



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**YENİ SİLİKA MODİFİYE POLİİMİD MEMBRANLARIN
HAZIRLANMASI, FİZİKSEL VE GAZ GEÇİRME
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Kimya Yük.Müh. Mehtap ŞAFAK BOROĞLU
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

**Danışman
Prof.Dr. M. Ali GÜRKAYNAK
Aralık, 2007**

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**YENİ SİLİKA MODİFİYE POLİİMİD MEMBRANLARIN
HAZIRLANMASI, FİZİKSEL VE GAZ GEÇİRME
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Kimya Yük.Müh. Mehtap ŞAFAK BOROĞLU
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

**Danışman
Prof.Dr. M. Ali GÜRKAYNAK
Aralık, 2007**

İSTANBUL

Bu alışma 14/12/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof.Dr. M. Ali GÜRKAYNAK
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof.Dr. Salih DİNÇER
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi

Prof.Dr. İsmail BOZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof.Dr. Niyazi BIÇAK
İstanbul Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi

Doç.Dr. İsmail AYDIN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin T-755/13092005 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Lisans ve Yüksek Lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Prof.Dr.M. Ali GÜRKAYNAK'a ve gaz geçirgenlik cihazı kurulumu ve tez çalışmalarım boyunca benden destek ve yardımını esirgemeyen çok değerli hocam Prof.Dr.İsmail BOZ'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Laboratuvarı kurduğumuz gaz geçirgenlik ölçüm cihazı çalışmalarında verdiği değerli bilgi ve fikirler için değerli hocam Prof.Dr. Birgül TANTEKİN-ERSOLMAZ'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca her yönden bana destek olan Proses ve Reaktör Tasarımı ABD'daki değerli hocalarıma ve özveri gösteren tüm asistan arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Fonu'na teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca tez çalışmam boyunca, her türlü sıkıntımı paylaşan, çalışmalarına büyük bir özveriyle destek olan ve gösterdiği sabır ve ilgi için sevgili eşim Tuğsan BOROĞLU'na teşekkürlerimi sunar, çalışmanın bilim dünyasına faydalı olmasını temenni ederim.

Aralık, 2007

Mehtap ŞAFAK BOROĞLU

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	ix
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖZET	xii
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	5
2.1. POLİİMİDLER	5
2.1.1. Poliimid Üretim Yöntemleri.....	7
2.1.1.1 İki Basamaklı Sentez Metodu	7
2.1.1.2 Tek Basamaklı Sentez Metodu.....	18
2.1.2. Diğer Poliimid Üretim Yöntemleri	21
2.1.2.1 Diizosiyanat ve Dianhidrit Bileşiklerinin Reaksiyonu ile Poliimid Eldesi.....	21
2.1.2.2 Aromatik Nükleofilik Yerdeğiştirme Polimerizasyonu.....	23
2.1.2.3 Transimidizasyon ile Poliimidlerin Sentezi.....	26
2.1.3. Silikon Modifiye Polimerler	27
2.1.3.1. Çapraz Bağlanmış Modifiye Poliimid-Siloksan Sentezi.....	29
2.2. ADSORBAN KATKILI MEMBRANLAR.....	32
2.2.1. Zeolitler	35
2.2.2. Zeolit Katkılı Polimerik Membranlar	38
2.3. MEMBRAN ESASLI GAZ AYIRMA	41

2.3.1. Membran Ayırma Teknolojisi	41
2.3.2. Membran Tipleri ve Uygulamaları	42
2.3.3. Membranlarda Taşınım	45
2.3.3.1. Gözenekli Membranlar	45
2.3.3.2. Yoğun Membranlar	46
2.3.4. Gaz Taşınımı Teorisi.....	47
3. MALZEME VE YÖNTEM	52
3.1 MALZEME-KİMYASAL	52
3.1.1 Çözücüler	52
3.1.2 Monomerler	53
3.1.3 Geçirgenlik Deneylerinde Kullanılan Gazlar	55
3.2 DENEYSEL YÖNTEMLER.....	55
3.2.1 Poliimid Sentezi	56
3.2.1.1 PMDA-ODA Sentezi.....	57
3.2.1.2 PMDA-(ODA:DABA) (4:1) Sentezi.....	58
3.2.1.3 PMDA-(ODA:DABA) (9:1) Sentezi.....	59
3.2.1.4 (DABA / 3-APTMS) Sentezi.....	60
3.2.1.5 PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)][4:1] Sentezi	62
3.2.1.6 PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] Sentezi	62
3.2.1.7 PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)][4:1]Çapraz Bağlı Poliimid Sentezi	63
3.2.1.8 PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)][9:1]Çapraz Bağlı Poliimid Sentezi	64
3.2.1.9 PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m]+ Zeolit 4A Sentezi.....	64
3.2.1.10 PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m]+ Zeolite 13X Sentezi.....	67
3.3 KULLANILAN CİHAZLAR VE ANALİZ YÖNTEMLERİ	68
3.3.1 Infrared Spektroskopisi Ölçümleri (FTIR)	68
3.3.2 Asit İndisi-Amin İndisi Tayini (Aİ-Amİ)	69
3.3.3 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	69
3.3.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	69
3.3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS) Analizleri	70
3.3.6. Şişme Özellikleri.....	71
3.3.7. Nem Absorplama Özellikleri.....	72
3.3.8 Gaz Geçirgenlik Ölçümleri	72

3.3.10.1 Gaz Geçirgenlik Katsayısının Hesaplanması	75
--	----

4. BULGULAR76

4.1 Infrared Spektroskopisi (FTIR) Analiz Sonuçları..... 76

4.1.1. (PMDA-ODA) FTIR Sonuçları	77
4.1.2. PMDA-(ODA:DABA)(n:m) FTIR Sonuçları	77
4.1.3. DABA/3-APTMS FTIR Sonuçları.....	78
4.1.4. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] FTIR Sonuçları.....	79
4.1.5. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] Çapraz Bağlı FTIR Sonuçları	79
4.1.6. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] + Zeolite 4A FTIR Sonuçları	80
4.1.7. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] + Zeolite 13X FTIR Sonuçları	80

4.2. Asit İndisi-Amin İndisi Tayini Analiz Sonuçları..... 90

4.2.1. Asit İndisi Tayini	90
4.2.2. Amin İndisi Tayini	90

4.3 Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları..... 94

4.3.1. (PMDA-ODA) TGA Sonuçları	94
4.3.2. PMDA-(ODA:DABA)(n:m) TGA Sonuçları.....	94
4.3.4. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] TGA Sonuçları	95
4.3.5. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] Çapraz Bağlı TGA Sonuçları	96
4.3.6. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] + Zeolite 4A TGA Sonuçları .	97
4.3.7. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] + Zeolit 13X TGA Sonuçları..	99

4.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analiz Sonuçları 106

4.4.1. (PMDA-ODA) DSC Sonuçları	106
4.4.2. PMDA-(ODA:DABA)(n:m) DSC Sonuçları.....	106
4.4.3. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] DSC Sonuçları	107
4.4.4. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] Çapraz Bağlı DSC Sonuçları	107
4.4.5. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] + Zeolite 4A DSC Sonuçları	108
4.4.6. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] + Zeolite 13X DSC Sonuçları	108

4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS) Analiz Sonuçları 116

4.6. Nem Absorplama Özellikleri..... 125

4.6.1. (PMDA-ODA, PMDA-(ODA:DABA) (n:m) ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] Nem Absorplama Denemeleri.....	125
4.6.2. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m]+ Zeolit 4A ve PMDA-[ODA:(DABA-3-APTMS)] [n:m]+ Zeolit 13X Nem Absorpsiyonu Denemeleri.....	126
4.7. Şişme Özellikleri.....	129
4.7.1. (PMDA-ODA, PMDA-(ODA:DABA) (n:m) ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] Şişme Denemeleri.....	129
4.7.2. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m]+ Zeolit 4A ve PMDA-[ODA:(DABA-3-APTMS)] [n:m]+ Zeolit 13X Şişme Denemeleri	130
4.8 Gaz Geçirgenlik Ölçümleri	132
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	136
KAYNAKLAR	146
ÖZGEÇMİŞ	160

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Siklik imid fonksiyonel grubu	5
Şekil 2.2	: 4-aminoftalik anhidritin polimerizasyonu	6
Şekil 2.3	: Aromatik poliimidlerin genel kimyasal yapısı (Ar ve Ar' çeşitli aromatik birimler)	6
Şekil 2.4	: Aromatik diamin ve aromatik tetrakarboksilik dianhidrit bileşiklerinden poliimid eldesi (Ar ve Ar' çeşitli aromatik birimler).....	7
Şekil 2.5	: Aromatik diamin ve aromatik tetrakarboksilik dianhidrit bileşiklerinden PAA sentez mekanizması	8
Şekil 2.6	: Poliamik asitin hidrolitik bozunması.....	14
Şekil 2.7	: Poliamik asit ısıtma evreleri	16
Şekil 2.8	: Poliamik asit kimyasal imidleşme ısıtma evreleri.....	18
Şekil 2.9	: Tek basamaklı yöntem ile poliimid sentezi mekanizması.....	19
Şekil 2.10	: ULTEMTM - Yüksek sıcaklık çözelti polimerizasyonu.....	21
Şekil 2.11	: Diizosiyanat ve dianhidritlerin su katalizörlüğü varlığında reaksiyon mekanizması	23
Şekil 2.12	: Bisfenoksit ile bisnitroimid monomerinin reaksiyonu	25
Şekil 2.13	: İmid sistemlerinde Meisenheimer geçiş durumunda negatif yük delokalizasyonu	25
Şekil 2.14	: Amid-imid transimidizasyon reaksiyonu	27
Şekil 2.15	: Karbon ve silisyum yapıları	28
Şekil 2.16	: Silikon alkoksit için hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları.....	32
Şekil 2.17	: Şematik olarak "Karışık Matris Membran (MMC) yapısı" [103]	34
Şekil 2.18	: Zeolitlerin genel olarak gösterimi	36
Şekil 2.19	: Sentetik zeolitlerin kristal yapıları a) LTA tipi b) FAU tipi [110].....	38
Şekil 2.20	: Silan zeolit yüzeyine kimyasal modifikasyon ile bağlanması [92]	41
Şekil 2.21	: Membran ayırma proseslerinin şeması [116]	41
Şekil 2.22	: Yapılarına göre membran tipleri [116].....	43
Şekil 2.23	: O ₂ /N ₂ ayırma uygulaması için Robeson grafiği [121].....	45
Şekil 2.24	: Yoğun membranlarda çözünme-difüzyon modeli ile kütle transferi mekanizması.....	46
Şekil 2.25	: İkili adsorpsiyon mekanizması [122]	50
Şekil 3.1	: Polimerlerin sentezinde kullanılan deney düzeneği	56
Şekil 3.2	: Isıl imidleşme ile PMDA:ODA poliimid sentez mekanizması	58
Şekil 3.3	: Isıl imidleşme ile PMDA-(ODA:DABA) (n:m) sentez mekanizması..	60
Şekil 3.4	: (DABA / 3-APTMS) yapısı sentezi.....	61
Şekil 3.5	: Isıl imidleşme ile PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] sentez mekanizması	63
Şekil 3.6	: Zeolit yüzeyinin silanlı bileşik ile kimyasal modifikasyonu.....	68
Şekil 3.7	: Yatışkın hale ulaşıldıktan sonra basınç-zaman ilişkisi.....	73
Şekil 3.8	: Membran hücresi	74

