayabilir. Hidrofilik polimerler, tıkanmaya karşı dayanıklılık sunarken; hidrofobik polimerler, kimyasal dayanıklılığı ve uzun ömürlülüğü ile öne çıkar. Ancak her iki özelliği bir arada sunan membran üretimi güçtür. Bu nedenle, farklı özellikteki nanoparçacıkların polimer matrislerine entegre edilmesiyle elde edilen nanokompozit membranlar dikkat çekmektedir (Chaharmahali, 2012). Bu tür membranlarda, gümüş, silika, alümina, titanyum dioksit gibi metal oksit nanoparçacık yanı sıra, karbon nanotüpler ve grafen gibi yapılar da kullanılmaktadır (Buonomenna, 2013; Goh vd., 2013; M. M. Pendergast & Hoek, 2011). Uygulanan yüzey modifikasyonları sayesinde membranlar yalnızca seçicilik ve geçirgenlik açısından değil, aynı zamanda mekanik, termal ve kimyasal dayanıklılık yönünden de geliştirilmekte ve böylece daha geniş endüstriyel kullanım alanlarına adapte edilebilmektedir (Acarer, 2020).

Metal Membranlar

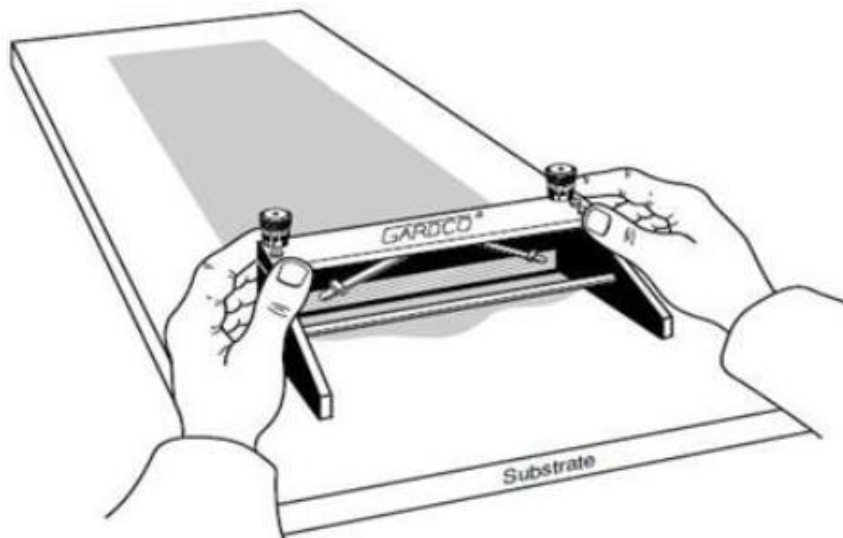
Metal esaslı membranlar, özellikle hidrojen gazının seçici olarak ayrılması gereken proseslerde kritik bir rol oynamaktadır. Paladyum ve alaşımlarından üretilen bu membranlar, hidrojenin karışım gazlardan saflaştırılması gibi uygulamalarda yaygın şekilde tercih edilmektedir. Kompozit yapıli membranlar, çoğunlukla katalitik tepkimelerin gerçekleştiği bölgelerde hidrojenin ayrıştırılmasını kolaylaştırmak amacıyla geliştirilmiştir. Bununla birlikte, bu membranlar yüzeysel deformasyona açık olup, zamanla korozyon ve yapısal bozulmalar meydana gelebilir. Özellikle hidrojen sülfür (H_2S) veya karbon monoksit (CO) gibi toksik bileşenler, paladyumun performansını olumsuz etkilemektedir. Paladyum yüksek maliyeti ise ekonomik açıdan dezavantaj oluşturmaktadır. Bu nedenle günümüzde metal membran teknolojisinde vanadyum, nikel, tantal ve titanyum gibi daha az maliyetli metallerden üretilmiş alternatif sistemler ön plana çıkmakta; ayrıca, seramik destek üzerine ince bir paladyum film kaplanarak hem dayanıklılık hem de maliyet avantajı sağlamaya çalışmaktadır (Aslan, 2016).

2.3 Üretim Yöntemleri

Membran ayırma teknolojilerinde, özellikle 1960'ların sonlarından itibaren, yüksek akı sağlama, hatasız üretim gerçekleştirme ve geniş ölçekli uygulamalarda verimliliği artırma hedefleri doğrultusunda önemli gelişmeler kaydedilmiştir (Elhussieny vd., 2023). Bu dönemde başlayan çalışmalar, ekonomik açıdan sürdürülebilir ve geniş yüzey alanına sahip membranların üretimini mümkün kılmıştır. 1970'lerde ters osmoz ve filtrasyon gibi uygulamalar, bu teknolojik ilerlemelerle birlikte ön plana çıkarken, 1980'lerde endüstriyel adaptasyon hız kazanmıştır. Yüksek performanslı membran modüllerinin geliştirilmesinde, malzeme seçimi büyük önem taşımakta olup; seçilen polimerlerin kimyasal dayanıklılığı, mekanik özellikleri ve geçirgenlik kapasitesi gibi faktörler, sürece özgü değerlendirilmelidir. Uygun malzeme temin edildikten sonra, bu yapının ince, sağlam ve kusursuz biçimde işlenerek; ekonomik, verimli ve geniş yüzey alanlı modüller halinde entegre edilmesi gerekmektedir (Baker, 2012).

2.3.1 Çözelti dökme metodu

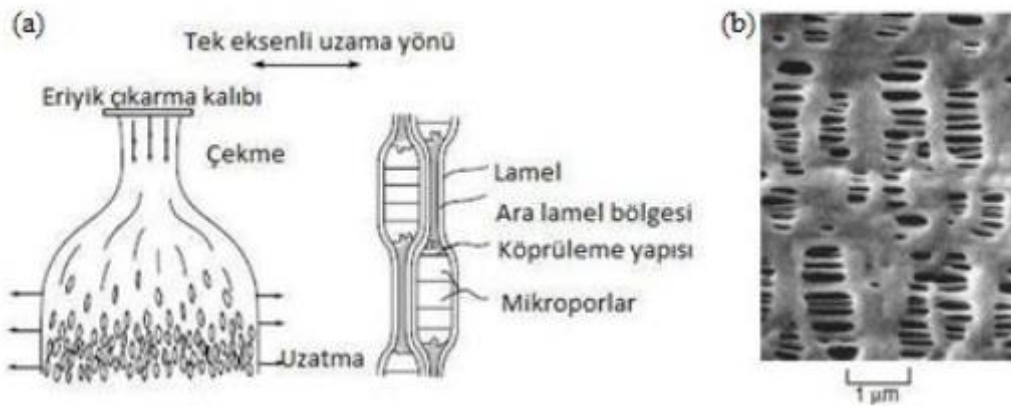
Laboratuvar ölçekli membran üretiminde sıklıkla tercih edilen çözelti dökme yöntemi, membranların yapısal özelliklerinin karakterizasyonu için uygun, homojen film tabakalarının elde edilmesini sağlar. Bu yöntemde, belirli viskoziteye sahip bir polimer çözeltisi, düzgün yüzeye sahip bir destek plaka üzerine döküm bıçağı yardımıyla serilerek ince bir tabaka oluşturulur. Döküm bıçağının şematik gösterimi Şekil 2.5'te verilmiştir. Bıçağın iki kenarındaki ray sistemi, film kalınlığının kontrol edilmesine olanak tanımaktadır (Baker, 2012). Polimer çözeltisinin destek yüzeyden taşmasını önlemek adına çözeltinin viskozitesi belirli bir yüzeyde tutulmalı; bu nedenle genellikle %15-20 polimer konsantrasyonları tercih edilmektedir (Liang vd., 2019). Bu işlemde, çözücü olarak orta uçuculuğa sahip sıvıların kullanılması önemlidir; çünkü yüksek kaynama noktalı çözücüler, buharlaşma sürecini uzatarak film kalitesini olumsuz etkileyebilirken, çok uçucu çözücüler de film yüzeyinde istenmeyen bozulmalara neden olabilmektedir. Bu nedenle, aseton, etil asetat ve sikloheksan gibi çözücüler yaygın olarak kullanılmakta, dimetilformamid (DMF) veya N-metilpirolidon (NMP) gibi çözücüler ise uzun kuruma süreleri nedeniyle daha az tercih edilmektedir. Buharlaşma tamamlandıktan sonra oluşan kuru film, destek yüzeyinden fiziksel olarak ayrılabilir; ancak yapışma durumlarında, film şişmeyen uyum çözücüde bekletilerek ayırım işlemi kolaylaştırılabilir. Düşük maliyetli olması, kalınlığın kolayca ayarlanabilmesi ve uygulama basitliği, bu yöntemi laboratuvar ortamlarında oldukça cazip kılmaktadır (Baker, 2012).



Şekil 6 Döküm bıçağının şematik gösterimi

2.3.2 Gerdirme metodu

Yarı kristal yapıdaki polimerlerin gözenekli membranlara dönüştürülmesinde Solvent içermeyen germe yöntemi yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu teknikte, polimer öncelikle erime sıcaklığının üzerine kadar ısıtılarak ine tabakalar halinde şekillendirilir ve ardından kontrollü bir şekilde gerilir. Gerdirme işlemi sırasında kristal yapılar hizalanırken, amorf bölgelerdeki deformasyon sonucunda mikro porlar oluşur (Baker, 2012; Bierenbaum vd., 1974). Süreç genellikle soğuk ve sıcak germe olmak üzere iki aşamada yürütülür.; ilk aşamada mikro gözeneklerin temeli atılırken, ikinci aşamada nihai por yapısı geliştirilir (Lalia vd., 2013). Bu yöntemle elde edilen polietilen ve polipropilen bazlı membranlar, %90'a varan gözeneklilik düzeyine ulaşabilmekte ve özellikle MF ve UF gibi ayırma süreçlerinde kullanılmak üzere tasarlanmaktadır (Eykens vd., 2017; Scott, 1995). Ayrıca germe tekniği, yüksek kristallik oranına sahip malzemeler için uygun bir üretim yolu sunmakta ve üretilen membranların gözenek boyutları 0.1-0.9 μm arasında değişebilmektedir (Baker, 2012; Scott, 1995). Şekil 2.6'da gerdirme prosesinin bir örneği ve SEM görüntüsü verilmiştir.

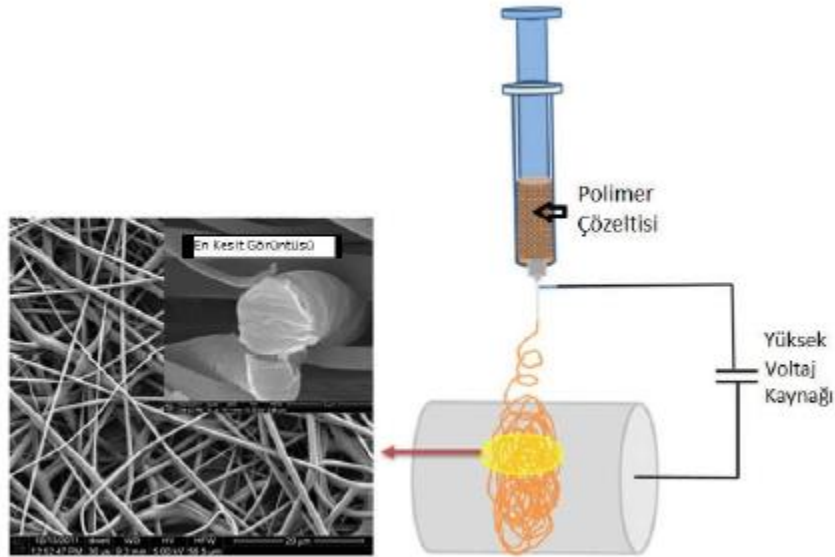


Şekil 7 a) Celgard amrkasıyla üretilen tipik bir gerdirilmiş polipropilen membranlarının yapısı örneklenmiştir. b) tek eksende uygulanan gerdirme işlemi sonucunda oluşan mikro yapısal bozukluklara ait SEM analizi görüntüsü

2.3.3 Elektro çekim (electrospinning) metodu

Elektro çekim, mikro ve nanometre ölçeğinde lif üretimi sağlayan, uygulaması kolay, düşük maliyetli ve çok çeşitli polimer sistemlerine uyumlu bir tekniktir. Bu yöntem, genellikle bir şırınga ya da pipet içine yerleştirilen polimer çözeltisine yüksek gerilim

uygulamasına esasına dayanır. İki elektrot arasında kilovolt düzeyinde bir elektrik potansiyeli oluşturularak, çözeltinin ucu Taylor konisi şeklini alır ve yüzey gerilimi ile viskoziteye baskın gelen elektrostatik kuvvetler sayesinde çözelti ince lifler halinde fışkırarak toplayıcı yüzeye yönlendirilir. Bu süreçte lif çapı, çözücünün buharlaşmasıyla birlikte küçülür ve yüksek elektrik yüklenmesiyle daha da incelerek çok ince lifler elde edilir. Lif morfolojisi ve çapı, polimer çözeltisinin fiziksel özellikleri (viskozite, yüzey gerilimi, iletkenlik), uygulanan voltaj, çözelti besleme hızı, iğne-toplayıcı mesafesi ortam koşulları gibi birçok parametreye bağlıdır. Yüksek yüzey alanına sahip bu nanolif yapılar; filtreleme sistemlerinden biyomedikal uygulamalara, akıllı tekstillerden enerji depolama sistemlerine kadar geniş bir kullanım potansiyeli sunar (İkiz, 2009). Şekil 2.7’de elektro çekim metoduyla membran üretiminin şematik görseli verilmiştir (Lalia vd., 2013).

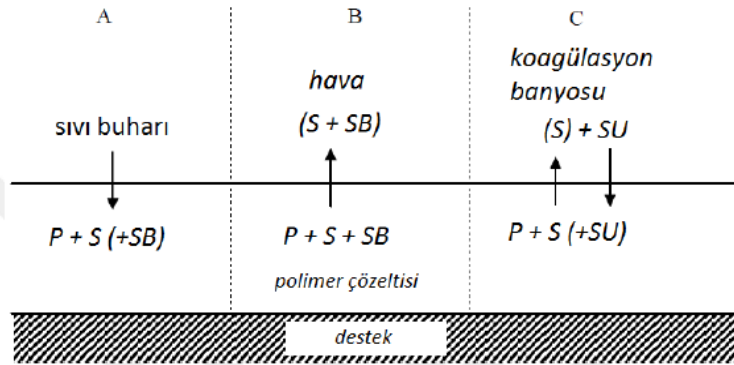


Şekil 8 Elektro çekim metoduyla uygulanan membran üretiminin şematik görseli

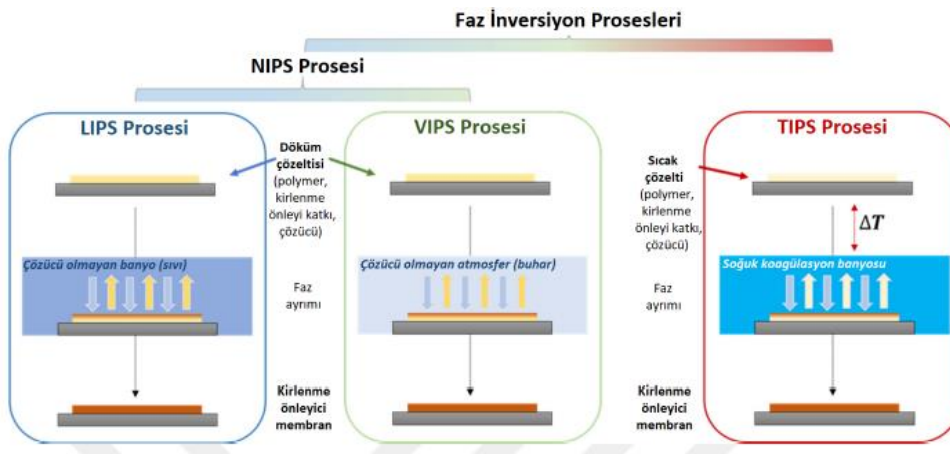
2.3.4 Faz dönüşüm metodu

Polimerik membran üretiminde en yaygın kullanılan yöntemlerden biri olan faz dönüşüm (faz inversiyonu) prosesi, polimer çözeltisinin kontrollü biçimde tek fazdan iki faza ayrılması temeline dayanmaktadır. Bu süreçte, başlangıçta homojen olan çözeltinin belirli koşullar altında cam veya benzeri bir yüzeye dökülmesiyle polimerce zengin olan kısım katı hale geçerek membranın temel yapısını oluştururken, polimer bakımından

seyreltilmiş olan faz ise gözenekli yapının meydana gelmesini sağlar (Ren vd., 2023; Sapalidis, 2020). Kullanılan yöntemler arasında, özellikle daldırma çöktürme (NIPS) ve termal çöktürme (TIPS) teknikleri öne çıkmakta olur; NIPS yöntemi yaygınlığına rağmen, çözücü-difüzyon kinetiğinin çok değişken olması nedeniyle membran morfolojisinin öngörülmesini zorlaştırmaktadır. Buna karşılık, TIPS yöntemi daha az değişken barındırdığı için membran yapısını kontrol etmede daha avantajlıdır (Dong vd., 2021; Tan & Rodrigue, 2019). Ayrıca, faz dönüşüm yöntemiyle membranlarda; gözenek yapısı, kalınlık, geçirgenlik gibi özellikler, çözeltideki polimer konsantrasyonu, çözücü-seyreltilmiş çözücü etkileşimi ve çöktürme ortamının koşulları gibi pek çok parametreye bağlı olarak şekillenmektedir (Baker, 2012; Bassyouni vd., 2019). Bu yönüyle, faz dönüşümü yöntemi hem laboratuvar ölçeğinde esnek kullanım sunmakta hem de endüstriyel üretim için uygunluğu ile dikkat çekmektedir. Faz dönüşümü metodunun şeması Şekil 2.8’de ve faz dönüşümü yöntemlerinin şeması Şekil 2.9’da verilmiştir.



Şekil 9 Faz dönüşüm metodu şeması



Şekil 10 Faz dönüşümü yöntemlerinin şeması

2.3.4.1 TIPS

Termal olarak başlatılmış faz ayrımı (TIPS), çözücü olarak yalnızca yüksek sıcaklıklarda polimeri çözebilen ancak oda sıcaklığında çözücü özelliği göstermeyen maddelerin kullanıldığı bir yöntemdir. Bu teknikte, polimer öncelikle yüksek sıcaklıkta uygun bir taşıyıcı madde içinde çözündürülerek homojen bir sistem elde edilir. Ardından bu çözelti bir yüzey üzerine dökülerek kontrollü biçimde soğutulur. Soğutma sistemi sırasında, polimerin faz ayrımı gerçekleşerek gözenekli yapılar oluşur. Bu yapıların nihai morfolojisi, soğutma hızı ve kullanılan taşıyıcı sıvının özelliklerine bağlı olarak değişkenlik gösterir. TIPS yöntemi, özellikle polietilen (PE) ve polipropilen (PP) gibi kristal yapılı polimerlerin çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle tercih edilir ve bu yöntemle mikrofiltrasyon membranları üretimi mümkündür (Tan & Rodrigue, 2019).

2.3.4.2 VIPS

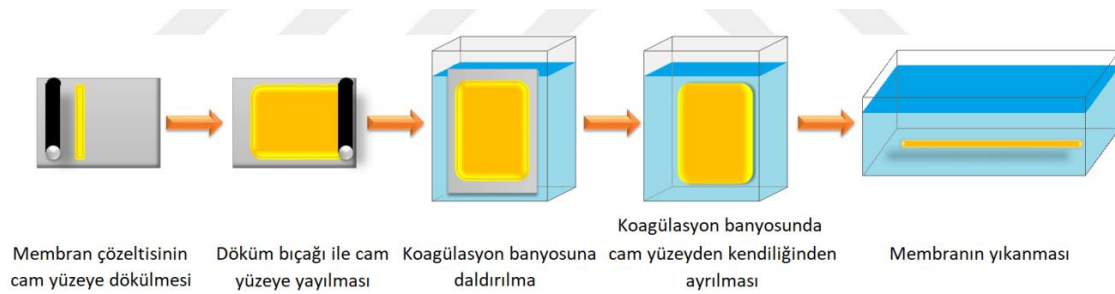
Buhar destekli faz ayrımı (VIPS), polimer çözeltisinin çözücü içermeyen fakat çözücü buharıyla doymuş kontrollü bir atmosferde bekletilmesi esasına dayanır. Bu işlem sırasında, çözücü olmayan maddenin yavaş difüzyonu sayesinde, polimer çözeltisi yüzeyinde kademeli bir faz ayrımı gerçekleşir ve bu da gözenekli bir yapının gelişmesine olanak tanır. Nem oranı, maruz kalma süresi ve polimer derişimi gibi parametreler, membranın üst yüzey özellikleri ve kesitsel morfolojisi üzerinde belirleyici rol oynar. Düşük polimer konsantrasyonlarında süngerimsi yapılar ortaya çıkarken, daha yoğun çözeltilerle hazırlanan membranlarda parmak benzeri gözenek formları gözlemlenebilir. VIPS yöntemi, klasik çözücü-buhar etkileşimine dayandığı için makro boşluk oluşumunu sınırlar ve daha homojen bir yapı oluşmasına katkı sağlar. Bu özellikleri nedeniyle VIPS, özellikle mikrofiltrasyon membranları ve gaz ayrımı uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Dong et al., 2021).

2.3.4.3 NIPS

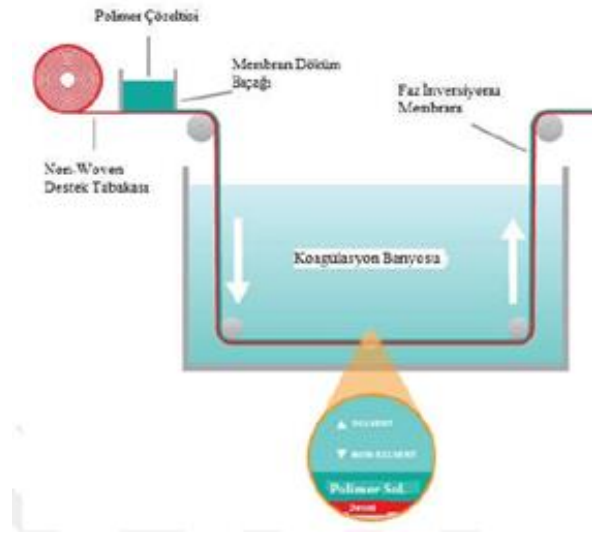
Çözücüye dayalı faz ayrımı yöntemlerinden biri olan çözücü olmayanla faz ayrımı (NIPS), günümüzde yaygın olarak kullanılan zar üretim teknikleri arasında yer almaktadır. Bu yöntemde, polimer ve uygun bir çözücü içeren homojen bir çözeltinin ince

bir film halinde bir yüzeye yayılmasıyla işlem başlar. Ardından bu film, genellikle su gibi çözücü olmayan bir çöktürme banyosuna daldırılır. Bu ortamda çözücü ve çözücü olmayanın karşılıklı difüzyonu gerçekleşir; bu da polimerin çözeltiden ayrılarak çökmesini ve zar yapısının oluşmasını sağlar. Membranın yüzeyinde kalana artık çözücüler ise sonraki durulama aşamalarıyla uzaklaştırılır. NIPS tekniği ile üretilen zarın yapısı; polimerin türü ve konsantrasyonu, çözücü-çözücü olmayan çiftinin seçimi, çöktürücü banyosunun bileşimi ve film döküm koşulları gibi pek çok parametreye bağlıdır (Dong et al., 2021; Tan & Rodrigue, 2019). Özellikle mikro- ve ultrafiltrasyon membranlarının üretiminde tercih edilen bu yöntem, ticari zar üretiminin temelini oluşturmaktadır. Daldırma çökeltme yönteminin uygulandığı teknikler ve bu tekniklerin temel çalışma prensipleri aşağıda açıklanmıştır; bu süreçler, kullanılan polimer türüne göre farklılık göstermektedir.

