



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ISIL OLARAK YENİDEN DÜZENLENMİŞ POLİMER
MEMBRANLARLA GAZ AYIRMA**

Fatih DURAK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Mehtap ŞAFAK BOROĞLU

Nisan, 2016

İSTANBUL

Bu çalışma 25/04/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:



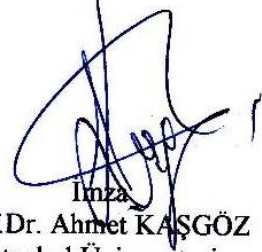
İmza

Yrd.Doç.Dr. Mehtap ŞAFAK BOROĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



İmza

Prof.Dr. İsmail BOZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



İmza

Prof.Dr. Ahmet KAŞGÖZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



İmza

Prof.Dr. Cemal ÖZEROĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



İmza

Prof.Dr. Birgül TANTEKİN
ERSOLMAZ
İstanbul Teknik Üni.
Kimya-Metalurji Fak.



Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 54047 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği destek ve yardımlardan dolayı çok değerli danışmanım Yrd. Doç. Dr. Mehtap ŞAF AK BOROĞ LU'na, ayrıca değerli fikirlerini ve yardımlarını bizden esirgemeyen çok değerli hocam Prof. Dr. İsmail BOZ 'a en içten dileklerle teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam boyunca her yönden bana destek olan ve özveri göstererek yardımlarını benden esirgemeyen arkadaşlarım Kimya Yüksek Mühendisi Mehtap UĞ UR ve Kimya Yüksek Mühendisi Ahenk Burcu YUMRU'ya teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Fonu'na teşekkür ederim.

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun 115Z392 numaralı projesi ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmam boyunca benden desteklerini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan anneme, babama ve kardeşime teşekkürlerimi sunar, yapılan tez çalışmasının bilim dünyasına faydalı olmasını temenni ederim.

Nisan, 2016

Fatih DURAK

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
TABLO LİSTESİ	xi
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xii
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. MEMBRANLARIN TARİHSEL GELİŞİMİ.....	4
2.2. GAZ AYIRMA MEMBRANLARININ ENDÜSTRİYEL UYGULAMALARI....	6
2.3. GAZ AYIRMA MEMBRANLARININ PRENSİPLERİ.....	9
2.4. MEMBRAN MALZEMELERİ	9
2.5. MEMBRAN ÇEŞİTLERİ.....	13
2.5.1. Yoğun ve Gözenekli Membranlar.....	13
2.5.2. Simetrik ve Asimetrik Membranlar	13
2.5.3. Dinamik ve Eş-anlı Membranlar.....	15
2.5.4. Sıvı Membranlar	15
2.6. MEMBRAN AYIRMA MEKANİZMALARİ	16
2.6.1. Poiseuille Akışı	17
2.6.2. Knudsen Difüzyonu	17
2.6.3. Moleküler Elek.....	18
2.6.4. Çözünürlük-Difüzyon	18
2.6.4.1. Difüzyon	19
2.6.4.2. Çözünme	20
2.6.4.3. Seçimlilik	21
2.7. ISIL OLARAK YENİDEN DÜZENLENMİŞ POLİMER MEMBRANLAR (TR POLİMERLER)	21

2.7.1. Isıl Olarak Yeniden Düzenlenmiş Polimer Membranlarla İlgili Genel Bilgiler.....	21
2.7.3. Isıl Yeniden Düzenlemenin Başlangıcı.....	25
2.7.3. Isıl Olarak Yeniden Düzenlenmiş Membranlarla Gaz Ayırma.....	29
2.8. POLİAMİDLER	34
2.9. METAL ORGANİK YAPILAR (MOF)	36
2.10. ZEOLİTİK İMİDAZOLAT YAPILAR (ZIF)	37
2.10.1. Zeolitik İmidazolat Yapı-11 (ZIF-11) ve Zeolitik İmidazolat Yapı-7 (ZIF-7).....	38
2.11. KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRANLAR.....	41
3. MALZEME VE YÖNTEM	44
3.1. MALZEMELER	44
3.2. KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRANLARIN, ZIF-11 VE ZIF-7 PARTİKÜLLERİNİN HAZIRLANMASI	47
3.2.1. HAB:ODA(2:8)-IPCl Kopolimer Sentezi.....	47
3.2.2. ZIF-11 Sentezi	48
3.2.3. ZIF-7 Sentezi	48
3.2.4. HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 ve HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 Karışık Matris Membranların Hazırlanması.....	49
3.2.4.1. HAB:ODA(2:8)-IPCl Kopolimerinin Hazırlanması.....	49
3.2.4.2. Farklı ZIF Konsantrasyonları İçin HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 ve HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 Karışık Matris Membranların Hazırlanması	49
3.2.4.3. HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 ve HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 Karışık Matris Membranların Isıl Yeniden Düzenleme İşlemi.....	50
3.3. ANALİZDE KULLANILACAK CİHAZLAR VE YÖNTEMLER	52
3.3.1. X Işını Kırınım Spektrometresi (XRD) Analizi.....	52
3.3.2. Fourier Transform Infrared (FT-IR) Analizi.....	53
3.3.3. Termal Gravimetrik Analiz (TGA).....	54
3.3.4. Partikül Boyutu Analizi (DLS)	54
3.3.5. Yüzey Alanı Analizi (BET)	54
3.3.6. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM).....	55
3.3.7. Termal Mekanik Analiz (TMA).....	55
3.3.8. Gaz Geçirgenlik Testleri	55
3.3.8.1. Membran Maskeleme	58
3.3.8.2. Tek Gaz Geçirgenlik Analizi	59
4. BULGULAR	62

4.1. ZIF-11 VE ZIF-7 NANOPARTİKÜLLERİNİN KARAKTERİZASYONU	62
4.1.1. ZIF-11 Partiküllerine Ait XRD Analiz Sonuçları	62
4.1.2. ZIF-11 Partiküllerine Ait Fourier Transform Infrared (FT-IR) Sonuçları	64
4.1.3. ZIF-11 Partiküllerine Ait Partikül Boyut Analizi (DLS) Sonuçları	65
4.1.4. ZIF-11 Partiküllerine Ait Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları	66
4.1.5. ZIF-11 Partiküllerine Ait SEM Analizi Sonuçları	67
4.1.6. ZIF-11 Partiküllerine Ait Yüzey Alanı (BET) Analizi Sonuçları	68
4.1.7. ZIF-7 Partiküllerine Ait XRD Analiz Sonuçları	70
4.1.8. ZIF-7 Partiküllerine Ait Fourier Transform Infrared (FT-IR) Sonuçları	72
4.1.9. ZIF-7 Partiküllerine Ait Partikül Boyut Analizi (DLS) Sonuçları	73
4.1.10. ZIF-7 Partiküllerine Ait Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları	74
4.1.11. ZIF-7 Partiküllerine Ait SEM Analizi Sonuçları	75
4.2. HAB:ODA(2:8)-IPCL/ZIF-11 KARIŞIK MATRİS MEMBRANLARIN KARAKTERİZASYONU	77
4.2.1. HAB:ODA(2:8)-IPCL Kopolimerinin ¹ H NMR Analizi	77
4.2.2. Farklı Oranlarda Hazırlanmış HAB:ODA(2:8)-IPCL/ZIF-11 Karışık Matris Membranların XRD Analizleri	78
4.2.3. Farklı Oranlarda Hazırlanmış HAB:ODA(2:8)-IPCL/ZIF-11 Karışık Matris Membranların FT-IR Analizleri	82
4.2.4. Farklı Oranlarda Hazırlanmış HAB:ODA(2:8)-IPCL/ZIF-11 Karışık Matris Membranların SEM Analizleri	85
4.2.5. Farklı Oranlarda Hazırlanmış HAB:ODA(2:8)-IPCL/ZIF-11 Karışık Matris Membranların TMA Analizleri	89
4.2.6. Farklı Oranlarda Hazırlanmış HAB:ODA(2:8)-IPCL/ZIF-11 Karışık Matris Membranların TGA Analizleri	93
4.2.7. Farklı Oranlarda Hazırlanmış HAB:ODA(2:8)-IPCL/ZIF-11 Karışık Matris Membranların Gaz Geçirgenlik Testleri Sonuçları	98
4.3. HAB:ODA(2:8)-IPCL/ZIF-7 KARIŞIK MATRİS MEMBRANLARIN KARAKTERİZASYONU	105
4.3.1. Farklı Oranlarda Hazırlanmış HAB:ODA(2:8)-IPCL/ZIF-7 Karışık Matris Membranların XRD Analizleri	105
4.3.2. Farklı Oranlarda Hazırlanmış HAB:ODA(2:8)-IPCL/ZIF-7 Karışık Matris Membranların FT-IR Analizleri	108
4.3.3. Farklı Oranlarda Hazırlanmış HAB:ODA(2:8)-IPCL/ZIF-7 Karışık Matris Membranların SEM Analizleri	111
4.3.4. Farklı Oranlarda Hazırlanmış HAB:ODA(2:8)-IPCL/ZIF-7 Karışık Matris Membranların TMA Analizleri	116

4.3.5. Farklı Oranlarda Hazırlanmış HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 Karışık Matris Membranların TGA Analizleri	119
4.3.6. Farklı Oranlarda Hazırlanmış HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 Karışık Matris Membranların Gaz Geçirgenlik Testleri Sonuçları	124
4.3.7. HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 ve HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 Karışık Matris Membranların Gaz Geçirgenlik Sonuçları	131
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	142
KAYNAKLAR	153
ÖZGEÇMİŞ	162



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1: CO ₂ /CH ₄ ayrımı için Robeson üst sınır eğrisi [39].	2
Şekil 2.1: Polimer esaslı membrandan gaz geçişinin şematik gösterimi.	7
Şekil 2.2: Gaz ayırma membranları için Robeson üst sınır eğrisi.	12
Şekil 2.3: Tipik membran morfolojilerinin şematik gösterimi [27].	14
Şekil 2.4: Membran temelli gaz ayırma mekanizmalarının şematik gösterimi [27].	16
Şekil 2.5: Kum saati tipi boşluklardan gaz moleküllerinin geçişi [40].	23
Şekil 2.6: (a) Başlangıç poliiimidin TR polimere ısı olarak yeniden düzenleme mekanizması, (b) TR polimer çeşitleri.	25
Şekil 2.7: Hidroksiamidin benzoksazole ısı dönüşümü için reaksiyon mekanizması [64].	26
Şekil 2.8: Hidroksiimidin benzoksazole ısı dönüşümü için reaksiyon mekanizması [64].	27
Şekil 2.9: Hidroksilimidin benzoksazole ısı dönüşüm mekanizması [64].	27
Şekil 2.10: Hidroksilimidin benzoksazole ısı dönüşüm mekanizması [64].	28
Şekil 2.11: Hidroksilimidin benzoksazole ısı dönüşüm mekanizması [64].	28
Şekil 2.12: Hidroksil içeren poliiimidin benzoksazole dönüşümünde serbest hacim birimleri değişimi.	29
Şekil 2.13: CO ₂ /CH ₄ ayrımı için Robeson üst sınır eğrisi ve TR polimerlerin gösterimi [64].	31
Şekil 2.14: Nomex® reaksiyonunun şematik gösterimi.	35
Şekil 2.15: Kevlar® reaksiyonunun şematik gösterimi.	35
Şekil 2.16: Zeolit ve ZIF'ların yapı benzerliği.	38
Şekil 2.17: RHO ve SOD tipli ZIF'ların kristal yapıları (ZIF-11 ve ZIF-7).	39
Şekil 2.18: ZIF-11 ve ZIF-7'nin topolojisi ve kimyasal yapısı.	40
Şekil 2.19: ZIF-11 yapısı ve benzimidazoldeki fenil grupları ile tolüen arasındaki etkileşimler.	41
Şekil 2.20: Karışık matrisli membranın fazlarının şematik gösterimi.	43

Şekil 3.1: HAB:ODA(2:8)–IPCl kopolimer reaksiyonunun şematik gösterimi.	47
Şekil 3.2: Isıl olarak yeniden düzenlenmiş karışık matris membranların hazırlama şeması.	51
Şekil 3.3: Gaz geçirgenlik sisteminde membran test hücresi görüntüsü.	57
Şekil 3.4: Gaz geçirgenlik sistemi görüntüsü.	58
Şekil 3.5: Gaz ayırma test hücresinin şematik görünümü.	59
Şekil 3.6: Gaz geçirgenlik sisteminin şematik gösterimi.....	61
Şekil 4.1: ZIF-11 partiküllerine ait X-Işını kırınım deseni.	64
Şekil 4.2: ZIF-11 partiküllerine ait FT-IR grafiği.	65
Şekil 4.3: ZIF-11 partiküllerine ait DLS grafiği.	66
Şekil 4.4: ZIF-11 partiküllerine ait TGA grafiği.	67
Şekil 4.5: ZIF-11 partiküllerine ait SEM görüntüleri.	68
Şekil 4.6: ZIF-11 partiküllerine ait BET grafiği.	69
Şekil 4.7: ZIF-7 partiküllerine ait XRD grafiği.	72
Şekil 4.8: ZIF-7 partiküllerine ait FT-IR grafiği.	73
Şekil 4.9: ZIF-7 partiküllerine ait DLS grafiği.	74
Şekil 4.10: ZIF-7 partiküllerine ait TGA grafiği.	75
Şekil 4.11: ZIF-7 partiküllerine ait SEM görüntüleri.	76
Şekil 4.12: HAB:ODA(2:8)-IPCl (Poli(o-hidroksiamid)-poliamid-PHAA) kopolimerinin kimyasal yapısı ve ¹ H NMR analizi.....	78
Şekil 4.13: 200 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait XRD grafikleri.	79
Şekil 4.14: 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait XRD grafikleri.	80
Şekil 4.15: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait XRD grafikleri.	81
Şekil 4.16: HAB:ODA(2:8)-IPCl KMM’lerine ait XRD grafikleri.....	82
Şekil 4.17: 200 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait FT-IR grafikleri.	83
Şekil 4.18: 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait FT-IR grafikleri.	84

Şekil 4.19: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait FT-IR grafikleri.	84
Şekil 4.20: 200 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/%30 ZIF-11 membranına ait kesit alanı SEM görüntüleri.	86
Şekil 4.21: 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/%30 ZIF-11 membranına ait kesit alanı SEM görüntüleri.	87
Şekil 4.22: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl membranına ait kesit ve yüzey alanı SEM görüntüleri.....	88
Şekil 4.23: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/%10 ZIF-11 membranına ait yüzey alanı SEM görüntüleri.	88
Şekil 4.24: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/%20 ZIF-11 membranına ait kesit alanı SEM görüntüleri.	89
Şekil 4.25: 200 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait TMA grafikleri.	91
Şekil 4.26: 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait TMA grafikleri.	92
Şekil 4.27: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait TMA grafikleri.	92
Şekil 4.28: 200 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait TGA grafikleri.	95
Şekil 4.29: 200 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait dTG grafikleri.	96
Şekil 4.30: 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait TGA grafikleri.	96
Şekil 4.31: 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait dTG grafikleri.	97
Şekil 4.32: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait TGA grafikleri.	97
Şekil 4.33: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait dTG grafikleri.	98
Şekil 4.34: 200 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerinin %ZIF-11 değişimine göre gaz ayırma performansları.....	104
Şekil 4.35: 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerinin %ZIF-11 değişimine göre gaz ayırma performansları.....	104
Şekil 4.36: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerinin %ZIF-11 değişimine göre gaz ayırma performansları.....	105

Şekil 4.37: 200 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait XRD grafikleri.	106
Şekil 4.38: 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait XRD grafikleri.	107
Şekil 4.39: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait XRD grafikleri.	107
Şekil 4.40: 200 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait FT-IR grafikleri.	109
Şekil 4.41: 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait FT-IR grafikleri.	110
Şekil 4.42: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait FT-IR grafikleri.	110
Şekil 4.43: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl membranına ait kesit alanı SEM görüntüsü.	112
Şekil 4.44: 200 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/%30 ZIF-7 membranına ait kesit alanı SEM görüntüleri.	113
Şekil 4.45: 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/%20 ZIF-7 membranına ait kesit alanı SEM görüntüleri.	114
Şekil 4.46: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/%20 ZIF-7 membranına ait kesit alanı SEM görüntüleri.	115
Şekil 4.47: 200 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait TMA grafikleri.	117
Şekil 4.48: 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait TMA grafikleri.	118
Şekil 4.49: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait TMA grafikleri.	118
Şekil 4.50: 200 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait TGA grafikleri.	121
Şekil 4.51: 200 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait dTG grafikleri.	122
Şekil 4.52: 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait TGA grafikleri.	122
Şekil 4.53: 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait dTG grafikleri.	123
Şekil 4.54: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait TGA grafikleri.	123

Şekil 4.55: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait dTG grafikleri.	124
Şekil 4.56: 200 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerinin %ZIF-7 değişimine göre gaz ayırma performansları.....	130
Şekil 4.57: 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerinin %ZIF-7 değişimine göre gaz ayırma performansları.....	130
Şekil 4.58: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerinin %ZIF-7 değişimine göre gaz ayırma performansları.....	131
Şekil 4.59: 200, 250 ve 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait CO ₂ gazı geçirgenlik ve CO ₂ /CH ₄ seçicilik sonuçlarına göre Robeson üst sınır eğrilerindeki konumları.....	137
Şekil 4.60: 200, 250 ve 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait H ₂ gazı geçirgenlik ve H ₂ /CH ₄ seçicilik sonuçlarına göre Robeson üst sınır eğrilerindeki konumları.....	138
Şekil 4.61: 200, 250 ve 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait CO ₂ gazı geçirgenlik ve CO ₂ /CH ₄ seçicilik sonuçlarına göre Robeson üst sınır eğrilerindeki konumları.....	139
Şekil 4.62: 200, 250 ve 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait H ₂ gazı geçirgenlik ve H ₂ /CH ₄ seçicilik sonuçlarına göre Robeson üst sınır eğrilerindeki konumları.....	140

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Gaz ayırma membranlarının endüstriyel uygulama alanları.	8
Tablo 2.2: Gaz ayırma membranları için malzemeler.	10
Tablo 2.3: Siklizasyon derecesinin kesirsel serbest hacim ve gaz taşınım özellikleri üzerine etkisi [64].	31
Tablo 2.4: TR polimer ve kopolimer membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri [2].	33
Tablo 3.1: Polimer sentezinde kullanılan monomerler ve özellikleri.	45
Tablo 3.2: ZIF-11 ve ZIF-7 sentezinde kullanılan monomerler ve özellikleri.	46
Tablo 4.1: CCDC (602545)'den alınan simüle XRD pikleri ve sentezlenen ZIF-11 partikülünün XRD pikleri ve hkl indisleri.	63
Tablo 4.2: ZIF-11 partiküllerine ait yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri.	69
Tablo 4.3: Referans alınan simüle XRD pikleri ve sentezlenen ZIF-7 partikülünün XRD pikleri ve hkl indisleri [82].	71
Tablo 4.4: Farklı sıcaklıklarda işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM'lerine ait T_g , CTE ve E değerleri.	93
Tablo 4.5: 200 °C'de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM'lerine ait gaz geçirgenlik ve seçicilik sonuçları.	101
Tablo 4.6: 250 °C'de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM'lerine ait gaz geçirgenlik ve seçicilik sonuçları.	102
Tablo 4.7: 350 °C'de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM'lerine ait gaz geçirgenlik ve seçicilik sonuçları.	103
Tablo 4.8: Farklı sıcaklıklarda işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM'lerine ait T_g , CTE ve E' değerleri.	119
Tablo 4.9: 200 °C'de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM'lerine ait gaz geçirgenlik ve seçicilik sonuçları.	127
Tablo 4.10: 250 °C'de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM'lerine ait gaz geçirgenlik ve seçicilik sonuçları.	128
Tablo 4.11: 350 °C'de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM'lerine ait gaz geçirgenlik ve ideal seçicilik sonuçları.	129

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
T_g	: Camısı geçiş sıcaklığı
$\text{\AA}$	: Angstrom
$^{\circ}\text{C}$	: Celcius
P	: Gaz Geçirgenlik Değeri
D	: Difüzyon Katsayısı
S	: Çözünürlük Katsayısı
V	: Alt akım hacmi
t	: Membran Kalınlığı
A	: Membran Alanı
α	: Seçicilik
R	: İdeal gaz sabiti
T	: Sıcaklık
λ	: Dalgaboyu (nm)
μm	: Mikrometre
nm	: Nanometre

Kısaltmalar	Açıklama
TR	: Isıl olarak yeniden düzenleme
PBO	: Polibenzoksazol
FFV	: Kesirsel serbest hacim
MOF	: Metal organik yapı
ZIF-11	: Zeolitik imidazolat yapı-11
RHO	: Eşkenar dörtgensel oniki yüzlü (Rombik dodekahedron)
HAB	: 3,3-dihidroksibenzidin
ODA	: 4,4-oksidianilin
IPCI	: İzofitalol klorür
NMP	: N-metil-2-pirolidon
XRD	: X ışını spektrometresi
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
DLS	: Dinamik ışık saçılımı
BET	: Brauner-Emmett-Teller
CCDC	: Cambridge Crystallographic Data Center
KMM	: Karışık Matrisli Membran
TGA	: Isıl gravimetrik analiz
TMA	: Isıl mekanik analiz
PHAA	: Poli(o-hidroksiamid-ko-amid)
PHBOA	: Poli(hidroksiamid-benzoksazol-amid)
PBOA	: Poli(benzoksazol-ko-amid)

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ISIL OLARAK YENİDEN DÜZENLENMİŞ POLİMER MEMBRANLARLA GAZ AYIRMA

Fatih DURAK

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mehtap ŞAFAK BOROĞLU

Karbondioksit (CO_2), fosil yakıtların yanma ürünü olup doğal gaz, biyogaz ve çöp gazında bir bileşen olarak bulunan sera gazıdır. Özellikle doğal gazın CO_2 'den arındırılması doğal gaz kaynaklarının enerji kalitesini yükselterek ülke ekonomisine önemli katkı sağlamaktadır. Doğal gazın büyük çoğunluğu metandan oluştuğu için, CO_2/CH_4 ayırımını yüksek seçicilik ile ayırabilecek membran malzemelerinin geliştirilmesi çok uzun yıllar boyunca dünyadaki gaz ayırma çalışmalarının temel hedefi olmuştur. CO_2/CH_4 karışımını yüksek gaz seçiciliği ve geçirgenliği ile ayırabilen, geniş bir basınç/sıcaklık yelpazesinde dayanıklı kalabilen, mekanik ve ısıl olarak güçlü, sentezlenmesi kolay ve ekonomik olan bir malzemenin henüz bulunamamış olması, membran araştırmalarının halen tüm hızıyla devam etmesinin temel nedenidir.

Mikro gözenekli polimerlerin yeni bir sınıfı olan ısıl olarak yeniden düzenlenmiş polimer membranlar ve karışık matrisli membranlar gaz ayırma uygulamaları için önemli bir potansiyele sahiptir. Bu çalışmada hem ısıl olarak yeniden düzenlenmiş polimer membran yapıları hem de karışık matris membran yapılarının birleşiminin etkileri araştırılmıştır. Sürekli polimer fazı olarak HAB:ODA(2:8)-IPCL kopoliamidi, inorganik faz olarak Zeolitik İmidazolat Yapı-11 ve Zeolitik İmidazolat Yapı-7, ZIF-11 ve ZIF-7, gözenekli dolgu malzemeleri seçilmiştir. Bu nedenle tez çalışmasının ilk aşamasında H_2 , CO_2 ve CH_4 ayırımı için uygun olan ZIF-11 ve ZIF-7 yapılarının sentezi hedeflenmiştir. ZIF-11 kristalleri benzimidazol ve tolüenin yapı yöneliminde görev aldığı alkol esaslı çözelti metoduyla sentezlenmiştir. ZIF-7 kristalleri ise aynı metotla tolüen olmadan etanol çözücüsünde sentezlenmiştir. Sentezlenen ZIF-11 ve ZIF-7

kristalleri X-ray ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), çok noktalı BET yüzey analizi, Fourier Transform Infrared (FT-IR), dinamik ışık saçılımı (DLS) ve termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Tez çalışmasının ikinci aşamasında polimer sentezi ve zeolitik imidazolat yapılarının ilavesi gerçekleştirilmiştir. Polimer matrisi olarak HAB:ODA(2:8)-IPCl polimeri tercih edilmiştir. HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 ve HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 karışık matris membranları sırasıyla ağırlıkça %0-10-20-30 oranlarında ZIF ilavesi ile hazırlanmıştır. Bu membranlara 200, 250 ve 350 °C sıcaklıklarında ısıl yeniden düzenleme işlemi uygulanmıştır. Membranların gaz taşınım özellikleri 25 °C ve 4 bar besleme basıncında H₂, CO₂ ve CH₄ tekli gaz geçirim deneyleri ile incelenmiştir. Gaz geçirgenlik deneylerine ek olarak membranların XRD, TGA, ısıl mekanik analiz (TMA), FT-IR ve SEM analizleri yapılmıştır.

Sürekli faz olarak seçilen HAB:ODA(2:8)-IPCl kopoliamidine ZIF-11 ve ZIF-7 kristallerinin eklenmesiyle yüksek performanslı gaz ayırma membranları elde edilmiştir. Hem ZIF-11 hem de ZIF-7 karışık matrisli membranlarda H₂ ve CO₂ geçirgenlikleri saf membrana kıyasla artmıştır.

Tez kapsamında çalışılan tüm malzemelerin CO₂/CH₄ ve H₂/CH₄ gaz çiftleri için birçok zeolit ve polimerden daha yüksek seçiciliğe ve geçirgenliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Sentezlenen karışık matris membranların hidrojen/metan ayırımı için kullanılan membranlar için belirlenen üst performans sınır çizgisini geçtiği gözlenmiştir. Sonuç olarak, tüm sıcaklıklarda karışık matrisli membranlar saf hallerine göre seçimlilikte önemli iyileşmeler göstermiştir.

Nisan 2016, 161 Sayfa.

Anahtar kelimeler: Isıl olarak yeniden düzenlenmiş polimerler, zeolitik imidazolat yapılar, karışık matrisli membranlar, gaz ayırma.

SUMMARY

M.Sc THESIS

GAS SEPARATION BY THERMALLY REARRANGED POLYMER MEMBRANES

Fatih DURAK

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

The Department of Chemical Engineering

Fatih DURAK

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Mehtap ŞAFAK BOROĞLU

Carbon dioxide (CO₂) is a greenhouse gas found primarily as a main combustion product of fossil fuel as well as a component in natural gas, biogas and landfill gas. Separation of carbon dioxide from natural gas is an important issue since it contributes to the economy of a country by increasing the energy content of the natural gas. Since a significant portion of natural gas is consisted of methane, development of materials that can separate carbon dioxide from methane with high selectivity has been the main goal of gas separation research in the world for a long time. A material, which can separate carbon dioxide from methane with high selectivity and permeability, work under different pressure/temperature combinations and be thermally and mechanically robust, easy and economic to synthesize has not been discovered so far and this is the main reason of long-term studies on membrane materials.

The new class of microporous polymers, so-called thermally rearranged (TR) polymers, with mixed matrix membranes has great important for gas separation applications. In this study, combination effects of both thermally rearranged polymer membranes and mixed matrix membranes have been investigated. HAB:ODA(2:8)-IPCl copolyamide as continuous phase and inorganic phases Zeolitic Imidazolate Framework-11 and Zeolitic Imidazolate Framework-7, ZIF-11 and ZIF-7, were synthesized as porous filler materials. For this reason, in the first stage of thesis, structures of ZIF-11 and ZIF-7

synthesis were targeted for suitable H₂, CO₂ and CH₄ separation. ZIF-11 crystals were synthesized with varying particle sizes with alcohol-based solution method where benzimidazole–toluene interactions play a decisive structure-directing role. ZIF-7 crystals were synthesized with same method without toluene in ethanol solvent. ZIF-11 and ZIF-7 were characterized by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscopy (SEM), multipoint BET surface analysis, fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), dynamic light scattering (DLS) and thermal gravimetric analysis (TGA).

In the second stage of thesis, polymer synthesis and structures of zeolitic imidazolate addition were realized. As a polymer matrix, HAB:ODA(2:8)-IPCl polymer was preferred. HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 and HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 mixed matrix membranes were prepared with varying amounts addition of ZIF-11 and ZIF-7 between 10-30% (w/w). Thermally rearranged treatment was performed to these membranes at 200, 250 and 350 °C. Gas transport properties of the membranes were investigated by single gas permeation experiments of H₂, CO₂ and CH₄ at 4 bar feed pressure and 25 °C. In addition to gas permeation experiments, the morphology characteristics of membranes were characterized by XRD, SEM, TGA, thermomechanical analysis (TMA) and FTIR analysis.

The incorporation of ZIF-11 and ZIF-7 crystals into continuous HAB:ODA(2:8)-IPCl matrix resulted in high performance gas separation membranes for H₂/CH₄ and CO₂/CH₄ gas pairs. Permeabilities of both ZIF-11 mixed matrix membranes and ZIF-7 mixed matrix membranes have increased compared to pure HAB:ODA(2:8)-IPCl for H₂ and CO₂ gases.

In the content of thesis, all of the materials which have studied the selectivity and permeability of MMMs are compared with other membrane materials made of zeolites, polymers and metal organic frameworks. MMMs is shown to have higher carbon dioxide selectivity and permeability than several zeolites and polymers. MMMs are also shown to exceed the upper bound established for traditional membranes in hydrogen/methane separation. As a result, at all temperatures mixed matrix membranes had important growth in selectivity over pure polymer states.

April 2016, 161 pages.

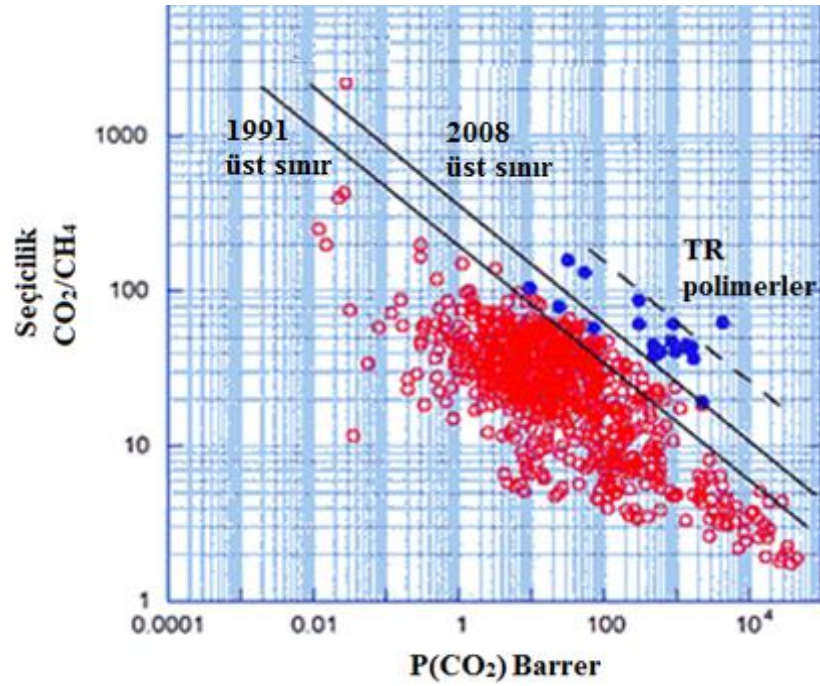
Keywords: Thermally rearranged polymers, zeolitic imidazolate framework, mixed matrix membranes, gas separation.

1. GİRİŞ

Mikro gözenekli polimerlerin yeni bir sınıfı olarak ortaya çıkan ısıl olarak yeniden düzenlenmiş polimer membranlar (TR polimerler), mükemmel gaz ayırma performanslarının yanı sıra güçlü kimyasal ve ısıl dirençlerinden dolayı polimer bilimi ve teknolojisi alanında çalışan araştırmacıları harekete geçirmiştir [1].

Isıl olarak yeniden düzenlenmiş polimer membranlar olarak bilinen TR polimer membranlar, fonksiyonalize poliimid veya poliamidlerden belli sürelerle, 250-450 °C sıcaklık aralığında ısıl işlem sonucu elde edilmiş katı polimer membranlardır [2]. Fonksiyonalize poliimid veya poliamidler bu sıcaklıktaki işlem sonucunda daha katı bir yapı olan polibenzoksazol yapısına dönüşür [3]. Polibenzoksazolün düzenlenebilir mikro yapısı yüksek kesirsel serbest hacim ve boşluk boyutları, ısıl yeniden düzenleme prosesi ile oluşturulur ve bu da gaz geçirgenliğinde fark edilir bir artışa neden olmaktadır [4]. Ek olarak TR polimerler CO₂ nedenli plastizasyona karşı direnç göstermektedir. Bu durum yüksek seviyede CO₂ içeren gaz akımlarının saflaştırılmasında ilgi çekebilecek bir özellik olarak görülmektedir [5].

Şekil 1.1’de gösterildiği gibi Robeson tarafından hazırlanan CO₂ geçirgenliğine karşı CO₂/CH₄ seçicilik grafiğinde çeşitli polimer membranların 1991 yılında çizilen üst sınır eğrisi civarında olduğu görülürken, TR polimer membranların yeniden gözden geçirilmiş 2008 yılı üst sınır eğrisini geçmelerinden dolayı membran alanında yapılan araştırmalarda dikkat çeken konulardan biri haline gelmiştir. 2008 Robeson üst sınır eğrisini geçme nedeni olarak, TR polimerlerin yapılarında bulunan yüksek serbest hacim ve boşluk boyutları gibi özelliklerinden kaynaklandığı belirtilmiştir [2].



Şekil 1.1: CO₂/CH₄ ayrımı için Robeson üst sınır eğrisi [39].

Son yıllarda çalışılan membran uygulamalarından birisi olan karışık matrisli membranlar yüksek geçirgenlik ve seçicilik veya her ikisini birden başarma yetenekleri bakımından literatürde önemli bir yer teşkil etmektedirler. Karışık matrisli membranlar organik yapılı polimer ve inorganik yapılı partiküllerden oluşmaktadır. Yığın faz olarak polimer ve dağılmış faz olarak inorganik partiküllerden (zeolit, karbon moleküler elek, nanopartiküller) meydana gelmektedirler [6].

Zeolitik İmidazolat Yapılar (ZIF) topolojileri zeolitlere benzeyen Metal Organik Yapıların (MOF) alt sınıfıdır. ZIF'ler polimerik membranların gaz ayırma özelliklerini iyileştirmek ve Robeson üst sınırının ötesine geçmek için üzerine araştırmalar yapılan malzemelerdir. Gözenekli, esnek, kimyasal ve ısıl olarak kararlı ZIF'ler 5Å'dan küçük gözenek boyutları ile seçimli yapılarından dolayı gaz ayırma ve depolama alanında büyük önem taşımaktadırlar [7].

Bu tez çalışmasında, doğal gazın saflaştırılmasında kullanılmak üzere ZIF katkılı yapısı ısıl olarak yeniden düzenlenmiş (TR) karışık matrisli membranların üretilmesi amaçlanmıştır. Yüksek emme kapasitesi ve yüksek seçicilik özelliklerinden dolayı MOF bazlı malzemeler H₂, CO₂, CH₄ gibi gazların ayrılmasında büyük önem taşımaktadırlar. MOF parçacıklarının bu özelliklerinden yararlanmak amacı ile tez kapsamında TR

polimerlere MOF parçacıklarının ilavesi gerçekleştirilmiştir. TR prosesi yüksek sıcaklıkta (200-500 °C arasında) gerçekleşen bir prosesdir. Bu nedenle seçilecek MOF'un yüksek sıcaklığa dayanıklı olması gerekmektedir. Metal organik yapıların bir alt sınıfı olan ZIF'ler genellikle 500 °C'ye kadar iyi dayanım sergilerler. Bu amaçla dolgu malzemesi olarak Zeolitik İmidazolat Yapı-11 ve Zeolitik İmidazolat Yapı-7, ZIF-11 ve ZIF-7, gözenekli dolgu malzemeleri seçilmiştir. ZIF-7 ve ZIF-11, aynı metal kaynağı (Zn^{+2}) ve organik bağlayıcıya sahip olmasına rağmen farklı yapısal özelliklere sahiptirler. ZIF-7 kübik yapıda (SOD) iken, ZIF-11 rombik dodekahedron (RHO) yapısında bulunmaktadır. Topoloji etkisinden dolayı ZIF-11 yapısı, ZIF-7'ye göre daha büyük kafesler içermektedir. Bu nedenlerden dolayı tez çalışması kapsamında bu iki inorganik malzemenin etkisi incelenmiştir.

Tez çalışmasının ilk aşamasında polimerik matris içerisinde dağıtılmak üzere dolgu malzemesi Zeolitik İmidazolat Yapı-11 (ZIF-11) ve Zeolitik İmidazolat Yapı-7 (ZIF-7) partikülleri sentezlenmiştir. İkinci aşamada TR polimer sentezi ve polimere, zeolit imidazolat yapılarının ilavesi hedeflenmiştir. Bu amaçla HAB:ODA(2:8)-IPCl kopoliamidi sentezlenmiş ve HAB:ODA(2:8)-IPCl kopoliamidi ile ZIF-11 ve ZIF-7 dolgu malzemeleri kullanılarak ağırlıkça %0-10-20-30 oranında HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 ve HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 karışık matrisli membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan karışık matrisli membranlar 200 °C, 250 °C ve 350 °C'de azot gazı ile sağlanan inert ortamda bir saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Sentezlenen membranların başlangıç, orta dönüşüm ve tam dönüşüm halindeki gaz ayırma performansları incelenmiştir. ZIF-11 ve ZIF-7 partiküllerinin karakterizasyon çalışmaları SEM, XRD, DLS, FTIR, TGA ve yüzey alanı ölçümü (BET) ile gerçekleştirilmiştir. Katkılı ve katkısız membranların fiziksel, ısıtılma ve yapısal karakterizasyonları SEM, XRD, FT-IR ve TMA ile aydınlatılmıştır. Hazırlanan membranların gaz ayırma performansları 25 °C'de ve 4 bar basınç altında H_2 , CH_4 ve CO_2 için tek gaz geçirgenlik değerleri ve gazların birbirlerine göre ideal seçicilik değerleri hesaplanmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. MEMBRANLARIN TARİHSEL GELİŞİMİ

Membranların çıkış noktası ve taşınım olayı ilişkileri 18. yüzyıla dayanmaktadır. Bilim adamları tarafından bu zaman sürecinde membran hakkındaki temel fikirler ortaya atılmaya başlanmıştır. Abbe Nolet tarafından 1748’de suyun zardan karşı tarafa geçişiyle osmoz terimi tanımlanmıştır. 1830’ların başında ise Mitchell o zamanda çok ilginç olan bir membran olayını gözlemiştir. Laboratuvar deneyleri boyunca doğal kauçuk balonların farklı gazlara maruz kaldığında farklı farklı hızlarda söndüğünü belirtmiştir.

Membran, temel anlamıyla, iki ortam arasında bariyer olarak görev yapan fonksiyonel bir ince film olarak tanımlanmaktadır. Esasen, kimyasal türlerin geçişini kontrol etme yeteneği herhangi bir membranla gerekli özelliklere dayanılarak düşünülür. Örneğin, gaz ayırma membranları düşünüldüğünde, ayırma işlemi beslenen gaz bileşimlerinin birinin seçici geçirgen membrandan diğer gaz türlerinin hızından daha yüksek bir hızda geçmesi esasına dayanır. Bu süreç için yürütücü kuvvet, besleme ve geçiş arasındaki kimyasal potansiyel veya basınç olarak bilinir.

1855’de sistematik deney serileriyle Fick gaz taşınım membranlarının özelliklerini araştırmayı amaçlamıştır. Bu çalışmalarda nitroselüloz membranlar kullanılmış ve çok önemli temel bir formül olan Fick’in 1. Yasasının gelişimine neden olmuştur. 1866’da T. Graham, Fick’in deneylerini genişletmiş ve membran boyunca gaz geçişini nicel olarak hesaplamıştır. Bu deney Mitchell’in deneyi ile benzeşmiş fakat havadan ziyade vakum ortamında yapılmıştır. Elde edilen bu sonuçlar Graham’ın membran boyunca gaz moleküllerinin taşınım mekanizmasını kontrol eden “çözünürlük-difüzyon” yasasını önermesine neden olmuştur [8-9]. 1879’da S.Von Wroblewski, membranlar için basınç ve kalınlıkla standart hale getirilmiş geçen akı ile geçirgenlik katsayısını tanımlamıştır. Geçirgenlik katsayısını nitelendirmiş ve çözünürlük katsayısı ile difüzivitenin üretimini göstermiştir [10]. 1891’de Kayser kauçukta CO₂’nin absorpsiyonu için Henry Yasasının doğrulunu göstermiştir.

Yaklaşık geçen iki yüzyılda bütün laboratuvar deneyleri membran biliminin teorilerini ve temellerinin gelişimine yardımcı olmuştur. Bu periyod yaklaşık iki yüzyıl almış ve membranlarda somut bir ürün ya da uygulama yapılamamıştır. 20. yüzyılın başlarında ise artık membranlar bir gerçekliğe dönüşmekle beraber, ilk kez membranların ticari ve endüstriyel uygulamaları ortaya çıkmıştır. Yaklaşık 50 yıl önce bilimsel araştırma çabaları başarıya ulaşmış ve teknolojiye dayalı membranlar elde edilmiştir. Bu buluş, çeşitli uygulamalar için membran gelişiminde bazı dikkatleri kazanmaya neden olmuş ancak gaz türlerinin ayrımını sınırlamamıştır. Gaz karışımlarının ayrımı için membranların potansiyelleri uzun zaman önce tanımlanmasına rağmen, başarıların büyük çoğunluğu geçmiş birkaç on yılda elde edildiği söylenebilir. Bu alandaki temel çabalar 1930 ve 1940'lı yıllar boyunca yer almıştır. Gaz taşınım özelliklerinde, moleküler özellikleri ve yapı etkisini anlamak için doğal polimerlerden elde edilen membranlar araştırılmaya devam edilmiştir [11].

Araştırma faaliyetleri takip eden on yılda devam etmiş ve gaz ayırma membranlarının potansiyellerinden dolayı diğer malzemelerle araştırmalar yapılmıştır. Bu çabalar test cihazlarının gelişiminin yanı sıra membranların değerlendirilmesi ve analiz için ölçüm metotları ile beraber olmuştur. Bu yeni çabalara rağmen, gaz ayırma uygulamaları için membranların ortaya çıkışı yüksek performanslı membran ve modüllerin yapımının eksikliğinden dolayı başarıya ulaşamamıştır. Loeb ve Sourirajan tarafından yapılan çalışma ile ters ozmos için selüloz asetattan asimetric membranların diziliminin endüstriyel uygulamalar için membranların var olma kapasitesi bakımından önemli bir buluş olmuştur [12].

1980'ler boyunca gaz ayırma membranları ticari kullanım süreçleri ile beraber gerçeğe dönüşmüştür. Permea firması tarafından üretilen "prism" adlı hidrojen ayırma membranı, gaz ayırma membranlarının endüstriyel kullanım alanında ilk ürünü olarak elde edilmiştir. Bundan sonra, membran temelli gaz ayırma endüstriyel süreçler için önemli bir büyüme hedefine ulaşmış olup yıllık 200 milyon dolar bütçeli bir iş alanına dönüşmüştür. Başarıya neden olan bu buluş, üretilen büyük yüzey alanlı ve yüksek akıllı anizotropik membranların ters ozmos alanında öncü bir çalışma olarak ortaya çıkmasına neden olmuştur. Bu gelişim büyük başarıya sahip olmuş ve birçok kimyasal tesiste hızlıca uygulanmaya başlanmıştır. Sadece birkaç yıl sonra doğalgazdan CO₂ uzaklaştırılması için selüloz asetat membranların gelişimi yeni bir uygulama olarak ortaya atılmıştır. Aynı zamanda bu membranlar hava

ayırma uygulamaları ve oksijen-azot zenginleştirme süreçleri için geliştirilmiştir. Sonuç olarak endüstride küçük ölçüde membranlar kullanılıyor olsa da sıkıştırılmış havanın dehidrasyonu ve hidrokarbon kazanımı için büyüyen uygulamalar mevcuttur.

2.2. GAZ AYIRMA MEMBRANLARININ ENDÜSTRİYEL UYGULAMALARI

Ayırma teknolojisi, endüstri dünyasında kimyasal teknoloji içeren çeşitli alanların anahtar bileşenlerinden birisini teşkil etmektedir. Bazı ayırma teknolojileri temel işlemlerdeki talepler doğrultusunda geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları distilasyon, kristalizasyon, adsorpsiyon, ekstraksiyon gibi uygulamalardır. Buna kıyasla, membran teknolojisinin bu ayırma çeşitlerine göre geçmiş yıllarda dikkatleri üzerine çekmesiyle daha çok yeni olduğu düşünülmektedir. Membran temelli ayırma süreçleri yaklaşık 40 yıldan bu yana ana gelişimlerini geçirmiştir. Membran teknolojileri yaygın olarak ayırma/konsantrasyon proseslerinde kullanılmaktadır. Membran ayırma birimlerinin çeşitli tipleri geliştirilmiş olup endüstriyel uygulamalarda çalışılmaktadır. Ayrıca sektörlerin genişlemesi ve uygulamaları için bazı faydaları vardır [13]. Membran prosesleri endüstriyel seviyede yaygın olmakla beraber yüksek kararlılık ve seçicilik ile birlikte yüksek verim göstermesinden dolayı oldukça tercih sebebi haline gelmiştir.

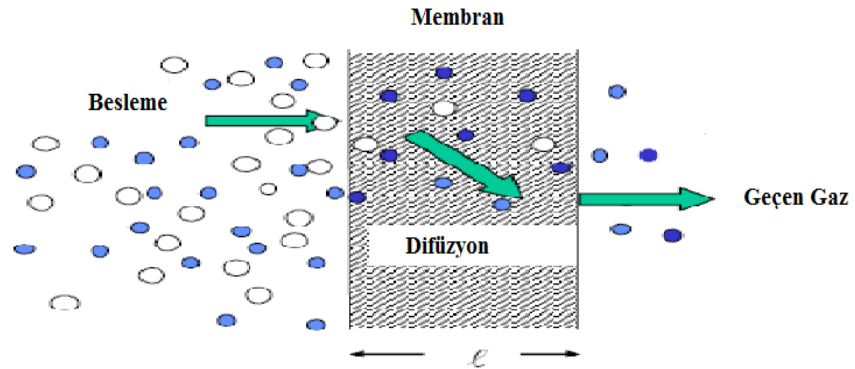
Membran genel olarak iki benzer faz arasındaki taşınım olaylarını düzenleyen seçimli bir ara yüzey olarak tanımlanabilir [14]. Membranlarda ayırma uygulamaları sıvı, gaz veya sıvı-gaz şeklinde yapılabilir. Aslında membran teknolojisi kontrollü ilaç salınımı, elektrodializ, hemodiyaliz, pervaporasyon, mikrofiltrasyon ve ters ozmos gibi katı-sıvı veya sıvı-sıvı ayırma işlemlerinin olduğu alanlarda geniş yer kaplamaktadır.

Bu sonuçlar, diğer membran uygulamaları ile kıyaslandığında gaz ayırma membranları için daha küçük bir pazar paylaşımı içerebilir. Ancak bu gaz ayırma membranlarının daha yeni olduğu düşüncesi ile gerekçelendirilebilir. Aksine, şu anki araştırma ve geliştirme programlarıyla, özellikle membran malzemelerinde gaz ayırma membranları için parlak bir gelecek öngörülmektedir. Gaz ayırma membranları ile ayırma diğer ayırma çeşitlerine göre yıllık %15'lik en büyük oranda büyüme sağlamasıyla açıklanabilir.

Gaz ayırma membranlarının önde gelen uygulamaları için N_2 zenginleştirme, doğalgazdan CO_2 uzaklaştırılması ve hidrojen ayırma-saflaştırma olduğu bilinebilir.

Aksine, membranların kullanımı için büyük market uygulama büyümesi ve genişlemesinin doğalgaz endüstrileri, petrokimya ve arıtmada olacağı öngörülmektedir.

Sıvı faz uygulamalarının tersine, gaz ayırma membranları iki faz arasında engelleyici bir bariyer olarak davranır ve hedeflenen türlerin sınırlamasındaki dereceye göre seçimli bir ayırma işlemi uygular [15-16]. Genel olarak membranlarla gaz ayırma süreçlerinde, yığın fazlar gaz karışımlarıdır. Gaz geçişi belli gaz bileşiminin membran boyunca seçimli olarak geçtiği, karışımda türlerin birinin diğerlerine tercihen değişimine izin verildiği bir fiziksel olaydır. Gaz karışımının ayrılması moleküllerin her bir çeşidinin membran boyunca farklı hızlarda difüzyonu ile meydana gelir. Bir yığın faz, türlerin birinden zenginleşirken diğer fazda eksilme olur [17]. Membran boyunca türlerin taşınımı bir veya daha fazla yürütücü kuvvetle meydana gelmektedir. Bu yürütücü kuvvetler konsantrasyon değişiminden, kimyasal potansiyelin değişiminden veya basınç değişiminden ya da her ikisinden de meydana gelebilir. İki faz gaz ayırmanın şematik örneği Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Bugün büyük ölçekte membran gaz ayırma sistemleri endüstrinin çeşitli sektörlerinde kabul görmektedir.



Şekil 2.1: Polimer esaslı membrandan gaz geçişinin şematik gösterimi.

Membran teknolojisi diğer geleneksel ayırma teknikleri ile kıyaslandığında enerji etkinliği ve daha multidisipliner olmasından dolayı tercih edilmektedir. Membran ayırma sürecinin doğal avantajları ve özellikleri aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

1. Yükleme ve çalışmada proses basitliği,

2. Düşük maliyet gideri ve yan gereksinimleri olmaksızın sadece bazen kompresör için enerji tüketimi,
3. Sıkışan boyut, düşük kaplama alanı ve modüllenebilme yeteneği,
4. Çeşitli prosesler için sistem esnekliği ve kolay ölçeklenebilirliği,
5. Uygulamada kolay çalışma şartları (sıcaklık ve basınç gibi),
6. Sürekli ayırma uygulanabilirliği,
7. Özel gereksinimler için istenen şekilde ayarlanabilmesi,
8. Karmaşık ayırma sistemlerine kolayca entegre edilebilmesi ve diğer temel işlemlerle uyumluluğu.

Tablo 2.1: Gaz ayırma membranlarının endüstriyel uygulama alanları.

Gaz Ayırma	Uygulama Alanı
O ₂ /N ₂	Oksijen zenginleştirme, inert gaz üretimi
H ₂ /Hidrokarbonlar	Hidrojen zenginleştirme
H ₂ /CO	Sentez gazı oranı ayarlama
H ₂ /N ₂	Azot arıtma
CO ₂ /Hidrokarbonlar	Asit gazı arıtma
H ₂ O/Hidrokarbonlar	Doğal gaz dehidrasyonu
He/Hidrokarbonlar	Helyum arıtma
Hidrokarbonlar/Hava	Hidrokarbon geri kazanımı
H ₂ O/Hava	Havadan nem giderme
He/N ₂	Helyum geri kazanımı
H ₂ S/Hidrokarbonlar	Asit gazı arıtma

Membran gaz ayırma prosesinin endüstriyel olarak ilk uygulaması 1980'lerde PRISM'in ortaya çıkışı ile olmuştur. Bu uygulama, hidrojen ayırma için kullanılmıştır ve daha sonra çeşitli uygulamalar için dikkat çekerek hızlıca büyüme göstermiştir [18].

2.3. GAZ AYIRMA MEMBRANLARININ PRENSİPLERİ

İlerleyen teknolojilerin gelişimiyle, etkin membran ayırma prosesleri hazır piyasa büyümeleri ve gereksinimlerine hitap etmek için gereklidir. Gaz ayırma üretkenliği ve etkinliği için elde edilen membranların teknolojik ve ekonomik açıdan kullanılabilmesi oldukça zorludur. Bu yüzden başarılı gaz ayırma membranlarının gelişimi için bazı anahtar bileşenler aşağıdaki gibi düşünülebilir.

- Membran malzemesi seçimi,
- Membran hazırlama ve modifikasyon,
- Membran karakterizasyonu ve değerlendirilmesi,
- Membran modül tasarımı.

2.4. MEMBRAN MALZEMELERİ

Membran malzemesi çeşitleri, membran temelli gaz ayırma proseslerinin en önemli parçasını oluşturur. Herhangi bir gaz ayırma uygulamasının performans özellikli malzemeler gerektirdiği bilinir [19]. Örnek olarak, membran malzemesi ile gaz geçişi arasındaki kimyasal etkileşimlerin membran ayırma prosesinin etkinliğini güçlü bir şekilde etkilediği bulunmuştur. Temel olarak doğru malzeme seçimi, yapısal faktörler ve membranın doğasından oluşan belli özelliklere dayanır. Etkin membran malzemesinin anahtar gereksinimleri yüksek ayırma etkinliği ile kabul edilebilir. Bu gereksinimler yüksek akı, iyi kimyasal direnç, iyi mekanik kararlılık, yüksek ısı kararlılık, mühendislik uygulanabilirliği, düşük maliyet ve tatmin edici üretilebilirlik olarak düşünülebilir [20-21]. Bir membran ayırmanın ana maliyeti gazın belli miktarına ayırma işlemi uygulanması için gerekli olan toplam membran alanına aittir. Pratikte, bazı gaz besleme akımları membran malzemesinde şişme veya çözünme gibi zararlı etkiler gösteren kimyasal reaktif organik buharlar (aromatik bileşikler, yağlar ve çözücüler) ile kirletilmiştir. Bu yüzden, membran çevresel baskılara dayanabilecek kadar yetenekli ve güçlü kimyasal direnç özelliklerine sahip olmalıdır. Ayırma için basınç farklılığı yürütücü kuvvet olduğundan dolayı membran malzemeleri basınçlı uygulamalara karşı mekanik katılığını sürdürmek zorundadır. Benzer şekilde, yüksek çalışma sıcaklıkları ile çalışmaya dayanabilmek için mükemmel ısı kararlılığına sahip olmalıdır. Kesin olarak, ideal malzeme yüksek seçicilik, yüksek geçirgenlik ve dayanıklılık gibi iç karakteristik özellikleri içermesinin yanı sıra etkin bir membran

yapısına kolayca dönüştürülebilmelidir. Membran malzemeleri için bilim ve teknoloji geçen on yılda hızlı gelişimler göstermiş ve farklı yapılarda yeni malzemelerle özel ayırmalar için yeni uygulamalar yapılmıştır. Bu gelişmeler hem organik hem de inorganik malzemelerde olmuştur. Tablo 2.2’de gaz ayırma için başarıyla geliştirilmiş membran malzemeleri verilmiştir.

Tablo 2.2: Gaz ayırma membranları için malzemeler.

Organik (polimerik) Malzemeler	İnorganik Malzemeler
Polisülfon, Polietersülfon	Karbon moleküler elekler
Selüloz Asetat	Nanogözenekli karbon
Poliimid, Polieterimid	Zeolitler
Polikarbonat (bromlanmış)	Ultra mikrogözenekli amorf silikalar
Polifenilenoksit	Palladyum alaşımları
Polimetilpenten	
Polidimetilsiloksan	
Poliviniltrimetilsilan	

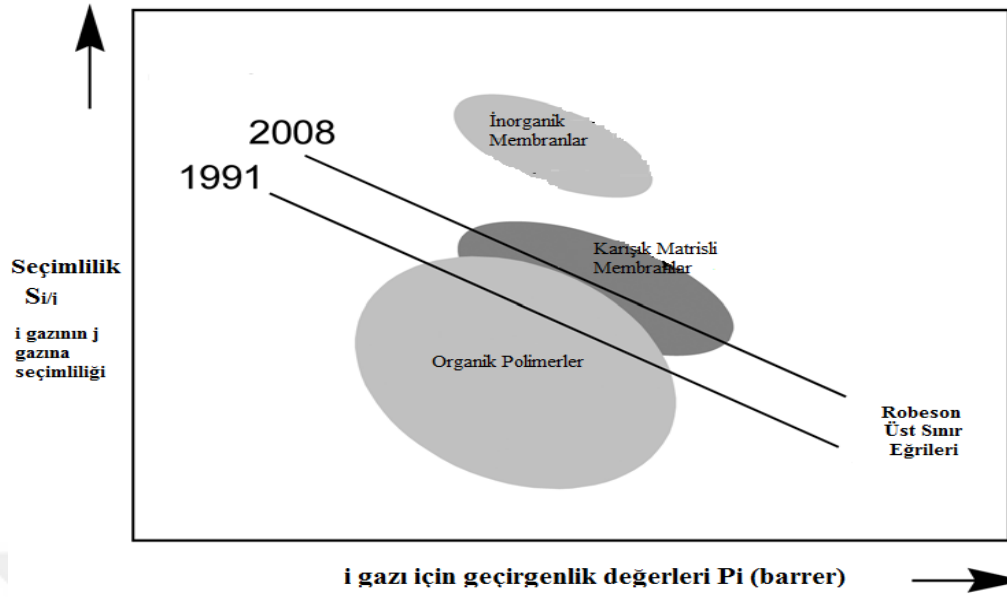
Polimerik membranlar endüstriyel uygulamalar için büyük bir öneme sahiptir. Polimerlerde gaz taşınımı ve iç geçiş özellikleri makro moleküler zincirlerin yapısı ve düzeni ile önemli oranda kontrol edilir. Camsı geçiş sıcaklığı bir polimerin son özelliklerini ve durumunu belirlemek için anahtar özelliklerden biridir. Polimer T_g ’sinin altında ise, polimerin zincir yapısı sıkı ve katı olur. Şartlar camsı hale geçildiğinde zincir yapıları daha esnek hale gelir. Aslında, camsı geçiş sıcaklığı, sıcaklığın ısıl genleşme katsayısında şiddetli değişimi ile yukarıdaki iki durum arasında bir sınırdır.

Camsı polimerlerle kıyaslandığında, genel olarak gaz difüzivitesi bu yüzden üretkenliği kauçuksu polimerlerde daha yüksektir. Ancak, bu difüzivite ve seçimliliğin küçük faydalarından kaynaklanan düşük ayırma etkinliği ile başarılır. Diğer bir deyişle, düşük parçasal hareketlilik ve uzun gevşeme zamanı camsı polimerlerin ana özellikleridir [20]. Bu mekanik karalılığın yanı sıra keskin seçimlilik ve doğasında var olan boyutlardan

kaynaklanır. Bu yüzden camsı polimerler endüstriyel gaz ayırma uygulamaları için daha teşvik edici bulunmuştur [22].

Gaz ayırma membranlarında anahtar ölçümlerden biri yeni membranların değerlendirilmesi için kullanılan üst sınır eğrisidir. Bu kavram Robeson tarafından ortaya atılmıştır ve polimerik malzemelerin ampirik olarak bu eğri boyunca uzanmasını veya altında olmasını içermiştir. Her gaz çifti belli sınır eğrisine sahiptir ve Şekil 2.2’de iki gaz ayrımı örnek olarak gösterilmiştir. Yatay eksen seçilmiş herhangi bir i gazı için geçirgenlik değerini Barrer cinsinden ifade ederken, dikey eksen i gazıyla birlikte yine seçilmiş olan bir j gazının geçirgenlik değerlerinin oranlanmasıyla i gazının j gazına seçimlilik değerini verir. Membran malzemelerinde yeni gelişimler yüksek seçimlilik ve yüksek geçirgenlik değerleriyle bu eğrinin daha üstüne geçmeyi hedeflemektedir. Tespit edilen ilginç bir noktaya göre çok sayıda polimer membranın ortaya çıkmasına rağmen sadece az miktarından endüstriyel ölçekte faydalanılabilmektedir. Polikarbonatlar, polisülfonlar, polyesterler, polipirolonlar ve poliimidler bu uygulama için ilk tercihler olarak polimer ailesinin en büyük sınıfını oluşturmaktadırlar.