Şekil 3.9	: Gaz Geçirgenlik Ölçüm cihazı	74
Şekil 4.1	: PMDA-ODA poliamik asit ve poliimid yapılarına ait infrared spektrumu.....	82
Şekil 4.2	: PMDA-(ODA:DABA) (4:1) ve PMDA-(ODA:DABA) (9:1) poliamik asit ve poliimid yapılarına ait infrared spektrumu	83
Şekil 4.3	: DABA, 3-APTMS ve DABA/3-APTMS (1:1) yapılarına ait infrared spektrumu	84
Şekil 4.4	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] poliamik asit ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] poliimid filmlerin infrared spektrumu	85
Şekil 4.5	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] çapraz bağlı poliimid filmlerin infrared spektrumu.....	86
Şekil 4.6	: Zeolite 4A ve Zeolite 13X yapılarına ait İnfrared Spektrumu	87
Şekil 4.7	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1]+ % 2-5-10-15 Zeolite 4A yapılarına ait infrared spektrumu	88
Şekil 4.8	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1]+ % 2-5-10 Zeolite 13X yapılarına ait infrared spektrumu.....	89
Şekil 4.9	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] reaksiyonu reaksiyon süresi ile Aİ (mg KOH/g polimer) ve Amİ (mg HCl/g polimer) değişimi	92
Şekil 4.10	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] reaksiyonu reaksiyon süresi ile Aİ (mg KOH/g polimer) ve Amİ (mg HCl/g polimer) değişimi	93
Şekil 4.11	: Silan bileşiğinin kondenzasyon reaksiyonu	96
Şekil 4.12	: PMDA-ODA poliamik asit ve poliimid filmine ait TGA diyagramları.....	100
Şekil 4.13	: PMDA-(ODA:DABA) (4:1) ve PMDA-(ODA:DABA) (9:1) poliamik asit ve poliimid filmlerine ait TGA diyagramları.....	100
Şekil 4.14	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (4:1) ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) poliamik asit ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] poliimid filmlerin TGA diyagramları	101
Şekil 4.15	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (4:1) ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) çapraz bağlı poliimid filmlerin TGA diyagramları	101
Şekil 4.16	: Zeolit 4A ve Zeolit 13X yapılarına ait TGA diyagramları.....	102
Şekil 4.17	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + Zeolite 4A [9:1] poliimid filmlerin TGA diyagramları.....	102
Şekil 4.18	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + Zeolite 13X [9:1] poliimid filmlerin TGA diyagramları.....	103
Şekil 4.19	: PMDA-ODA poliimid filmine ait DSC eğrisi.....	109
Şekil 4.20	: PMDA-(ODA:DABA) (4:1) poliimid filmine ait DSC eğrisi.....	109
Şekil 4.21	: PMDA-(ODA:DABA) (9:1) poliimid filmine ait DSC eğrisi.....	110
Şekil 4.22	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (4:1) poliimid filmine ait DSC eğrisi	110
Şekil 4.23	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) poliimid filmine ait DSC eğrileri.....	111
Şekil 4.24	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (4:1) çapraz bağlı poliimid	

	filmine ait DSC eğrisi.....	111
Şekil 4.25	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) çapraz bağlı poliimid filmine ait DSC eğrisi.....	112
Şekil 4.26	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) + % 5 Zeolit 4A poliimid filmine ait DSC eğrileri.....	112
Şekil 4.27	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) + % 10 Zeolit 4A poliimid filmine ait DSC eğrileri.....	113
Şekil 4.28	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) + % 15 Zeolit 4A poliimid filmine ait DSC eğrileri.....	113
Şekil 4.29	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) + % 2 Zeolit 13X poliimid filmine ait DSC eğrileri.....	114
Şekil 4.30	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) + % 10 Zeolit 13X poliimid filmine ait DSC eğrileri.....	114
Şekil 4.31	: PMDA-(ODA:DABA) (4:1) poliimid filmine ait SEM fotoğrafı	118
Şekil 4.32	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] poliimid filmine ait SEM fotoğrafı.....	118
Şekil 4.33	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] + % 10 Zeolit 4A poliimid filmine ait SEM fotoğrafı.....	119
Şekil 4.34	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) + % 15 Zeolit 4A poliimid filmine ait SEM fotoğrafı.....	119
Şekil 4.35	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) + % 2 Zeolit 13X poliimid filmine ait SEM fotoğrafı.....	120
Şekil 4.36	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) + % 5 Zeolit 13X poliimid filmine ait SEM fotoğrafı.....	120
Şekil 4.37	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) + % 10 Zeolit 13X poliimid filmine ait SEM fotoğrafı.....	121
Şekil 4.38	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] poliimid filmine ait EDS analizi.....	122
Şekil 4.39	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) + % 15 Zeolit 4A poliimid filmine ait EDS analizi.....	123
Şekil 4.40	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) + % 10 Zeolit 13X poliimid filmine ait EDS analizi.....	124
Şekil 4.41	: Zeolit 4A'nın transfer mekanizması	134

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: PAA oluşumunda kullanılan bazı dianhidrit ve diamin bileşikleri .	10
Tablo 2.2	: Aromatik dianhidritlerin elektron ilgisi (E_a) ve logaritmik hız sabiti ($\log k_r$) değerleri (ODA ile reaksiyonundan)	12
Tablo 2.3	: Aromatik diaminlerin logaritmik hız sabiti ($\log k_r$) ve pK_a Değerleri (PMDA ile reaksiyonundan)	13
Tablo 2.4	: Sol-jel prosesi değişkenleri	30
Tablo 3.1	: Kullanılan gazların kinetik çapları	55
Tablo 3.2	: TMOS için çözücünün jelleşme süresi ve yoğunluğa etkisi	65
Tablo 4.1	: Isıtmadan önce ve sonra poliamik asitin FTIR absorpsiyon bantları	76
Tablo 4.2	: Sentezlenen poliimid filmlerin ısı ve oksitlenme ile bozunmaya karşı dayanıklılıkları	104
Tablo 4.3	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % Zeolit 4A ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % Zeolite 13X filmlerinin ısı ve oksitlenme ile bozunmaya karşı dayanıklılıkları	105
Tablo 4.4	: Sentezlenen poliimid filmlerin camısı geçiş sıcaklığı değerleri.....	115
Tablo 4.5	: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % Zeolit 4A ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % Zeolite 13X poliimid filmlerine ait camısı geçiş sıcaklığı değerleri	115
Tablo 4.6	: Sentezlenen poliimid yapılarına ait Nem Absorpsiyonu değerleri	127
Tablo 4.7	: Zeolit içeren poliimid yapılarına ait Nem Absorpsiyonu değerleri	128
Tablo 4.8	: Zeolitlerin fiziksel özellikleri	128
Tablo 4.9	: PMDA-ODA ve PMDA-(ODA:DABA) (n:m) yapılarına ait Şişme Derecesi değerleri	131
Tablo 4.10	: PMDA-ODA ve PMDA-(ODA:DABA) (n:m) yapılarına ait Şişme Derecesi değerleri	131
Tablo 4.11	: Oksijen ve azot moleküllerinin boyutları	134
Tablo 4.12	: Sentezlenen poliimid membranların geçirgenlik ve seçicilik değerleri (Ölçümler 4 atm, 28 °C'de gerçekleştirilmiştir).....	135

SEMBOL LİSTESİ

A	: Membranın etkin geçiş alanı
A_i	: Asit İndisi
A_mi	: Amin İndisi Tayini
3-APTMS	: 3-Aminopropiltrimetoksi silan
b	: Boşluk afinite sabiti
BOS	: Birleşik Oksijen Sanayi
BTDA	: 3,3,4,4-bifeniltetrakarboksilik dianhidrit
C_d	: Henry bölgesinde adsorplanan gaz miktarı
C_h	: Langmuir bölgesinde adsorplanan gaz miktarı
C_h'	: Doygunluk sabiti
CMS	: Karbon moleküler elekler
∂Ci/∂X	: Konsantrasyon gradienti
C₁	: Membranın besleme kısmındaki gaz konsantrasyonu
C₂	: Membranın çıkış kısmındaki gaz konsantrasyonu
D	: Difüzyon katsayısı
DABA	: 3,5-Diaminobenzoik asit
DMAc	: Dimetilasetamid
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DSDA	: 4,4,5,5-sülfonildiftalik anhidrit
E	: Eğim
EDS	: Energy Dispersive Spectroscopy
EMT	: Etkin Ortam teorisi
FFV	: Serbest hacim oranı
FTIR	: Infrared Spektroskopisi Ölçümleri
HCl	: Hidroklorik asit
J_i	: Akı
k_d	: Henry sabiti
KOH	: Potasyumhidroksit
ℓ	: Membran kalınlığı
L_i	: Oransal faktör
MDI	: Difenil metan diizosiyanattan
MMC	: Mixed matrix membrane
NMP	: N-metil-2-pirolidon
ODA	: 4,4-oksidianilinin
ODPA	: 3,3,4,4-oksidiftalik anhidrit
P	: Gazın kısmi basıncı
p	: Herhangi bir t anındaki basınç
p_f	: Besleme tarafı basıncı

p₀	: Ürün tarafının başlangıçtaki basıncı
PAA	: Poliamik asit
p-PDA	: p-fenilen diamin
PMDA	: Piromellitik dianhidrit
PSA	: Basınç salınımlı adsorbsiyon
R	: Gaz sabiti
R	: Geçişme hızı
S	: Çözünürlük sabiti
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SF	: Ayırma faktörü
S_N2	: Substitution-yerdeğiştirme, nükleofilik, bimoleküler mekanizma
T	: Ortam sıcaklığı
T_c	: Kritik sıcaklık
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofuran
TMOS	: Trimetoksi silan
TMVS	: Trimetoksivinil silan
V	: Ürün tarafı hacmi
W_A, W_B	: Gaz karışımındaki komponentlerin molar konsantrasyonları
W₁	: 7 gün 150 °C’de vakum fırınında kurutularak sabit tartıma getirilmiş filmin ağırlığı (g)
W₂	: 10 gün 25 °C’de NMP’de tutulan filmin ağırlığı (g)
Y_A ve Y_B	: Membranın çıkış kısmındaki komponentlerin molar konsantrasyonları

ÖZET

YENİ SİLİKA MODİFİYE POLİİMİD MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI, FİZİKSEL VE GAZ GEÇİRME ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Aromatik poliimidler, birçok polimerik malzemeye kıyasla yüksek ısıl kararlılık, kimyasal direnç ve iyi mekanik özellikler göstermeleri nedeniyle membran esaslı gaz ayırma alanında büyük ilgi çekmektedirler. Yüksek seçici geçirgenliğe sahip poliimid membranların hazırlanabilmesi özellikle ticari öneme sahip O_2/N_2 , CO_2/CH_4 gibi gaz ayırma uygulamaları açısından çok önemlidir.

Bu çalışmada ilk olarak, modifiye poliimid polimerlerin hazırlanmasında ara ürün oluşturabilecek, siloksan gruplarına sahip yeni monomerler sentezlenmiş ve daha sonra elde edilen monomerler ile poliimid-siloksan yapısında modifiye polimerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu tip modifiye poliimidlerin hazırlanmasındaki amaç, silikanın termal kararlılığı ile poliimidin kimyasal ve mekaniksel dayanımını kombine etmek ve silikanın varlığı ile zincirlerarası mesafenin artırılarak ayırma özelliklerinin geliştirilmesidir. İkinci kısımda, belirli zeolitlerin, birinci kısımda elde edilen ara ürün (DABA/3-APTMS) ile modifiye edilerek, poliimid yapısına kimyasal olarak bağlanması sağlanmıştır ve elde edilen hibrit membranların gaz geçirgenlik özellikleri incelenmiştir. Camı polimerlerle hazırlanan zeolit katkılı membranlarda polimer/zeolit ara yüzeylerinde bağlanamama problemi ile karşılaşıldığı başka araştırmacılar tarafından da literatürde belirtilmektedir. Zeolit katkılı camı polimerlerle ayırma özelliklerinin artırılması için polimer/zeolit ara yüzeyindeki seçici olmayan bu boşlukların giderilmesi ve bağlanma probleminin çözülmesi hedeflenmiştir. Bu çalışmada ayrıca zeolit katkı miktarına bağlı olarak zeolit tane büyüklüğünün katkılı membranların gaz ayırma özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Siloksan içeren ara ürünün sentezi reaksiyonunun ilerleyişi, asit indisi ve amin indisi tayini ile takip edilmiştir. Modifiye poliimidlerin yapıları infrared spektroskopisi (FTIR) ile takip edilmiştir. Poliimidlerin ısı analizleri Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ile incelenmiştir. Silika ve zeolitlerin polimer matrisinde dağılımı incelenek için yüzeylerinin karakterizasyonu Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri ile karakterize edilmiştir. Yapısal özellikleri nem absorplama ve şişme deneyleri ile incelenmiştir. Hazırlanan membranların O_2 ve N_2 için saf gaz geçirgenlik değerleri ölçülmüş ve bu değerler kullanılarak ideal seçicilik değerleri hesaplanmıştır.