- Tabaka (flat) membranlar, genellikle düz levha şeklinde ya da spiral olarak sarılmış biçimde kullanılmaktadır. Hazırlama sürecinin genel akışı Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Polimer çözeltisi doğrudan polimer esaslı, dokumasız (non-woven) bir yüzey üzerine uygulanır ve bu işlem sonucunda 50-500 µm kalınlığında bir film elde edilir. Daha sonra bu film, çözücü içermeyen bir koagülasyon banyosuna daldırılarak polimerin çökmesi sağlanır. Membran üretiminde, kullanılan solvent ve non-solvent çiftinin seçimi büyük önem taşır. Ayrıca polimer konsantrasyonu, havalandırma süresi, ortam nemi, sıcaklık ve çöktürme banyosuna eklenen katkı maddeleri de membran özelliklerini etkileyen diğer önemli parametrelerdir. 1000 cm²'den küçük boyutlardaki düz membranlar, manuel veya metal destekler üzerine de uygulanabilmektedir. Bu yöntem ile düz levha membranın üretim prosesi Şekil 2.11'de verilmiştir (Keskin, 2016).



Şekil 11 Membran üretiminin hazırlık aşaması

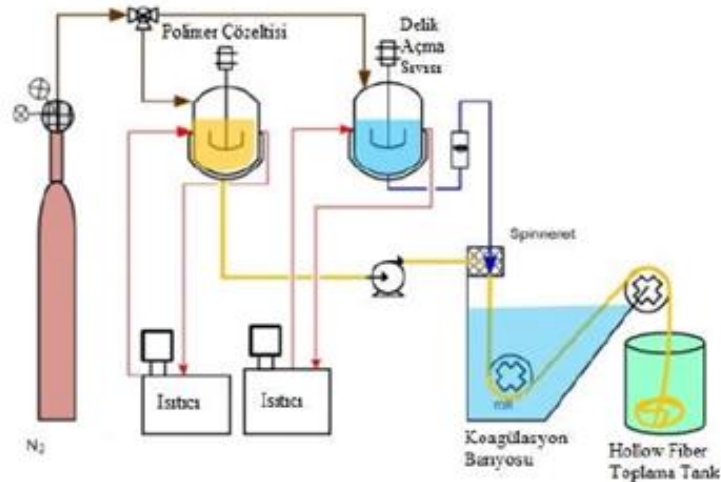


Şekil 12 Faz dönüşümü metodu ile düz levha membran üretim prosesi

- Tüp membranlar, yapı olarak benzerlik gösterirken geometrik boyutları açısından farklılık arz ederler. Çaplarına göre sınıflandırıldığında üç ana grup ortaya çıkar:
 - (i) İçi boş lif membranlar, çapları 0,5 mm'den küçüktür;
 - (ii) Kapiller membranlar, çapları 0,5 mm ile 5 mm arasında değişir;
 - (iii) Tüp membranlar ise 5 mm'den daha geniş çaplara sahiptir.

İçi boş lif ve kapiller membranların üretimi ise üç temel yöntemle gerçekleştirilir: ıslak sarma, nemli sarma ve kuru sarma teknikleri (Keskin, 2016).

Şekil 2.12'de bu yöntem ile içi boşluklu membran üretim prosesi verilmiştir (Ghasem et al., 2012).



Şekil 13 Faz dönüşüm metodu ile içi boşluklu membran üretim prosesi

2.4 Üretim Parametrelerinin Membran Morfolojisine Etkisi

2.4.1 Polimer seçimi

Polimer esaslı membranlar, düşük üretim maliyetleri ve gözenek yapısının daha kontrollü üretilmesi gibi avantajları nedeniyle inorganik membranlara kıyasla daha fazla tercih edilmektedir (Ng et al., 2013). Bu tür malzemeler, farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olduklarından çeşitli ayırma uygulamalarına uygun membranların geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde ticari membranların büyük bir kısmı polimerik malzemelerden üretilmekte olup, bu polimer türlerine ait bazı örnekler Tablo 2.5'te sunulmuştur (Nath, 2017).

Tablo 2.5 Membran üretiminde tercih edilen polimerik malzemeler ve uyguladıkları ayırma prosesleri

Polimerik Materyal	Membran Prosesi
Selüloz nitrat (CN)	MF
Selüloz asetat (CA)	TO, UF, D, MF, GA
Poliamid (PA)	MF, TO, NF, UF, D,
Polisülfon (PSU)	MF, GA, UF
Polikarbonat (PC)	MF, GA, UF, D
Polieterimid (PEI)	MF, UF
Poliimid (PI)	GA
Poli(viniliden florür) (PVDF)	MF, UF
Poli(etrafloroetilen) (PTFE)	MF
Polipropilen (PP)	MF
Poliakrilonitril (PAN)	MF, D, UF
Polivinilalkol (PVA)	PV
Polidimetilsilikon (PDMS)	GA, PV

MF: Mikrofiltrasyon, TO: Ters osmoz, UF: Ultrafiltrasyon, D: Diyaliz, GA: Gaz ayırma, NF: Nanofiltrasyon, PV: Pervaporasyon.

İdeal bir membran polimeri; amorf yapıda, termoplastik özellikte, kırılğan olmayan ve cam geçiş sıcaklığı uygulama sıcaklığından en az 50 °C yüksek olan bir yapıya sahip olmalıdır. Ayrıca yüksek molekül ağırlık, özellikle çözelti çöktürme yöntemiyle hazırlanan membranlar için tercih edilmektedir. Bu değer enjeksiyon kalıplama yöntemiyle işlenen polimerlerle genellikle 30.000-40.000 Dalton aralığındadır. Kristal ya da camsı yapıdaki polimerler ise, aşırı kristalimsi membranlara yol açarak bükülme gibi işlemler sırasında kırılğanlık oluşturabilir. Bunun yanı sıra, üretim sürecinde uygun bir çözücüde çözünürlük göstermesi de polimerin işlenebilirliği açısından önem arz etmektedir. Polimerik membranlar; şekil verilebildikleri, kimyasal türler için sağladıkları seçicilik ve genellikle düşük maliyetli olmaları sayesinde geniş bir uygulama alanına sahiptir (Ng et al., 2013).

Faz dönüşüm membranlarının üretilmesinde genel olarak selüloz asetat (CA), polisülfon (PSU), polietersülfon (PES), poli (viniliden florürü) (PVDF), poliakrilonitril (PAN) ve poliamid (PA) kullanılmaktadır. Yüksek mühendislik polimerlerinin kullanılmasının başlıca sebebi faz dönüşümü yöntemi ile üretilen membranların su arıtımındaki kullanımı için gerekli olan teknik gereksinimlerdir.

Uzun süreli kullanımdan kaynaklı raf ömrü gereksinimi, alg ve mantar gibi membran yüzeyini kirleten sucul organizmaların varlığına karşı direnç gibi gereksinimler polimer seçimi için önemlidir. Membran malzemesi olarak değerlendirilen bir polimer seçimi için önemlidir. Membran malzemesi olarak kullanılabilir. Fakat kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından dikkate değer farklılıklarından dolayı, pratikte sadece sınırlı sayıda polimer tipi kullanılır. Polimer membranların avantaj ve dezavantajları Tablo 2.6'da verilmiştir.

Tablo 2.6 Polimer membranların avantaj ve dezavantajları

Polimer	Avantaj	Dezavantaj
Selüloz Asetat (SA)	Hidrofilik, ucuz, esnek	Düşük termal, kimyasal ve mekanik stabilite
Polisülfon (PS)	Yüksek termal direnç, iyi klor direnci,	Düşük operasyon basınç
Polietersülfon (PES)	geniş gözenek boyutu aralığı, geniş pH aralığı	limiti, hidrofobik yapı

Tablo 2.6 Devamı

Polimer	Avantaj	Dezavantaj
Poli(viniliden florür) (PVDF)	Yüksek mekanik özellik, yüksek termal kararlılık, yüksek kimyasal direnç	Hidrofobik yapı
Poliamid (PA)	Yüksek mekanik özellik, yüksek termal kararlılık, geniş pH aralığı	Düşük klor direnci
Politetrafluoroetilen (PTFE)	Yüksek kimyasal kararlılık, steril edilebilme	Yüksek üretim maliyeti

Selüloz esaslı türevler; doğal polimerler içerisinde membran üretiminde en yaygın kullanılanlardan biri olan selüloz, moleküller arası güçlü hidrojen bağları ve düzenli yapısal formu sayesinde çözücülere karşı yüksek direnç göstermektedir. Bu özellikleri nedeniyle, selüloz türevleri filtrasyon sistemlerinde önemli bir yer tutmaktadır. Özellikle selüloz nitrat (CN) sentetik polimer esaslı filtrasyon membranı olarak geliştirilmiş olup, selüloz asetat (CA) ise daha düşük maliyetli bir alternatif olarak yaygınlık kazanmıştır. SA'nın en büyük avantajlarından biri, farklı gözenek yapılarında üretilebilmesi sayesinde yüksek akı değerlerine ulaşabilmesidir. Selüloz triasetat (CTA) ise %42,3'ün üzerindeki asetil oranıyla karakterize edilen bir başka selüloz türevidir. Bu polimerler genellikle hidrofilik yapıda oldukları için membran kirlenmesine karşı avantaj sağlamakta; ancak dar çalışma sıcaklık aralığı (30-40 °C), sınırlı pH toleransı (pH 3-6) ve klor içeren bileşiklere karşı düşük dayanımları önemli sınırlamalar oluşturmaktadır (Nath, 2017).

Aromatik poliamidler; yüksek sıcaklık koşullarında çalışabilme kapasitesine ve organik çözücülere karşı üstün kimyasal direnç gösterme özelliklerine sahiptir. Bu polimerler, yapılarında bulunan amid (-CONH-) bağları ile tanımlanırlar. Selüloz asetat membranlarda görülen düşük pH toleransı ve sınırlı sıcaklık dayanımı gibi bazı sınırlılıkları aşabilmesine rağmen, kor bazlı birleşiklere karşı daha düşük stabilite gösterirler. Bu durum, klorun poliamid zincirleride yer alan aromatik halkaları tahrip etmesiyle açıklanır; bu zarar, membranın geçiriliğinde artışa ve seçiciliğinde azalmaya neden olabilir (Nath, 2017).

Polisülfonlar; bisfenol-A ile diklorodifenil sülfonun polimerizasyonu sonucu elde edilen, yapısında sülfon (-SO₂) grubu barındıran bir polimerdir. Bu türden membranlar, yüksek moleküler ağırlık ve boyutsal kararlılığa sahip olmalarının yanı sıra, sağlam ve rijit bir yapı sunar. Polisülfon bazlı membranlar geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilir; örneğin, klasik polisülfon membranlar 75 °C'ye kadar, polietersülfon membranlar ise 125 °C'ye kadar çalıştırılabilir. Ayrıca bu polimerler, pH 1 ile 10 arasında geniş bir kimyasal dayanım aralığı sunarken, klorlu ortamlara karşı da görece yüksek direnç gösterir. Aromatik halkalar içinde yer alan sülfon grupları, elektronların hapsolmasını sağlayarak polimerin kimyasal ve termal dayanıklılığı artırır. Gözenek yapılarının kontrol edilebilir olması ve düz ya da tübüler formlarda üretilebilme avantajı sayesinde bu polimer esaslı membranlar, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve ters osmoz gibi birçok ayırma prosesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Nath, 2017).

Polikarbonatlar, yapılarında -OCOO- fonksiyonel grubunu barındırır ve genellikle amorf özellikler gösterirler. Yüksek moleküler ağırlığa sahip olmaları ve yaklaşık 10 µm gibi oldukça ince kalınlıklarda üretilebilmeleri, bu materyalleri başka membran türlerinin üretiminde de katkı maddesi olarak kullanılabilir hale getirir. Diğer amorf polimerlerle karşılaştırıldığında, polikarbonat membranlar sayesinde çeşitli form ve tabakalarda işlenmeleri mümkündür. Özellikle polietilen glikol (PEG) ya da silikon gibi malzemelerle kombine edilerek hemodiyaliz uygulamaları için ideal membranlar üretmekte sıklıkla tercih edilmektedir (Nath, 2017).

Poliakrilonitriller (PAN), genellikle metil metakrilat gibi yardımcı monomerlerle birlikte elde edilen polimer sistemleridir. Üretiminde yaygın olarak faz ayrımı (evre dönüşüm) tekniği tercih edilir. Bu yöntem sayesinde yüksek yapısal kararlılığa sahip membranlar oluşturulabilir. Ayrıca PAN, bazı durumlarda bileşen olarak kullanılarak kompozit membranların hidrofilik özelliklerinin artırılmasında da rol oynayabilir (Scott, 1995).

2.4.2 Çözücü seçimi

Membran üretiminde, polimerlerin çözünmesi için en uygun çözücüler genellikle aprotik yapıya sahip olan dimetilformamid (DMF), N-metil pirolidon (NMP) ve Dimetilasetamid (DMAc) gibi yüksek çözünürlüklü solventlerdir. Buna karşılık, tetrahidrofuran, aseton, dioksan ve etil format gibi düşük çözünürlük kapasitesine sahip çözücüler çoğunlukla tercih edilmez (So et al., 1973).

Hazırlanan döküm çözeltisindeki polimer derişiminin artması, membranin gözenekliliğini ve su geçirgenliğini olumsuz yönde etkiler. Ultrafiltrasyon (UF) membranları için ideal polimer konsantrasyonları genellikle %15 ila %20 (ağırlıkça) arasında değişirken, ters osmoz (TO) ve gaz ayırma uygulamalarında bu oran yaklaşık %25'e kadar çıkar. Özellikle eğirme (spinning) yöntemi ile içi boş fiber membranların üretiminde, 60-80 °C sıcaklıkta çalışan sistemlerde çözelti içinde %35 oranında polimer bulunması yaygındır (Baker, 2012).

2.4.3 Çökelme ortamı

Membran üretiminde çöktürme ortamı olarak en yaygın tercih edilen çözücü sudur. Ancak, metanol veya izopropanol gibi organik çöktürücüler kullanıldığında, çöktürme hızı suya kıyasla belirgin şekilde azalır. Bu yavaş çöktürme süreci, daha az gözenekli, yoğun yapıda ve akı değeri daha düşük olan membranların oluşmasına yol açar. Ayrıca bu tür membranlar, su ile çöktürülenlere göre daha homojen ve daha az anizotropik yapı gösterirler. Çöktürme banyosunun sıcaklığı da membran morfolojisi üzerinde etkili bir faktördür ve sanayi ölçeğinde bu sıcaklığı da membran morfolojisi üzerinde etkili bir faktördür ve sanayi ölçeğinde bu sıcaklık sıkı biçimde kontrol altında tutulur. Düşük sıcaklıklı banyolar genellikle düşük geçirgenliğe sahip, daha seçici membranların oluşmasını destekler. Bu nedenle, soğutulmuş su ortamları özellikle selüloz asetat bazlı ters osmoz membranlarının üretiminde yaygın olarak tercih edilmektedir (Baker, 2012).

2.5 Nefes Alabilen Su Geçirimsiz Membranlar

Nefes alabilir su geçirmez membranlar, kullanıcının kuru kalmasını sağlarken aynı zamanda terleme sonucu oluşan su buharının dış ortama atılmasına olanak tanır; bu özellikleri sayesinde özellikle koruyucu ve fonksiyonel tekstillerde, dış giyimde, medikal ürünlerde ve elektronik koruyucularda yaygın olarak tercih edilmektedir. (Chen et al., 2023; Kang et al., 2007). Bu tür membranlar, dış etkilere karşı koruma sunarken, iç ortamda nemin birikmesini önleyerek termal konforu da korurlar. Yapısal olarak mikro gözenekli hidrofobik ya da gözeneksiz hidrofilik biçimde tasarlanabilen bu membranlarda; poliüretan, politetrafloroetilen (PTFE), poliester ve polivinilklorür gibi polimerler kullanılmaktadır (Lomax, 2007; Du et al., 2021).

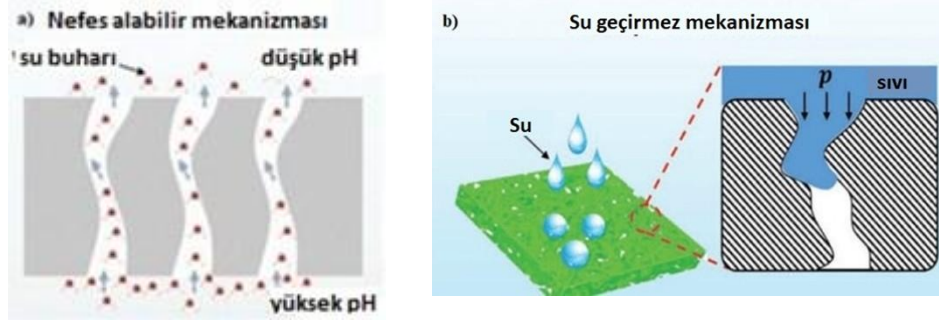
Mikro gözenekli yapılar buharı küçük gözenekler yoluyla dışarı atarken, yoğun yapıli hidrofilik membranlar su buharını moleküler difüzyonla taşıır (Du et al., 2022; Tehrani-Bagha, 2019). Bu özelliklerin sağlanabilmesi için, membranların minimum 400 g/m².gün su buharı geçirgenliğine ve en az 500 cmH₂O su basıncı dayanımına sahip olması gerekir. Üç farklı membran yaklaşımı arasında;

- tam geçirimsiz,
- yalnızca su itici,
- hem su geçirmez hem buhar geçirgen

yalnızca üçüncüsü uzun süreli kullanımda hem koruma hem de kullanıcı konforunu birlikte sunabilmektedir (Kang et al., 2007).

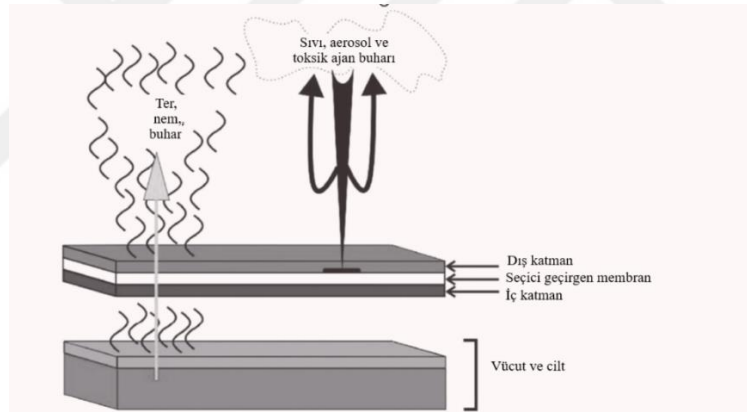
2.5.1 Hidrofobik mikro porlu membranlar

Mikro porlu membran teknolojisinin en bilinen örneklerinden biri olan Gore-Tex, 1976 yılında Robert W. Gore tarafından geliştirilmiş olup günümüzde hala sektörde yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu membranların özgün yapısı, santimetrekare başına milyarlarca mikroskobik gözenek içermekte olup, bu gözenekler su damlalarından çok daha küçük ancak su buharı moleküllerinden büyük olacak şekilde optimize edilmiştir. Bu sayede su geçişi engellenirken, buharın dış aktarımı mümkün hale gelir (Horrocks & Anand, 2000). Mikro porlu membranlar genellikle PES, PTFE, PU ve PVC (polivinil klorür) gibi polimerlerden elde edilmekte ve farklı üretim teknikleri ile şekillendirilmektedir (Zhang et al., 2015). Eriyik üfleme, solvent uzaklaştırma, köpük kaplama, mekanik fibrilasyon ve çöktürme bu yöntemler arasında yer almakta olup; özellikle mekanik fibrilasyon tekniğı ile üretilen çift eksenli gerilmiş PTFE membranlar, istenilen gözenek yapısını sağlama konusunda öne çıkmaktadır (Mukhopadhyay & Vinay Kumar, 2008a). Mikro gözenek yapının ideal olarak 2-3 µm arasında homojen biçimde dağılım göstermesi, su geçirmezlik ve buhar geçirgenliğini dengelemek açısından kritik öneme sahiptir. Çöktürme bazlı tekniklerde ise özellikle poliüretan, çözücü ortamdan çıkarılarak su banyosunda katılaştırılır ve bu sayede mikro gözenekli bir yapı oluşturulur (Mukhopadhyay & Vinay Kumar, 2008a, 2008b). Hidrofobik mikro porlu membranların mekanizması Şekil 2.13'te verilmiştir (Gong et al., 2023).



Şekil 14 Hidrofobik mikro porlu membranda a) nefes alabilir mekanizması b) su geçirmez mekanizması şematik gösterimi

Seçici geçirgen malzemeler, çok katmanlı kompozit sistemlere dayanırlar ve vücuttan su buharının seçici olarak geçmesine izin verirken sıvı, buhar ve aerosol formlarında kimyasal ve biyolojik tehlikelerin girişini önlerler. Şekil 2.14'te görsel bir örnek verilmiştir. Seçici olarak geçirgen membranların kullanımı genellikle koruyucu giysinin ağırlığında ve hacminde azalmaya yol açar.



Şekil 15 Seçici geçirgen membranın 3 katmanlı koruyucu elbise içindeki şematik gösterimi (Dolez, 2013)

2.5.2 Hidrofilik gözeneksiz membranlar

Hidrofilik membran sistemlerinde, su buharının taşınımı genellikle amorf bölgelerde meydana gelen hidrojen bağları aracılığıyla gerçekleşmektedir. Bu nedenle, bu tür etkileşimleri destekleyen polimerlerin tercih edilmesi büyük önem taşımaktadır.

Ancak, polietilen glikol (PEG) ve polivinil alkol (PVA) gibi yüksek hidrofilik özellik gösteren polimerler, su ile temas ettiklerinde aşırı şişme eğiliminde olduklarından, membran üretiminde genellikle tek başına kullanılmazlar. Bu sorunu aşmak amacıyla

Seçici geçirgen membran, su buharı moleküllerinin geçişine izin veren, belli molekül ağırlığındaki moleküllerin geçişine ise seçici olan membran olarak tanımlanmaktadır. Su buharına karşı seçici geçirgenlik özelliği sağlık ve tarım uygulamaları ve özellikle kişisel güvenlik amaçlı tekstil uygulamaları için önemlidir.