Geçmiş yıllardan beri polimerik malzemelerin yaygın olarak kullanılmasının yanı sıra inorganik malzemelerde üstün ayırma özelliklerinden dolayı dikkatleri üzerine çekmiştir ve gelecek yıllarda çabuk büyüyen bu alanda membranların yeni bir sınıfı olması umulmaktadır. İnorganik membranlar özellikle moleküler elek malzemeleri silika, kristalin zeolitler, mikro gözenekli berilyum oksit tuzları ve karbon moleküler elekleri camsı polimerlerin geleneksel üst sınırı geçme potansiyelleri olmasından dolayı yoğun araştırma çalışmaları altındadır.



Şekil 2.2: Gaz ayırma membranları için Robeson üst sınır eğrisi.

Çok yönlü polimerik malzemelerin arasında poliimidler özellikle ısıl dayanım bakımından ve mühendislik özelliklerinden dolayı organik reçinelerin bir sınıfını oluşturur. Poliimidlerin üretimi 1960'lerde nükleer, askeri ve uzay gelişmelerinin yanı sıra endüstriyel talepleri karşılamaya yardımcı olabilmesi için gerçekleştirilmiştir. Poliimid reçinelerin yapısı daha önceki yıllarda bilinmesine rağmen ticari gelişimler 1961'de DuPont tarafından Kapton adı altında bilinen filmin elektriksel uygulamalarda kullanılmasıyla bulunmuştur.

Genel olarak poliimid malzemeler onların sıra dışı özelliklerinden dolayı yarı iletken araçlar, yüksek sıcaklık yapıştırıcılar ve yüksek performans kompozit malzemeler gibi çeşitli teknolojik uygulama alanlarında önem arz etmiştir. Poliimidler olağanüstü ısı direncine sahiptirler bu yüzden yüksek derecedeki mekanik özellikleri 250 °C veya daha üzeri sıcaklıklarda sürdürülebilir. Mükemmel elektriksel çözücü direnci, alevlenme gecikimi, aşınma direnci, oksidatif ve radyasyon direnci özellikleri kritik uygulamalarda kullanımlarına neden olmuştur.

2.5. MEMBRAN ÇEŞİTLERİ

2.5.1. Yoğun ve Gözenekli Membranlar

Yapısal özelliklerine göre membranlar reaktör ve ayırıcılardaki performans etkilerine göre yoğun ve gözenekli membranlar olarak iki kategoriye ayrılabilir. Yoğun membranlar ayırıklara veya iyi tanımlanmış gözenekler ile boşluklara sahiptir. İki çeşit arasındaki farklılıklar elektron mikroskobu altında belirlenebilir. Bir yoğun membranın etkinliği, güçlü bir şekilde türlerin ayrılması ve membranla etkileşimi ile beraber malzeme içi özelliklerine dayanır. Şekil 2.3'de görüldüğü gibi yoğun membran üniform ve kusursuz bir yapıya sahiptir. Gözenekli membranların mikro yapısı hazırlama metoduna göre çeşitlendirilebilir. Membran kalınlığında gözenekleri düz bir şekilde olan bu membranlar düz gözenekli veya yaklaşık düz gözenekli membranlar olarak bilinirler. Gözenekli membranların çoğunluğu kıvrımlı yollarla iç içe bağlanmış gözeneklere sahiptir ve kıvrımlı gözenekli membranlar olarak bilinirler.

2.5.2. Simetrik ve Asimetrik Membranlar

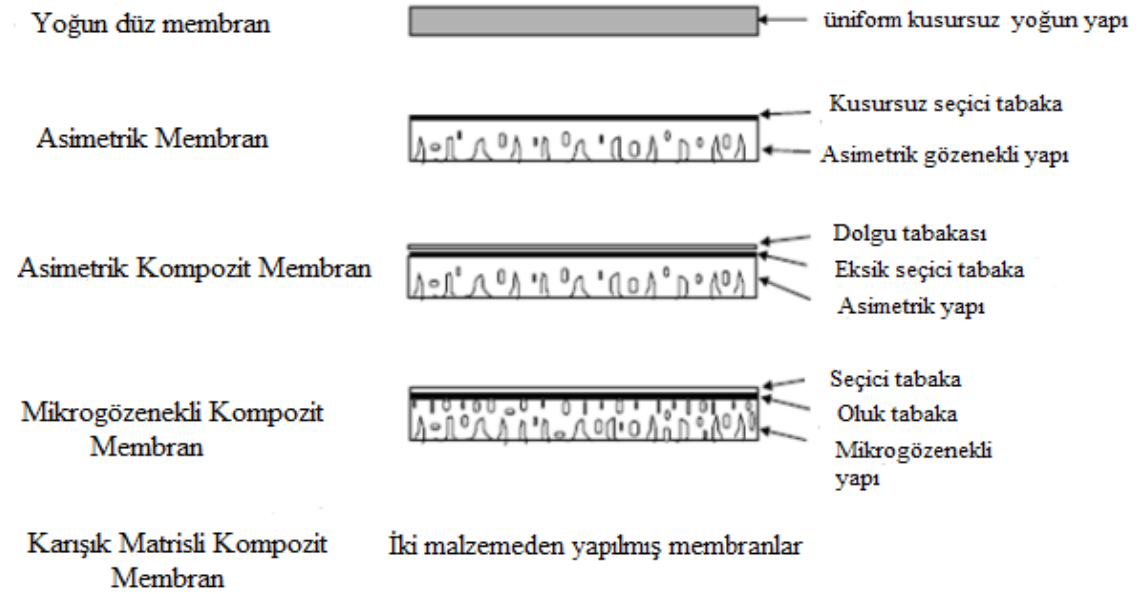
Simetrik membranlar, mekanik dayanım için ayırıcı tabaka ve yığın destek ile tasarlanmış ayrılmaz ve toplam olarak homojen bir yapı ile membranın kalınlığı yönünde bir oluşum gösterir. Membran kalınlığı boyunca akış hızı, membran kalınlığı ile ters orantılıdır ve bu yüzden homojen membran tabakasının oldukça ince olması istenir. Ancak çok ince membranlar bazı ayırma uygulamalarında tek başına proses basınçları ve kullanım prosedürleri için mekanik kararlılık göstermez.

Bu zor durum için pratik bir çözüm olarak asimetrik veya kompozit membran kavramı oluşmuştur. İnce ayırıcı tabaka ve açık hücreli mekanik destek yapılar ile farklı ayrılır. Bu anizotropik düzenlemede, besleme akımındaki türlerin ayırımı ve ideal olarak akış direncinin veya basınç düşüklüğünün büyüklüğü de ilk olarak ince ayırıcı tabaka da yer alır. Bu alt destek tabakası mekanik olarak güçlü ve yüksek gözenekli olmalıdır. Bunun sebebi membranın karşı tarafına geçen taşınma direncine herhangi bir yardımı önlemek içindir.

Şekil 2.3'de görüldüğü gibi asimetrik kompozit membranlar farklı adımlarda iki veya daha fazla farklı ayırıcı tabakalarla yapılmış membranlardır. Bu tip membranlarda genelde yığın desteği veya destek tabaka olarak bilinen kalın tabaka diğer tabakalara mekanik destek sağlamasından dolayı gereklidir. Asimetrik kompozit membranların

ayırıcı ve destek tabakası farklı malzemelerle uygun hale getirilmesi avantaj olarak görülür. Membran malzemesinin geçirgenlik ve seçicilik özellikleri ayırıcı tabaka için kritik önemi varken, destek tabaka malzemesi mekanik destek ve kimyasal direnç gibi bazı özelliklere dayalı seçilir. İdeal olarak, destek tabakasının yığın yapısı ve iki tabaka arasındaki ara yüzey minimum gaz taşınım direncine sahip olması gözenekli olmalıdır. Ek olarak, iki tabaka ara yüzeyde serbest tabakalar halinde olmalıdır.

Asimetrik kompozit membranlar birden fazla destek tabakasında birleştirilmiş şekilde ikiden daha çok destek tabakasına sahip olabilir. Bu durumda orta tabaka esas tabakanın gözenekleri içine bileşenlerin çok hızlı bir şekilde geçişini önleyerek membran boyunca basınç düşüşünü düzenleme amacı ile görev yapar.



Şekil 2.3: Tipik membran morfolojilerinin şematik gösterimi [27].

Asimetrik membranlarda bahsedilmeye değer bir diğer gelişim ise çift tabakalı oyuk yapılardır. Düz membranlarla kıyaslandığında oyuk yapı bazı avantajlarından ve konfigürasyonundan dolayı istenmektedir. Bu avantajlar her birimde büyük membran alanı, yüksek gaz akısı (yüksek üretkenlik) iyi esneklik ve modül yapımında kolaylık şeklinde sıralanabilir.

Malzeme kimyasının gelişimiyle geçmişte yüksek performanslı polimerik malzemeler sentezlenmesine rağmen, bu malzemeler tek tabakalı oyuk yapıların girişine uygulandığında yüksek maliyetinden dolayı ekonomik olarak çekici olmamıştır. Bu yüzden ekstrüzyon teknolojisi aracılığıyla yapılmış çift tabakalı oyuk membranlar potansiyel bir çözüm olabilir. Çift tabakada oyuk membranların yapımı uygun maliyet ve zaman kazancı getirebilir [23-26].

2.5.3. Dinamik ve Eş-anlı Membranlar

Var olan inorganik membran çeşitlerinde uygulamada eş-anlı olarak yapılan membranlar vardır. Dinamik membranlar olarak bilinen bu membranlar ile özellikle 1960-1970 yılları arasında çalışılmıştır. Genel mantık dispersiyon içeren asılı halde inorganik veya polimer kolloidler boyunca bir mikro gözenekli destek yüzeyinde kolloidlerin bir tabaka yapımı için filtrelenmesi esasına dayanır. Bu tabaka aktif ayırıcı tabaka yani membran olur.

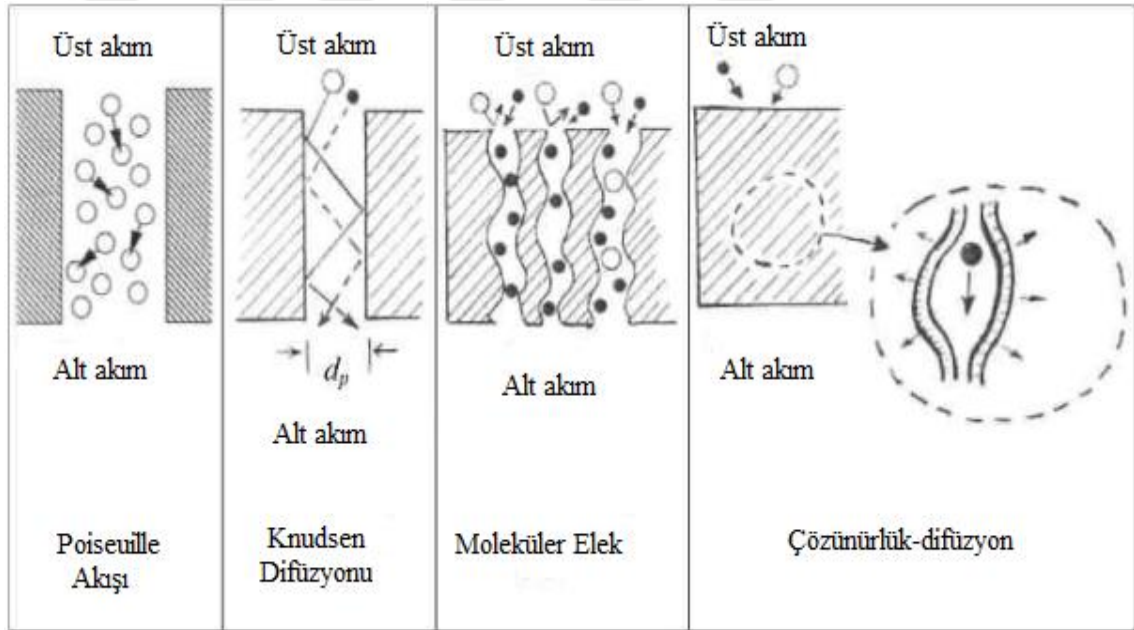
Zamanla seçici geçirgen tabaka aşınır veya çözünür ve bu tabaka geçmeyen kısımda olduğu için sürekli tazelenmelidir. Destek için yaygın olarak kullanılan malzemeler gözenekli paslanmaz çelik, karbon veya seramiklerdir. Dinamik membranlar tuzlu su arıtımı gibi ters ozmos uygulamaları için çalışılmaktadır, ancak sağladığı performans oldukça zor elde edilir ve tüketimin eklemiş olduğu maliyet sebebiyle ekonomik olarak çekici olmayan bir durumdadır. Bu yüzden ticari olarak tekstil boyasında polivinil alkol kazanımı ile ilgili sınırlı uygulamaları mevcuttur.

2.5.4. Sıvı Membranlar

Sıvı membranlar olarak bilinen bir başka çeşit membranlarda ise sıvı kompleksi ya da taşıyıcı ajanı desteklenmiş veya hareketsiz katı gözenekli yapı fonksiyonu ile orta ayırıcı tabakadan meydana gelir. Sıvı yürütücü ajanı destek matrisinin gözeneklerini tamamen tutar, besleme tarafında geçen bileşenlerle reaksiyona girer. Kompleks yapı membran/destek tabaka boyunca karşıya difüzenir ve daha sonra ürün tarafından geçer aynı zamanda yürütücü ajan tekrar besleme tarafına difüzenir. Bu yüzden seçimli geçirgenlik, kompleksin birleşimi boyunca reaksiyonu ve difüzyonu ile başanlır [13].

2.6. MEMBRAN AYIRMA MEKANİZMALARI

Membran ile gaz ayırma prosesi doğrudan alt ve üst akımlar arasında meydana gelen basınç gradyeni ile gerçekleşir [27]. Gaz ayırma, gaz karışımlarından istenen herhangi bir gazın membran boyunca diferansiyel geçişiyle seçimli olarak ayrılması esasına dayanır [28]. Yürütücü kuvvet basınç farkı olup alt ve üst akım basınçları farkı bu kuvveti oluşturur [29]. Geçirgenlik kontrollü bir hız prosesidir ve ayırma derecesi membran alanı, akış hızı, sıcaklık ve basınç gibi değişkenleri içeren ayırma şartlarında membranın seçimliliği ile belirlenir. Membranda gazlar arasında sadece bazı bileşenler diğerlerinden daha hızlı geçer. Membran matrisinde gözenek boyutuna dayalı olarak gaz ayırma için dört temel taşınım mekanizması vardır. Bunlar; Poiseuille akışı, Knudsen difüzyonu, moleküler elek ve çözünürlük-difüzyon mekanizmalarıdır [30].



Şekil 2.4: Membran temelli gaz ayırma mekanizmalarının şematik gösterimi [27].

Şekil 2.4’de membran temelli gaz ayırma mekanizmaları verilmiştir ve gaz ayırmada iki ana tip membran olduğu görülmektedir. Bunlardan ilki gözenekli membranlardır ki bu membran matrisinde küçük gözenekler boyunca moleküler boyut temeline dayalı ayırma gerçekleşir. Ancak ticari uygulamaların büyük çoğunluğu gözeneksiz membranlarda (uygun hassasiyette gözenek veya delik içermeyen) çözünürlük-difüzyon yasasına göre gerçekleşir.

2.6.1. Poiseuille Akışı

Poiseuille akışı ortalama gözenek boyutu gaz geçişlerinin ortalama serbest yolundan daha büyük olduğunda meydana gelen viskoz akış olarak da bilinir. Ortalama serbest yol burada gaz molekülleri arasında meydana gelen çarpışma tarafından ortalama geçiş mesafesi ile ilgilidir ve bu sıcaklık ile basınca dayalıdır. Bu şartlarda membran konvektif akışa izin vermek için yeterince büyük gözeneklere sahiptir, burada gaz molekülleri birbirleriyle sadece çarpışır ve gaz bileşenleri arasında ayırma elde edilemez. Taşınım mekanizmasının bu çeşidi gaz moleküllerinden daha büyük gözenek boyutuna sahip membranlar için gözlemlenir ve gözenek boyutu $d_p > 10\mu\text{m}$ ve akı oranı r^4 'tür.

2.6.2. Knudsen Difüzyonu

Konvektif akış, gözenekli membranda gözenek boyutunun gaz moleküllerinin ortalama serbest yolundan küçük olması nedeniyle Knudsen difüzyonu ile gerçekleşmektedir [31]. Gaz molekülleri bu yüzden gözenek duvarlarıyla birbirlerinden daha sık etkileşir ve tercihen daha hafif moleküllerin ayırma işlemini başarması için difüzyonuna izin verir. Knudsen difüzyonu çoğunlukla gözenek boyutu 50-100 Å arasında değişen membranlarda gerçekleşir [30].

Knudsen difüzyonu, membrandan geçen türlerin akışının hemen hemen birbirinden bağımsız olduğu durumda gerçekleşir. Bu yüzden Knudsen difüzyon katsayısı D_k (m^2/s) basınçtan bağımsızdır. Bir eş molar besleme için, Knudsen difüzyonunun geçiş hızı farklı bileşikler için molekül ağırlıklarının kareköküyle ters orantılıdır [31].

$$D = 0.667rv = 97r \sqrt{\frac{T}{M_w}} \quad (2.1)$$

Burada r ortalama gözenek yarıçapı (m), v ortalama moleküler hızı (m/s) ve T ise çalışma sıcaklığıdır. İki farklı gaz arasında en yüksek ulaşılabilir ayırma faktörü i ve j iki gaz moleküllerinin ağırlıkları oranının kareköküne eşittir.

$$\alpha_{ij} = \sqrt{\frac{M_{wj}}{M_{wi}}} \quad (2.2)$$

Sonuç olarak, bu membranlar ticari olarak çekici değildir ve genelde bağıl düşük seçiciliklerinden dolayı standard uygulamalar içindir.

2.6.3. Moleküler Elek

Moleküler elek ayırma öncelikli olarak ultramikrogözenekler boyunca gaz molekülleri arasında tamamen boyut ayırımına dayanır ($< 7 \text{ \AA}$ çap). Moleküler elek membranlar özellikle inorganik membranlar için çözünürlük-difüzyon polimerik membranlardan daha yüksek üretkenlik ve seçicilikten dolayı gaz ayırmada artan bir öneme sahip olmuştur [32-33]. Membranların gözenek özelliklerinden dolayı yüksek geçirgenliğe sebep olmuştur. Ancak yüksek seçicilik gaz türleri arasında ayırma şekli ve etkin gözenek boyunca başırlır. Gözenek çapları küçük olduğunda daha küçük moleküllerin geçişine izin verirken daha büyük moleküllerin difüzyonunu engellediğinde bu olay meydana gelir. Her ikisinde gözeneklerden geçebilse bile daha büyük olan daha büyük itici kuvvetle karşılaşır

Karbon moleküler elek membranlar (CMSM) ve zeolitler, tipik olarak moleküler elek mekanizmasıyla yüksek ayırma performansı veren membranlardır. Örnek olarak; $3.8 \text{ \AA}$ gözenek boyutuyla zeolit 4A, O_2 ve N_2 seçiciliği $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de yaklaşık 37'dir [34]. CO_2/CH_4 ideal seçiciliği karbon moleküler elek membranlarda yaklaşık 200'e kadar ulaşmıştır [35]. Zeolitin gözenek boyutu, iyon değişimi ve uygun sentez metodu seçerek kontrol edilebilir veya modifiye edilebilir.

2.6.4. Çözünürlük-Difüzyon

Son mekanizma olarak, çözünürlük-difüzyon mekanizması gözeneksiz membranın seçici tabakası boyunca gazın membran boyunca taşınması için direkt sürekli bir yolun yokluğunda meydana gelir. Bu taşınım mekanizması yüksek performanslı membranlar oluşturur ve gaz çiftlerinin ayrılması için kullanılır. Çözünürlük-difüzyon mekanizması kavramsal olarak membran içine üst besleme gaz fazından ilk adsorplanması olarak varsayılır, daha sonra membranın karşısına difüzlenir ve son olarak alt akım gaz faz tarafına ayırma işlemi gerçekleşir. Bu mekanizma polimerik membranlarda gaz taşınım için yaygın olarak kullanılmaktadır [36]. Membran boyunca moleküllerin geçişi iki ana mekanizma tarafından kontrol edilir. Bunlar difüzivite (D) ve çözünürlük (S)'dir [37].

Difüzivite membran malzemesi boyunca moleküllerin bireysel hareketliliği, çözünürlük ise membran malzemesinde çözünen moleküllerin sayısı olarak tanımlanır.

Membran boyunca gaz geçirgenliği P_A , membranın karşı taraflardaki basınç farkı ($p_2 - p_1$) ve kalınlıkla çarpılmış kararlı-hal gaz akısı N_A ile ifade edilmektedir.

$$P_A = \frac{N_A l}{p_2 - p_1} \quad (2.3)$$

Burada l membran kalınlığı, p_2 üst akım basıncı ve p_1 alt akım basıncıdır.

Geçirgenlik katsayısı Barrer olarak tanımlanır ve aşağıdaki denklemle ifade edilir.

$$Barrer = \frac{10^{-10} (STP) cm}{cm^2 scmHg} \quad (2.4)$$

Geçirgenlik katsayısı çözünürlük-difüzyon yasasına göre de $P_A = D_A S_A$ şeklinde de yazılabilir. Burada D_A difüzyon katsayısı, S_A çözünürlük katsayısını ifade eder.

Membranın ayırma yeteneğini karakterize edebilmek için yaygın olarak kullanılan parametrelerden birisi de seçimliliktir. İki gazın geçirgenliklerinin birbirine oranı seçimliliği ifade eder [38].

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A \times S_A}{D_B \times S_B} \quad (2.5)$$

2.6.4.1. Difüzyon

Polimerlerde çoğu gaz için difüzyon katsayıları gaz moleküllerin etkin çapının bir fonksiyonu olarak belirtilmiştir. D_A/D_B iki molekülün difüzyon katsayılarının oranıdır ve geçen iki molekülün farklı boyutları, yansıması ve difüzivite seçimliliğinin hareketliliği olarak yorumlanabilir. Kauçuk tipli polimerik malzemelerde difüzyon polimer komşularında yeterli büyük boşluğun üretimini içerir. Polimer segmentlerinin ısı nedeniyle hareketleri bu geçiş boşluklarının yapımından ve yıkımından sorumludur. Difüzyonun hızı yeterli büyüklükte difüze olacak molekülleri kabul eden boşlukların konsantrasyonuna dayanır [39].

Camsı polimerik malzemeler kauçuk tipli polimerlerden farklıdır. Bunun sebebi ise, iki durum için meydana gelen mikro hareketlerin karakteristik boyutlarındaki farklılıktır. Camsı polimerlerde mikro hareketler kauçuk tip polimerlerden daha azdır ve burulma salınımlarına inanılır. Camsı malzemelerde aşırı hapsedilmiş serbest hacim varlığından dolayı bazı farklılıklar vardır. Polimerlerde gaz geçirgenliğinin mutlak değerini belirlemede temel faktör difüzyon katsayısı olduğu bilinir. Gazların difüzivitesi gaz molekülünün çarpışma çapının artışında hızlıca düştüğünü göstermiştir.

Çapta bir derece yapılacak değişikliklerle difüzyon katsayısının on kat değiştiği görülmüştür. Önerilmiş olan diğer moleküler boyut parametreleri molar hacim, moleküler ağırlığın karekökü ve kinetik veya Lennard-Jones çapıdır. Bu miktarların etkileşim ilişkisi farklı sonuçlar verir. Örneğin; CO₂ düşük kinetik çapa sahip ancak daha yüksek molar hacim veya moleküler ağırlığın kareköküne sahiptir.

2.6.4.2. Çözünme

S_A/S_B iki molekülün Henry Yasası tutunma katsayısının oranıdır ve iki molekülün tutunması veya çözünürlüğünün seçiciliği olarak yorumlanabilir. Kauçuk tipli polimerlerde tutunma sıvılarda gazların çözünmesi ile benzerdir. Ancak, CO₂ ve CH₄ gibi gazlarda camsı polimerlerde iki şekilli tutunma yaygın olarak gözlenmiştir. Bu sorun camsı polimerlerde aşırı hacmin varlığından kaynaklanır. Mikro boşluklarda özel tutunma ve polimer yığınının çözünme camsı polimerlerde tutunma modellenmiştir. İki şekilli tutunma teorisi Henry Yasasının ibaret olduğu tutunma izotermini (çözünme) ve Langmuir çözünürlüğünü kapsar.

$$C = kp + \frac{C'_H + bp}{1 + bp} \quad (2.6)$$

Burada k Henry yasası sabiti, p basınç C'_H Langmuir kapasite sabiti ve b ise Langmuir benzeşim sabitidir.

CO₂'nin çözünürlük sabiti, daha az polariteyle O₂, N₂ ve H₂ gaz moleküllerinden polimer yapısına daha hassas olduğu görülmüştür. Artan polariteyle CO₂ çözünürlük sabiti oldukça artarken O₂, N₂ ve H₂ gazları için azalma gözlenmiştir.

2.6.4.3. Seçimlilik

Polimerik malzemeler, nüfuz eden boyutta hemen göze çarpmayan gazların ayırma yeteneğinden ortaya çıkar. Geçiş boşluklarının bu boyut dağılımı, polimer boyunca oluşup zayıflayan polimerin zincir parçalarının ısı etkili hareketleri polimer difüzyon seçimliliğini belirlemesinden dolayı büyük önem teşkil eder. Uygun boşluk nüfuzun kritik boyutlarından daha büyükse difüzyon adımı yer alır. Boşluk çok küçükse atlama önlenir. Camsı polimerler için hareket aralığı ve bu yüzden açık boşluk geçişlerinin boyutu daha dar şekilde yayılmıştır ve bu da daha yüksek seçimliliğe neden olur.

Difüzivite seçimliliği ve çözünürlük seçimliliği arasındaki denge, membran malzemesinin A ve B molekülü için seçimli olup olmayacağını belirler. Hem yüksek seçimliliğe sahip hem yüksek geçirgenliğe sahip membranlar istenmesinin sebebi daha geçirgen membran gaz karışımlarının verilmiş hacmini işlemek için daha küçük hacme ihtiyaç duyarken, daha yüksek seçimli membranlar daha yüksek saflık üretir.

İki ana parametrenin yukarıda belirtilen korelasyonlarına ek olarak, difüzivite ve çözünürlük, geçirgenlik ve seçimlilikle bazı diğer korelasyonlar literatürde bahsedilmiştir. Örnek olarak, Pilato ve arkadaşları, polikarbonat ve poli(aril eter) malzemelerin serileri için polimer yoğunluğu ve geçirgenliği arasındaki ilişkiyi çalışmıştır [27].

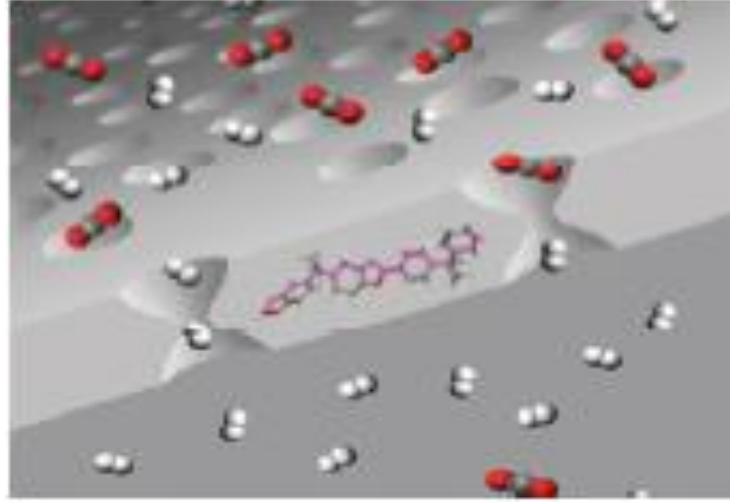
2.7. ISIL OLARAK YENİDEN DÜZENLENMİŞ POLİMER MEMBRANLAR (TR POLİMERLER)

2.7.1. Isıl Olarak Yeniden Düzenlenmiş Polimer Membranlarla İlgili Genel Bilgiler

Isıl olarak yeniden düzenlenmiş (TR) membranlar, küçük gaz molekülleri için moleküler elek etkisinin yanı sıra, sıra dışı gaz taşınım özellikleri göstermesiyle mikro gözenekli organik malzemelerin yeni bir sınıfı olarak ortaya çıkmıştır. TR polimerler, hem yüksek seçimlilik hem de yüksek geçirgenlik bakımından ortalama boşluk boyutu, dar boşluk boyutu dağılımı, dar bir geçit şeklini andıran ve komşu kısımları birbirine bağlayan iyon kanallarının doğada mükemmel olarak bulunmuş hali olarak bilinmektedir. Ortalama boşluk boyutu hazırlanması, camsı fazda katı polimer zincirlerinin TR ile yeniden serbest hacim birimlerinin formasyonunun düzenlenmesi şeklinde olur. Bu yeniden düzenleme, molekül içi siklizasyon gibi, camsı polimerlerde gaz taşınımı için polimer yapısında değişimlere neden olabilir. Bu işlemin amacı,

heterosiklik halkalarla bağlanmış bu polimerler (benzoksazol, benzithiazol, polipirolon ve benzimidazol), fenilen-heterosiklik halka birimleri bazı malzemelerde düz olduğundan, halkalar arasında dönmesi için enerji bariyerlerinin yüksek burulmasıyla katı çubuk yapı olduğundan büyük ilgi çekmektedir.

TR polimerlerin en büyük faydası, baca gazından CO₂ içeren özel gaz uygulamaları için boşluk boyutunu ve dağılımını ayarlama yeteneğidir. Şekil 2.5’de görüldüğü gibi kum saati tipi boşluk boyutları ve bu boşluk boyutlarının dağılımı mevcuttur. Bu membranlar işlenmemiş hidroksil içeren poliimid membranlarla kıyaslandığında çift serbest hacim birimine sahiptir. Termal dönüşüm sıcaklığı genelde camsı geçiş sıcaklığının değerine bağlıdır. Moleküler simülasyon ve pozitron ışıması analizi gaz taşınımı için gerekli boşluklar ve serbest hacimleri ortaya koymuştur. TR polimer membranların taşınım mekanizması diğer polimer membranlardan oldukça farklıdır. TR polimer membranların geçiş özellikleri analizinde, geçiş davranışı difüzyon kontrolünün diğer var olan polimer membranların davranışlarından değişik olduğu ortaya çıkmıştır. Geçmiş çalışmalar TR polimer yaklaşımının potansiyelinin ayrık boşluklarla bazı polimerlere genişlediğini göstermiştir. Bu durumda TR membranların boşluk boyutu N₂, CO₂, H₂ gibi bazı gaz moleküllerinin ayırımı için ayarlanabilir. TR polimer membranlar yüksek sıcaklıkta çoğu gaz molekülünün gelişmiş gaz geçiş karakteristiklerinin üst sınıra yaklaştığını göstermiştir [40]. Bu polimerlerin ısı ve kimyasal kararlılığı zorlu koşullar altında buhar reformerlerden hidrojen ayırma ve baca gazından CO₂ ayrılması gibi uygulamalarda gereksinimi karşılaması beklenmektedir [41].



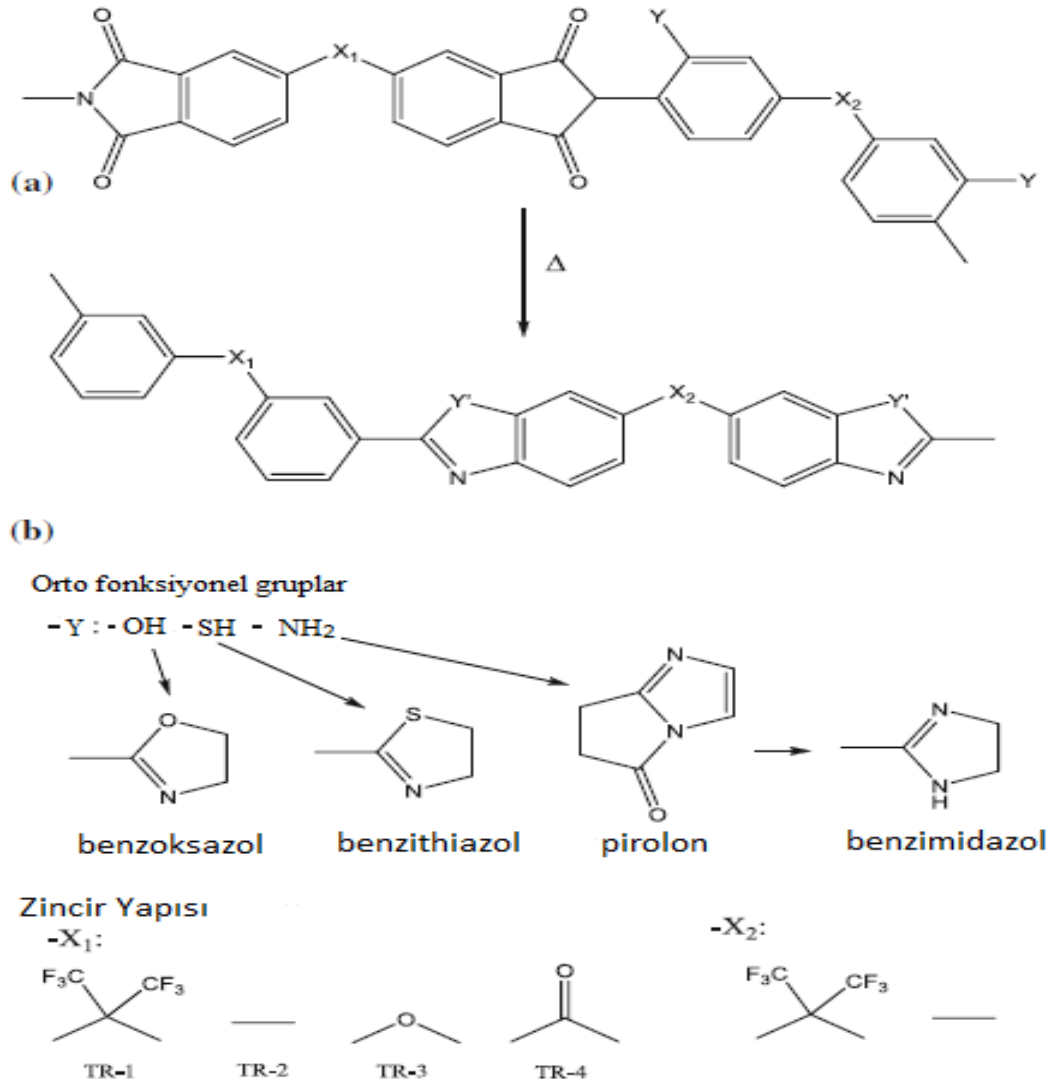
Şekil 2.5: Kum saati tipi boşluklardan gaz moleküllerinin geçişi [40].

Mikro gözenekli polimerlerin yeni bir kategorisi olarak, TR polimerler teknoloji ve polimer alanındaki araştırmaları harekete geçirmiştir. TR polimer filmler orto pozisyonlu aromatiklerin 300 °C üzerinde vakum altında veya N₂ şartlarında termal siklizasyonu ile elde edilir. Termal siklizasyon boyunca, orto pozisyonlu grup aromatik halka ile reaksiyona girer ve sonuçta daha katı heterosiklik bir yapı oluşur. TR polimerlerin avantajlarından birisi de, boşluk boyutu ve dağılımlarının ısıl dönüşüm yolları ve şartları ile özel polimer yapılarına geçerek ayarlanabilmesidir [15]. Monomer bileşimleri veya poliimid başlatıcılarının kimyası, farklı TR polimerlerin farklı çeşidini hazırlamak için değiştirilebilir. İmidizasyon yolu poliimidin fonksiyonel gruplarının orto pozisyonunu etkiler, bu da çeşitli TR mekanizmalarına ve fiziksel özelliklere ayrıca TR polimerlerin farklı gaz taşınım özelliklerine neden olur. İmid yapısının yüksek sıcaklığa çıkılmasıyla meydana gelen iç moleküler kimyasal reaksiyon benzoksazol halkasının değişimine neden olur. Yüksek kesirsel serbest hacim içeren daha değişik polimer zincir yapısının değişimiyle gaz geçirgenliğinde fark edilir bir artış meydana getirir [43]. Şekil 2.6'da görüldüğü gibi orto pozisyonunda fonksiyonel gruba bağlı olarak (-OH, -SH ve NH₂ gibi) son TR yapılar polibenzoksazol (PBO), polibenzithiazol (PBT) veya polipirolon (PPL) yapıda olabilir.

Polibenzoksazol ve diğer yapılar için 350-450 °C arasındaki TR işleminin geçirgenlik, seçicilik, ısıl kararlılık gibi bazı özellikleri geliştirdiği kanıtlanmıştır [44]. Polibenzoksazoller aynı zamanda aromatik ve alifatik karışımların pervaporasyonla

ayrılması içinde kullanılmaktadır [45]. Polibenzoksazoller poliimidlerle benzer özelliklere sahip heterosiklik polimerlerin bir sınıfıdır. Çok iyi kimyasal direnç, yüksek mekanik özellikler ve ısı kararlılığına sahiptir. Poliimidlerin aksine PBO'lar polimer zincirinde polar grup içermez, bu yüzden su absorpsiyonu ve dielektrik sabiti daha düşüktür [46].

TR polimerlerde ısı yeniden düzenleme veya dönüşüm sıcaklığı kimyasal yapı ve polimer morfolojisinden etkilendiği için bu etmenlere göre değerlendirildikten sonra karar verilir [47]. Düşük ısı yeniden düzenleme sıcaklığı TR membran yapımının ticarileşmesine olanak sağlayabilir. Bu aşamada düşük dönüşüm sıcaklığının bir faydası da mekanik olarak düşünülebilir. Yüksek dönüşüm sıcaklıklarında istenmeyen yan reaksiyonlar ve termal bozunma olasılığı vardır. Bunun sonucunda TR membranların mekanik özellikleri düşüş gösterebilir [48]. Isıl işlem metodu bakımından aromatik yapıdaki başlatıcıların heteroaromatik yapıya düzenlenmesi çok zor ve kompleks mekanizmalardan biridir. Yüksek sıcaklık işlemi uygulandığı için hem fiziksel hem de kimyasal olarak bakış açıları gereklidir [49]. Isıl olarak yürüyen bu düzenleme, yüksek sıcaklıkta katı hal üretir ve TR-PBO'nun sıra dışı mikro gözenekli yapısı sayesinde minimum seçimlilik kaybıyla gaz geçirgenliğinde önemli bir artış sağlar [50]. Bazı TR filmlerin gaz ayırma performansları yeniden düzenlenen yapıya dönüşüm derecesine göre oldukça etkilenir [51].



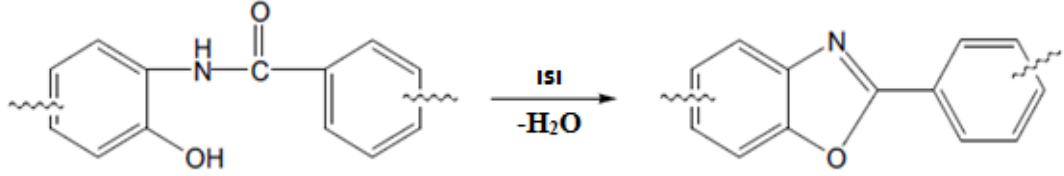
Şekil 2.6: (a) Başlangıç poliimidin TR polimere ısıl olarak yeniden düzenleme mekanizması, (b) TR polimer çeşitleri.

2.7.3. Isıl Yeniden Düzenlemenin Başlangıcı

TR polimerler orto fonksiyonel poliamid (o-PA, TR- β olarak belirtilir) veya orto fonksiyonel poliimidden (o-PI, TR- α olarak belirtilir) elde edilebilir. Isıl yeniden düzenlemede, bu orto fonksiyonel polimerler siklodehidrasyon ve sikloderkarboksilasyon reaksiyonu aracılığıyla yapı değişimine gidebilir ve sonuç olarak aromatik heterosiklik yapı elde edilir.

Braz&Mayer ve diğ. polihidroksiamid (PHA)'nın polibenzoksazol (PBO)'ya dönüşümünü ısıl siklodehidrasyon reaksiyonu aracılığıyla açıklamıştır [52-53]. 250 °C sıcaklık civarında gerçekleştirilen işlemde, katı hal hidroksiamid yapısında su

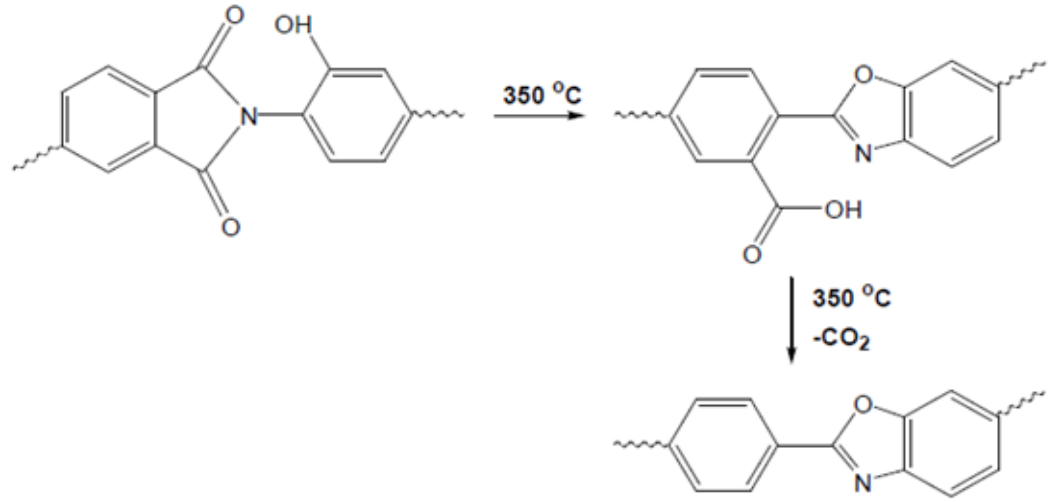
molekülleri uzaklaşarak benzoksazol halkasına sikle olur. Genel reaksiyon şeması dönüşüm için Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



Şekil 2.7: Hidroksiamidin benzoksazole ısı dönüşümü için reaksiyon mekanizması [64].

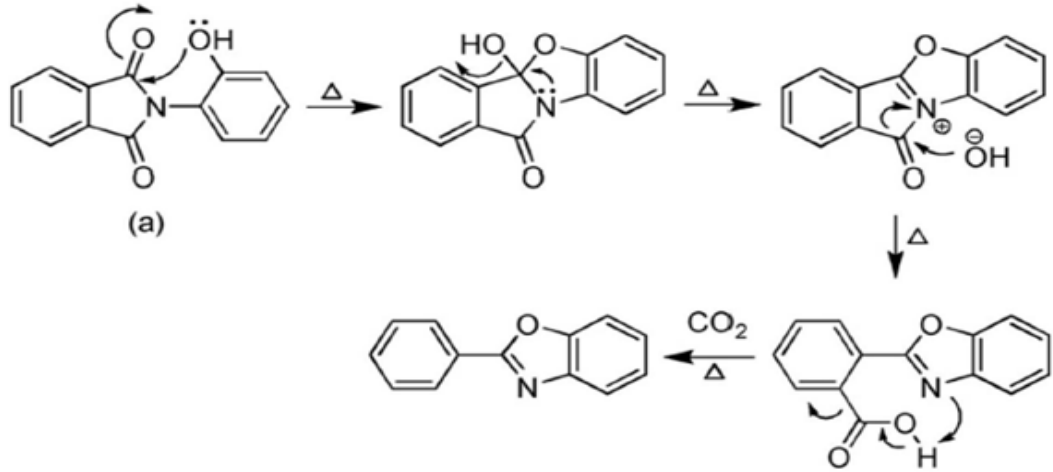
Bu hızlı yaklaşımın keşfinden önce, heterosiklik polimerler PBO gibi karboksilik asidin kondenzasyon çözeltisi veya o-aminofenolün türev yapısıyla elde edilmiştir. Buna rağmen reaksiyon polifosforik asit gibi asidik bir çözücüde yüksek sıcaklıkta (200 °C) benzoksazol bazlı malzemelerin süreci ve sentezi katı hal dönüşüm için oldukça sınırlıdır. PHA çoğu çözücüde iyi çözünürlük sağlar ve PBO’nun endüstriyel prosesini kolaylaştırır. Şu anda bu sentez metodu PBO elde etmek için geliştirilmiş ve özellikle PBO’nun mikro elektronikte mükemmel bir yalıtkan olarak kullanımı söz konusu olmaktadır.

Ayrıca PHA, orto fonksiyonel polimerin bir diğer grubu ısıl yeniden düzenleme ile PBO’ya dönüşümü yeteneği ortaya koyulmuştur. Lickhatchev ve diğ. 300 °C’den daha yüksek bir sıcaklıkta imidin benzoksazole olası dönüşümünü açıklamıştır ve Şekil 2.8’de ısıl yeniden düzenlemenin başlangıç sıcaklığının sübstitiye gruptaki orto pozisyonunda diamin parçasında olduğunu göstermiştir [54]. Tullos ve diğ. model bileşikler ve hidroksil içeren poliimidlerin serileriyle bir orto fonksiyonel imidin benzoksazole dönüşümünü incelemiştir [55].



Şekil 2.8: Hidroksiimidin benzoksazole ısı dönüşümü için reaksiyon mekanizması [64].

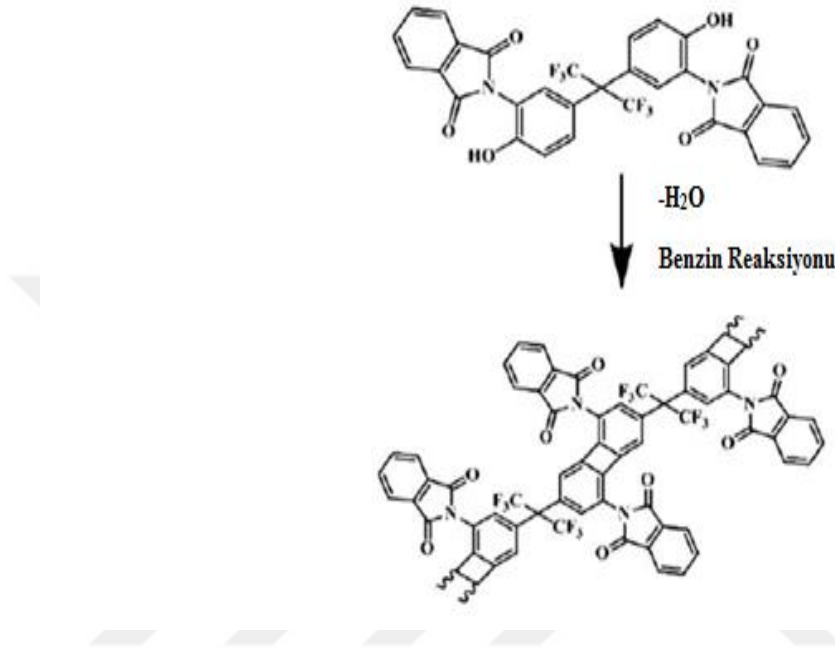
Gaz ayırma için TR polimerik membranların uygulamasındaki bir çalışmada, Park ve diğ. reaksiyon mekanizmasını gözden geçirmiş ve katı hal dönüşüm kimyasını Şekil 2.9’da göstermiştir [41].



Şekil 2.9: Hidroksilimidin benzoksazole ısı dönüşüm mekanizması [64].

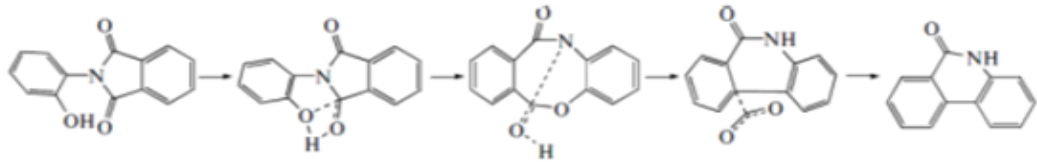
Hidroksil içeren imid ilk olarak karboksi-benzoksazole dönüştürülür. Sonraki işlemde dekarboksilasyon reaksiyonu CO₂ uzaklaştırılarak meydana gelir ve benzoksazol formu oluşturulur.

Buna rağmen, imidin benzoksazole dönüşümü için reaksiyon mekanizması ve yan reaksiyonlar için tartışmalar vardır. Hodgkin ve diğ. hidroksilimidin benzoksazole dönüşümünü sorgulamış ve Şekil 2.10'da bisfenilenin yapısını benzoksazol yerine önermiştir [56-57].



Şekil 2.10: Hidroksilimidin benzoksazole ısı dönüşüm mekanizması [64].

Ayrıca, Rusakova ve diğ. Şekil 2.11'de görülen bazı iç moleküler reaksiyonları üreten benzoksazol yapısında yer alan bir laktam yapısı önermiştir [58].

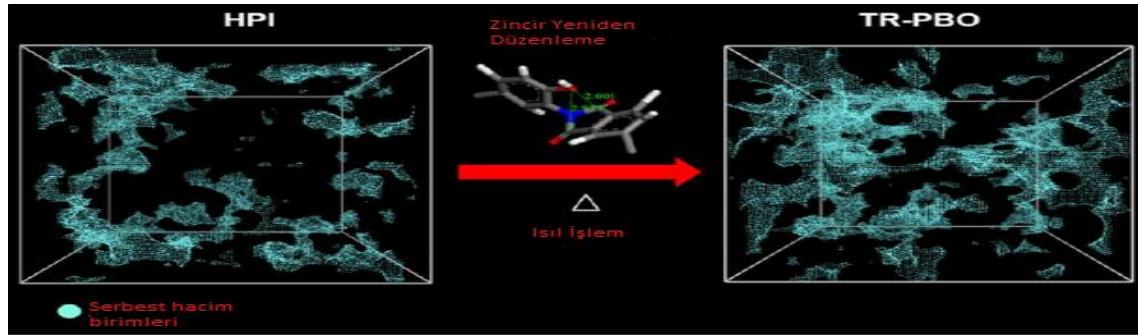


Şekil 2.11: Hidroksilimidin benzoksazole ısı dönüşüm mekanizması [64].

2.7.3. Isıl Olarak Yeniden Düzenlenmiş Membranlarla Gaz Ayırma

TR polimerler doğalgazdan CO₂ uzaklaştırılması için kimyasal direnç, seçicilik ve geçirgenlik bakımından iyi sonuçlar göstermiştir. Çeşitli polimerlere göre polimerlerin bu sınıftaki önceki çalışmalarda yüksek geçirgenlik ve yüksek seçicilik (CO₂ geçirgenlik katsayısı 1610 Barrer ve CO₂/CH₄ seçicilik 48) görülmüştür. Bu yüksek seçicilik ve yüksek geçirgenlik ısıtılarak yeniden düzenleme prosesi boyunca istenen serbest hacim birimlerinin diziliminin dağılımına dayandırılır. TR filmlerin plastizasyon özellikleri diğer yüksek performanslı polimerlere kıyasla daha geliştirilmiş görünmektedir [59]. TR polimerler, CO₂ nedenli plastizasyona karşı dirençli davranırlar ve bu nedenle yüksek seviyede CO₂ içeren doğalgaz akışlarının saflaştırılmasında ilgi çekmektedirler [5].

TR polibenzoksazoller küçük gaz molekülleri için olağanüstü geçirgenliklerinin yanı sıra ısı ve kimyasal dayanıklılık bakımında oldukça iyi sonuçlar vermiştir. Şekil 2.12’de gösterilen hidroksil içeren poliimidin ısıtılarak dönüşümü (HPI-TR-PBOs) ile serbest hacim birimleri değişimi yüksek seçiciliği sürdürürken yüksek geçirgenlikte büyük gelişmeye neden olmuştur.



Şekil 2.12: Hidroksil içeren poliimidin benzoksazole dönüşümünde serbest hacim birimleri değişimi.

TR polimerler gaz ayırma membranları için oldukça önemlidir. PBO'ya karşılık gelen poliimidin dönüşümünde gaz geçirgenliği iki merteye artabilir. Yine aynı şekilde serbest hacim artışı örnek olarak gaz difüzivitesini ısıtılardan sonra bir derece, gaz çözünürlüğünün iki katı artışına neden olabilmektedir [60]. Bu polimerlerin bazıları CO₂/CH₄ ve CO₂/N₂ gaz ayırma için Robeson üst sınır korelasyonunun ötesinde bir

değere sahiptir. Yüksek seçimlilik ve geçirgenlik değerlerine ek olarak, TR polimerler CO₂ gibi gazların yüksek kısmi basıncına maruz kaldığında plastizasyona karşı direnç göstermiştir. Bu özellikleri TR polimerleri doğalgaz saflaştırmada CO₂ ayırma membranları için cazip kılmıştır. Park'ın 2007'de TR polimerler için gaz taşınım özellikleri çalışmasında bu malzemelerin diğer temel özellikleri araştırılmıştır. Örnek olarak; bu malzemelerde kesirsel sabit hacim, poliimidler daha katı benzoksazol yapısına dönüştüğü için artmıştır. Bu serbest hacim artışı, ısı düzenlemeden sonra gaz difüzyonunun derecesi tahmini olarak artırılabilir veya gaz çözünürlüğü sürtünme faktörünün artışına sebep olabilir şeklinde açıklanmıştır.

Park ve diğ. TR polimerlerin diğer bir özelliğini açıklamıştır. Isıl yeniden düzenleme ile 6FDA ve bisAPAF kullanılarak sentezlenen polimerin 400 °C'den yüksek bir sıcaklıkta, elde edilen TR filmlerin CO₂ için üstün bir gaz ayırma performansı gösterdiğini belirtmişlerdir [61]. Geçirgenliği 2000 Barrer ve CO₂/CH₄ seçimliliğini 45 olarak rapor etmişlerdir. Önceki poliimid filmlerle kıyaslandığında, TR filmlerin gaz geçirgenliği etrafındaki boşluklarla artmış ancak seçimliliğinde biraz düşüş olmuştur. Bu da TR polimerlerin yüksek serbest hacim doğasının geçirgenliğin ani artışının sebebi olduğunu göstermektedir. Katı çubuk benzoksazol yapısı ve kum saati tipi boşluklar yapı değişimi boyunca oluşturulmuş kararlı bir seçimliliğe dayanır.

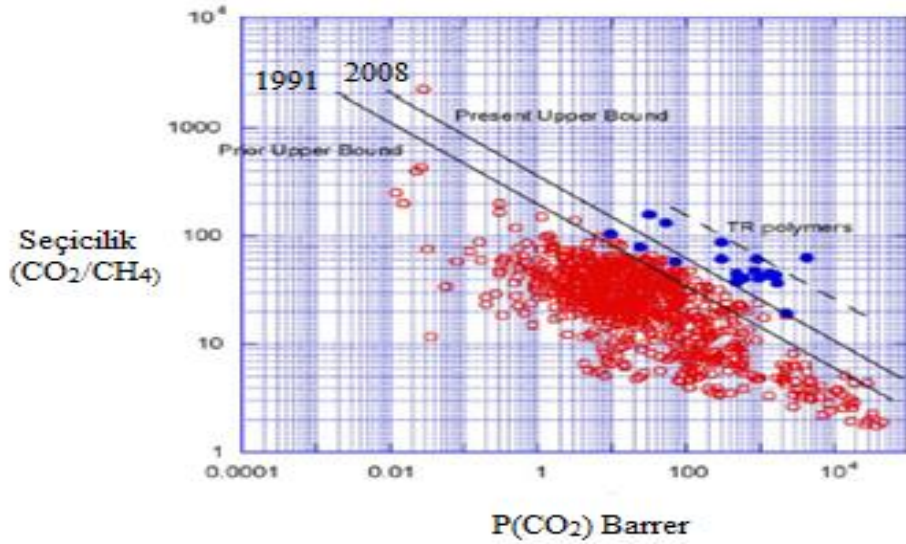
TR polimer membranlar 1990'lerden beri gaz ayırma uygulamaları için kullanılmaktadır. Isıl siklizasyon derecesinin etkisini önlemek için, polihidroksiamid başlatıcı kullanılır. Bunun nedeni ise 500 °C ve üzeri bozunma sıcaklığı olmasıyla beraber 300 °C gibi düşük bir sıcaklıkta % 90 dönüşüme ulaşmasıdır [62]. Okamoto ve diğ. polihidroksiamidden ısı yolla düzenleyerek polibenzoksazol serisinin gaz ayırmada geçirgenlik ve seçimliliğini çalışmıştır [63]. Polimer zincirinde heksafloroisopropilen ile aromatik poliimidler daha iyi geçirgenlik özelliği gösterdiği için, florlanmış polihidroksiamid TR için seçilmiştir. Farklı sıcaklıklarda işlendikten sonra PHA filmleri farklı derecelerde PBO yapısına dönüştürülmüştür (%0, 60, 100). Kesirsel sabit hacim sonuçları değişimleri, dönüşümün artmasıyla FFV (Fractional Free Volume yani kesirsel serbest hacim) artışını ortaya koymuştur. Bunun anlamı, çözünürlük katsayısının ilk % 60 dönüşüm boyunca arttığı fark edilmiş ve difüzyon katsayısının artışının FFV değişimi eğilimini takip ettiği görülmüştür. Kısacası daha büyük

siklizasyon derecesinde daha büyük artış olduğu anlaşılmıştır. Tablo 2.3’de TR filmlerde CO₂ taşınım özellikleri ve FFV değişimleri özetlenmiştir.

Tablo 2.3: Siklizasyon derecesinin kesirsel serbest hacim ve gaz taşınım özellikleri üzerine etkisi [64].

Örnek kodu	Dönüşüm derecesi (%)	Kesirsel Serbest Hacim	CO ₂ geçirgenliği (P) (Barrer)	CO ₂ çözünürlüğü(S) (10 ⁻² cm ³ (STP) cm ⁻³ cmHg ⁻¹)	CO ₂ difüzyivitesi (D) (10 ⁻⁸ cm ² s ⁻¹)
FPBO-1(0)	0	0.174	5.8	2.7	2.1
FPBO-1(60)	60	0.177	14.1	5.3	2.7
FPBO-1	100	0.207	66	7.3	9

Lee ve diğ. orto fonksiyonel poliimid gaz ayırma membranları için ısıtım işlem uygulamış ve sonuçlanan PBO filmleri ayırma performansında şaşırtıcı bir etki göstermiştir [41,61]. Şekil 2.13’de verilen Robeson eğrisinde görüldüğü üzere TR polimerler CO₂/CH₄ ayırma için diğer polimerlerin çoğundan iyi performans sergilemiştir.



Şekil 2.13: CO₂/CH₄ ayırma için Robeson üst sınır eğrisi ve TR polimerlerin gösterimi [64].

Jung ve diğ. BPDA, bisAPAF ve ODA ile polihidroksiimid kopolimer reaksiyonu ile sentez yapmıştır [65]. ODA orto pozisyonda hidroksil olmayan bir diamindir. Bu yüzden ODA'nın birleşimi polibenzoksazol-ko-poliimid yapısının oluşumuna neden olmuştur. Kopolimerizasyon bileşimini çeşitleyerek, TR membranların kesirsel serbest hacmi ve gaz geçirgenlik özellikleri değişimi daha iyi ayarlanabilir.

Choi ve diğ. benzer bir kopolimerizasyon yaklaşımıyla bisAPAF, DBZ ve 6FDA ile denemiştir [66]. DBZ orto pozisyonlarında amino gruplu tetraamin monomeridir. Daha düşük sıcaklık aralığında (300 °C sıcaklıkta) amino grubu imid halkasıyla düzlemsel pirolon yapısına sikle olur. Sonuçlanan pirolon bağlantısı çok yüksek katılığa sahiptir. Pirolon gruplarının bileşimi gaz seçimliliğinin gelişiminde moleküler elek etkisi sebebiyle önemli bir gelişime neden olmuştur.