Hazırlanan membranların O_2 ve N_2 geçirgenlik testlerinde, silika katkılı polimerik membranlarda silika miktarının artması ile geçirgenlik değerlerinin arttığı görülmüştür. Aynı durum zeolit miktarı artışı ile de gözlemlenmiştir. Örneklerin SEM analizlerinde zeolit ve silika taneciklerinin homojen bir şekilde dağıldığı ve filmlerin yüzeyinde herhangi bir kusur olmadığı gözlemlenmiştir.

SUMMARY

THE PREPARATION OF NOVEL SILICA MODIFIED POLYIMIDE MEMBRANES, THE INVESTIGATION OF PHYSICAL AND GAS PERMEATION PROPERTIES

Aromatic polyimides are gaining importance in membrane based gas separation area due to their outstanding thermal and chemical stability, and good mechanical properties. Preparation of polyimide membranes with high permselectivity is significant for the separation of commercially important gas pairs such as O_2/N_2 and CO_2/CH_4 .

In this study, in the first part of the thesis new monomers having silica groups were synthesized as an intermediate for preparation of siloxane modified polyimide polymers. Then with these monomers, the synthesis of polyimide-siloxane hybrid membranes were achieved. The purpose of the preparation of modified polyimides was to combine the chemical and mechanical resistance of polyimides with the thermal stability of silica, and to improve the gas separation properties of polymers. In the second part of the thesis, the incorporation of siloxane modified zeolites to polyimide structure was achieved, and the gas separation properties of the synthesized hybrid membranes were examined. In the zeolite mixed matrix membranes, polymer-zeolite interface interacts weakly with the zeolite framework, and results in a series of non-selective voids surrounding zeolite domains. Proper selection of the polymer and the zeolite was aimed for the preparation of zeolite filled membranes with enhanced separation performance. The effect of particle size and the performance of zeolite-polymer mixed matrix membranes were investigated as a function of zeolite loading and type of zeolite.

Synthesis of new siloxane containing intermediate was followed by the measurement of acid and amine number. The synthesis of modified polyimides were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The thermal analysis of the polyimides were carried out by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA). Polyimide membranes were morphologically characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM). Water absorption and swelling experiments were also carried for the investigation of structural properties of polymers. The separation properties of membranes prepared were also characterized by permeability for O_2 and N_2 gases and ideal selectivity values were calculated.

The permeabilities of polymeric membranes prepared with zeolite increased with growing particle size. In the SEM analysis, it is observed that the zeolite and silica particles are distributed homogenously, and the films prepared are without any microscopic defect.

1. GİRİŞ

Son yıllarda membran teknolojinin gelişimi ve kullanım alanının artması ile birlikte, üstün özelliklere sahip membran malzemelerin üretimine ilişkin çalışmalar önem kazanmıştır. Uygulama alanları ters osmoz, filtrasyon, diyaliz, pervaporasyon ve gaz ayırmadır. Gaz ayırma işlemlerinde membran teknolojisinin gelişimi için itici güç dünyada yaşanan enerji krizidir. 1973’de yaşanan yakıt krizi ve enerji fiyatlarının artışı ile birlikte daha az enerji harcaması gerektiren yöntemlere gidilmiştir. Membranlar, geleneksel ayırma yöntemleri ile karşılaştırıldığında daha düşük enerji tüketimleri nedeni ile tercih edilmiş ve bu yönde olan çalışmalar hızlandırılmıştır. Gaz ayırma membran modül marketinin 2000 yılında 125 milyon dolar olması, ayrıca yıllık % 8’lik bir büyüme hızı göstermesi gaz ayırmanın hızlı gelişiminin bir göstergesidir. Membran teknolojisi birçok avantajlarından dolayı diğer ayırma işlemlerine alternatif olarak sunulmaktadır. Bu avantajlar düşük enerji tüketimi yanısıra, kolay kapasite arttırımı, sürekli ayırma, hibrit kullanımlarda diğer ayırma işlemlerine kolay uyum, katkı maddesi istememesi ve özel koşullar gerektirmemesi olarak sıralanabilir. Bu nedenlerin doğal bir sonucu olarak membran teknolojisi son 25-30 yılda çok hızlı bir ilerleme göstermiştir [1].

Membran yapılmak üzere gerekli materyal seçilirken belirli kriterlere uygun olması gerekmektedir.

- Yüksek geçirgenlik
- Yüksek seçicilik
- Mekanik dayanım
- Sıcaklık dayanımı
- Kimyasal dayanım
- Formedilebilirlik/Proseslenebilirlik

Materyalin seçiciliği en önemli kriter olurken, diğer kriter materyalin başarılı ve ticari olarak kullanılabilir olmasıdır. Literatürdeki çalışmalar genel olarak membranın yukarıda verilen özelliklerini sağlaması üzerine yoğunlaşmıştır. Yüksek seçicilik, ürün saflığının yüksek olmasını sağlayacak, ayırma işlemini daha verimli yapacak; yüksek geçirgenlik ise gerekli membran alanını ve itici gücü azaltıp membran sisteminin yatırım ve işletim maliyetini azaltacaktır. Membran araştırmalarında seçilen materyaller için bu kriterlerin karşılanması ana hedeftir. Bu amaçla üstün özelliklere sahip polimerik malzemelerin üretimine ilişkin çalışmalar önem kazanmıştır. Ancak polimerlerde yüksek seçicilik gösteren polimerler düşük geçirgenlik gösterirler. Polimerik membranların gaz geçirgenlikleri polimerin kauçuksu veya camsı oluşuna göre değişir. Polimerin hangi fazda olduğu, polimer malzemesinin camsı geçiş sıcaklığına bağlıdır. Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde, polimer kauçuksu davranış gösterirken bu sıcaklığın altında camsı davranış gösterir. Camsı polimerler gaz ayırmada kauçuksu polimerlerden daha yüksek bir seçicilik gösterirken düşük geçirgenlik özelliğine sahiptirler. İleri teknoloji malzemeleri kapsamındaki bu tip polimerler arasında poliimidler birçok polimerik malzemeye (polycarbonate, polysulfone, vb.) kıyasla kimyasal ortamlara ve yüksek ve düşük sıcaklıklara ($-250\text{ }^{\circ}\text{C} - 350\text{ }^{\circ}\text{C}$) dayanıklı olmalarının yanı sıra yüksek seçicilik ve yüksek geçirgenlik göstermesi, kompozit malzemelerde polimer matrisi olarak kullanılmaları nedeniyle membran sanayinde kullanılmaktadır. Poliimidler, bir dianhidrit ile bir diaminin, çözücü ortamında reaksiyonu (poliamikası oluşumu) ve sonra oluşan poliamikası dehidrasyonu ile oluşur. Bu işlem iki yerine üç monomer ile yapılırsa kopolimidler elde edilir. Kopolimidler, iki farklı geçirgenlik ve seçicilik davranımı gösteren poliimidlerden optimum davranım gösteren bir polimer elde edilmesini sağlayabilir.

Günümüzde membran esaslı gaz ayırma teknolojisinin önünde iki önemli engel bulunmaktadır. Bunlardan biri belirli uygulamalara yönelik yüksek seçici geçirgenliğe sahip membran malzemelerinin olmaması, diğeri de agresif besleme akımlarına karşı membranların özelliklerini koruyamamasıdır. Çeşitli yöntemlerle polimerlerin ayırma performansını arttırmak mümkündür. Araştırmaların bir kısmı membran malzemesi olarak yeni polimerlerin sentezlenmesine yönelmiştir. Yüksek seçicilik ve geçirgenlik elde etmenin bir diğer yoluda membran malzemesinin ayırma özelliklerini seçimli olarak kontrol edebilecek polimer karışımlarının kullanılmasıdır. Ayrıca membran

malzemesi olarak kullanılan polimerin modifikasyonu, membranın yüzey alanının kusursuzlaştırılması ve geniş yüzey alanına sahip olması için yürütülen çalışmaların yanı sıra, membran matrisi içerisine zeolit ve karbon moleküler elek gibi adsorban dolgu maddeleri veya silika ve metal oksitler gibi inert dolgu maddeleri katarak seçiciliği ve geçirgenliği artırma yolunda çalışmalar yapılmaktadır.

Doğal veya sentetik olarak elde edilebilen zeolitler düzenli gözenek yapıları, geniş iç yüzey alanları, değişebilen katyonları ve moleküler düzeydeki şekil ve boyut seçici özellikleri ile son yılların en fazla araştırılan malzeme gruplarından biri haline gelmiştir. Polimer matrisine zeolit katarak, doğru zeolit/polimer kombinasyonu sağlandığı takdirde, yüksek ayırma performansına sahip gaz ayırma membranları üretilbileceği bilinmektedir. Ancak bu tip membranlar polimer/zeolit ara yüzeylerinde seçici olmayan kusurlar içermemelidir.

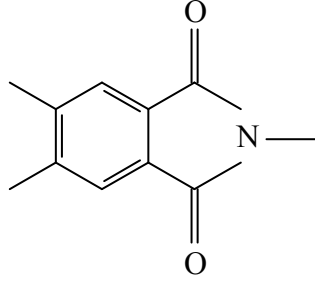
Bu tezin genel amacı, ilk olarak, polimerlere, poliimid membran malzeme sentezinde, ara ürün oluşturabilecek, silika gruplarına sahip yeni monomerlerin sentezi, daha sonra elde edilen monomerler ile poliimid-siloksan yapısında modifiye polimerlerin sentezidir. Bu tip modifiye poliimidlerin hazırlanmasındaki amaç, silikanın termal kararlılığı ile poliimidin kimyasal ve mekaniksel dayanımını kombine etmek ve silikanın varlığı ile zincirlerarası mesafenin artırılarak ayırma özelliklerinin geliştirilmesidir. Bu sayede fiziksel özellikleri yüksek polimerler elde etmenin yanı sıra yüksek seçicilik ve geçirgenliğe sahip polimerleri elde etmek hedeflenmiştir. İkinci kısımda, belirli zeolitlerin, birinci kısımda elde edilen (DABA/3-APTMS) ile modifiye edilerek, poliimid yapısına kimyasal olarak bağlanması sağlanmıştır. Camsı polimerlerle hazırlanan zeolit katkılı membranlarda polimer/zeolit ara yüzeylerinde bağlanamama problemi ile karşılaşıldığı başka araştırmacılar tarafından da literatürde belirtilmektedir. Zeolit katkılı camsı polimerlerle ayırma özelliklerinin artırılması için polimer/zeolit ara yüzeyindeki seçici olmayan bu boşlukların giderilmesi ve bağlanma probleminin çözülmesi hedeflenmiştir. Bu çalışmada ayrıca zeolit katkı miktarına bağlı olarak zeolit tane büyüklüğünün katkılı membranların gaz ayırma özelliklerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen ara ürünün sentezi asit indisi ve amin indisi tayini ile takip edilmiş ve modifiye poliimidlerin yapıları infrared spektroskopisi ile aydınlatılmış, camsı geçiş sıcaklıkları DSC ve ısıl bozunma sıcaklıkları ise TGA ile incelenmiş,

flimlerin yüzeylerinin karakterizasyonu SEM analizleri ile gerçekleştirilmiş ve yapısal özellikleri nem absorplama ve şişme denemeleri ile incelenmiştir. Hazırlanan membranların O₂ ve N₂ için saf gaz geçirgenlik değerleri ölçülmüş ve bu değerler kullanılarak ideal seçicilik değerleri hesaplanmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. POLİİMİDLER

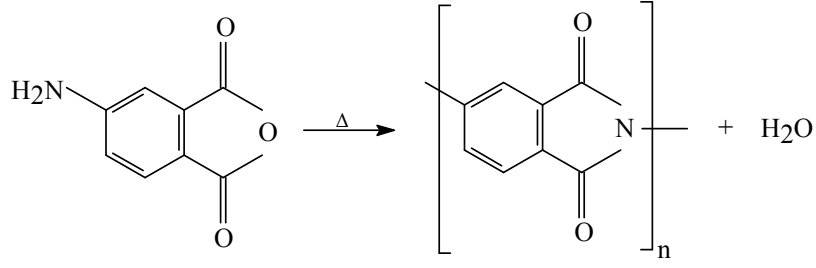
Polimidler, ana omurga zinciri üzerinde heterosiklik imid yapısı içeren polimerlerin sınıfındandır. Heterosiklik imid yapısı dianhidrit ve amin fonksiyonel gruplarının kondenzasyonu ile oluşur.