Çözelti-difüzyon membranı olarak da bilinen bu tip membranlar, geçirgen ve yarı-geçirgen özellikte farklı polimerlerin bileşiminden oluşur. Fickain Difüzyon teorisine göre işlev görür. Şekil 2.14'te gösterildiği gibi, çözelti-difüzyon membran teknolojisi koruyucu giysinin farklı katmanları arasında yer alarak kullanıcının vücudundaki nem buharının buharlaşmasını sağlar, böylelikle vücut ısısının düşmesine sebep olur. Bu durum hem ısı stresinin düşmesine hem de toksik kimyasallara karşı koruma sağlarken aynı zamanda düşük ağırlık ve hacim ile de kullanıcı konforunu artırır.

Tehlikeli kimyasallarla, sıvı ve gazlara karşı koruma mevcut teknolojisi iki yaklaşıma dayanmaktadır. Bunlardan biri kumaş ile lamine haldeki geçirgen olmayan film ile sağlanan tam bariyer korumasıdır. Diğer yaklaşım ise adsorban olarak karbon kaplamanın kullanıldığı buhar ve hava için geçirgen, sıvılar için geçirgen olmayan yarı geçirgen film teknolojisidir. Seçici geçirgen membran teknolojisi kapsamında kimyasal koruyucu polimerlerin Teflon™ membran ile birlikte kullanıldığı ürünler, Gore™ ve Chempak® tarafından geliştirilmiştir. Tablo 2.7'da faz dönüşümü yöntemiyle üretilmiş ve ticarileştirilmiş ürünlerin listesi bulunmaktadır.

Tablo 2.7 Faz dönüşüm yöntemiyle üretilmiş ve ticarileştirilmiş ürünler

Kullanılan Polimer	Ticari İsim
PTFE	Goretex™
Poliüretan	Permax®
Poliester	Smylex®, Perprene®, Hytrel®, Artiteand®
Polivinil klorür	Saran™
Poliviniliden florür	Tedlar®
Polietereter keton	Victrex®

2.6.1 Literatür örnekler

Literatürde seçici geçirgen polimerik membran üretmek ve performansını artırmak için birçok çalışma yapılmıştır. Seçici geçirgen membranların üretiminde genel olarak ıslak faz dönüşüm metodu kullanılmaktadır.

Wang ve arkadaşları çöktürücü banyosu sıcaklığının üretilen PVDF membran morfolojisi üzerine etkileri çalışmışlardır. Düşük çöktürücü banyo sıcaklığında gözeneksiz bir üst katman oluştuğu ve kuruma sırasında büzüşme gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Çöktürme banyosu sıcaklığı arttıkça gözenekli üst katman oluşumu artmış ve süngerimsi yapı elde edilmiştir. Ayrıca büzüşmenin oranı ciddi oranda azalmıştır (X. Wang et al., 2009).

Yeow ve arkadaşları farklı çözücü kullanımını membran morfolojisi üzerine etkilerini çalışmışlardır. Çözücü olarak trietil fosfat (in. Triethyl phosphate (TEP)) kullanıldığında süngerimsi yapıda bir membran oluşmuştur. Çalışmada elde edilen süngerimsi yapının TEP ve su arasındaki düşük afinitinin süngerimsi yapının oluşumunu tetiklediği belirtilmiştir. Çözücü olarak NMP kullanıldığında genel olarak makro boşluklu bir yapı oluşken N,N-Dimetil asetamid (ing. N,N-Dimethyl acetamide (DMAc)) ve N,N-Dimetilformamid (ing. N,N-Dimethylformamide (DMF)) kullanıldığında süngerimsi üst tabaka ve parmaklı yapıların oluştuğu gözlemlenmiştir (yeow et al 2004). Membran morfolojisinin kullanılan çözücüye göre değişimini inceleyen çalışmalarda benzer sonuçlar elde edilmiştir (Bottino et al., 1991; Shih et al., 1990).

Polimer çözeltisine eklenen katkı maddelerinin morfoloji üzerine etkisini belirlemek için yapılan çok sayıda çalışma vardır. Tomaszewska ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada düz plaka halinde membran üretiminde polimer çözeltisine LiCl eklenmesinin morfoloji üzerine etkisi araştırılmıştır. LiCl konsantrasyonu arttıkça büyük boşlukların oluştuğu ve maksimum gözenek boyutu ve porozitenin arttığı gözlemlenmiştir (Tomaszewska, 1996). Elde edilen sonuçlar Bottino ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmanın sonuçları ile benzerlik göstermektedir (Bottino et al., 1988).

Polivinilpirolidon (PVP) membran üretiminde eklenen katkı maddelerinden en çok kullanılanlardan biridir ve yüksek poroziteye sahip membranlar üretmek için tercih edilmektedir. PVP hidrofilik karakterinden dolayı polimer çözeltisinin faz dönüşümü sırasında sıvı-sıvı karışma prosesinin ve çözücü olmayan maddenin membran içerisine akışını desteklediği için büyük parmaklı yapıların oluşmasını artırmaktadır.

Bu konuda literatürde birçok çalışma yapılmıştır (Buonomenna et al., 2004; Deshmukh & Li, 1998; Kong & Li, 2001; D. Wang et al., 1999)

Poli(etilen glikol) (PEG) da polimerik katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Polimer çözeltisinin viskozitesini arttırarak küçük parmaklı yapıların oluşumunu desteklediği gözlemlenmiştir (Mansourizadeh & Ismail, 2011).

Polisülfon bazlı düz plaka membran üretiminde seçilen çözücünün etkisini araştıran birçok çalışma bulunmaktadır. Tsai ve meslektaşları zayıf çözücü olan 2-pirolidon (2P) kullanılarak yüksek poroziteye sahip bir membran elde ederken daha iyi bir çözücü olan N-metilpirolidon (NMP) kullanıldığında aynı yapının oluşmadığını belirtmişlerdir (Tsai et al., 2010). Aynı şekilde membran morfolojisine çözücünün etkisini çalışan bir araştırmada zayıf çözücü kullanıldığında gözenekli bir yapı elde edilirken iyi çözücü sisteminde büyük boşlukların oluştuğu belirtilmiştir (Yeow et al., 2004).

Kullanılan polimerin molekül ağırlığının etkisi üzerine yapılan çalışmada 10 farklı molekül ağırlığına sahip polisülfon seçilmiştir. Ve molekül ağırlığının morfoloji üzerine etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir (Hořda et al., 2013).

Polimer çözeltisine eklenen poli(etilen glikol) (PEG) ile daha gözenekli bir membran yüzeyi ve gravimetrik porozitenin arttığı Kim ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada belirtilmiştir (Kim & Lee, 1998). Chakrabarty ve arkadaşları kullanılan PEG'in molekül ağırlığı arttıkça gözenek sayısının ve gravimetrik porozitenin arttığını belirtmişlerdir (Chakrabarty et al., 2008).

Polimer çözeltisine eklenen anyonik non-iyonik ve katyonik sürfaktanların polietersülfon (PES) membranlarının morfolojisi üzerine etkisini araştıran bir çalışmada küçük miktarda eklenen katkı maddelerinin alt tabakadaki makro boşluk ve parmaklı yapıların oluşumunu arttırdığı gözlemlenmiştir. Aynı zamanda, membranların yüzey analizi de ortalama gözenek boyutu, gözenek yoğunluğu ve yüzey porozitesinin arttığını göstermiştir. (Rahimpour & Madaeni, 2007). Rahimpour ve arkadaşlarının yaptığı bir diğer çalışmada hidrofilik poli(sülfoksit-amid) (PSA) sentezlenmiş ve polietersülfon (PES) polimer çözeltisine farklı konsantrasyonlarda eklenmiştir. PSA eklenen membranlarda temas açısı ölçümleri hidrofilik özelliğin arttığını göstermiştir. Küçük gözenek boyutuna sahip membranlar üretilirken üst katman kalınlığının arttığı gözlemlenmiştir (Rahimpour et al., 2009).

Membran performansını arttırmak için farklı polimer karışımlarının kullanılması literatürde çok yaygındır. Rahimpour ve arkadaşları polietersülfon bazlı membranlara selüloz asetat ftalat (ing. Cellulose acetate phthalate (CAP)) eklemişler ve kullanılan CAP konsantrasyonunun membran morfolojisi ve performansındaki değişimleri araştırılmıştır. Polimer çözeltisine gözenek yapımını arttırmak için Polivinilpirolidon (PVP) eklenmiştir. CAP konsantrasyonu %40'ın üzerine çıktığında membran yüzeyinde büyük ve görünür gözeneklerin oluştuğu belirtilmiştir. %2 PVP eklendiğinde ise PES/CAP membran morfolojisinin ince üst tabaka ve parmaklı yapıların bulunduğu asimetric membran özelliğine dönüştüğü gözlemlenmiştir (Rahimpour & Madaeni, 2007).

Üçlü polimer karışımının kullanıldığı bir diğer çalışmada selüloz asetat (ing. Cellulose acetate (CA)), polisülfon (PSf) ve sülfonlanmış poli(eter eter sülfon) (SPEEK) kullanılmıştır. PSf konsantrasyonu %20 olan membranda membran performansında artış gözlemlenmiştir. PSf yerine SPEEK eklenmesi ile üçlü CA/PSf/SPEEK karışım membranları üretilmiş ve SPEEK konsantrasyonu arttıkça membran performansında artış olduğu görülmüştür. SPEEK konsantrasyonu %15 olan üçlü karışım membranlarının en yüksek saf su akışı ve maksimum gözenek boyutuna sahip olduğu belirtilmiştir. (Arthanareeswaran et al., 2008).

Literatürde polimer karışımlarının yanı sıra selüloz asetatın tek olarak kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur. Saljoughi ve arkadaşları asimetric selüloz asetat membran üretiminde PVP katkı maddesinin ve çöktürme banyosu sıcaklığının etkisini araştırmışlardır. PVP konsantrasyonu %3'e kadar arttırıldığında makro boşlukların oluşumunda artış gözlemlenmiştir. Fakat PVP konsantrasyonu %3'ten %6'ya çıkarıldığında makro boşluk oluşumu bastırılmış ve saf su akış hızı (ing. Pure water flux (PWF)) azalmıştır. Çöktürme banyosu sıcaklığı 0 °C'den 25 °C'ye çıkarıldığında PWF artarken 50 °C'ye çıkarıldığında hidrofilisitedeki azalma sebebiyle PWF'de fark edilir bir azalma görülmüştür (Saljoughi & Mohammadi, 2009). Saf ve PEG 600 katkılı selüloz asetat membranlarının ultrafiltrasyon performansları üzerine yapılan bir çalışmada PEG eklendikçe ortalama gözenek boyutu ve porozitenin arttığı görülmüştür. Uygun PEG konsantrasyonu kullanıldığında mekanik özelliklerin de arttığı gözlemlenmiştir.

Suleiman ve arkadaşları yaptığı çalışmada sülfonlanmış poli(stiren-izobütülen-stiren) (SIBS) kopolimeri çözücü dökme yöntemi ile membran hazırlanması için kullanılmıştır. Çalışmada farklı molekül ağırlık ve polistiren ağırlık oranı kimyasal koruyucu kıyafet uygulamalar üzerine etkileri araştırılmıştır. Farklı sülfonlanma seviyesine sahip kopolimerlerin ve farklı iyon substitüsyonunun (Ba^{+2} , Ca^{+2} , ve Mg^{+2}) fiziksel özelliklerde yaptığı değişimin taşıma özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Dimetil metil fosfonat (ing. Dimethyl methyl phosphonate (DMMP)) geçirgenliği bütün katyonlar için azaltılmıştır. Aynı zamanda, katyon yüklemesi ile su buharı geçirgenliği de azaltılmıştır. Bunun sebebi olarak su geçişinden sorumlu olan sülfon grupları ile katyonların interaksiyonu düşünülebilir (Suleiman et al., 2013).

2020 yılında yapılan çalışmada yüksek kimyasal kararlılık ve güçlü bariyer özellikleri nedeniyle poliviniliden florür (PVDF) bazlı seçici geçirgen membran üretilmiştir. Zhao ve arkadaşları, farklı iyon değişimi kapasitesine (ing. ion Exchange capacity (IEC)) sahip PVDF bazlı sodyum sülfonatlı membranları çözücü dökme yöntemi ile hazırlamışlardır. Çalışmanın sonuçları yüksek IEC değerinin su buharı geçirgenliği (ing. Water vapor transmission rate (WVTR)) ve kimyasal savaş ajanlarına karşı olan seçiciliğe katkı sağlarken nemli ortamlarda boyutsal kararlılık ve mekanik özelliklerinde düşüşe neden olduğunu göstermiştir. Aynı şekilde düşük IEC değerine sahip membranlarda boyutsal kararlılık ve mekanik özellik çok iyi olmasına karşın düşük WVTR ve seçicilik elde edilmiştir. Kimyasal koruyucu kıyafetlerde uygulama yapılabilmesi için IEC değerinin ayarlanması gerekmektedir. IEC değeri 1,5-2 mmol/g olan membranların su buharı geçirgenliğinin kimyasal savaş ajanları geçirgenliğinden yüksek olduğunu ve bunun yanında iyi mekanik özelliklere sahip olduklarını göstermiştir (Zhao et al., 2020).

3. MATERYAL METOD

3.1 Kimyasal Malzemeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemelerin marka bilgileri ve ürün kodları Tablo 3.1’de verilmiştir. Kullanılan kimyasallara ekstra kurutma veya saflaştırma işlemi yapılmıştır.

Tablo 3.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemelerin marka bilgileri ve ürün kodları

Kimyasal Adı	Marka	Kod
Poliviniliden florür (PVDF) (Mn= 71.000 Da)	Sigma-Aldrich	427152
Polietersülfon (PES) (pellets)	Sigma-Aldrich	191094
Selüloz asetat (CA) (MN= 50.000 Da)	Sigma-Aldrich	419028
N,N-Dimetilasetamid (DMAc)	Sigma-Aldrich	8.03235

3.2 Aletler ve Cihazlar

Deneysel çalışmalar membran üretimi ve membranların analizi için kullanılan cihazlar ve aletler;

- Isıtıcıli manyetik karıştırıcı (IKA, RCT)
- Düz levha döküm makinesi (MTI Corporation)
- Döküm bıçağı (MTI Corporation, 250mm)
- Kumpas (Mitutoyo, 150mm, 0,01 çözünürlük)
- Hassas terazi (Densi, 0,1 mg hassasiyet)
- Taramalı elektron mikroskobu (SEM) (TESCAN, VEGA 3SBH)
- Mekanik test cihazı (AMETEK LLYOD LS1 Model)
- İklimlendirme kabini (Mayso)

3.3 Blend Membran Çözeltilerinin Hazırlanması

Blend membran çözeltileri poliviniliden florür (PVDF) ana polimer olmak üzere ikinci polimerler ve N,N-Dimetilasetamid (DMAc) çözücünden oluşmaktadır.

Polimer çözeltisinin oranı %18 (a/a) polimer ve %82 (a/a) solvent olarak sabit tutulmuştur. Blend membran çözeltilerinin hazırlanmasında, solventin üzerine polimerler eklenir ve balık ile karıştırılarak çözülme işlemi başlatılmıştır. Bu membranların çözeltileri 25 °C oda sıcaklığında hazırlanmıştır ve 1 gün boyunca manyetik karıştırıcıda homojen olarak çözünmesi için karışıma bırakılmıştır. Polimer çözeltisindeki gazları gidermek için membran dökümü yapılmadan önce en az 3 saat bekletilerek yapılmıştır.

PVDF ve ikinci polimer arası konsantrasyon oranları %5-10-20-30 (a/a) olacak şekilde uygulanmıştır. İkinci polimer olarak selüloz asetat (CA) ve polietersülfon (PES) kullanılmıştır. Blend membranların çözeltileri PVDF polimeri, ikinci polimer ve solvent oranları Tablo 3.2’de açıklanmıştır. Membran çözeltilerinin hazırlanmasında toplam polimer çözeltisi ve solvent oranı sabit tutulmuş olup ikinci polimer ve ana polimer miktarları değiştirilmiştir.

Tablo 3.2 Blend membranlar için membran kodları ve polimer çözeltisi oranları

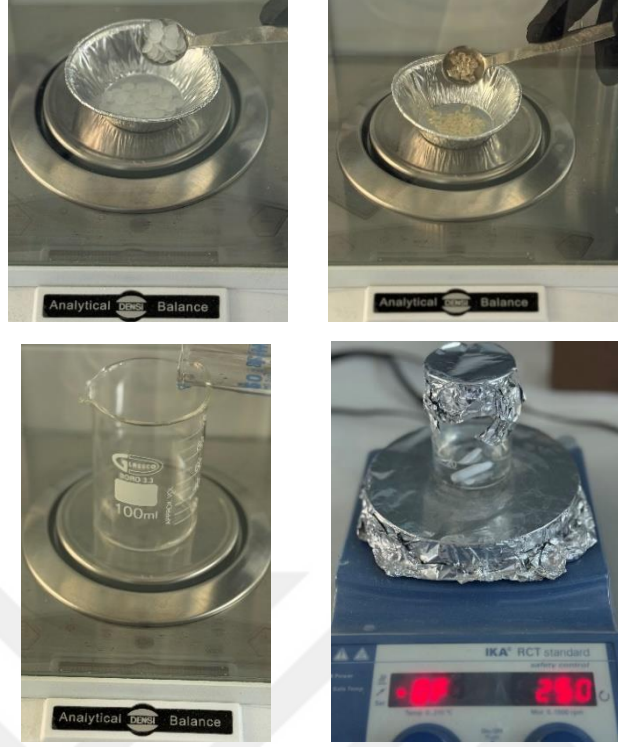
Membran Kodu	Polimer birleşimi* (Ana poli.: ikinci poli.)	Dökme Bıçağı (µm)	Dökme/ Banyo Sıcaklığı (°C)
PV/CA-01	80% PVDF/ 20%CA	150	25
PV/CA-02	80% PVDF/ 20%CA	150	40
PV/CA-03	80% PVDF/ 20%CA	200	25
PV/CA-04	80% PVDF/ 20%CA	200	40
PV/CA-05	80% PVDF/ 20%CA	200	60
PV/CA-06	90% PVDF/ 10%CA	150	25
PV/CA-07	90% PVDF/ 10%CA	150	40
PV/CA-08	90% PVDF/ 10%CA	200	25
PV/CA-09	90% PVDF/ 10%CA	200	40
PV/CA-10	90% PVDF/ 10%CA	200	60
PV/CA-11	95% PVDF/ 5%CA	150	25
PV/CA-12	95% PVDF/ 5%CA	150	40
PV/CA-13	95% PVDF/ 5%CA	150	60
PV/CA-14	95% PVDF/ 5%CA	200	25
PV/CA-15	95% PVDF/ 5%CA	200	40

Tablo 3. 2 Devamı

Membran Kodu	Polimer birleşimi* (Ana poli.: ikinci poli.)	Dökme Bıçağı (µm)	Dökme/ Banyo Sıcaklığı (°C)
PV/CA-16	95% PVDF/ 5%CA	200	60
PV/CA-17	95% PVDF/ 5%CA	250	40
PV/CA-18	95% PVDF/ 5%CA	250	60
PV/PES-01	80% PVDF/ 20%PES	150	25
PV/PES-02	80% PVDF/ 20%PES	150	40
PV/PES-03	80% PVDF/ 20%PES	200	25
PV/PES-04	80% PVDF/ 20%PES	200	40
PV/PES-05	80% PVDF/ 20%PES	200	60
PV/PES-06	90% PVDF/ 10%PES	150	25
PV/PES-07	90% PVDF/ 10%PES	150	40
PV/PES-08	90% PVDF/ 10%PES	200	25
PV/PES-09	90% PVDF/ 10%PES	200	40
PV/PES-10	90% PVDF/ 10%PES	200	60
PV/PES-11	70% PVDF/ 30%PES	150	25
PV/PES-12	70% PVDF/ 30%PES	150	40
PV/PES-13	70% PVDF/ 30%PES	150	60
PV/PES-14	70% PVDF/ 30%PES	200	25
PV/PES-15	70% PVDF/ 30%PES	200	40
PV/PES-16	70% PVDF/ 30%PES	200	60
PV/PES-17	70% PVDF/ 30%PES	250	25
PV/PES-18	70% PVDF/ 30%PES	250	40
PV/PES-19	70% PVDF/ 30%PES	250	60

*Döküm çözeltileri %18 polimer karışımı ve %82 solvent kombinasyonu ile hazırlanmıştır.

Blend membran için polimer çözeltilerinin hazırlama yöntemi Şekil 3.1’de verilmiştir. Polimerler ve solvent ağırlıkça tartıldıktan sonra bir beherin içinde solventin üzerine polimerler eklenerek çözündürme işlemi yapılmıştır.

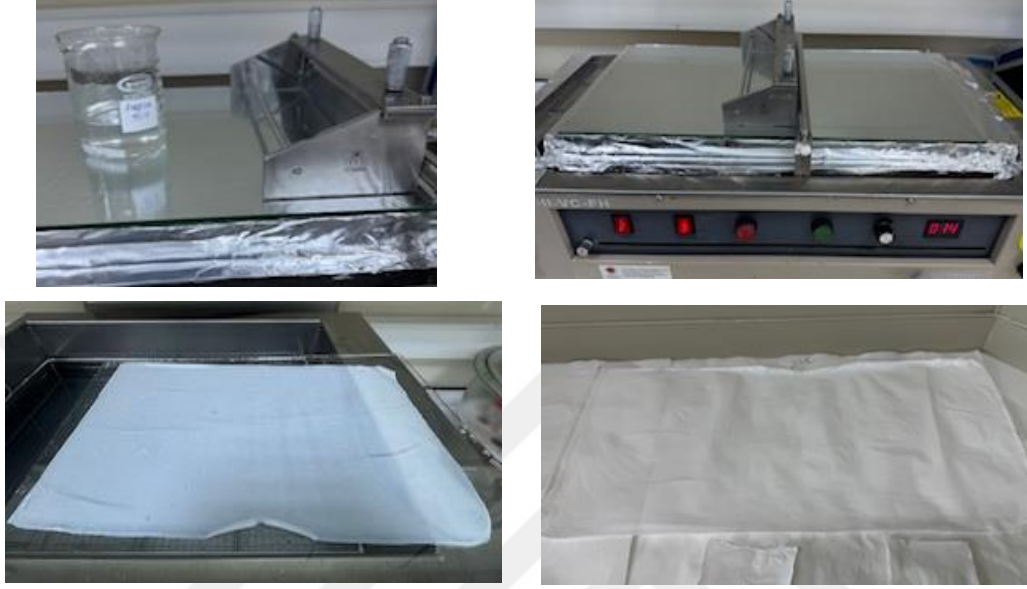


Şekil 17 Blend membran için polimer çözeltilerinin hazırlama yöntemi

3.4 Düz Plaka Membran Üretimi

PVDF bazlı düz levha membranların üretiminde NIPS'e dayalı kuru/ıslak faz ters çevirme yöntemi tercih edilmiştir. Oda sıcaklığında, toplam polimer konsantrasyonu %18 (a/a) olan PVDF bazlı karışım polimer çözeltileri %82 (a/a) olan N,N-Dimetilasetamid (DMAc) içinde çözülerek hazırlandı. Hem CA içeren PVDF bazlı membranlar hem de PES içeren PVDF bazlı membranlar aynı üretim koşullarında üretilmiştir. Döküm cihazının sıcaklığı üretim yapılacak olan sıcaklığa ayarlanır ve üzerine polimer çözeltisi, cam malzeme ve döküm kalınlığını ayarlayacak olan bıçak yerleştirilerek tüm malzemelerin aynı sıcaklığa gelmesi beklenir. İlk adımda, homojen olarak hazırlanmış polimer çözeltisi cam yüzeye belirli bir hacimde dökülmüş ve ardından çözeltinin üzerine sabit kalınlıkta ayarlanmış döküm bıçağı yerleştirilir. Döküm bıçağı 150-200-250 μm olmak üzere üç farklı kalınlık aralıklarında kullanılmıştır. Otomatik bir döküm cihazı yardımıyla cam alt tabaka üzerinde sabit 14 mm/s hızında düzgün bir film oluşturuldu. Döküm filmler, kısmi çözücü buharlaşmasına izin vermek için döküm cihazında 25-40-60 derecede 30 saniye bekletildi ve ardından döküm sıcaklığıyla aynı sıcaklıkta damıtılmış su içeren bir çöktürme banyosuna daldırıldı.