Calle&Lee ve diğ. hidroksil içeren poliimid içine bir eter grubu birleştirerek yapı özellik ilişkisini çalışmıştır [67]. Sonuçlar eter grubunun polimer zincirine bir esneklik kattığını göstermiştir. Üstelik hem daha yüksek son sıcaklık hem de daha uzun ısıl bekleme zamanı, daha yüksek dönüşüme ve daha yüksek gaz ayırma performansına neden olmuştur.

Han ve diğ. polipirolon homopolimer 6FDA-DBZ sentezi yapmıştır. Bununla birlikte ısıl yeniden düzenleme aracılığıyla pirolon diziliminden sonra, filmlere güçlü bir alkali çözelti kullanarak (1M NaOH) pirolon bağlantısını ve karboksi benzimidazole dönüştürmeye çalışmıştır [44]. İkinci termal işlemde karboksilik gruplar indirgenmiş ve TR-PBI (polibenzimidazol) yapısı oluşmuştur.

Han ve diğ. 6FDA ve bisAPAF başlangıç monomerleriyle TR işleminde o-PI'nın sentez yollarının etkisini araştırmış ve imidizasyon yolunun etkisini TR polimer membran özellikleriyle açıklamıştır [68]. Asetat içeren poliimidlerde kimyasal imidizasyonla türetilen TR polimerik membranlar, hidroksil içeren ve azeotropik ya da termal imidizasyonla üretilen membranlardan daha iyi bir gaz ayırma performansı göstermiştir. Asetat içeren poliimid filmlerden elde edilmiş membranlarda CO₂ geçirgenliği 5000 Barrer ve CO₂/CH₄ seçimliliği 22 civarında bulunmuştur. Yığın asetate grubunun, serbest hacmin büyümesine ve iç zincir mesafesinin hızlı gaz difüzyonu ve geçirgenliğiyle ilişkili olduğuna inanılmaktadır.

Guo ve diğ. orto fonksiyonalitede TR prosesi gelişimini incelemiştir [69]. 6FDA ve HAB'dan oluşturulan o-PI membranlar orto pozisyonda asetat ve pivalik grup içerir ve dehidrasyon ajanı olarak asetik anhidrid ve pivalik anhidrid kullanılarak sentezlenir. Başlangıç dönüşüm sıcaklığı azalırken, ortho pozisyonda daha yığın pendant grubunun daha yüksek sıcaklıkla indirgendiği görülmüştür. Bu yüzden asidik grubun TR prosesini katalizleyebildiği öne sürülmüştür. Pivalik gruptan elde edilmiş TR filmler, hidroksil veya asetat içeren o-PI filmlerden daha yüksek geçirgenlik ama daha düşük seçicilik göstermiştir. Bu da Han'ın çalışmasında sonuçlarıyla mevcuttur.

Smith&Sanders ve diğ. 6FDA ve HAB ile kimyasal imid bazlı TR polimerik filmlerin geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlüğünü araştırmışlardır [5,70]. Bu ortak çalışmada, termal işlem sıcaklığı daha yükseğe gittiği zaman; difüzyon, geçirgenlik ve seçiciliğin arttığı görülmüştür. Saf gaz seçiciliği CO₂ içeren ayırma için bir azalma eğilimi gösterirken, diğer gaz çiftleri için hemen hemen sabit kalmıştır.

Yetersiz mekanik özellikleri yüksek geçirgenlik gösteren TR membranların temel sorunlarından birisidir [71]. TR polimer membranlar yüksek geçirgenlik ve yüksek seçicilik göstermelerine rağmen geliştirilmeye ihtiyaçları vardır. Polibenzoksazolün seçiciliğini ve diğer özelliklerini geliştirmek için polipirolon ya da poliimid parçası eklemek kopolimerizasyon için aday olarak düşünülmektedir [66]. Temel katı polibenzoksazolün sentetik modifikasyonunda eter bağları eklenmesi ile esnekliği kanıtlanmıştır [67]. Katı polimer zincirinde esnek eter bağları içermesi saf haldeki polimere göre daha düşük T_g değerine sahip olur ve ısıl yeniden düzenleme sıcaklığını düşürür [3].

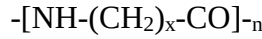
Tablo 2.4'de, literatürde yer alan bazı TR polimerlerin gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri verilmiştir.

Tablo 2.4: TR polimer ve kopolimer membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri [2].

Polimer	Yapı	Geçirgenlik (Barrer)					Seçimlilik					
		H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /CO ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄
PHAA	HAB:ODA(2:8)-IPCl	2,76	0,36	0,1	0,01	0,007	8	36	51,4	7,6	220	373
PHBOA	HAB:ODA(2:8)-IPCl	4,6	0,68	0,22	0,025	0,013	8,6	27,2	52,3	6,8	185	347
PBOA	HAB:ODA(2:8)-IPCl	4,55	0,86	0,24	0,03	0,019	7,1	28,7	45,3	5,3	133	244
mPBO	IPCl-bisAPAF	65	22	6,4	0,4	0,5	16	55	44	3	163	130
6fPBO	6FCl-bisAPAF	65	44	11	5,6	1,5	2	7,9	29	1,5	12	43
pPBO	TPCl -bisAPAF	128	72	17	3,2	1,9	5,3	23	38	1,8	40	67
PBO-450	BPDC-bisAPAF	526	532	105	30,3	28,9	3,5	18	18	0,99	17	18
PIBO	TAC-bisAPAF	104	30,2	8,9	1,5	0,7	5,9	20	44	3,4	68	151
PBO	TAC-bisAPAF	663	456	91	23,8	17,4	4,1	19	26	1,5	28	38

2.8. POLİAMİDLER

Poliamidler bilinen diğer adıyla naylonlar iki çeşittir, birinci tip olarak amino asit gibi bir A-B monomerinden hazırlanmış, ikinci tip olarak ise A-A ve B-B gibi diamin ve diasit kombinasyonu ile oluşturulan tiptir. Bunlar yapısal birimleri tarafından içerdikleri karbon atomlarının sayısına göre tanımlanır. Bu yüzden, A-B poliamid naylon olarak bilindiği gibi içerdikleri yapısal birimlerle PA-5,-6,-7 olarak da bilinir. Burada 5, 6 ve 7 karbon atomlarının sayısıdır.



Yapısal birimlerin iki tipi A-AB-B tip poliamid var olduğunda, diamin ilki olarak tanımlanır. Örnek olarak PA-4,6,-6,6 ve -6,10 diaminin içerdikleri karbon atom sayısı 4,6,6 olarak tanımlanırken, 6,6,10 diasitin içerdikleri karbon atom sayısı olarak tanımlanır.

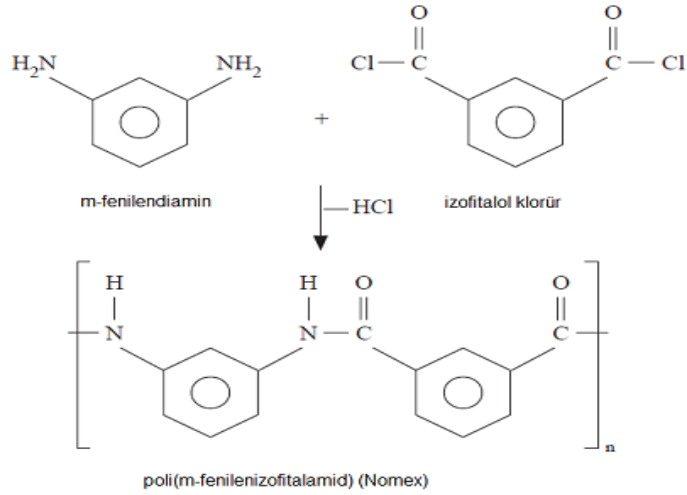


Teraftalik asit(T) ve izoftalik asit(I) gibi diasit aromatik olduğunda, isminin baş harfi naylona verilir. Örnek olarak heksametilen diamin ve teraftalik asitle hazırlanmış naylonun adı naylon-6,T olarak bilinir.

Aromatik aminlere yönelik aromatik asitlerin düşük reaktivitesi tamamen aromatik poliamidlerin direkt olarak bifonksiyonel polikondenzasyonla sentezlenmesinin önüne geçer. Morgan asitlerin yerine asit klorürlerin kullanımıyla düşük sıcaklıklarda bu polimerlerin sentezine öncü olmuştur. Hem çözelti hem de ara yüzey polimerizasyon prosesleri geliştirilmiştir. Reaksiyonda yan ürün olarak hidroklorik asit elde edilir ve uzaklaştırılır ya da aromatik aminlerle reaksiyona girerek reaksiyonu durdurmaya neden olabilir. Bu asit ya tersiyer alifatik bir amin ya da bir alkali kullanılarak uzaklaştırılır.

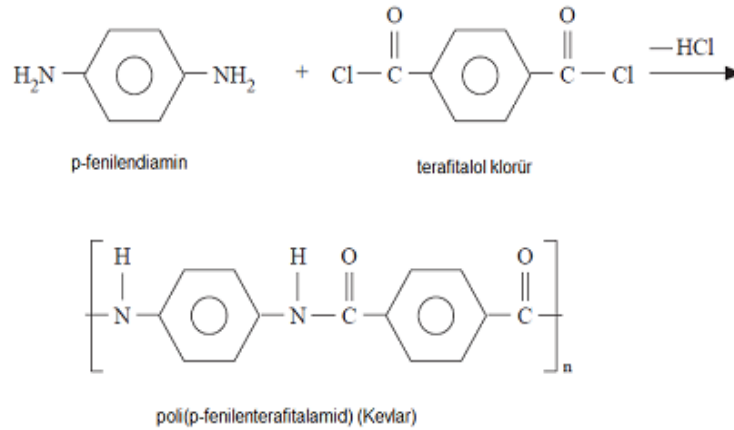
Suda karışmayan çözücülerde çözünen poli(m-fenilen izoftalamid) (Nomex®) gibi aromatik poliamidler hem çözelti hem de ara yüzey polimerizasyonu ile hazırlanabilir. Polimer kloroform ve metilen klorür gibi klorlanmış çözücülerde çözünebilir. Ancak sıvı kristalin poliamidler N-metil-2-pirolidon ve N,N-dimetilasetamid gibi aprotik çözücülerde ve LiCl ile CaCl₂ tuzlarda çözünebilir. Bu çözücüler onların hazırlanmasında daha kolaylık sağladığı için tercih edilir [72].

1960’larda naylonların alevlenebilme ve ısı direncini geliştirebilmek için aromatik poliamidler geliştirilmiştir. Şekil 2.14’de gösterilen Poli(*m*-fenilen izoftalamid) veya Nomex® metasüstitiye diasit klorürlerin ve diaminlerin ara yüzey veya çözelti polimerizasyonu ile elde edilmiş yüksek ısı dirençli naylonlardır.



Şekil 2.14: Nomex® reaksiyonunun şematik gösterimi

Bir diğer ticari poliamid, Şekil 2.15’de gösterilen Kevlar® ise lineer aromatik poliamid olarak 500 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda bozunur. Ana zincirinde alifatik birimlerin olmamasından dolayı yüksek termooksidatif kararlılığa sahiptir.



Şekil 2.15: Kevlar® reaksiyonunun şematik gösterimi.

Bu malzeme yüksek kristalinite ve fiber yapıya sahip olarak dayanımı çelikten daha fazla veya ona eşdeğer bir malzeme ile aynıdır [73].

2.9. METAL ORGANİK YAPILAR (MOF)

Metal Organik Kafesler (MOF), inorganik malzemelerin yeni bir sınıfı olarak, geçmiş yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Tipik olarak MOF yapısı, metal iyonlarının organik köprülerle bağlanması ile oluşan iyi tanımlanmış tekrarlayan yapılardır. MOF'ların gelişim ve keşfi ezber bozan bir proje olarak ortaya atılmıştır. Bunun sebebi ise bu malzemelerin, organik köprüler üzerinde fonksiyonel modifikasyonlarının esnekliğini sürdürürken aynı zamanda inorganik malzemelerin kristal düzenlerine sahip olmalarıdır. MOF'ların topolojileri organik köprülerdeki tasarımlarının sayısını değiştirerek veya metal iyonları ile organik yapı arasındaki koordinasyon tipini farklı bir şekle getirerek çeşitlendirilebilir. Gözenek boyutları, organik monomerlerin farklı zincir boyutuyla seçilmesiyle çeşitlendirilebilir. Malzemenin kimyası bile yapıya farklı bir reaktif aşılayarak özenle ayarlanabilir. Bu eşsiz özelliklere sahip olduğu için, MOF'lar ayırma, filtrasyon, katalizör ve gaz depolama gibi bazı alanlardaki uygulamalar için yüksek potansiyele sahiptir [74].

MOF'lar, kristal gözenekli malzemelerin yeni bir sınıfı olarak geçen yirmi yılda muazzam yapıları ve kimyasal çeşitlilik içeren yüksek dayanıklılık, yüksek yüzey alanı ($5000 \text{ cm}^2/\text{g}$ ' a kadar) yüksek ısı ve kimyasal kararlılık, yüksek boşluk hacmi (%55-90), düşük yoğunluk ($0.21\text{-}1\text{g}/\text{cm}^3$) gibi özelliklerinden dolayı oldukça dikkat çekmişlerdir. Bu özelliklerinden dolayı heterojen katalizör, ilaç iletimi, moleküler ayırma, iyon değişimi ve gaz depolama alanlarında yüksek potansiyele sahiptirler. MOF'lar genellikle üç boyutlu organik-inorganik hibrid ağlar formunda metal bazlı Al^{+3} , Cr^{+3} , Cu^{+2} veya Zn^{+2} iyonları ile organik bağlayıcı gruplar (karboksilat, pridil gibi) koordinasyon bağları ile köprü oluşturarak meydana gelirler. Güçlü koordinasyon bağlarından dolayı, MOF'lar geometrik ve kristalografik iyi tanımlanmış kafes yapılardır. MOF'lar sistematik olarak inorganik parçanın bağlantısını ve/veya organik bağlayıcının değişimine dayalı olarak ayarlanabilir ve tasarlanabilir. MOF'ların dikkat çekici ve kolay ayarlanabilirliği zeolit ve aktif karbon gibi geleneksel gözenekli malzemelerden ayrılmasının ana özelliğidir. Ek olarak, gözenek boyutu ve yüzey kimyası optimizasyonu gibi seçenekleri de mevcuttur [75].

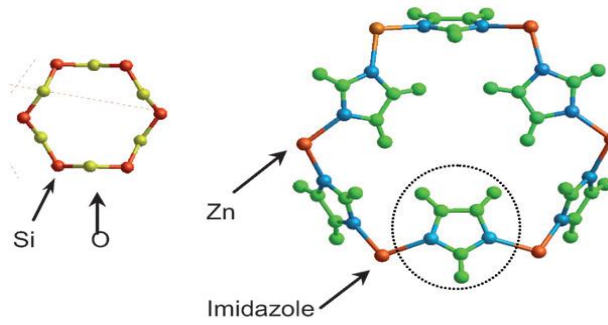
Gaz ayırma işlemleri için yoğun membranlar kullanıldığında, gaz moleküllerinin çözünürlük farkı, ayırma için membranın içine geçişine yardım eder. Buna rağmen, seçimlilik (ayırma kalitesi) ve geçirgenlik (enerji kaybı veya maliyet) arasında kritik bir ilişki vardır. Membranın kalınlığı iyi bir ayırma için gereklidir fakat gaz geçiş direnci membran kalınlığıyla artma etkisi göstermiştir.

Yoğun membranlarla kıyaslandığında, gözenekli malzemelerden yapılmış membranlar sınır boyunca gözenek çapından daha küçük molekülleri seçerek membrandan geçişine devam eder. Bu da boyut özel etkisine dayanır. Gözenekler uniform olduğunda, seçimlilik ideal durumda olduğu gibi %100 ayırma içeren gaz karışımları için molekül boyutları gözenek çapı daha küçük olandan gözenek çapı daha büyük olana çok keskin olabilir. Gözenekleri üniform olmayan gözenekli membranlar gaz karışımlarını ayırabilir, ancak üniform olmayan gözenekler ayırma kalitesini sınırlayıcı etki yapan daha büyük moleküller için bay-pas etkisi sağlar. Bu durumda, membran boyunca geçen moleküller arasındaki difüzyon hızları arasındaki farklılık membran boyunca yürütücü etki yapar. Bu mekanizmada Knudsen etkisine dayanır.

Görüldüğü gibi, üniform gözenek boyutlu gözenekli membranlar en iyi sonuçları verir. MOF'ların gelişiminden önce, aluminosilikat malzemelerin bir grubu olan Zeolitler bu tip membranlar için iyi malzemeler olarak düşünülmüştür. Ancak, zeolit kullanılabiliyor gözenek boyutları çok sınırlıdır, bu yüzden sadece belirli gaz karışımlarını ayırabilir. MOF'larda ise böyle bir sınırlama yoktur. Başlatıcıların seçimi ve koordinasyon çeşitlerinin kontrolü gözenek topolojileri, boyutları ve kimyaları için gaz ayırma malzemelerine yüksek potansiyel vererek sınırsız seçimler sağlar [74].

2.10. ZEOLİTİK İMİDAZOLAT YAPILAR (ZIF)

Zeolitik İmidazolat Kafesler (ZIF), zeolitlere benzeyen topolojileri ile MOF'ların alt sınıfıdır. ZIF'lar dörtyüzlü koordine geçiş metal iyonları (Fe, Co, Cu, Zn gibi) ile organik imidazol bağlayıcılarıyla bağlanarak oluşturulur. ZIF'lar Robeson tarafından oluşturulan üst sınır eğrisinde polimerik membranların sınırlı gaz ayırma performanslarını geliştirmek için ortaya çıkmıştır. ZIF'larda üç boyutlu yapılar Co^{+2} ve Zn^{+2} gibi dörtyüzlü geçiş metal katyonlarının (M) imidazol bazlı (Im) ligandlara koordinasyon bağlarıyla bağlanmasından ibarettir. Şekil 2.16'da görüldüğü gibi, M-Im-M bağ açıları zeolitlerdeki Si-O-Si (145°) bağ açısıyla aynıdır.



Şekil 2.16: Zeolit ve ZIF'ların yapı benzerliği.

Bu yapılarda dörtyüzlü metal merkezleri imidazolat ligandlarının ($\text{Im}=\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3^-$) 1,3 pozisyonunda azot atomları ile koordine edilir ve bu da SOD, RHO veya LTA gibi zeolit yapılarına karşılık gelir. Bu gözenekli, esnek, kimyasal ve ısıl dayanıklı kristaller ($400\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar) bu özelliklerinden dolayı gaz ayırma ve depolama için önemli olmasının yanı sıra gözenek boyutları 5 Å 'dan küçük olduğu için boyut ve şekil seçimli katalizörler olarak da ön plana çıkmaktadır. Ek olarak, ZIF'ların yüzey alanı çok gözenekli MOF'lar ile benzerdir ve imidazol bazlı ligand kenar ve yüzeylerinin tam yorumuna dayanır. ZIF'lar da gaz adsorpsiyonu ile ilgili olarak esnek kafes gösterir ve alkali çözeltileri, su ve organik çözücülerin geri akışı gibi zorlu koşullar altında bile oldukça kararlıdır [7].

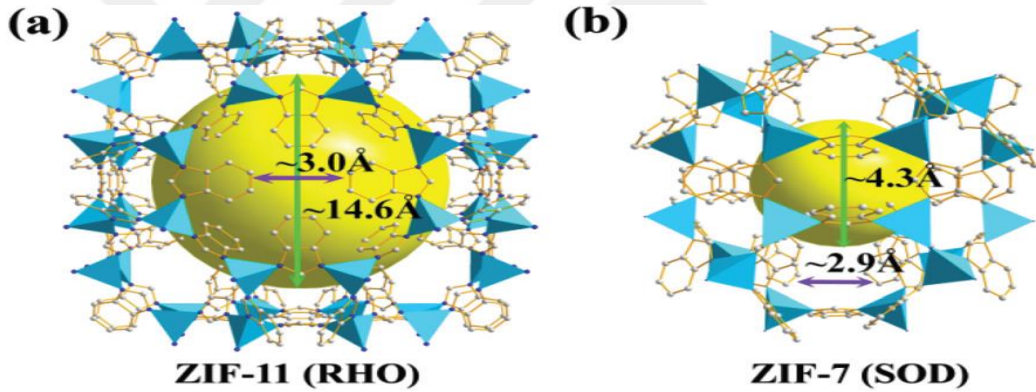
2.10.1. Zeolitik İmidazolat Yapı-11 (ZIF-11) ve Zeolitik İmidazolat Yapı-7 (ZIF-7)

ZIF'lar çeşitli metal iyonları ve fonksiyonelleşmiş imidazolat bağlayıcılar ile çeşitli topolojilerle sentezlenebilir. Çeşitli zeolit topolojileri farklı imidazol bağlayıcılarla elde edilmiştir. İmidazol grubundaki çeşitlemeler $-\text{CH}_3-\text{OH}-\text{Cl}-\text{CN}-\text{CHO}$ ve NH_2 , ZIF çeşitlerinin farklı dizilimlerini meydana getirir. Diğer bir deyişle, Şekil 2.17'de gösterildiği gibi organik bağlayıcılar ve aynı metal iyonlarıyla çinko bazlı ZIF-7 (SOD) ve ZIF-11 (RHO) yapısı gibi farklı topolojiler meydana getirilebilir. Ayrıca, Şekil 2.18'de ZIF-11 ve ZIF-7'nin topolojileri ve kimyasal yapıları verilmiştir.

Zeolitik imidazolat yapı-7 (ZIF-7) diğer adıyla çinko benzimidazolat, 2003 yılında ZIF'ların önemli bir üyesi olarak bulunmuştur. 6 üyeli halka gözenek yapısıyla metal iyon kaynakları Zn ile benzimidazol bağlayıcılarının bağlanmasıyla oluşur. Yapılan

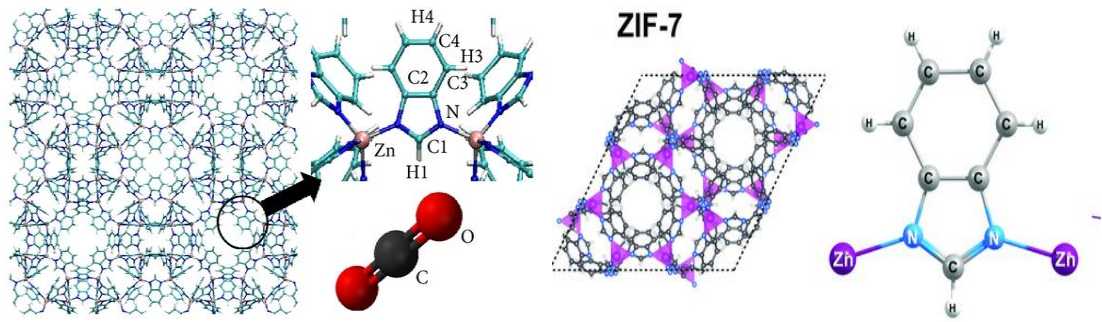
çalışmalar sonucunda gözenek çapı 2,9 Å olarak bulunmuştur. CO₂ ve CH₄'ün kinetik çapları ile kıyaslandığında CO₂ (3,3 Å) ve CH₄ (3,9 Å) ayırımında ZIF-7'nin iyi bir ayırıcı dolgu malzemesi olduğu düşünülmektedir.

ZIF-11 birim hücresinde 48 Zn⁺² iyonundan ibarettir ve her Zn⁺² iyonu dörtyüzlü koordine benzimidazolün dört azot atomuyla ZIF-11 rombik dodekahedron (RHO) yapısını oluşturmuşlardır. Yapı 8, 6 ve 4 üyeli halka pencereleriyle küboktahedron [4¹²x6⁸x8⁶] olarak oluşur. ZIF-7 sodalit (SOD) yapısı ise 6 ve 4 üyeli halka pencereleriyle 24 Zn atomlu beta kafes yapısı [4⁶x6⁸] içerir. ZIF-7 (SOD) ile kıyaslandığında ZIF-11 (RHO) topoloji yerleşimleri itibariyle küçük açıklıklarıyla bağlı daha büyük kafesler içerir. Ayrıca organik çözücüler ve suya karşı olağanüstü ısı ve kimyasal direnç gösterir. Bu özelliklerinden dolayı ZIF-11, Yaghi ve arkadaşları tarafından en çok dikkat çeken yapılardan biri olarak görülmüştür.



Şekil 2.17: RHO ve SOD tipli ZIF'ların kristal yapıları (ZIF-11 ve ZIF-7).

Ayrıca ZIF-11'in küçük açıklık boyutları H₂'nin (2,9Å) ile benzerdir ve bu yüzden hidrojenin büyük gözeneklere geçişine izin verirken, N₂ (3,6Å) gibi daha büyük moleküllerin geçişine izin vermez. ZIF-11 yanma öncesi karbon yakalama için endüstriyel uygulanabilirlik bakımından H₂/CO₂ ve H₂/N₂ seçimlilikleri oda sıcaklığında sırasıyla 262 ve 487 olarak bulunmuştur. Bu yüzden ZIF-11 diğer büyük gözenek çaplı gaz çiftleriyle beraber H₂ için elek olarak en büyük aday olarak görülmektedir.

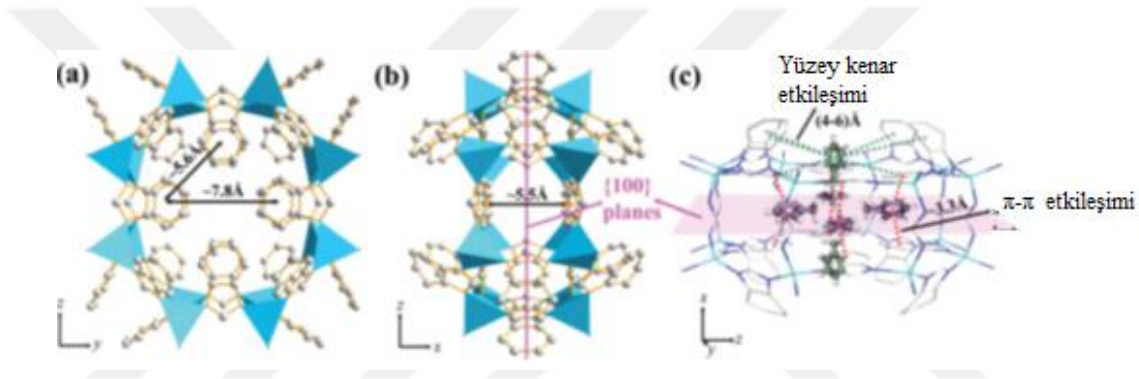


Literatürde ZIF-11 sentezi için birkaç çalışma vardır. İlk olarak N,N-diethylformamid (DEF) ile çözücüsüyle solvothermal prosesle sentezlenmiştir [76]. Sübstitüye imidazolün 4-5 pozisyonundaki yapısal yükünden hem de amid çözücüsünün etkileşimi RHO tipli ZIF'in oluşumuna yardım eder. ZIF-11 hazırlanmasında çözücü çalışmaları yapılmıştır ve DEF ile N,N-dimethylformamid (DMF) ile sınırlandırılmıştır. Buna rağmen çözücünün etkisi hala net değildir. DMF'nin kinetik çapı (5,2-5,5Å) RHO tipli ZIF'in gözenek boyutundan daha büyük olduğu için gözeneklerden kolayca uzaklaştırılmaz. Lively ve diğ. metanol çözücüsü ile sentezlenmiş olan ZIF-71 kristallerinin DMF ile sentezlenmiş ZIF-71 kristallerine oranla daha yüksek yüzey alanına sahip olduklarını açıklamışlardır [77]. Aynı şekilde ZIF-7 içinde DMF molekülünün uzaklaşmasıyla kristal yapının zarar görüp görmediği ve N₂ gibi daha büyük moleküllü gazların gözeneklere ulaşip ulaşmadığı hakkında tartışmalar mevcuttur. Bazı amid moleküllerinin uzaklaşması için organik çözücü değişimi, ısıtma işlemi ve akış prosesinde aktivasyon gibi bazı hamleler geliştirilmek zorunda kalmıştır.

ZIF-11 yapısında benzimidazolün dört benzen birimi halka içine doğru geçmiş ve düzgün sekizgen yapısını oluşturmuştur. Düzgün sekizgen dizilimi büyük kafesli ZIF'ı oluşturmak için kritik adımdır ve organik moleküllerin iç etkileşimleriyle başarılmıştır. ZIF-11 yapımında tolüen çok büyük öneme sahiptir. Ancak 5,25 Å kinetik çapa sahip olmasından dolayı kafeslerde nasıl bir yapı şablonu oluşturduğunu hayal etmek zordur. Bu çap ayrıca metanolden ve uyumsuz ZIF-11 yapısından daha büyüktür. ZIF-11 sentezinde tolüen seçilmesinin nedeni, tolüenin aromatik halka yapısında π - π sıkışması ve aromatik halka üzerindeki kenar temas noktaları, ZIF yapısının oluşmasında önemli

rol oynamasından dolayıdır. Burada ZIF-11’de benzimidazolün fenil gruplarıyla etkileşimi nedeniyle tercih edilir. Şekil 2.19’da gösterildiği gibi tolüendeki $-\text{CH}_3$ ve fenil halkalardaki $-\text{N}-\text{Zn}$ elektron alan-veren sübsitüiyentlerdir ve sırasıyla aromatik halkalardaki etkileşimi geliştirir.

ZIF-11 yapısı [100] ve [010] yönelimleri Zn ve benzimidazol ile meydana gelmiş olan sekizgen halkada görülmüştür. İki karşı aromatik halka ve iki komşu aromatik halka arasındaki mesafe sırasıyla 7,8 ve 5,6Å’dur. İki paralel sekizgen arasındaki mesafe ise 5,5Å’dur ve bu şekilde tolüen gözeneklerden uzaklaştırılır [78].



Şekil 2.19: ZIF-11 yapısı ve benzimidazoldeki fenil grupları ile tolüen arasındaki etkileşimler.

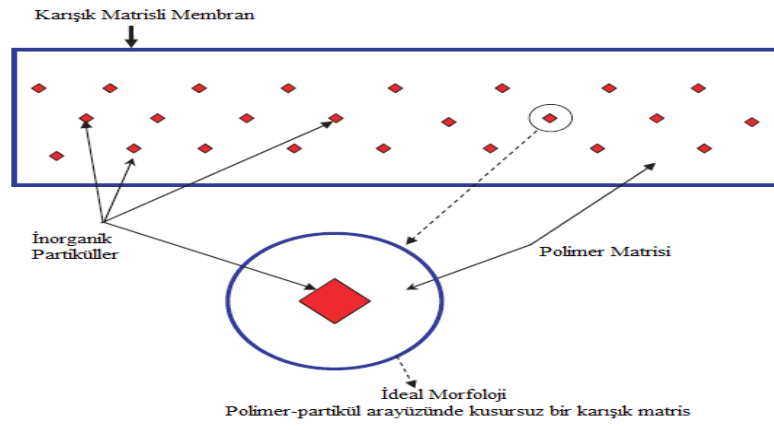
ZIF-7 ve ZIF-11, aynı metal kaynağı (Zn^{+2}) ve organik bağlayıcıya sahip olmasına rağmen farklı yapısal özelliklere sahiptirler. ZIF-7 kübik yapıda (SOD) iken, ZIF-11 rombik dodekahedron (RHO) yapısında bulunmaktadır. Topoloji etkisinden dolayı ZIF-11 yapısı, ZIF-7’ye göre daha büyük kafesler içermektedir. Yukarıda da bahsedildiği gibi tolüen etkisi ile beraber aynı reaktanlarla farklı topolojik yapılar oluşturulmuştur. Elde edilen ZIF-11 ve ZIF-7 yapıları gözenek boyutları ve hem termal hem de kimyasal kararlılık içermesinden dolayı gaz ayırma performanslarının değerlendirilmesi için seçilmiştir [79].

2.11. KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRANLAR

Günümüzde gaz ayırma membranları, havanın dehidrasyonu, buhar-buhar ayırma, doğal gaz ayırma (CO_2 ayırma, dehidrasyon ve çiy noktası ayarlama), $\text{O}_2\text{-N}_2$ ayrımı ve hidrojen ayrımı gibi bazı uygulamalarda kullanılır. Gaz ayırma membranlarının gelişimi

19. yüzyılın başlarına dayanır. 1964'de Loeban ve Sourirajan tarafından yüksek akıllı asimetric membranlar geliştirilmiştir. 1991'de Robeson bazı özel gaz çiftleri için seçimliliğe karşı geçirgenlik grafiği çizmiş ve oluşan düz eğriyi üst sınır olarak tanımlamıştır. Üst sınır eğrisini geçmek için, araştırmacılar gazların ayrımı için karbon membran kullanımına başlamıştır. Karbon membran kavramı 1970'lerde bulundu ancak 1987'de Koresh ve Soffer tarafından gaz ayırma membranı olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bazı bilim adamları daha sonra karbon membranların gaz ayırma performansını ve karakterizasyonunu araştırmıştır. 1996'da Koros karbon moleküler elek membranların gaz ayırma işlemlerinde iyi bir potansiyeli olduğunu ve performanslarının Robeson eğrisinin üstünde olduğunu göstermiştir. Bu membranların üst sınır eğrisinin üzerinde yer almasına rağmen, sonraki araştırmacılar bu malzemelerin zor proseslenebilir ve üretiminin pahalı olduğunu düşünmüştür. Ayrıca, boşluklu, kırılkan ve çatlak olan membranların yüksek yüzey alan modüllerinde uygulanmasındaki zorluklardan rahatsız olmuşlardır.

Bu sınırlamaların üstesinden gelebilmek için, membran teknolojisinde karışık matrisli membranlar alternatif bir yaklaşım olarak ortaya çıkmıştır. Bu yaklaşımda, moleküler elek malzemelerin üstün gaz ayırma performansları ile polimerlerin ekonomik proseslenebilirliği ve istenen mekanik özellikleri birleştirilmiştir. Şekil 2.20'de gösterildiği gibi karışık matrisli membranlarda dağıtılmış fazda kullanılan inorganik malzemeler eşsiz yapı, yüzey kimyası ve mekanik dayanıklılığa sahiptir. Polimer matrisine eklendikleri zaman elde edilen membranın özelliklerinin düzenli membranlardan daha iyi olması beklenir ancak geçen otuz yılda geleneksel polimerler üzerindeki çok sayıda çalışmada karışık matrisli gaz ayırma membranlarla gaz ayırma performansının biraz arttığı gözlenmiştir. Bunun sebebi, karışık matrisli membran yapısının genellikle polimer matrisinde partiküllerin zayıf bağlantısı ve disperse fazın polimer fazında kötü dağılımı gibi bazı zorlukları içermesidir. Üstelik partikül boyutu, partikül gözenek boyutu, disperse faz yüklemesi ve polimer çeşidi ile özellikleri karışık matris özelliklerini etkileyebilmektedir [80].



Şekil 2.20: Karışık matrisli membranın fazlarının şematik gösterimi

3. MALZEME VE YÖNTEM

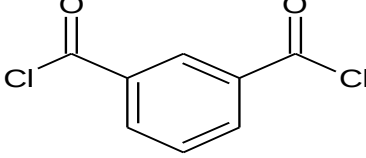
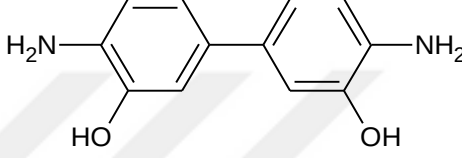
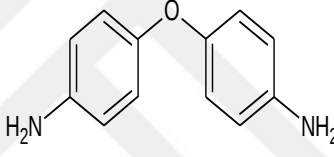
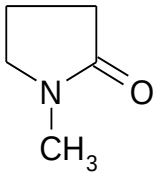
Son yıllarda yapılan çalışmalarda mikro gözenekli gaz ayırma membranları arasında ısıtılarak yeniden düzenlenmiş polimer membranlar oldukça dikkat çekmektedir. Bu tez çalışmasında ısıtılarak yeniden düzenlenmiş polimer membranlara gaz ayırma alanında büyük yararlar sağlayan ve ZIF'ler olarak bilinen Zeolitik İmidazolat Yapıların ilavesi ile karışık yapılı membranlar hazırlanarak ısıtılarak yeniden düzenleme prosedürü uygulanmıştır. Bu bölümde deneysel çalışmada kullanılacak olan malzemelerin özellikleri, polimer ve metal organik yapıların sentez yöntemleri, membran yapım aşamaları, üretilen dolgu malzemesinin ve membranların karakterizasyonları ve gaz ayırma performans sonuçları anlatılacaktır.

3.1. MALZEMELER

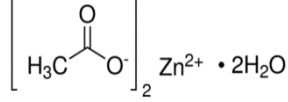
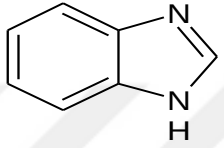
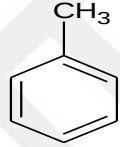
ZIF-polimer karışık yapılı membranlarda, polimer sürekli faz özelliği taşıırken, ZIF dağılmış faz olarak tanımlanır. Dolgu malzemesi olarak ZIF-11 ve ZIF-7 seçilmiştir. Polimer yapısının sentezlenmesinde kullanılacak malzemelerin özellikleri ve kimyasal yapıları Tablo 3.1'de verilmiştir. Sentez için nem içermeyen ekipmanlar, yüksek saflıkta monomerler, susuz çözücüler kullanılmıştır. Membran yapımında sentezlenen kopolimerin ağırlıkça %15'lik NMP ile hazırlanan çözeltisine farklı dolgu oranlarında ZIF-11 ve ZIF-7 eklenmesiyle karışık matrisli membranlar oluşturularak çeşitli sıcaklıklarda ısıtılarak yeniden düzenleme işlemi yapılmıştır. Dolgu maddesi olarak seçilen ZIF-11 ve ZIF-7 sentezinde kullanılan malzemeler Tablo 3.2'de listelenmiştir.

Polimer sentezinde diamin olarak Tokyo Chemical Industry firmasından temin edilen 3,3-dihidroksibenzidin (HAB) monomeri ve Sigma Aldrich firmasından temin edilen 4,4-oksidianilin (ODA) monomeri kullanılmıştır. Diasit klorür olarak Sigma Aldrich firmasından temin edilen izofitalol klorür (IPCI) bileşiği kullanılmıştır. Diamin olarak kullanılan monomerler absorpladıkları nemin uzaklaşması için etüvde bir gece 40 °C'de kurutulmuşlardır. Kurutma işleminden sonra polimer sentezi için kullanılmışlardır.

Tablo 3.1: Polimer sentezinde kullanılan monomerler ve özellikleri.

Kimyasal	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kimyasal Yapı	Temin Edilen Firma
İzofitalol klorür (%99)			Sigma
$C_6H_4-1,3-(COCl_2)$	203,02		Aldrich
3,3-dihidroksibenzidin (%99)			Tokyo
$C_{12}H_{12}N_2O_2$	216,24		Chemical Industry
4,4-oksidianilin (%97)			Sigma
$C_{12}H_{12}N_2O$	200,24		Aldrich
N-metil-2-pirolidon			
C_5H_9NO	99,13		Merck

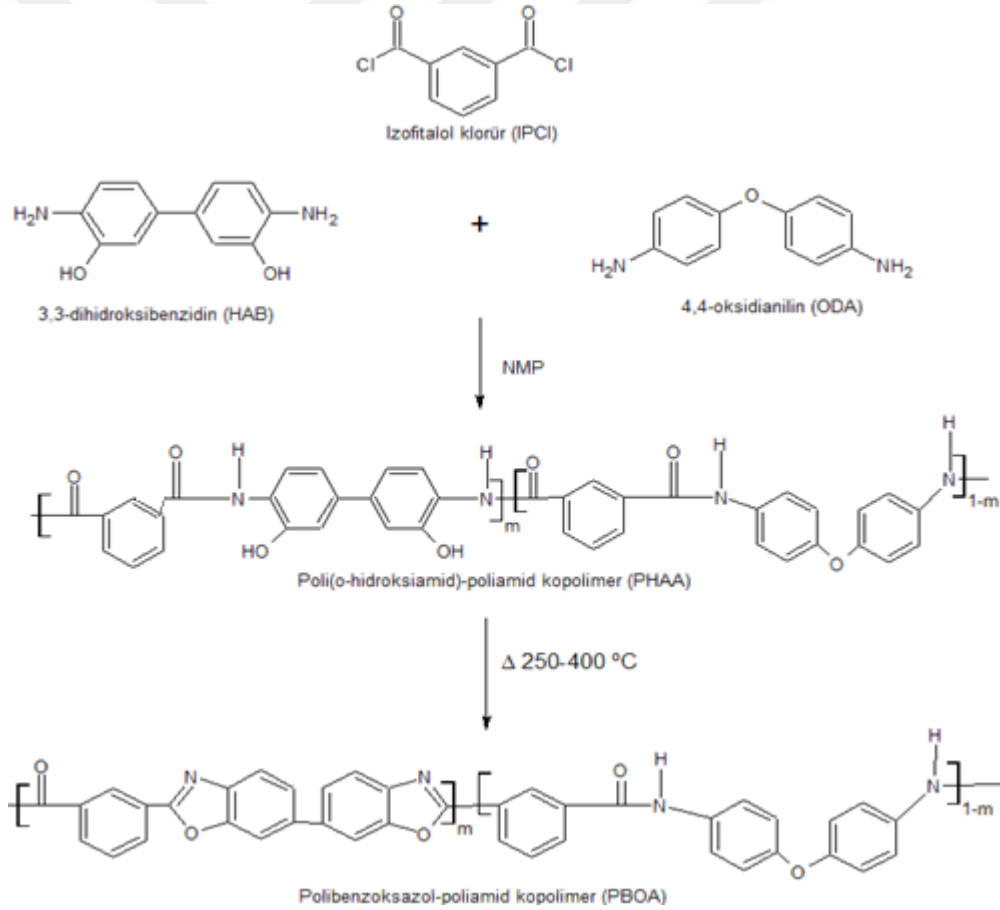
Tablo 3.2: ZIF-11 ve ZIF-7 sentezinde kullanılan monomerler ve özellikleri.

Kimyasal	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kimyasal Yapı	Temin Edilen Firma
Çinko asetat dihidrat (%98)			
$C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$	219,5		Sigma Aldrich
Benzimidazol (%98)			
$C_7H_6N_2$	118,14		Sigma Aldrich
Tolüen			
C_7H_8	92,14		Merck
Metanol			
CH_3OH	32,04	CH_3OH	Sigma Aldrich
Etanol			
C_2H_5OH	46,00	C_2H_5OH	Sigma Aldrich
%25'lik Amonyum hidroksit sulu çözeltisi			
	35,05	NH_4OH	Lachema

3.2. KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRANLARIN, ZIF-11 VE ZIF-7 PARTİKÜLLERİNİN HAZIRLANMASI

3.2.1. HAB:ODA(2:8)-IPCl Kopolimer Sentezi

N₂ gazı altında üç boyunlu reaktörde mekanik karıştırma altında 6 mmol HAB ve 24 mmol ODA diaminleri 60 ml N-metil-2-pirolidon çözücüsünde çözülür. Diaminlerin çözünme işlemi tamamlandıktan sonra, buz banyosunda 30 ml N-metil-2-pirolidon ve 30 mmol IPCl eklenir. Diasit klorür ve diaminlerin güçlü etkileşimleri nedeniyle reaksiyon 30 dakika sürdürülür. Buz banyosundan çıkarılan reaktör oda sıcaklığına getirildikten sonra etanol-deiyonize su çözeltisinde çöktürülür. Elde edilen polimer toplandıktan sonra deiyonize suda birkaç kez daha yıkama işlemine devam edilir. Birkaç saat oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 24 saat 100 °C’de kurutma işlemi yapılır [80].



Şekil 3.1: HAB:ODA(2:8)-IPCl kopolimer reaksiyonunun şematik gösterimi.

3.2.2. ZIF-11 Sentezi

RHO tipi zeolitik imidazolat yapının sentezi için alkol bazlı çözelti içinde tolüen gibi bir molekül kullanarak (benzimidazol-tolüen etkileşimi ile kararlı bir yapı-yönlendirici rolü üstelenerek) geniş kafes yapılı ZIF-11 zeolit imidazolat yapısının sentezi gerçekleştirilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda, bu yöntemle sentezlenen yapılarda tolüen kullanmadıkları zaman küçük kafes yapısına sahip SOD tipi ZIF-7 yapısını elde ettikleri görülmüştür [78]. Bu amaçla RHO tipli ZIF-11 sentezi için Zn: bIm: NH₃: CH₃OH:tolüen molar oranları sırasıyla 1: 2: 2: 300: 100 bileşimlerinde olacak şekilde sentez gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle göre; 0,48 g benzimidazol 24,20 ml metanolde çözülür. Çözünme tamamlandıktan sonra ortama 21,15 ml tolüen eklenir. Reaksiyona katalizör olarak 0,15 ml amonyak sulu çözeltisi ilave edilir. Karışma olayının tamamlanmasının ardından 0,44 g çinko asetat dihidrat ortama eklenir ve 2 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırma işlemi yapılır. Elde edilen ZIF-11 partiküllerinin toplanması için 12000 rpm'de 20 dakika santrifüj işlemi yapılır. Reaksiyona girmemiş reaktanları uzaklaştırmak ve partiküllerin gözeneklerinde kalan çözücülerini temizlemek için yine aynı şartlarda iki defa metanolle yıkama yapılır. ZIF-11 partikülleri oda sıcaklığında bir süre bekletildikten sonra 150 °C'de fırında kurutulur [78].

3.2.3. ZIF-7 Sentezi

ZIF-11 sentez metoduna göre tolüen kullanılmadığında elde edilen ZIF-7 yapısı, aynı şekilde Zn: bIm: NH₃: C₂H₅OH kullanılarak molar oranları sırasıyla 1: 2: 2: 300 olacak şekilde sentezlenmiştir. Bu yöntemle göre; 0,48 g benzimidazol 35 ml etanolde çözülür. Reaksiyona katalizör olarak 0,15 ml amonyak sulu çözeltisi ilave edilir. Bir süre karışma olayının tamamlanmasının beklenmesiyle 0,44 g çinko asetat dihidrat ortama eklenir ve 3 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırma işlemi yapılır. Elde edilen ZIF-7 partiküllerinin toplanması için 12000 rpm'de 20 dakika boyunca santrifüj işlemi yapılır. Reaksiyona girmemiş reaktanları uzaklaştırmak ve partiküllerin gözeneklerinde kalan çözücülerini temizlemek için yine aynı şartlarda iki defa etanolle yıkama işlemi uygulanır [78].

3.2.4. HAB:ODA(2:8)-IPCI/ZIF-11 ve HAB:ODA(2:8)-IPCI/ZIF-7 Karışık Matris Membranların Hazırlanması

3.2.4.1. HAB:ODA(2:8)-IPCI Kopolimerinin Hazırlanması

Poli(o-hidroksiamid)-poliamid kopolimer olarak hazırlanan katı polimer kurutma işlemi tamamlandıktan sonra ağırlıkça %15'lik NMP çözücüsü ile çözelti haline getirilir. Bu çözelti, polimerin tamamen homojen şekilde çözünmesi için iki gün oda sıcaklığında karıştırılır.

3.2.4.2. Farklı ZIF Konsantrasyonları İçin HAB:ODA(2:8)-IPCI/ZIF-11 ve HAB:ODA(2:8)-IPCI/ZIF-7 Karışık Matris Membranların Hazırlanması

HAB:ODA(2:8)-IPCI/ZIF karışık matris membranları, polimer ile ZIF arasında yapışmayı daha etkin kılmak için "ilkleme" yöntemi kullanılarak zeolit imidazolat yapısının ağırlıkça miktarı %10-20-30 olacak şekilde membranlar hazırlanmıştır. Bu amaçla ZIF dolgu malzemesi tartılarak NMP çözücüsünde dağıtılır. 2 saat ultrasonik banyoda sonikasyon işlemine tabi tutulduktan sonra 1 saat mekanik karıştırıcıda karıştırılır ve sonrasında polimer ekleme işlemine geçilir. İlkleme işlemi olarak bilinen polimer miktarının belirli bir kısmı eklendikten sonra iki saat mekanik karıştırma yapılır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra, çözünmemiş olan ZIF partiküllerinin tamamen polimer ara tabakalarına yayılması için yarım saat ultrasonik banyoda tutulur. Bundan sonraki aşamalarda ise belirli miktarda polimer ilavesi yapılır ve yarım saat mekanik karıştırma-yarım saat ultrasonik banyo olarak polimer ekleme işlemi adım adım tamamlanır ve hazırlanan polimer-dolgu çözeltisi bir gün boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırmaya bırakılır.

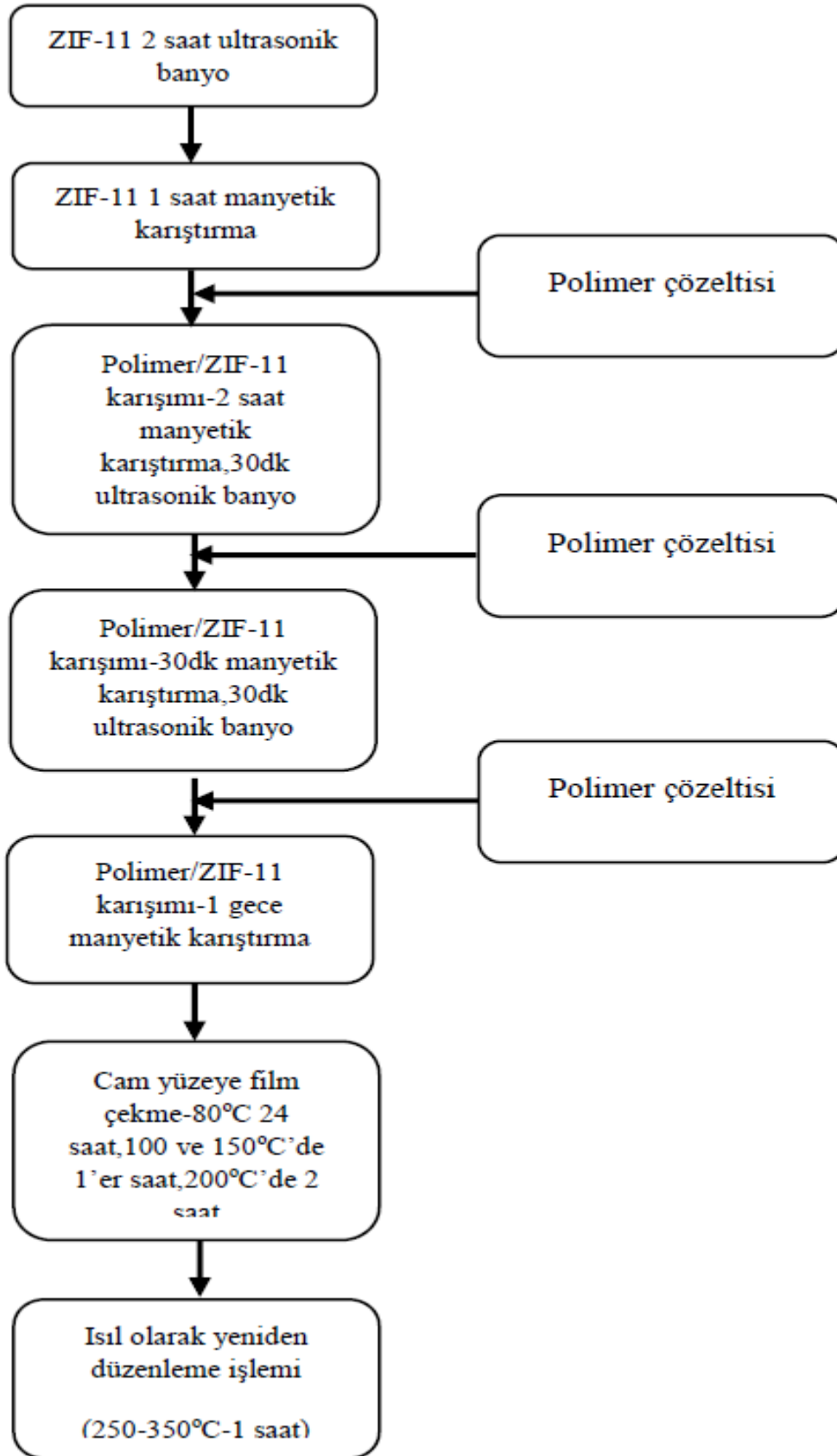
$$\% \text{ ZIF-11 içeriği} = \left(\frac{\text{Ağırlıkça ZIF-11}}{\text{Ağırlıkça ZIF-11} + \text{Ağırlıkça Polimer}} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen çözelti 10x15 cm boyutlarındaki cam yüzeye 400 µm'lik film çekme aplikatörü ile yayılır. Cam yüzeyindeki film 80 °C'ye ısıtılmış olan vakum etüvüne yerleştirilir. 80 °C'deki fırına yerleştirilen filmler bu sıcaklıkta bir gün tutulur. Film oluşumuyla cam yüzeyden kaldırılır. Ardından 100 ve 150 °C'de bir saat, 200 °C'de iki saat etüvde tutularak başlangıç adımı kurutma işlemi tamamlanır.

3.2.4.3. HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 ve HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 Karışık Matris Membranların Isıl Yeniden Düzenleme İşlemi

Kurutma işlemi tamamlanan filmler için ısıl olarak yeniden düzenleme işlemine geçilir. Bu işlem için tüp fırına yerleştirilen membran numuneleri 200 ml/dk'lık inert azot gazı ortamında 5 °C/dk'lık artış hızı ile 250 ve 350 °C sıcaklıklarına çıkılarak bu sıcaklıklarda bir saat tutulur. 250 °C sıcaklıkta orta dönüşüm, 350 °C'de ise tam dönüşüm yani daha rijit olan benzoksazol yapısına ulaşılır. Bu sıcaklıklarda bir saat tutulan membran numuneleri 10 °C/dk'dan fazla olmamak şartıyla soğutulur. Şekil 3.2'de ısıl olarak yeniden düzenlenmiş karışık matris membranların hazırlama şeması verilmiştir.





Şekil 3.2: Isıl olarak yeniden düzenlenmiş karışık matris membranların hazırlama şeması.

3.3. ANALİZDE KULLANILACAK CİHAZLAR VE YÖNTEMLER

3.3.1. X Işını Kırınım Spektrometresi (XRD) Analizi

X- ışınları kırınımı, katı numunelerdeki mevcut kristal fazlarının yapısını bozmadan belirlenmesinde kullanılan nicel bir yöntemdir. Tanımlama bilinmeyen numuneden elde edilen kırınım diyagramının daha önceden belirlenmiş kırınım diyagramı ile sistematik olarak karşılaştırılması sonucu elde edilir.

X-ışınları elektromagnetik dalga spektrumunun 0,1-70 Å arasındaki dalga boylarını kapsarlar ve atomun yüksek enerjili foton veya hızlı elektronlarla uyarılması sonucu atomdan uzaklaştırılan bir elektronun iç yörüngede bıraktığı boşluğun dış yörüngelerdeki elektronlarca doldurulması sürecinde açığa çıkan enerjiden oluşurlar. Düzenek bir goniometre merkezine yerleştirilmiş kristal ile paralel X-ışınları demetlerini sağlayan kollimatörlerden oluşur. Sabit jeneratör voltajı ile oluşan X-ışını örnek üzerine düşürülür. Kristal üzerine gelen X-ışınları Bragg Yasasına uyarak dalga boylarına göre farklı fakat belirli açılarla yansır. Bir kristalin kırınım dokusu, belirli Bragg açılarından yansıyan X-ışınlarının oluşturduğu tepeleri içerir. Her tepe için yansıyan X-ışını şiddeti $[I]$ ve yansıdığı Bragg açısı (2θ), kırınım dokusunu belirleyen bir dizi veri oluştururlar. Kırınım dokusunun elde edilmesinde kullanılan X-ışınının dalga boyu bilindiğinden tepelerin bulunduğu Bragg açıları, Bragg yasası ($2d\sin\theta=n\lambda$) uyarınca düzlemler arası uzaklık olan d değerlerine dönüştürülür ve böylece kullanılan düzeneğe bağlı değerler olmaktan çıkartılmış olurlar. Ayrıca her 2θ ya da d değerindeki X-ışını yansıma şiddeti $[I]$, kırınım dokusundaki en yüksek yansıma şiddetine $[I_1]$ oranlanır. Bu işlemten sonra kırınım verisi, d ve I/I_1 veri çiftlerinden oluşan bir dizi oluşturulur. Bu dizi, her kristal için parmak izi niteliğindedir. Goniometreyi döndürerek belirli yansıma açısı ayarlanınca istenilen dalga boyundaki X-ışını ölçüm sistemine düşürülür. Çok kristalli maddelerde bu açı ve kırınım pikleri arasında yapılan kayıtlar her madde için karakteristik olan model oluşturur. Elde edilen bu diyagramlardan pik pozisyonlarına göre hangi fazların mevcut olabileceği, pik yüksekliklerinden fazların derişimi, pik genişliklerinden de kristal boyutu hesaplanabilir. Genellikle büyük kristal yapılar diyagramlardan keskin ve yüksek pikler verirken kristal yapısı küçüldükçe piklerin genişlikleri artar.

XRD analizi Cu/K α radyasyonu üreten Rigaku Ultima+ markalı cihazda gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 1°/dk. tarama hızıyla 2° ile 40° açıları arasında yapılmıştır. XRD analizi yapılan numunelerin kristalit boyutları “Line Broadening Metodu” olarak adlandırılan metodla girişim yapmamış saçılım piki kullanılarak Debye-Scherrer denkleminde (3.2) yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$D_{hkl} = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} ; \text{Å} \quad (3.2)$$

$k = 0,8 - 1,39$ (genellikle bire yakın alınır örn. 0,89)

λ = ışımının dalga boyu $\lambda_{Cu} = 1,54056 \text{ Å}$

β = FWHM, yarı yükseklikteki pik genişliği (full width at half maximum), radyan

θ = yansıma açısı (Bragg açısı)

Polimer segmentleri arasındaki zincirler arası uzaklık (d-spacing), Bragg denklemi (3.3) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$n\lambda = 2 d \sin \theta \quad (3.3)$$

d zincirler arası boşluk, θ difraksiyon açısı, λ X-ray dalgaboyu ve n integral sayısı olarak tanımlanmaktadır.

3.3.2. Fourier Transform Infrared (FT-IR) Analizi

FTIR’da bir kızıl ötesi kaynağından üretilen ışınım numunenin üzerine gönderilir. Bazı dalga boylarındaki ışınım numune tarafından adsorbe edilirken bazıları ise numuneden geçerler. Adsorbe edilen ışınımın dalga boyları böylece dedektör yardımıyla bulunabilir. Farklı moleküler yapılar farklı dalga boylarını adsorpladıklarından dedektörde ortaya çıkacak desen o yapıya özeldir. Çeşitli grupları karakterize eden IR absorpsiyonları literatürde ayrıntıları ile verilmiştir. Sentezlenen ürünlerin FTIR spektrumları ThermoNicolet 380 FT-IR marka spektrometre cihazında, 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir.

3.3.3. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Kontrol edilen hızda ısıtılan veya soğutulan ortamda, incelenen madde ve referans madde aynı sıcaklık rejimine maruz bırakıldığı zaman, aralarındaki sıcaklık farkının zaman ve sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydedilmesidir. TGA malzemelerin yükselen veya azalan sıcaklıklara karşılık kütle değişimini ölçen bir tekniktir. Bu teknik sayesinde malzemelerin içinde kalan çözücülerin hangi sıcaklıkta ortamdan ayrıldığı veya malzemenin bozunma sıcaklığı gibi bilgiler öğrenilebilir. TGA, polimerik malzemelerin çok bileşenlilerde içerik analizi, nem ve uçucu içeriği analizi, dolgu malzemesi içeriği, ısıl kararlılık gibi özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır.