Şekil 2.1: Siklik imid fonksiyonel grubu

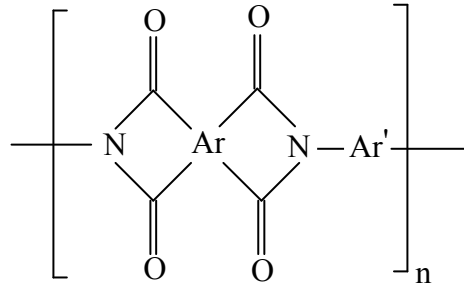
Dianhidrit ve amin fonksiyonel grupların yapısına bağlı olarak poliimidler alifatik, alisiklik ya da aromatik, ve lineer ya da üç boyutlu olarak sınıflandırılırlar. Ana zinciri üzerindeki heterosiklik imid kısmı poliimide sertlik verir. Clair [2] bu kısmın güçlü bir elektron alıcı olarak rol oynadığını düşünmektedir. Poliimidlerin mükemmel özelliklerinin bu heterosiklik sistem ve bunun sağladığı molekül içi etkileşimler tarafından verildiğine inanılmaktadır.

Poliimidlerin ilk sentezi 1908 yılında Ohya ve diğ. [3] ile Bogert ve diğ. [4] tarafından 4-aminofthalik anhidrit kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.2: 4-aminofthalik anhidritin polimerizasyonu

Fakat yüksek molekül ağırlıklı poliiimidler Robeson ve diğ.'nin [5], aromatik tetraasit ya da diasit/diester ile alifatik diaminlerin polimerizasyonuna kadar başarılı bir şekilde sentezlenememiştir. 1968 yılında Endrey tarafından ve sonraki DuPont patentlerinde bulunan metotla [6-10], yüksek molekül ağırlıklı aromatik poliiimidlerin sentezinde büyük gelişmeler kaydedilmiştir. Bu metoda göre sentez iki basamakta gerçekleştirilmiştir. Birinci basamak çözünür poliamik asit sentezini, ikinci basamak istenen poliiimide dönüşümü içerir. İki basamaklı sentez metodu ile poliiimid araştırmalarında önemli gelişmeler kaydedilmiş ve endüstriyel alanda poliiimidler ilgi çekmeye başlamıştır.



Şekil 2.3: Aromatik poliiimidlerin genel kimyasal yapısı (Ar ve Ar' çeşitli aromatik birimler)

Çözünür aromatik poliiimidlerin sentezi için yeni bir yöntem 1970 yılında Vinogradova ve diğ. [11] tarafından geliştirildi. Bu metod dianhidrit ve diaminlerin tersiyer aminler varlığında yüksek sıcaklıklarda direk polimerizasyonunu içermektedir.

Bugün bütün aromatik poliiimidler yüksek ısı kararlılıkları, çok iyi mekanik ve boyutsal kararlılıkları, mükemmel dielektriksel özellikleri, düşük nem absorpsiyonu, ateş ve radyasyon dayanımı ve çözücü dayanımı nedeni ile kullanımları hızla gelişerek ileri teknoloji malzemeleri arasında önemli bir yer teşkil etmektedirler. En son çalışmalar

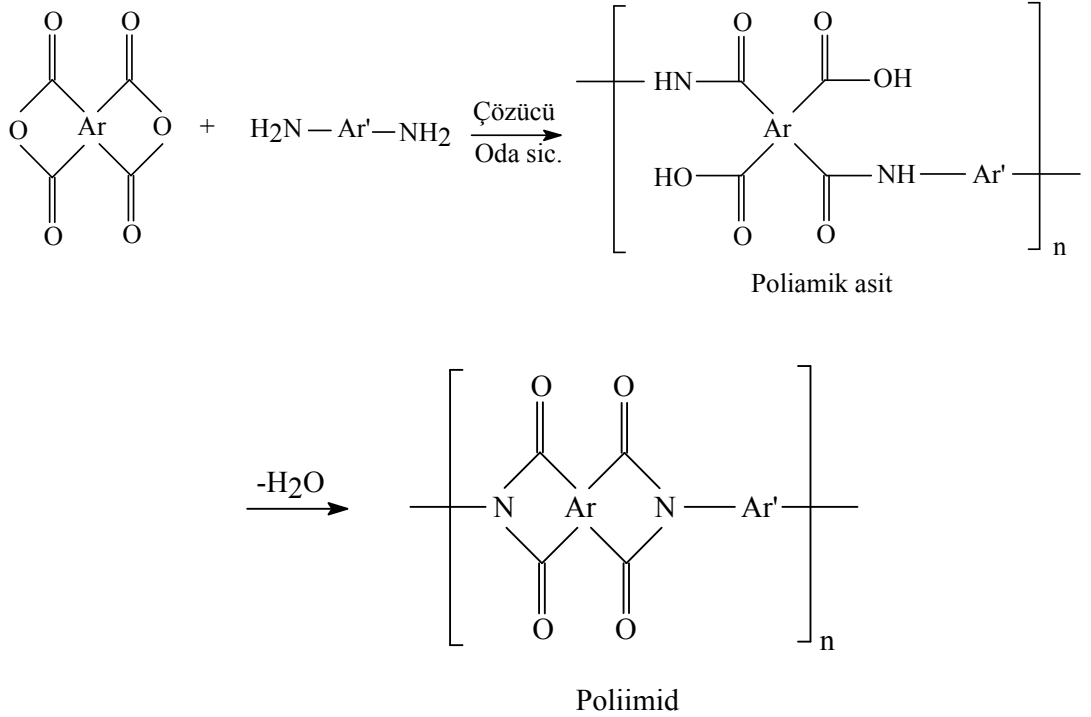
[12-31] elektronik, elektriksel yalıtkan malzeme, membran, yapıştırıcı ve kaplama, elyaf ve uzay gibi çeşitli endüstrilerde kullanıldığını göstermektedir. Kapton, Ultem ve Vespel gibi ticari isimlere sahip poliimidler polimer endüstrisinde geniş bir kullanım alanına sahiptirler.

2.1.1. Poliimid Üretim Yöntemleri

Dianhidrit ve diamin bileşiklerinin reaksiyonu tek basamaklı ya da iki basamaklı sentez mekanizmalarına göre gerçekleşir. Eğer istenen poliimidler organik çözücülerde çözünmeyecekse, poliamik asit ara ürününün oluşumu ile iki basamaklı poliimid sentez mekanizması kullanılır. Eğer poliimidler fenol ya da diğer organik çözücülerde çözünecekse, tek basamaklı sentez mekanizması kullanılır [3].

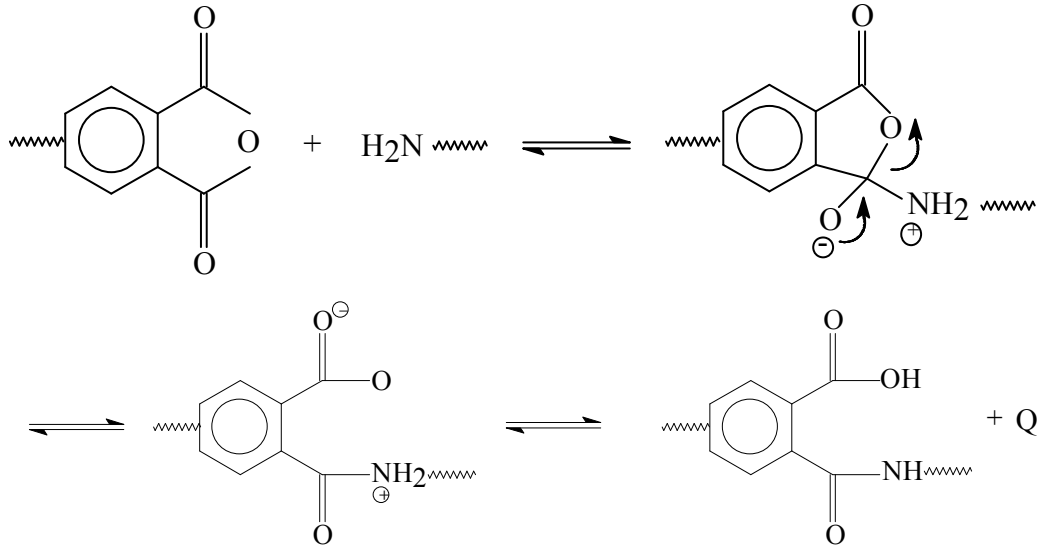
2.1.1.1 İki Basamaklı Sentez Metodu

Bu yöntemde göre birinci kademedeki çözünür poliamik asit, bir tetrakarboksilik dianhidrit bileşiğinin bir diamin bileşiği ile N,N-dimetilformamid, N,N-dimetilasetamid ya da N,N-dimetilformamid gibi polar aprotic bir çözücü içerisinde ortam koşullarında polikondenzasyon tepkimesinden hızlı bir şekilde PAA oluşur. İkinci kademedeki ise PAA ısıtıcı veya su çekici reaktifler kullanılarak halka kapanması yoluyla kimyasal imidizasyon işlemi sonucunda poliimide dönüştürülür [3, 6-10, 12].



Şekil 2.4: Aromatik diamin ve aromatik tetrakarboksilik dianhidrit bileşiklerinden poliimid eldesi (Ar ve Ar' çeşitli aromatik birimler)

Poliamik Asit Oluşum Mekanizması, Şekil 2.5’de PAA sentez mekanizması gösterilmiştir. Reaksiyon mekanizması incelenecek olursa, amin grubunun, anhidrit grubunun karbonil karbonu üzerine nükleofilik etki mekanizmasını içermektedir. Takiben, halkanın açılması ve amik asit gruplarının oluşumu meydana gelmektedir.