Membran faz ayrımının gerçekleşmesine izin vermek için 1 dakika boyunca banyoda tutuldu. Çöktürme banyosundan çıkarılan membranlar oda sıcaklığında 24 saat kurumaya bırakıldı. Bu yöntemle hazırlanan membranlara ait üretim adımları Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 18 Düz levha membranı üretim aşamaları

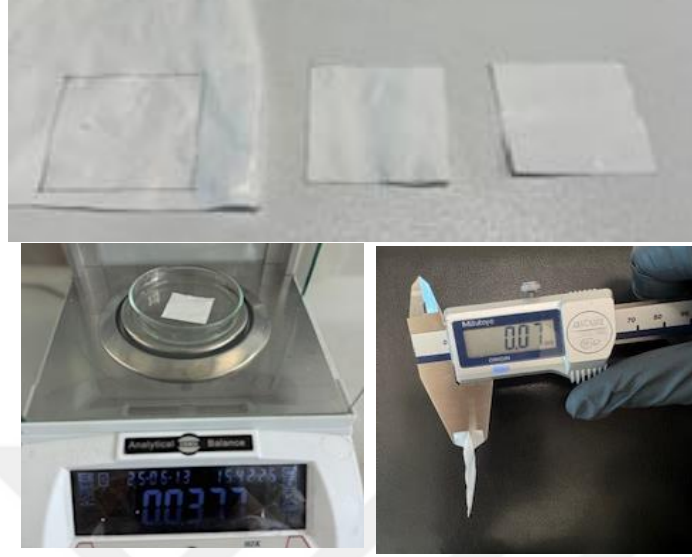
3.5 Membranın Karakterizasyonu

Üretilen membranlara karakterizasyon ve performans testlerinden önce ağırlık ve kalınlık ölçümleri yapılmıştır. Morfolojik karakterizasyon analizini SEM cihazı kullanılarak yapılmış olup sonrasında ise mekanik test ile germe-çekme performans analizi ve su buharı geçirgenlik oranı (MVTR) performans analizi yapılmıştır.

3.5.1 Ağırlık/ Kalınlık analizi

Üretilen membranlar 3x3 cm boyutlarında kesilir ve her membran için 3 paralel olarak analiz edilmiştir. Kesilen numunelerin kalınlığını ölçmek için Mitutoyo marka dijital bir kumpas (0,01 mm çözünürlük) kullanıldı, ağırlık ölçümleri için ise Densi marka analitik bir terazi ($\pm 0,0001$ g hassasiyet) kullanıldı. Şekil 3.3’te membran kalınlığı ve ağırlık

ölçümü verilmiştir. 3 farklı numunenin sonuçlarının ortalaması alınarak değerlendirilmiştir.



Şekil 19 Üretilen membranların 3x3 boyutunda kesilmesi ve ağırlık/kalınlık ölçümünün yapılması

3.5.2 SEM analizi

Mikro yapısal analiz taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirildi; membran örneği uygun boyutlarda kesildi, sıvı nitrojene daldırıldı ve pürüzsüz bir kesit elde etmek için kırıldı. Kırılan membran daha sonra karbon bant kullanılarak dikey bir numune tutucuya mont edildi. Quorum kaplayıcı kullanılarak 20 mA akımda 120 saniye boyunca Altın/Paladyum (Au/Pd) püskürtme kaplaması yapıldıktan sonra, istenen büyütmelede SEM görüntüleri elde edildi. Şekil 3.4'te Au/Pd kaplama ve SEM analizi cihazı verilmiştir.



Şekil 20 Membran örneğinin Au/Pd kaplamasının yapılması

3.5.3 Mekanik performans

Analiz için numuneler ASTM D882'ye göre üretilen membranlardan 3'er paralel olacak şekilde kesilir. AMETEK LLYOD LS1 model mekanik test makinesi kullanılarak membranların mekanik dayanım performansı ölçülmüştür. Standarda göre kesilerek hazırlanan numuneler cihaz üzerindeki iki çeneye arasında 25 mm uzunluğu olacak şekilde yerleştirilir ve 100 mm/dakika çekme hızı uygulandı. Çekme dayanımı (MPa) ve maksimum yüzde uzama (%) grafikleri 3 paralel numunenin ortalaması ile sonuç alınmıştır ve grafikler oluşturulmuştur. Şekil 3.5'te mekanik dayanım ölçümü verilmiştir.



Şekil 21 Mekanik test için numunenin hazırlanması ve ölçümünün yapılması

3.5.4 Su buharı geçirgenlik oranı (MVTR) performansı

Su buharı iletim oranı testini yapmak için ASTM E96/96M-24a standardı uygun olarak belirlendi. Bu testte, bir GC şişesine yaklaşık 10 g damıtılmış su eklendi. Şişe kapağının açıklığına uyacak şekilde kesilen membran örnekleri, kapağın açıklığına dikkatlice yerleştirildi. Daha sonra kapak, uygun şekilde sızdırmazlığı sağlamak ve test sırasında herhangi bir sızıntıyı önlemek için şişeye sıkıca kapatıldı. Şişenin ilk ağırlığı kaydedildi ve örnekler 38 °C ve %50 bağıl nem şartlarında iklimlendirme kabininde 7 gün boyunca test edildi. Her 24 saatte bir şişeler tartıldı ve kütledeki değişim su buharı iletim oranını hesaplamak için kullanıldı. . Şekil 3.6'da Hazırlanmış örnekler verilmiştir.



Şekil 22 MVTR test analiz aşamaları

MVTR sonucu için aşağıda verilen formül kullanılarak hesap yapılmıştır. Formülde pay kısmına şişenin 0. Gün ağırlığı ve 7. Gün ağırlığı arasındaki fark yazılır ve payda kısmına membranın test edilen alanı test süresi ile çarpımı yazılır. Her membrandan 3 paralel olacak şekilde örnekler hazırlandı.

$$MVTR = \frac{\Delta m}{A \times t} \quad (3.1)$$

Δm , kütle farkı (g),

A, test alanı (m²),

t, test süresi (gün),

MVTR genellikle g/m².gün birimiyle ifade edilir.

4. BULGULAR

4.1 Ağırlık/Kalınlık Sonuçları

Bu çalışmada, PVDF/PES ve PVDF/CA olmak üzere iki farklı türde polimer karışımlarıyla düz levha membranlar üretilmiştir. Membran üretiminde, sadece polimer türü değil, aynı zamanda polimer oranları, döküm kalınlığı ve döküm-çöktürücü banyo sıcaklıkları gibi çeşitli parametreler değiştirilerek çok sayıda farklı membran geliştirilmiştir. Bu çeşitlilik, elde edilen membranların fiziksel özellikleri üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir. Ağırlık ve kalınlık, membranın yapısal özelliklerini değerlendirmek açısından temel parametrelerdir. Bu kapsamda, her bir membran örneği için üç paralel ölçüm alınarak ortalama ağırlık ve kalınlık değerleri belirlenmiştir. Kalınlık ölçümleri dijital kumpas ile, ağırlık ölçümleri ise hassas terazi ile yapılmıştır. Bu ölçümler sayesinde, üretim parametrelerinin membran yapısı üzerindeki etkisi daha net bir şekilde değerlendirilebilmektedir ve su buharı geçirgenliği gibi performans testleriyle ilişkilendirilebilmektedir.

4.1.1 PES ile üretilen membranlar

PVDF bazlı PES ile üretilen membranlar, cam yüzey üzerine döküm bıçağı ile 150-200-250 µm farklı kalınlıklarda dökülmüştür. Cam yüzey üzerindeki polimerin 30 saniye buharlaşmasına izin verildikten sonra çöktürme banyosuna daldırılır ve 1 dakika burada bekletildikten sonra membran elde edilmiş olur. Döküm ve çöktürücü banyo sıcaklığı

25-40-60 °C olmak üzere farklı sıcaklıklarda membran elde edilmiştir. Elde edilen membranlar 24 saat oda sıcaklığında kurutulmuştur. PVDF/PES membranına ait ağırlık/kalınlık sonuçları Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1 PVDF/PES membranlarına ait ağırlık/kalınlık sonuçları

Membran Kodu	PVDF/PES Oranı	Dökme Bıçağı (µm)	Dökme/ Banyo Sıcaklığı (°C)	Kalınlık (mm)	Ağırlık (g/cm²)
PV/PES-01	80/ 20	150	25	0.06	0.0232
PV/PES-02	80/ 20	150	40	0.05	0.0203
PV/PES-03	80/ 20	200	25	0.07	0.0317
PV/PES-04	80/ 20	200	40	0.06	0.0277
PV/PES-05	80/ 20	200	60	0.08	0.0382
PV/PES-06	90 / 10	150	25	0.05	0.0266
PV/PES-07	90 / 10	150	40	0.04	0.0209
PV/PES-08	90 / 10	200	25	0.06	0.0294
PV/PES-09	90 / 10	200	40	0.05	0.0267
PV/PES-10	90 / 10	200	60	0.05	0.0270
PV/PES-11	70/ 30	150	25	0.06	0.0187
PV/PES-12	70/ 30	150	40	0.05	0.0175
PV/PES-13	70/ 30	150	60	0.03	0.0145
PV/PES-14	70/ 30	200	25	0.08	0.0268
PV/PES-15	70/ 30	200	40	0.06	0.0238
PV/PES-16	70/ 30	200	60	0.04	0.0238
PV/PES-17	70/ 30	250	25	0.10	0.0360
PV/PES-18	70/ 30	250	40	0.08	0.0306
PV/PES-19	70/ 30	250	60	0.10	0.0447

Bu tabloyu 3 ana kriter (polimer oranı, dökme kalınlığı, dökme/banyo sıcaklığı) üzerinden kalınlık/ağırlık değişimlerini değerlendirecek olursak;

- Polimer oranları açısından, genel olarak PES oranı arttıkça membran kalınlığında artış eğilimi gözlemlenmiştir. Özellikle 150 µm bıçak kalınlığı ve 25 °C sıcaklık koşullarında, 90/10 PVDF/PES oranına sahip membranlar 0.05 mm kalınlığına sahipken, 70/30 oranında bu değer 0.06 mm’ye yükselmiştir.

- Dökme kalınlığına bağı olarak incelendiğinde, daha kalın bıçak kullanımı membran kalınlığını ve ağırlığını artırmıştır. Örneğin 70/30 oranında ve sabit sıcaklıkta, 150 µm bıçakla dökülen membran 0.06 mm kalınlığa sahipken, 250 µm’de bu değ er 0.10 mm’ye ulaşmıştır. Aynı şekilde membran ağırlığında 0.0187 g/cm²’den 0.0360 g/cm²’ye yükselmiştir.
- Son olarak dökme/banyo sıcaklığı değ işiminin de membran morfolojisi üzerinde etkili oldu ğu gözlenmiştir. Sabit polimer oranı ve dökme kalınlığı koşullarında sıcaklık arttıkça genellikle kalınlıkta düşüş gözlemlenmiştir. Ancak bu etki membran yapısına bağı olarak değ işkenlik göstermiştir. 70/30 oranlı ve 200 µm kalınlıkta üretilen membranların 25-40-60 °C’ de sıcaklık arttıkça kalınlığın azaldığı görölürken 80/20 oranındaki membranlarda ise 200 µm kalınlıkta üretilen membranlarda 25 °C’de kalınlık 0.07 mm iken 40 °C’de 0.06 mm’ye düşmüş ancak 60 °C’de tekrar 0.08 mm’ye yükselmiştir.

Bu durum, sıcaklığın faz ayırım kinetiği üzerindeki etkisi nedeniyle mikro yapısal yoğunlukta farklılaşmalara yol açtığını göstermektedir. Elde edilen verilen membran üretim parametrelerinin, fiziksel özellikleri üzerinde doğrudan etkili olduğunu ortaya koymaktadır.

4.1.2 CA ile üretilen membranlar

PVDF bazlı CA ile üretilen membranlarda PES membranlarıyla aynı koşullarda ve parametrelerde üretilmiştir. PVDF/CA membranlarına ait ağırlık/kalınlık sonuçları Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2 PVDF/CA membranlarına ait ağırlık/kalınlık sonuçları

Membran Kodu	PVDF/CA Oranı	Dökme Bıçağı (µm)	Dökme/ Banyo Sıcaklığı (°C)	Kalınlık (mm)	Ağırlık (g/cm ²)
PV/CA-01	80/ 20	150	25	0.07	0.0182
PV/CA-02	80/ 20	150	40	0.07	0.0196
PV/CA-03	80/ 20	200	25	0.10	0.0243
PV/CA-04	80/ 20	200	40	0.10	0.0241
PV/CA-05	80/ 20	200	60	0.08	0.0234

Tablo 4.2 Devam

Membran Kodu	PVDF/CA Oranı	Dökme Bıçağı (μm)	Dökme/ Banyo Sıcaklığı (°C)	Kalınlık (mm)	Ağırlık (g/cm²)
PV/CA-06	90 / 10	150	25	0.08	0.0204
PV/CA-07	90 / 10	150	40	0.07	0.0170
PV/CA-08	90 / 10	200	25	0.10	0.0303
PV/CA-09	90 / 10	200	40	0.10	0.0254
PV/CA-10	90 / 10	200	60	0.09	0.0261
PV/CA-11	95/5	150	25	0.08	0.0180
PV/CA-12	95/5	150	40	0.08	0.0175
PV/CA-13	95/5	150	60	0.04	0.0172
PV/CA-14	95/5	200	25	0.11	0.0268
PV/CA-15	95/5	200	40	0.11	0.0234
PV/CA-16	95/5	200	60	0.05	0.0218
PV/CA-17	95/5	250	40	0.12	0.0307
PV/CA-18	95/5	250	60	0.11	0.0396

Bu tabloyu polimer oranı, dökme kalınlığı, dökme/banyo sıcaklığı kriterlerine göre kalınlık/ağırlık değişimlerini değerlendirildiğinde;

- PVDF oranı arttıkça membran kalınlığı genel olarak artış göstermektedir, örneğin; 95/5 oranında 0.11-0.12 mm, 80/20 oranında ise 0.07-0.10 mm aralığında kalınlıklar. Daha düşük CA oranlarında (%5) membranlar daha kalın ve daha ağırdır; bu da PVDF miktarının membranın yapısal yoğunluğunu artırdığını göstermektedir.
- Dökme bıçağı kalınlığı 150 μm'den 200 μm ve 250 μm'ye çıktıkça, kalınlık ve ağırlık değerlerinde genel olarak artış görülmektedir. Nitekim 150 μm bıçakla üretilen örnekler 0.04-0.08 mm kalınlık gösterirken, 250 μm bıçakla üretilen örneklerde bu değerler 0.11-0.12 mm'ye çıkmıştır. Bu durum ağırlık değerlerine de yansımış, daha kalın dökme kalınlığında membranlar daha yüksek ağırlık göstermiştir.
- Dökme/banyo sıcaklığı arttıkça kalınlıkta ve ağırlıkta dalgalanmalar gözlemlenmiştir; örneğin 80/20 oranlı ve 200 μm kalınlığında üretilen membranlarda, sıcaklık 25 °C'den 60 °C'ye çıkarıldığında kalınlık 0.10 mm'den

- 0.08 mm'ye, ağırlık ise 0.0243 g/cm²'den 0.0234 g/cm²'ye azalmıştır. Bu durum, yüksek sıcaklıkların çözücü-çözücü olmayan değişim hızını artırarak daha gevşek yapıların oluşmasına neden olduğu ve buna bağlı kalınlıkta düşüşler gözlemlendiğini göstermektedir.

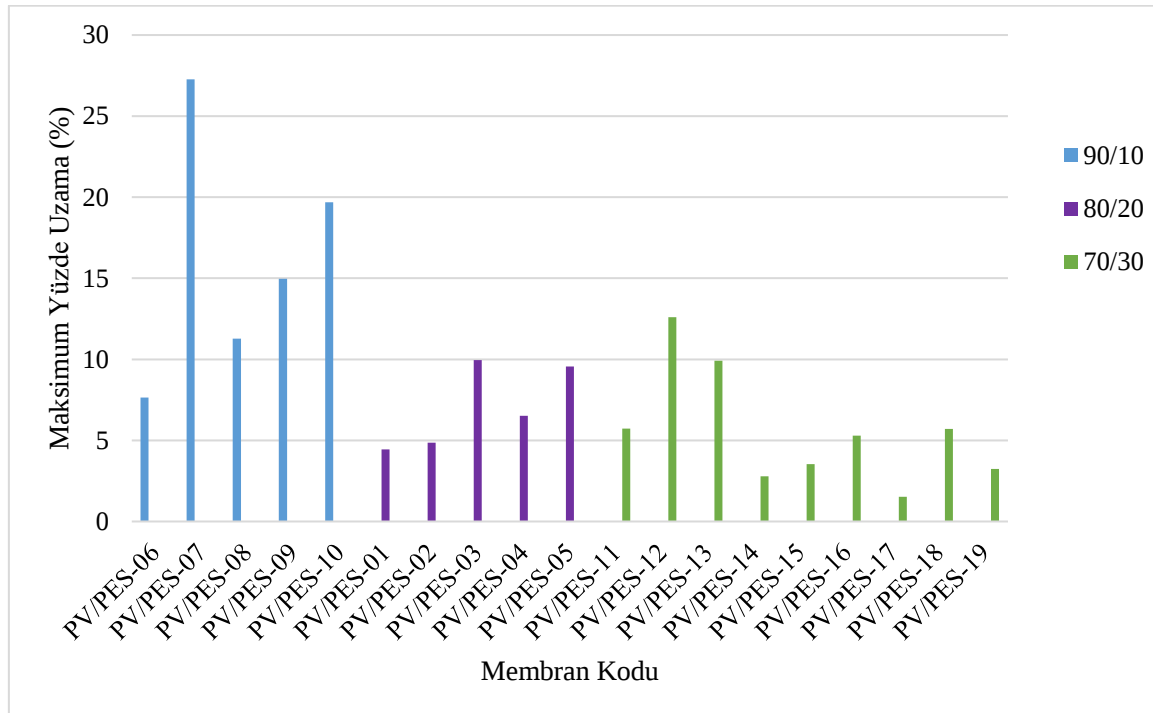
Sonuç olarak, PVDF/CA membranlarının yapısal özellikleri, üretim parametreleri ile yüksek oranda ilişkilidir ve bu parametrelerin kontrollü bir şekilde ayarlanması, hedeflenen membran performansı için kritik önem sahiptir.

4.2 Mekanik Performans

Mekanik testler, üretilen membranların dayanım özelliklerini değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Testler, ASTM D882 standardına uygun olarak yapılmış ve her örnek için üç paralel ölçüm alınarak ortalama değerler hesaplanmıştır.

4.2.1 PES ile üretilen membranlar

PVDF/PES membranlarının maksimum yüzde uzama değerleri Şekil 4.1'de verilmiştir. Grafikte her bir membran koduna karşılık gelen maksimum yüzde uzama (%) değeri, polimer oranlarına göre (90/10, 80/20, 70/30) renklendirilerek gösterilmiştir.

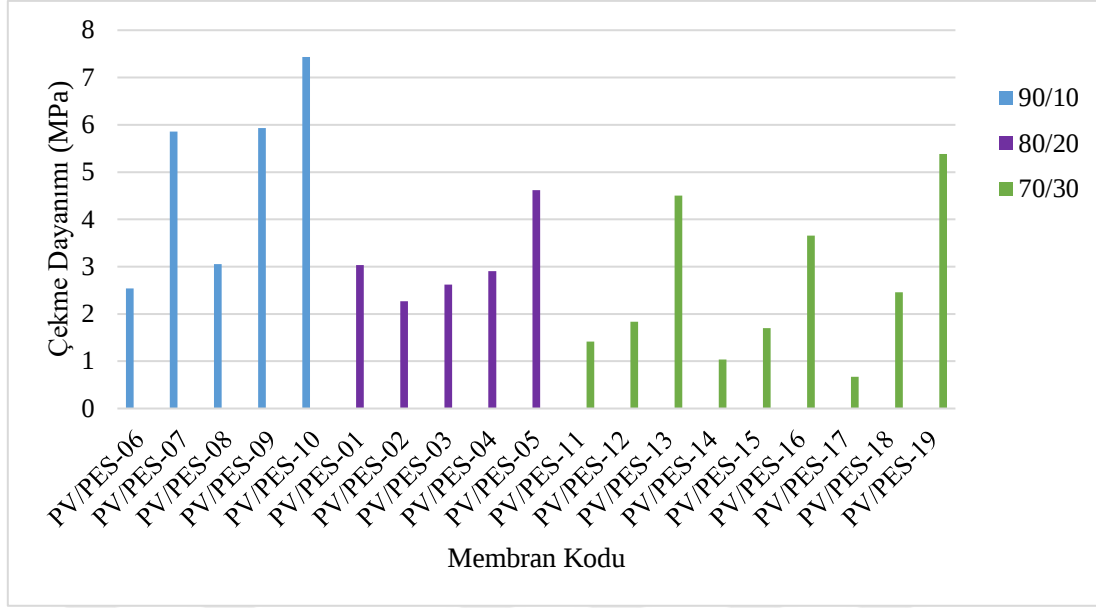


Şekil 23 PVDF/PES oranına göre maksimum yüzde uzama

- *Polimer oranının etkisi:* Genel olarak en yüksek yüzde uzama 90/10 polimer oranında üretilmiş membranlarda ve en düşük yüzde uzama 70/30 oranında olan membranlarda gözlemlenmektedir. Artan EPS miktarıyla birlikte membran daha kırılğan ve rijit hale gelmiş olabilir.
- *Kalınlığın etkisi:* Kalınlık arttıkça gerilme değerinde genelde düşüş eğilimi görülüyor. Özellikle 70/30 polimer oranındaki membranlarda 150 µm %9,9053 iken 250 µm de %1,5288 sonucu alınmıştır. Kalınlığın artması, yapının daha az esnemesine ve daha çabuk kopmasına neden olmuş olabilir.
- *Döküm/Banyo sıcaklığının etkisi:* Genellikle artan sıcaklıkla birlikte gerilme değeri artmaktadır. Örneğin, PV/PES-06 25 °C’de ve PV/PES-07 40 °C’de üretilen membranlarda PV/PES-06 %7,643 uzama değerinin verirken PV/PES-07 %27,274 uzama değerini vermektedir. Bu durum, sıcaklığın polimer zincirlerinin hareketliliğiyle artırarak daha fazla uzamaya izin verdiğini gösteriyor.