Örneklerin ısıl bozunma davranışları, Shimadzu DTG-60H cihazı kullanılarak yapılmıştır. Analizlerde 5-6 mg arası tartılan örnekler, alumina kroze içinde oda sıcaklığından 800 °C'ye kadar 10 °C/dak ısıtma hızı ile hava akımı altında ısıtılarak termal-oksidatif bozunma davranışları tespit edilmiştir.

3.3.4. Partikül Boyutu Analizi (DLS)

Sentezlenen ZIF partiküllerinin boyutları Brookhaven 90 Plus Nano Particle Size Analyzer cihazı ile yapılmıştır. Mikron altı parçacıkların ölçümünde kullanılan bu cihaz birçok tür ve çeşitli derişimlerdeki örneklerin parçacık boyutlarının hesaplanmasında kullanılır. Prensip olarak, örnek materyallerin (polimerler, proteinler, koloidal çözeltiler veya nanoparçacıklar) üzerine gelen lazer ışını saçınır. Parçacıkların düzensiz hareketleri nedeni ile saçınan bu ışının şiddeti zamanla dalgalanır. Bu dalgalanan kırınımlar bir dijital otokoralatör yardımı ile işlenir ve parçacık difüzyon katsayısı ışın şiddeti alınarak yazılım içinde Stokes-Einstein denklemi kullanılarak küresel parçacık büyüklüğü hesaplanır. Örneklerin ölçüm öncesi derişimi %0.00001-%1 olacak şekilde uygun ıslatma ve çözelti içinde dağıtıcı bileşenler kullanılarak süspansiyonları hazırlanır. Gerekli görülürse ölçüm öncesi ultrasonik karıştırma yapılır. Örnek ve ıslatma ajanı tipine göre cam ya da plastik hücrelerde 90°'den saçınan ışınlar ile ölçüm yapılır.

3.3.5. Yüzey Alanı Analizi (BET)

Hazırlanan nano partiküllerin yüzey alanlarını ölçmek için uygulanan standart metottur ve bir gazın katı yüzeyi üzerine adsorplanması esasına dayanır. Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodu olarak bilinen ölçümde genellikle dengede (1 atm ve 0 °C) ve normal

kaynama noktasında (-195,8 °C) yüzeye adsorplanan azot miktarı 1 atm'den düşük farklı azot basınçlarında ölçülür. Hazırlanan ZIF partiküllerinin, bu teoriye dayanılarak elde edilen BET yüzey alanı değerleri, Costech marka 1042 model sorptometre cihazında gerçekleştirilen analizler ile elde edilmiştir. Yüzey alanı ölçümleri, örneklerin 180 °C'de 3 saat boyunca ön işleme tabi tutulmasından sonra yapılmıştır.

3.3.6. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Taramalı elektron mikroskopisinde bir elektron tabancası yardımıyla üretilen elektron ışınları numunenin üzerine gönderilir ve numune bu ışınlarla taranır. Numuneye çarpan elektronlar, X-ray, geri saçılmış elektronlar ve ikincil elektronlar olarak geri saçılır ve dedektör tarafından toplanırlar ve daha sonra sinyale çevrilerek ekrana gönderilirler. Elektronlar angströmden daha küçük karakteristik dalga boylarına sahiptirler. Elektronların örnek içinden enerji kaybına izin vermeksizin doğrudan yani yansıma ya da kırılma yapmadan geçebilme oranları örnek kalınlığına bağlıdır. Işınların güç kaybı da örneğin yoğunluğuna ve kalınlığına bağlıdır. SEM analizleri JEOL-JSM 6335F cihazı ile yapılmıştır. Örneklerden farklı bölge ve büyütmelede görüntü alınmıştır.

3.3.7. Termal Mekanik Analiz (TMA)

Termal mekanik analiz, numunenin yoğunluğu ya da uzunluğunu atmosfer basıncı altında sıcaklık ya da zamana karşı ölçmede kullanılır. Bu teknik termodilatometri olarak da adlandırılabilir. TMA deneyi, genellikle basınç gerilim ya da numune uzunluğunun ölçümü içinde farklı statik yükler altında gerçekleştirilir. En önemli TMA işlemleri, doğrusal termal genleşme katsayısı (CTE) belirlenmesi ve camsı geçiş sıcaklığı T_g 'nin belirlenmesi ve analiz edilmesidir. Analizler Hitachi TMA7100 cihazında azot ortamı altında yapılmıştır.

3.3.8. Gaz Geçirgenlik Testleri

Hazırlanan membranların gaz geçirgenlik katsayıları bir sabit hacim-değişken basınç gaz geçirgenlik cihazında ölçülmüştür. Sabit hacim-değişken basınç yöntemi, gaz geçirgenliği ölçümünde en hızlı, en güvenilir ve kullanımı en kolay olan yöntemdir. Bu yöntemde, filmin yüksek basınç tarafı gaz akımı ile temasta iken, sabit hacimdeki düşük basınç tarafına gaz geçişi sağlanır. Kalibre edilmiş hacimde toplanan gaz basınç artışına neden olur ve bu basınç artışı zamana karşı izlenerek membrandan geçen gaz miktarı belirlenebilir. Bu yöntemde geçirgenlik katsayısı yatışkın olmayan hal (time-lag) ve

yatışkın hal olmak üzere iki farklı durumda deney yapılarak ölçülebilir. Tez kapsamında geçirgenlik ölçümleri yatışkın hal yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Gazın ürün tarafına akışı basınç farkı ile sağlanır. Ürün tarafında kalibre edilmiş sabit hacimli haznede toplanan gazın yarattığı basınç artışının zamanla doğrusal olarak değiştiği zaman dilimindeki basınç-zaman ilişkisinden geçirgenlik katsayısı bulunabilir. Tüm gaz geçirgenlik ölçümleri % 99,8 saflıkta CO₂, % 99,8 saflıkta CH₄ ve % 99,8 saflıkta H₂ gazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Test numunelerinin kalınlıkları numune üzerindeki farklı bölgelerden alınan değerlerin ortalaması olarak belirlenir. Testlerde kalınlık farklanması $\pm 5\%$ sınırı içinde olan numuneler kullanılmıştır. Hazırlanan filmler gaz geçirgenlik testleri için daire şeklinde kesildikten sonra alüminyum film ile maskelenir. Tüm ölçümler 25 °C’de gerçekleştirilmiştir.

Membran örnekleri Şekil 3.3’de gösterilen hücelere yerleştirilmiştir. Geçirgenlik ölçümleri Şekil 3.4’de gösterilen düzende yapılmıştır. Cihazın tasarımı ve imali sırasında sistemde gaz kaçağını minimum seviyelere indirgeyebilmek için paslanmaz elemanlar kaynak yaptırılarak ve vana ile birleştirilerek yapılmıştır. Gaz kaçağını önlemek amacıyla mümkün olduğunca az bağlantı parçası kullanılmaya çalışılmış ve pek çok bağlantı kaynak yapılarak birleştirilmiştir. Sabit hacim-değişken basınç gaz geçirgenlik sistemi, temel olarak aşağıda sunulan bileşenlerden oluşmuştur;

- Gaz geçirgenliği ölçülecek membranın yerleştirildiği gaz geçirgenlik hücresi,
- Ürün haznesinde toplanan gazın basıncını elektriksel olarak veren dönüştürücü,
- Ürün tarafının basınç değerlerinin kaydedildiği veri toplama sistemi,
- Besleme gazı ve ürün tarafında toplanan gazın bileşenini tanımlamak için kullanılan kütle spektrometresi (MS) cihazı.

¼ inç’lik paslanmaz çelik borular kullanılan cihazda vakum pompası olarak Leybold marka pompa kullanılmıştır. Sistemde kaçakların en alt seviyeye indirilmesi için vana olarak 68,9 Bar basınca dayanımı olan ve He sızıntı testi 4×10^{-9} cc/sec olan Swagelok bellows vanalar ile basınç dönüştürücü (pressure transducer) olarak Leybold marka 0-10 Torr aralığında çalışan transducer ve bilgisayara aktarmak için displayer kullanılmıştır. Membran hücresi üzerinde çift o-ring (Viton, DuPont) olacak şekilde imal edilmiş ve

yüzeyinin pürüzsüz olması için ayna parlaklığına getirilmiştir. Membran hücresinin alt kısmında membrana destek olması için sinterlenmiş metal kullanılmıştır. Şekil 3.4’de membran hücresi ve gaz geçirgenlik sisteminin resmi görülmektedir.

Ölçüm sistemlerinde kullanılan membran hücresi membranlara zarar vermeyecek şekilde tasarlanmıştır. Filmin sabit hacim tarafındaki basınç, bir gece boyunca sisteme vakum uygulanarak düşürülür ve takiben gaz geçirgenlik ölçümleri yapılır. Gaz tanklarına beslenen gazlar gaz toplama tankında toplanırlar ve membran hücresine gönderilmek üzere burada tutulurlar. Daha sonra geçirgenlik hücresine beslenen gaz membran üzerinden alt akıma geçer. Basınç ölçerler yardımıyla alt ve üst akım basınç değişimleri kayıt altına alınmaktadır. Ayrıca sistemde sıcaklığı sabit tutmak için bir ısıtıcı ve homojen bir sıcaklık elde etmek için de bir fan mevcuttur. Membran hücresi, arasına membranın sıkıştırılabileceği alt ve üst olmak üzere iki parçadan meydana gelmiştir. Meydana gelebilecek gaz kaçaklarının önlenmesi için alt ve üst parçalarda viton malzemeden yapılmış o-ringler, destek bulunmaktadır. Bu parçaların arasında gaz kaçaklarını önlemek için Loctite 8104 yağı kullanılmıştır. Daha sonra iki parça bir araya gelerek vidalar yardımıyla sıkıştırılır. Hücrenin üstte kalan kısmında iki adet bağlantı, altta kalan kısmında ise bir adet bağlantı vardır.



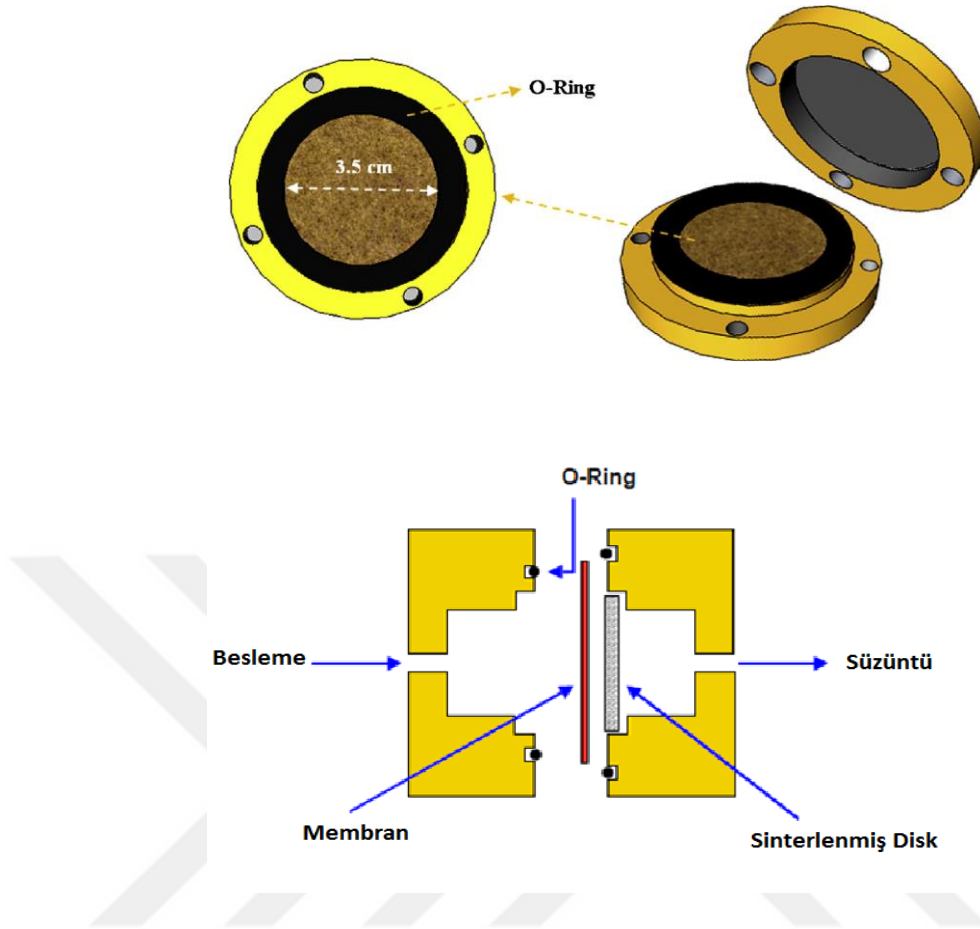
Şekil 3.3: Gaz geçirgenlik sisteminde membran test hücresi görüntüsü.



Şekil 3.4: Gaz geçirgenlik sistemi görüntüsü.

3.3.8.1. Membran Maskeleme

Geçirgenlik ölçümü yapılacak olan membran daire şeklinde kesilip maskeleme işlemi yapılmıştır. Maskeleme malzemesi olarak kullanılan 2 adet alüminyum folyo belirli ölçülerde daire şeklinde kesilmiş, orta kısımları membran malzemesi üzerinden gaz geçirmeye olanak tanıyacak büyüklükte daire şeklinde çıkarılmıştır. Bu iki folyo arasına membran malzemesi yapıştırılmış, etkin yapışmanın sağlanması ve herhangi bir sızıntı meydana getirmemesi için membranın üst kısmı epoksi ile sabitlenerek maskeleme işlemi bitirilmiş ve epoksinin kurumması için 1 gün bekletilerek maskeleme işlemi tamamlanmıştır. Şekil 3.5’de gaz ayırma test hücreleri gösterilmiştir.



Şekil 3.5: Gaz ayırma test hücresinin şematik görünümü.

3.2.8.2. Tek Gaz Geçirgenlik Analizi

Gaz ayırma deneyleri Şekil 3.6'da gösterilen geçirgenlik düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Membran maskeleme işlemi bittikten sonra hazırlanan membran, membran hücresine yerleştirilir ve gaz kaçağı olmaması için her bir civata eş zamanlı olarak sıkıştırılır. Isıtma kabini $25 \pm 0,01$ °C sabit ölçüm sıcaklığına ayarlanır. Filmin sabit hacim tarafındaki basınç, sisteme 1 gece vakum uygulanarak düşürülür ve data kayıt programı ile membran hücresi sabit hacimli bölümünde basınç değişimi en az 15 saat kaydedilerek kaçak hızı hesaplanır ve geçirgenlik ölçümünde hesaba katılır. Sisteme beslenecek gaz basıncı $4 \pm 0,1$ bar olarak sabit tutulur ve membran hücresinin üst bölümündeki vana yardımıyla sisteme gaz beslenir ve veri kayıt programı ile alt basınç değişimi kaydedilir. Bir sonraki gaz ile deney yapılmadan önce sistem vakuma alınır. Tüm deneyler üçer kez tekrarlanmış ve ortalamalar alınarak geçirgenlikleri belirlenmiştir. Sabit hacim-değişken basınç yöntemine göre yapılan deneylerde elde

edilen basıncın zamana göre değişimi membrandan geçen gaz akısını hesaplamada kullanılmıştır.

$$P = \frac{(\alpha_s - \alpha_l)Vl}{ART(\Delta p)} \quad (3.4)$$

P : geçirgenlik (Barrer),

α_s : alt akım basıncının zamana göre değişimi doğrusunun eğimi (mbar/s),

α_l : alt akımda zamanla meydana gelen sızıntının eğimi (mbar/s),

V : alt akım hacmi (m^3),

l : membran kalınlığı (m),

A : membran alanı (m^2),

R : ideal gaz sabiti ($(m^3Pa)/(Kmol)$),

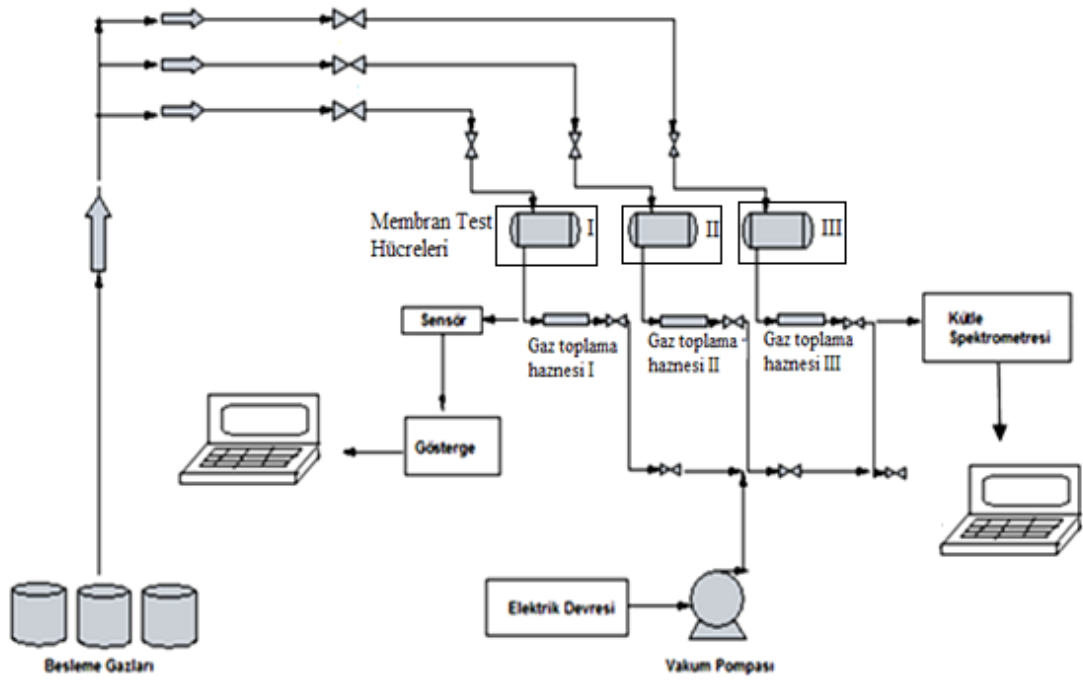
T : sıcaklık (K), p : basınç farkı (mbar).

P , Barrer ($1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}).\text{cm}/\text{cm}^2.\text{s}.\text{cmHg}$)

cinsinden gazın membrandan geçirgenliğini göstermektedir. Eşitlik 3.5'de ki basınç farkı alt ve üst akımlar arasındaki basınç farkıdır, eğim değerleri ise veri toplama programı vasıtasıyla bilgisayara kaydedilerek basınç-zaman grafiğinden hesaplanmıştır. Hesaplanan tek gaz geçirgenlik katsayılarının birbirlerine oranlanmasıyla ideal seçicilik değerleri belirlenmiştir:

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} \quad (3.5)$$

α : seçicilik; P_A ve P_B : A ve B gazlarının geçirgenlikleri



Şekil 3.6: Gaz geçirgenlik sisteminin şematik gösterimi.

4. BULGULAR

Deneysel çalışma sonuçlarının yer aldığı bu bölüm iki ana başlık altında incelenecektir. İlk kısımda karışık matrisli membranın anorganik fazını oluşturan ZIF-11 ve ZIF-7 partiküllerinin karakterizasyon sonuçlarına, ikinci kısımda ise ağırlıkça farklı miktarlarda ZIF-11 ve ZIF-7 katkılı HAB:ODA(2:8)-IPCl karışık matrisli membranların yapısal ve termal karakterizasyon sonuçları ile tek gaz ölçüm sonuçlarına yer verilecektir.

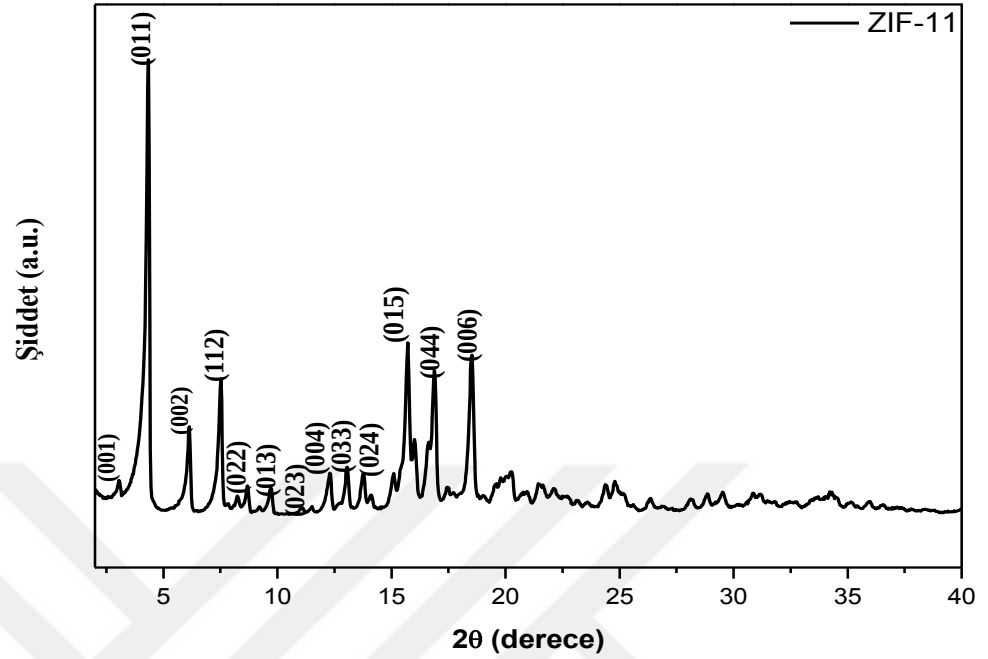
4.1. ZIF-11 VE ZIF-7 NANOPARTİKÜLLERİNİN KARAKTERİZASYONU

4.1.1. ZIF-11 Partiküllerine Ait XRD Analiz Sonuçları

ZIF-11 yapısının belirlenmesinde ve fazlarının tespitinin doğruluğunun kanıtlanması için XRD analizi uygulanmıştır. Analiz $1^\circ/\text{dak.}$ tarama hızıyla 2° ile 40° açıları arasında yapılmıştır. Elde edilen ZIF-11 partikülünün X-ışını kırınım diyagramı Şekil 4.1’de verilmektedir. ZIF-11 partiküllerinin XRD pik değerleri Tablo 4.1’de verilen Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC-602545)’den alınan XRD pik değerleriyle karşılaştırılmış bu şekilde yapının oluşup oluşmadığı incelenmiştir. Ayrıca Debye-Scherrer denklemi kullanılarak (011) düzlemine ait en yüksek pikin yarı yükseklikteki genişlik (FWHM) değeri kullanılarak ZIF-11 partikülünün kristalit boyutu hesaplanmıştır. Tablo 4.1’de verilen ve deneysel yöntemle göre bulunan XRD bulgularına ait pik lokasyonlarının yakın eşleşmesi sentezlenen ZIF-11 partikülünün iyi bir kristaliniteye ve doğru faz yapısına sahip olduğunu göstermektedir. Sentezlenen ZIF-11’in en yüksek şiddetli pik değeri $2\theta: 4,40^\circ$ ’de oluşmuştur. Yapıda oluşan diğer karakteristik pikler $2\theta : 6,21^\circ, 7,60^\circ, 8,43^\circ, 13,95^\circ, 15,24^\circ, 17,75^\circ$ ’de ZIF-11’in kristal yapısını belirten piklerdir. Debye-Scherrer denklemi kullanılarak ZIF-11 partiküllerinin kristalit boyutu 36,1 nm olarak hesaplanmıştır. Zeolit ve MOF’lardan bilindiği gibi, XRD pik şiddetleri gözeneklerdeki türlerin miktarına bağlıdır ve bu türlerin uzaklaştırılmalarıyla pik şiddetleri değişiklik gösterir. Wang ve diğ. sentezledikleri ZIF-11 partikülünün XRD analizinde (100) hkl indisleri ile oluşan pikin ısıtma veya metanolla yıkama sonucunda yok olduğunu ve bu pikin yok olmasıyla tolüenin gözeneklerden uzaklaştığını belirtmişlerdir [78].

Tablo 4.1: CCDC (602545)'den alınan simüle XRD pikleri ve sentezlenen ZIF-11 partikülünün XRD pikleri ve hkl indisleri.

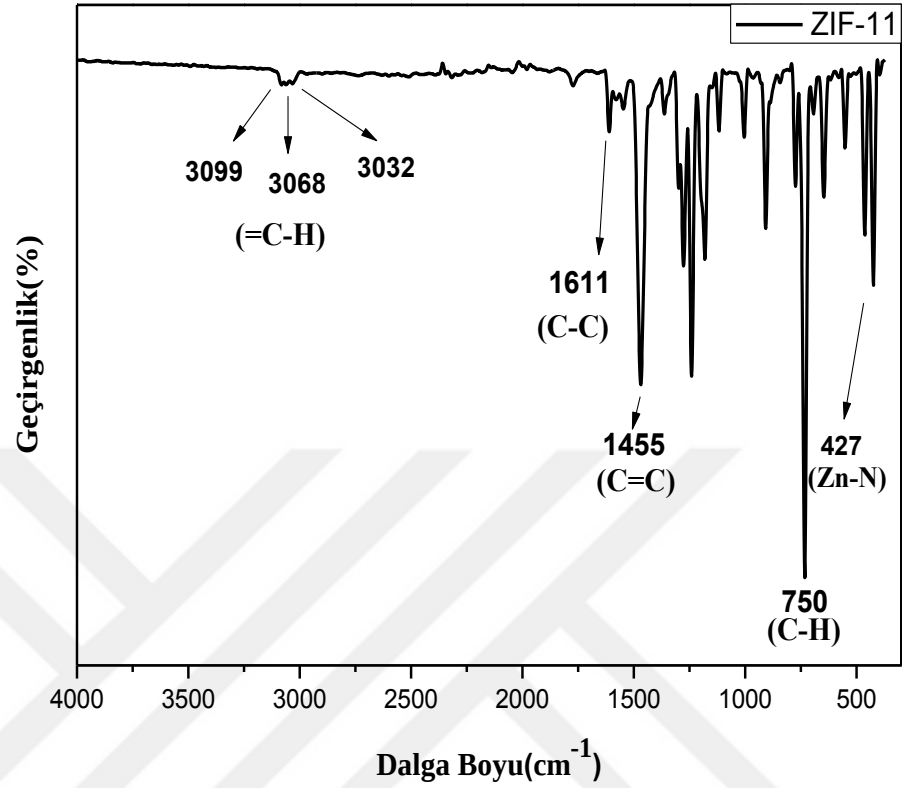
Elde Edilen XRD pikleri (2 θ)	Simülasyon XRD pikleri (2 θ)	hkl indisleri
3,07	3,07	001
4,40	4,34	011
6,21	6,14	002
7,60	7,52	112
8,43	8,69	022
9,81	9,72	013
11,2	11,08	023
12,41	12,30	004
13,15	13,05	033
13,95	13,76	024
15,24	15,70	015
17,75	17,42	044
18,64	18,5	006



Şekil 4.1: ZIF-11 partiküllerine ait X-Işını kırınım deseni.

4.1.2. ZIF-11 Partiküllerine Ait Fourier Transform Infrared (FT-IR) Sonuçları

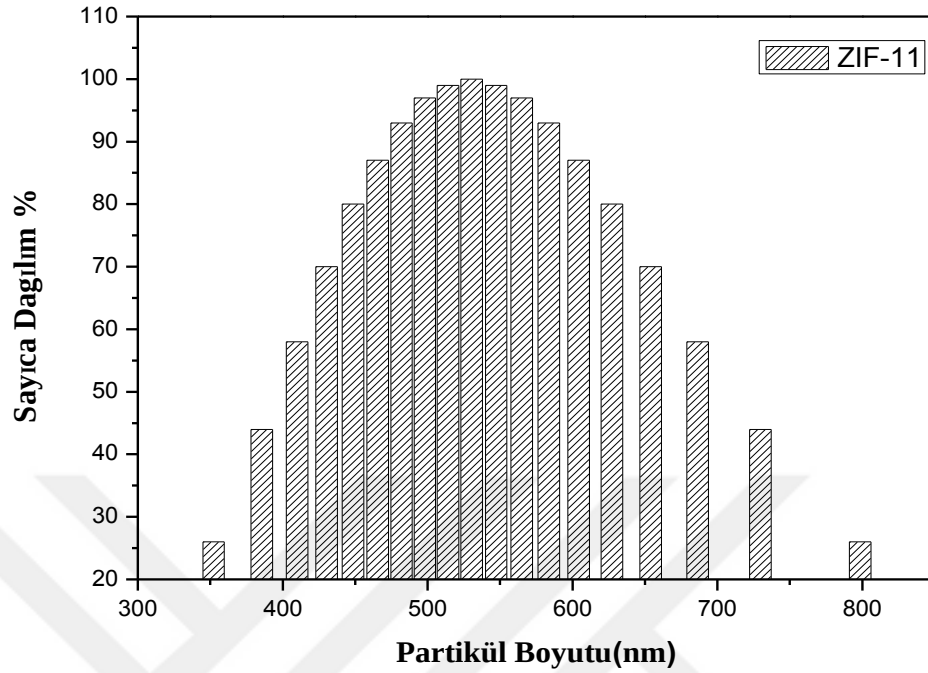
ZIF-11 partiküllerinin FT-IR analizi 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.2). Analiz sonucu elde edilen piklere göre ZIF-11 yapısındaki bağların varlığı tayin edilmiştir. 427 cm^{-1} 'deki pik Zn-N gerinimini göstermektedir [81]. 1455 ve 750 cm^{-1} dalga boyundaki pikler sırasıyla benzimidazolün fonksiyonel benzen grubundan gelen C=C ve C-H gerinimlerini belirtmektedir. 3032, 3068, 3099 cm^{-1} dalga boyundaki pikler aromatiklerin =C-H gerinimini, 1455 ve 1611 cm^{-1} dalga boyundaki pikler ise aromatik halka C-C gerinimini oluşturmaktadır. 2854-2920 cm^{-1} dalga boyu aralığında metilin C-H gerinimini meydana getirdiği düşünülmektedir. Hem tolüen hem de benzimidazolde fenil grupları mevcuttur. Tolüen içeriği metil grubunun absorbans şiddeti ile belirlenmektedir. Bu aralıktaki piklerin tamamen yok olması tolüenin gözeneklerden tamamen uzaklaştığını göstermektedir [78].



Şekil 4.2: ZIF-11 partiküllerine ait FT-IR grafiği.

4.1.3. ZIF-11 Partiküllerine Ait Partikül Boyut Analizi (DLS) Sonuçları

Polimere katkı malzemesi olarak katılacak ZIF-11'in partikül boyut analizi DLS cihazında diferansiyel ışık kırınımı prensibine göre yapılmıştır. 7 mg civarında tartılan numune 20 ml metanolde çözülerek ultrasonik banyoda homojen bir hale getirilmiştir. Şekil 4.3'de 1:2:2:300:100 mol oranlarına göre sentezlenen ZIF-11 partiküllerinin boyut dağılım grafiği verilmiştir. Analize göre metanolde çözülerek incelenen ZIF-11 partiküllerinin homojen bir dağılım sergilediği görülmüştür. ZIF-11 partiküllerinin ortalama boyutu 529 nm olarak bulunmuştur.

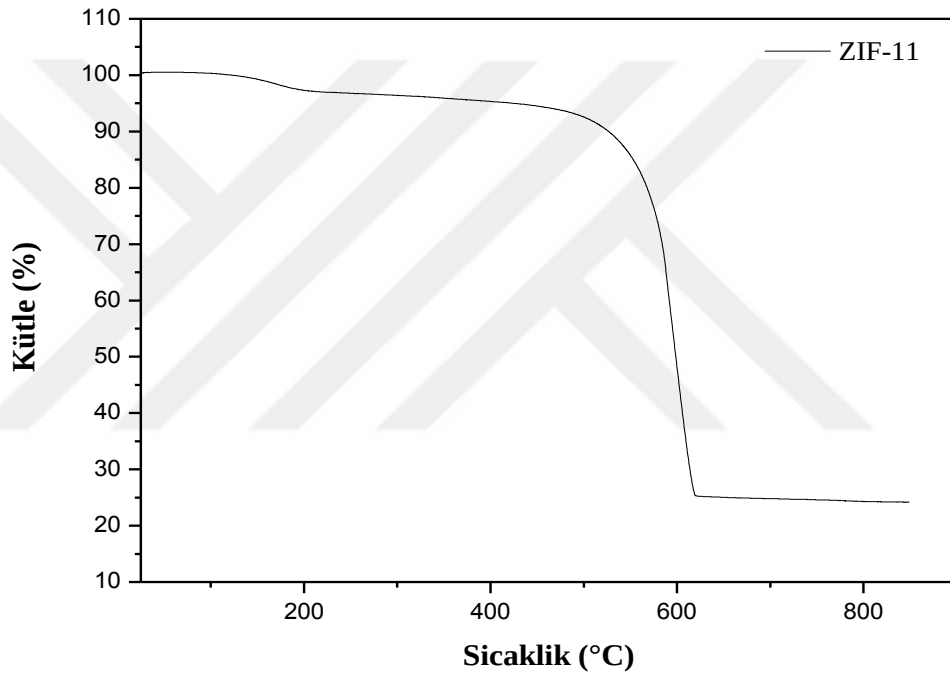


Şekil 4.3: ZIF-11 partiküllerine ait DLS grafiği.

4.1.4. ZIF-11 Partiküllerine Ait Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

Termogravimetrik analiz ile sentezlenen ZIF-11 partiküllerinin ısı dayanıklılık tayini yapılmıştır. Sıcaklıkla kütle değişimi arasındaki eğriye göre büyük kütle kaybının yaşandığı yani yapı çökmesi denilen olayın yaşandığı sıcaklığa bakılarak termal bozunma sıcaklığı belirlenmiştir. Şekil 4.4’de ZIF-11 yapısının hava akımı altında sıcaklığa bağlı kütle değişimi verilmiştir. Hava ortamında çekilen TGA ile kalıntı miktarını hesaplamak mümkün olmuştur. Kütle kaybının meydana geldiği ilk sıcaklık aralığı olan 130-200 °C sıcaklığı aralığında ZIF-11 içinde bulunabilecek olan çözücü ve tolüenin (tolüen KN.~110 °C) uzaklaştığı düşünülmektedir. ZIF-11’in TGA analizinde 500 °C’ye kadar %2,8’lik bir kütle kaybının olması yapının bu sıcaklığa kadar kararlılığını koruduğunu göstermektedir. Bu sıcaklıktan sonra meydana gelen keskin düşüş kafes yapısının ve içinde bulunan organik yapıların tamamen bozunduğunu göstermektedir. 615 °C’den sonra ZIF-11 yapısı tamamen yok olmuş ve kalıntının tamamının ZnO olduğu kabul edilmiştir. Absorblanan çözücünden kaynaklandığı

düşünülen miktar dikkate alınarak yapılan hesaplamada 500 °C'den itibaren ZIF-11'in termal bozunmasıyla kalan ZnO bakiye miktarının %24,86 olduğu görülmüştür. ZIF-11'in moleküler formülünden, $\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2)_2 \cdot 0.36\text{C}_7\text{H}_8$ ($M_w = 1258,84$), hesaplanan (ZnO , $M_A = 81,39$) teorik kalıntı miktarı % 25,20 değeri analiz sonucu elde edilen değerle örtüşmektedir. 500 °C'ye kadar dayanıklı olan ZIF-11 partikülleri yapılacak ısıtılardan yeniden düzenleme için uygun bir malzeme olarak görülmüştür.

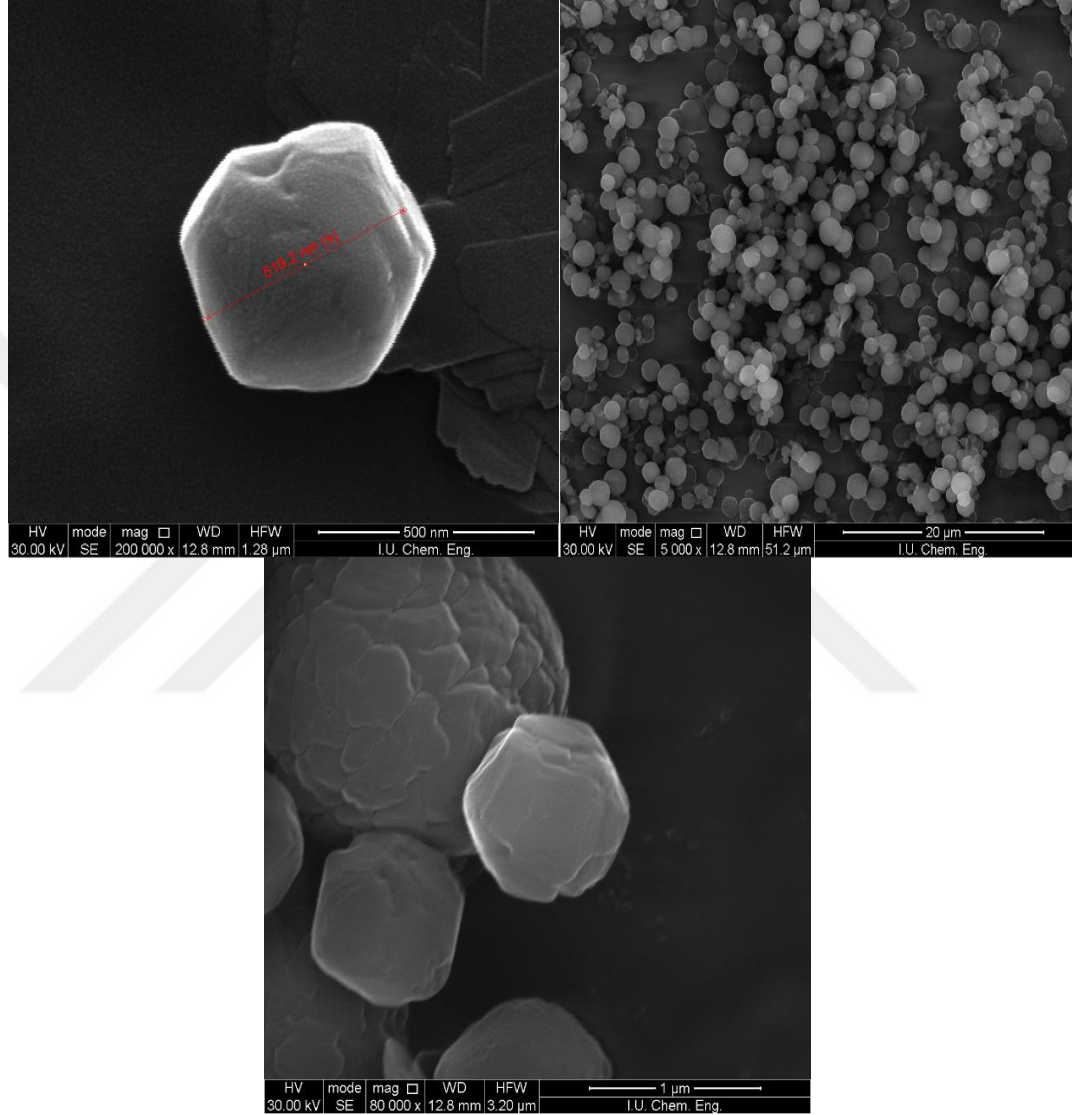


Şekil 4.4: ZIF-11 partiküllerine ait TGA grafiği.

4.1.5. ZIF-11 Partiküllerine Ait SEM Analizi Sonuçları

ZIF-11 partiküllerinin SEM analizi görüntüleri Şekil 4.5'de verilmiştir. X-ışını kırınımı spektrometresinde yapısı doğrulanan ZIF-11 yapısının SEM analizinde rombik dodekahedron yapıda kristallere sahip olduğu görülmüştür. SEM analizi sonucunda ZIF-11 partiküllerinin boyutlarının DLS analizinde hesaplananla yaklaşık olarak aynı olduğu görülmüştür. DLS analizine göre 529 nm civarında bulunan ortalama partikül boyutunun SEM analizinde de yaklaşık olarak 400-520 nm aralığında olduğu

görülmüştür. DLS analizinin çözücü ortamında olması nedeniyle partikül boyutlarının biraz daha büyük çıkması sonucu beklenen bir olaydır.



Şekil 4.5: ZIF-11 partiküllerine ait SEM görüntüleri.

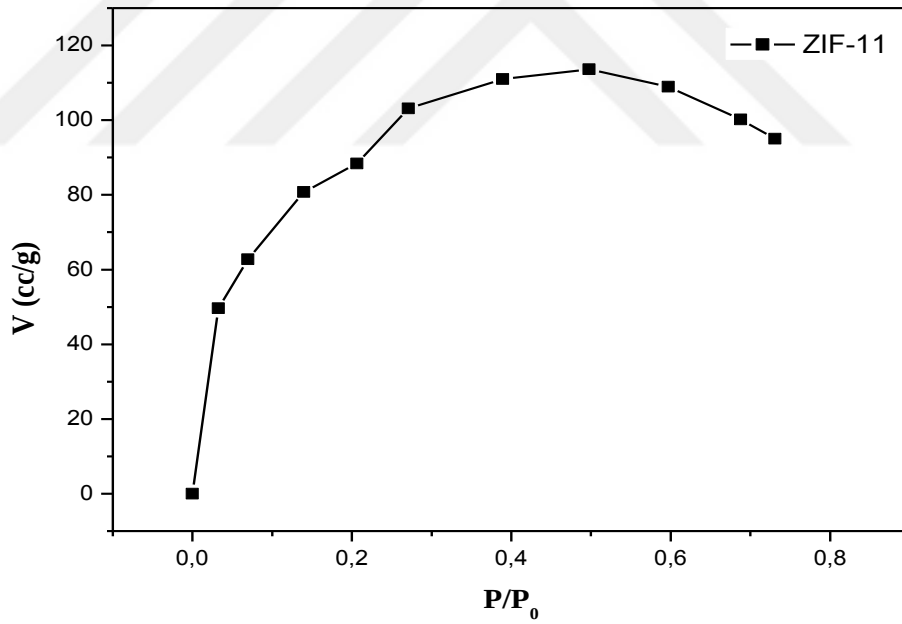
4.1.6. ZIF-11 Partiküllerine Ait Yüzey Alanı (BET) Analizi Sonuçları

Sentezlenen ZIF-11 partiküllerinin BET yüzey alanları sorptometre cihazında tayin edilmiştir. Partiküllerin 180 °C’de 3 saat ön işleme tabi tutulmasından sonra N₂ adsorpsiyonu denemeleri 77 K’de gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.2’de ZIF-11 partiküllerine ait yüzey alanı ve gözenek hacimleri değerleri, Şekil 4.6’de N₂

adsorpsiyon izotermi grafiği verilmiştir. ZIF-11 partikülünün Tip I Adsorpsiyon izotermi gösterdiği görülmüştür. Langmuir izotermide denilen bu izoterm çok ince gözenekli yapıda olan bir katıyı tanımlamaktadır. Buna analize göre ZIF-11 partiküllerinin BET yüzey alanı 350,29 m²/g, Langmuir yüzey alanı 461,86 m²/g ve toplam gözenek hacmi 105,11 mm³/g olarak bulunmuştur.

Tablo 4.2: ZIF-11 partiküllerine ait yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri.

BET yüzey alanı (m ² /g)	Langmuir yüzey alanı (m ² /g)	Toplam gözenek hacmi (mm ³ /g)
350,29	461,86	105,11



şekil 4.6: ZIF-11 partiküllerine ait BET grafiği.

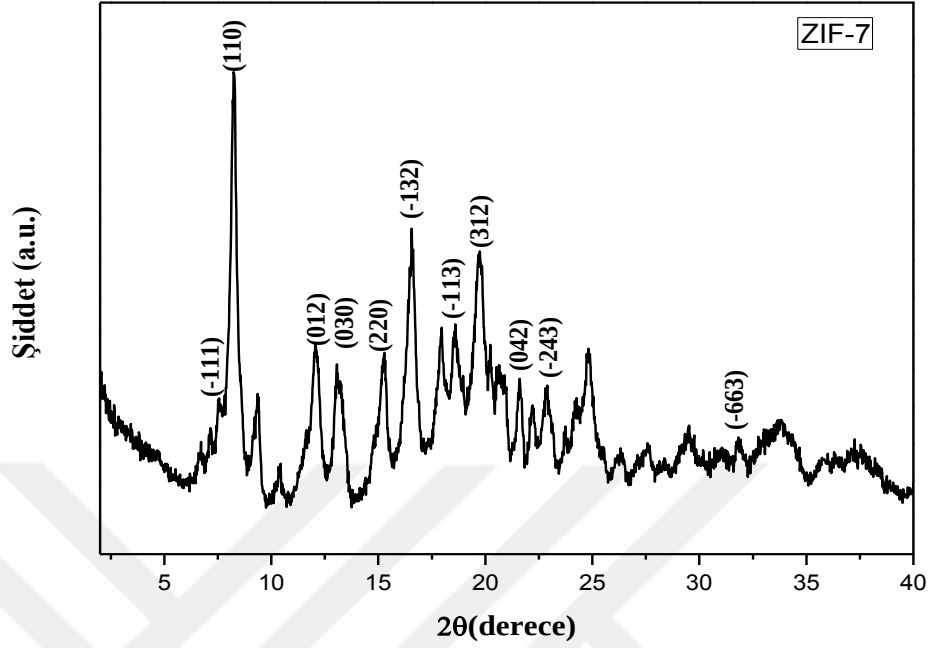
4.1.7. ZIF-7 Partiküllerine Ait XRD Analiz Sonuçları

Sentezlenen ZIF-7 partiküllerinin X-ışını kırınım diyagramı Şekil 4.7’de verilmektedir. ZIF-7 partiküllerinin XRD pik değerleri, Tablo 4.3’de verilen simülasyon XRD pik değerleriyle karşılaştırılmış bu şekilde yapının oluşup oluşmadığı incelenmiştir. Ayrıca ZIF-7 yapısında oluşan en yüksek pikin yarı genişlik mesafesi (FWHM) kullanılarak Debye-Scherrer denklemi ile kristalit boyutu hesabı yapılmıştır.

Tablo 4.3’de verilen ve deneysel yöntemle göre bulunan XRD bulgularına ait pik lokasyonlarının yakın eşleşmesi sentezlenen ZIF-7 partikülünün iyi bir kristaliniteye ve doğru faz yapısına sahip olduğunu göstermektedir. ZIF-7 partikülünün en şiddetli pik değeri 2θ : $7,99^\circ$ ’de oluşmuştur. Yapıda oluşan diğer karakteristik pikler 2θ : $12,07^\circ$, $13,33^\circ$, $16,27^\circ$, $18,53^\circ$, $19,61^\circ$ ’de ZIF-7’in kristal yapısını belirten piklerdir. Debye-Scherrer denklemi kullanılarak ZIF-7 partiküllerinin kristalit boyutu 18 nm olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.3: Referans alınan simüle XRD pikleri ve sentezlenen ZIF-7 partikülünün XRD pikleri ve hkl indisleri [82].

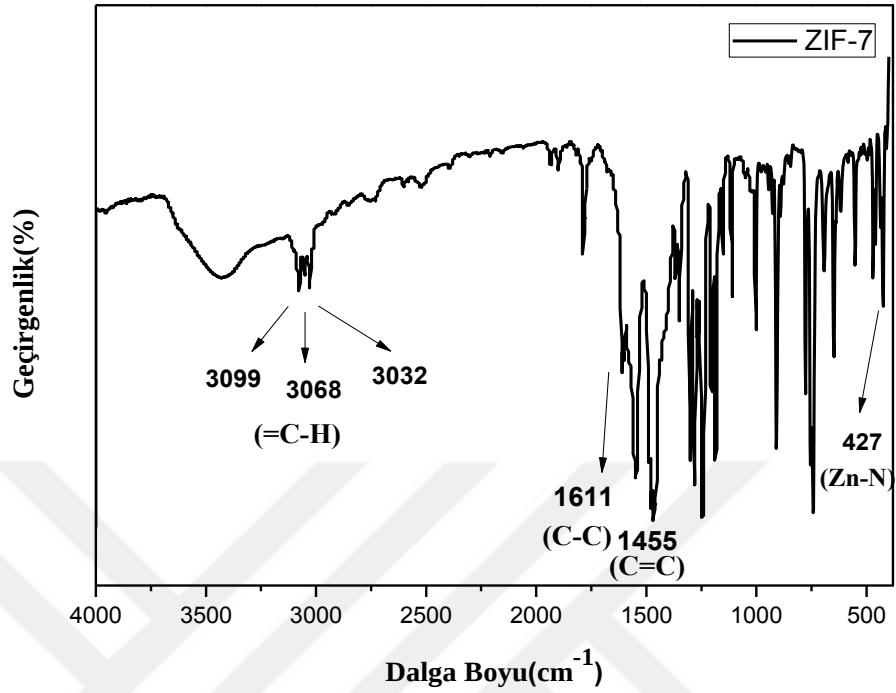
Elde Edilen XRD pikleri (2 θ)	Simülasyon XRD pikleri (2 θ)	hkl indisleri
7,4	7,14	-111
7,99	7,68	110
12,05	12,07	012
13,27	13,33	030
15,38	15,41	220
16,49	16,27	-132
18,55	18,55	-113
19,76	19,61	312
21,09	21,09	042
21,51	21,55	-333
22,91	22,91	-243
31,87	31,85	-663



Şekil 4.7: ZIF-7 partiküllerine ait XRD grafiği.

4.1.8. ZIF-7 Partiküllerine Ait Fourier Transform Infrared (FT-IR) Sonuçları

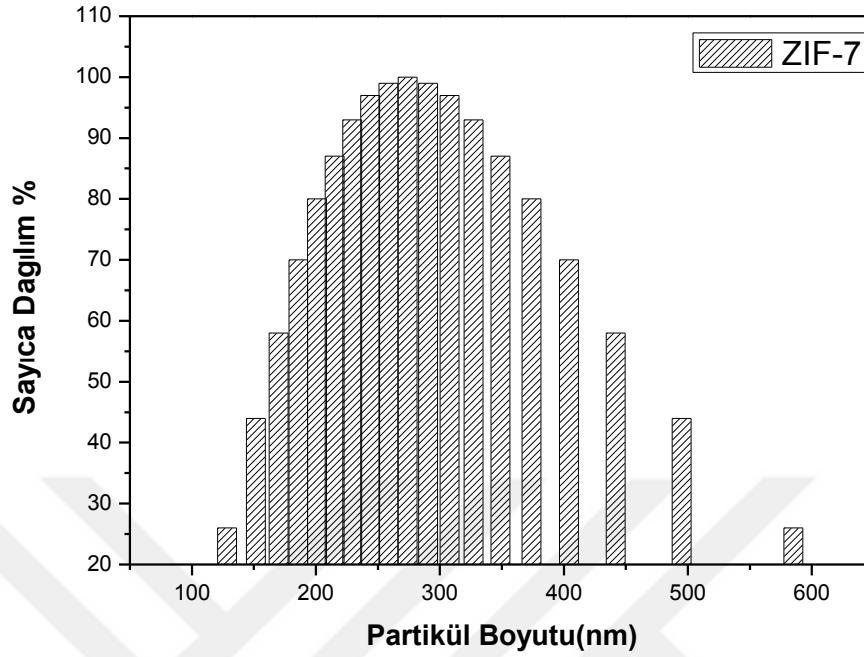
ZIF-7 partiküllerinin FT-IR analizi 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.8). Analiz sonucu elde edilen piklere göre ZIF-7 yapısındaki bağların tayini yapılmıştır. ZIF-11’de olduğu gibi 427 cm^{-1} ’deki pik Zn-N gerinimi göstermektedir [81]. 1455 ve 750 cm^{-1} dalga boyundaki pikler sırasıyla benzimidazolün fonksiyonel benzen grubundan gelen C=C ve C-H gerinimlerini, 3032, 3068, 3099 cm^{-1} dalga boyundaki pikler aromatiklerin =C-H gerinimini, 1465 ve 1611 cm^{-1} dalga boyundaki pikler aromatik halka C-C gerinimini ve 2854-2920 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki pikler ise metilden gelen C-H gerinimini meydana getirmektedir.



Şekil 4.8: ZIF-7 partiküllerine ait FT-IR grafiği.

4.1.9. ZIF-7 Partiküllerine Ait Partikül Boyut Analizi (DLS) Sonuçları

Polimere katkı malzemesi olarak katılacak ZIF-7'nin partikül boyut analizi DLS cihazında diferansiyel ışık kırınımı prensibine göre yapılmıştır. 7 mg civarında tartılan numune 20 ml etanolde çözülerek, parçacıkların düzgün ve homojen dağılımını sağlamak için 2 dakika ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Şekil 4.9'da 1:2:2:300 mol oranlarına göre sentezlenen ZIF-7 partiküllerinin boyut dağılım grafiği verilmiştir. Analize göre etanolde çözülerek incelenen ZIF-7'nin monodispers bir dağılım sergilediği görülmüştür. Yapılan sentez sonucunda elde edilen ZIF-7 partiküllerinin boyutu 280 nm olarak bulunmuştur.

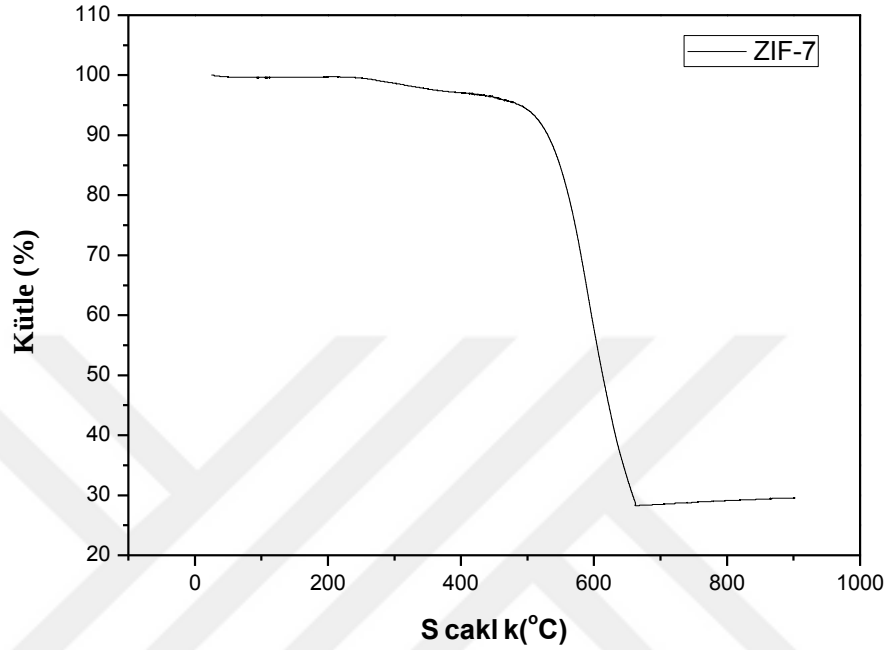


Şekil 4.9: ZIF-7 partiküllerine ait DLS grafiği.

4.1.10. ZIF-7 Partiküllerine Ait Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

Termogravimetrik analizi ile sentezlenen ZIF-7 partiküllerinin ısı dayanıklılık tayini yapılmıştır. Şekil 4.10'da ZIF-7 yapısının hava akımı altında sıcaklığa bağlı kütle değişimi verilmiştir. Hava ortamında çekilen TGA ile kalıntı miktarını hesaplamak mümkün olmuştur. 200 °C-400 °C sıcak aralığında meydana gelen ilk kütle kaybının ZIF-7 içinde bulunabilecek çözücülerden kaynaklandığı düşünülmektedir. ZIF-7'nin TGA analizinde 475 °C'ye kadar % 5'lik bir kütle kaybının olması yapının bu sıcaklığa kadar kararlılığını koruduğunu göstermektedir. Bu sıcaklıktan sonra meydana gelen keskin düşüş kafes yapısının ve içinde bulunan organik yapıların tamamen bozunduğunu göstermektedir. 660 °C'den sonra ZIF-7 yapısı tamamen yok olmuş ve kalıntının tamamının ZnO olduğu kabul edilmiştir. Absorblanan çözücülerden kaynaklandığı düşünülen miktar dikkate alınarak yapılan hesaplamada 475 °C'den itibaren ZIF-7'nin termal bozunmasıyla kalan ZnO bakiye miktarının %29,60 olduğu görülmüştür. ZIF-7'nin moleküler formülünden, $C_{14}H_{10}N_4O_{2,24} Zn$ ($M_w = 335,22$), hesaplanan (ZnO , $M_A =$

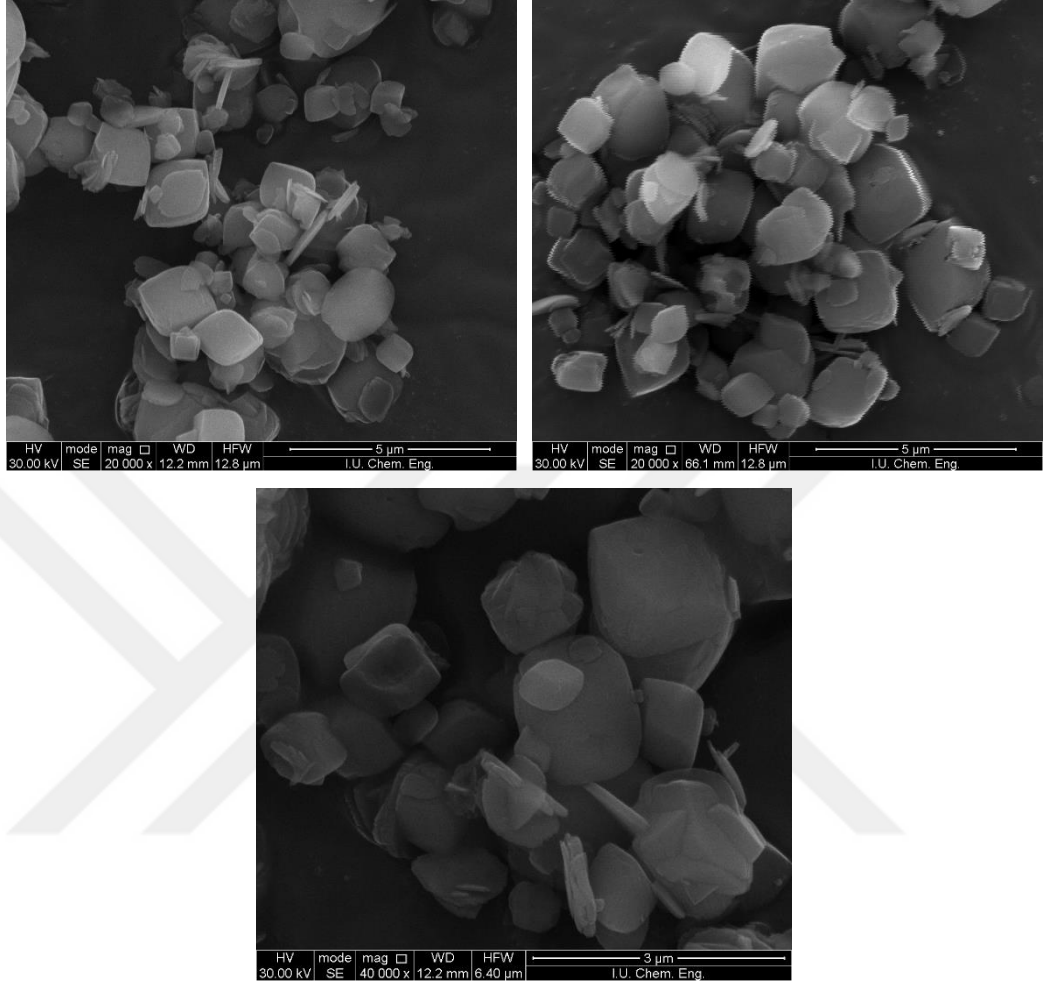
81,39) teorik kalıntı miktarı %24,90 değeri analiz sonucu elde edilen değerle örtüşmektedir.