Şekil 2.5: Aromatik diamin ve aromatik tetrakarboksilik dianhidrit bileşiklerinden PAA sentez mekanizması

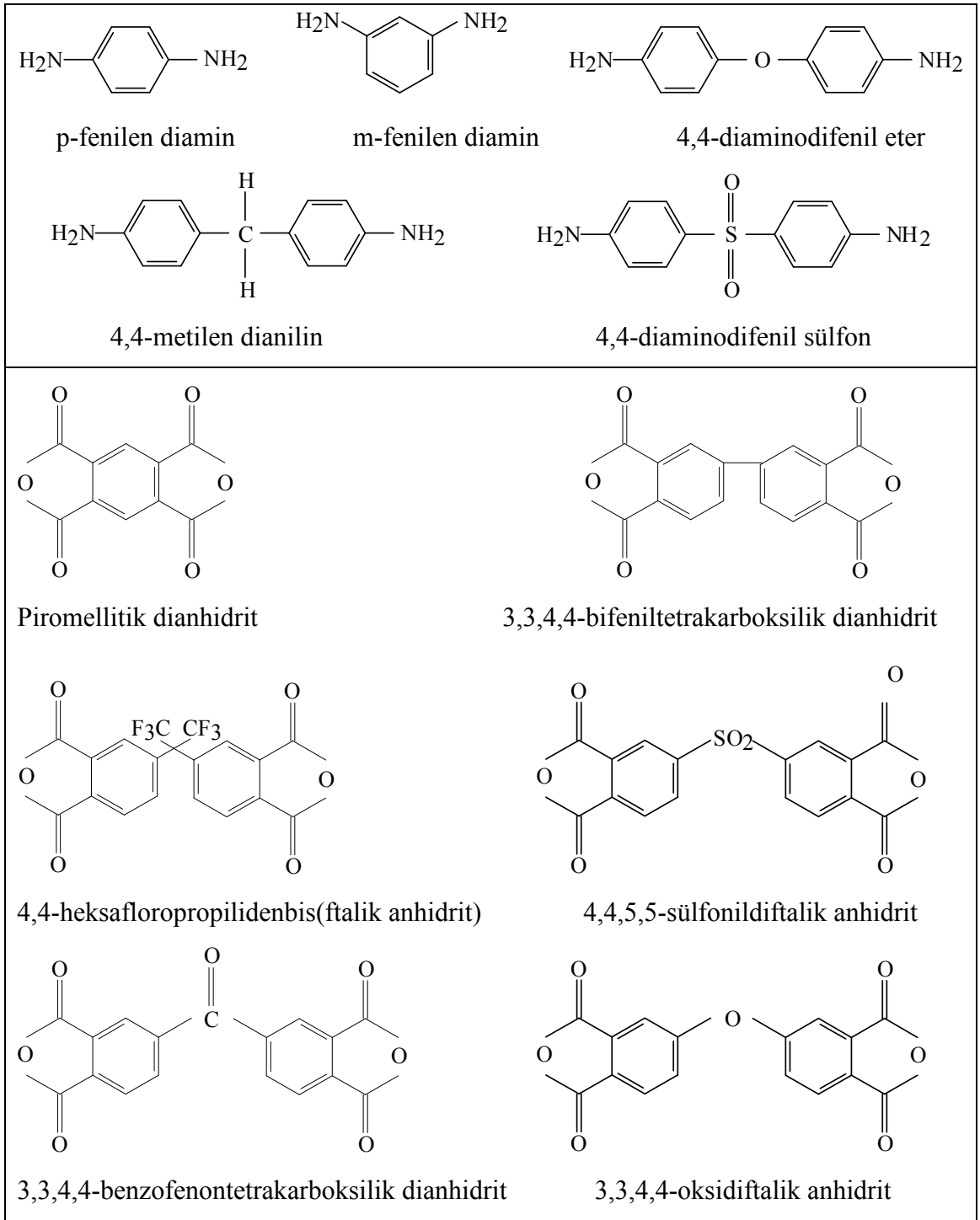
Aminlerin açılasyon reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyondur ve ekzotermik olduğundan düşük sıcaklıklarda çalışmak daha iyi verim vermektedir. En uygun aralığın 10-20 °C olduğu oluşan poliamik asitlerin molekül ağırlığı karşılaştırılarak belirtilmiştir. Ayrıca ileri yöndeki reaksiyon, 2. dereceden bir reaksiyon ve geri yöndeki reaksiyon ise 1. dereceden bir reaksiyondur. Sonuç olarak, yüksek monomer konsantrasyonları, daha yüksek molekül ağırlıklı PAA elde edilmesi lehinedir.

Poliamik asit Oluşumu Üzerine Monomer ve Reaksiyon Şartları Etkisi, yüksek molekül ağırlıklı PAA eldesi için aşağıdaki şartların karşılanması gerekmektedir.

- Monomerler saf olmalıdır (>% 99,9)
- Monomerlerin stokiometrik oranı 1:1 olmalıdır
- Difonksiyonel monomerler kullanılmalıdır ve reaktif gruplar karşılıklı etkilenebilir olmalıdır
- Yüksek dönüşüm için reaksiyon süresi yeterli olmalıdır
- Yan reaksiyonlar minimuma indirilmeli ya da hiç olmamalıdır.

Çoğu zaman geri yöndeki reaksiyon hızı daha fazla olduğu için tek yönlü bir reaksiyon olarak gözlemlenir. Bu yüzden reaksiyon şartları ayarlanırken, ileri yöndeki reaksiyonun lehine olacak şekilde ayarlanmalıdır. Monomer yapısı, sıcaklık, çözücü, yan reaksiyonlar gibi faktörlerin reaksiyon hızını nasıl etkilediği üzerine bir çok çalışma yapılmaktadır. Tablo 2.1’de PAA oluşumu için kullanılan bazı monomerlerin yapıları gösterilmektedir.

Tablo 2.1: PAA oluşumunda kullanılan bazı dianhidrit ve diamin bileşikleri



Monomer Yapısı ve Monomerin Reaktifliği, ftalik anhidrit grupları aminlere karşı oldukça yüksek elektrofilik açılasyon aracıdır [32]. Dianhidritin bir nükleofilden gelen bir elektron çiftini kabul etme yeteneği elektron ilgisine (E_a) bağlıdır. Çeşitli aromatik dianhidritlerin elektron ilgisi ve 4,4-oksidianilinin (ODA) açılasyon reaksiyonu için reaksiyon hız sabitlerinin logaritmik değeri Tablo 2.2’de gösterilmiştir [33]. Bu

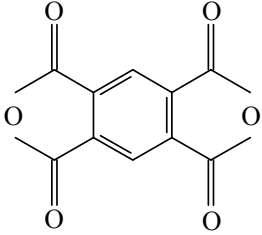
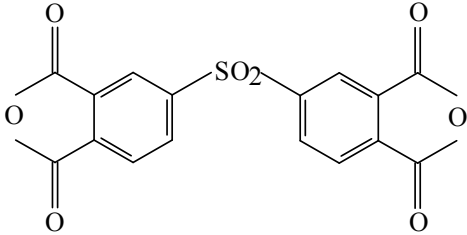
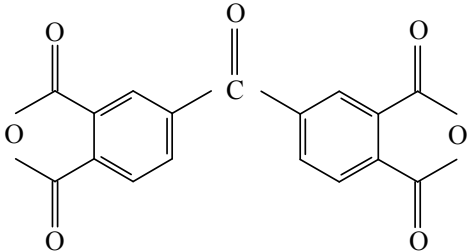
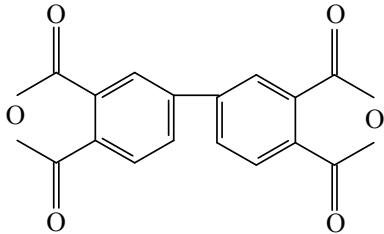
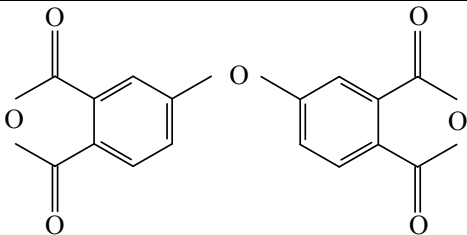
değerlerden hem E_a hem de reaksiyon hızının karbonil karbonunun elektron ortamına bağlı olarak önemli ölçüde değiştiği görülmektedir.

Sülfon ve karbonil köprü grupları π orbitalleri nedeniyle elektronların delokalizasyonu sonucu anhidrit karbonil karbonunun elektron yoğunluğunu azaltmaktadır. Bu nedenle E_a ve $\log k$, 4,4,5,5-sülfonildiftalik anhidrit (DSDA) ve 3,3,4,4-bifeniltetrakarboksilik dianhidrit'da (BTDA) elektron verici eter gruplarına sahip olan 3,3,4,4-oksidiftalik anhidrit (ODPA) için bulunan değerden daha yüksektir.

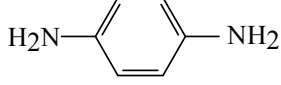
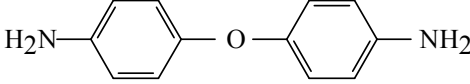
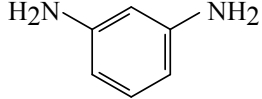
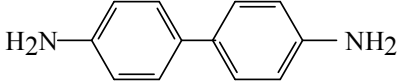
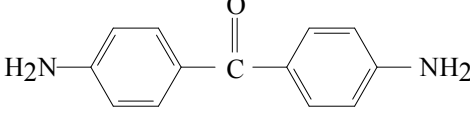
Diamin monomerlerinin relatif nükleofilikliği baziklikleri ile alakalıdır. Yapılan çalışmalar sonucu Tablo 2.3'de piromellitik dianhidrit (PMDA) ile reaksiyona giren çeşitli diaminlerin pK_a değerleri ve hız sabitleri (k_r) arasındaki ilişki gösterilmiştir [34]. Ayrıca en bazik diamin olan p-fenilen diamin (p-PDA) ve ODA en yüksek reaksiyon hızına sahiptir. Köprü grupların elektron çekici özelliği diaminlerin açılasyon reaksiyonunu etkilemektedir. 4,4-diaminobenzofenon'un hem pK_a hem de açılasyon hızı elektron çekici karbonil köprülerden dolayı oldukça düşüktür.

Poliamik asit oluşumunda denge reaksiyonunu kontrol etmek için monomer reaktivliği önemlidir. Yüksek molekül ağırlıklı PAA dianhidritin elektron ilgisi ve diaminin bazikliği yüksek olduğu zaman elde edilmiştir.

Tablo 2.2: Aromatik dianhidritlerin elektron ilgisi (E_a) ve logaritmik hız sabiti ($\log k_r$) değerleri (ODA ile reaksiyonundan) [33].