Yapılan mekanik test sonucunda, en yüksek uzama değeri %27,27 ile 90/10 PVDF/PES oranında, 150 µm kalınlığında ve 40 °C döküm ve banyo sıcaklığında üretilmiş PV/PES-07 kodlu membrana aittir. En düşük uzama değeri ise %1,5288 ile 70/30 PVDF/PES oranında, 250 µm kalınlığında ve 25 °C döküm ve banyo sıcaklığında elde edilen PV/PES-17 kodlu membrana ait olduğu görülmektedir. Artan PVDF oranının ve sıcaklığın membranların uzama kapasitesini artırdığı; buna karşılık kalınlık arttıkça gerilme değerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar daha esnek ve dayanıklı membran tasarımı için düşük PES oranı, ince döküm bıçağı ve yüksek sıcaklık koşullarının tercih edilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

Şekil 4.2’de çekme dayanımı değerleri verilmiştir. Farklı PVDF/PES oranlarında, çeşitli döküm/banyo sıcaklığı ve kalınlıklarda üretilen membranların çekme dayanımı (MPa) değerleri incelenmiştir.



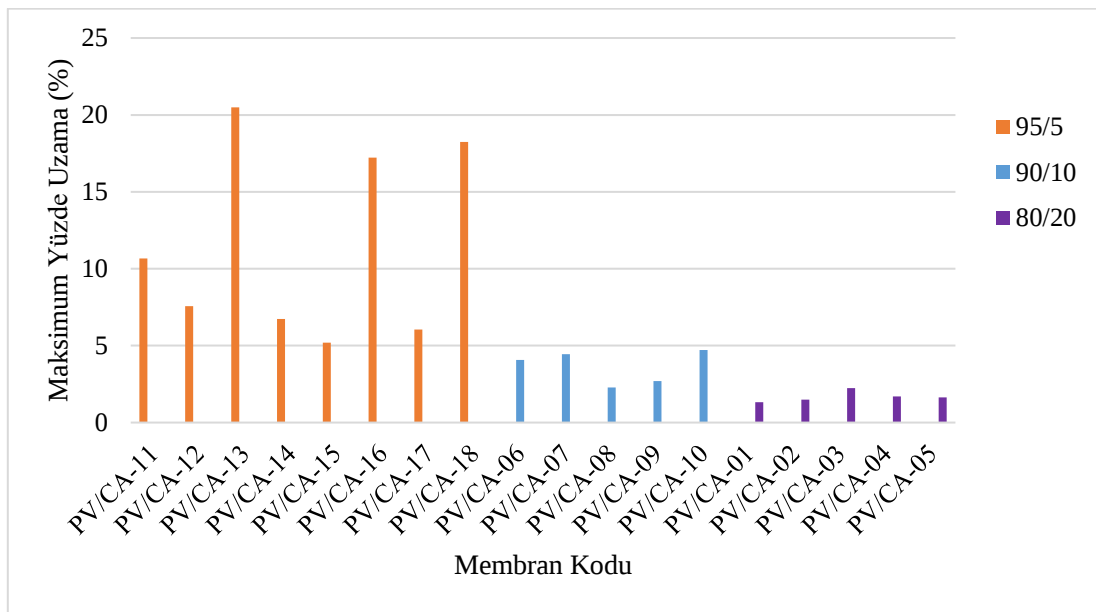
Şekil 24 PVDF/PES oranına göre çekme dayanımı

- *Polimer oranının etkisi:* 90/10 oranındaki membranlar, genel olarak en yüksek çekme dayanımı değerlerine ulaşmıştır. Özellikle 60 °C sıcaklıkta ve 200 µm kalınlıktaki PV/PES-10 kodlu membranı, 7,4354 MPa ile en yüksek çekme dayanımını göstermiştir. Genellikle en düşük çekme dayanımı değerlerine 70/30 oranındaki membranlar sahiptir. Özellikle PV/PES-17 kodlu membran (25 °C, 250 µm) sadece 0,6686 MPa dayanımı göstermiştir. Bu düşüş yüksek PES oranının kırılganlığı artırması ve PVDF'nin bağlayıcı etkisinin azalmasından kaynaklanıyor olabilir.
- *Kalınlığın etkisi:* Kalınlık değerinin etkisi, sıcaklık ve karışım oranı ile birlikte değerlendirilmelidir. Genel olarak, çok kalın membranlarda çekme dayanımında düşüşler gözlemlenmiştir. Bu durum, kalın yapıdaki düzensiz faz dağılımı veya içsel boşlukların artışıyla ilişkilendirilebilir.
- *Döküm/Banyo sıcaklığının etkisi:* Artan sıcaklık, genel olarak çekme dayanımını arttırıcı yönde etkiye bulunmuştur. Bu durum, yüksek sıcaklıklarda polimer zincirlerinin daha düzgün bir yapı oluşturması ve gözenek yapısının daha dengeli gelişimi ile açıklanabilir. Örneğin 70/30 oranındaki ve 250 µm kalınlığındaki membranlar incelendiğinde; 25 °C'de 0,6686 MPa °C'de 2,4569 ve 60 °C'de 5,3817 MPa olarak sonuçlanmıştır.

Elde edilen bulgular, PVDF oranı yüksek olan, ılıman sıcaklıkta üretilen ve orta kalınlıktaki membranların daha iyi mekanik performans sergilediğini göstermektedir. En uygun çekme dayanımı profili, 90/10 oranında ve 60 °C üretilen PV/PES-10 membranlarında elde edilmiştir.

4.2.2 CA ile üretilen membranlar

PVDF/CA membranlarının maksimum yüzde uzama değerleri Şekil 4.3'te verilmiştir. Grafikte her bir membran koduna karşılık gelen maksimum yüzde uzama (%) değeri, polimer oranlarına göre (95/5, 90/10, 80/20) renklendirilerek gösterilmiştir.



Şekil 25 PVDF/CA oranına göre maksimum yüzde uzama

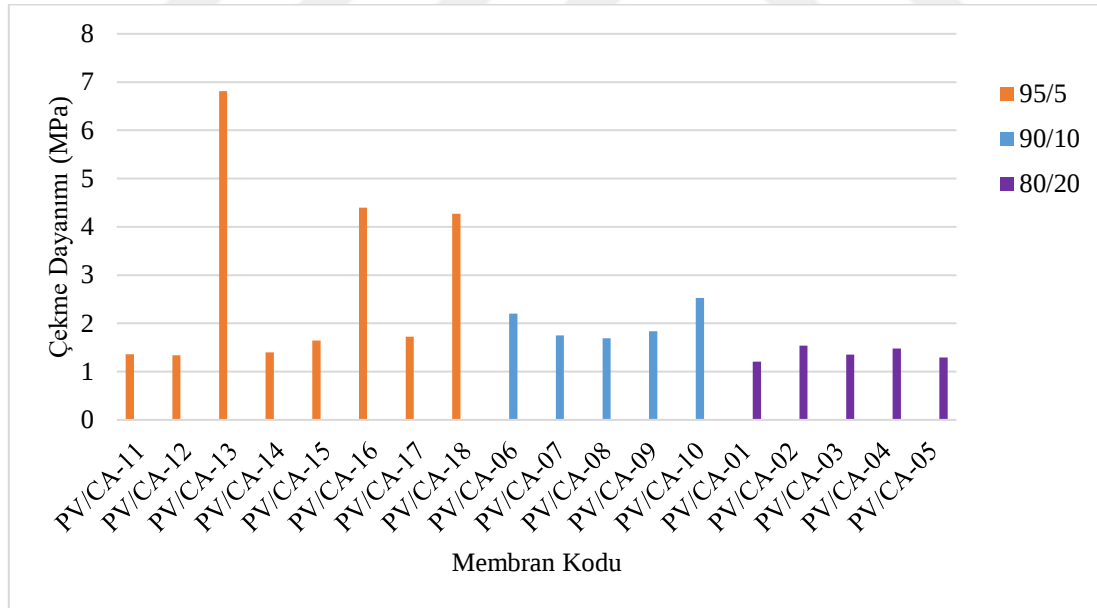
- *Polimer oranı etkisi:* En yüksek uzama değerleri, %95 PVDF/ %5 CA içeren membranlarda elde edilmiştir. Bu oranlarda PVDF'in elastik yapısı daha belirgin olup, CA'nın sertliğinden kaynaklı kısıtlayıcı etkisi oldukça düşüktür. Örneğin PV/CA-13 (%5 CA oranı, 150 µm, 25 °C) kodlu membranda %20,5 uzama değeri görülüyorken, PV/CA-01 (%20 CA oranı, 150 µm, 25 °C) kodlu membranda %1,3292 olarak görülmektedir.
- *Kalınlığın etkisi:* kalınlık artışının etkisi daha sınırlı olmakla birlikte, sıcaklıkla değerlendirildiğinde, kalın yapılar daha yüksek uzama değerleri sunmuştur. Özellikle 60 °C sıcaklıkta 250 µm kalınlıktaki PV/CA-18 kodlu membranı, %18,233 ile oldukça yüksek esneklik göstermiştir.

- *Döküm/Banyo sıcaklığının etkisi:* Tüm polimer oranlarında artan sıcaklık, genellikle yüzde uzama değerlerini artırıcı yönde etki etmiştir. Örneğin 95/5 oranında 150 µm kalınlıktaki membranlar; 25 °C (PV/CA-1): %10,677, 40 °C (PV/CA-12): %7,5672 ve 60 °C (PV/CA-13): %20,5 uzama değeri gözlemlenmiştir. Bu artış, sıcaklıkla birlikte polimer zincirlerinin hareketliliğinin artması ve daha esnek bir yapı oluşmasıyla ilişkilendirilebilir.

Sonuç olarak, PVDF oranı yüksek olan (%95), yüksek sıcaklıklarda (60 °C) üretilen membranlar daha esnek, elastik ve deformasyona dayanıklı yapı göstermiştir. Bu membranlar mekanik olarak zorlanabilecek uygulamalar için daha uygun görülmektedir.

Buna karşılık, CA oranı yüksek (%20) membranlar ise kırılgan ve düşük elastikiyet sergilemiş, mekanik dayanımı yüksek fakat esnekliği sınırlı sistemler olarak değerlendirilmiştir.

Şekil 4.4'te çekme dayanımı değerleri verilmiştir. Farklı PVDF/CA oranlarında, çeşitli döküm/banyo sıcaklığı ve kalınlıklarda üretilen membranların çekme dayanımı (MPa) değerleri incelenmiştir.



Şekil 26 PVDF/CA oranına göre çekme dayanımı

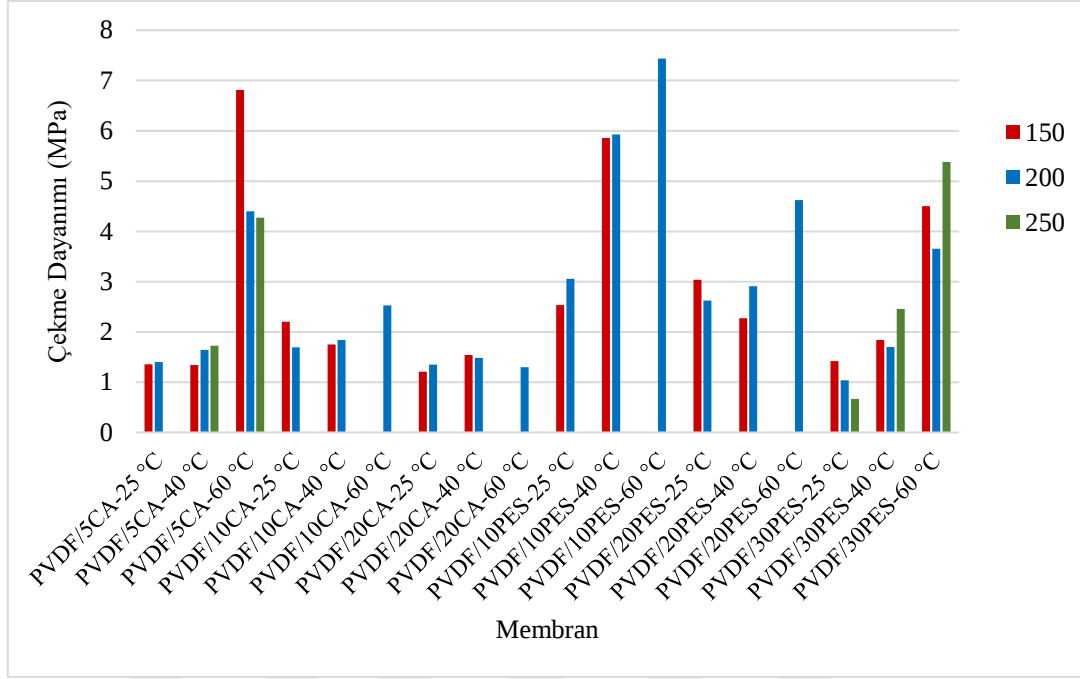
- *Polimer oranının etkisi:* 95/5 PVDF/CA oranına sahip membranlar, özellikle yüksek sıcaklıkta (60 °C) üretilen örneklerde oldukça yüksek çekme dayanımı göstermiştir. Örneğin; 60 °C döküm/banyo sıcaklığı ve 150 µm kalınlığındaki

- PV/CA-13 kodlu membran 6,8147 MPa çekme dayanımına sahiptir. 80/20 PVDF/CA oranındaki membranlar en düşük çekme dayanımını göstermiştir. Bu sonuçlara bakıldığında CA oranının yüksekliği, membranın gevrekleşmesine ve PVDF'in esnek yapısının bastırılmasına neden olmuştur.
- *Kalınlığın etkisi:* kalınlık arttıkça, özellikle yüksek sıcaklıklarda üretilen membranlarda çekme dayanımında düşüş eğilimi gözlemlenmiştir. Örneğin 95/5 oranlı, 60 °C'de üretilen membranlar; 150 µm (PV/CA-13): 6,8147 MPa, 200 µm (PV/CA-16): 4,3987 MPa ve 250 µm (PV/CA-18): 4.2721 MPa çekme dayanımı göstermiştir. Bu durum, kalınlığın artmasıyla birlikte çözücü buharlaşmasının daha yavaş olması ve faz ayrımının homojenliğinin azalması ile ilişkilendirilir.
- *Döküm/Banyo sıcaklığının etkisi:* Tüm oran gruplarında sıcaklık arttıkça çekme dayanımı genel olarak artış göstermiştir. Özellikle 95/5 oranlı membranlarda bu artış dramatiktir. 150 µm kalınlığındaki membranlar incelendiğinde; 25 °C (PV/CA-11): 1,3567 MPa, 40 °C (PV/CA-12): 1,348 MPa ve 60 °C (PV/CA-13): 6,8147 MPa çekme dayanımı sonucunu vermiştir. Bu sonuç, yüksek sıcaklığın membran yapısında daha homojen bir faz oluşumuna ve kristalitenin artmasına neden olarak çekme dayanımını olumlu etkilediğini göstermektedir.

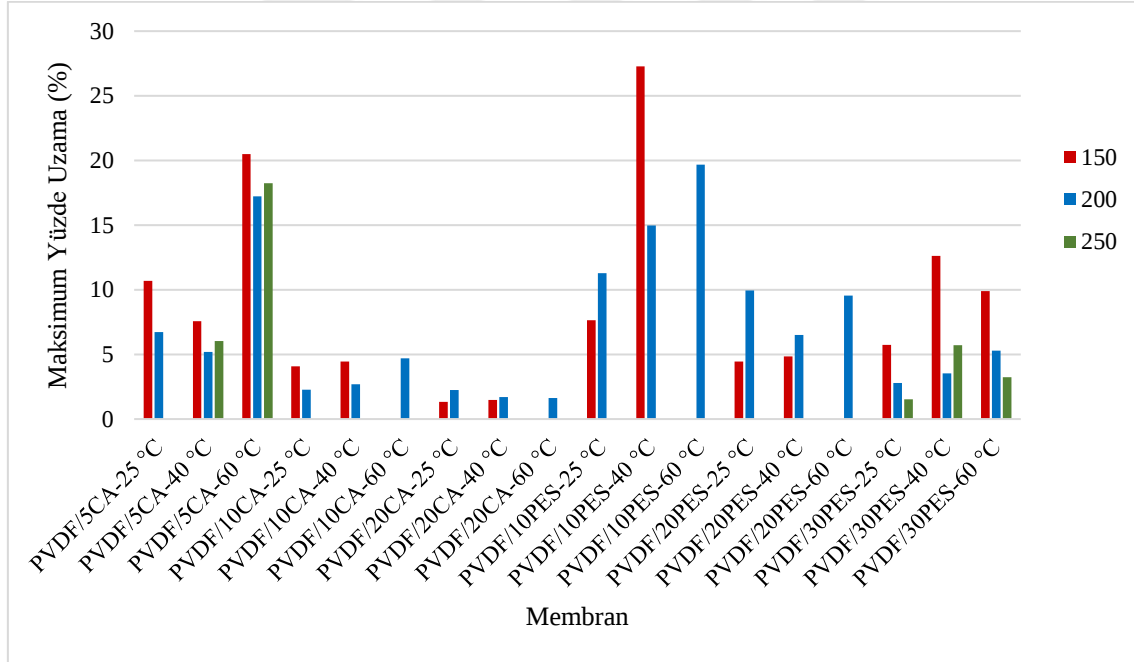
En yüksek çekme dayanımı, 95/5 oranında, 150 µm kalınlıkta ve 60 °C sıcaklıkta üretilen membranlarda gözlemlenmiştir. Bu koşullar hem faz ayrımını hızlandırmış hem de PVDF'in kristal yapısını daha etkin hale getirerek mekanik dayanımı artırmıştır. Buna karşın, CA oranı arttıkça membran daha gevrek hale gelmiş ve çekme dayanımı azalmıştır.

4.2.3 PES membranları ile CA membranlarının mekanik performanslarının karşılaştırılması

Hem PVDF/PES hem de PVDF/CA ile farklı üretim parametrelerinde hazırlanan membranların çekme dayanımı Şekil 4.5'te ve maksimum yüzde uzama Şekil 4. 6'da verilmiştir.



Şekil 27 Karşılaştırmalı çekme dayanımı sonuçları



Şekil 28 Karşılaştırmalı maksimum yüzde uzama sonuçları

PVDF/CA karışımlarıyla hazırlanan membranlar nispeten orta düzeyde çekme dayanımı ve gerinim değerleri sergilemişlerdir. Örneğin, PVDF/5CA membran özellikle yüksek sıcaklıklarda (örneğin, 60 °C’de %20,5 gerinim ve 6,81 MPa) kopmada gelişmiş uzama göstermiştir; bu da daha düşük CA içeriği ve yüksek test sıcaklıkları nedeniyle gelişmiş

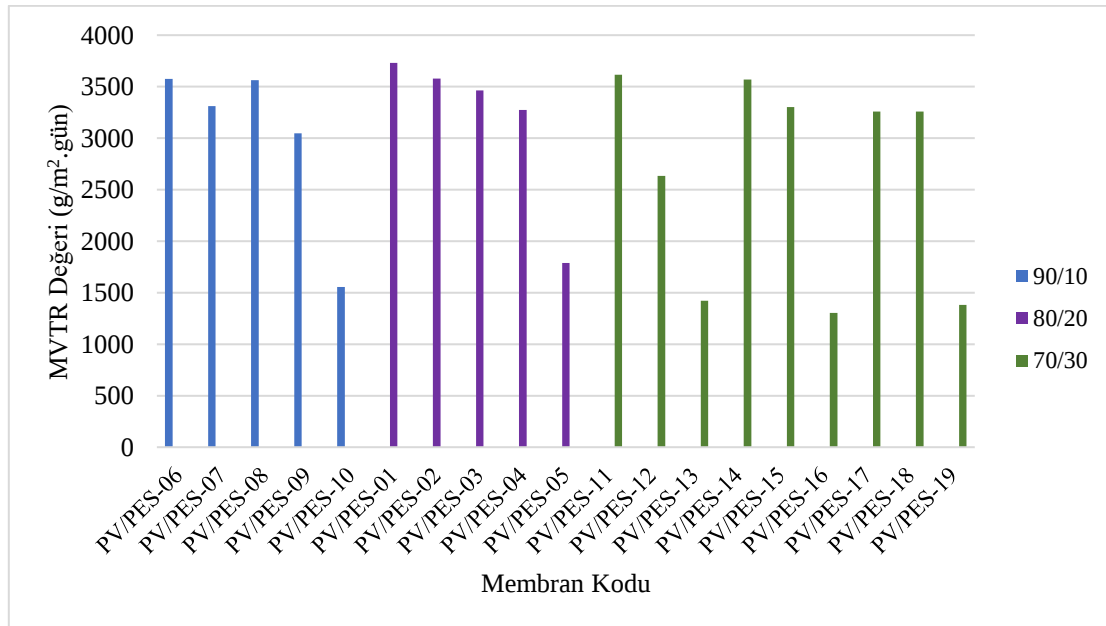
esneklik ve tokluk olduğunu göstermektedir. Buna karşılık PVDF/20CA membranlar genellikle daha düşük gerinim (%1,3-%2,2) ve çekme dayanım değerleri (1,2-1,5 MPa) sergilemiş ve daha sert bir yapı olduğunu göstermiştir. Öte yandan PVDF/PES karışımları hem mekanik mukavemet hem de uzama açısından CA bazlı membranlardan önemli ölçüde daha iyi performans gösterdi. PVDF/10PES membranlar, 60 °C’de gözlemlenen en yüksek çekme mukavemeti 7,43 MPa ve %19,67 gerinim ile mükemmel mekanik davranış gösterdi. Dahası, PVDF/30PES-60 °C, 5,38 MPa çekme mukavemetine ulaşarak, daha yüksek karışım oranlarında bile PES’ in güçlendirici etkisini ortaya koydu.

4.3 Su Buharı Geçirgenlik Oranı (MVTR) Performansı

Su buharı geçirgenlik performansı, üretilen membranların nefes alabilirlik özelliklerinin değerlendirilmesi amacıyla incelenmiştir. ASTM E96 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiş ve her bir membran örneği için üç paralel ölçüm alınarak ortalama MVTR (Moisture Vapor Transmission Rate) değeri hesaplanmıştır. Su buharı geçirgenlik testi, iklimlendirme kabiniinde 38 °C sıcaklık ve %50 bağıl nem (RH) koşullarında yürütülmüştür.