Şekil 4.10: ZIF-7 partiküllerine ait TGA grafiği.

4.1.11. ZIF-7 Partiküllerine Ait SEM Analizi Sonuçları

Sentezlenen ZIF-7 partiküllerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerine göre sınırları belirgin kübik kristal yapıdaki ZIF-7 partiküllerinin oluştuğu ve elde edilen ZIF-7 taneciklerinin homojen dağılım gösterdiği aglomerasyona uğramadığı görülmüştür (Şekil 4.11). Sentez sonucu DLS analizinde yaklaşık 280 nm civarında bulunan ZIF-7 partikül boyutu SEM analizinde 195-800 nm aralığında bir değişim göstermiştir. Bunun sebebinin ise DLS analizinde çözücü ortamında ZIF-7'nin ortalama partikül boyutunun sentezin hemen sonunda partiküllerin büyümesine izin verilmeden ölçülmesidir. SEM analizi için ZIF-7 partikülleri kurutma işlemine tabi tutulur ve sıcaklık etkisiyle partiküllerin büyüme etkisi gösterdiği düşünülmektedir. Ayrıca hem SEM analizinde hem de DLS analizinde bulunan partikül boyutları ortalama partikül boyutlarını vermektedir.



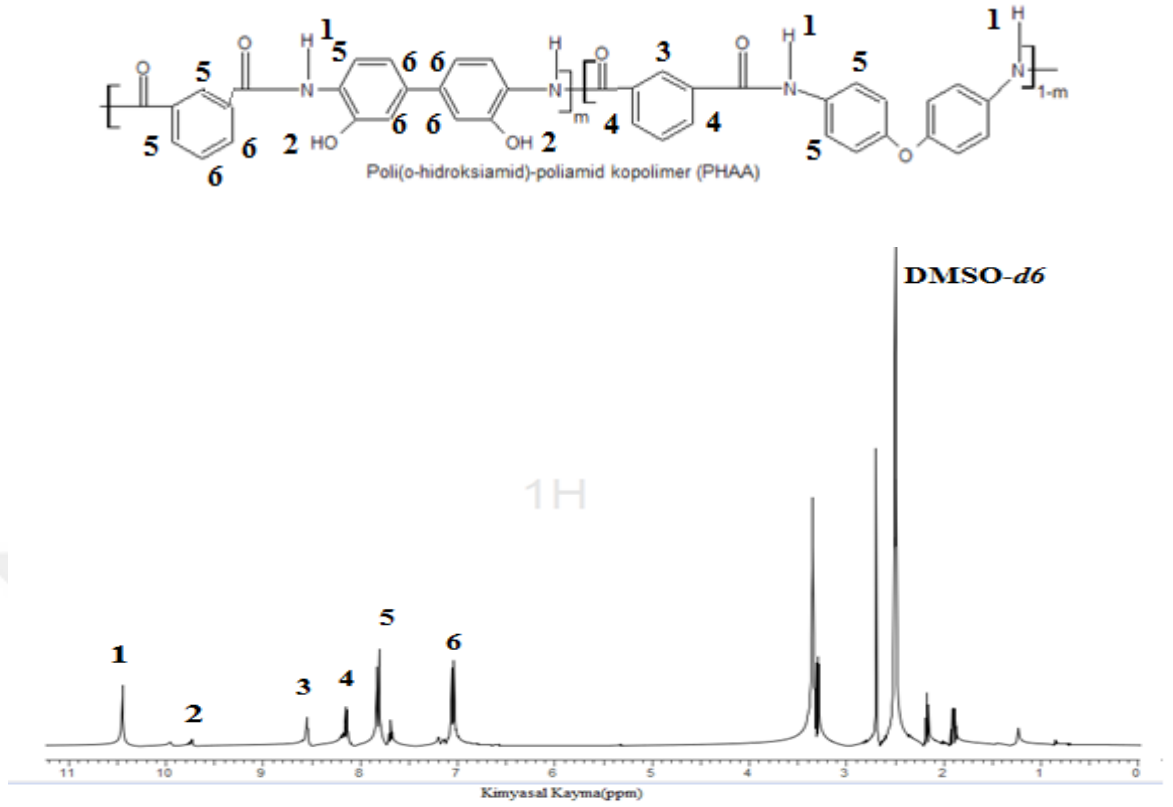
Şekil 4.11: ZIF-7 partiküllerine ait SEM görüntüleri.

4.2. HAB:ODA(2:8)-IPCL/ZIF-11 KARIŞIK MATRİS MEMBRANLARIN KARAKTERİZASYONU

Tez çalışmasının bu bölümünde katkısız ve ZIF katkılı membranların analizleri yapılmıştır. İlk olarak 200 °C'ye kadar kurutma işlemi yapılan ve başlangıç basamağı olarak bilinen polihidroksiamid-ko-amid (PHAA) basamağı, daha sonra orta dönüşüm olan 250 °C'ye kadar ısıtma işlemi uygulanan polihidroksiamid-benzoksazol-amid (PHBOA) basamağı ve son olarak 350 °C'de ısıtma işlemi uygulanan tam dönüşüm olarak bilinen benzoksazol yapısına dönüşen polibenzoksazol-amid (PBOA) membranların XRD, FT-IR, SEM TMA, TGA ve gaz geçirgenlik analizleri yapılmıştır. Ayrıca polihidroksiamid-ko-amid (PHAA) polimer fazı için ¹H NMR analizi yapılmıştır.

4.2.1. HAB:ODA(2:8)-IPCL Kopolimerinin ¹H NMR Analizi

Şekil 4.12'de HAB:ODA(2:8)-IPCL kopolimerinin kimyasal yapısı ve ¹H NMR analizi sonucu verilmiştir. 2,4 ppm civarındaki pik kopolimerin analiz için çözüldüğü DMSO-*d*₆ çözücüsünü, 7 ppm (6) civarındaki pik HAB ile IPCL arasındaki reaksiyonun rezonans etkisini, 7,85 ppm (5) civarındaki pik ODA ile IPCL arasındaki reaksiyonun rezonans etkisini, 8,2-8,65 ppm (3-4) civarındaki karakteristik pik IPCL'den gelen protonların rezonans etkisini, 9,8 ppm (2) civarındaki pik HAB parçasındaki -OH grubunun rezonans etkisini ve 10,45 ppm (1) civarındaki pik ise HAB ve ODA parçasında bulunan -NH gruplarının rezonans etkisini ifade etmektedir. HAB:ODA(2:8)-IPCL kopolimerinin ¹H NMR sonuçlarına göre yapının doğru bir şekilde sentezlendiği kanıtlanmıştır.



Şekil 4.12: HAB:ODA(2:8)-IPCl (Poli(o-hidroksiamid)-poliamid-PHAA) kopolimerinin kimyasal yapısı ve ¹H NMR analizi.

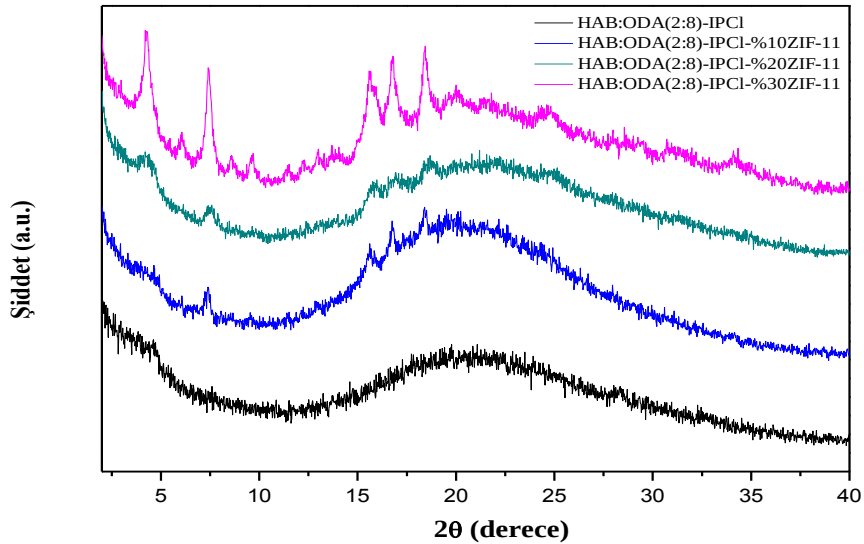
4.2.2. Farklı Oranlarda Hazırlanmış HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 Karışık Matris Membranların XRD Analizleri

Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’de katkısız ve katkılı TR membranların 200 °C (PHAA), 250 °C (PHBOA) ve 350 °C (PBOA) sıcaklıklarındaki X-ışını kırınımı grafikleri verilmiştir. Katkısız polimerlerin XRD grafikleri incelendiğinde, HAB:ODA(2:8)-IPCl kopolimerinin 20° civarında geniş amorf yapıda bir pik verdiği görülmüştür. Isıl işleminden sonra (250 °C, 350 °C), HAB:ODA(2:8)-IPCl kopolimerinin piklerinde bir değişiklik olmamış, polimerin amorf yapısını koruduğu gözlenmiştir.

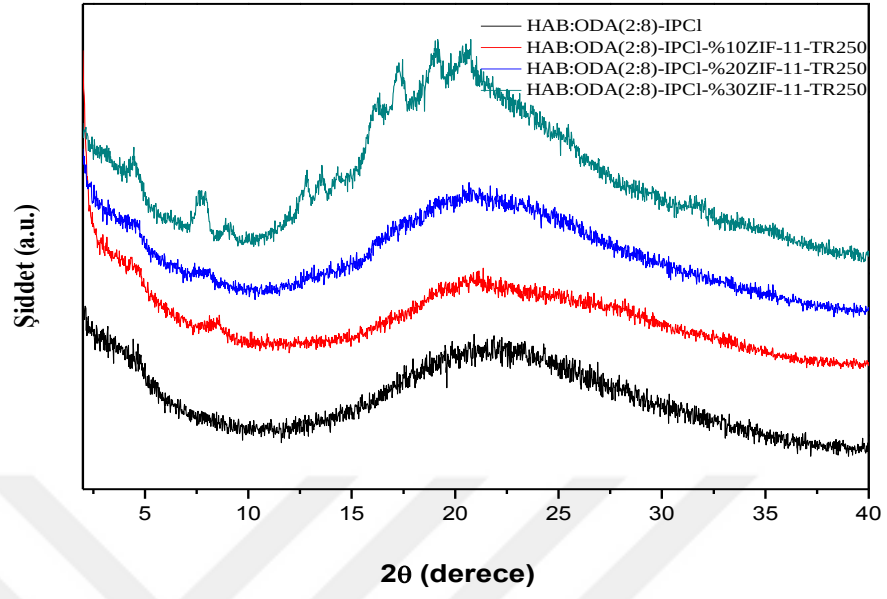
ZIF-11 katkılı KMM’lerin XRD grafiklerinde polimerlerin bulundukları sıcaklıklara göre saf polimerden farklı olarak belirli bir kristal yapı düzenine sahip olduğu görülmektedir. ZIF-11 kafes örgüsüne ait en keskin pik değeri olan (011) düzleminden olan saçılma 2θ: 4,40°’de görülmektedir. ZIF-11’in kristal yapısını veren pikler 2θ: 6,21°, 7,60°, 15,24° ve 17,75° değerlerinde ZIF-11 katkılı membranlarda belirgin bir şekilde gözlenmiştir. Ayrıca kopolimerlerin yapısına katılan ZIF-11 miktarı arttıkça saf

haldeki polimere nispeten kristaliniteleri de bir artış göstermiştir. 200, 250 ve 350 °C’de işlem gören %30 ZIF-11 içeren KMM’lerde ZIF-11 pikleri belirgin bir şekilde görülmektedir.

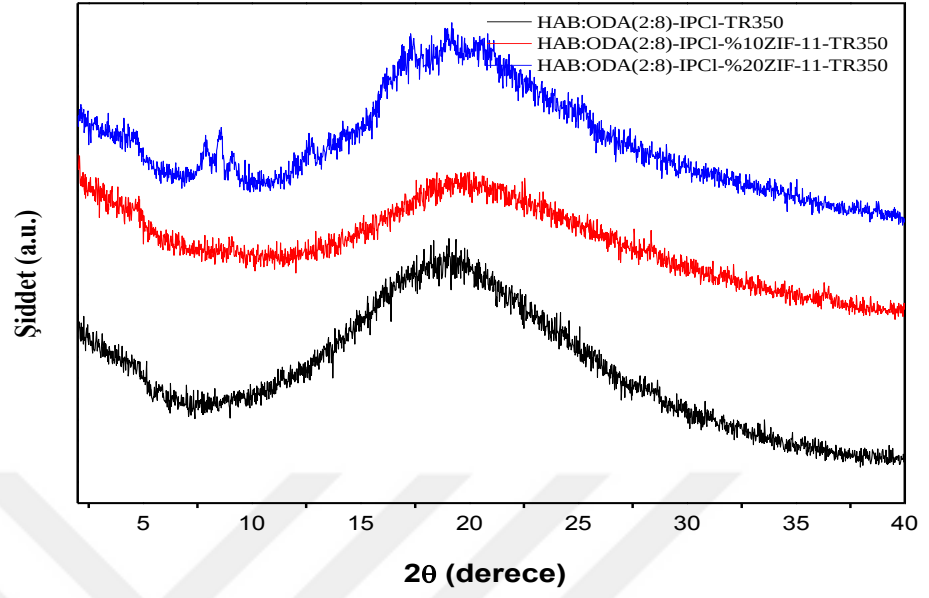
200 °C (PHAA), 250 °C (PHBOA) ve 350 °C (PBOA) sıcaklıklarında işlem görmüş katkısız TR membranların zincirler arası boşluk (d-spacing) değerleri Bragg denklemi ile hesaplanmıştır. 200 °C’de işlem görmüş PHAA membranının zincirler arası boşluk değeri 4,23 Å, 250 °C’de siklizasyon ile zincirler arası boşluk değeri 4,09 Å ve 350 °C’de siklizasyon ile 4,66 Å olarak bulunmuştur. Bragg’s eşitliğine göre hesaplanan değerlerde ısı siklizasyon sonrası zincirler arası boşluk değerinin arttığı (250 °C PHBOA hariç) görülmüştür. Polimer zincirlerindeki d-spacing değerinin artışı, moleküller arası mesafenin artışına sebep olmaktadır. Moleküller arası mesafenin termal siklizasyondan dolayı azalması beklenmektedir. Çünkü T_g civarında (200 °C (PHAA) $T_g = 201$, 250 °C (PHBOA) $T_g = 260$ ve 350 °C (PBOA) $T_g = 330$) yapılan siklizasyon reaksiyonu sırasında polimerin yoğunlaşmasından dolayı d-spacing değerinin düşmesi beklenmektedir. 250 °C’de işlem gören PHBOA polimerinde bu durum kendini göstermiştir. Şekil 4.16’da katkısız TR polimerlerin XRD grafikleri verilmiştir.



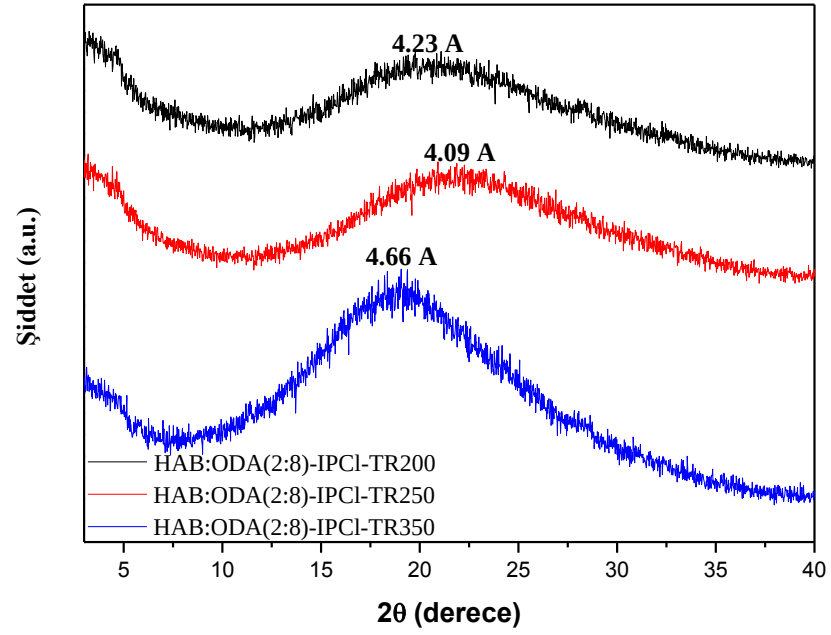
Şekil 4.13: 200 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait XRD grafikleri.



Şekil 4.14: 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait XRD grafikleri.



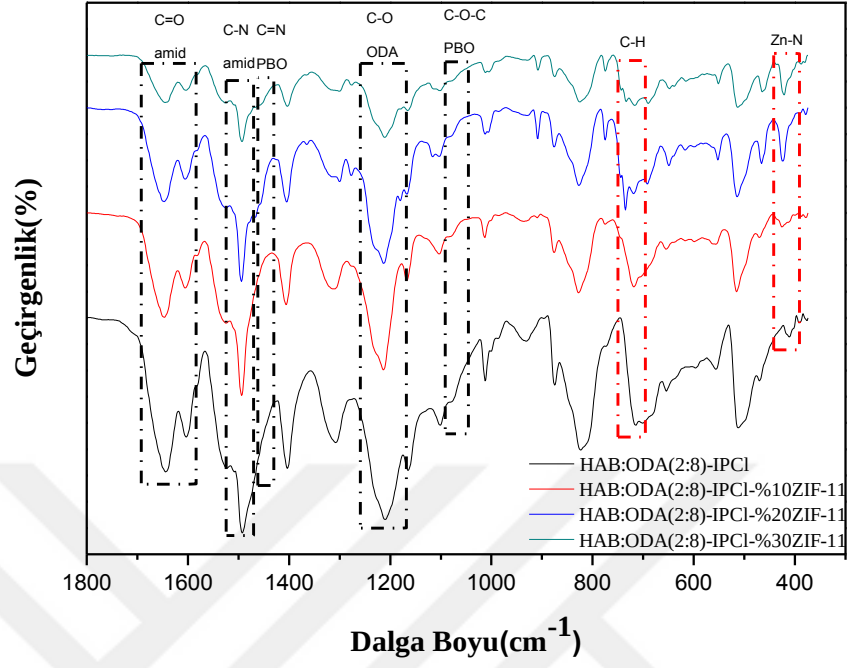
Şekil 4.15: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCI/ZIF-11 KMM’lerine ait XRD grafikleri.



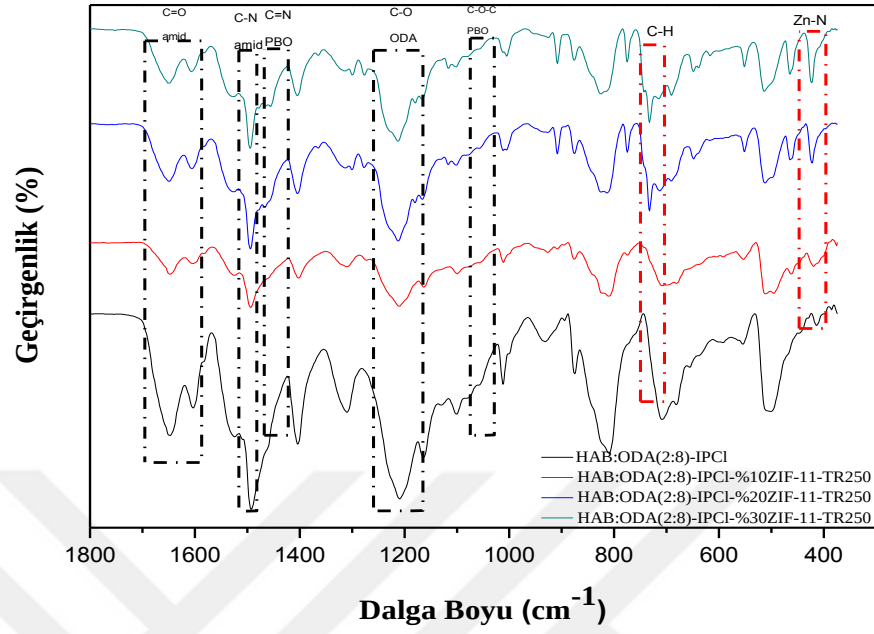
Şekil 4.16: HAB:ODA(2:8)-IPCl KMM'lerine ait XRD grafikleri.

4.2.3. Farklı Oranlarda Hazırlanmış HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 Karışık Matris Membranların FT-IR Analizleri

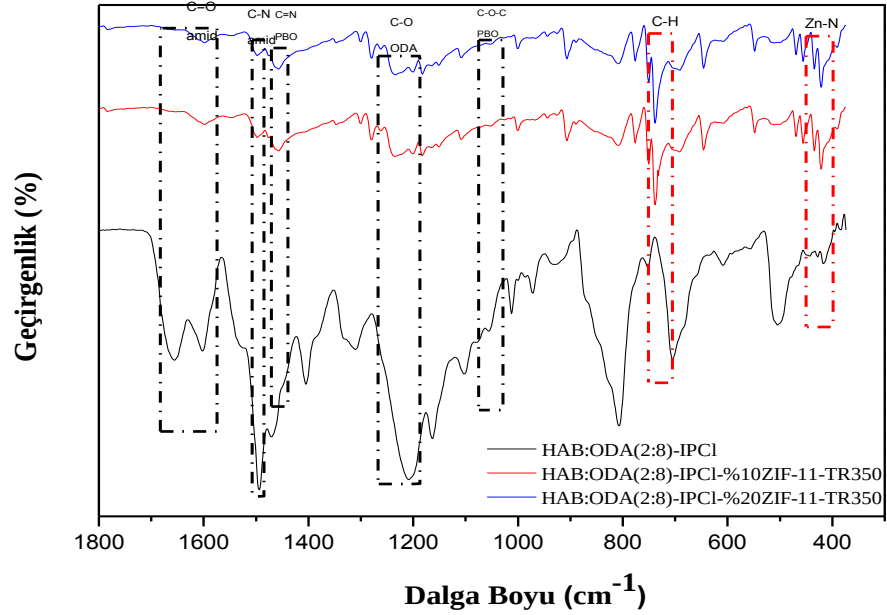
FT-IR analizleri ile sentezlenen polimerlerin kopolimerizasyon ve ısıtılardan yeniden düzenleme işlemleri sonucunda yapısında meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da katkısız ve katkılı TR membranların 200 °C (PHAA), 250 °C (PHBOA) ve 350 °C (PBOA)'daki FT-IR grafikleri verilmiştir. ODA monomerinde 1490 cm^{-1} 'den 1504 cm^{-1} 'ye kadar geçen dalga boyu aralığında amid parçasının C-N bandı ODA monomerindeki oksijen atomunun indüktif etkisinden dolayı pik vermiştir. 1215 cm^{-1} 'de eter bağlantısındaki C-O bağının absorpsiyon şiddeti daha güçlü olmuştur. Isıl yeniden düzenleme boyunca benzoksazol halkasının dizilimi 1460 cm^{-1} dalga boyu civarında (C=N benzoksazol halkasının bağlanması), 1054 cm^{-1} (-C-O-C- benzoksazol halkasının bağlanması) ve 1650 cm^{-1} civarında karbonil bağlanması bandının indirgenmesiyle onaylanmıştır [80]. 250 °C'de orta dönüşümde pik şiddeti azalırken, 350 °C'de tam dönüşümde bu pik kaybolmuştur. Isıl yeniden düzenleme prosesi süresince benzoksazol halkasının absorpsiyon şiddeti artarken, karbonil bandının absorpsiyon şiddeti düşmüştür. Ayrıca katkısız membranın ve karışık matris membranların kıyaslanmasıyla ZIF-11'in 427 cm^{-1} 'de Zn-N, 750 cm^{-1} 'de C-H ve 1611 cm^{-1} civarında verdiği C-C pikler membranlara yansımıştır. Ayrıca 250 °C'de yapılan ısıtılardan yeniden düzenleme sonucunda membranların verdiği pikler literatürle uyumlu olmakla beraber ZIF yapısının kararlılığını koruduğu görülmektedir. 350 °C'de elde edilen polibenzoksazol yapısında membranların rengi iyice koyulaşmış ve geçirgenlik değerlerinden ZIF yapısının o sıcaklıkta reaksiyona girmemiş malzemeler ile yapıda kalan yan ürünler veya çözücülerin uzaklaşmasıyla özellikle %20 ve %30 ZIF içeren örneklerde daha belirgin ortaya çıktığı görülmektedir. Böylece ZIF-11'in polimerin yapısında olduğu ve artan dolgu miktarıyla piklerin şiddetinin arttığı görülmüştür.



Şekil 4.17: 200 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait FT-IR grafikleri.



Şekil 4.18: 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait FT-IR grafikleri.



Şekil 4.19: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait FT-IR grafikleri.

4.2.4. Farklı Oranlarda Hazırlanmış HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 Karışık Matris Membranların SEM Analizleri

Şekil 4.20-21-22-23-24’de farklı oranlarda ZIF-11 içeren filmlerin farklı büyütme oranlarında çekilen SEM görüntüleri verilmiştir. 200 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl-%30ZIF-11, 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl-%30ZIF-11, 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl, HAB:ODA (2:8)-IPCl-%10ZIF-11 ve HAB:ODA(2:8)-IPCl-%20ZIF-11 filmlerine SEM analizleri yapılmıştır.

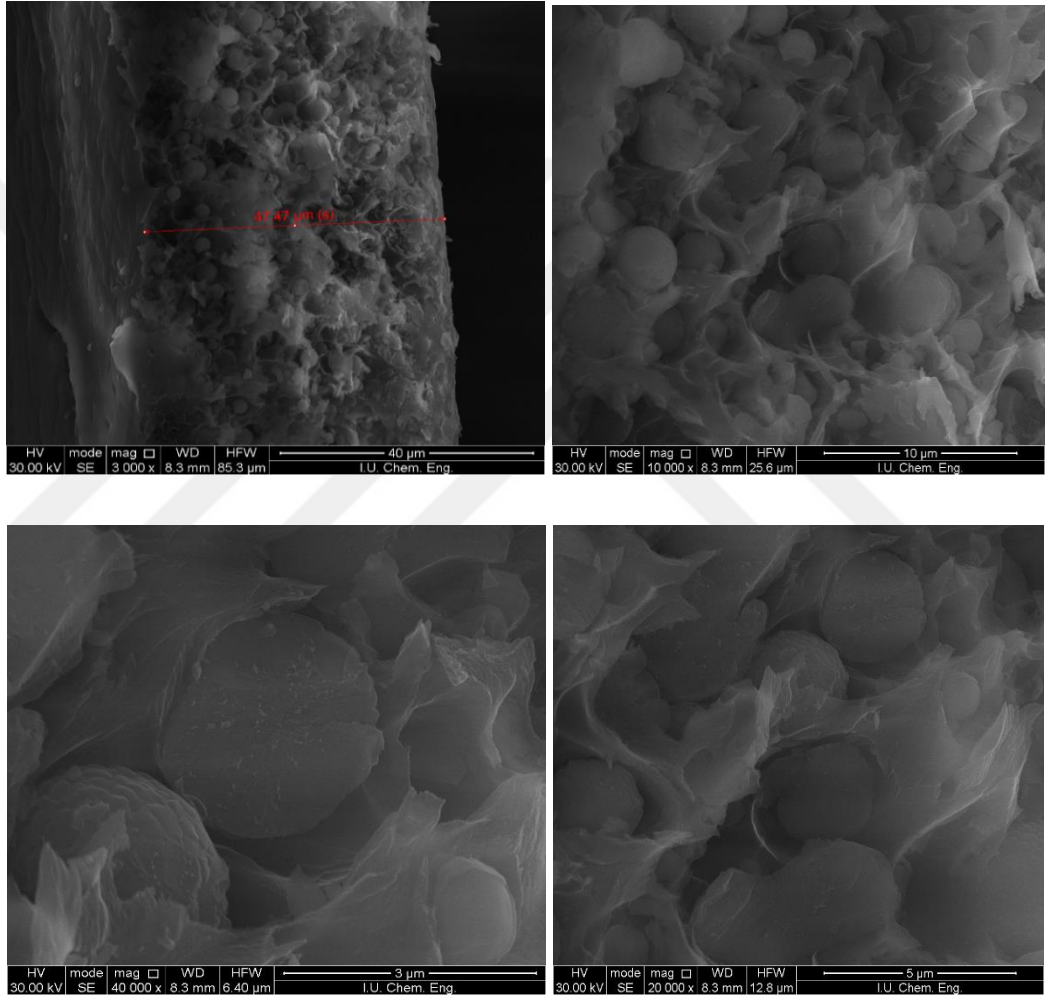
Şekil 4.20’de 200 °C’de işlem görmüş %30 ZIF-11 içeren membran kesit alanı SEM görüntüsünde ZIF-11 dolgusunun varlığı kanıtlanmıştır. Ayrıca kesit alanı görüntülerinden elde edilen membran filminde herhangi bir tane dağılımına ve gözle görülür kusurlara rastlanmamıştır. HAB:ODA(2:8)-IPCl polimerik fazına ZIF-11 taneciklerinin ilavesiyle homojen bir dağılıma sahip karışık matris membran filmleri hazırlanmış, ZIF-11 partiküllerinin topaklanarak aglomerasyona sebep olmadığı ve ZIF-11 ile polimer arayüzeyinde herhangi bir boşluğun bulunmadığı, polimer-partikül yapışmasının iyi olduğu görülmektedir.

Şekil 4.21’de verilen 250 °C’de işlem görmüş %30 katkılı KMM’nin SEM görüntülerinde partiküllerin homojen bir dağılım gösterdiği, ZIF-11 partiküllerinin topaklanarak aglomerasyona uğramadığı, ZIF-11 ile polimer arayüzeyinde göze çarpan önemli bir boşluğun bulunmadığı ve gözle görünür kusurların olmadığı tespit edilmiştir.

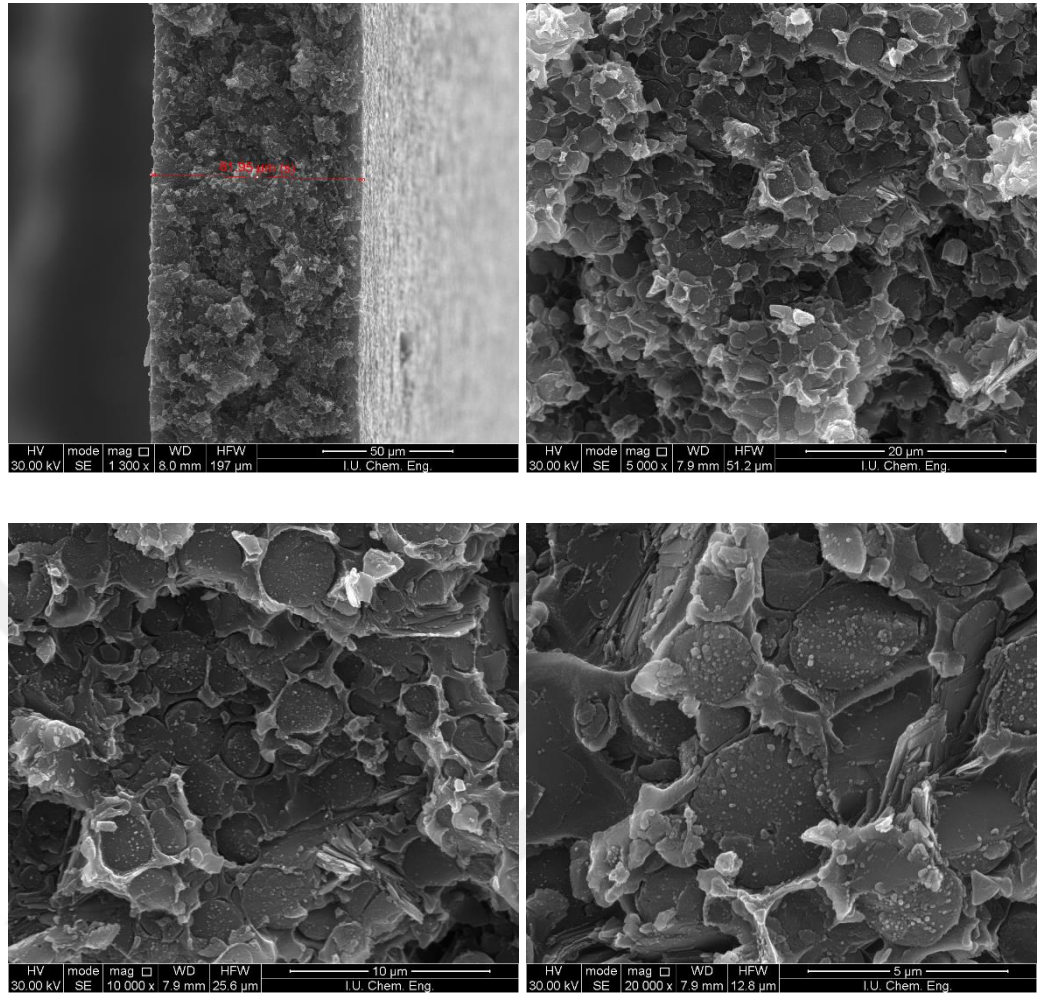
Şekil 4.22’de verilen 350 °C’de işlem görmüş katkısız membranının yüzeyden ve kesitten alınan SEM görüntüleri incelendiğinde temiz ve tek düze bir yüzeye sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca filmin yüzeyinde herhangi bir çatlak veya kusur gözlenmemiştir. Şekil 4.23’de verilen 250 °C’de işlem görmüş %10 katkılı KMM’nin yüzeyden alınan SEM görüntüleri incelendiğinde 350 °C’de işlem görmüş katkısız membrana kıyasla %10 ZIF-11 katkılı membranın gözeneklilik artışı sağladığı fark edilmiştir.

Şekil 4.24’de 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA (2:8)-IPCl-%20ZIF-11 filminin kesit alanı SEM görüntülerine göre ZIF-11 yapısı kaybolmamış ancak yapının benzoksazole tam dönüşümü sırasında meydana gelen yüksek rijidite yani katılıktan dolayı tabakalar yüksek oranda sıkışmış bir görüntü sergilemektedir. Aynı durum 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl-%30ZIF-11 membranında göze çarpmıştır fakat orta

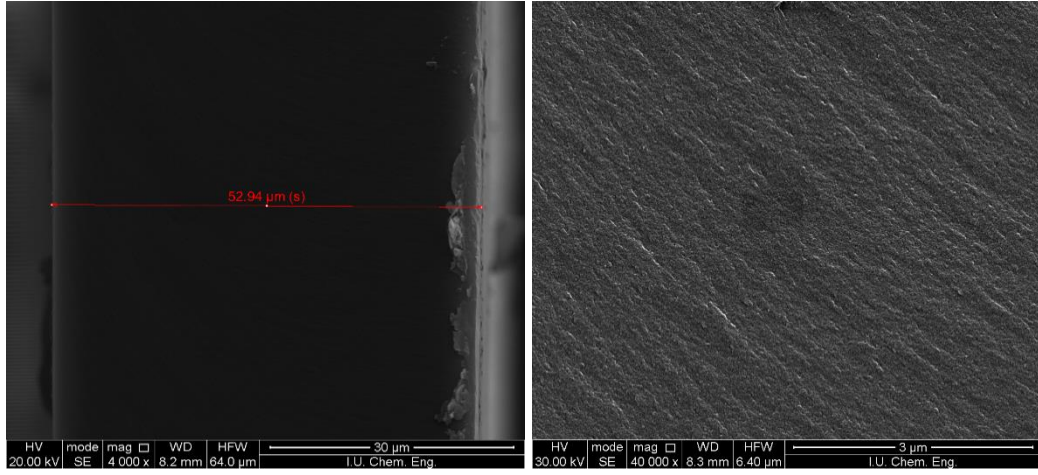
dönüşüm olması nedeniyle katılaşma daha az oranda olmuştur. Ayrıca ZIF-11 katkılı membranda ZIF-11 ilavesinin membran yüzeyinde çökmelere neden olmadığı, polimer yapı içinde partikül dağılımının oldukça homojen olduğu ve gözle görünür kusurların olmadığı tespit edilmiştir. Filmlerin yüzeyinde herhangi bir çatlak veya kusur gözlenmemiştir.



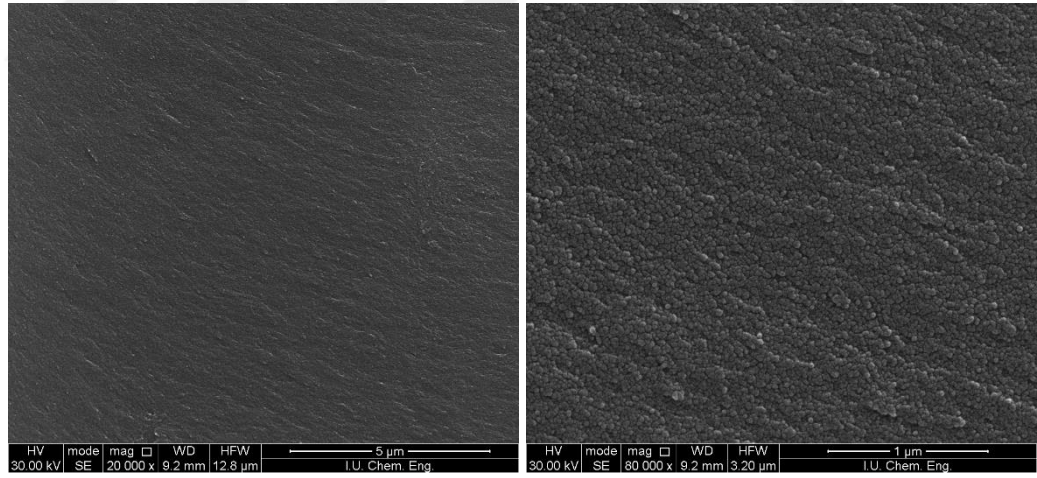
Şekil 4.20: 200 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/%30 ZIF-11 membranına ait kesit alanı SEM görüntüleri.



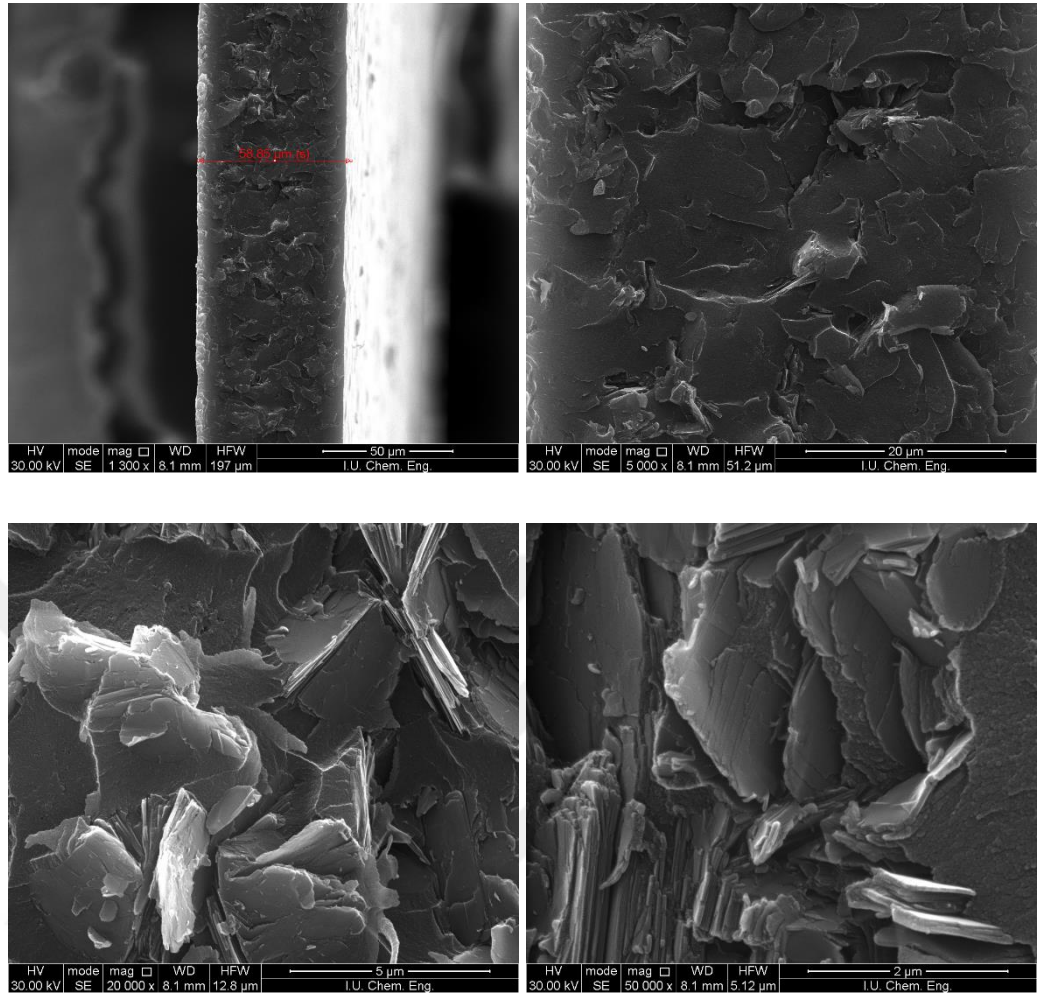
Şekil 4.21: 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/%30 ZIF-11 membranına ait kesit alanı SEM görüntüleri.



Şekil 4.22: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl membranına ait kesit ve yüzey alanı SEM görüntüleri.



Şekil 4.23: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/%10 ZIF-11 membranına ait yüzey alanı SEM görüntüleri.



Şekil 4.24: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/%20 ZIF-11 membranına ait kesit alanı SEM görüntüleri.

4.2.5. Farklı Oranlarda Hazırlanmış HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 Karışık Matris Membranların TMA Analizleri

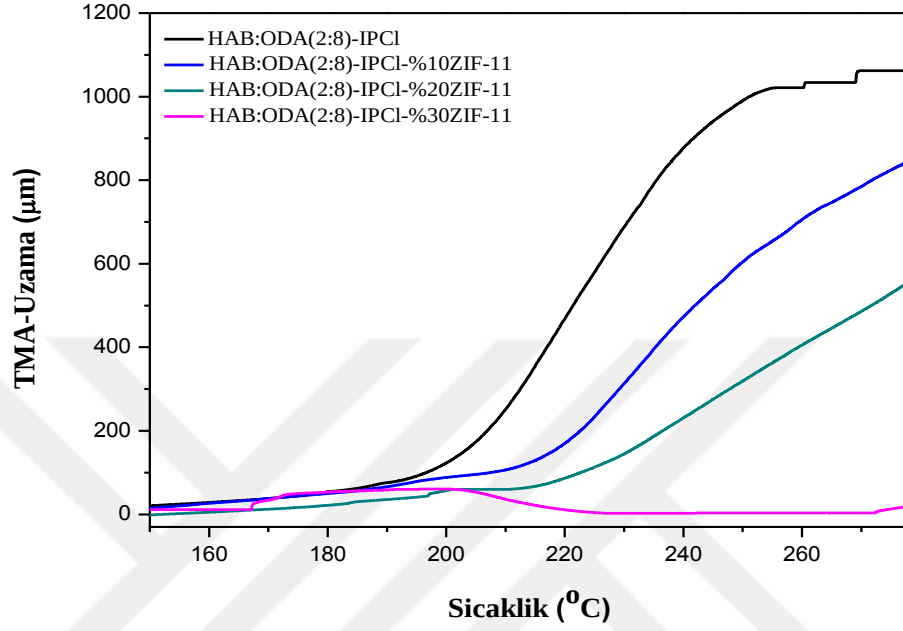
Farklı oranlarda ve sıcaklıklarda elde edilen karışık matris membranların ısıl mekanik analizleri TMA cihazında, 5 °C/dk sıcaklık artış hızıyla 20 °C’den 440 °C’ye çıkarılan ve yine aynı şekilde oda sıcaklığına soğutulan membranlara 1 mN/dk artış hızıyla 50 mN çekme kuvveti uygulanarak yapılmıştır. Numunelerin herhangi bir kopma işlemine maruz kalmaması için uygulanan kuvvet yavaş yavaş arttırılmıştır. TMA analizlerine göre membranların sıcaklığa karşı uzama miktarlarına göre camsı geçiş sıcaklıkları T_g , ısıl genleşme katsayısı (CTE) ve elastisite modülü (E') verileri hesaplanmıştır.

Şekil 4.25, 4.26 ve 4.27’de 200, 250 ve 350 °C’de işlem görmüş, farklı oranlarda ZIF-11 içeren karışık matris membranların uzama (TMA) değerlerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Katkısız KMM’lerin camsı geçiş sıcaklıklarının ısıl düzenleme sıcaklığı artışı ile arttığı görülmüştür. Bu durum yüksek ısıl siklizasyon sıcaklığının daha rijid polimer eldesine olanak verdiğini göstermektedir. Ayrıca TR-PBO membranlarının sahip olduğu yüksek T_g , hidroksiamid yapısına göre benzoksazol yapısının daha rijit bir yapıya sahip olduğunu ve yerel-sagmental hareketliliğin kısıtlandığının göstergesidir. Bu durum büyük ihtimalle, yüksek sıcaklık ile ısıl çapraz bağlanmanın derecesindeki artıştan kaynaklanmaktadır. TMA grafikleri incelendiğinde, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve elastisite modülünün polimerin işlem gördüğü tüm sıcaklıklarda katkısız membranlara kıyasla polimerin içindeki ZIF-11 miktarı arttıkça artış gösterdiği görülmüştür. Artan ZIF-11 miktarıyla saf polimere göre T_g ’nin artışı, ZIF-11’in polimerle moleküler düzeyde bir bağlanma oluşturmasıyla polimerin zincirsel hareketlerini kısıtlama özelliğinden dolayı olduğu düşünülmektedir.

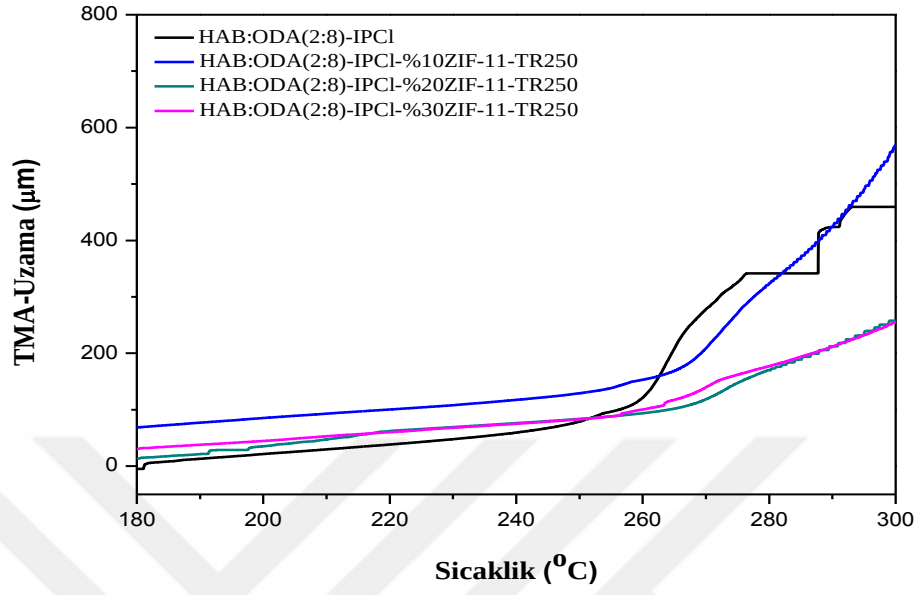
Farklı dolgu miktarları ve sıcaklıkları ile hazırlanan membranların elastisite modülü değerleri incelendiğinde polimer fazların camsı geçiş sıcaklıkları altında ve üstünde farklı davranışlar gösterdiği görülmüştür. Camsı geçiş sıcaklığının altında polimer yapısının katı olması sebebiyle zincirsel hareketliliğin olmaması polimerin daha az uzama göstermesine sebep olmuştur. Bu nedenden dolayı membranların yüksek ve kararlı modül değerine sahip olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Elastisite modülü (E')’nin artışı ile ilgili olarak ZIF-11 miktarının artışı ile daha katı ve kırılğan filmler elde edilmiştir. Elastisite modülü artarken kırılma gerilimlerinin düştüğü görülmüştür. Elastisite modülü ile elastik deformasyon direnci karakterize edildiğinden ZIF-11 miktarının artışıyla filmlerin anti-deformasyon kapasitesinin arttığı görülmüştür.

Karışık matris membranların ısıl genleşme katsayısı (CTE) değerleri incelendiğinde, artan ZIF-11 miktarıyla CTE değerlerinin azaldığı görülmüştür. Artan ZIF-11 miktarıyla CTE’nin azalma sebebi polimer matrisinde ZIF-11’in katılığı ve iyi dağıtılması ile açıklanmaktadır. Ayrıca ısıl genleşme katsayısındaki azalmanın bir diğer sebebi olarak polimer ve dolgu arasındaki ısıl genleşme ve katılık farkından dolayı meydana geldiği düşünülmektedir. Buna bağlı olarak artan sıcaklıkla ZIF-11’in polimer

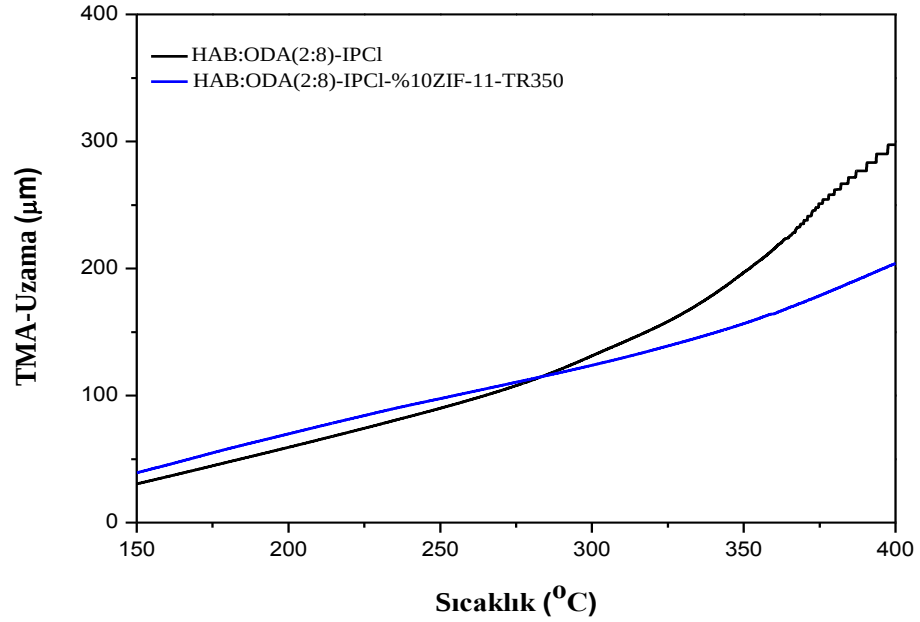
zincirlerinin genişlemesini engelleyici etki katmasında ısı genleşme katsayısının düşmesinde önemli bir etken olarak görülmektedir.



Şekil 4.25: 200 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCI/ZIF-11 KMM’lerine ait TMA grafikleri.



Şekil 4.26: 250 $^{\circ}\text{C}$ 'de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM'lerine ait TMA grafikleri.



Şekil 4.27: 350 $^{\circ}\text{C}$ 'de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM'lerine ait TMA grafikleri.

Tablo 4.4: Farklı sıcaklıklarda işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCL/ZIF-11 KMM'lerine ait T_g , CTE ve E değerleri.

Membran	Camsı Geçiş Sıcaklığı (T_g) ($^{\circ}\text{C}$)	Isıl Genleşme Katsayısı (CTE) ($1/^{\circ}\text{C}$)	Elastisite Modülü (E') (Pa)
HAB:ODA(2:8)-IPCL-200 $^{\circ}\text{C}$	201,00	$4,40 \times 10^{-3}$	$4,58 \times 10^5$
HAB:ODA(2:8)-IPCL-%10ZIF-11-200 $^{\circ}\text{C}$	217,10	$2,30 \times 10^{-3}$	$5,41 \times 10^6$
HAB:ODA(2:8)-IPCL-%20ZIF-11-200 $^{\circ}\text{C}$	217,50	$1,73 \times 10^{-3}$	$5,65 \times 10^5$
HAB:ODA(2:8)-IPCL-%30ZIF-11-200 $^{\circ}\text{C}$	289,50	$1,33 \times 10^{-3}$	$2,15 \times 10^6$
HAB:ODA(2:8)-IPCL-250 $^{\circ}\text{C}$	260,00	$4,25 \times 10^{-3}$	$4,15 \times 10^6$
HAB:ODA(2:8)-IPCL-%10ZIF-11-250 $^{\circ}\text{C}$	272,20	$2,48 \times 10^{-3}$	$5,50 \times 10^6$
HAB:ODA(2:8)-IPCL-%20ZIF-11-250 $^{\circ}\text{C}$	273,60	$1,24 \times 10^{-3}$	$5,75 \times 10^6$
HAB:ODA(2:8)-IPCL-%30ZIF-11-250 $^{\circ}\text{C}$	277,60	$1,03 \times 10^{-3}$	$7,07 \times 10^6$
HAB:ODA(2:8)-IPCL-350 $^{\circ}\text{C}$	330,20	$5,18 \times 10^{-4}$	$7,14 \times 10^6$
HAB:ODA(2:8)-IPCL-%10ZIF-11-350 $^{\circ}\text{C}$	348,30	$2,00 \times 10^{-4}$	$1,03 \times 10^7$

4.2.6. Farklı Oranlarda Hazırlanmış HAB:ODA(2:8)-IPCL/ZIF-11 Karışık Matris Membranların TGA Analizleri

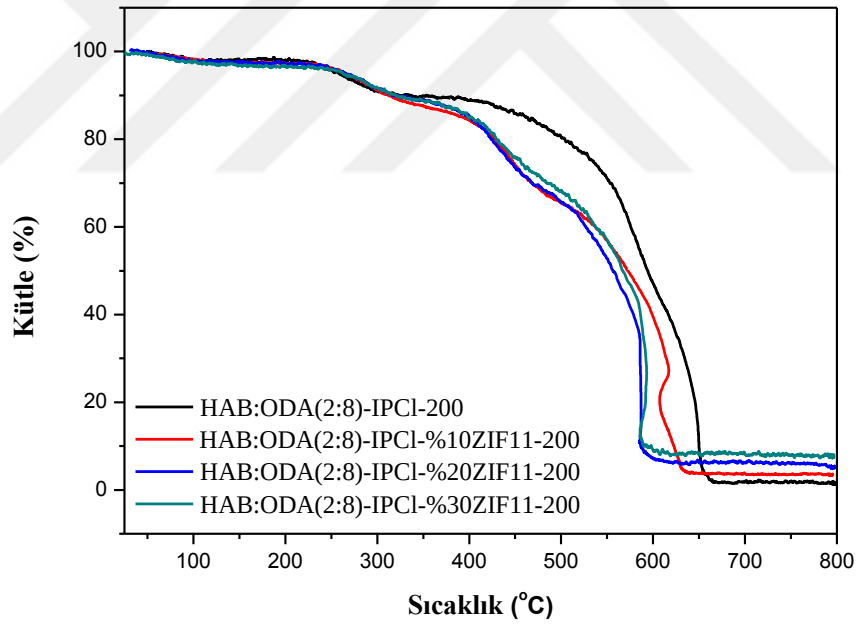
Hazırlanan HAB:ODA(2:8)-IPCL/ZIF-11 karışık matris membranların ısı kararlılıkları TGA analizi ile incelenmiştir. Şekil 4.28-30-32'da yer alan eğriler ağırlıkça %0-10-20-30 ZIF-11 içeren TR membranların 200 $^{\circ}\text{C}$ (PHAA), 250 $^{\circ}\text{C}$ (PHBOA) ve 350 $^{\circ}\text{C}$ (PBOA) sıcaklıkları için termogravimetrik analiz (TGA) grafiklerini içermektedir. Şekil 4.29-31-33'de dTG eğrileri yer almaktadır. Analizlerde 5-6 mg arası tartılan örnekler, alumina kröze içinde oda sıcaklığından 800 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızı ile hava akımı (300 ml/dak.) altında ısıtılarak termal-oksidatif bozunma davranışları tespit edilmiştir.

Farklı oranlarda ve sıcaklıklarda hazırlanmış olan HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 karışık matrisli membranların TGA analizi sonuçlarına göre 200 °C’de işlem gören katkısız membranın bozunma termogramından kütle kaybının iki basamaklı olarak meydana geldiği görülmektedir. Başlangıç halindeki (200 °C - PHAA) membranda ilk basamakta 210-380 °C arasında meydana gelen % 7,81’lik kütle kaybı olmasının sebebi amid grubunun siklizasyonu ile komşu hidroksil grubunun polibenzoksazol yapısına dönüşmesinden dolayıdır. Bu siklizasyon sonucunda su yan ürün olarak açığa çıkmaktadır ve dehidrasyon reaksiyonu sonucunda tam dönüşüm yapısı olan polibenzoksazol yapısı meydana gelmektedir. İkinci basamakta 380-665 °C arasında meydana gelen %87,21’lik bir kütle kaybı ise polimer omurgasının bozunmasından kaynaklanmaktadır. 200 °C’de ısıtılma işlemi görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 karışık matrisli membranların TGA ve dTG diagramları incelendiğinde bozunmanın 3 basamaklı olarak meydana geldiği görülmüştür. İlk basamak (230-380 °C aralığı) dehidrasyon reaksiyonu sonucunda yapıdan su çıkışı ve tam dönüşüm yapısı olan polibenzoksazol yapısına dönüşümü, ikinci ve üçüncü basamak (380-650 °C aralığı) ZIF-11 yapısının ve polimer omurgasının bozunmasını içermektedir.

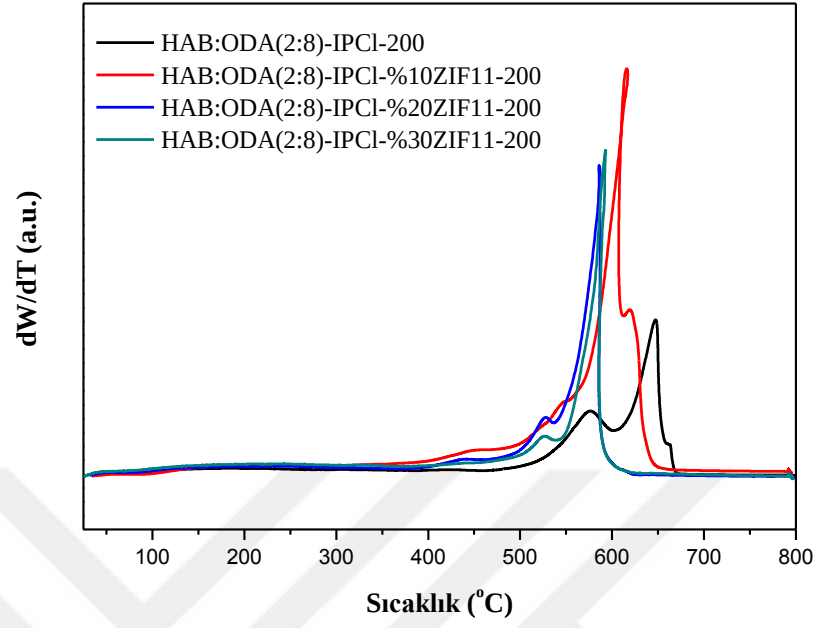
250 °C’de ısıtılma işlemi görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl membranına ait TGA analizlerine göre 250 °C’de PBO’ya dönüşüm tam gerçekleşmediği için 385-458 °C aralığında meydana gelen ~%0,8’lik kütle kaybı amid grubunun siklizasyonu ile PBO yapısına dönüşümden kaynaklanmaktadır. İkinci basamakta 458-676 °C arasında meydana gelen %90,91’lik bir kütle kaybı ise polimer omurgasının bozunmasından kaynaklanmaktadır. PHBOA (250 °C) yapısındaki membranların PHAA (200 °C) yapısındaki membranlara göre ısıtılma kararlılığının bir miktar arttığı görülmüştür. 250 °C’de ısıtılma işlemi görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerin TGA diyagramlarında ilk basamak su çıkışını, ikinci ve üçüncü basamak polimer ve ZnO yapısının bozunmasını içermektedir.