Dianhidrit	E _a	Log k _r
	0,85	0,78
	0,52	1,05
	0,48	0,49
	0,21	0,13
	0,18	-0,16

Tablo 2.3: Aromatik diaminlerin logaritmik hız sabiti (log k_r) ve pK_a değerleri (PMDA ile reaksiyonundan) [33]

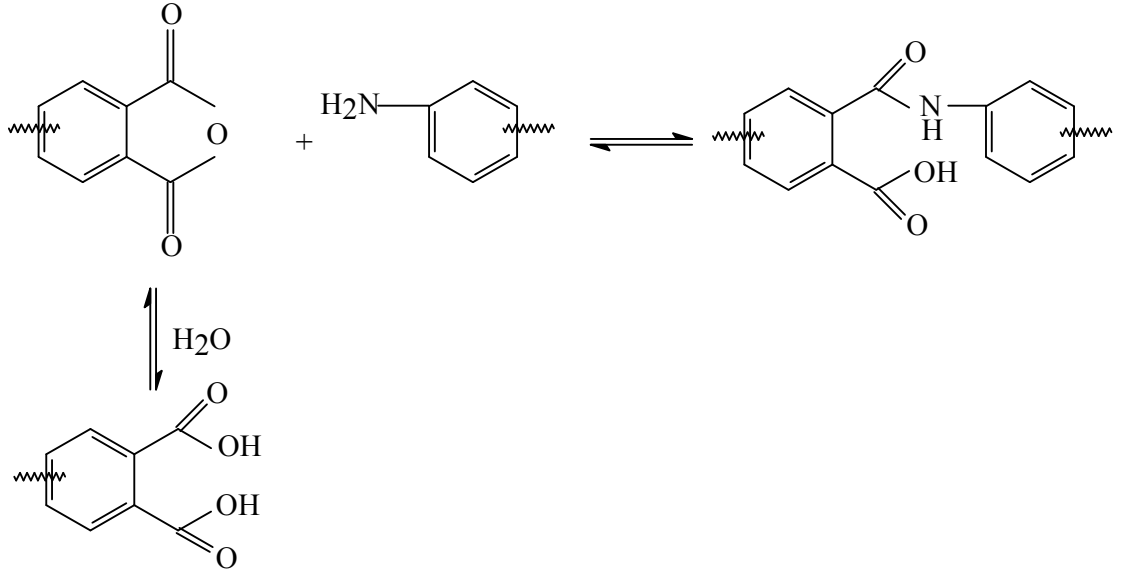
Diamin	pK _a	Log k _r
	6,08	2,12
	5,20	0,78
	4,80	0
	4,60	0,37
	3,10	-2,15

Reaksiyon Şartları:Sıcaklık ve Çözücü Etkileri, en son çalışmalar [35-36] yüksek molekül ağırlıklı poliamik asitlerin düşük sıcaklıklarda sentezlendiğini göstermiştir. Diamin ve dianhidrit bileşiklerinden sentezlenen PAA oluşum reaksiyonu ekzotermik olduğundan ve eğer reaksiyon karışımı ısıtılırsa, reaksiyon reaktanların lehine döner ve bu dönüşüm yüksek miktarda anhidrit ve amino grupları ile ve dolayısıyla daha yüksek molekül ağırlığı ile sonuçlanır.

PAA oluşumunda kullanılan çözücüler önemli bir rol oynamaktadır. Reaksiyon çözücüsünün bazikliğinin, ürünün molekül ağırlığını ve reaksiyon hızını etkilediği bulunmuştur [37-38-39]. Genelde dimetilasetamid (DMAc), N-metil-2-pirolidon (NMP) gibi dipolar aprotik amid çözücülerin kullanımı çözücü ile o-karboksiamid grubunun hidrojen bağından dolayı ileri reaksiyon hızını artırır. Amidlerden daha az polar ve bazik olan eter çözücüler karboksil grupları ile sıkı hidrojen bağlı kompleksler oluşturmada yetersizdirler. Bu nedenle reaksiyon hızı tetrahidrofuranda (THF) daha yavaştır. Bununla birlikte THF gibi düşük bazik çözücüler kuvvetli bir asit olan amik asit oluşuktan sonra bir katalizör gibi davranmaktadır. Ayrıca çözücü olarak dimetilsülfoksitte (DMSO) kullanılabilir ancak düşük ısı kararlılığı ve imidizasyon süresince çözücünün uzaklaştırılma güçlüğü nedeni ile tercih edilmemektedir. Bu çözücülerin önemli bir özelliği de bazik olmalarıdır. Başlangıç maddelerinden aromatik diamin zayıf baz, dianhidrit bileşiği ise nonprotiktir. Oluşan amik asit ise asittir.

Kuvvetli asit-baz etkileşimi (amik asit ve amid çözücü arasında), reaksiyonun ekzotermik olmasının ana sebebidir ve en önemli sürükleyici güçlerden biridir. Yüksek polarite ve yüksek bazikliğe sahip çözücülerde reaksiyon hızının daha yüksek olması beklenmektedir. Bununla birlikte m-kresol gibi asidik karakterli çözücülerde reaksiyon hızı, DMAc'e göre daha yüksektir, bu da asitler tarafından katalizlenen aminin açılasyon reaksiyonunu gösterir.

Yan Reaksiyonlar, PAA oluşumunda en istenmeyen yan reaksiyon hidroliz reaksiyonudur. Hidroliz reaksiyonu PAA oluşumunu azaltır ve molekül ağırlığını düşürür. Poliamik asit eldesinde ki yan reaksiyonlardan en önemlisi Şekil 2.6'da gösterilmektedir.



Şekil 2.6: Poliamik asitin hidrolitik bozunması

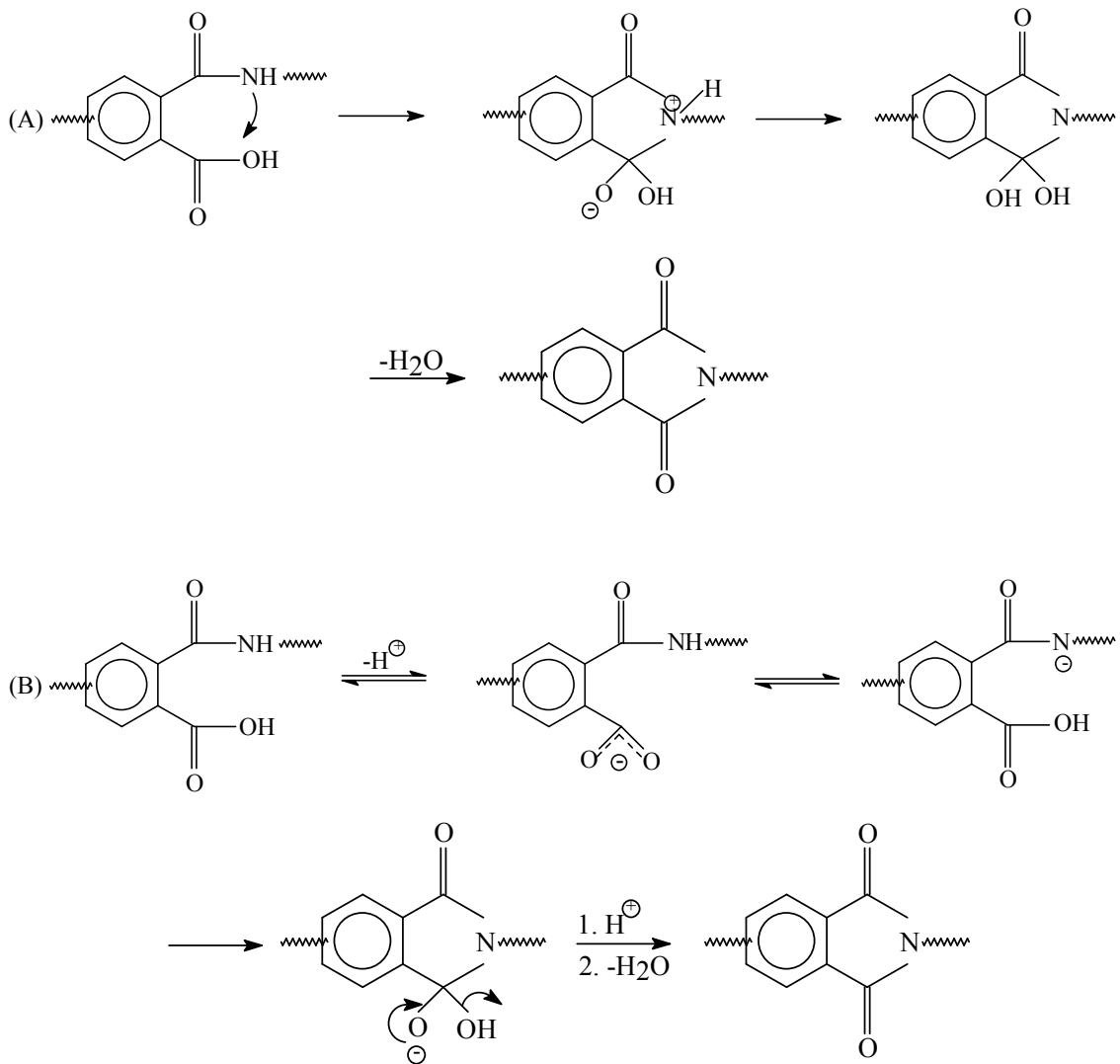
Yan reaksiyonlardan biri poliamik asitin ters reaksiyonu ile tekrar dianhidrit ve diamine dönüşmesidir. Bir diğeri, dianhidridin ortamda bulunan su ile reaksiyona girip ortodikarboksilik asit oluşturmasıdır. Oluşan ortodikarboksilik asit reaksiyon boyunca tepkimeye girmeden kalarak, molekül ağırlığını düşürür. Bu reaksiyonun diğeri bir etkisi de ortamda bulunan dianhidriti azaltacağından dengenin tekrar oluşması için reaksiyonun sola kaymasına neden olması, poliamik asitin degrade olup dianhidrit ve diamine dönüşmesine sebebiyet vermesidir. Bunların önlenmesi için mümkün olduğu kadar saf çözücü ve monomer kullanılması gerekir. Her ne kadar bu kullanım şartları ile ortamda bulunabilecek su miktarı azaltılsa da, oluşan poliamik asitin az bir kısmı ortam

koşullarında imidizasyon reaksiyonuna girerek su açığa çıkarmaktadır. Açığa çıkan su, yukarıda da belirtildiği üzere ortamda bulunan dianhidritin ortodikarboksilik asite dönüşmesini sağlamaktadır. Bu etkinin de önlenmesi için, reaksiyon boyunca ortamda fazla dianhidridin bulunmadığından emin olmak gerekir. Bu yüzden, diamin çözeltisine dianhidrid katısı yavaş yavaş eklenerek, dianhidritlerin diamin ile reaksiyonu su ile olandan daha hızlı olduğundan, dianhidrid sudan ziyade diamin ile tepkimeye girerek yan reaksiyon oluşumu engellenebilmektedir [12].

PAA sentezinde film çekmek için, kaplama oluşturmak için ya da elyaf sinterlemek için genellikle PAA'nın % 30'luk çözeltisi kullanılır [12]. PAA sentezi bittikten sonra takibeden adım PAA'ı poliimide dönüştürmektir. Bu proses imidizasyon olarak adlandırılmaktadır. Heterosiklik erimiş (fused) halka sistemini oluşturmak için PAA'nın molekül içi siklodehidrasyonunu içeren bu sistem ile PAA ısı ya da kimyasal olarak poliimide dönüştürülür.