4.3.1 PES ile üretilen membranlar

Şekil 4.7’ de PVDF/PES membranlarının su buharı iletim oranı değerleri verilmiştir.



Şekil 29 PVDF/PES membranlarının su buharı iletim oranı değerleri

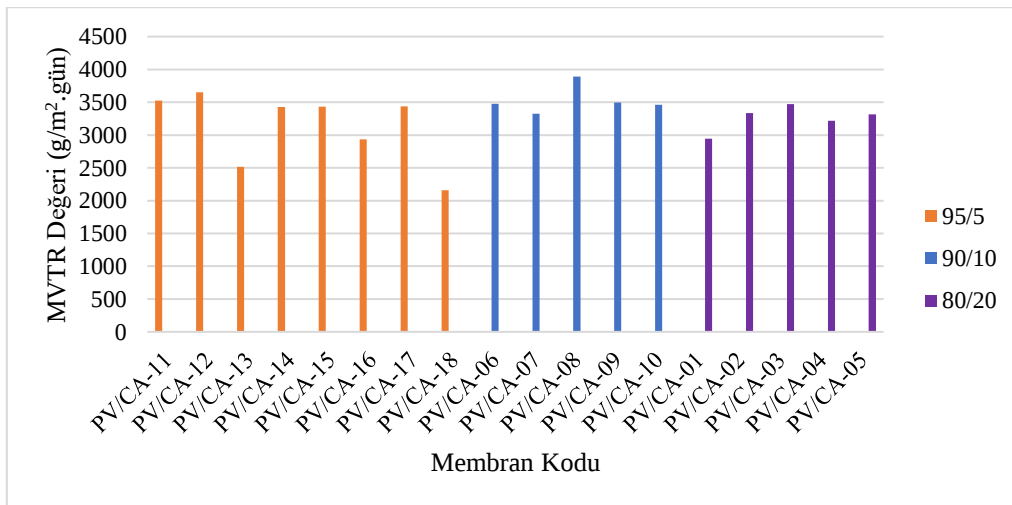
PVDF/PES membranlarına ait MVTR sonuçları incelendiğinde hem polimer oranının hem de üretim parametrelerinin (sıcaklık ve kalınlık) su buharı geçirgenlik performansı üzerinde belirgin etkiler gösterdiği görülmektedir. Genel olarak, daha düşük döküm/banyo sıcaklıklarında ve daha ince kalınlıklarda üretilen membranlar, daha yüksek MVTR değerleri sergilemiştir. Örneğin, 80/20 oranlı ve 150 µm kalınlığında, 25 °C sıcaklıkta üretilen PVDF/PES-01 membranı sadece 3,731 g/m².gün ile en yüksek geçirgenlik değerlerinden birine sahipken, 70/30 oranlı ve 200 µm kalınlığında, 60 °C’de üretilen PV/PES-16 membranı sadece 1,304 g/m².gün değeri ile en düşük geçirgenliği göstermiştir.

Bu durum, artırılan PES oranının ve yüksek sıcaklığın membran yapısında daha sıkı ve daha az geçirgen bir morfoloji oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, kalınlık arttıkça su buharı difüzyonunun azalması, MVTR değerlerinde düşüşe neden olmuştur. Özellikle 60 °C sıcaklıkta üretilen tüm membranlarda MVTR değerlerinde belirgin bir azalma gözlemlenmiş, bu da yüksek sıcaklığın gözenek yapısını olumsuz etkilediğini desteklemektedir.

Sonuç olarak, PVDF/PES membranlarda nefes alabilirliği artırmak için daha düşük üretim sıcaklıklarının, daha ince kalınlıkların ve PVDF oranının yüksek tutulmasının uygun olduğu söylenebilir.

4.3.2 CA ile üretilen membranlar

PVDF/CA membranlarının su buharı iletiş hızı oranı değerleri Şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 30 PVDF/CA membranlarının su buharı iletiş hızı oranı

PVDF/CA membranlarının MVTR sonuçları incelendiğinde, farklı PVDF/CA oranlarının, üretim sıcaklıklarının ve membran kalınlıklarının su buharı geçirgenlik performansı üzerinde anlamlı etkiler yarattığı gözlemlenmiştir. Genel olarak, 95/5 oranında CA içeren membranlarda, düşük üretim sıcaklıklarında (25-40 °C) daha yüksek MVTR değerleri elde edilmiştir. Örneğin, PV/CA-12 membranı (40 °C, 150 µm) 3,653 g/m².gün değeri ile dikkat çekerken, aynı oran ve kalınlıkta ancak 60 °C’de üretilen PV/CA-13 membranı 2,512 g/m².gün ile en düşük değerlere yaklaşmıştır. Bu durum, yüksek sıcaklıkta membran matrisinin daha kompakt hale geldiğini ve gözenekli yapının azaldığını göstermektedir.

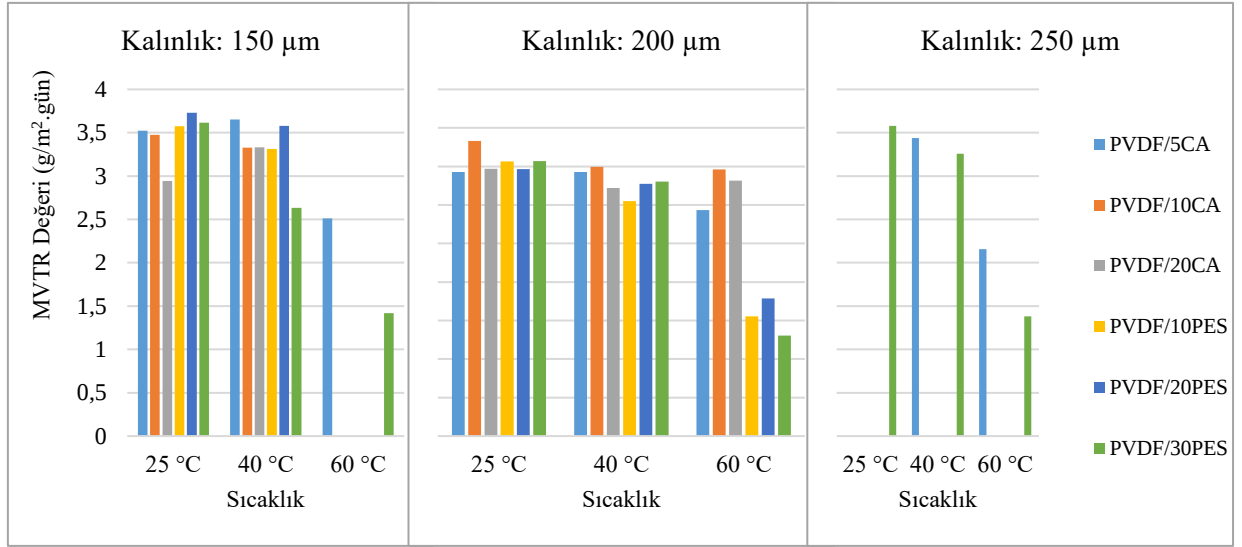
Buna ek olarak, membran kalınlığı arttıkça (özellikle 250 µm), su buharı geçirgenlik değerlerinde genel olarak bir azalma eğilimi gözlemlenmiştir. Örneğin, 250 µm kalınlığa sahip ve 60 °C’de üretilen PV/CA-18 membranlarında MVTR değeri 2,156 g/m².gün olarak ölçülerek, daha ince ve düşük sıcaklıkta üretilen benzer membranlara göre daha düşük bir değer göstermiştir.

Polimer oranı açısından değerlendirildiğinde, 90/10 oranlı membranlar genel olarak 95/5 oranlılara kıyasla benzer veya hafifçe daha yüksek geçirgenlik değeri sunarken, 80/20 oranlı membranlarda MVTR değerlerinin belirgin şekilde düştüğü görülmektedir. Özellikle 80/20 oranlı PV/CA-01 membranı (25 °C, 150 µm) 2,943 g/m².gün değeriyle en düşük değerlere sahip gruplardan biridir. Bu durum, CA oranının artmasının membran iç yapısında daha yoğun bir yapı oluşturarak su buharı difüzyonunu sınırladığını düşündürmektedir.

Sonuç olarak, PVDF/CA membranlarında nefes alabilirlik performansını artırmak için düşük üretim sıcaklıklarının tercih edilmesi, membran kalınlığının ince tutulması ve PVDF oranının yüksek olması önemli parametreler olarak öne çıkmaktadır.

4.3.3 PES membranları ile CA membranlarının MVTR performanslarının karşılaştırılması

PVDF karışımli membranların su buharı geçirgenlik oranı (MVTR), polimer bileşimi, üretim sıcaklığı ve kalınlığa göre değişmiştir. Membranların MVTR değerleri Şekil 4.9’da verilmiştir.



Şekil 31 Karşılaştırmalı MVTR değeri sonuçları

150 µm kalınlığındaki PVDF/20PES ve PVDF/10CA karışımları, daha açık gözenekli yapılar nedeniyle özellikle 25 °C ve 40 °C’de daha yüksek MVTR göstermiştir. Döküm sıcaklığının 60 °C’ye yükseltilmesi, özellikle PES içeren membranlarda MVTR’yi azaltmış ve daha yoğun morfolojilere işaret etmiştir. PVDF/30PES, 60 °C’de keskin bir MVTR düşüşü göstermiştir. Daha kalın membranlar (250 µm), artan difüzyon yolu uzunluğu nedeniyle daha düşük MVTR sergilemiştir.

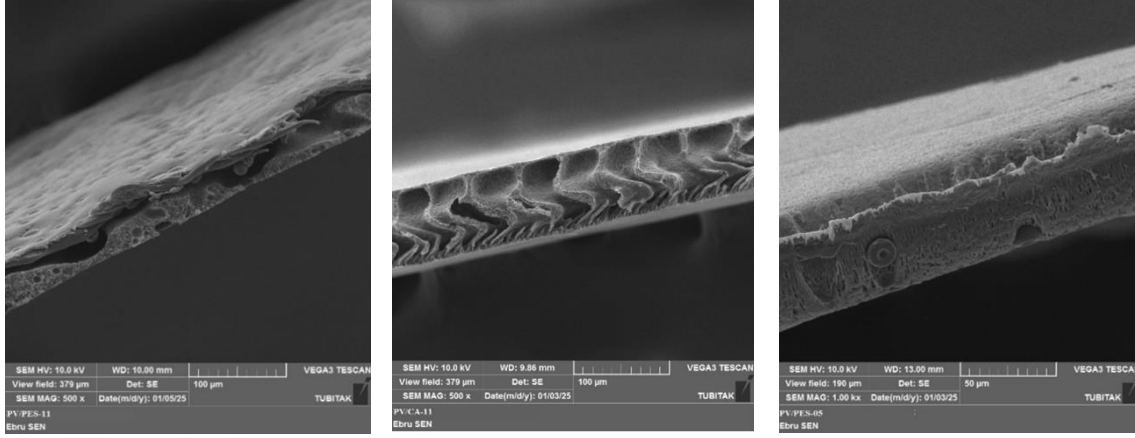
4.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

Üretilen membranların kesit morfolojilerinin incelenmesi amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri, membran yapılarında faz ayrımı sonucu oluşan gözenek dağılımı, tabaka kalınlığı ve iç yapı organizasyonu hakkında bilgi vermektedir. Bu kapsamda, farklı polimer oranı, dökme kalınlığı ve dökme/banyo sıcaklıklarında üretilen PVDF/PES ve PVDF/CA bazlı seçilmiş membranlara ait görüntüleri değerlendirmiştir. Üretilen membranların üretim koşulları ve membran kodları Tablo 3.2’de verilmiştir.

4.4.1 PVDF bazlı membranların kesit SEM görüntüleri

Bu bölümde, geliştirilen membranların kesit morfolojilerini değerlendirmek amacıyla Taramalı Elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen görüntüler sunulmuştur.

Düşük mekanik dayanım ve su buharı geçirgenlik performansı sergileyen membranlara ait SEM görüntüleri Şekil 1’de yer almaktadır.



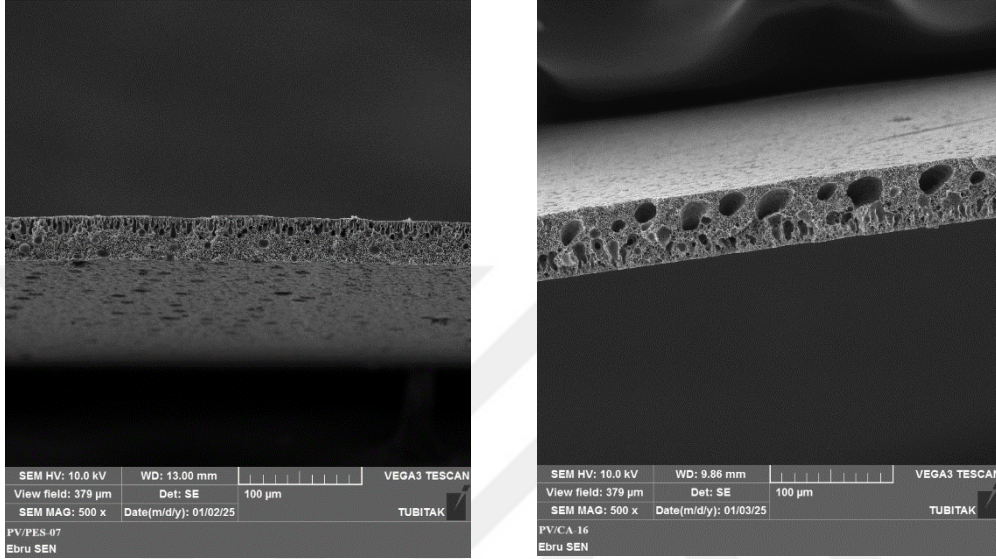
Şekil 32 Düşük performansa sahip membranların kesit SEM görüntüleri

PV/PES-11 (70/30: PVDF/PES, 150 μm , 25 $^{\circ}\text{C}$) kodlu numunede mekanik dayanım (1,41 MPa, %5,73 uzama) düşük olmasına rağmen su buharı geçirgenlik oranı (3616,05 $\text{g/m}^2\cdot\text{gün}$) yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu membran, kalın ve yoğun bir üst tabakasının altında parmak benzeri büyük por yapılarıyla karakterize edilmektedir. Bu morfolojik yapı, düşük sıcaklık koşulları yavaş gerçekleşen faz ayrımına bağlı olarak oluşmakta ve çözücü-çözücü olmayan (nonsolvent) sistem arasındaki ani etkileşim sonucu makro gözenekli bir alt yapı meydana getirmektedir. Benzer şekilde, PV/CA-11 (95/5: PVDF/CA, 150 μm , 25 $^{\circ}\text{C}$) kodlu numune de yüksek MVTR değerlerine rağmen (örneğin 3523,39 $\text{g/m}^2\cdot\text{gün}$), zayıf mekanik dayanımı (1,35 MPa, %10,67 uzama) nedeniyle membranın uygulama açısından elverişsiz olduğu belirlenmiştir. Bu membranın SEM görüntülerinde, büyük ve düzensiz makro gözeneklerin belirgin olduğu görülmektedir. Bu örnekler, su buharı geçirgenliği yüksek olsa da yetersiz mekanik özelliklerin membranı pratik uygulamalar açısından kullanışsız hale getirdiğini göstermektedir.

Diğer taraftan, Şekil 4.11’de yer alan ve yüksek sıcaklıkta üretilmiş membranlardan biri olan PV/PES-05 (80/20: PVDF/PES, 200 μm , 60 $^{\circ}\text{C}$) kodlu numune, yüksek mekanik dayanım sergilemekte ancak su buharı geçirgenliği oldukça düşük kalmaktadır. SEM analizleri, bu membranda parmak yapılarının neredeyse tamamen ortadan kalktığını ve süngerimsi, simetrik bir morfolojinin hakim olduğunu göstermektedir. Bu durum, yüksek

sıcaklıkta faz ayrımının oldukça yavaş gerçekleştiğine ve bu nedenle beklenen asimetrik yapı yerine daha homojen por dağılımına sahip olduğuna işaret etmektedir.

Şekil 4.11’de ise yüksek performanslı membranlara ait kesit SEM görüntüleri hem mekanik dayanım hem de su buharı geçirgenlik (MVTR) açısından dengeli özellikler sergileyen morfolojik değerlendirmesini içermektedir.



Şekil 33 Yüksek performansa sahip membranların kesit SEM görüntüsü

PV/PES-07 kodlu membran, homojen gözenek dağılımı, orta büyüklükte por yapıları ve iyi bağ yapısıyla dikkat çekmektedir. Faz ayrımının ılımlı bir sıcaklık olan 40 °C’de gerçekleştirilmiş olması, çözücü değişiminin daha kontrollü bir şekilde ilerlemesini sağlamış ve bu sayede ani çökelmeden ziyade yavaş ve dengeli bir faz geçişi meydana gelmiştir. Bu durum, beklenen asimetrik yapının elde edilmesini kolaylaştırmış ve sonuç olarak hem mekanik hem de fonksiyonel açıdan üstün niteliklere sahip bir membran geliştirmiştir.

Benzer şekilde, PV/CA-16 kodlu membran da yüksek MVTR değerleriyle birlikte güçlü mekanik performans göstermiştir. Bu membranda faz ayrımı, 60 °C gibi daha yüksek bir sıcaklıkta daha hızlı gerçekleşmiş; bu da morfolojide yüzeye yakın bölgelerde daha küçük ve sık gözeneklerin, alt tabakalarda ise daha kompakt bir yapının oluşmasına neden olmuştur. SEM görüntülerinde gözlenen bu yapı, kontrollü fakat daha hızlı bir faz dönüşüm sürecinin sonucunda meydana gelen, geçirgenlik ve dayanım arasında dengeli bir performansa işaret etmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİ

5.1 Sonuç

Bu tez çalışmasında, kuru/ıslak faz ters çevirme tekniği kullanılarak nefes alabilen ancak suya dayanıklı PVDF bazlı karışım membranlar başarıyla üretildi. PES ve CA'nın dahil edilmesi, membranların mekanik ve su buharı geçirgenlik performansını önemli ölçüde etkiler.

- PVDF/PES karışımları üstün mekanik mukavemet ve esneklik gösterirken, PVDF/CA karışımları özellikle düşük döküm sıcaklığında ve daha ince film yapılarında gelişmiş su buharı geçirgenliği sağladı.
- Sıcaklık ve kalınlık gibi döküm parametrelerindeki değişim, membran morfolojisi ve performansının uyarlanması önemli bir rol oynadı. Bu bulgular hem dayanıklılık hem de nefes alabilirlik gerektiren tekstil uygulamalarında kullanım için PVDF bazlı polimer karışımlarının potansiyelini vurgulayarak, gelecekteki membran geliştirme için umut verici bir yol sunmaktadır.
- PV/PES-07 membran, mekanik mukavemet ve su buharı geçirgenlik oranı açısından en dengeli performansı gösteri. 5,86 MPa çekme dayanımına ve %27,27 gerinim yüzdesine sahip bu membran, dayanıklılık ve uzama gerektiren uygulamalar için ideal olan mükemmel esneklik ve tokluk sergilemiştir. Ek olarak, MVTR'si 3311,35 g/m².gün idi; bu, diğer bazı membranlardan daha düşük olsa da su buharı geçirgenliği ile yapısal bütünlük arasında iyi bir denge olduğunu gösterir ve onu nefes alabilen ancak su geçirmez uygulamalar için oldukça uygun hale getirir.
- CA ile üretilmiş membranlarda, PV/CA-16 kodlu membran da dengeli geçirgenlik ve dayanım sağlayarak iyi performans sergilemiştir. 4,39 MPa çekme dayanımı ve %17,22 maksimum uzama yüzdesi ile bu membran hem yeterli dayanıklılık hem de esneklik gerektiren uygulamalara uygunluk göstermiştir. Ayrıca 2933,98 g/m².gün değeri ile nefes alabilirliği kabul dileyebilir seviyededir. Böylece tekstil ürünleri için potansiyel bir alternatif olmuş olur.

5.2 Öneri

Bu çalışmanın bulgularına dayanarak, PV/PES-07 membran formülasyonu, yüksek mekanik dayanıklılık ve iyi düzeyde su buharı geçirgenliği dengesini gerektiren uygulamalar için önerilir. 40 °C döküm/banyo sıcaklığında PVDF ve %10 polimer bileşimiyle üretilen bu özel karışım, çekme dayanımı, uzama ve su buharı geçirgenlik oranı (MVTR) açısından en uygun kombinasyonu göstermiştir. Gelecekteki çalışmalar, membranın performansını daha da artırmak için döküm ve işlem sonrası koşulların optimize edilmesine odaklanmalıdır. Ek olarak PVDF-HFP bazlı membranlar da potansiyel olarak geliştirilmiş esneklik ve geçirgenlik özelliklerine sahip alternatif formülasyonları keşfetmek için hazırlanacak ve araştırılacaktır. Dahası, PV/PES-07 bileşimi, tekstil, biyomedikal cihazlar ve koruyucu kaplamalardaki uygulamalar için nefes alabilen ancak suya dayanıklı membranların geliştirilmesi için bir referans noktası görevi görebilir. Bu membranların uzun vadeli kararlılığı ve kimyasal direnci hakkında daha fazla araştırma yapılması, pratik uygulanabilirliğini genişletmek için de önerilir.

KAYNAKÇA

- Amini, G., Karimi, M., & Ashtiani, F. Z. (2022). Hybrid electrospun. *Journal of Industrial Textiles*, 51(10): 1558-1584.
- Archariyawut , S., Fneg, C., Wang, R., Jiratananon, R., & Liang, D. T. (2006). Effect of membrane structure on mass-transfer in the membrane gas–liquid. *Journal of Membrane Science*, 285: 272-281.
- Baker, R. W. (2012). *Membrane Technology and Applications (3rd ed.)*. John Wiley & Sons.
- Caneba, G. T., & Soong, D. S. (1985). Polymer membrane formation through the thermal-inversion process. 1. Experimental study of membrane structure formation. *Macromolecules*, 18(12), 2538-2545.
- Chang, Y., & Liu, F. (2023). Review of waterproof breathable membranes: preparation, performance and applications in the textile field. *Materials*, 16(15), 5339.
- Chang, Y., Liu, Y., & Liu, F. (2024). Simple fabrication of breathable poly (vinylidene fluoride) fibrous membranes decorated by silica nanoparticles with enhanced waterproof property. *Ceramics International*, 50(24), 53728-53735.
- Eykens, L., Sitter, K. D., Dotremont, C., Pinoy, L., & Van der Bruggen, B. (2016). Characterization and performance evaluation of commercially available hydrophobic membranes for direct contact membrane distillation. *Desalination*, 392, 63-73.
- Gong, X., Ji, y., Liu, X., Yu, J., Zhang, S., & Ding, B. (2024). Biomimetic and Durably Superhydrophobic Nanofibrous. *Advanced Fuctional Materials*, 34: 2316030.
- Gugliuzza, A., & Drioli, E. (2013). A review on membrane engineering for innovation in wearable fabrics and protective textiles. *Journal of membrane science*, 446, 350-375.
- Hasanzadeh, M., Ahmadi, M. S., Behbahani, S. A., & Nezhad, N. A. (2024). Fabrication of nanosilica-incorporated poly(vinylidene fluoride)/. *Materials Today Communications*, 38: 108135.