350 °C’de ısıtılma işlemi görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 karışık matrisli membranların TGA sonuçlarına göre membranların ısıtılma bozunma sıcaklığı yaklaşık 450 °C olarak bulunmuş ve bozunmanın tek basamaklı olarak gerçekleştiği görülmüştür. Tam dönüşüm halinde (350 °C) herhangi bir kütle kaybı gözlenmemiştir. Bu da 350 °C’de PBO yapısına dönüşümün gerçekleştiğini göstermektedir.

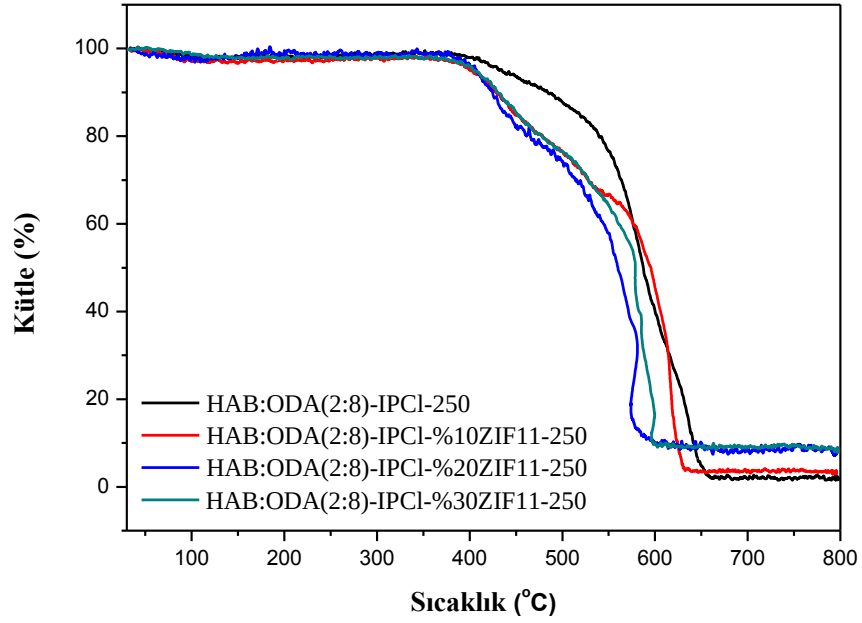
TR membranların 200 °C (PHAA), 250 °C (PHBOA) ve 350 °C (PBOA)'daki TGA grafiklerinde polimer yapısına eklenen ZIF-11'in oranı arttıkça 600 °C sonrasında kalan ZnO yapısının miktarla birlikte artış sağladığı görülmüştür. KMM'lerin dTG eğrilerinde %10-20 ve %30 ZIF-11 içeren membran flimlerinin bozunma piklerinin keskin bir pik verdiği gözlenmiştir, katkısız membran flimlerinin (200 °C-PHAA, 250 °C-PHBOA ve 350 °C-PBOA) bozunma piklerinin ise daha geniş bir pik verdiği gözlenmiştir. Buradan %10-20-30 membran filmleri için mikro seviyede, homojen şekilde bir bağlanmadan söz etmek mümkün olabilir. Ayrıca TGA analizleri polibenzoksazol yapısındaki membranların iyi ısı kararlılık gösterdiğini aynı zamanda TR polimerlerin zorlu çalışma koşullarında da kullanılabilir olduğunu kanıtlar niteliktedir [64].



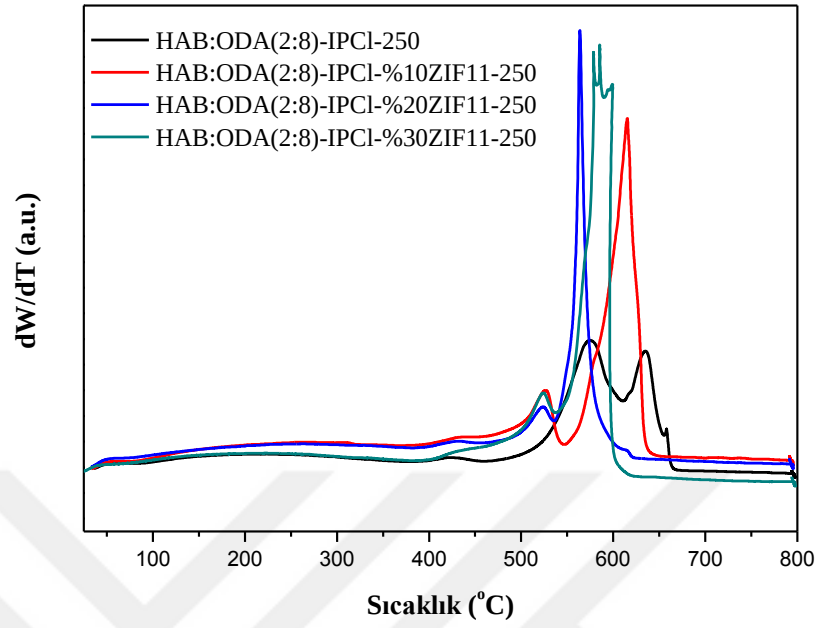
Şekil 4.28: 200 °C'de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCI/ZIF-11 KMM'lerine ait TGA grafikleri.



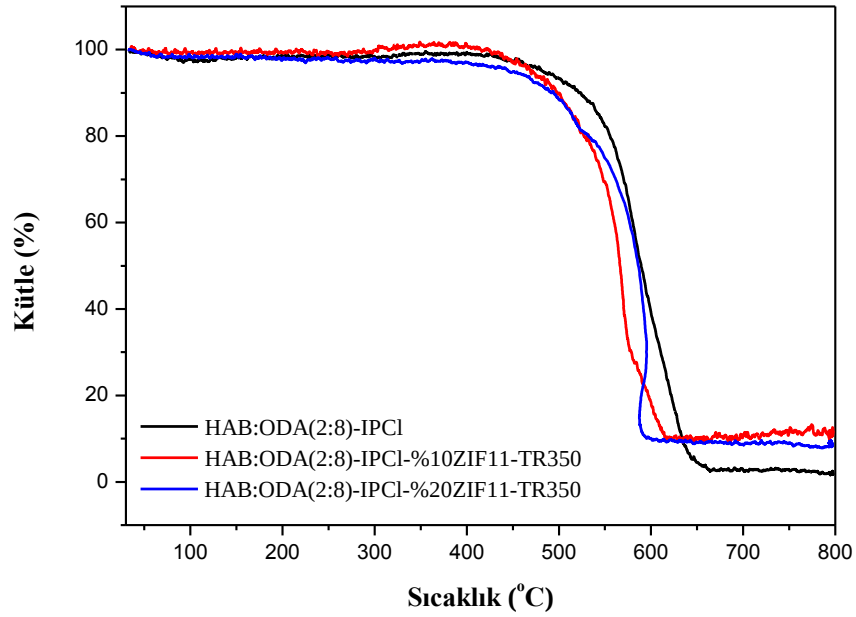
Şekil 4.29: 200 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait dTG grafikleri.



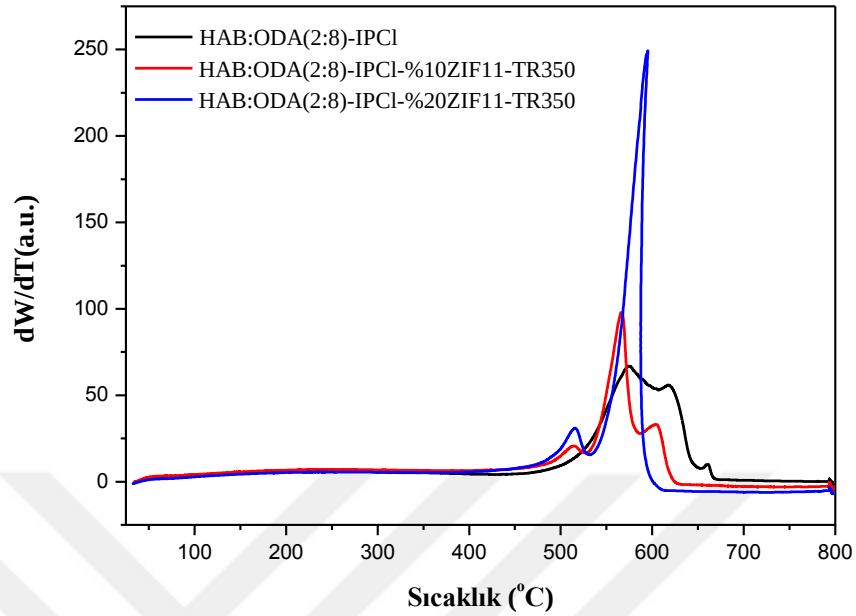
Şekil 4.30: 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait TGA grafikleri.



Şekil 4.31: 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait dTG grafikleri.



Şekil 4.32: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait TGA grafikleri.



Şekil 4.33: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait dTG grafikleri.

4.2.7. Farklı Oranlarda Hazırlanmış HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 Karışık Matris Membranların Gaz Geçirgenlik Testleri Sonuçları

Ağırlıkça %0-10-20-30 ZIF-11 katkısı içeren HAB:ODA(2:8)-IPCl karışık matrisli membran filmlerinin tek gaz geçirgenlik denemeleri %99,8 saflıkta H_2 , CH_4 , CO_2 gazları kullanılarak sabit hacim-değişken basınç gaz geçirgenlik sisteminde yapılmıştır. Denemeler 25 °C sıcaklık ve 4 bar basınçta yapılmıştır. Denemeler sonucunda geçirgenlik değerleri ve CO_2/CH_4 , H_2/CH_4 , H_2/CO_2 ideal seçicilikleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar başlangıç (200 °C), orta dönüşüm (250 °C) ve tam dönüşüm (350 °C) halleri için sırasıyla Tablo 4.5, Tablo 4.6 ve Tablo 4.7’de verilmiştir. Şekil 4.34, Şekil 4.35 ve Şekil 4.36’da başlangıç (PHAA-200 °C), orta dönüşüm (PHBOA-250 °C) ve tam dönüşüm (PBOA-350 °C) halleri için ZIF-11 miktarına göre geçirgenlik ve seçicilik sonuçları grafiksel olarak gösterilmiştir.

200 °C’de başlangıç hali polihidroksiamid-ko-amid (PHAA) KMM’lerin gaz ayırma sonuçlarına göre ise tüm gazlar için katkısız membrana göre bir artış söz konusudur. Artan ZIF-11 miktarıyla saf haldeki membrana kıyasla H_2 , CH_4 ve CO_2 geçirgenlikleri artış göstermiştir. Saf haldeki membrana göre %30 ZIF-11 yüklemesinde H_2 geçirgenliği 1,43’den 21,85 Barrer’e %1427 artış, CO_2 geçirgenliği 0,26 Barrer’den

2,89 Barrer'e %1011 yükselirken, CH₄ geçirgenliği ise 0,0047 Barrer'den 0,042 Barrer'e %793 artmıştır.

250 °C'de orta dönüşümde (PHBOA) elde edilen HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM'lerin gaz ayırma sonuçlarına göre katkısız polimere kıyasla artan ZIF-11 miktarıyla karışık matrisli membranların tüm gaz geçirgenliklerinde artış meydana gelmiştir. Saf haldeki membrana göre %30 ZIF-11 yüklemesinde H₂ geçirgenliği 2,02 Barrer'den 15,38 Barrer'e % 661 artış, CO₂ geçirgenliği 0,38 Barrer'den 1,69 Barrer'e % 345 artış göstermiştir. CH₄ geçirgenliği ise 0,0078 Barrer'den 0,024 Barrer'e % 207 artış sergilemiştir. H₂ ve CO₂ gaz moleküllerinin kinetik çapı CH₄ gaz molekülünün kinetik çapından daha küçük olduğu için polimer ve ZIF-11 gözeneklerinden H₂ ve CO₂'in difüzlenebilmesi daha kolay olmaktadır. %30 ZIF-11 katkılı KMM'ler için H₂/CH₄ ve CO₂/CH₄ seçimlilikleri sırasıyla % 147 ve % 45 artış göstermiştir.

350 °C'de işlem görmüş saf haldeki membrana göre %20 ZIF-11 yüklemesinde H₂ geçirgenliği 3,08'den 31,90 Barrer'e %935 artış, CO₂ geçirgenliği 0,65'den 3,95 Barrer'e %508 artış göstermiştir. CH₄ geçirgenliği ise 0,016'dan 0,081 Barrer'e % 406 artmıştır.

350 °C'de tam dönüşümde (PBOA) elde edilen HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM'lerin gaz ayırma sonuçlarında ise tüm gazlar için geçirgenlik değerlerinde artış söz konusudur. HAB:ODA(2:8)-IPCl/%30 ZIF-11 katkılı membran 350 °C'de tam dönüşüm işleminde elde edilmesine rağmen polimer yapısında inorganik malzeme artışından dolayı film çok kırılgan bir hal almış olup, gaz geçirgenlik sisteminde vakum etkisine dayanıklılık gösteremediğinden dolayı ölçüm alınamamıştır.

Başlangıç halindeki membranların geçirgenlik sonuçlarının birbirine oranlanmasıyla elde edilen seçimlilik sonuçları gösteren grafiğe göre seçimlilik değerleri hem H₂/CH₄ için hemde CO₂/CH₄ için %30 ZIF-11 katkı miktarında maksimum değerine ulaşmıştır. Seçimlilik değerleri saf haldeki HAB:ODA(2:8)-IPCl ile kıyaslandığında katkılı membranlarda H₂/CH₄ 304,25'den 520,24'e, CO₂/CH₄ 55,32'den 68,81'e yükseliş göstermiştir. H₂/CH₄ ve CO₂/CH₄ seçimlilikleri sırasıyla katkılı membranda % 71 ve % 25 artış göstermiştir.

Orta dönüşüm halindeki membranların geçirgenlik sonuçlarının birbirine oranlanmasıyla elde edilen seçimlilik sonuçları gösteren grafiğe göre seçimlilik değerleri %30 ZIF-11 katkı miktarında maksimum değerine ulaşmıştır. HAB:ODA(2:8)-IPCl/%30ZIF-11 membranında seçimlilik değerleri saf haldeki HAB:ODA(2:8)-IPCl ile kıyaslandığında H_2/CH_4 258,98'den 640,83'e, CO_2/CH_4 48,71'den 70,41'e yükseliş göstermiştir H_2/CH_4 ve CO_2/CH_4 seçimlilikleri sırasıyla %30 ZIF-11 katkılı membran % 147 ve % 45 artış göstermiştir.

Tam dönüşüm halindeki membranların geçirgenlik sonuçlarının birbirine oranlanmasıyla elde edilen seçimlilik sonuçları gösteren grafiğe göre seçimlilik değerleri %20 ZIF-11 katkı miktarında maksimum değerine ulaşmıştır. %20 ZIF-11 katkı miktarında H_2/CH_4 için 192,5'den 393,82'ye %105 ve CO_2/CH_4 için 40,63'den 48,76'a %20 artış göstermiştir.

Tablo 4.5: 200 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait gaz geçirgenlik ve seçicilik sonuçları.

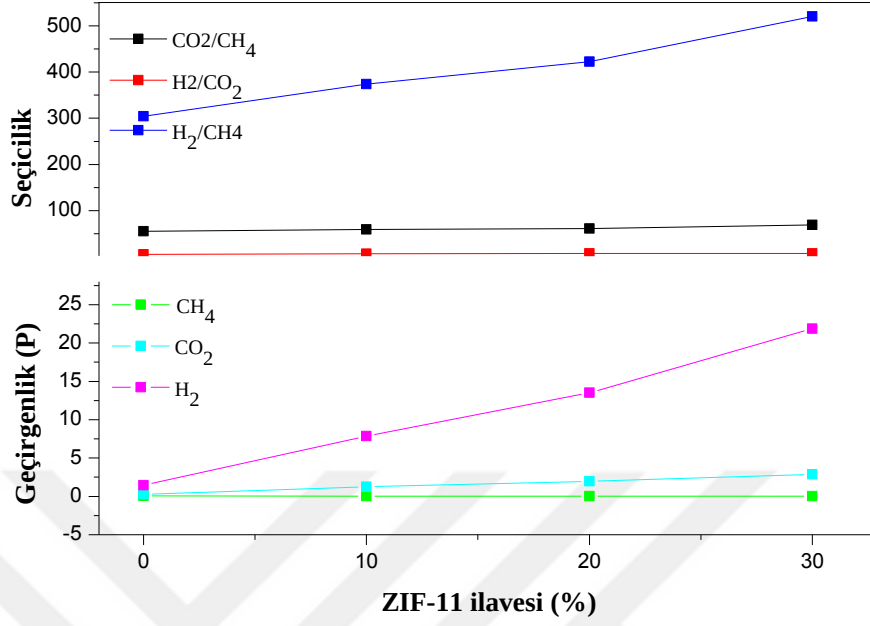
Membran(200)-ZIF11	Geçirgenlik (Barrer)			İdeal Seçicilik		
	P _(H₂)	P _(CH₄)	P _(CO₂)	$\alpha_{(H_2/CH_4)}$	$\alpha_{(H_2/CO_2)}$	$\alpha_{(CO_2/CH_4)}$
HAB:ODA(2:8)-IPCl	1,43	0,0047	0,26	304,25	5,50	55,32
HAB:ODA(2:8)-IPCl-%10ZIF-11	7,85	0,021	1,24	373,80	6,33	59,05
HAB:ODA(2:8)-IPCl -%20ZIF-11	13,52	0,032	1,95	422,50	6,93	60,93
HAB:ODA(2:8)-IPCl -%30ZIF-11	21,85	0,042	2,89	520,24	7,56	68,81

Tablo 4.6: 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait ait gaz geçirgenlik ve seçicilik sonuçları.

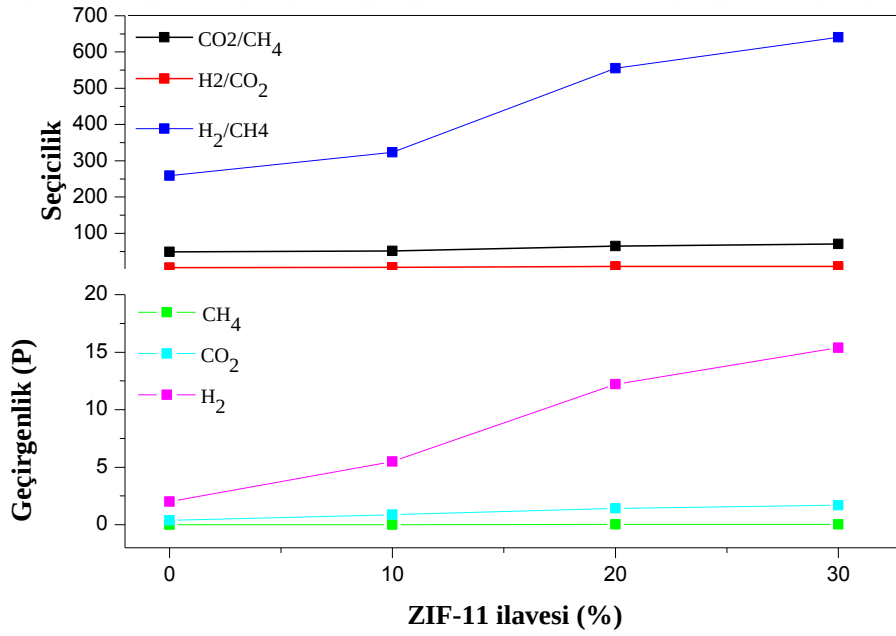
Membran(250)-ZIF11	Geçirgenlik (Barrer)			İdeal Seçicilik		
	P _(H₂)	P _(CH₄)	P _(CO₂)	$\alpha_{(H_2/CH_4)}$	$\alpha_{(H_2/CO_2)}$	$\alpha_{(CO_2/CH_4)}$
HAB:ODA(2:8)-IPCl	2,02	0,0078	0,38	258,98	5,32	48,71
HAB:ODA(2:8)-IPCl-%10ZIF-11	5,50	0,017	0,87	323,53	6,32	51,17
HAB:ODA(2:8)-IPCl -%20ZIF-11	12,21	0,022	1,43	555,00	8,53	65,05
HAB:ODA(2:8)-IPCl -%30ZIF-11	15,38	0,024	1,69	640,83	9,10	70,41

Tablo 4.7: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait gaz geçirgenlik ve seçicilik sonuçları.

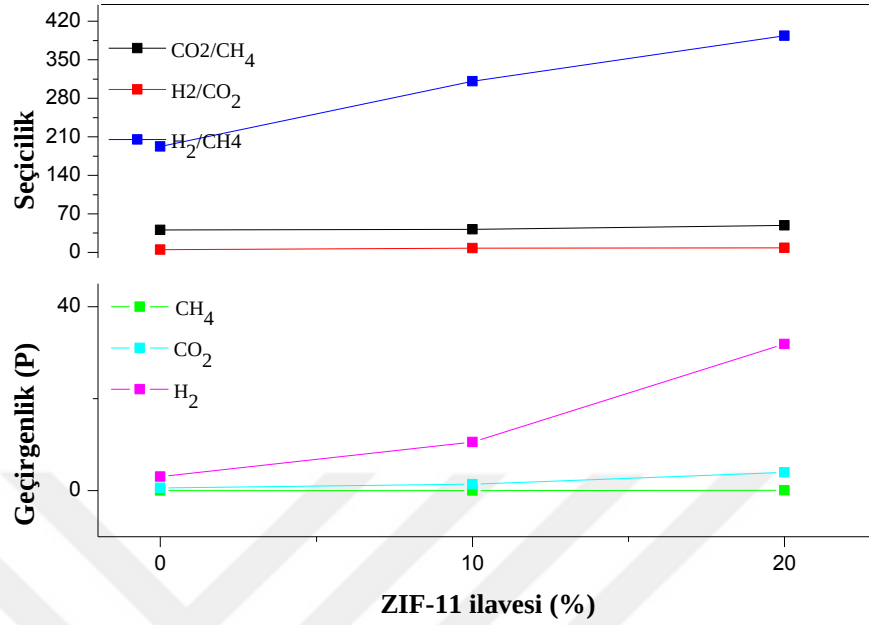
Membran(350)-ZIF11	Geçirgenlik (Barrer)			İdeal Seçicilik		
	P _(H₂)	P _(CH₄)	P _(CO₂)	$\alpha_{(H_2/CH_4)}$	$\alpha_{(H_2/CO_2)}$	$\alpha_{(CO_2/CH_4)}$
HAB:ODA(2:8)-IPCl	3,08	0,016	0,65	192,50	4,74	40,62
HAB:ODA(2:8)-IPCl-%10ZIF-11	10,58	0,034	1,43	311,18	7,39	42,05
HAB:ODA(2:8)-IPCl -%20ZIF-11	31,90	0,081	3,95	393,82	8,7	48,76



Şekil 4.34: 200 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerinin %ZIF-11 değişimine göre gaz ayırma performansları.



Şekil 4.35: 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerinin %ZIF-11 değişimine göre gaz ayırma performansları.



Şekil 4.36: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCL/ZIF-11 KMM’lerinin %ZIF-11 değişimine göre gaz ayırma performansları.

4.3. HAB:ODA(2:8)-IPCL/ZIF-7 KARIŞIK MATRİS MEMBRANLARIN KARAKTERİZASYONU

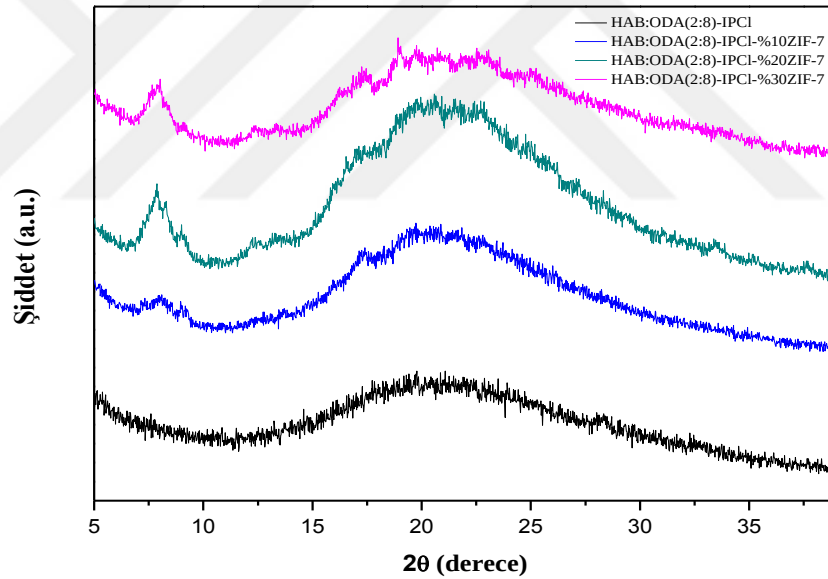
Bu kısımda katkısız ve ZIF-7 katkılı membranların karakterizasyon çalışmalarına yer verilmiştir. İlk olarak 200 °C’ye kadar kurutma işlemi yapılan ve başlangıç basamağı olarak bilinen polihidroksiamid-ko-amid (PHAA) basamağı, daha sonra orta dönüşüm olan 250 °C’ye kadar ısıtıl işlem uygulanan polihidroksiamid-benzoksazol-amid (PHBOA) basamağı ve son olarak 350 °C’de ısıtıl işlem uygulanan tam dönüşüm olarak bilinen benzoksazol yapısına dönüşen polibenzoksazol-amid (PBOA) membranların XRD, FT-IR, SEM, TMA, TGA ve gaz geçirgenlik analizleri yapılmıştır.

4.3.1. Farklı Oranlarda Hazırlanmış HAB:ODA(2:8)-IPCL/ZIF-7 Karışık Matris Membranların XRD Analizleri

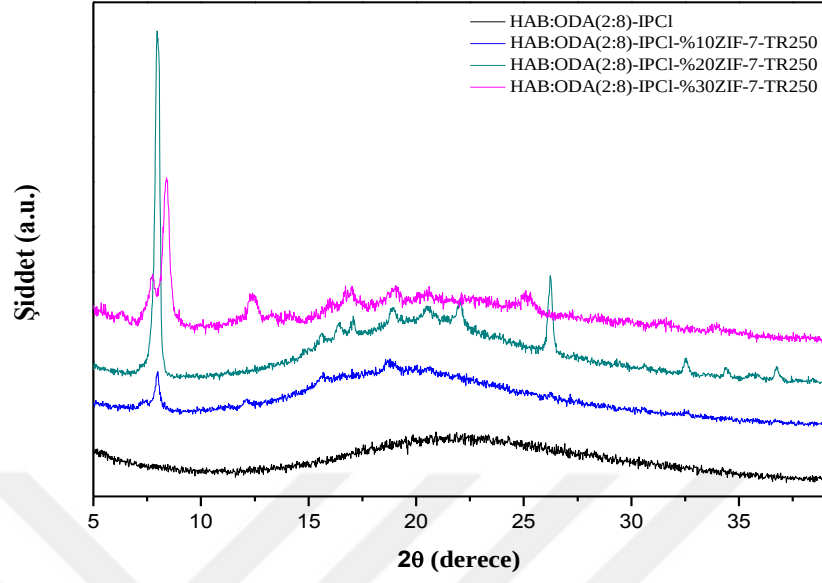
Şekil 4.37, Şekil 4.38 ve Şekil 4.39’da saf ve katkılı membranların 200 °C (PHAA), 250 °C (PHBOA) ve 350 °C (PBOA)’daki X-ışını kırınımı grafikleri verilmiştir. HAB:ODA(2:8)-IPCL kopolimeri 20° civarında geniş ve zayıf amorf bir pik vermiştir. Isıl işleminden sonra, HAB:ODA(2:8)-IPCL kopolimeri piklerinde çok önemli bir

değişiklik olmamıştır. Ancak işlem görme sıcaklığı 350 °C'ye ulaştığında kristalliğin arttığı gözlenmiştir.

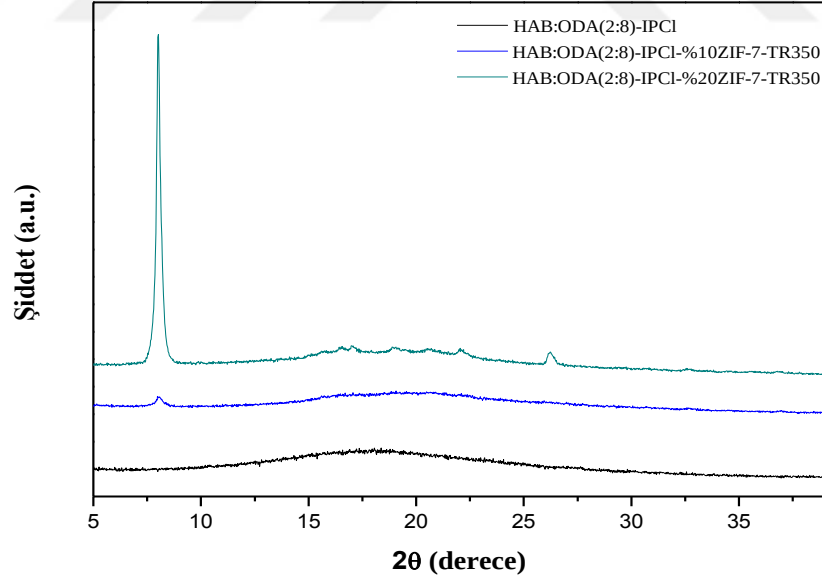
Aynı zamanda XRD grafikleri verilen ZIF-7 katkılı membranların bulundukları sıcaklıklara göre saf polimerden farklı olarak belirli bir kristal yapı düzenine sahip olduğu görülmektedir. ZIF-7'nin kristal yapısını karakterize eden XRD pikleri 7,99, 12,07, 16,27, 18,53 ve 19,61° aynı şekilde membranlara yansımıştır. Kopolimerin yapısına katılan ZIF-7 miktarı arttıkça saf haldeki polimere nispeten kristaliniteleri de bir artış göstermiştir. %30 ZIF-7 içeren membranda pikler belirgin bir şekilde ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.37: 200 °C'de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM'lerine ait XRD grafikleri.



Şekil 4.38: 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait XRD grafikleri.

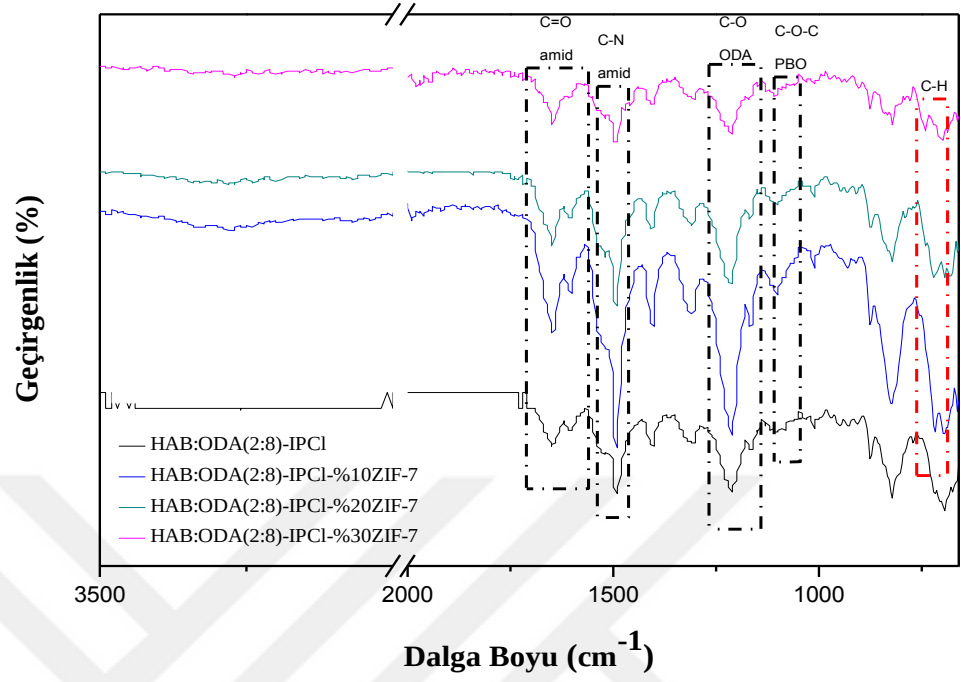


Şekil 4.39: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait XRD grafikleri.

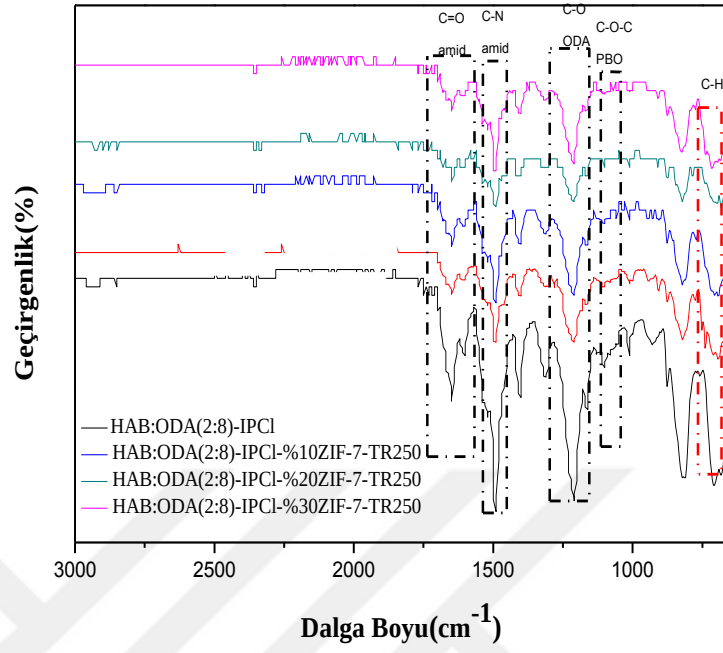
4.3.2. Farklı Oranlarda Hazırlanmış HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 Karışık Matris Membranların FT-IR Analizleri

FT-IR analizleri ile sentezlenen polimerlerin kopolimerizasyon ve ısıl yeniden düzenleme işlemleri sonucunda yapısında meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. Şekil 4.40, Şekil 4.41 ve Şekil 4.42’de katkısız ve katkılı TR membranların 200 °C (PHAA), 250 °C (PHBOA) ve 350 °C (PBOA)’daki FT-IR grafikleri verilmiştir.

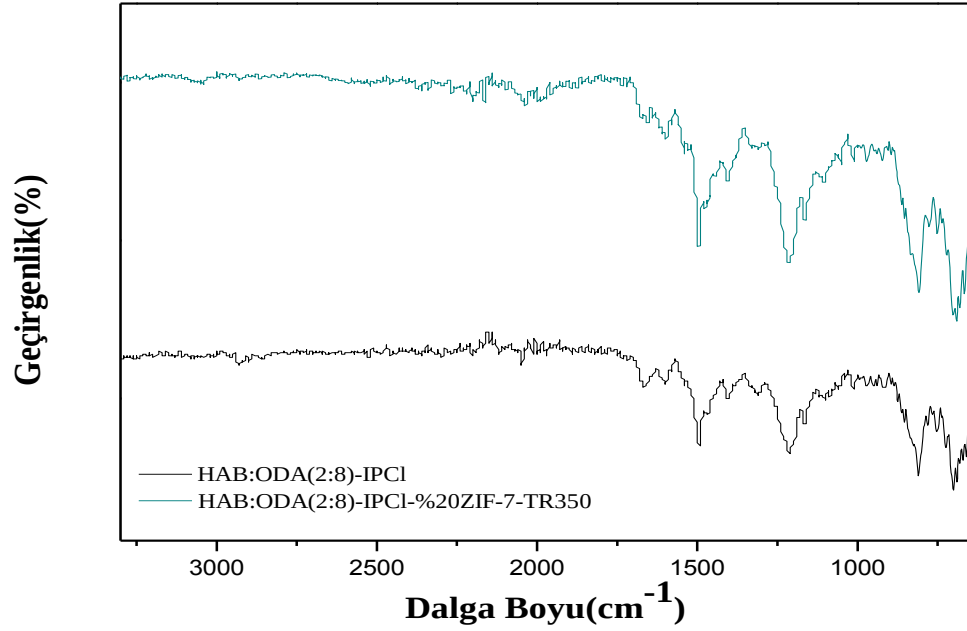
Tüm sıcaklıklardaki katkılı ve katkısız KMM’lerin FTIR grafiklerine göre, 1487 cm⁻¹’den 1512 cm⁻¹’ye kadar geçen dalga boyu aralığında amid parçasının C-N bandı, 1215 cm⁻¹’de eter bağlantısındaki C-O bağı, 1460 cm⁻¹ dalga boyu civarında C=N bağı, 1050 cm⁻¹ -C-O-C benzoksazol halkasının bağlanımı ve 1650 cm⁻¹ civarında karbonil bağı polimer yapısını karakterize eden piklerdir. PBO yapısını gösteren pik şiddeti 250 °C’de işlem görmüş membranlarda azalırken, 350 °C’de işlem görmüş membranlarda bu pik kaybolmuştur. Isıl yeniden düzenleme prosesi boyunca benzoksazol halkasının absorpsiyon şiddeti artarken, karbonil bandının absorpsiyon şiddeti azalış göstermiştir. HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 şeklinde hazırlanan karışık matrisli membranların 200, 250 ve 350 °C sıcaklıkta hem ZIF-7 hem de polimer yapısının kararlılığını koruduğu görülmüştür. ZIF-7 yapısının karakteristik piki 750 cm⁻¹’de C-H bağı gerinimi bütün sıcaklık aşamalarında membranlardaki varlığını göstermiştir. Ayrıca, polimer yapısını gösteren pikler ZIF-11 dolgusu ile hazırlanan membranlarda açıklandığı gibi bütün sıcaklık aşamalarında kendini göstermiş ve doğruluğu kanıtlanmıştır. ZIF-7 yapısı ve polimerin benzoksazol yapısının 350 °C derecede kararlılığını koruması TR-ZIF yöntemini doğrular yöndedir.



Şekil 4.40: 200 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait FT-IR grafikleri.



Şekil 4.41: 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait FT-IR grafikleri.



Şekil 4.42: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait FT-IR grafikleri.

4.3.3. Farklı Oranlarda Hazırlanmış HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 Karışık Matris Membranların SEM Analizleri

Şekil 4.43-44-45-58’de farklı oranlarda ZIF-7 içeren filmlerin farklı büyütme oranları için SEM görüntüleri yer almaktadır. Elde edilen membranlardan HAB:ODA (2:8)-IPCl-%30ZIF-7 (200 °C), HAB:ODA(2:8)-IPCl (350 °C), HAB:ODA (2:8)-IPCl-%20ZIF-7 (250 °C) ve HAB:ODA (2:8)-IPCl-%20ZIF-7 (350 °C) örneklerine ait kesit alanı SEM görüntüleri alınmıştır.

Şekil 4.43’de verilen 350 °C’de işlem görmüş katkısız KMM’nin kesitten alınan SEM görüntüleri incelendiğinde temiz ve tek düze bir yüzeye sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca filmin yüzeyinde herhangi bir çatlak veya kusur gözlenmemiştir.

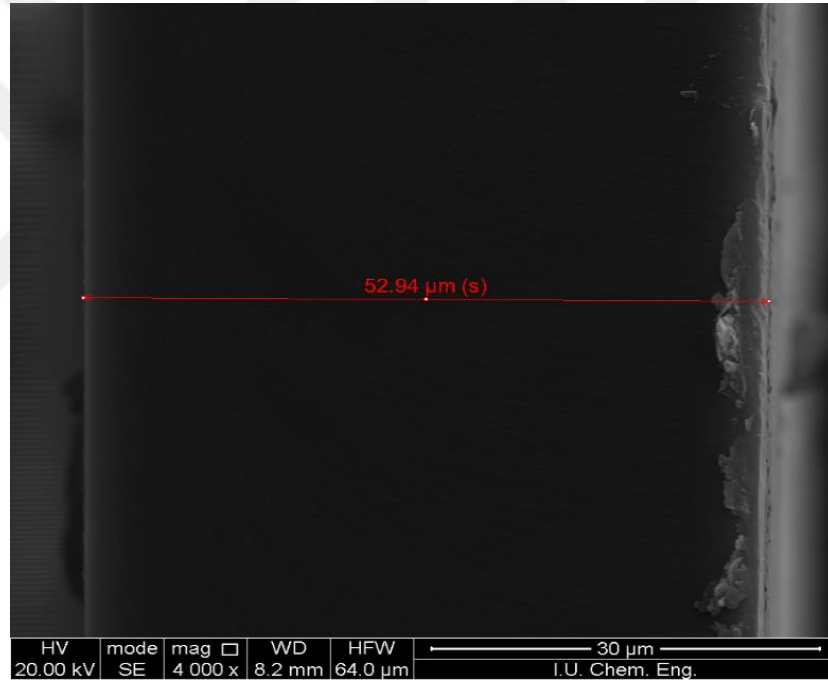
KMM’lerin görüntüleri incelendiğinde bütün sıcaklıklarda bulunan membranların kesit alanı SEM görüntüsünde saf haldeki membrana kıyasla ZIF-7 dolgusunun varlığı kanıtlanmıştır. Şekil 4.44’de 200 °C’de işlem görmüş %30 ZIF-7 içeren membran kesit alanı SEM görüntüsünde HAB:ODA(2:8)-IPCl polimerik fazına ZIF-7 taneciklerinin ilavesiyle homojen bir dağılıma sahip karışık matris membran filmleri hazırlanmış, ZIF-7 partiküllerinin topaklanarak aglomerasyona sebep olmadığı, ZIF-7 ile polimer arayüzeyinde herhangi bir boşluğun bulunmadığı ve polimer-partikül yapışmasının iyi olduğu görülmektedir.

Şekil 4.45’de verilen 250 °C’de işlem görmüş %20 katkılı KMM’nin SEM görüntülerinde partiküllerin homojen bir dağılım gösterdiği, ZIF-7 partiküllerinin topaklanarak aglomerasyona sebep olmadığı, ZIF-7 ile polimer arayüzeyinde göze çarpan önemli bir boşluğun bulunmadığı ve gözle görünür kusurların olmadığı tespit edilmiştir.

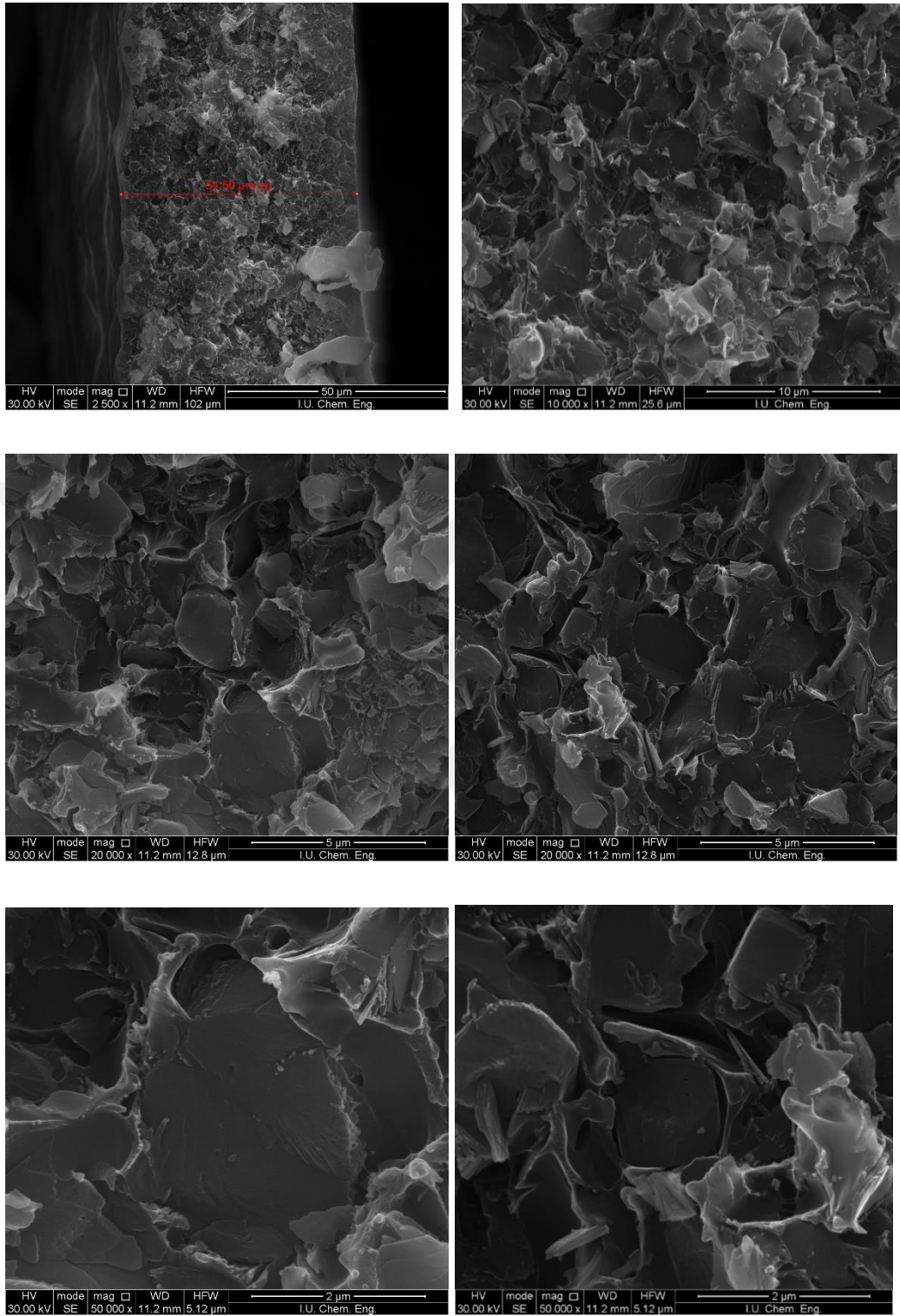
Şekil 4.46’da 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA (2:8)-IPCl-%20ZIF-7 filminin kesit alanı SEM görüntülerine göre planer yapıda kristallenmeye bağlı olarak gerçekleşen üstüste yığışmaların hacimsel olarak büyümesi ile lameler yapıda kristallerin ve katmanların varlığı görülmüştür. Şekil 4.46’da üstüste yığışmalar net bir şekilde görülmektedir. Bu durum PHAA (200 °C) yapısının benzoksazole tam dönüşümü sırasında meydana gelen yüksek rijidite yani katılıktan dolayı tabakaların yüksek oranda

sıkışmasından dolayı kaynaklanmaktadır. ZIF-7 partiküllerinin tabakalı yapılanmaya bağlı olarak dağılımının bozulduğu ve bu tabakaların arasında sıkıştıkları düşünülebilir. Burada ZIF-7 partiküllerinin yok olduğundan bahsetmek mümkün değildir, çünkü XRD ve FTIR analizlerinde ZIF-7 partiküllerinin varlığı kanıtlanmıştır.

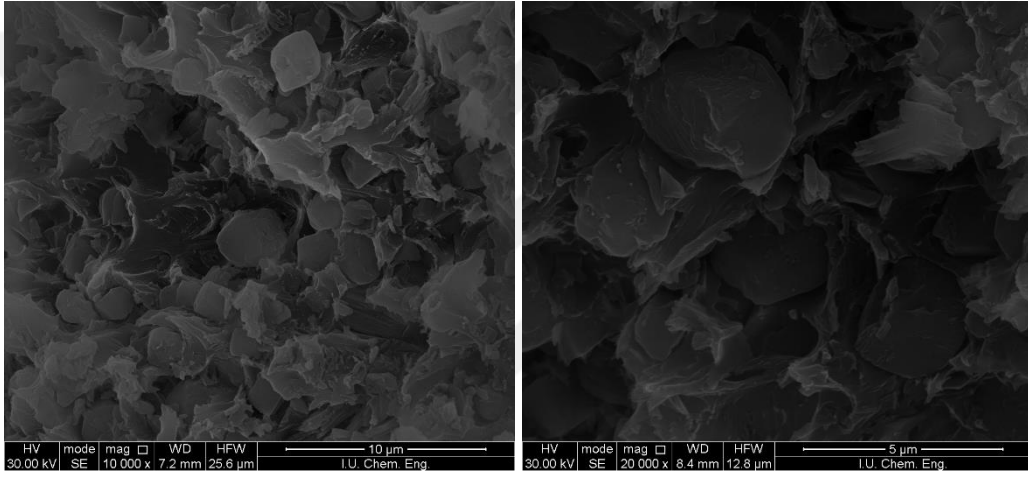
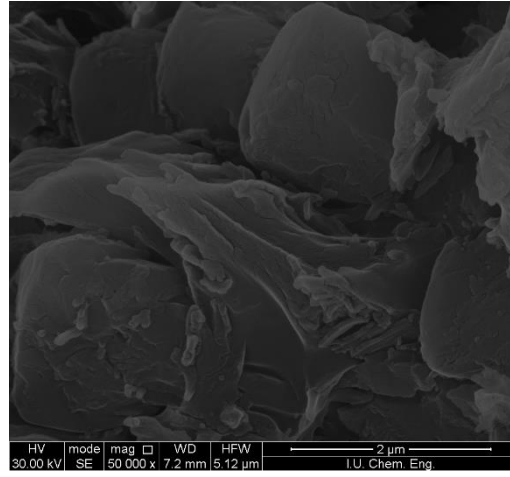
Ayrıca ZIF-7 katkılı membranlarda ZIF-7 ilavesinin membran yüzeyinde çökmelere neden olmadığı, polimer yapı içinde partikül dağılımının oldukça homojen olduğu ve gözle görünür kusurların olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca filmlerin yüzeyinde herhangi bir çatlak veya kusur gözlenmemiştir.



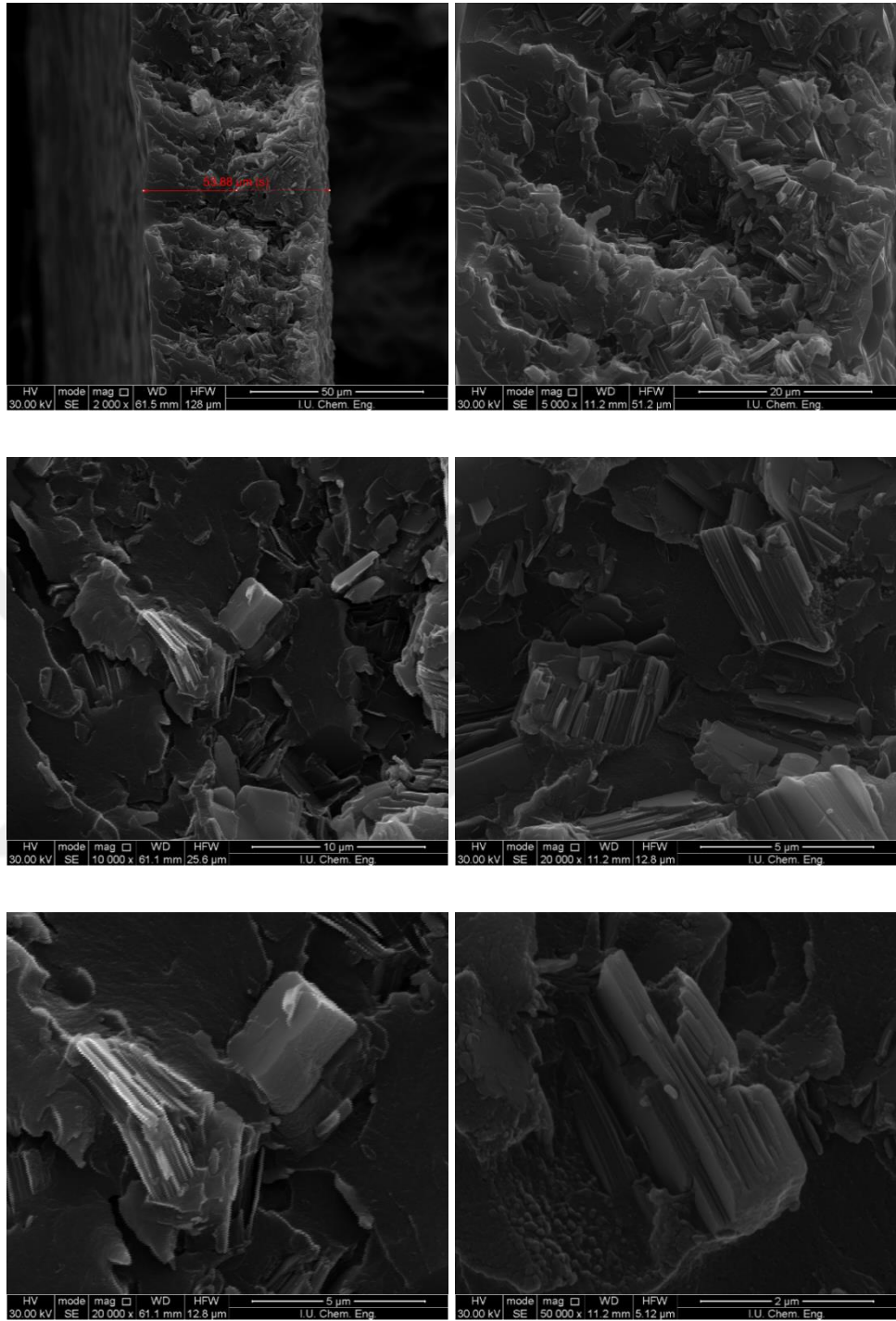
Şekil 4.43: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl membranına ait kesit alanı SEM görüntüsü.



Şekil 4.44: 200 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/%30 ZIF-7 membranına ait kesit alanı SEM görüntüleri.



Şekil 4.45: 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/%20 ZIF-7 membranına ait kesit alanı SEM görüntüleri.



Şekil 4.46: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/%20 ZIF-7 membranına ait kesit alanı SEM görüntüleri.

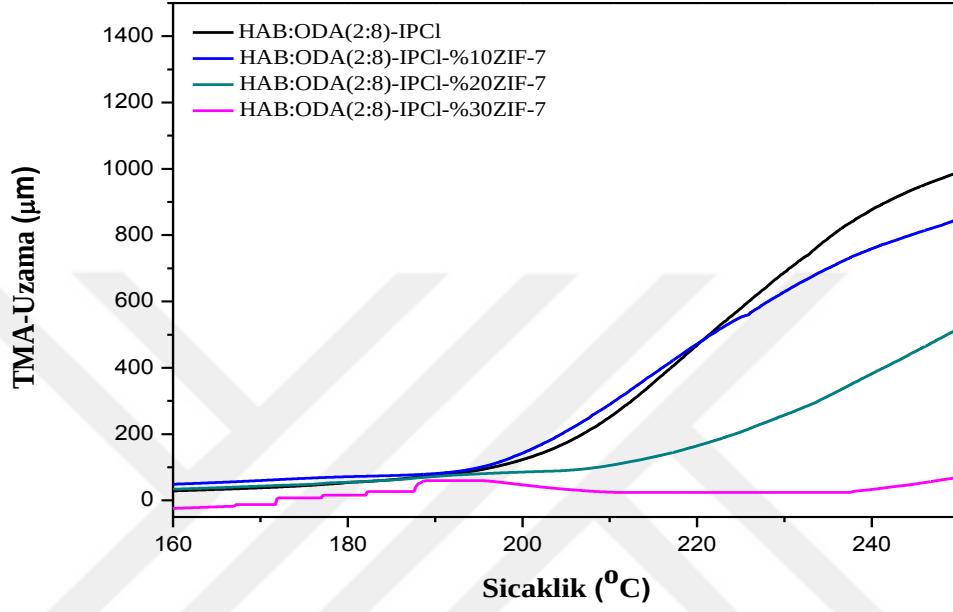
4.3.4. Farklı Oranlarda Hazırlanmış HAB:ODA(2:8)-IPCI/ZIF-7 Karışık Matris Membranların TMA Analizleri

Farklı oranlarda ve sıcaklıklarda elde edilen karışık matris membranların ısı mekanik analizleri TMA cihazında 5 °C/dk sıcaklık artış hızıyla 20 °C'den 440 °C çıkarılan ve yine aynı şekilde oda sıcaklığına soğutulan membranlara 1 mN/dk artış hızıyla 50 mN çekme kuvveti uygulanarak yapılmıştır. Numunelerin herhangi bir kopma işlemine maruz kalmaması için uygulanan kuvvet yavaş yavaş arttırılmıştır. TMA analizleri ile membranların sıcaklığa karşı uzama miktarlarına göre camsı geçiş sıcaklıkları T_g , ısı genleşme katsayısı (CTE) ve elastisite modülü (E') verileri hesaplanmıştır.

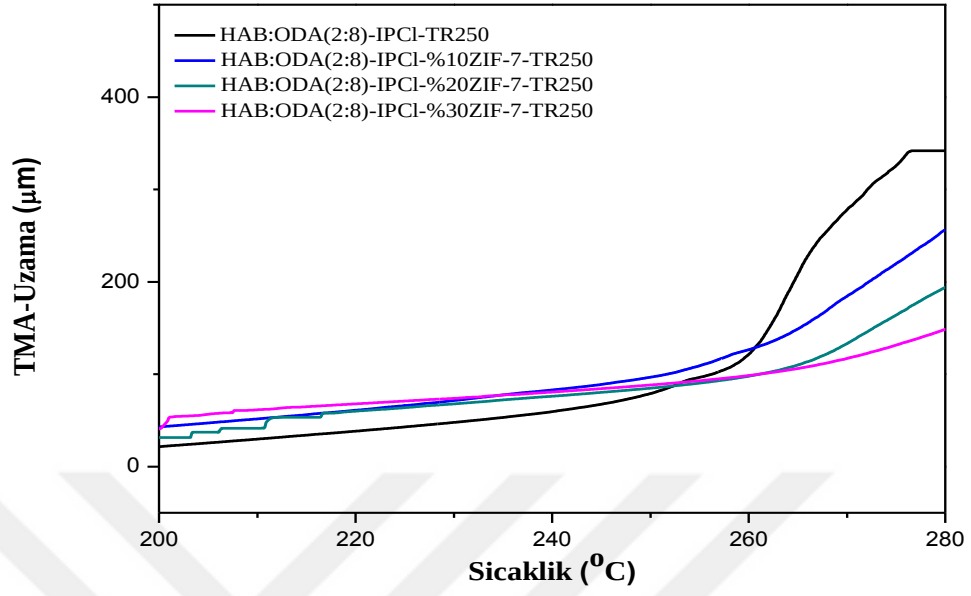
Şekil 4.47-4.48 ve 4.49'da 200, 250 ve 350 °C'de işlem görmüş, farklı oranlarda ZIF-7 içeren karışık matris membranların uzama (TMA) değerlerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. TMA grafikleri incelendiğinde, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve elastisite modülünün polimerin işlem gördüğü tüm sıcaklıklarda katkısız membranlara kıyasla polimerin içindeki ZIF-7 miktarı arttıkça artış gösterdiği görülmüştür. Artan ZIF-7 miktarı ile saf polimere göre T_g 'nin artışı, ZIF-7'nin polimerle moleküler düzeyde bir bağlanma oluşturmasıyla polimerin zincirsel hareketlerini kısıtlama özelliğinden dolayı olduğu düşünülmektedir [46].