Isıl İmidleşme, PAA'ten iki basamaklı poliimid üretimi için en sık kullanılan yöntemdir. Isıl imidleşme poliamik asit çözeltisini poliimide dönüştürmek için bir seri ısı uygulaması ile gerçekleştirilen bir tekniktir. Bu tekniği uygulamak için ana sebep DuPont tarafından üretilen Kapton poliimid filmlerinin oluşumudur. Poliamik asit çözeltisi bir malzeme üzerine dökülür ve takiben vakum ya da N₂ atmosferinde ısı işlemi ile poliimide dönüşüm gerçekleştirilir [12-13,29,36-61]. Bu metod da en sık kullanılan ısıtma süreci 1 saat 100 °C'de, 1 saat 200 °C'de ve 1 saat 300 °C'de kontrollü olarak ısıtılarak gerçekleştirilir [62]. Poliamik asiti poliimide dönüştürmek için uygulanan ısıtma işlemi iki sebepten dolayı önemlidir. İlk olarak, siklodehidrasyon reaksiyonu boyunca çıkan su ve su tutucu hava flimden difüze olmak için zamana ihtiyaç duyar. İkinci olarak, iyi bir ısıtma sistemi için en önemli sebep imidleşmenin derecesidir. Çünkü imidleşme derecesi, ısı uygulaması süresince zincirlerin hareketliliğine bağlıdır bu da kalan çözücünün konsantrasyonuna ve diamin ve dianhidritin hareketlilik çeşidine bağlıdır. Zincirlerin hareketliliğinin azot ve karbonil asiti arasındaki nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonları için gerekli olduğuna inanılmaktadır. Bununla birlikte, azalan çözücü miktarı ile poliamik asit çözeltisinin viskozitesi yükselir, kalan çözücü oluşan filmin plastikleşmesi için gereklidir ve yüksek imidleşme derecesi için ihtiyaç duyulan gerekli zincir hareketliliğini sağlar. Bu durumda

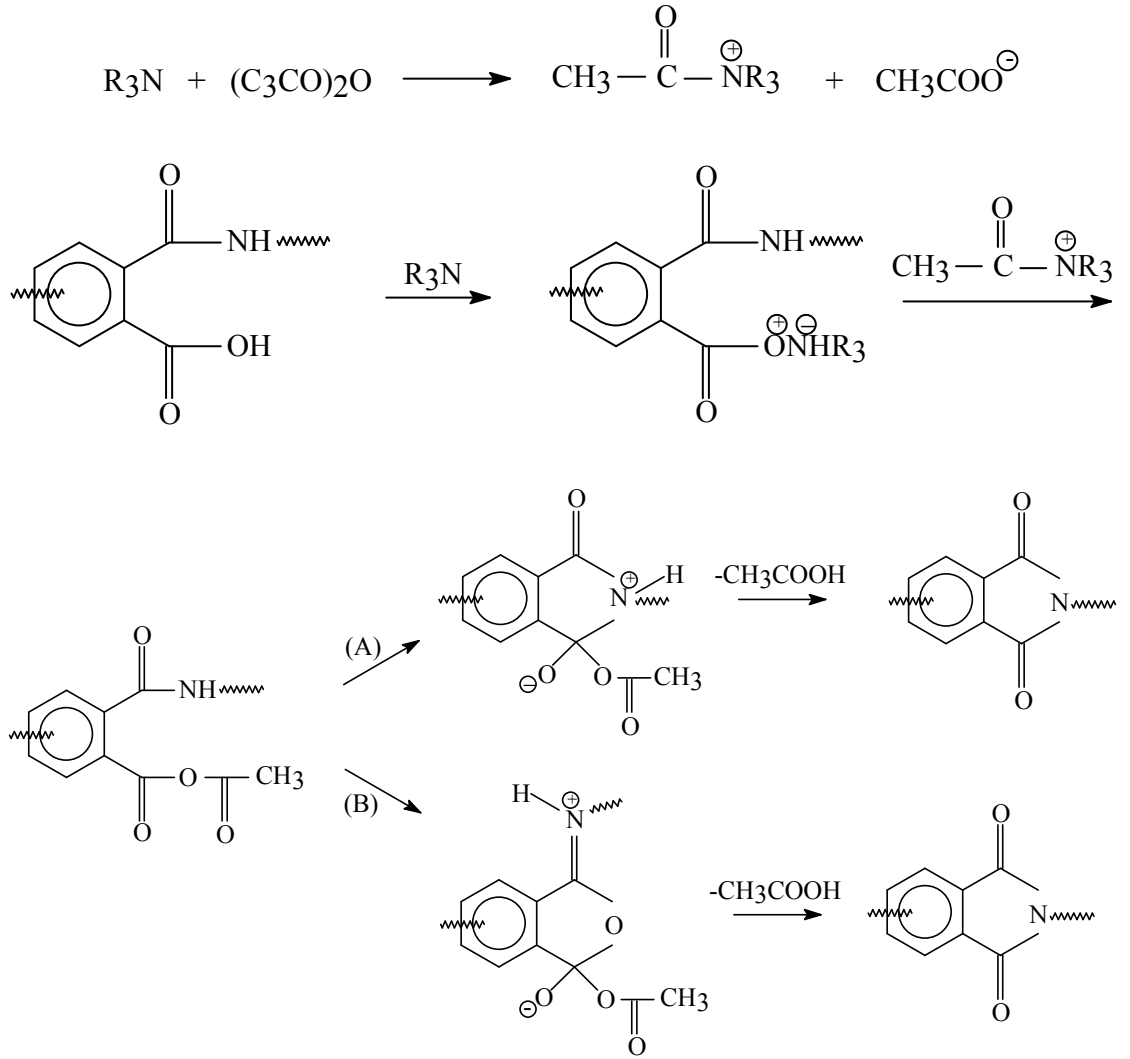
imidleşme derecesi PAA'nın tipine ve ısıtma sürecine bağlıdır. Fiberler en zor imidleşenlerdir. Tozlar ikinci en zor imidleşenler ve ince filmler en kolay imidleşenlerdir [63]. Fiber imidleşmesinin zorluğu çözücünün büyük kısmının imidleşmeden önceki spinning (eğirme,bükme) basamağı süresince uzaklaşmasından dolayıdır. İnce filmlerin oldukça yüksek çözücü içeriği imidizasyonun kolaylığına katkıda bulunur. Hızlı ısıtma ile imidizasyon prosesi ise gerekli olan çözücünün yüksek miktarda kalmasına sebep olmaktadır. Şekil 2.7'de önerilen her iki ısıtma süreci için reaksiyon şeması verilmiştir [35].



Şekil 2.7: Poliamik asit ısıtma evreleri

İlk mekanizmada bir protonun yok olması siklizasyondan sonra olurken, ikinci mekanizmada proton halka kapanmasından önce ya da halka kapanması süresince uzaklaştırılmaktadır.

Kimyasal İmidleşme, ısı imidleşmeden daha az kullanılmasına rağmen kimyasal imidleşme, poliimid ürünü çözünür olmadığı zaman siklizasyon için kullanılır [28, 64-72]. PAA'nın siklodehidrasyonu oda sıcaklığında ya da kimyasal ajanlarla biraz daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Bu dönüşümü gerçekleştirmek için kimyasal ajanların çeşitli kombinasyonu kullanılır. Kimyasal imidleşme yöntemi ilk olarak asetik anhidrit gibi su giderici ajanlar ve piridin gibi bazik katalizörlerin kombinasyonunu kullanarak Endrey tarafından bulunmuştur [73]. Kullanılan diğer su giderici ajanlar propionik anhidrit, n-bütirik anhidrit ve benzoik anhidrittir. Bazılar ise 4-metilpiridin, trimetilamin ve isoquinolindir. Dehidratasyon asetik anhidrit ve trietil amin kullanılarak yapılırsa, sadece imid yapısı elde edilir, fakat trietil amin yerine piridin kullanılırsa imid ve izoimid yapısında karışım oluşur. Kimyasal imidleşmede PAA'nın işlem görmesi önemlidir. Çünkü reaksiyonda poliamik asit, amin katalizörlüğünde asetik anhidritle tepkimeye girerek ara bileşik oluşturur. Daha sonra bu ara bileşikteki anhidrit karbonilin amid nitrojen atomu ile nukleofilik yer değiştirmesinden imidler, amid oksijen ile yer değiştirmesinden izoimidler oluşur. Reaksiyonun ilk aşamalarında izoimid oluşumu hızlıyken, daha sonraki aşamalarda imid oluşumu hızlanır. Oluşan izoimidler siklizasyonun tamamlanmasından sonra asetat iyonu katalizörlüğünde yavaşça imide dönüşür. Ayrıca poliimidlerin imidizasyon karışımlarında çözünürlüklerinin düşük olması nedeni ile, imidizasyon prosesi esnasında, bir noktada çökme olur ve imidizasyon tamamlanamaz. Dolayısıyla imidizasyon derecesi polimerin çözünürlüğüne bağlıdır. Çözünürlüğü yüksek olan polimerler çözeltilerde daha uzun süre kalırlar ve imidizasyon dereceleri yüksek olur. Çözünür poliimidlerde imidizasyon derecesi % 95'in üzerinde olmasına rağmen kısa bir süre için 300 °C'de ısı işlem uygulanarak kalan amik asit ve izoimid grupları uzaklaştırılır. Mekanizma şematik olarak Şekil 2.8'de gösterilmiştir [12].



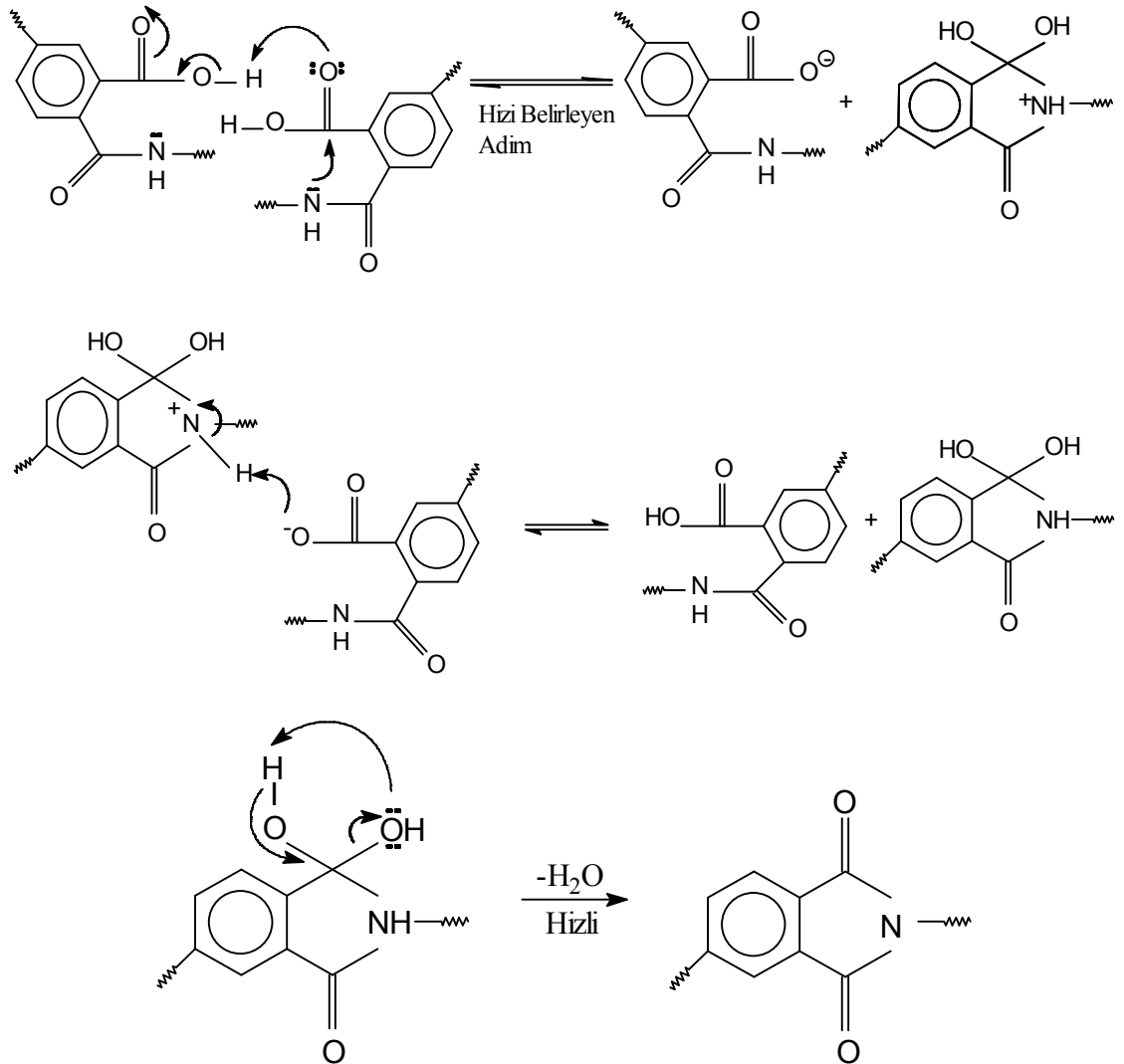
Şekil 2.8: Poliamik asit kimyasal imidleşme ısıtma evreleri

Bu siklizasyon yöntemi enerji gereksinimi açısından ısıl imidizasyona oranla avantajlı olmasına rağmen, son üründe poliimide dönüşümün düşük olması ve izoimid yapılarının bulunmasının ürünün ısıl ve mekanik özelliklerini düşürmesi nedeniyle ve ajanların tutulması ile ilgili zorluklardan dolayı pek kullanılmamaktadır.