- Koyuncu, A. (2010). Hibrit membran prosesleri kullanılarak içme suyundan arseniğin giderimi.
- Koyuncu, İ., Türken, T., & Köseoğlu, D. Y. (2018). *Membran Teknolojileri ve Uygulamaları*.
- Köseoğlu, H. (2016). Hibrit siyanürleme ve yüksek basınçlı membran prosesiyle madencilik atıksularından gümüş geri kazanımı-sentetik su deneyleri. Fen bilimleri Enstitüsü, Süleyman Demirel Üniversitesi.
- Li, L., Liao, X., Zeng, Y., Wang, H., Ge, B., Wang, Y., & Liu, R. (2024). Balance of waterproofness, breathability, and higher flexibility of electrospun polyvinylidene fluoride membrane blended graphene for functional garment. *Textile Research Journal*, 0040517524128988.
- Liu, S., Li, L., Liu, R., Liu, J., Zhao, X., & Liao, X. (2020). Ultra-flexibility, robust waterproof and breathability of polyvinylidene fluoride membrane blended silver nitrate for electronic skin substrate. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 53(19), 195403.
- Maity, B., Kanasan, R. K., & Rahman, S. A. (2021). CO₂/CH₄ separation using PVDF/PVC blended membrane. *Materials Today: Proceedings*, 41: 136-139.
- Mulder, M. (1996). *Basic Principles of Membrane Technology*. Springer science & business media.
- Ohno, S., Nakata, I., Nagumo, R., Kazuki, A., Wang, X.-l., & Nakao, S.-i. (2021). Development of low-fouling PVDF membranes blended with poly. *Separation and Purification Technology*, 276: 119331.
- Pang, H., Tian, K., Li, Y., Su, C., Duan, F., & Xu, Y. (2021). Super-hydrophobic PTFE hollow fiber membrane fabricated by electrospinning of Pullulan/PTFE emulsion for membrane deamination. *Separation and Purification Technology*, 274, 118186.
- Qi, Z., Gaofeng, Z., & Hongqin, Y. (2024). Fabrication and Property Optimization of Elektrostatic Spinning PVDF/PDMS Waterproof and Moisture Permeable Membrane. *Integrated Ferroelectrics*, 240(8-9), 1995-1204.

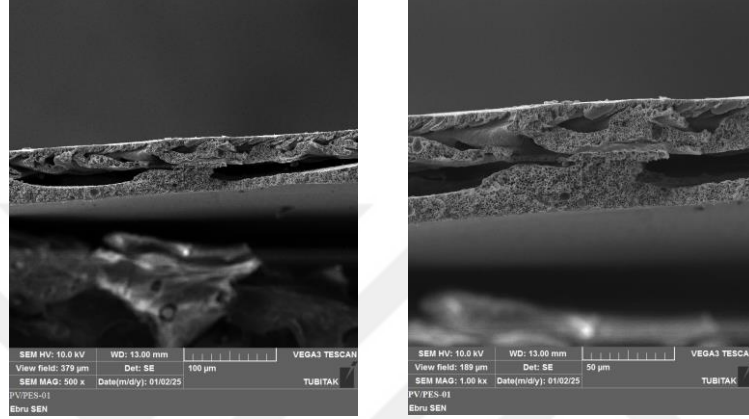
- Rajabov, I. (2024). Development of a Theoretical Model for the Breathability of Textile Fabrics. *Journal of Applied Data Sciences*, 5(4), 1925-1938.
- Razzaghi, M. H.-5. (2014). Morphological and separation performance study of PVDF/CA blend membranes. *Journal of membrane science*, 470, 547-557.
- Rouhani, S. T.-l.-t.-5. (2018). Breathable dual-layer textile composed of cellulose dense membrane and plasma-treated fabric with enhanced comfort. *Cellulose*, 25, 5427-5442.
- Scott, C. H. (2014). Mononuclear phagocytes of the intestine, the skin, and the lung. *Immunological reviews*, 262(1), 9-24.
- Shekari, R., Dehban, A., & Kargari, A. (2024). Fabrication of PVDF membranes via VIPS-NIPS technique for water. *Desalination and Water Treatment*, 319: 100447.
- Sheng, J. Z.-r.-2. (2016). Tailoring water-resistant and breathable performance of polyacrylonitrile nanofibrous membranes modified by polydimethylsiloxane. *ACS applied materials & interfaces*, 8(40), 27218-27226.
- Wu, J. W.-3. (2012). Electrospun porous structure fibrous film with high oil adsorption capacity. *ACS applied materials & interfaces*, 4(6), 3207-3212.
- Ye, H. W.-l.-6. (2013). Effects of simultaneous chemical cross-linking and physical filling on separation performances of PU membranes. *Iranian Polymer Journal*, 22, 623-633.
- Zhong, W. X.-3. (2006). Textiles and human skin, microclimate, cutaneous reactions: an overview. *Cutaneous and ocular toxicology*, 25(1), 23-39.
- Zou, D., Xia, L., Miao, K., Guan, K., Matsuyama, H., Drioli, E., & Zhong, Z. (2025). Novel dissolution-phase inversion strategy for the green and high-flux PVDF membranes for membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 717, 123572.

EKLER

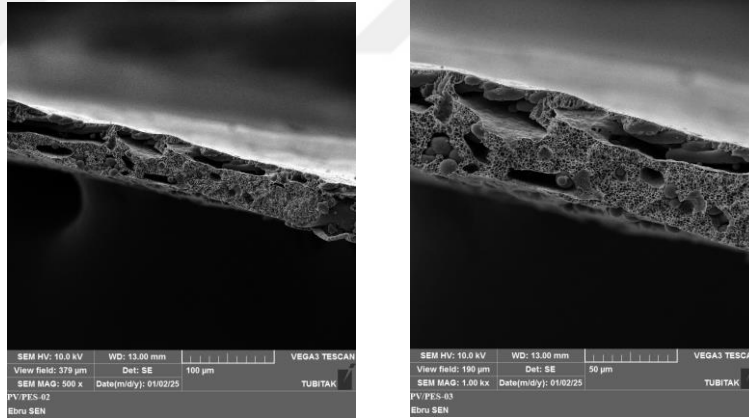
EK A1. PVDF/PES Membranlarının Kesit SEM görüntüleri

EK A2. PVDF/CA Membranlarının Kesit SEM Görüntüleri

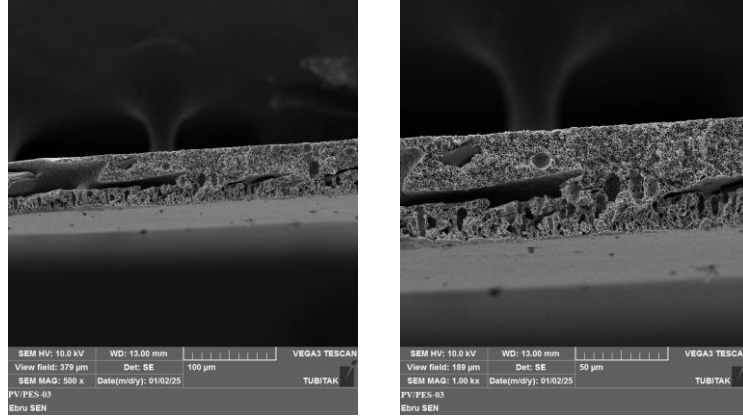
EK A1 PVDF/PES Membranlarının Kesit SEM Görüntüleri



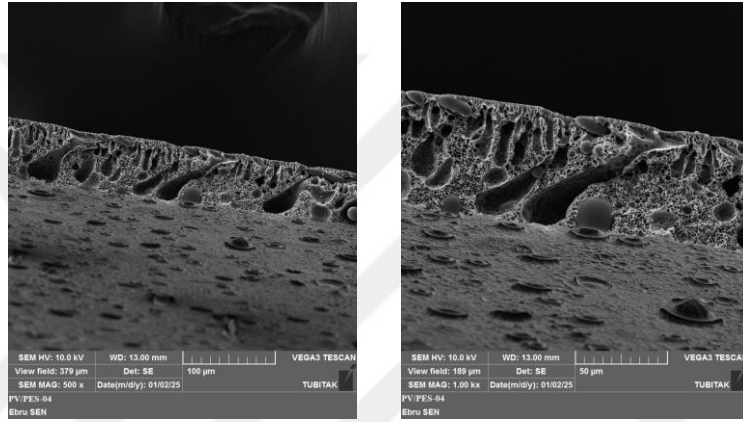
Şekil A1. 1 PV/PES-01 (80/20 PVDF/PES, 150 µm, 25 °C).



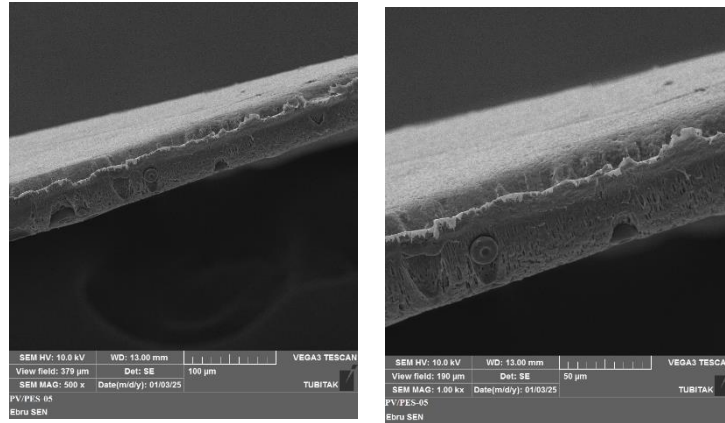
Şekil A1. 2 PVDF/PES-02 (80/20 PVDF/PES, 150 µm, 40 °C)



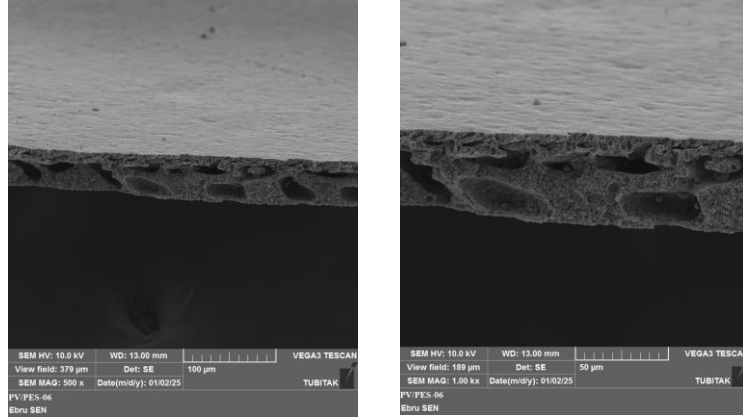
Şekil A1. 3 PVDF/PES-02 (80/20 PVDF/PES, 200 µm, 25 °C)



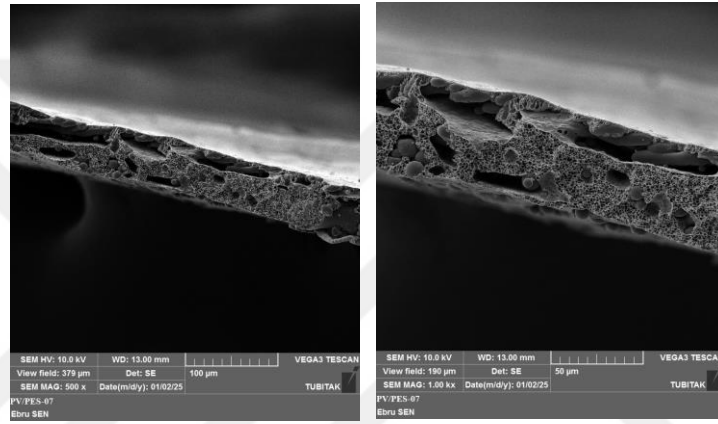
Şekil A1. 4 PV/PES-04 (80/20 PVDF/PES, 200 µm, 40 °C)



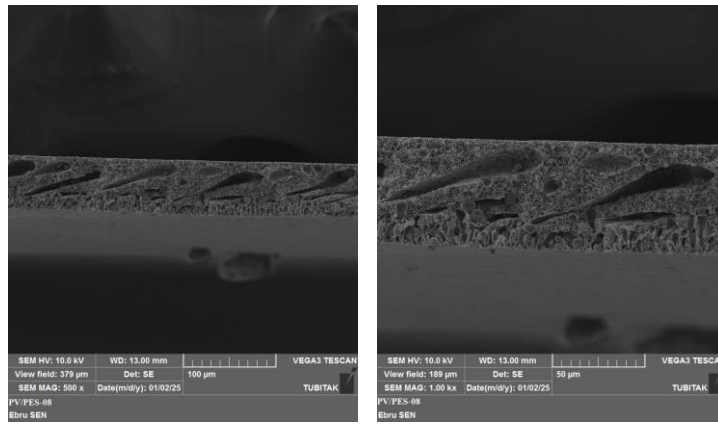
Şekil A1. 5 PV/PES-05 (80/20 PVDF/PES, 200 µm, 60 °C)



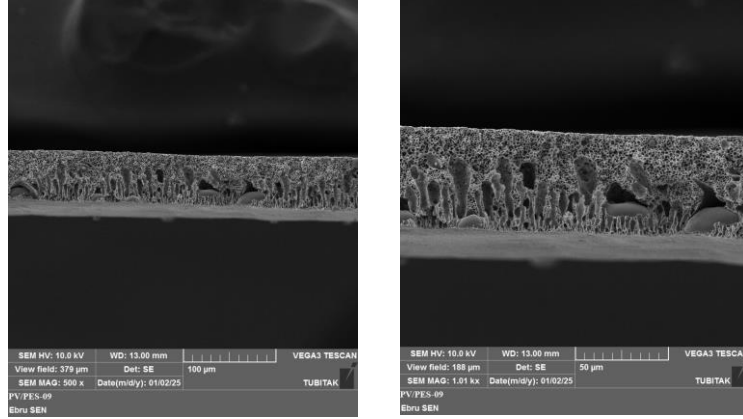
Şekil A1. 6 PV/PES-06 (90/10 PVDF/PES, 150 µm, 25 °C)



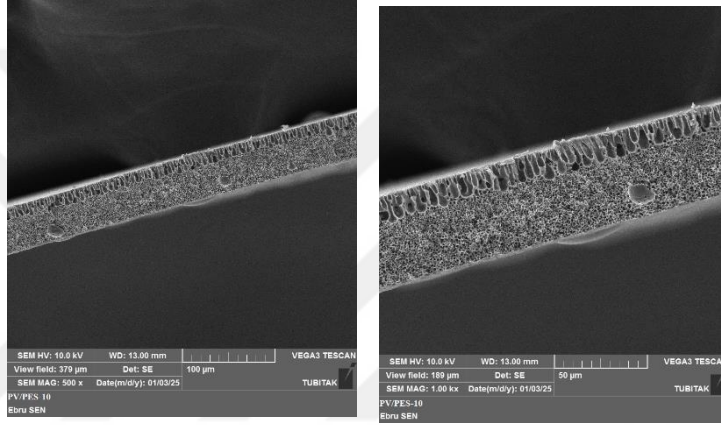
Şekil A1. 7 PV/PES-07 (90/10 PVDF/PES, 150 µm, 40 °C)



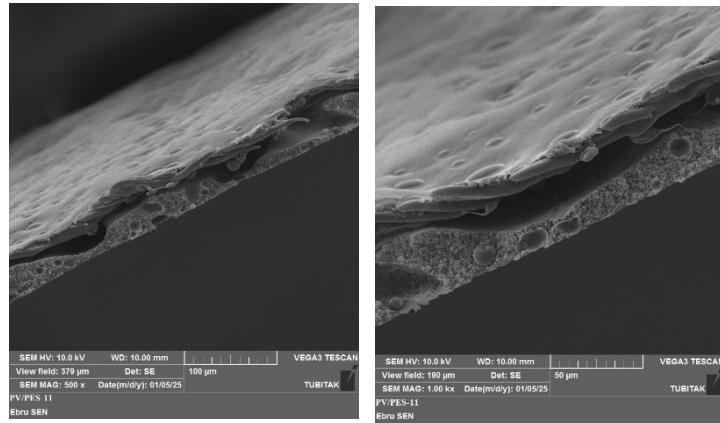
Şekil A1. 8 PV/PES-08 (90/10 PVDF/PES, 200 µm, 25 °C)



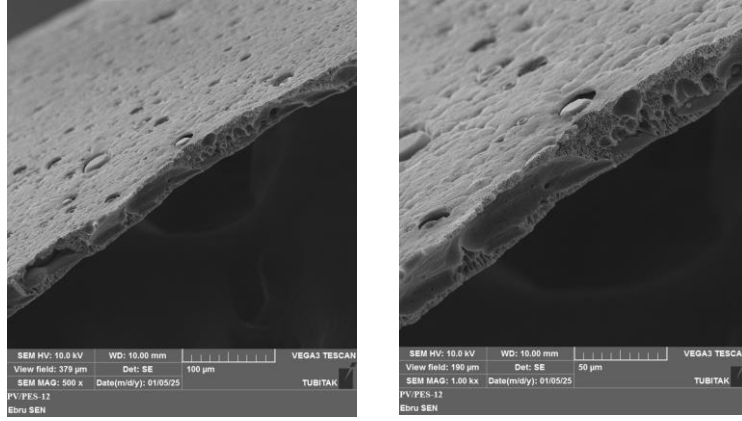
Şekil A1. 9 PV/PES-09 (90/10 PVDF/PES, 200 µm, 40 °C)



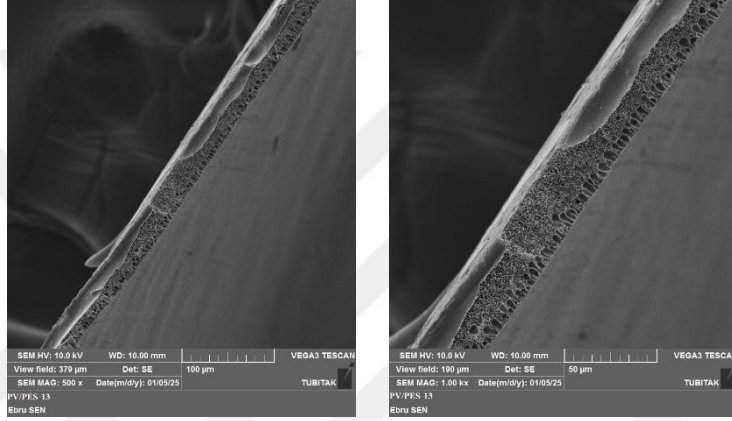
Şekil A1. 10 PV/PES-10 (90/10 PVDF/PES, 200 µm, 60 °C)



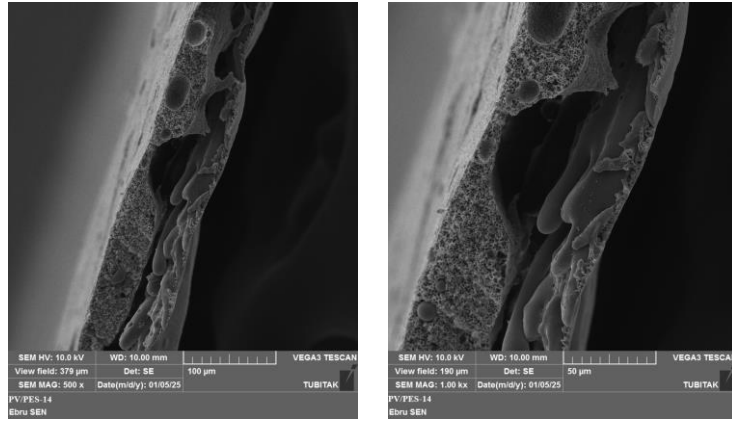
Şekil A1. 11 PV/PES-11 (70/30 PVDF/PES, 150 µm, 25 °C)



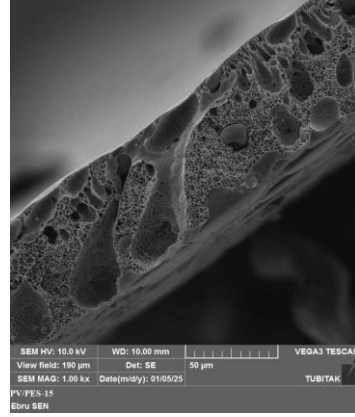
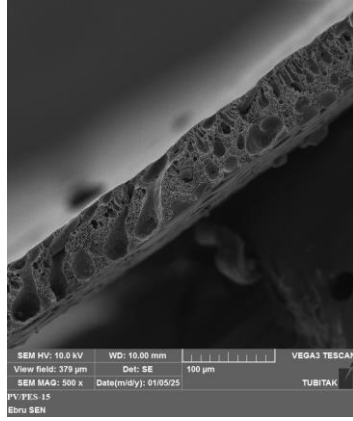
Şekil A1. 12 PV/PES-12 (70/30 PVDF/PES, 150 µm, 40 °C)



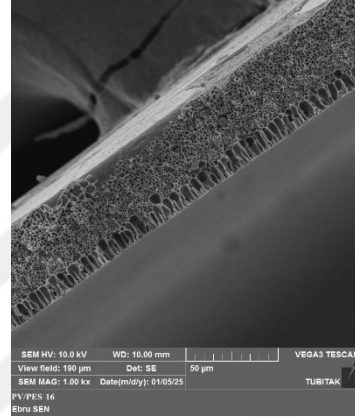
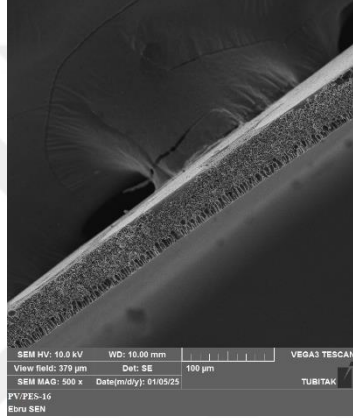
Şekil A1. 13 PV/PES-13 (70/30 PVDF/PES, 150 µm, 60 °C)



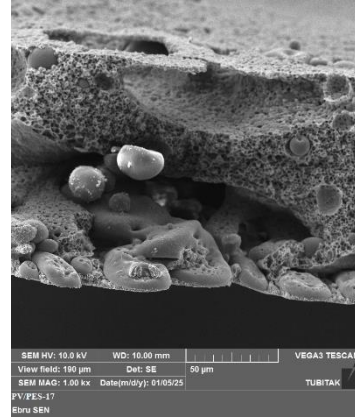
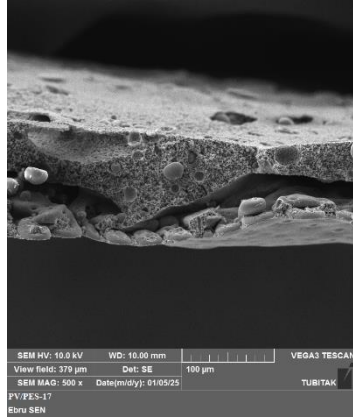
Şekil A1. 14 PV/PES-14 (70/30 PVDF/PES, 200 µm, 25 °C)