Farklı dolgu miktarları ve sıcaklıkları ile hazırlanan membranların elastisite modülü değerleri incelendiğinde polimer fazların camsı geçiş sıcaklıkları altında ve üstünde farklı davranışlar göstermektedir. Camsı geçiş sıcaklığının altında polimer yapısı katı olması sebebiyle zincirsel hareketliliğin olmamasından dolayı camsı geçiş sıcaklıklarının altında birbirlerine benzer şekilde daha az uzama miktarları göstermiştir. Bu sebepten dolayı membranların yüksek ve kararlı modül değerine sahip olduğu açık bir şekilde görülmektedir. ZIF-7 partiküllerinin artışı ile daha katı ve kırılğan filmler elde edilmiş ve Elastisite modülü (E')'nin arttığı gözlenmiştir. Elastisite modülü artarken kırılma gerilimlerinin düştüğü görülmüştür. Elastisite modülü ile elastik deformasyon direnci karakterize edildiğinden dolayı ZIF-7 miktarının artışıyla filmlerin anti-deformasyon kapasitesinin artmıştır [83]. Isıl genleşme katsayısı (CTE) ise artan ZIF-7 miktarıyla azalma göstermiştir. Artan ZIF-7 miktarıyla CTE'nin azalma sebebi polimer matrisinde ZIF-7'nin katılığı ve iyi dağıtılması ile açıklanmaktadır. Ayrıca ısı genleşme katsayısındaki azalmanın bir diğer sebebi olarak polimer ve dolgu arasındaki ısı genleşme ve katılık farkından dolayı meydana geldiği düşünülmektedir [84]. Buna

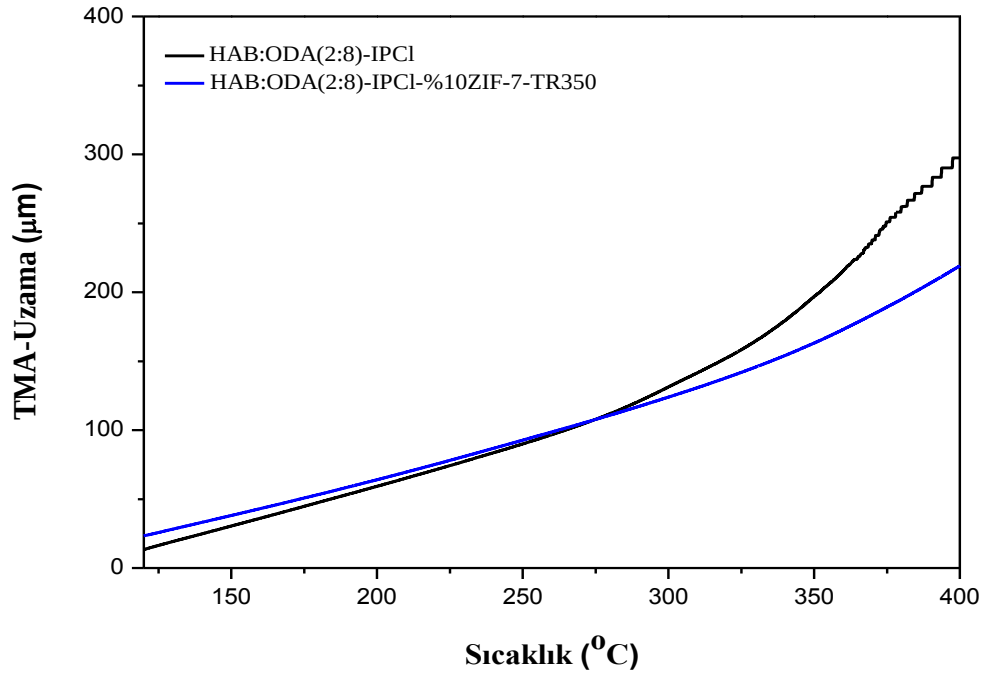
bağlı olarak artan sıcaklıkla ZIF-7'nin polimer zincirlerinin genişlemesini engelleyici etki göstermesi ısı genleşme katsayısının azalmasında önemli bir etken olarak görülmektedir [85].



Şekil 4.47: 200 °C'de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM'lerine ait TMA grafikleri.



Şekil 4.48: 250 $^{\circ}\text{C}$ 'de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM'lerine ait TMA grafikleri.



Şekil 4.49: 350 $^{\circ}\text{C}$ 'de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM'lerine ait TMA grafikleri.

Tablo 4.8: Farklı sıcaklıklarda işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCL/ZIF-7 KMM'lerine ait T_g , CTE ve E' değerleri.

Membran	Camsı Geçiş Sıcaklığı (T_g) ($^{\circ}\text{C}$)	Isıl Genleşme Katsayısı (CTE) ($1/^{\circ}\text{C}$)	Elastisite Modülü (E') (Pa)
HAB:ODA(2:8)-IPCL-200 $^{\circ}\text{C}$	201,00	$4,4 \times 10^{-3}$	$4,58 \times 10^5$
HAB:ODA(2:8)-IPCL-%10ZIF-7-200 $^{\circ}\text{C}$	203,10	$1,66 \times 10^{-3}$	$7,55 \times 10^5$
HAB:ODA(2:8)-IPCL-%20ZIF-7-200 $^{\circ}\text{C}$	220,10	$1,71 \times 10^{-3}$	$8,28 \times 10^5$
HAB:ODA(2:8)-IPCL-%30ZIF-7-200 $^{\circ}\text{C}$	247,90	$1,25 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^6$
HAB:ODA(2:8)-IPCL-250 $^{\circ}\text{C}$	260,00	$4,25 \times 10^{-3}$	$4,15 \times 10^6$
HAB:ODA(2:8)-IPCL-%10ZIF-7-250 $^{\circ}\text{C}$	262,10	$1,61 \times 10^{-3}$	$7,27 \times 10^6$
HAB:ODA(2:8)-IPCL-%20ZIF-7-250 $^{\circ}\text{C}$	284,20	$1,34 \times 10^{-3}$	$7,8 \times 10^6$
HAB:ODA(2:8)-IPCL-%30ZIF-7-250 $^{\circ}\text{C}$	277,60	$1,28 \times 10^{-3}$	$6,4 \times 10^6$
HAB:ODA(2:8)-IPCL-350 $^{\circ}\text{C}$	330,20	$5,18 \times 10^{-4}$	$7,14 \times 10^6$
HAB:ODA(2:8)-IPCL-%10ZIF-7-350 $^{\circ}\text{C}$	360,00	$2,43 \times 10^{-4}$	$1,05 \times 10^7$

4.3.5. Farklı Oranlarda Hazırlanmış HAB:ODA(2:8)-IPCL/ZIF-7 Karışık Matris Membranların TGA Analizleri

Şekil 4.50, Şekil 4.52 ve Şekil 4.54'de katkısız ve katkılı 200 $^{\circ}\text{C}$ 'de işlem görmüş (PHAA), 250 $^{\circ}\text{C}$ 'de işlem görmüş (PHBOA) ve 350 $^{\circ}\text{C}$ 'de işlem görmüş (PBOA) TR membranların termogravimetrik analiz (TGA) grafikleri verilmiştir. Şekil 4.51-53-55'de TR membranlara ait dTG eğrileri yer almaktadır. Analizlerde 5-6 mg arası tartılan örnekler, alumina kröze içinde oda sıcaklığından 800 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızı ile hava akımı (300 ml/dak.) altında ısıtılarak termal-oksidatif bozunma davranışları tespit edilmiştir.

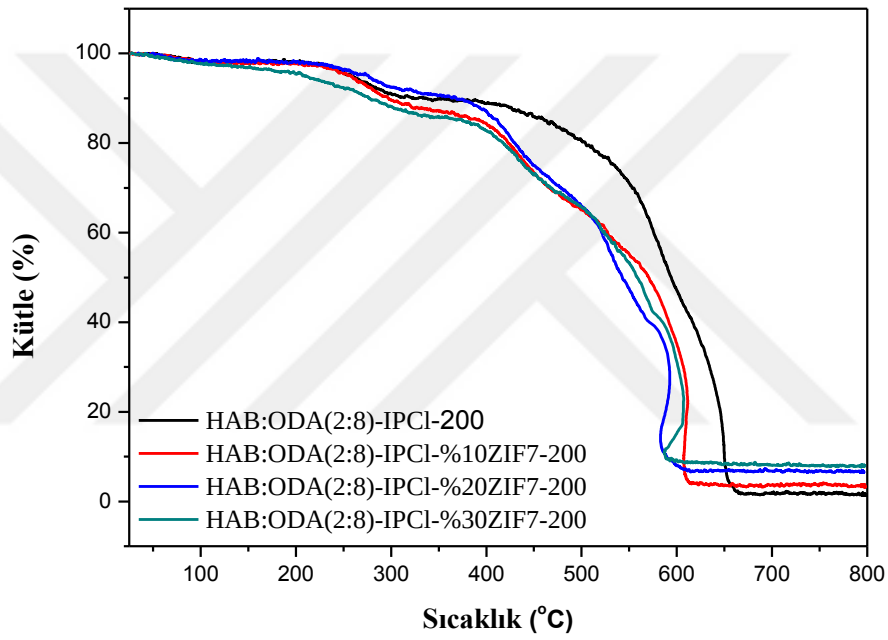
HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 karışık matrisli membranların 20 °C sıcaklıktan ~115 °C'a kadar kaydedilen ~%2'lik ağırlık kaybının membranların absorpladığı nemden ileri geldiği düşünülmektedir. 200 °C'de işlem görmüş katkısız membranın bozunma termogramından kütle kaybının iki basamaklı olarak meydana geldiği görülmektedir. 201-321 °C sıcaklığı arasındaki ~%7,6'lık kütle azalışının hem ısıtma işlemi sonucunda meydana gelen H₂O çıkışıyla hem de membranların yapısından uzaklaşan NMP çözücüsünü temsil ettiği düşünülmektedir. Başlangıç aşamasındaki (200 °C) membranların NMP'nin kaynama noktası (204 °C) altında çalışılması NMP'yi tamamen ortamdan uzaklaştırmaya yetmemiştir. 450 °C'den sonra meydana gelen ikinci ağırlık kaybı ise HAB:ODA(2:8)-IPCl yapısının ısıtma bozunmasını göstermektedir. 200 °C'de ısıtma işlemi görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM'lerin TGA ve dTG diagramları incelendiğinde bozunmanın 3 basamaklı olduğu ve bozunma başlangıç sıcaklığının bir miktar azaldığı görülmüştür. İlk basamak (200-360 °C aralığı) dehidrasyon reaksiyonu sonucunda yapıdan su çıkışı ve tam dönüşüm yapısı olan polibenzoksazol yapısına dönüşümü, ikinci ve üçüncü basamak (380-630 °C aralığı) ZIF-7 yapısının ve polimer omurgasının bozunmasını içermektedir.

250 °C'de ısıtma işlemi görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 karışık matrisli membranların TGA sonuçlarına göre membranların ısıtma bozunma sıcaklığı yaklaşık 420 °C olarak bulunmuştur. Bu aşamada meydana gelen 250 °C sıcaklığa kadar kütle azalmasının az olmasının sebebi amid grubunun siklizasyonu ile PBO yapısına dönüşen kısmın az olmasından kaynaklanmaktadır. İkinci ve üçüncü basamak polimer ve ZnO yapısının bozunmasını içermektedir.

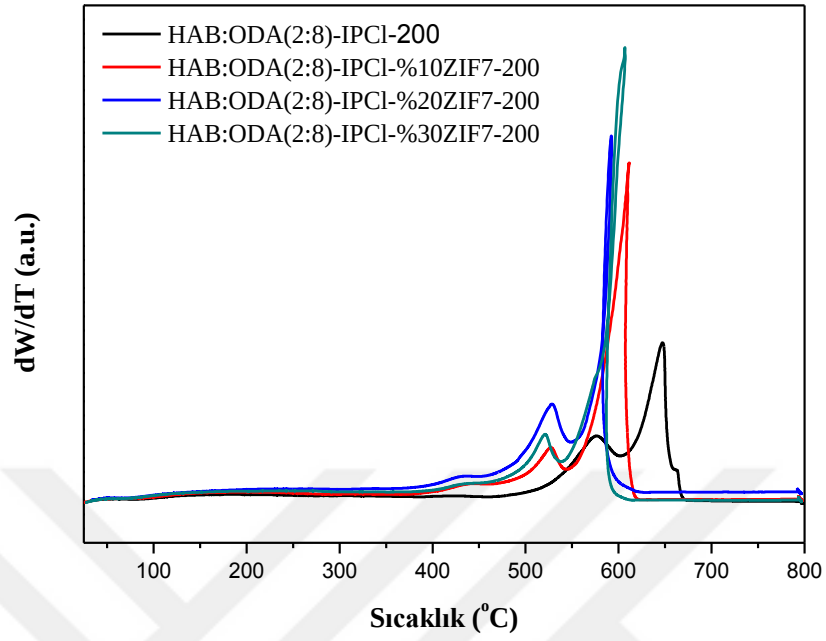
350 °C'de ısıtma işlemi görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 karışık matrisli membranların TGA sonuçlarına göre membranların ısıtma bozunma sıcaklığı yaklaşık 450 °C olarak bulunmuştur. 350 °C'de PBO'ya tam dönüşüm yapısının elde edilmesiyle çözücü ve su çıkışı reaksiyonunun olmadığı TGA diyagramlarında görülmektedir.

TR membranların 200 °C (PHAA), 250 °C (PHBOA) ve 350 °C (PBOA)'daki TGA grafiklerinde polimer yapısına eklenen ZIF-7 miktarı arttıkça 600 °C sonrasında kalan ZnO yapısının artış sağladığı görülmüştür. KMM'lerin dTG eğrilerinde %10-20 ve %30

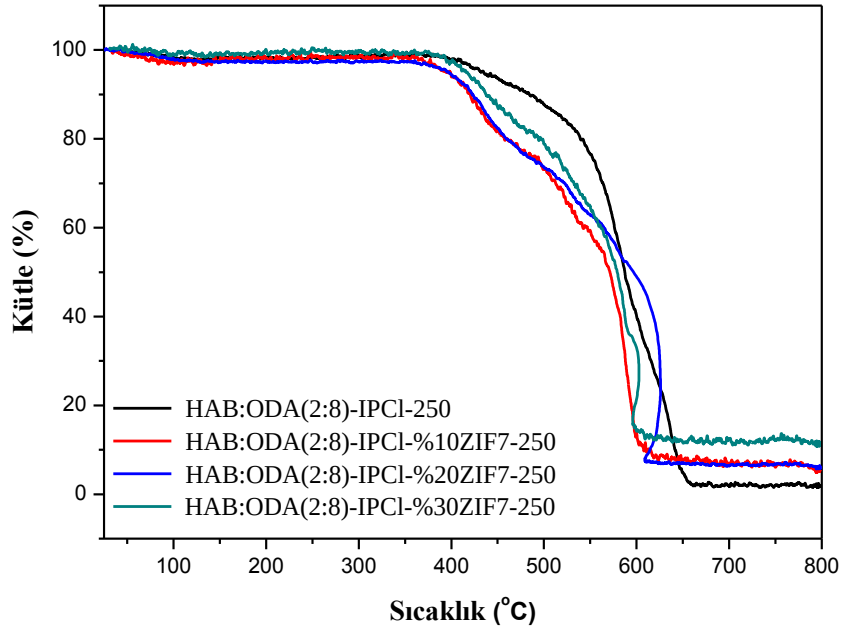
ZIF-7 içeren membran filmlerinin bozunma piklerinin keskin bir pik verdiği gözlenmiştir, katkısız membran filmlerinin (200 °C-PHAA, 250 °C-PHBOA ve 350 °C-PBOA) bozunma piklerinin ise daha geniş bir pik verdiği gözlenmiştir. Buradan %10-20-30 membran filmleri için mikro seviyede, homojen şekilde bir bağlanmadan söz etmek mümkün olabilir. Ayrıca TGA analizleri polibenzoksazol yapısındaki membranların iyi ısı kararlılık gösterdiğini aynı zamanda TR polimerlerin zorlu çalışma koşullarında da kullanılabilir olduğunu kanıtlar niteliktedir [64].



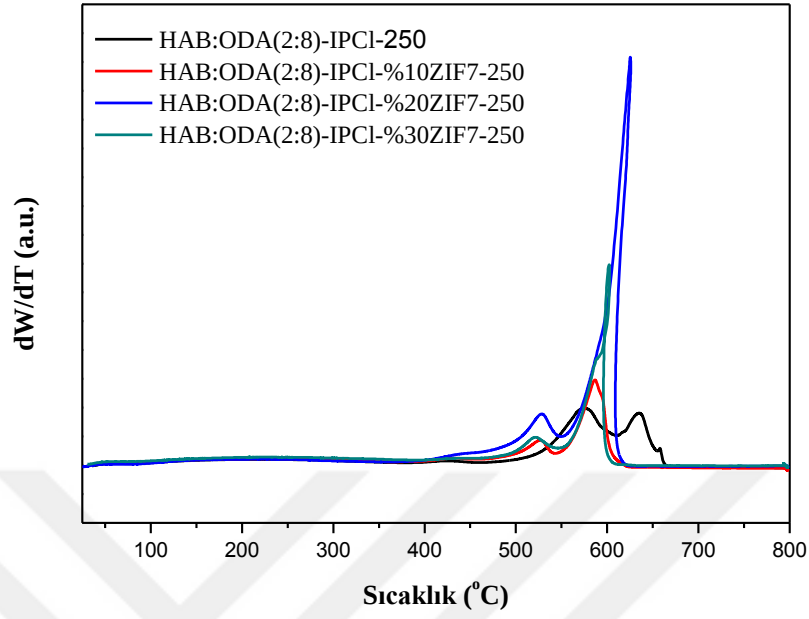
Şekil 4.50: 200 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait TGA grafikleri.



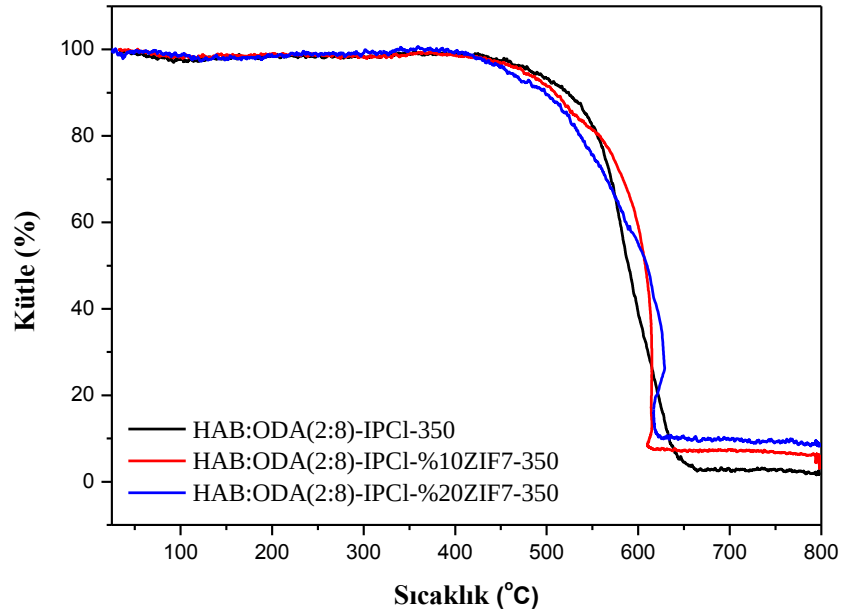
Şekil 4.51: 200 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait dTG grafikleri.



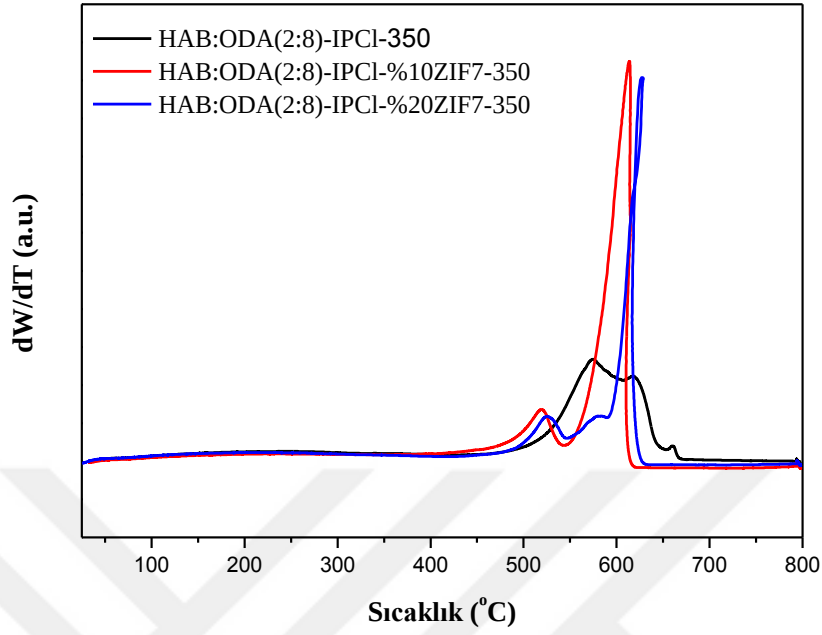
Şekil 4.52: 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait TGA grafikleri.



Şekil 4.53: 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait dTG grafikleri.



Şekil 4.54: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait TGA grafikleri.



Şekil 4.55: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait dTG grafikleri.

4.3.6. Farklı Oranlarda Hazırlanmış HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 Karışık Matris Membranların Gaz Geçirgenlik Testleri Sonuçları

Ağırlıkça %0-10-20-30 ZIF-7 katkısı içeren HAB:ODA(2:8)-IPCl karışık matrisli membran filmlerinin tek gaz geçirgenlik denemeleri %99,8 saflıkta H₂, CH₄, CO₂ gazları kullanılarak sabit hacim-değişken basınç gaz geçirgenlik sisteminde yapılmıştır. Denemeler 25 °C sıcaklık ve 4 bar basınçta yapılmıştır. Denemeler sonucunda geçirgenlik değerleri ve CO₂/CH₄, H₂/CH₄, H₂/CO₂ ideal seçicilikleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar başlangıç (200 °C), orta dönüşüm (250 °C) ve tam dönüşüm (350 °C) halleri için sırasıyla Tablo 4.9, Tablo 4.10 ve Tablo 4.11’de verilmiştir. Şekil 4.56, Şekil 4.57 ve Şekil 4.58’de başlangıç (200 °C), orta dönüşüm (250 °C) ve tam dönüşüm (350 °C) halleri için ZIF-7 miktarına göre geçirgenlik ve seçicilik sonuçları grafiksel olarak gösterilmiştir.

200 °C’de işlem görmüş PHAA, 250 °C’de işlem görmüş PHBOA ve 350 °C’de işlem görmüş PBOA yapılarının gaz ayırma özelliklerine bakıldığında ısı işlem sıcaklığı arttıkça gaz geçirgenlik değerlerinin artış gösterdiği görülmüştür. 200 °C’de başlangıç

hali polihidroksiamid-ko-amid (PHAA) membranının H_2 geçirgenliği 1,43 Barrer iken PHBOA-250 için 2,02 Barrer ve PBOA-350 için 3,08 Barrer değerine artış göstermiştir.

200 °C’de başlangıç hali polihidroksiamid-ko-amid (PHAA) KMM’lerin gaz ayırma sonuçlarına göre ise tüm gazlar için katkısız membrana göre bir artış söz konusudur. Artan ZIF-7 miktarıyla saf haldeki membrana kıyasla H_2 , CH_4 ve CO_2 geçirgenlikleri artış göstermiştir. Saf haldeki membrana göre %30 ZIF-7 yüklemesinde H_2 geçirgenliği 1,43’den 15,2 Barrer’e, CO_2 geçirgenliği 0,26 Barrer’den 1,91 Barrer’e yükselmiştir. CH_4 geçirgenliği ise 0,0047 Barrer’den 0,029 Barrer’e artmıştır.

250 °C’de orta dönüşümde (PHBOA) elde edilen HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerin gaz ayırma sonuçlarına göre katkısız polimere kıyasla artan ZIF-7 miktarıyla kompozit membranların tüm gaz geçirgenliklerinde artış meydana gelmiştir. Saf haldeki membrana göre %30 ZIF-7 yüklemesinde H_2 geçirgenliği 2,02 Barrer’den 7,69 Barrer’e % 281 artış, CO_2 geçirgenliği 0,38 Barrer’dan 1,05 Barrer’e % 176 artış göstermiştir. CH_4 geçirgenliği ise 0,0078 Barrer’den 0,0172 Barrer’e % 121 artış sergilemiştir. H_2 ve CO_2 gaz moleküllerinin kinetik çapı CH_4 gaz molekülünün kinetik çapından daha küçük olduğu için polimer ve ZIF-7 gözeneklerinden H_2 ve CO_2 ’in difüzlenebilmesi daha kolay olmaktadır. %30 ZIF-7 katkılı KMM’ler için H_2/CH_4 ve CO_2/CH_4 seçimlilikleri sırasıyla % 72 ve % 25 artış göstermiştir.

350 °C’de tam dönüşümde (PBOA) elde edilen HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerin gaz ayırma sonuçlarında ise tüm gazlar için geçirgenlik değerlerinde artış söz konusudur. 350 °C’de işlem görmüş saf haldeki membrana göre %20 ZIF-7 yüklemesinde H_2 geçirgenliği 3,08’den 9,35 Barrer’e %204 artış, CO_2 geçirgenliği 0,65’den 1,34 Barrer’e %106 artış göstermiştir. CH_4 geçirgenliği ise 0,016’dan 0,025 Barrer’e % 56 artmıştır. HAB:ODA(2:8)-IPCl/%30 ZIF-7 katkılı membran 350 °C’de tam dönüşüm işleminde elde edilmesine rağmen polimer yapısında inorganik malzeme artışından dolayı film çok kırılğan bir hal almış olup, gaz geçirgenlik sisteminde vakum etkisine dayanıklılık gösteremediğinden dolayı ölçüm alınamamıştır.

Başlangıç halindeki membranların geçirgenlik sonuçlarının birbirine oranlanmasıyla elde edilen seçimlilik sonuçları gösteren grafiğe göre seçimlilik değerleri %30 ZIF-7 katkı miktarında maksimum değerine ulaşmıştır. HAB:ODA(2:8)-IPCl/%30 ZIF-7

membranında seçimlilik değerleri saf haldeki HAB:ODA(2:8)-IPCl ile kıyaslandığında H_2/CH_4 304,26'dan 524,14'e, CO_2/CH_4 55,32'den 65,86'ya artış göstermiştir.

Orta dönüşüm halindeki membranların geçirgenlik sonuçlarının birbirine oranlanmasıyla elde edilen seçimlilik sonuçları gösteren grafiğe göre seçimlilik değerleri %30 ZIF-7 katkı miktarında maksimum değerine ulaşmıştır. HAB:ODA(2:8)-IPCl/%30ZIF-7 membranında seçimlilik değerleri saf haldeki HAB:ODA(2:8)-IPCl ile kıyaslandığında H_2/CH_4 258,98'den 447,09'a, CO_2/CH_4 48,71'den 61,04'e yükseliş göstermiştir.

Tam dönüşüm halindeki membranların geçirgenlik sonuçlarının birbirine oranlanmasıyla elde edilen seçimlilik sonuçları gösteren grafiğe göre seçimlilik değerleri %20 ZIF-7 katkı miktarında artış göstermiştir. %20 ZIF-7 katkı miktarında, seçimliliklerde H_2/CH_4 192,5'dan 374'e % 94 ve CO_2/CH_4 40,63'den 53,6'ya %32 artış göstermiştir.

Tablo 4.9: 200 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait gaz geçirgenlik ve seçicilik sonuçları.

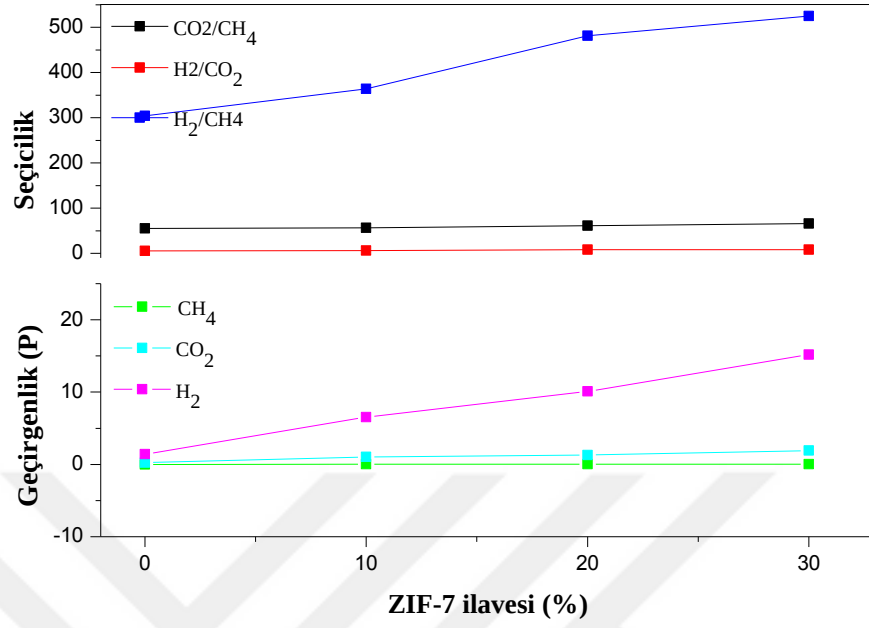
Membran-200	Geçirgenlik (Barrer)			İdeal Seçicilik		
	P _(H₂)	P _(CH₄)	P _(CO₂)	$\alpha_{(H_2/CH_4)}$	$\alpha_{(H_2/CO_2)}$	$\alpha_{(CO_2/CH_4)}$
HAB:ODA(2:8)-IPCl	1,43	0,0047	0,26	304,26	5,50	55,32
HAB:ODA(2:8)-IPCl-%10ZIF-7	6,55	0,018	1,02	363,89	6,42	56,67
HAB:ODA(2:8)-IPCl -%20ZIF-7	10,11	0,021	1,28	481,43	7,89	60,95
HAB:ODA(2:8)-IPCl -%30ZIF-7	15,20	0,029	1,91	524,14	7,98	65,86

Tablo 4.10: 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait gaz geçirgenlik ve seçicilik sonuçları.

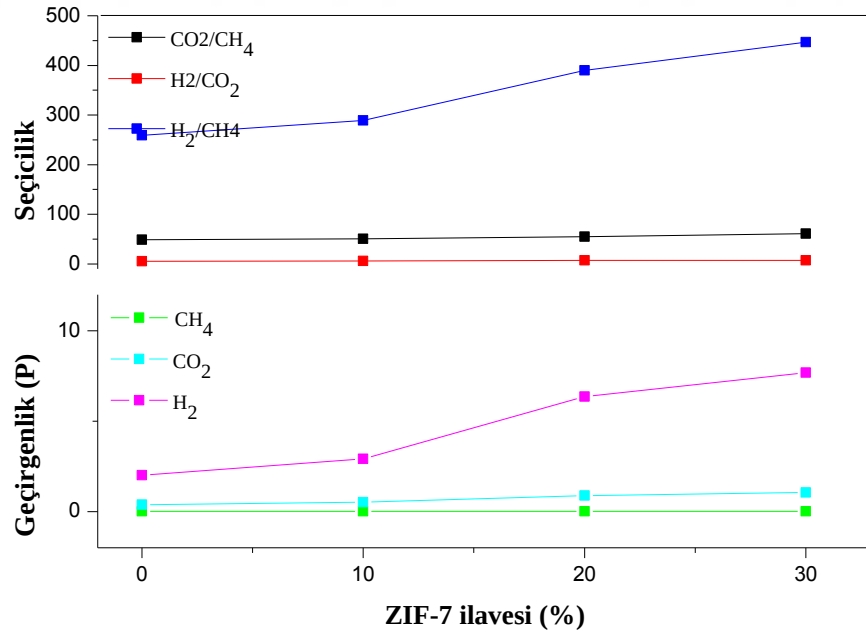
Membran-250	Geçirgenlik (Barrer)			İdeal Seçicilik		
	P _(H₂)	P _(CH₄)	P _(CO₂)	$\alpha_{(H_2/CH_4)}$	$\alpha_{(H_2/CO_2)}$	$\alpha_{(CO_2/CH_4)}$
HAB:ODA(2:8)-IPCl	2,02	0,0078	0,38	258,98	5,32	48,71
HAB:ODA(2:8)-IPCl-%10ZIF-7	2,92	0,0101	0,51	289,11	5,72	50,49
HAB:ODA(2:8)-IPCl -%20ZIF-7	6,36	0,0163	0,89	390,18	7,14	54,6
HAB:ODA(2:8)-IPCl -%30ZIF-7	7,69	0,0172	1,05	447,09	7,32	61,04

Tablo 4.11: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait gaz geçirgenlik ve ideal seçicilik sonuçları.

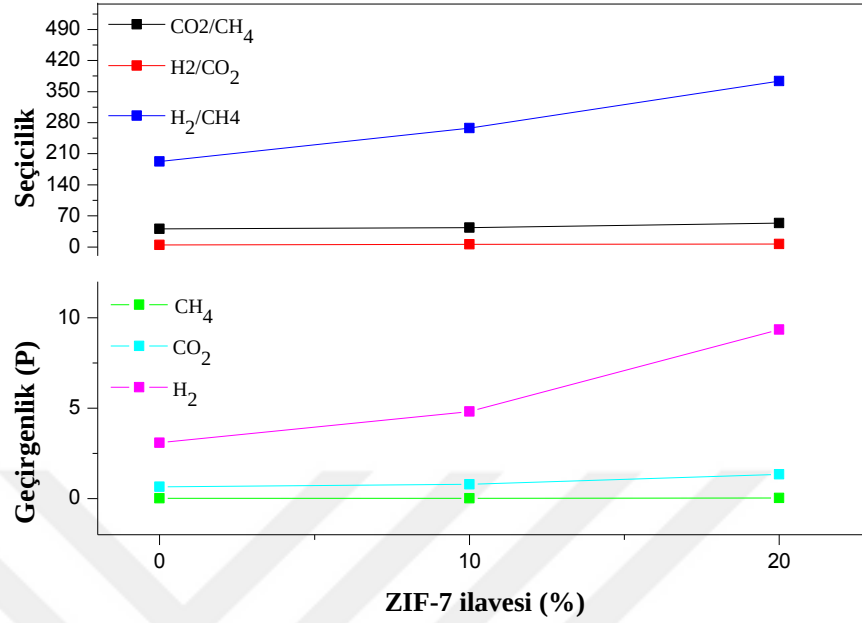
Membran-350	Geçirgenlik (Barrer)			İdeal Seçicilik		
	P _(H₂)	P _(CH₄)	P _(CO₂)	$\alpha_{(H_2/CH_4)}$	$\alpha_{(H_2/CO_2)}$	$\alpha_{(CO_2/CH_4)}$
HAB:ODA(2:8)-IPCl	3,08	0,016	0,65	192,50	4,74	40,63
HAB:ODA(2:8)-IPCl-%10ZIF-7	4,82	0,018	0,79	267,77	6,10	43,88
HAB:ODA(2:8)-IPCl -%20ZIF-7	9,35	0,025	1,34	374,00	6,98	53,60



Şekil 4.56: 200 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerinin %ZIF-7 değişimine göre gaz ayırma performansları.



Şekil 4.57: 250 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerinin %ZIF-7 değişimine göre gaz ayırma performansları.



Şekil 4.58: 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerinin %ZIF-7 değişimine göre gaz ayırma performansları.

4.3.7. HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 ve HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 Karışık Matris Membranların Gaz Geçirgenlik Sonuçları

TR polimerlerde zincirler arası mesafe, boşluk hacmi ve polimer zincir sertliği gaz taşıma özelliklerini belirleyen temel faktörlerdendir. Sentezlenen polimerin kimyasal yapısı ve ısıl olarak yapının yeniden düzenlenmesi işlemi bu parametreler üzerinde değişiklik yapar ve gaz ayırma özellikleri sentezlenen yapıya göre belirlenir. Isıl olarak yeniden düzenleme, molekül içi siklizasyon gibi, camsı polimerlerde gaz taşınımı için polimer yapısında değişimlere neden olur. Tez çalışması kapsamında sentezlenen membran yapısı temel olarak amid ve benzoksazol yapısı içermektedir. Amid yapısı polimer zincirlerinin sıkılığından dolayı genellikle düşük gaz geçirgenliği gösterir. Benzoksazoller ise orto pozisyonlu aromatiklerin 300 °C üzerinde termal siklizasyonu ile elde edilirler ve ısıl siklizasyon boyunca, orto pozisyonlu grup aromatik halka ile reaksiyona girerek daha katı heterosiklik bir yapı oluşumuna sebep olur. Heterosiklik halkalarla bağlanmış benzoksazoller (fenilen-heterosiklik halka birimleri bazı malzemelerde düz olduğundan), halkalar arasında dönme için enerji bariyerlerinin yüksek burulmasıyla katı çubuk yapı oluştururlar. Bu şekilde kısıtlanmış zincir

hareketliliğinden dolayı iyi seçicilik ile birlikte oluşan mikro gözeneklerle yüksek geçirgenlik sergilerler. Isıl olarak yürüyen bu düzenleme, yüksek sıcaklıkta katı hal üretir ve TR-PBO'nun sıra dışı mikro gözenekli yapısı sayesinde minimum seçicilik kaybıyla gaz geçirgenliğinde önemli artış sağlar.

Katkısız TR polimerlerin gaz ayırma performansları incelendiğinde ısıtma işlem sıcaklığının artışı ile gaz geçirgenliklerinde artış söz konusudur. Öncelikle polimer esaslı membranlarda gaz geçirgenlikleri ve seçicilikleri geçen gazın boyutları ile polimerin sahip olduğu boşluk hacmine bağlı olarak belirlenir ve daha küçük kinetik çapa sahip olan gaz daha büyük kinetik çapa sahip olan gaza göre daha yüksek difüzyon hızı gösterir. Gazların difüzyon katsayısı (hareketlilik faktörü) ve çözünürlük sabitine bağlı olarak, gazlar membrandan farklı hızlarda geçerler. (H_2 (2.89 Å) < CO_2 (3.3 Å) < CH_4 (3.8 Å)) kinetik çaplarına sahip gazlar için baskın faktör difüzyon katsayısıdır. Koros ve diğ. [92] belirttiği gibi difüzyon katsayısı membranın gözenekleri boyunca gazın hareketliliğine bağlı olduğundan, tek bir komponentin geçiş hızı diğerine göre artış gösterir. Bu yüzden katkısız HAB:ODA(2:8)-IPCl membranlarının H_2 ve CO_2 gaz geçirgenliğinin CH_4 gaz geçirgenlik değerlerine göre daha büyük olması beklenen bir durumdur.

TR polimerler için gaz geçirgenliğindeki artışın nedenlerinden biri; ısıtma yeniden düzenleme işlemi serbest hacimdeki artış ile mikro gözenekli yapı oluşturur ve bu mikro gözeneklilikten dolayı TR polimerlerin gaz geçirgenlik değerleri artış gösterir. TR PHBOA-250 membranının H_2 geçirgenliği, ısıtma düzenleme ile oluşan polimer yapısına bağlı olarak PHAA-200 başlangıç polimerine göre yaklaşık 1,8 kat artış göstermiştir. Bununla birlikte, bu çalışmada, ısıtma yeniden düzenleme işlemi iki aşamalı bir termal siklizasyon reaksiyonu ile gerçekleşmiştir. Ara dönüşüm olan poly(hydroxyamide-benzoxazole-amides) (PHBOA-250) kopolimerinin oluşumu termal siklizasyonun ilk adımını oluşturmaktadır. Polihidroksiamid-ko-amid (PHAA-200) basamağı ana zincirler yeterli hareketliliği sağlamadan önceki ısıtma reaksiyondur. Bu kademedede yeterli segmental hareketlilik sağlanamamıştır. Birinci ve ikinci basamakta tam dönüşüm tamamlandıktan sonra (T_g üstünde ısıtma yeniden düzenleme), membranların gaz geçirgenliği artmıştır.

TR polimerlerde gaz ayırma performansını etkileyen faktörlerden bir diğeri olan camsı geçiş sıcaklığının yapı üzerine etkisi büyüktür. TMA analizi sonucunda PHAA-200 başlangıç polimerinin T_g 'si 201,00, orta dönüşüm polimeri PHBOA-250'nin T_g 'si 260,00 ve son dönüşüm olan PBOA-350'nin T_g 'si ise 330,20 olarak bulunmuştur. PBO polimerleri arasında siklizasyon sıcaklığı arttıkça T_g değerlerinin arttığı görülmüştür. Bu durum benzoksazol yapısının segmental hareketliliğinin hidroksiamid yapısına göre daha kısıtlı olduğunu gösterir ve yüksek siklizasyon sıcaklığında sentezlenen polimerlerin daha rijid bir yapıya sahip olduğunu açıklar. Ayrıca yüksek siklizasyon sıcaklığında polimer yapısında meydana gelen ısıl çapraz bağlanmanın derecesindeki artıştan sorumludur. PHAA'dan PBOA'ya dönüşüm PHAA'nın ($T_g=201,00$) camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. PHBOA-250 kauçuksu durumdan camsı duruma geçerken, PBOA-350 kauçuksu durumdadır ve bu sıcaklıkta (350 °C) polimerin ani soğutulması ile yapıda daha fazla mikro boşlukların oluşumuna sebep olur [62]. Bu durum PHBOA-250 ve PBOA-350 polimerinin gaz geçirgenliğindeki artışın sebebi olarak gösterilebilir.

TR polimerlerde gaz geçirgenliğini etkileyen bir diğeri faktör ise kesirsel serbest hacim (FFV)'dir. Literatürde belirtildiği gibi TR prosesi sırasında meydana gelen kimyasal değişimler FFV'nin artışına sebep olmaktadır [64]. Bu durum PHAA ve PBO'nun polimer zincirler arası etkileşimi ile açıklanabilir. PHAA polimeri amid grubuna sahiptir ve yapısındaki polar amid (-CONH-) bağının güçlü hidrojen bağı yapabildiği bilinmektedir. Bu işlem ile polimer zincirlerinin birbirine yaklaşması sonucu daha küçük FFV'ye sahip yoğun polimer matrisi elde edilir. PBO'ya dönüşüm ile güçlü hidrojen bağlarının oluşumu sırasında polimer zincirinin düzenlenmesi engellenir. Oluşan rijid PBO yapısı polimer zincirlerinin düzenli bir şekilde yapılanmasını engeller. Sonuç olarak PHAA'ların FFV'sinden daha yüksek FFV'ye sahip polibenzoksazoller elde edilir. Bu serbest hacim artışı, ısıl düzenlemeden sonra gaz difüzyonunun artışına sebep olur veya gaz çözünürlüğü faktörünün artışına sebep olabilir.

TR polimerlerde, gaz geçirgenlik özelliklerini belirlemede önemli faktörlerden bir diğeri ise polimer zincirleri arası mesafedir. Sentezlenen karışık matrisli membranların XRD analizlerinde belirtildiği gibi PHAA'dan PHBO'ya geçerken polimerlerin zincirler arası mesafesinde (d-spacing) artış söz konusudur. Literatürde belirtildiği gibi TR prosenin

polimerin boşluk hacminin artışına sebep olması geçirgenlikteki artışa bağlı olarak seçicilikteki azalmayı açıklamaktadır [64].

HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 ve HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM'lerin gaz geçirgenlik özellikleri incelendiğinde tüm ısıl dönüşüm sıcaklıkları için gaz geçirgenlik değerlerinin arttığı görülmüştür. Gazların kinetik çapları sırasıyla H_2 (2.89 Å) < CO_2 (3.3 Å) < CH_4 (3.8 Å) şeklinde artmaktadır. ZIF-7 gözenek çapı 2,9 Å ve ZIF-11'in gözenek çapı 3 Å olup H_2 (2.89 Å) ve CO_2 (3.3 Å) gazlarının kinetik çap değerlerine yakın olduğu görülmektedir. Bu yüzden KMM'lerin H_2 ve CO_2 gaz geçirgenliğinin CH_4 gaz geçirgenlik değerlerinden büyük olması beklenen bir durumdur. Bu ve diğer karışık matrisli membranlarda da görüldüğü gibi ZIF içeren membranların gözenek açıklıkları bu gazların membrandan geçişine izin vermektedir [99-100]. ZIF-7 ve ZIF-11 KMM'lerin gaz geçirgenlikleri karşılaştırıldığında ZIF-11 katkılı KMM'lerin gaz geçirgenlik değerlerinin daha yüksek çıktığı görülmüştür. ZIF-11 birim hücresinde 48 Zn^{+2} iyonundan ibarettir ve her Zn^{+2} iyonu dörtyüzlü-koordine benzimidazolün dört azot atomuyla ZIF-11 rombik dodekahedron (RHO) yapısını oluşturmuşlardır. Yapı 8, 6 ve 4 üyeli halka pencereleriyle küboktahedron [$4^{12} \times 6^8 \times 8^6$] olarak oluşur. ZIF-7 sodalit (SOD) yapısı ise 6 ve 4 üyeli halka pencereleriyle 24 Zn atomlu beta kafes yapısı [$4^6 \times 6^8$] içerir. ZIF-7 (SOD) ile kıyaslandığında ZIF-11 (RHO) topoloji yerleşimleri itibariyle küçük açıklıklarıyla bağlı daha büyük kafesler (14,6 Å) içerir. ZIF-7 kübik yapıda (SOD) iken, ZIF-11 rombik dodekahedron (RHO) yapısında bulunmaktadır. Topoloji etkisinden dolayı ZIF-11 yapısı, ZIF-7'ye göre daha büyük kafesler içermektedir. Bu nedenle ZIF-11 katkılı membranların gaz geçirgenlik değerlerinin daha yüksek çıktığı düşünülmektedir.

ZIF-7 ve ZIF-11 katkılı membranlarda katkısız membranlara göre geçirgenlikteki artışın bir diğer nedeni ZIF partiküllerinin HAB:ODA(2:8)-IPCl polimer zincirleri arasındaki mesafeyi arttırarak daha fazla serbest hacim oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Ordenez ve diğ., partikül ilavesinin camsı polimerlerde zincir yerleşme düzenini bozarak serbest hacim artışına neden olduğunu bununla birlikte membranlarda gaz geçirgenlik artışının meydana geldiğini bildirmişlerdir [101]. Benzer bir şekilde Perez ve diğ. MOP-18'in Matrimide ilavesiyle hazırladıkları karışık matrisli membranlarda

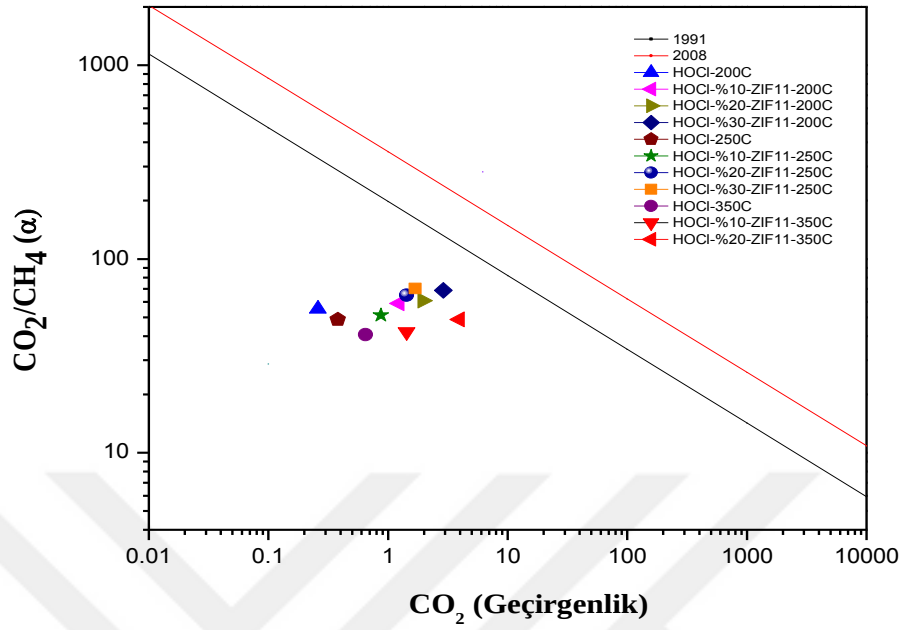
katkı miktarının artmasıyla serbest hacimdeki artış nedeniyle gaz geçirgenlik değerlerinde artış gözlemlenmiştir [102].

Öte yandan 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl KMM’lerinde %20 ZIF-7 ve %20 ZIF-11 içeren karışık matrisli membranlarında gaz geçirgenlik değerleri çalışılan tüm gazlar için düşüş göstermiştir. Literatürde, karışık matrisli membranda nano-ölçekli dolgu oranında yüksek değerlere ulaşıldığında, geçirgenlik trendlerinde meydana gelen düşüş bu çalışmadakine benzer bir şekilde mevcuttur. Ordenez ve diğ., ZIF-8 içeren Matrimid karışık matrisli membranları için H₂, CO₂, O₂, N₂ ve CH₄ tek gaz ayırma deneyleri yapmışlardır. %40 orana kadar ZIF-8 içeren Matrimid membranlarında gaz geçirgenlik ve seçicilik değerlerinde yükselme görüldüğünü belirtmişlerdir. Ancak hazırladıkları %50 ve %60 oranında ZIF-8 içeren karışık matrisli membranlarda gaz geçirgenlik değerleri düşerken seçicilik değerleri için ZIF-8 yüklemesiyle birlikte tüm gazlarda artış görüldüğü belirtilmiştir [101]. Bu çalışmada ZIF-7 ve ZIF-11 katkısındaki artışla birlikte geçirgenlik değerlerinde meydana gelen keskin düşüş gazın çözünme-difüzyon mekanizmasıyla taşındığı polimer miktarındaki düşüşten, artan polimer zincir yoğunluğuyla birlikte serbest hacmin azalmasından ve gazın polimer matris içerisinde almış olduğu difüzyon yolunun dolambaçlı bir hale gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir [101,103]. Polimerik matriste katkı oranının artmasıyla geçirgenlikte meydana gelen düşüşün sebebi olarak polimerik zincir yoğunluğunun artması ile polimer zincirlerinin hareketliliğinin engellenmesini göstermişlerdir. Ayrıca CO₂/CH₄ ve CO₂/N₂ gazlarının ideal seçiciliklerinin katkısız Matrimid 5218 membrana göre artış gösterdiğini belirtmişlerdir.

ZIF-11 ve ZIF-7 katkılı membranlarda yapılan gaz geçirgenlik analizlerinde ZIF-11 katkılı membranlarda geçirgenliğin, ZIF-7 katkılı membranlara göre daha çok arttığı görülmüştür. ZIF-11 geçirgenlik sonuçlarının ZIF-7’ye kıyasla daha fazla artma sebebi, yukarıda bahsedildiği gibi ZIF’ların topolojik etkisinden dolayı olduğu düşünülmektedir. RHO yapısındaki ZIF-11’in ve SOD yapısındaki ZIF-7’den daha büyük kafesler içermesi bu öngörüye doğrular niteliktedir. Yapılan çalışmada geçirgenlik sonuçları genelde bu trende uyarken bazı örneklerde daha yüksek olmayan sonuçlarda mevcuttur. Bunun üzerine geçirgenliğin düşme sebebi ise ZIF-11 yüzeylerinde sıkışmış polimer zincirlerinin meydana gelmesinden dolayı olduğu

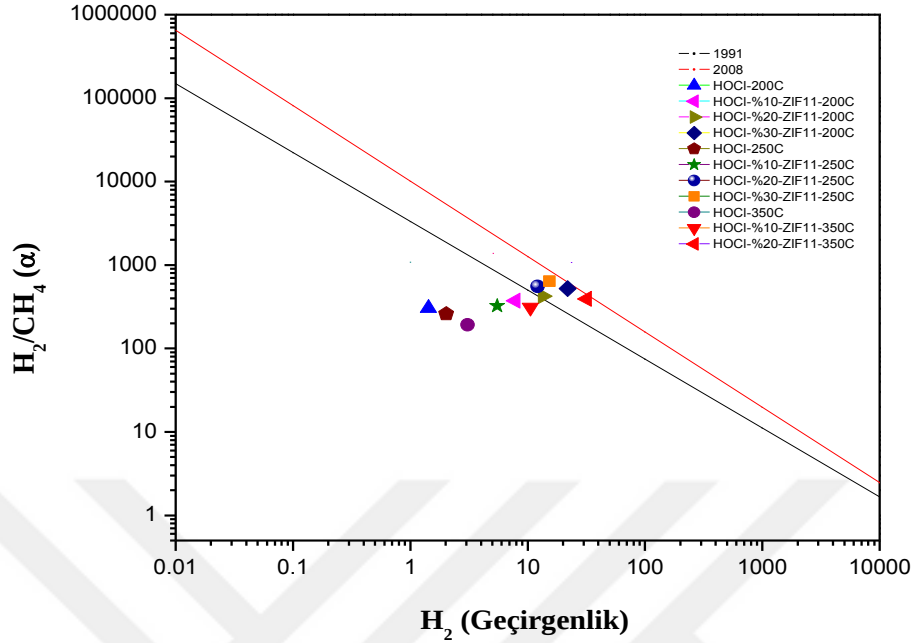
düşünülmektedir [27]. 200 °C'deki ZIF-11 ve ZIF-7 katkılı membranlarda CO₂/CH₄ ve H₂/CH₄ geçirgenlik seçiciliklerindeki düşüş hem çözünürlük hemde difüzyon seçiciliğindeki düşüşten kaynaklanmaktadır. Bir gaz çifti ayırımında seçicilikteki maksimum nokta bu gaz çifti için en uygun boşluk boyutu ve serbest hacim dağılımını yansıttığı söylenebilir [5]. Ancak, yapılan literatür çalışmalarında gaz geçirgenliklerindeki gelişim, seçicilik azalışından daha önemlidir. Bu trend TR polimerlerde görülmüştür [60]. 350 °C'deki ZIF-11 katkılı membranlarda H₂/CH₄ seçiciliğinin ZIF-7 katkılı membranın aksine yükselmesi daha büyük kafes yapılı ZIF-11'in polimer tabakalarının arasını daha çok doldurarak CH₄ gazı geçirgenliğini daha da azaltıcı etkisinden dolayı olduğu düşünülmektedir. Polimere ZIF partiküllerinin eklenmesi polimer zincirinde daha sıkı bir yapının oluşmasına neden olabilir. Bunun sebebi ise polimer matrisiyle yüksek sayıda hidrojen bağı oluşması olarak düşünülmektedir. Oluşan bu katı alanlar ZIF'ın açıklanmış moleküler elek etkisi nedeniyle seçicilik artışına neden olabilmektedir [95]. Gelişmiş seçicilik sonuçları elde edilen membranların “defect-free” yani kusursuz olduğunu doğru ve güçlü şekilde kanıtlayan önemli bir özellik olarak gösterilmiştir [94]. Ayrıca, katılaşmış polimer yapılarında veya ZIF gözeneklerinden dolayı CO₂ ile CH₄ gibi bazı gazların kolay difüzyonlanememesi durumunu ortaya çıkarabilmektedir [98].

Tez çalışmasında hazırlanan tüm KMM'lerin H₂/CH₄ ve CO₂/CH₄ gaz çiftleri için bir membranın ticari kullanıma uygunluğunu gösteren Robeson diyagramı olarak da bilinen seçicilik-geçirgenlik grafiği ve 1991 ve 2008 yılında çizilmiş polimer üst sınır çizgileri Şekil 4.59, Şekil 4.60, Şekil 4.61 ve Şekil 4.62'de verilmiştir.



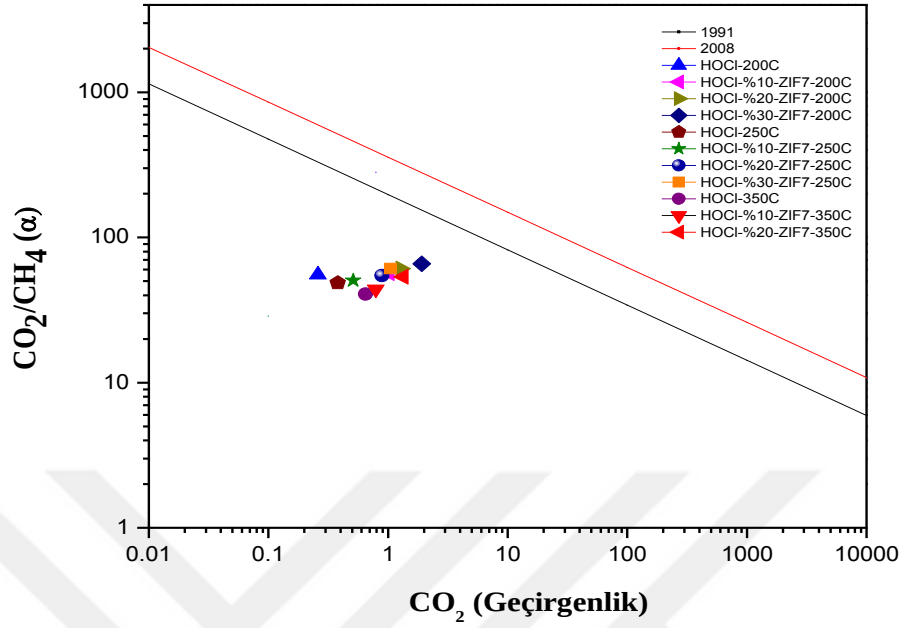
Şekil 4.59: 200, 250 ve 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait CO₂ gazı geçirgenlik ve CO₂/CH₄ seçimlilik sonuçlarına göre Robeson üst sınır eğrilerindeki konumları.

1991 ve 2008 yıllarında belirlenen Robeson eğrilerine göre ZIF-11 katkılı karışık matrisli membranların CO₂ geçirgenliğine karşı CO₂/CH₄ seçimlilik grafiklerinde konumları gösterilmektedir. Deneysel olarak yapmış olduğumuz çalışmalarda HAB:ODA(2:8)-IPCl/%20 ZIF-11 (200 °C) ve HAB:ODA(2:8)-IPCl/%10 ZIF-11 (350 °C) karışık matrisli membranlarının 1991 yılında belirlenen Robeson eğrisine yaklaştığı görülmektedir.



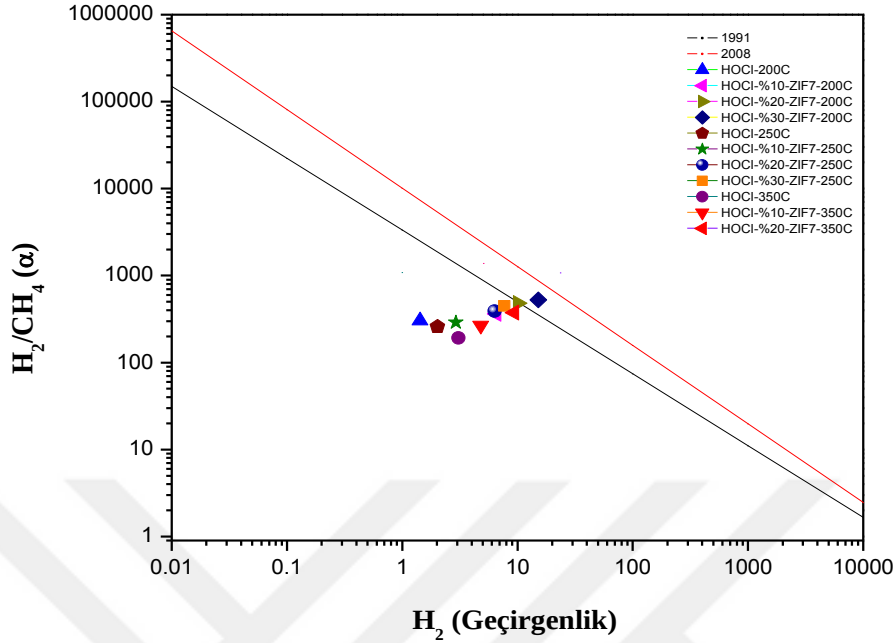
Şekil 4.60: 200, 250 ve 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM’lerine ait H_2 gazı geçirgenlik ve H_2/CH_4 seçimlilik sonuçlarına göre Robeson üst sınır eğrilerindeki konumları.

ZIF-11 katkılı karışık matrisli membranlarda, H_2 gazı geçirgenliğine karşı H_2/CH_4 seçimlilik grafiklerinde 1991 ve 2008 yıllarında belirlenen Robeson eğrilerine göre deneysel olarak yaptığımız çalışmalarda beklendiği gibi bu eğrilerin üzerine bazı membranlarda çıktığı açıkça görülmektedir. Hazırladığımız karışık matrisli membranlardan HAB:ODA(2:8)-IPCl/%30 ZIF-11 (200 °C), HAB:ODA(2:8)-IPCl/%30 ZIF-11 (250 °C) ve HAB:ODA(2:8)-IPCl/%20 ZIF-11 (350 °C) örneklerinin 1991 yılı Robeson eğrisini geçtiği, hatta 2008 yılında belirlenen eğriye de geçtiği görülmektedir. Bunun sonucunda elde edilen membranların H_2/CH_4 ayrımı için kullanılabilir olduğu göze çarpmaktadır.



Şekil 4.61: 200, 250 ve 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait CO₂ gazı geçirgenlik ve CO₂/CH₄ seçicilik sonuçlarına göre Robeson üst sınır eğrilerindeki konumları.

ZIF-7 katkılı membranların 1991 ve 2008 yıllarında belirlenen Robeson eğrilerinde CO₂ geçirgenliğine karşı CO₂/CH₄ seçiciliğinde deneysel olarak yaptığımız çalışmalarda HAB:ODA(2:8)-IPCl/%30 ZIF-7 (200 °C), HAB:ODA(2:8)-IPCl/%30 ZIF-7 (250 °C) ve HAB:ODA(2:8)-IPCl/%30 ZIF-7 (350 °C) karışık matrisli membranlarının 1991 yılında belirlenen Robeson eğrisine yaklaştığı görülmektedir.



Şekil 4.62: 200, 250 ve 350 °C’de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 KMM’lerine ait H₂ gazı geçirgenlik ve H₂/CH₄ seçimlilik sonuçlarına göre Robeson üst sınır eğrilerindeki konumları.

ZIF-7 katkılı membranlarda H₂ gazı geçirgenliğine karşı H₂/CH₄ seçimliliği grafiklerinde 1991 ve 2008 yıllarında belirlenen Robeson eğrilerinde deneysel olarak yaptığımız çalışmalarda beklendiği gibi bu eğrilerin üzerine bazı membranlarda çıkıldığı açıkça görülmektedir. Hazırladığımız karışık matrisli membranlardan HAB:ODA(2:8)-IPCl/%20 ZIF-7 (200 °C), HAB:ODA(2:8)-IPCl/%30 ZIF-7 (200 °C) ve HAB:ODA(2:8)-IPCl/%20 ZIF-7 (350 °C) membranları 1991 yılında belirlenen Robeson eğrisini geçtiği ve 2008 yılında belirlenen eğriye yaklaştığı görülmektedir. Bu membranların H₂/CH₄ ayırımı için kullanılabilir olduğu göze çarpmaktadır.

ZIF-11 ve ZIF-7 karışık matrisli membranların Robeson eğrilerindeki konumları karşılaştırıldığında, ZIF-11 katkılı bazı membranların ZIF-7 katkılı bazı membranlara göre hem H₂/CH₄ hem de CO₂/CH₄ ayırımı için ideallere daha çok yaklaştığı, hatta belirlenen eğrilerin üzerinde yer aldığı görülmektedir. Bu verilere göre daha önce belirtildiği gibi ZIF-11 gözenek boyutunun ZIF-7’den daha büyük olması nedeniyle

geçirgenliğinin daha yüksek olması bunun sonucunda idealliğe daha çok yaklaştığı gözlemlenmiştir.



4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, literatürde gaz ayırma performansları bakımından olumlu sonuçlar veren mikro-gözenekli yapıya sahip ısıtılma işlemi yapıları yeniden düzenlenmiş (TR) polimer membranlar sentezlenerek bu yapılara literatürde ilk defa Zeolitik İmidazolat Yapılar (ZIF)'ların ilavesi ile karışık matrisli membranlar hazırlanmıştır. Sentezlenen membranlara ısıtılma yeniden düzenleme etkisi ve TR polimer membranlar içinde gözenekli malzemelerin gaz ayırma performanslarında nasıl bir etki yaratacağı incelenmiştir.

Isıtılma işlemi yapıları yeniden düzenlenmiş polimerler (thermally rearranged polymers), son on yıl içinde keşfedilen yeni nesil mikro-gözenekli malzeme grubudur. Yüksek yüzey alanı, yüksek serbest hacim elemanları, yüksek rijidite ve iyi ayarlanabilir gözenek boyutu ve boyut dağılımı ile sıra dışı gaz geçirgenliği ve seçiciliği göstermişlerdir. Bu yapılarda gaz molekülleri ve membran içi boşluklar (cavity) arasındaki farktan yararlanılarak membran boyunca gaz moleküllerinin ayrılması sağlanmaktadır. Orto fonksiyonel poliamid (o-PA, TR- β olarak belirtilir) veya orto fonksiyonel poliimiden (o-PI, TR- α olarak belirtilir) ısıtılma işlemi uygulayarak (250-450 °C arası) sentezlenen TR polimerler; ortalama boşluk boyutu, dar boşluk boyutu dağılımı, dar bir geçit şeklini andıran ve komşu kısımları birbirine bağlayan iyon kanallarının doğada mükemmel olarak bulunmasından dolayı üstün ayırma performansı göstermektedirler.

TR polimerlere ısıtılma işlemi uygulayarak yapının yeniden düzenlenmesi sırasında, orto fonksiyonel polimerler siklodehidrasyon ve sikloderkarboksilasyon reaksiyonu aracılığıyla yapı değişimine gider ve sonuç olarak aromatik heterosiklik yapı elde edilir. Bu tez çalışması kapsamında TR- β polimeri tercih edilmiştir. Orto fonksiyonel poliamiden (HPA) siklodehidrasyon reaksiyonu ile elde edilen TR- β polimerleri, düşük sıcaklıkta ısıtılma işlemi dönüşümü ile hazırlanırlar. Diasit klorürler ve bisaminophenolün polar aprotik bir çözücü içindeki polikondensasyon reaksiyonu ile oluşmaktadırlar. Sonrasında HPA membran oluşumu için kullanılmaktadır. TR- β polimerleri, HPA'dan ısıtılma düzenleme ile 250-350 °C civarında inert atmosferde gerçekleştirilmektedir.

Literatürde yapılan çalışmalarda TR-polibenzoksazol-ko-amid polimer membranlarının H_2 ve CO_2 ayırma için iyi sonuçlar vermiş olması ve ODA yapısının ilavesi ile esnek ve kırılğan olmayan membran elde edilebilmesinden dolayı polimer matrisi olarak HAB:ODA(2:8)-IPCl kopoliamidi seçilmiştir. Dolgu malzemesi olarak seçilen ZIF-7 ve ZIF-11'in, aynı metal kaynağı (Zn^{+2}) ve organik bağlayıcıya sahip olmasına rağmen farklı yapısal özelliklere sahip olmasından dolayı tez çalışması kapsamında bu iki inorganik malzemenin etkisi incelenmiştir [78,86]. Organik faz olan polimer fazı için HAB:ODA(2:8)-IPCl kopoliamidi, inorganik faz olan dağıtılmış faz olarak ise ZIF-7 ve ZIF-11 yapısı laboratuvar şartlarında sentezlenerek, ağırlıkça %0-10-20-30 ZIF içeriği olacak şekilde karışık matrisli membranlar sentezlenmiştir. Hazırlanan karışık matrisli membranlar 200 °C'de başlangıç adımı kurutma işlemine tabii tutularak polihidroksiamid-ko-amid (PHAA) yapısına dönüştürülmüştür. PHAA basamağında membranlar, 250 °C ve 350 °C'de azot gazı ile sağlanan inert ortamda bir saat ısıtılma işlemi ardından yeniden düzenleme işlemine tabi tutulmuştur. 250 °C'de ısıtılma işlemine tabi tutulan membranlar orta dönüşüm hali olarak bilinen polihidroksiamid-benzoksazol-amid (PHBOA) yapısına ve 350 °C'de ısıtılma işlemine tabi tutulan membranlar tam dönüşüm hali olarak bilinen benzoksazol yapısına (polibenzoksazol-amid, PBOA) dönüştürülmüştür.

HAB:ODA(2:8)-IPCl kopolimeri karakterizasyonu için 1H NMR, ZIF-11 ve ZIF-7 partiküllerinin karakterizasyonu için X-ray ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), çok noktalı BET yüzey analizi, Fourier Transform Infrared (FT-IR), dinamik ışık saçılımı (DLS) ve termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleri kullanılarak sentezlenen yapıların doğruluğu kanıtlanmıştır. Hazırlanan membranların yapısal özellikleri ve dolgu malzemelerinin polimer matrisi içindeki varlığı FTIR ve SEM analizleri ile ısıtılma özellikleri TGA, zincirler arası uzaklığın bir ifadesi olan "d-spacing" değerleri XRD, ısıtılma mekanik özellikleri ısıtılma mekanik analiz (TMA) ile belirlenmiştir. 200 °C'de ısıtılma işlemi uygulanarak oluşan polihidroksiamid-ko-amid (PHAA), 250 °C'de ısıtılma işlemi uygulanarak oluşan polihidroksiamid-benzoksazol-amid (PHBOA) ve son olarak 350 °C'de ısıtılma işlemi uygulanarak oluşan polibenzoksazol-amid (PBOA) membranların H_2 , CO_2 ve CH_4 için saf gaz geçirgenlik ölçümleri bir sabit hacim-değişken basınç gaz geçirgenlik sisteminde gerçekleştirilmiş ve geçirgenlik katsayıları ve gazların birbirlerine göre ideal seçicilik değerleri hesaplanmıştır.

Polimer sentezi için kopolimerizasyon tekniği tercih edilmiştir. Isıl olarak yeniden düzenlenebilir (TR'lanabilir) diamin 3,3-dihidroksibenzidin (HAB) monomeri ve ısıl olarak yeniden düzenlemeye etkisi olmayan (TR'lanamaz) diamin 4,4-oksidianilin (ODA) monomeri kullanılmıştır. Diaminlerle güçlü etkileşim veren diasit klorür (izofitalol klorür-IPCl) ile polihidroksiamid-ko-amid yapısı elde edilmiştir. Kopolimerizasyonun yan ürünü olarak HCl açığa çıkmış ve polimerin çözünürlüğünü etkilediği için çözeltilerden tamamen uzaklaştırılana dek yıkama işlemleri yapılmıştır. ODA monomerinin eklenme sebebi, eter bağları içermesinden dolayı polimere esneklik ve proseslenebilme olanağı sağlamasıdır. Kopolimerizasyon tekniği tercih sebebi olarak TR polimerlerin kırılabilirliği hala endüstriyel anlamda bir problem olmasından dolayıdır [87]. Literatürde yapılan araştırmalar TR-PBO'nun mekanik özelliklerini geliştirmeye yönelmiş ve TR yapısına, TR olmayan yapı eklenerek kopolimerizasyon tekniği uygulanmıştır [88]. Aynı zamanda kopolimerizasyonda TR olmayan kısım TR polimer gaz ayırma özelliklerini iyileştirmek için kullanılmaktadır [89]. Yüksek sıcaklık polimerlerinin kopolimerizasyonu daha yüksek gaz ayırma performansı elde etmek için daha iyi ve uygun olabilmektedir. Yüksek mikro boşluklarla polimer zincir katılığının artışı gaz ayırma performansında pozitif bir etki göstermiştir [90].

ZIF-11 ve ZIF-7'nin aynı başlangıç maddelerinden sentezlenmesi fakat farklı yapısal özelliklere sahip olması (ZIF-11-rombik dodekahedron, ZIF-7-kübik), gözenek çapları bakımından karşılaştırıldığında ZIF-11'in geniş dış ve iç yüzey alanına doğru açılan küçük boyutlu kanallara sahip olması ve H₂'nin kinetik çapı (2,89 Å) ile benzer çapta gözenek açıklığına (3,0 Å) sahip olması nedeniyle (Şekil 2.17), doğalgazdan buhar reformingi ile hidrojen üretiminin sonrasında hidrojen zenginleştirmesi amacıyla veya doğalgazdan karbondioksit ayırımında karışık matrisli membranlarda dolgu maddesi olarak kullanılacağı literatürde belirtilmiştir [87,91].

ZIF-11 partikülleri Zn:bIm:NH₃:CH₃OH:toluen molar oranları 1:2:2:300:100 olacak şekilde oda sıcaklığında 2 saatlik reaksiyon sonucunda sentezlenmiştir. ZIF-11 partiküllerinin yapısının doğruluğu XRD'de kanıtlanmıştır. XRD analizi ile elde edilen ZIF-11'e ait pikler, Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC-602545)'den alınan XRD pik değerleriyle karşılaştırılmış bu şekilde yapının elde edildiği görülmüştür. Debye-Scherrer denkleminde ZIF-11'in kristalit boyutu 36,1 nm olarak

hesaplanmıştır. ZIF-11 partiküllerinin FTIR analizi ile yapının doğruluğunu işaret eden pikler 427 cm^{-1} 'deki (Zn-N bağı gerinimi), 1455 ve 750 cm^{-1} dalga boyundaki pikler (benzimidazolün fonksiyonel benzen grubundan gelen C=C ve C-H gerinimleri) ile kanıtlanmıştır [78]. DLS analizi ile ZIF-11 partiküllerinin partikül boyutu 529 nm civarında bulunmuştur. SEM analizi sonuçlarına göre ZIF-11 partiküllerinin oldukça düzgün ve sınırları belirgin eşkenar dörtgensel on ikiyüzlü kristal yapıdaki ZIF-11 partiküllerinin olduğu görülmüştür. TGA analizinde yapının $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar kararlılığını koruduğu görülmüştür. ZIF-11'in termal kararlılığının sebebi metal-azot bağından ve imidazol halkası üzerindeki kimyasal gruplardan kaynaklanmaktadır. Metal-azot bağının bağlanma enerjisi 430 kJ/mol olup metal-oksijen bağının bağlanma enerjisinden daha yüksektir. Bu bağların kararlılığı ZIF kafes yapısının kararlılığını etkilemektedir. ZIF'ların kararlılığını sağlayan bir diğer neden ise imidazolat yapısıdır. MOF'ların yapısındaki karboksilat bağlayıcılar aromatik halkaya C-C tekli bağları ile bağlıdır. Yüksek sıcaklıkta C-C tekli bağları kırılır ve dekarboksilasyon reaksiyonu gerçekleşir. İmidazoller ise 5-üyelı aromatik halkada iki azot atomu içerir ve bu bağın kırılması için çok daha yüksek enerji gerekir. ZIF'lar bu nedenle yüksek ısı kararlılığına sahiptirler [104]. Bu sıcaklığa kadar meydana gelen düşük kütle kayıpları yapının içinde kalan toluen ve metanol çözücülerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sonuca göre ısı yeniden düzenleme işleminin yapıldığı 250 ve $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yapının kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır.

ZIF-7 partikülleri Zn:Im:NH₃:C₂H₅OH molar oranları 1:2:2:300 olacak şekilde oda sıcaklığında 3 saatlik reaksiyon sonucunda sentezlenmiştir. ZIF-7 partiküllerinin yapısının doğruluğu XRD analizi sonucunda 2θ : $7,99^{\circ}$, $12,07^{\circ}$, $16,27^{\circ}$, $18,53^{\circ}$ ve $19,61^{\circ}$ piklerinin elde edilmesiyle kanıtlanmıştır. ZIF-7'ye ait karakterize piklerin, simüle edilmiş CCDC pikleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Debye-Scherrer denkleminde ZIF-7'nin kristalit boyutu 18 nm olarak hesaplanmıştır. ZIF-7 partiküllerinin FTIR analizleri ile yapının doğruluğu kanıtlanmıştır. Buna göre 427 cm^{-1} 'deki karakteristik pik Zn-N bağı gerinimi ve 1455 ve 750 cm^{-1} dalga boyundaki pikler sırasıyla benzimidazolün fonksiyonel benzen grubundan gelen C=C ve C-H gerinimlerini belirtmektedir. DLS analizinde ZIF-7 partiküllerinin partikül boyutu $\sim 280\text{ nm}$ bulunmuştur. SEM analizinde DLS analizinde olduğu gibi partikül boyutları yaklaşık olarak aynı çıkmıştır. SEM analizinde de görüldüğü gibi farklı boyutlarda ZIF-

7 yapıları ortaya çıkabilmektedir. Kurutma işleminden sonra partiküllerin büyüme ihtimali olduğu da düşünülmelidir. Ayrıca ZIF-7 partiküllerinin DLS ve SEM analizlerinde partikül boyutu, ZIF-11 partikül boyutundan küçük olduğu gözlemlenmiştir. Bu beklenen bir durumdur ve ZIF-11 ile ZIF-7 kafes yapılarının arasındaki boyutsal farktan dolayı olduğu düşünülmektedir. SEM analizleri sonucu sınırları belirgin kübik kristal yapıdaki ZIF-7 partiküllerinin olduğu ve elde edilen ZIF-7 taneciklerinin homojen dağılım gösterdiği aglomerasyona uğramadığı görülmüştür. ZIF-7 partiküllerinin TGA analizinde yapının 475 °C'ye kadar kararlılığını koruduğu görülmektedir. Bu sonuca göre membranlar için ısıl yeniden düzenleme işleminin yapıldığı 250 ve 350 °C'de ZIF-7 yapısının kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır.

Tez çalışması kapsamında yüksek kristalineteye, yüzey alanına ve termal dayanıma sahip ZIF-7 ve ZIF-11 kafes yapıları sentezlenmiştir. MOF'ler membran olarak umut verici olsalar da, hatasız ince film MOF membran üretimi oldukça zordur. Karışık matrisli membranlar (KMM) MOF'lerin yüksek gaz geçirgenliği ve seçiciliği ile polimerik membranların işlenebilirliğini birleştirmektedir. MOF dolgulu KMM'lerin H₂/CH₄, CO₂/CH₄ ayırımı için gaz geçirgenliği ve seçiciliği üzerine literatürde birçok çalışma yapılmıştır. Fakat ısıl işlemle yapısı yeniden düzenlenmiş polimerler ve MOF dolgulu KMM'ler üzerine literatürde herhangi bir çalışma yer almamaktadır.

Tez çalışmasının ikinci aşamasında sentezlenen HAB:ODA(2:8)-IPCl PHAA kopolimerinin karakterizasyonları sonucunda yapı doğruluğu ¹H NMR analizi ve FT-IR analizi ile kanıtlanmıştır. Bu çalışmada uygun sentez koşulları sağlanarak TR polimerler sentezlenmiş ve ilk kez TR polimer fazı içine dolgu maddesi ilavesi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ağırlıkça % 0-10-20-30 oranlarında ZIF-11 ve ZIF-7 dolgu maddeleri ilavesi ile HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 VE HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-7 karışık matrisli membranları hazırlanmış ve sonrasında karakterizasyon işlemleri yapılmıştır.

HAB:ODA(2:8)-IPCl TR membranlarının XRD diyagramlarına göre katkısız TR polimerde meydana gelen 15-30° arasındaki yayvan pik polimerin tabakalar arası mesafesini ve ayrıca amorf yapıda olduğunu göstermektedir. ZIF-11 ve ZIF-7 katkılı HAB:ODA(2:8)-IPCl KMM'lerin XRD diyagramlarında ZIF-11 ve ZIF-7 partiküllerinin varlığı karakteristik saçınım piklerinin varlığıyla kanıtlanmıştır.

Membran filmi içerisindeki ZIF katı konsantrasyonu arttıkça ZIF-11 (2θ : $4,40^\circ$) ve ZIF-7 (2θ : $7,99^\circ$) yapısına ait karakteristik XRD piklerinin membran filmi içerisindeki piklerinin şiddeti de artış göstermiştir. Ayrıca polimerlerin yapısına katılan ZIF miktarı arttıkça saf haldeki polimere nispeten kristaliniteleri de bir artış göstermiştir. 200, 250 ve 350°C 'de işlem gören %30 ZIF-11 ve ZIF-7 içeren karışık matrisli membranlarda ZIF-11 ve ZIF-7 pikleri belirgin bir şekilde görülmektedir. 350°C 'de işlem görmüş membranlarda ZIF piklerinin var olması TR-ZIF yöntemini doğrulamış ve 350°C sıcaklığa kadar ZIF'lerin dayanımını göstermiştir. Katkısız TR membranların 200°C (PHAA), 250°C (PHBOA) ve 350°C (PBOA)'daki zincirler arası boşluk (d-spacing) değerleri hesaplanmış ve sırasıyla 4,23-4,09-4,66 Å olarak bulunmuştur. Isıl siklizasyon sonrası zincirler arası boşluk değeri artmış ve bu da moleküller arası mesafenin artışına sebep olmaktadır. Fakat moleküller arası mesafenin T_g civarında yapılan ısıl siklizasyon sırasında polimerin yoğunlaşmasından dolayı düşmesi beklenmektedir. 250°C 'de işlem gören PHBOA polimerinde bu durum kendini göstermiştir.

ZIF katkılı KMM'lerin FT-IR analizine göre 200, 250 ve 350°C sıcaklıkta hem ZIF-7 ve ZIF-11 hem de polimer yapısını karakterize eden absorpsiyon piklerinin varlığı gözlenmiştir. Isıl yeniden düzenleme prosesi boyunca benzoksazol halkasının absorpsiyon şiddeti artarken ZIF-11 ilavesi ile Zn-N arasındaki pik şiddetinin (427 cm^{-1}) arttığı görülmektedir. ZIF-7 yapısının karakteristik piki 750 cm^{-1} 'de C-H bağı gerinimi bütün sıcaklık aşamalarında membranlardaki varlığını göstermiştir.

ZIF katkılı KMM'lerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiz sonuçlarına göre yapıda ZIF-7 ve ZIF-11 partiküllerinin varlığı kanıtlanmıştır. ZIF partiküllerinin membran yüzeyinde çökmelere neden olmadığı, polimer yapı içinde partikül dağılımının homojen olduğu, polimer-partikül yapışmasının oldukça iyi olduğu ve gözle görünür kusurların olmadığı tespit edilmiştir. 350°C 'de işlem görmüş KMM'lerin kesit alanı SEM görüntülerinde yapının benzoksazole tam dönüşümü sırasında meydana gelen yüksek rijidite yani katılıktan dolayı tabakalar oluşmuş ve yüksek oranda sıkışmış bir görüntü sergilediği görülmüştür. Bunun sebebi ise ısıl yeniden düzenleme işlemi süresince sıcaklık etkisiyle polimerinin sıkışma etkisi göstermesinde dolayısıdır. Aynı durum 250°C 'de işlem görmüş HAB:ODA(2:8)-IPCL-%30ZIF-11 membranında

göze çarpmıştır fakat orta dönüşüm olması nedeniyle katılaşmanın çok daha az oranda olduğu gözlenmiştir.

ZIF katkılı KMM'lerin TGA analizi sonuçlarına göre başlangıç halindeki (200 °C) membranlarda iki kademeli kütle kaybı meydana gelmiştir. Bunun sebebi amid grubunun siklizasyonu ile hidroksil grubunun polibenzoksazol yapısına dönüşmesidir. Siklizasyon sonucunda su yan ürün olarak açığa çıkmaktadır. Dehidrasyon reaksiyonu sonucunda tam dönüşüm yapısı olan polibenzoksazol yapısı meydana gelmektedir. Tam dönüşüm halindeki (350 °C) membranlarda bozunma tek basamaklıdır, bu durum polihidroksiamid-ko-amid (PHAA) ve polihidroksiamid-benzoksazol-amid (PHBOA) basamağından polibenzoksazol-amid (PBOA) yapısına dönüşümün gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca bu durum polibenzoksazol yapısındaki membranların iyi ısı kararlılık gösterdiğini ve TR polimerlerin zorlu çalışma koşullarında da kullanılabilir olduğunu kanıtlar niteliktedir [64].

ZIF-11 ve ZIF-7 katkılı HAB:ODA(2:8)-IPCl karışık matrisli membranlarının ısı mekanik analizi (TMA) ile T_g , CTE ve elastisite modülü (E') değerleri incelenmiştir. Saf polimere kıyasla, polimer yapısına eklenen ZIF-11 ve ZIF-7'nin artan miktarıyla T_g değerinin arttığı görülmüştür. Artan ZIF-11 ve ZIF-7 miktarıyla saf polimere göre T_g 'nin artışının ZIF-11 ve ZIF-7'nin polimerle fiziksel bir çapraz bağlanma oluşturmasıyla polimerin zincirsel hareketlerini kısıtlama etkisinden dolayı olduğu düşünülmektedir. Polibenzoksazol yapısına dönüşen membranların yerel-kısmısal hareketi başlangıç halindeki membranlardan daha zordur. Bu yüzden ısı işlem sıcaklığının artmasıyla T_g 'nin yükseldiği ve daha katı halde polimer matrisi olduğu görülmüştür. Bunun sonucunda daha yüksek ısı işlem sıcaklığının daha yüksek ısı çapraz bağlanmaya neden olduğu düşünülmektedir [62]. Saf polimere kıyasla, polimer yapısına eklenen ZIF-11 ve ZIF-7 ile elde edilen karışık matrisli membranlarda ZIF-11 ve ZIF-7 miktarının artışıyla elastisite modülü (E')'nin değerinin arttığı görülmüştür. Elastisite modülü (E')'nin artışı ile ilgili olarak ZIF-11 ve ZIF-7 partiküllerinin polimer içinde artması ile daha katı ve kırılğan filmler elde edilmiştir. Elastisite modülünün artmasıyla kırılma gerilimlerinin düştüğü görülmüştür. Elastisite modülü ile elastik deformasyon direnci karakterize edildiğinden dolayı ZIF-11 ve ZIF-7 miktarının artmasıyla filmlerin anti-deformasyon kapasitesinin arttığı görülmüştür. HAB:ODA

(2:8)-IPCl/ZIF-11 ve HAB:ODA (2:8)-IPCl/ZIF-7 karışık matrisli membranlarında saf haldeki polimere kıyasla polimerin yapısına eklenen ZIF-11 ve ZIF-7'nin artan miktarıyla ısı genleşme katsayısı (CTE)'nin değerinin düştüğü görülmüştür. Polimere eklenen ZIF-11 ve ZIF-7'nin miktarının artışıyla CTE'nin düşüş sebebi polimer matrisinde ZIF-11 ve ZIF-7'nin katılığı ve iyi dağıtılması ile açıklanmaktadır. Buna bağlı olarak artan sıcaklıkla ZIF-11 ve ZIF-7'nin polimer zincirlerinin genişlemesini engelleyici etki kattığı düşünülmektedir.

Ağırlıkça %0-10-20-30 ZIF-11 ve ZIF-7 katkısı içeren HAB:ODA(2:8)-IPCl karışık matrisli membran filmlerinin tek gaz geçirgenlik denemeleri %99,8 saflıkta H₂, CH₄, CO₂ gazları kullanılarak sabit hacim-değişken basınç gaz geçirgenlik sisteminde yapılmıştır. Denemeler 25 °C sıcaklık ve 4 bar basınçta yapılmıştır. Denemeler sonucunda geçirgenlik değerleri ve CO₂/CH₄, H₂/CH₄, H₂/CO₂ ideal seçicilikleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar başlangıç (PHAA-200 °C), orta dönüşüm (PHBO-250 °C) ve tam dönüşüm (PBOA-350 °C) halleri için verilmiştir.

Öncelikle TR polimerlerde gaz geçirgenliğini etkileyen faktörlerden biri oransal serbest hacim (FFV)'dir. TR prosesi sırasında meydana gelen kimyasal değişimler FFV'nin artışına sebep olmaktadır. Polihidroksiamid-ko-amid (PHAA-200) basamağı ana zincirler yeterli hareketliliği sağlamadan önceki ısı reaksiyondur. Bu kademede yüksek gaz geçirgenliğini sağlayacak yeterli segmental hareketlilik sağlanamamıştır. Ara dönüşüm olan poli(hidroksiamid-benzoksazol-amide) (PHBOA-250) kopolimerinin oluşumu termal siklizasyonun ilk adımını oluşturmaktadır. Birinci ve ikinci basamakta tam dönüşüm ile polimer zincirleri yeterli hareketliliğe sahip oluyor ve yapının ısı olarak yeniden düzenlenmesi mümkün olabiliyor. Isıl yeniden düzenleme işlemi serbest hacimdeki artış ile mikro gözenekli yapı oluşturur ve bu nedenden dolayı TR polimerlerin gaz geçirgenlik değerleri artış gösterir.

TR polimerlerde gaz geçirgenliğini belirleyen faktörlerden bir diğeri ise camsı geçiş sıcaklığıdır. Polimerin T_g değerinin altında siklizasyon yapılıyor ise polimer zincirleri yeterli segmental hareketlilik yapamıyor. T_g değerinin üstünde yapılan TR işleminde ise polimer zincirleri yeterli hareketliliğe sahip olarak ısı yeniden düzenlenme işlemi meydana geliyor. PHAA'dan PBO'ya dönüşümü PHAA'nın (T_g=201) camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. PHBOA-250 kauçuksu durumdan

camsı duruma geçerken, PBOA-350 kauçuksu durumda devam etmektedir. Bu sıcaklıkta PBOA-350 polimerinin ani soğutulması ile yapıda daha fazla mikro boşlukların oluşumuna sebep olmuştur. Bu durum PBOA-350 polimerinin gaz geçirgenliğindeki artışın sebebi olarak gösterilebilir.

TR polimerlerde, gaz geçirgenlik özelliklerini belirlemede önemli faktörlerden bir diğeri ise polimer zincirleri arası mesafedir. XRD analizlerinde belirtildiği gibi PHAA'dan PHBO'ya geçerken polimerlerin zincirler arası mesafesinde (d-spacing) artış söz konusudur. Literatürde belirtildiği gibi TR prosesinin polimerin boşluk hacminin artışına sebep olması geçirgenlikteki artışa bağlı olarak diğer hallere göre seçicilikteki azalmayı açıklamaktadır [64].

ZIF-7 ve ZIF-11 katkılı HAB:ODA(2:8)-IPCl karışık matrisli membranların gaz ayırma özelliklerine bakıldığında, saf haldeki membrana göre %30 ZIF-11 yüklemesinde H_2 geçirgenliği 1,43'den 21,85 Barrer'e %1427 artış, CO_2 geçirgenliği 0,26 Barrer'den 2,89 Barrer'e %1011 yükselirken, CH_4 geçirgenliği ise 0,0047 Barrer'den 0,042 Barrer'e %793 artmıştır. ZIF-7 katkılı membranlarda ise saf haldeki membrana göre %30 ZIF-7 yüklemesinde ise H_2 geçirgenliği 1,43'den 15,20 Barrer'e %963, CO_2 geçirgenliği 0,26 Barrer'den 1,91 Barrer'e yükselmiştir. CH_4 geçirgenliği ise 0,0047 Barrer'den 0,029 Barrer'e %517 artmıştır. Seçimlilik değerleri saf haldeki HAB:ODA(2:8)-IPCl ile kıyaslandığında katkılı membranlarda H_2/CH_4 304,25'den 520,24'e, CO_2/CH_4 55,32'den 68,81'e artış göstermiştir. H_2/CH_4 ve CO_2/CH_4 seçimlilikleri sırasıyla katkılı membranda % 71 ve % 24 artış göstermiştir. ZIF-7 katkılı membranlarda ise HAB:ODA(2:8)-IPCl/%30 ZIF-7 membranında seçimlilik değerleri saf haldeki HAB:ODA(2:8)-IPCl ile kıyaslandığında H_2/CH_4 304,25'den 524,14'e, CO_2/CH_4 55,32'den 65,86'ya artış göstermiştir. H_2/CH_4 ve CO_2/CH_4 seçimlilikleri sırasıyla %30 ZIF-7 katkılı membranda % 72 ve % 19 artış göstermiştir.

250 °C'de orta dönüşümde (PHBOA) elde edilen HAB:ODA(2:8)-IPCl/ZIF-11 KMM'lerin gaz ayırma sonuçlarına göre katkısız polimere kıyasla artan ZIF-11 miktarıyla karışık matrisli membranların tüm gaz geçirgenliklerinde artış meydana gelmiştir. Saf haldeki membrana göre %30 ZIF-11 yüklemesinde H_2 geçirgenliği 2,02 Barrer'den 15,38 Barrer'e % 661 artış, CO_2 geçirgenliği 0,38 Barrer'den 1,69 Barrer'e % 345 artış göstermiştir. CH_4 geçirgenliği ise 0,0078 Barrer'den 0,024 Barrer'e % 207

artmıştır. %30 ZIF-11 katkılı KMM'ler için H_2/CH_4 ve CO_2/CH_4 seçimlilikleri sırasıyla % 147 ve % 45 artış göstermiştir. ZIF-7 katkılı membranlarda ise saf haldeki membrana göre %30 ZIF-7 yüklemesinde H_2 geçirgenliği 2,02 Barrer'den 7,69 Barrer'e % 281 artış, CO_2 geçirgenliği 0,38 Barrer'den 1,05 Barrer'e % 176 artış göstermiştir. CH_4 geçirgenliği ise 0,0078 Barrer'den 0,0172 Barrer'e % 120 artmıştır. Seçimlilik değerleri %30 ZIF-11 katkı miktarında maksimum değerine ulaşmıştır. HAB:ODA(2:8)-IPCl/%30ZIF-11 membranında seçimlilik değerleri saf haldeki HAB:ODA(2:8)-IPCl ile kıyaslandığında H_2/CH_4 258,98'den 640,83'e, CO_2/CH_4 48,71'den 70,41'e yükseliş göstermiştir. H_2/CH_4 ve CO_2/CH_4 seçimlilikleri sırasıyla %30 ZIF-11 katkılı membranda % 147 ve % 45 artış göstermiştir. Seçimlilik değerleri %30 ZIF-7 katkı miktarında maksimum değerine ulaşmıştır. HAB:ODA(2:8)-IPCl/%30 ZIF-7 membranında seçimlilik değerleri saf haldeki HAB:ODA(2:8)-IPCl ile kıyaslandığında H_2/CH_4 258,98'den 447,04'e, CO_2/CH_4 48,71'den 61,04'e yükseliş göstermiştir. H_2/CH_4 ve CO_2/CH_4 seçimlilikleri sırasıyla %30 ZIF-7 katkılı membran % 73 ve % 25 artış göstermiştir.

350 °C'de işlem görmüş saf haldeki membrana göre %20 ZIF-11 yüklemesinde H_2 geçirgenliği 3,08'den 31,90 Barrer'e %935 artış, CO_2 geçirgenliği 0,65'den 3,95 Barrer'e %508 artış göstermiştir. CH_4 geçirgenliği ise 0,016'dan 0,081 Barrer'e % 406 artmıştır. ZIF-7 katkılı membranlarda ise 350 °C'de işlem görmüş saf haldeki membrana göre %20 ZIF-7 yüklemesinde H_2 geçirgenliği 3,08'den 9,35 Barrer'e %203 artış, CO_2 geçirgenliği 0,65'den 1,34 Barrer'e %106 artış göstermiştir. CH_4 geçirgenliği ise 0,016'dan 0,025 Barrer'e % 56 artmıştır. Seçimliliklerde ise,%20 ZIF-11 katkı miktarında H_2/CH_4 için 192,5'den 393,82'ye %104 ve CO_2/CH_4 için 40,63'den 48,76'ya %20 artış göstermiştir. %20 ZIF-7 katkı miktarında, seçimliliklerde H_2/CH_4 192,5'den 374'e % 94 ve CO_2/CH_4 40,63'den 53,6'ya %32 artış göstermiştir.

Sonuç olarak elde edilen membranların gaz ayırma performansları değerlendirildiğinde, Robeson eğrisinde literatürde yapılmış olan çalışmalarda daha çok geçirgenlik yönünde bir artış gözlemlenirken, yapmış olduğumuz TR-ZIF çalışmasında eğilim hem seçimlilik hem de geçirgenlik artışı yönünde olmuştur. Geçirgenlik değerlerinin bazı gazlar ve polimerler için düşmesi yapılan çalışmalarda rastlanan bir durumdur. Bütün durumlarda seçimlilik değerleri iyileşme yönündedir. Partikül civarında katılmış

polimer bölgesi polimer zincirlerinin düşük hareketliliğinden dolayı difüzivite seçimliliğini geliştirebilir. Yüksek difüzivite seçimliliği partikülün yakınında ve düşük gaz geçirgenliği sonucunda elde edilebilir. Bunun sonucunda seçimlilikte bir artış meydana gelmektedir [93]. Ayrıca, polimer membranda hem geçirgenlik hem de seçimlilik artışı sağlanması katkı ile dolgu arasında çok iyi bir uyum olduğunu göstermektedir [96]. Karışık matrisli membranların CH₄ geçirgenliğinin artan katkı miktarı ile düşüş göstermesinin sebebi ise eklenen ZIF miktarlarıyla CH₄ difüzivitesinin difüzivitesinin düşmesinden dolayı olduğu düşünülmektedir [97].



KAYNAKLAR

- [1]. Wang,H., Chung,T.S., 2011, The evolution of physicochemical and gas transport properties of thermally rearranged polyhydroxyamide (PHA), *Journal of Membrane Science*,385-386,86-95
- [2]. Kim,S.,Lee,Y.M.,2015,Rigid and microporous polymers for gas separation membranes, *Progress in Polymer Science*,43,1-32
- [3]. Sanders, D.F., Guo, D.R., Smith, S.P., Liu, Q., Stevens, K.A., McGrath, J.E., Paul, D.R.,Freeman, B.D., 2011, Influence of polyimide precursor synthesis route and ortho-position functional group on thermally rearranged (TR) polymer properties:Pure gas permeability and selectivity,*Journal of Membrane Science*,463,73-81
- [4]. Liu,W., Xie W., 2014, Acetate-functional thermally rearranged polyimides based on 2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane and various dianhydrides for gas separations,*Industrial and Engineering Chemistry*,53,871-879
- [5]. Sanders, D.F., Guo, D.R., Riberio, C.P., Smith, S.P., McGrath, J.E.,Paul, D.R.,Freeman,B.D.,2012, Gas permeability, diffusivity, and free volume of thermally rearranged polymers based on 3,3-dihydroxy-4,4-diamino-biphenyl (HAB) and 2,2-bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA), *Journal of Membrane Science*, 409-410 ,232-241
- [6]. Chung,T.S.,Jiang,L.Y.,Li,Y.,Kulprathipanja,S.,2007,Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation, *Prog. Polym. Sci.*, 483–507
- [7]. Melgar,W. M.A,Kim,J.,Othman,M.R.,2015,Zeolitic imidazolate framework membranes for gas separation: A review of synthesis methods and gas separation performance, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28,1-15
- [8]. Graham T.,1866, On the Absorption and Dialytic Separation of Gases by Colloid Septa. Part I. Action of A Septum of Caoutchouc, *Phil. Mag.*, 32 (1866) 401.
- [9]. Graham T.,1866, On the Absorption and Dialytic Separation of Gases by Colloid Septa. Part II. Action of Metallic Septa at a Red Heat, *Phil. Mag.*, 32 (1866) 503.
- [10]. Wroblewski S.V, Ueber die Natur der Absorption der Gase, *Ann. Phys. Chem.* 8 (1879) 29.
- [11]. Paul D.R and Yampol'skii Y.P.,1994, *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC, Boca Raton,p.1.

- [12]. Loeb S., Sourirajan S.,1962, Sea water demineralization by means of an osmotic membrane, *Adv. Chem. Ser.*, 38 ,117.
- [13]. Hosseini,S.S.,2009,*Membranes and materials for separation and purification of hydrogen and natural gas*,Thesis(PhD), National University of Singapore
- [14]. Hilal,N.,İsmail,A.F.,Wright,C.J.,2015,*Membran Fabrication*,CRC Press,ISBN:978-1-4822-1046-0
- [15]. Koros W.J., Fleming G.K.,1993, Membrane-based gas separation, *J. Membr. Sci.*, 81, 1.
- [16]. Mulder M.,1996, *Basic principles of membrane technology*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers,
- [17]. Geankoplis C.J.,1995, *Membrane separation processes*. In: *Transport processes and unit operations*, pp 745-799, Prentice Hall, Inc.,
- [18]. Strathmann H.,1981, Membrane separation processes, *J. Membr. Sci.*, 9 ,121.
- [19]. Aoki, T.1999, Macromolecular design of permselective membranes, *Prog. Polym. Sci.*, 24, 951.
- [20]. Scott K., Membrane separation technology, Oxford: scientific & technical information, 1990.
- [21]. Strathmann H.,2001, Membrane separation processes:current relevance and future opportunities, *AIChE Journal*, 47 ,1077
- [20]. Stern S.A., 1994,Polymers for gas separation: the next decade, *J. Membr. Sci.* 94, 1.
- [22]. Zolandz R.R., Fleming G.K.,1992, Gas permeation applications, In: *Membrane 45 Handbook*, Ed. By Ho W.S.W. and Sircar K.K., New York: Chapman & Hall
- [23]. Koros W.J., Fleming G.K.,1993, Membrane-based gas separation, *J. Membr. Sci.*, 83,1.
- [24]. Henis J.M.S., Tripodi M.K.,1981, Composite hollow fiber membranes for gas separation: The resistance model approach, *J. Membr. Sci.*, 8 , 233.
- [25]. D.R. Paul, Y.P. Yampol'skii (Eds.),1994, *Polymeric gas separation membranes*, CRC press, Boca Raton
- [26]. Chung T.S.,1996, A review of microporous composite polymeric membrane technology for air-separation, *Polym. And Polym. Comp.*, 4 ,269.
- [27]. Yi,L., 2006,*Development of mixed matrix membranes for gas separation application*,Thesis(PhD),National University of Singapore

- [28]. Spillman R.W., Sherwin M.B., 1990, Gas separation membranes: The first decade, *Chemtech*, 20, 378.
- [29]. Li, N.N., Fane, A.G., Winston, W.S., Matsuura, T., 2008, *Advance membrane technology and application*, John Wiley & Sons, Inc.,
- [30]. W.J. Koros, Gas separation in membrane separation systems: Recent developments and future directions, ed by R.W. Baker, E.L. Cussler, W. Eykamp, W.J. Koros, R.L. Riley and H. Strathmann, Noyes Data Corporation, United States of America, (1991) pp. 189-241.
- [31]. Uhlhorn R.J.R., Keizer K., Burggraaf A.J., 1989, Gas and surface diffusion in modified gamma alumina systems, *J. Membr. Sci.*, 46, 225.
- [32]. Koresh J., Soffer A., 1987, The carbon molecular sieve membranes: General properties and the permeability of methane/hydrogen mixtures, *Sep. Sci. Technol.*, 22, 973.
- [33]. Way J.D., Roberts D.L., 1991, Hollow fiber inorganic membranes for gas separations, *Sep. Sci. Technol.*, 27, 29.
- [34]. Ruthven D.M., Derrah R.I., 1975, Diffusion of monatomic and diatomic gases in 4A and 5A zeolites, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 71, 2031.
- [35]. Steel K., 2000, *Carbon membranes for challenging gas separations*, Thesis (Ph.D), The University of Texas at Austin,
- [36]. Koros W.J., Fleming G.K., Jordan S.M., Kim T.H., Hoehn H.H., 1988, Polymeric membrane materials for solution-diffusion based permeation separations, *Prog. Polym. Sci.*, 13, 339.
- [37]. Mahajan R, 2000, *Formation, characterization and modeling of mixed matrix membrane materials*, Thesis (Ph.D), The University of Texas at Austin,
- [38]. Sanders, D.F., Smith, S.P., Guo, R., Robeson, L.M., McGrath, J.E., Paul, D.R., Freeman, B.D., 2013, Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review, *Polymer* 54, 4729-4761
- [39]. Robeson L.M., 1991, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, *J. Membr. Sci.*, 62, 165.
- [40]. Lee, Y.M., 2012, Recent progress in thermally rearranged polymer membranes, *Procedia Engineering*, 44, 3-4
- [41]. Park, H.B., Han, S.H., Jung, C.H., Lee, Y.M., Hill, A.J., 2010, Thermally rearranged (TR) polymer membranes for CO₂ separation, *Journal of Membrane Science*, 359, 11-24

- [42]. Kim, S., Seong, J.G., Do, Y.S., Lee, Y.M., 2015, Gas sorption and transport in thermally rearranged polybenzoxazole membranes derived from polyhydroxylamides, *Journal of Membrane Science*, 474, 122-131
- [43]. Soo, C.Y., Jo, H.Y., Lee, Y.M., Quay, J.R., Murphy, M.K., 2013, Effect of the chemical structure of various diamines on the gas separation of thermally rearranged poly(benzoxazole-co-imide) (TR-PBO-co-I) membranes, *Journal of Membrane Science*, 444, 365-377
- [44]. Han, S.H., Lee, J.E., Lee, K.J., Park, H.B., Lee, Y.M., 2010, Highly gas permeable and microporous polybenzimidazole membrane by thermal rearrangement, *Journal of Membrane Science*, 357, 143-151
- [45]. Kim, S., Seong, J.G., Do, Y.S., Lee, Y.M., 2015, Gas sorption and transport in thermally rearranged polybenzoxazole membranes derived from polyhydroxylamides, *Journal of Membrane Science*, 474, 122-131
- [46]. Lee, P.I., Lien, S., Hsu, C., 2007, Preparation and properties of polybenzoxazole-silicananocomposites via sol-gel process, *European Polymer Journal*, 43, 294-299
- [47]. Calle, M., Chan, Y., Jo, H.Y., Lee, Y.M., 2012, The relationship between the chemical structure and thermal conversion temperatures of thermally rearranged (TR) polymers, *Polymer*, 53, 2783-2791
- [48]. Guo, R., Sanders, D.F., Smith, S.P., Freeman, B.D., Paul, D.R., McGrath, J.E., 2013, Synthesis and characterization of thermally rearranged (TR) polymers: effect of glass transition temperature of aromatic poly(hydroxyimide) precursors on TR process and gas permeation properties, *J. Mater. Chem. A*, 6063
- [49]. Park, C.H., Tocci, E., Lee, Y.M., Drioli, E., 2012, Thermal treatment effect on the structure and property change between hydroxy-containing polyimides (HPIs) and thermally rearranged polybenzoxazole (TR-PBO), *J. Phys. Chem. B*, 116, 12864-12877
- [50]. Gandara, B.C., Hernandez, A., Campa, J.G., Abajo, J., Lozano, A.E., Lee, Y.M., 2015, Thermally rearranged polybenzoxazoles and poly(benzoxazole-co-imide)s from ortho-hydroxyamine monomers for high performance gas separation membranes, *Journal of Membrane Science*, 493, 329-339
- [51]. Wang, H., Chung, T.S., Paul, D.R., 2014, Physical aging and plasticization of thick and thin films of the thermally rearranged ortho-functional polyimide 6FDA-HAB, *Journal of Membrane Science*, 458, 27-35
- [52]. Braz, G.I., Kardash, I.Y., Yakubovich, V.S., Myasnikova, G.V., Ardashnikov, A.Y., Oleinik, A.F., Pravednikov, A.N., Yakubovich, A.Y., 1966, Polybenzoxazoles, their synthesis and thermal degradation, *Polymer Science U.S.S.R.*, 295-301
- [53]. Moyer, W.W., Cole, C., Anyos, T., 1965, Aromatic polybenzoxazoles, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 3, 2107-2121.

- [54]. Likhatchev D., Gutierrez-Wing C., Kardash I., Vera-Graziano R.,1996, Soluble aromatic polyimides based on 2,2-bis(3-amino-4-hydroxy phenyl) hexa fluoropropane: Synthesis and properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 59,725-735.
- [55]. Tullos G.L., Powers J.M., Jeskey S.J., Mathias L.J.,1999, Thermal conversion of hydroxy-containing imides to benzoxazoles: polymer and model compound study, *Macromolecules*, 32, 3598-3612.
- [56]. Hodgkin J.H., Dao B.N.,2009, Thermal conversion of hydroxy-containing polyimides to polybenzoxazoles. Does this reaction really occur?,*European Polymer Journal*, 45,3081-3092.
- [57]. Hodgkin J.H., Liu M.S., Dao B.N., Mardel J., Hill A.J.,2011, Reaction mechanism and products of the thermal conversion of hydroxy-containing polyimides, *European Polymer Journal*, 47 ,394-400.
- [58]. Rusakova O., Kostina Y., Rodionov A., Bondarenko G., Alent'ev A., Meleshko T., Kukarkina N., Yakimanskii A.,2011, Study of the mechanism of the thermochemical reaction of polyimides with hydroxyl groups via vibrational-spectroscopy and quantum-chemistry methods, *Polymer Science Series A*, 53,791-799.
- [59]. Wang,H.,Paul,D.R.,Chung,T.S.,2013,The effect of purge environment on thermal rearrangement of ortho-functional polyamide and polyimide,*Polymer*,54,2324-2334
- [60].Sanders,D.F.,Guo,R.,Smith,S.P.,Liu,Q.,Stevens,K.A.,McGrath,J.E.,Paul,D.R.,Freeman. B.D., 2014, Influence of polyimide precursor synthesis route and ortho-position functional group on thermally rearranged (TR) polymer properties: Conversion and free volume,*Polymer*,55,1636-1647
- [61]. Park H.B., Jung C.H., Lee Y.M., Hill A.J., Pas S.J., Mudie S.T., Van Wagner E., Freeman B.D., Cookson D.J., 2007, Polymers with cavities tuned for fast selective transport of small molecules and ions, *Science*, 318 ,254-258.
- [62]. Wang,H.,Chung,T.S.,2011,The evolution of physicochemical and gas transport properties of thermally rearranged polyhydroxyamide(PHA),*Journal of Membrane Science*,385-386,86-95
- [63]. Okamoto K.-I., Tanaka K., Muraoka M., Kita H., Maruyama Y.,1992, Gas permeability and permselectivity of fluorinated polybenzoxazoles, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 30, 1215-1221.
- [64]. Wang,H., 2013, *Thermally rearranged polymeric membranes for gas separation*, Thesis(Ph.D), National University of Singapore

- [65]. Jung, C.H., Lee, J.E., Han, S.H., Park, H.B., Lee, Y.M., 2010, Highly permeable and selective poly(benzoxazole-co-imide) membranes for gas separation, *Journal of Membrane Science*, 350, 301-309
- [66]. Choi J.I., Jung C.H., Han S.H., Park H.B., Lee Y.M., 2010, Thermally rearranged (TR) poly(benzoxazole-co-pyrrolone) membranes tuned for high gas permeability and selectivity, *Journal of Membrane Science*, 349, 358-368.
- [67]. Calle M., Lee Y.M., 2011, Thermally rearranged (TR) poly(ether-benzoxazole) membranes for gas separation, *Macromolecules*, 44, 1156-1165.
- [68]. Han S.H., Misdan N., Kim S., Doherty C.M., Hill A.J., Lee Y.M., 2010, Thermally rearranged (TR) polybenzoxazole: Effects of diverse imidization routes on physical properties and gas transport behaviors, *Macromolecules*, 43, 7657-7667.
- [69]. Guo R., Sanders D.F., Smith Z.P., Freeman B.D., Paul D.R., McGrath J.E., 2013, Synthesis and characterization of Thermally Rearranged (TR) polymers: influence of ortho-positioned functional groups of polyimide precursors on TR process and gas transport properties, *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 262-272.
- [70]. Smith Z.P., Sanders D.F., Ribeiro C.P., Guo R., Freeman B.D., Paul D.R., McGrath J.E., Swinnea S., 2012, Gas sorption and characterization of thermally rearranged polyimides based on 3,3-dihydroxy-4,4-diamino-biphenyl (HAB) and 2,2-bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA), *Journal of Membrane Science*, 415-416, 558-567.
- [71]. Zhuang, Y., Seong, J.G., Lee, W.H., Do, Y.S., Lee, M.J., Wang, G., Guiver, M.D., Lee, Y., 2015, Mechanically Tough, Thermally Rearranged (TR) Random/Block poly(benzoxazole-co-imide) Gas Separation Membranes, *Macromolecules*, 48, 5286-5299
- [72]. Mandal, B., 2013, *Fundamentals of polymerization*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, ISBN 978-981-4322-46-1
- [73]. Ebewele, R., 2000, *Polymer science and technology*, CRC Press, ISBN: 0-0849-8939-
- [74]. Hongyu Lu, B.A., 2012, *Interfacial synthesis of metal organic frameworks*, Thesis (Msc), McMaster University
- [75]. Sabouni, R., 2013, *Carbon dioxide adsorption by metal organic frameworks (synthesis, testing and modelling)*, Thesis (PhD), The University of Western Ontario
- [76]. Park K.S., Ni Z., Côté A.P., Choi J.Y., Huang R., Uribe-Romo F.J., Chae H.K., O'Keeffe M., Yaghi O.M., 2006, Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Proc Natl Acad Sci U S A*, 103(27), 10186-91.

- [77]. Zhang K., Lively R.P., Dose M.E., Brown A.J., Zhang C., Chung J., Nai S., Koros W.J., Chance R.R., 2013, Alcohol and water adsorption in zeolitic imidazolate frameworks, *Chem. Commun.*, 49, 3245-3247
- [78]. He, M., Yao, J., Liu, Q., Zhong, Z., Wang, H., 2013, Toluene-assisted synthesis of rho type zeolitic imidazolate frameworks: synthesis and formation mechanism of ZIF-11 and ZIF-12, *Dalton transactions*, 42, 16608-16613
- [79]. Hu H., Liu S., Chen C., Wang J., Zou Y., Lin L., Yao S., 2014, Two novel zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) as sorbents for solid-phase extraction (SPE) of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental water samples, *Analyst*, 139, 5818
- [80]. Do, Y.S., Seong, J.G., Kim, S., Lee, J.G., Lee, Y.M., 2013, Thermally rearranged (TR) poly(benzoxazole-co-amide) membranes for hydrogen separation derived from 3,3-dihydroxy-4,4-diamino-biphenyl (HAB), 4,4-oxydianiline (ODA) and isophthaloylchloride (IPCl), *Journal of Membrane Science*, 446, 294-302
- [81]. Ordoñez, M., J., C., 2009, *Gas permeability and selectivity properties of zif-8/matrimid mixed-matrix membranes*, Thesis, The University of Texas at Dallas.
- [82]. Yaghi, O.M., Furukawa, H., Wang, B., 2009, Preparation of functionalized zeolitic frameworks, Press: W02009020745
- [83]. Zhao, D., Ren, J., Li, Hui., Li, X., Deng, M., 2014, Gas separation properties of poly(amide-6-b-ethyleneoxide)/amino modified multi-walled carbon nanotubes mixed matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, 467, 41-47
- [84]. Yoon, P.J., Fornes, T.D., Paul, D.R., 2002, Thermal expansion behavior of nylon 6 nanocomposites, *Polymer*, 43, 6727-6741
- [85]. Yasmin, A., Isaac, M.D., 2004, Mechanical and thermal properties of graphite platelet/epoxy composites, *Polymer*, 45, 8211-8219
- [86]. Chung, K.S., Wu, Z.C., Kim, S., Tung, K.L., Lee, Y.M., Lin, Y.F., Lai, J.Y., 2014, Molecular modeling of poly(benzoxazole-co-imide) membranes: A structure characterization and performance investigation, *Journal of Membrane Science*, 454, 1-11
- [87]. Calle, M., Jo, H.Y., D, C.M., Hill, A.J., Lee, Y.M., 2015, Cross-Linked Thermally Rearranged Poly(benzoxazole-co-imide) Membranes Prepared from ortho-Hydroxycopolyimides Containing Pendant Carboxyl Groups and Gas Separation Properties, *Macromolecules*, 48 (8), 2603-2613
- [88]. Jo, H.Y., Soo, C.Y., Dong, G., Do, Y.S., Wang, H.H., Lee, M.J., Quay, J.R., Murphy, M.K., Lee, Y.M., 2015, Thermally Rearranged Poly(benzoxazole-co-imide) Membranes with Superior Mechanical Strength for Gas Separation Obtained by Tuning Chain Rigidity, *Macromolecules*, 48 (7), 2194-2202

- [89]. Scholes, C.A., Riberio, C.P., Kentish, S.E., Freeman, B.D., 2014, Thermal rearranged poly(benzoxazole-co-imide) membranes for CO₂ separation, *Journal of Membrane Science*, 450, 72-80
- [90]. Jung, C.H., Lee, J.E., Han, S.H., Park, H.B., Lee, Y.M., 2010, Highly permeable and selective poly(benzoxazole-co-imide) membranes for gas separation, *Journal of Membrane Science*, 350, 301-309
- [91]. Zhang, Y., Musselman, I.H., Ferraris, J.P., Balkus Jr., K.J., 2008, Gas permeability properties of matrimid® membranes containing the metal-organic framework Cu-BPY-HFS, *Journal of membrane science*, 313 (1-2), 170-181.
- [92]. Koros, W.J., Mahajan, R., 2000, Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies, *Journal of Membrane science*, 175, 181-196.
- [93]. Nik, O.G., Chen, X.Y., Kaliaguine, S., 2012, Functionalized metal organic framework-polyimide mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation, *Journal of Membrane science*, 413-414, 48-61
- [94]. Li, T., Pan, Y., Peinemann, K.V., Lai, Z., 2013, Carbon dioxide selective mixed matrix composite membrane containing ZIF-7 nano-fillers, *Journal of Membrane Science*, 425-426, 235-242
- [95]. Gorgojo, P., Sieffert, D., Staudt, C., Tellez, C., Coronas, J., 2012, Exfoliated zeolite Nu-6(2) as filler for 6FDA-based copolyimide mixed matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, 411- 412, 146- 152
- [96]. Basu, S., Cano-Odena, A., Vankelecom, I.F.C., 2011, MOF-containing mixed-matrix membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary gas mixture separations, *Separation and Purification Technology*, 81, 31-40
- [97]. Cong, H., Radosz, M., Towler, B.F., Shen, Y., 2007, Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas separation, *Separation and Purification Technology*, 55, 281-291
- [98]. Ordonez, M.J.C., Balkus, K.J., Ferraris, J.P., Musselman, I.H., 2010, Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid® mixed-matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, 361, 28-37
- [99]. Qiu, W., Xu, L., Chen, C.-C., Paul, D.R., Koros, W.J., 2013, Gas separation performance of 6FDA-based polyimides with different chemical structures, *Polymer*, 54, 6226-6235.
- [100]. Abedini, R., Omidkhah, M., Dorosti, F., 2014, Highly permeable poly (4-methyl-1-pentyne)/NH₂-MIL53 (Al) mixed matrix membrane for CO₂/CH₄ separation, *RSC Advances*, 4, 36522-36537.
- [101]. Ordoñez, M., J., C., 2009, *Gas permeability and selectivity properties of ZIF-8/Matrimid mixed-matrix membranes*, Thesis (MSc), The University of Texas at Dallas.

- [102]. Perez E.V., Balkus K.J. Jr., Ferraris J.P., Musselman I.H., 2013, Metal-organic polyhedra-18 mixed-matrix membranes for gas separation, *Journal of Membrane Science*, 463, 82–93.
- [103]. Mohammadi, T., Bakhtiari, O., Mosleh, S., Khosravi, T., 2012, Mixed matrix membranes of Matrimid 5218 loaded with zeolite 4A for pervaporation separation of water–isopropanol mixtures, *Chemical Engineering Research and Design*, 2353–2363.
- [104]. Park, K., S., 2007, *Design, synthesis and control of topology and properties of zeolitic imidazolate frameworks and metal-organic frameworks based on pyrazolate*, Thesis (PhD), University of California.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Fatih DURAK
Uyruğu	Türkiye Cumhuriyeti
Doğum tarihi, Yeri	10.04.1989/Bakırköy
Telefon	0534 500 94 39
E-mail	fatih_durak@hotmail.com.tr

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı /Proses ve Reaktör Tasarımı Programı	2016
Lisans	Atatürk Üniversitesi	2013
Lise	Şişli Yunus Emre Lisesi	2006