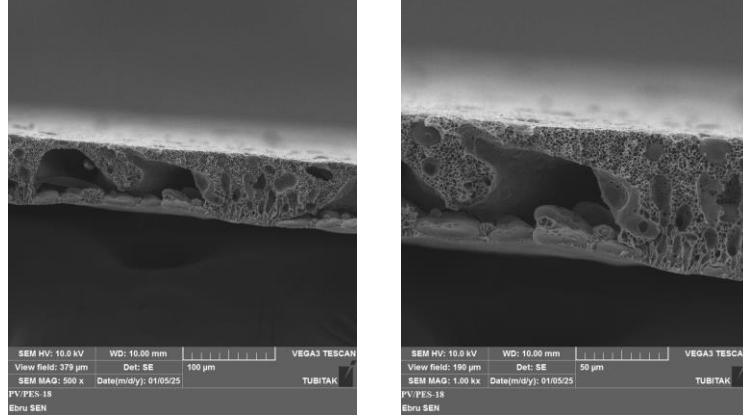
Şekil A1. 15 PV/PES-15 (70/30 PVDF/PES, 200 μ m, 40 $^{\circ}$ C)



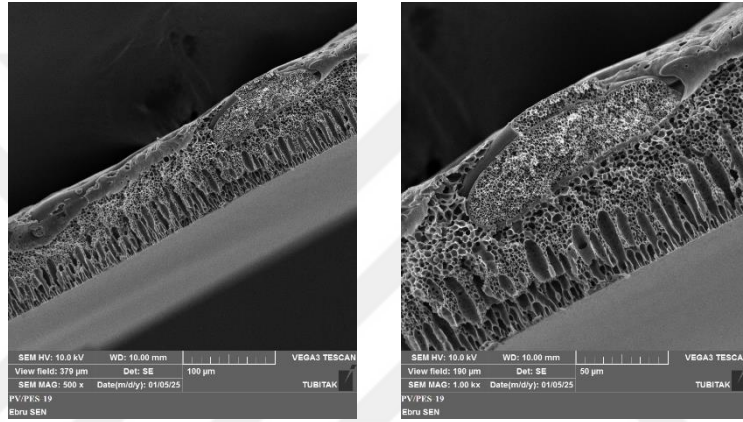
Şekil A1. 16 PV/PES-16 (70/30 PVDF/PES, 200 μ m, 60 $^{\circ}$ C)



Şekil A1. 17 PV/PES-17 (70/30 PVDF/PES, 250 μ m, 25 $^{\circ}$ C)

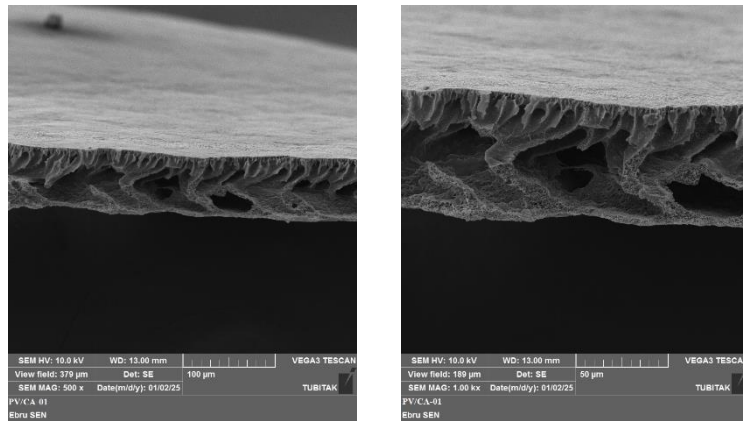


Şekil A1. 18 PV/PES-18 (70/30 PVDF/PES, 250 µm, 40 °C)

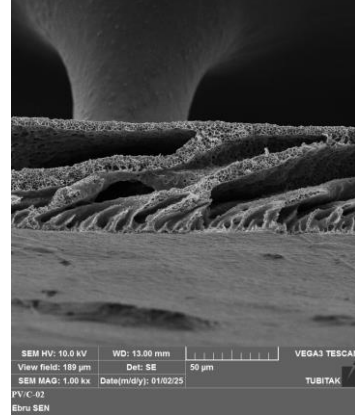
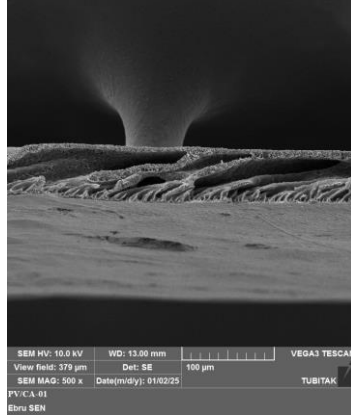


Şekil A1. 19 PV/PES-19 (70/30 PVDF/PES, 250 µm, 60 °C)

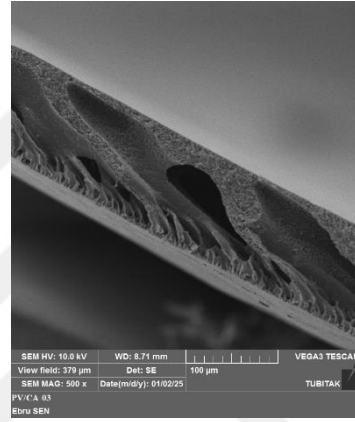
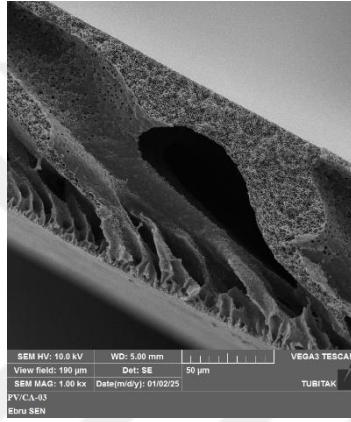
EK A2. PVDF/CA Membranlarının Kesit SEM Görüntüleri



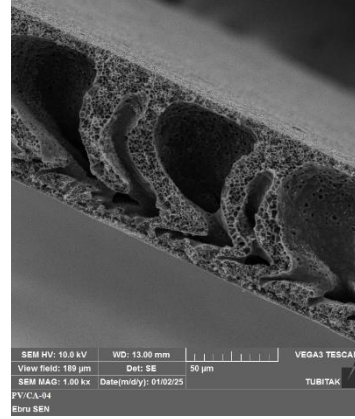
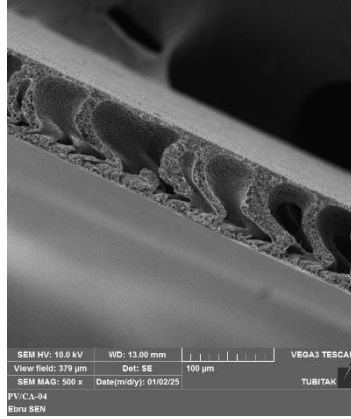
Şekil A2. 1 PV/CA-01 (80/20 PVDF/CA, 150 µm, 25 °C)



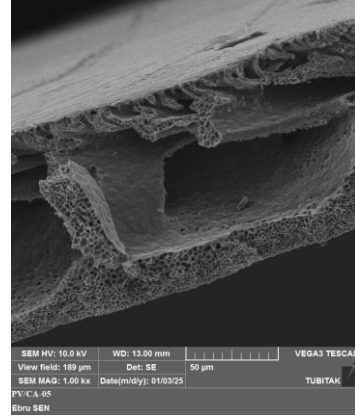
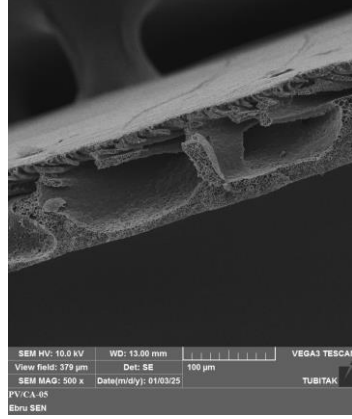
Şekil A2. 2 PV/CA-02 (80/20 PVDF/CA, 150 μm, 40 °C)



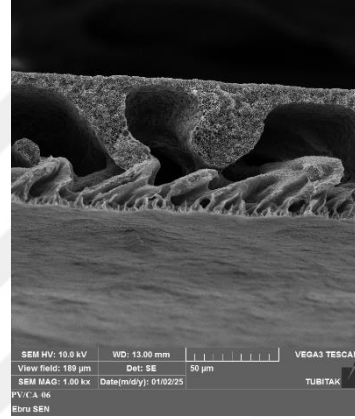
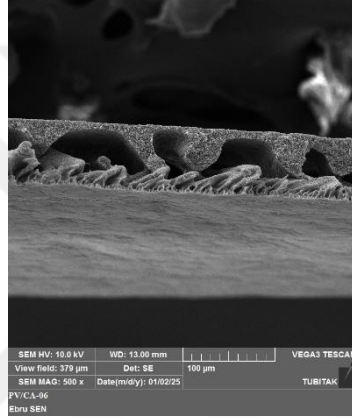
Şekil A2. 3 PV/CA-03 (80/20 PVDF/CA, 200 μm, 25 °C)



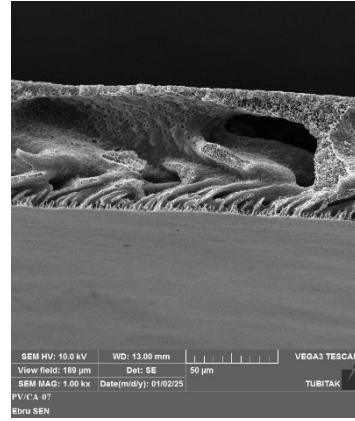
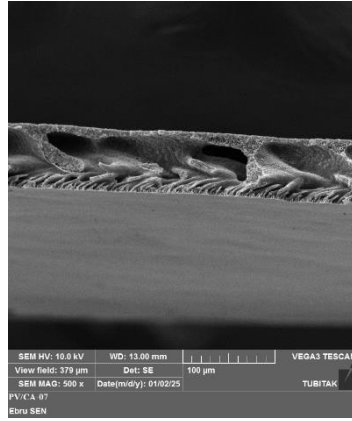
Şekil A2. 4 PV/CA-04 (80/20 PVDF/CA, 200 μm, 40 °C)



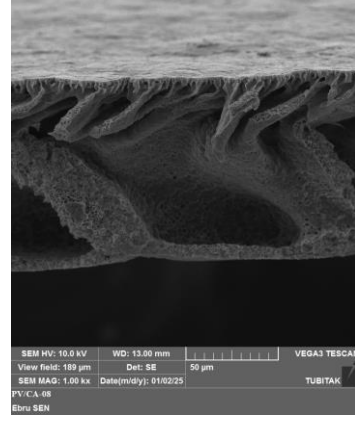
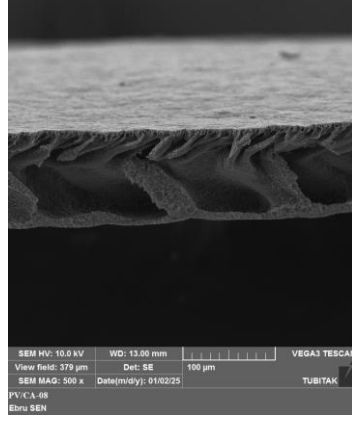
Şekil A2. 5 PV/CA-05 (80/20 PVDF/CA, 200 µm, 60 °C)



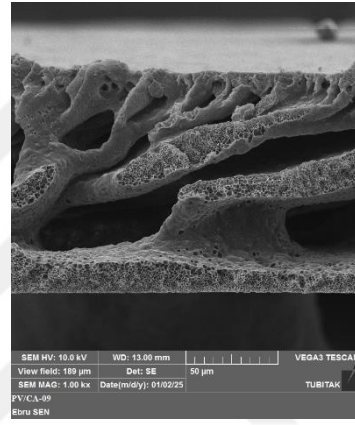
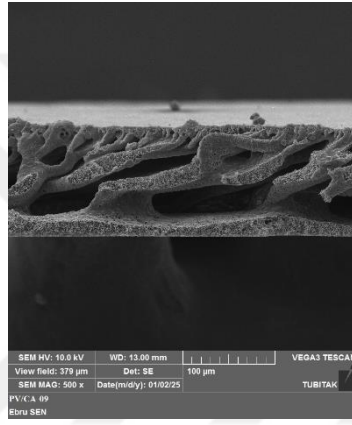
Şekil A2. 6 PV/CA-06 (90/10 PVDF/CA, 150 µm, 25 °C)



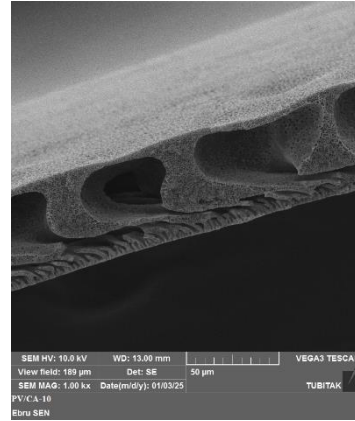
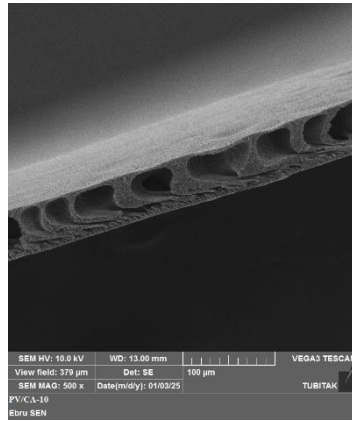
Şekil A2. 7 PV/CA-07 (90/10 PVDF/CA, 150 µm, 40 °C)



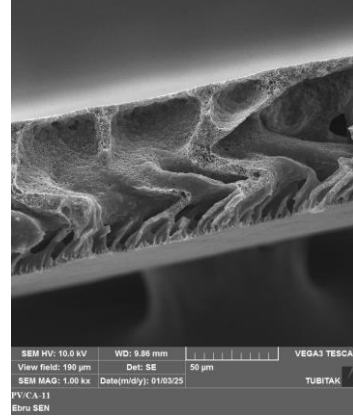
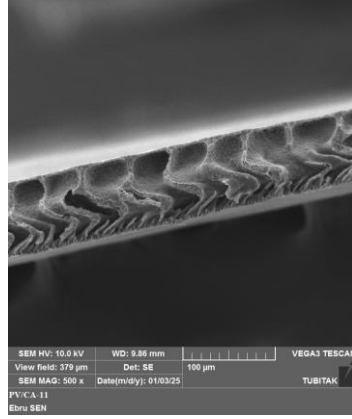
Şekil A2. 8 PV/CA-08 (90/10 PVDF/CA, 200 µm, 25 °C)



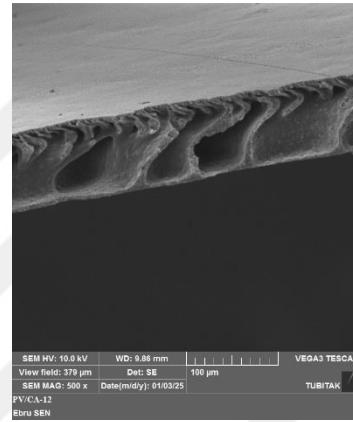
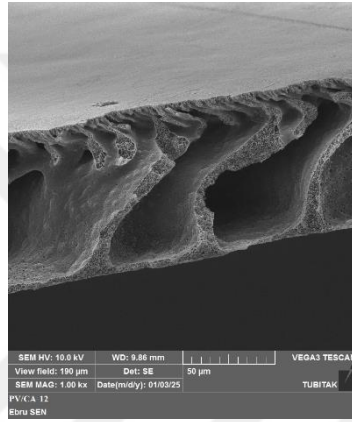
Şekil A2. 9 PV/CA-09 (90/10 PVDF/CA, 200 µm, 40 °C)



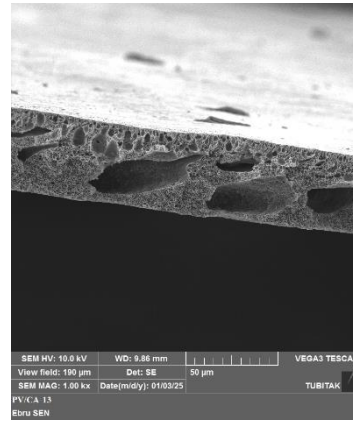
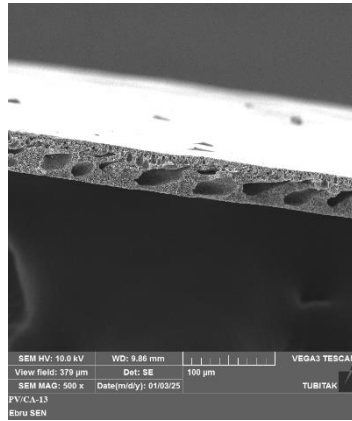
Şekil A2. 10 PV/CA-10 (90/10 PVDF/CA, 200 µm, 60 °C)



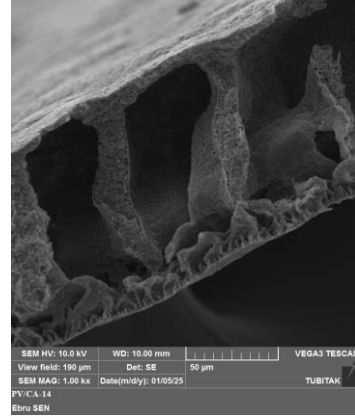
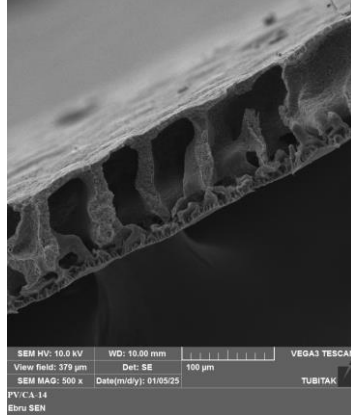
Şekil A2. 11 PV/CA-11 (95/5 PVDF/CA, 150 µm, 25 °C)



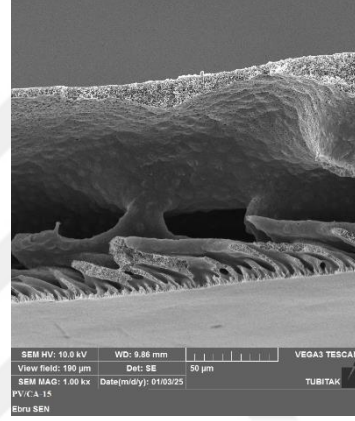
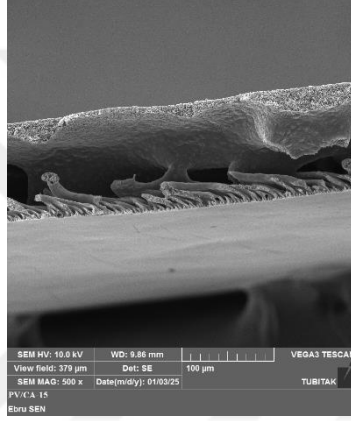
Şekil A2. 12 PV/CA-12 (95/5 PVDF/CA, 150 µm, 40 °C)



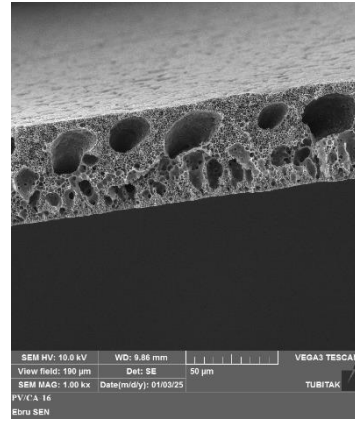
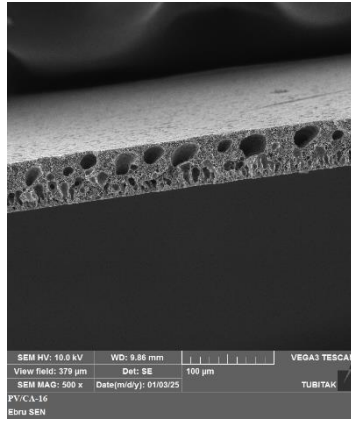
Şekil A2. 13 PV/CA-13 (95/5 PVDF/CA, 150 µm, 60 °C)



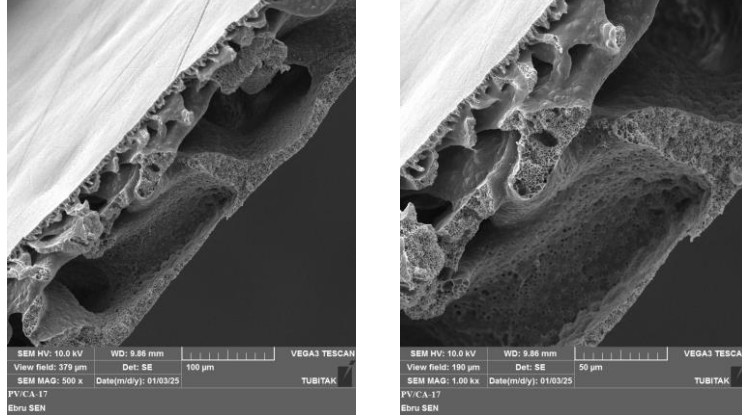
Şekil A2. 14 PV/CA-14 (95/5 PVDF/CA, 200 µm, 25 °C)



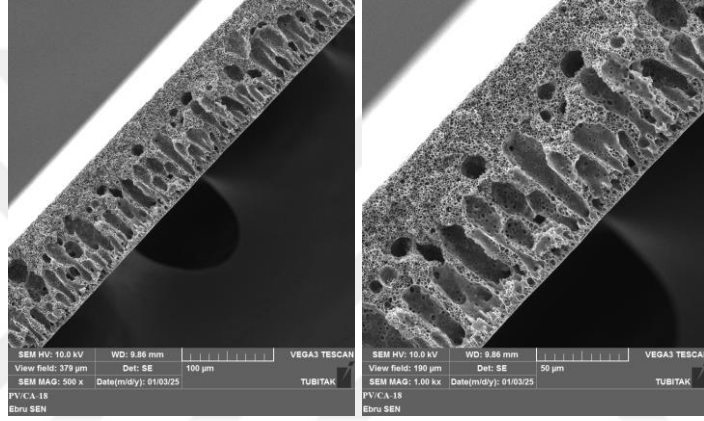
Şekil A2. 15 PV/CA-15 (95/5 PVDF/CA, 200 µm, 40 °C)



Şekil A2. 16 PV/CA-16 (95/5 PVDF/CA, 200 µm, 60 °C)



Şekil A2. 17 PV/CA-17 (95/5 PVDF/CA, 250 µm, 40 °C)



Şekil A2. 18 PV/CA-18 (95/5 PVDF/CA, 250 µm, 60 °C)