2.1.1.2 Tek Basamaklı Sentez Metodu

Organik çözücülerde çözünür poliimidler, diaminler ile tetrakarboksilik asit dianhidritlerin tek basamaklı yüksek sıcaklık polikondenzasyonu yöntemi ile gerçekleştirilir [35]. Proses p- ya da o-klorofenol, m-kresol ya da nitrobenzen gibi yüksek kaynama noktalı organik çözücülerde, 180 – 220 °C’de gerçekleştirilir. Bu şartlar altında zincir büyümesi ve imidizasyon kendiliğinden olur. İmidizasyon ile oluşan su genellikle reaksiyon karışımından destillenir. Daha öncede belirtildiği gibi

polimerizasyon reaksiyonu nükleofiliktir. Bu nedenle diaminin nükleofilliği ve dianhidritin elektrofiliği polimerizasyonu büyük ölçüde etkiler. Reaktif olmayan ya da sterik olarak engellenen monomerler iki basamaklı yöntem kullanarak başarılı bir şekilde polimerleşmeyebilirler. Bununla birlikte yüksek molekül ağırlıklı poliimidler, kullanılan yüksek sıcaklıktan dolayı tek basamaklı yöntem kullanılarak bu monomerlerden sentezlenebilirler [74]. Ayrıca tek basamaklı yöntemde poliimidler polimerizasyon süresince reaksiyon karışımında çözünür halde kalırlar. Erken çökelme düşük molekül ağırlıklı ürüne işaret eder. Şekil 2.9'da tek basamaklı yöntem ile poliimid sentezi mekanizması verilmiştir.



Şekil 2.9: Tek basamaklı yöntem ile poliimid sentezi mekanizması

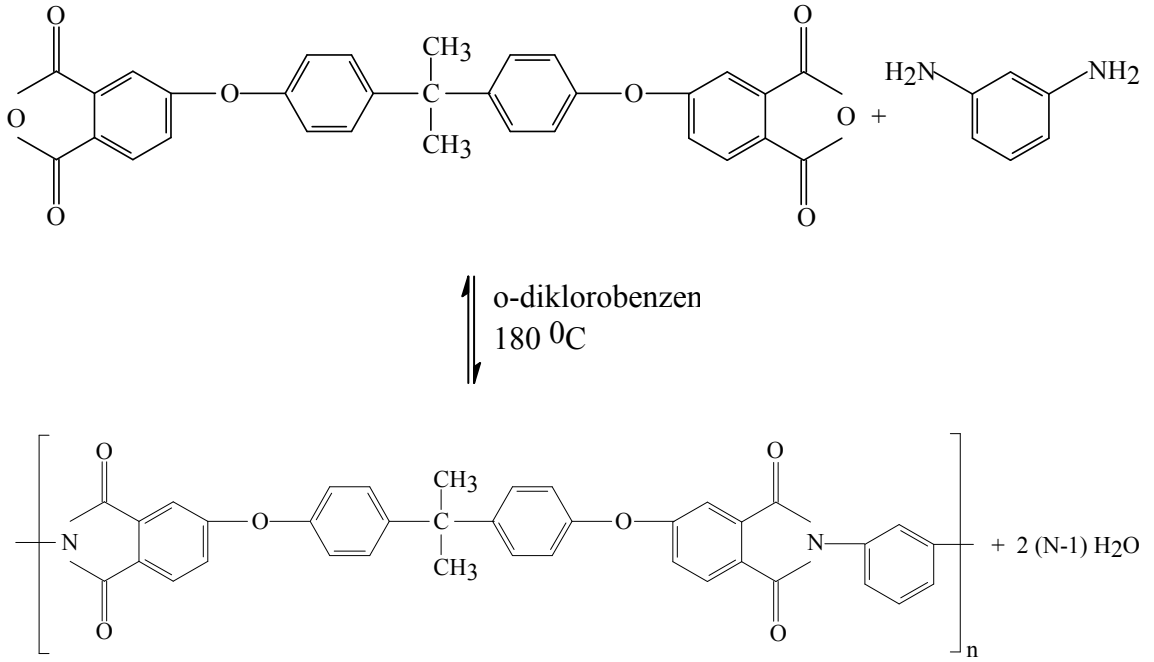
Poliimidlerin çözünürlüğünü geliştirmek için çeşitli yaklaşımlar söz konusudur. Aromatik poliimidler bir çok organik çözücünde çözünmemektedirler. Bu durum yüksek aromatikliğin, polimer omurgasındaki katı imid yapısının molekül içi ve moleküller arası yük transfer komplekslerinin oluşumunun bir sonucudur [75]. Çözünürlüğü arttırmak için yük transfer kompleksleri arasındaki etkileşimler, yapısal simetriyi ve zincir yığınının bozarak ya da polimer zincirleri ve çözücü arasındaki ilgiyi arttırarak minimum seviyeye indirilebilir. Yapılan araştırmaların çoğunluğu aşağıdaki yapısal modifikasyonları içermektedir [76].

- Çözücülerle yüksek etkileşime sahip olan polar yan grupların ortamda bulunması
- Hacimli grupların ortamda bulunması
- Simetrinin bozulması ve iki dianhidrit ya da iki diaminin kopolimerizasyonu süresince düzenliliğin tekrar yerini bulması
- Esnek ya da simetrik olmayan zincirlerin ortamda bulunması
- Eş düzlemlı olmayan yapıların ortamda bulunması.

Molekül ağırlığı, sentezlenen polimerin iyi mekaniksel özelliğe sahip olabilmesi için yeterince yüksek olmalıdır, ancak polimerde çözünürlük ve prosesleme problemlerine sebep olacak kadar yüksek olmamalıdır. Bundan dolayı reaktif amin ya da anhidrit son grupları ileri reaksiyon ve aşırı uzun zincirli yapının oluşumunu engellemek için sonlanmış olmalıdır. Çözünür amorf poliimidlerin avantajları aşağıda sıralanmıştır.

- Reaksiyon tek basamaklıdır: Homojen çözelti imidizasyonu
- Amik asit gruplarının % 1'den daha azı imidleşmeden kalır.
- Poliimidler poliamik asitlere göre hidrolitik olarak daha karardır, bu nedenle ortam şartlarında uzun süre depolanabilir.

Şekil 2.10'da tek basamaklı yöntemle hazırlanan, yaygın bir şekilde bilinen ticari bir poliimid olan General Electric'in ULTEM™ poliimidi gösterilmiştir.



Şekil 2.10: ULTEM™ - Yüksek sıcaklık çözelti polimerizasyonu

2.1.2. Diğer Poliimid Üretim Yöntemleri

2.2.2.1 Diizosiyanat ve Dianhidrit Bileşiklerinin Reaksiyonu ile Poliimid Eldesi

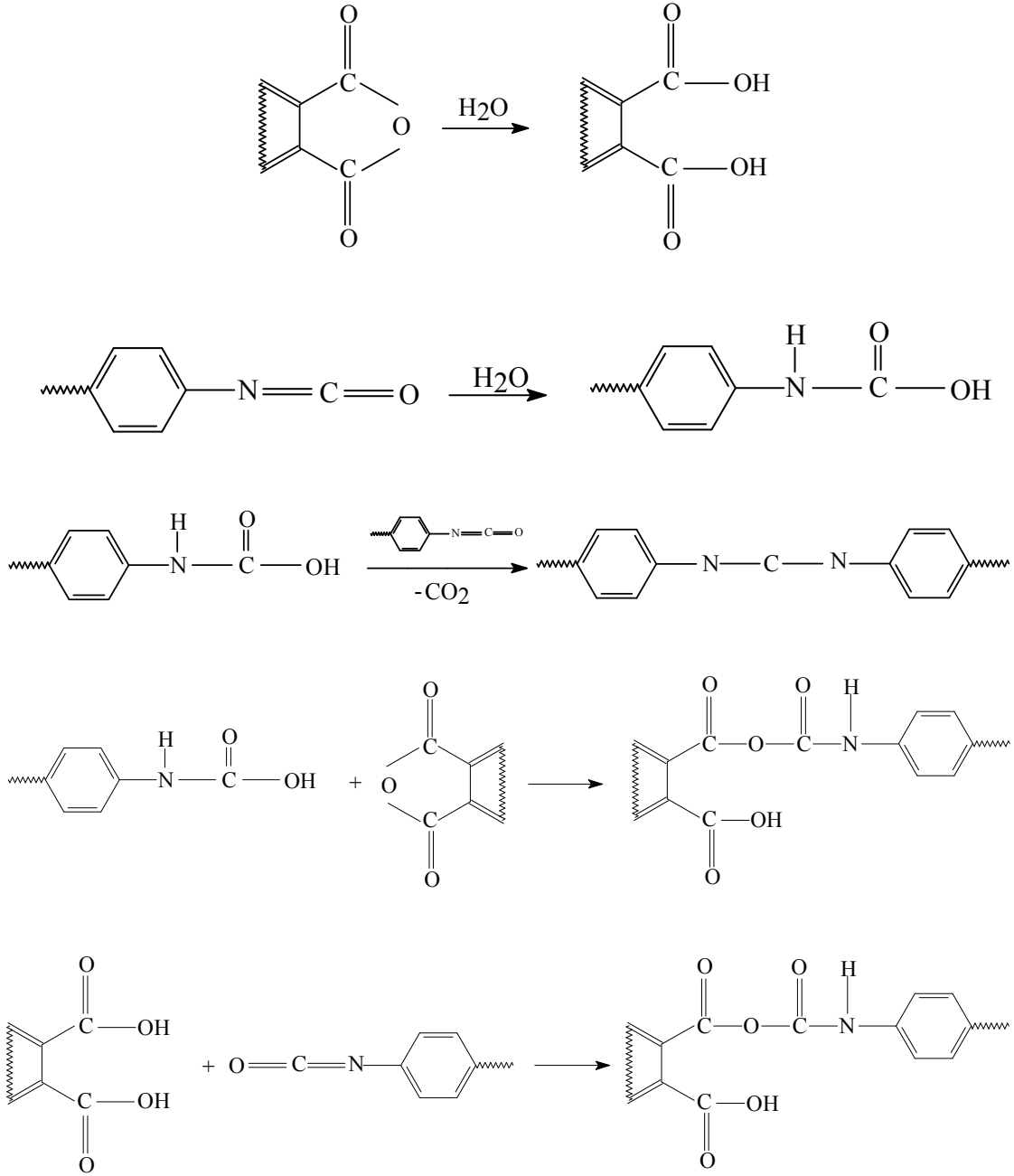
Poliimidlerin sentezinde kullanılan diğer bir önemli yöntem ise, izosiyanat bileşiği ile tetrakarboksilik asit anhidriti bileşiğinin çözeltide CO_2 çıkışı ile meydana gelen reaksiyonuna dayanmaktadır.

Poliimidlerin sentezinde, diamin bileşiği yerine aromatik/alifatik diizosiyanat bileşiğini kullanmak, imid gruplarının oluşumunun daha düşük sıcaklıkta ($\sim 40^\circ\text{C}$) meydana gelmesine, dolayısıyla polimerizasyon reaksiyonunun daha ılımlı şartlar altında gerçekleşmesine neden olur [24, 58, 26, 77]. Ayrıca reaksiyon sisteminden polimerizasyon reaksiyonu boyunca kolaylıkla, kabarcık şeklinde gözlenebilen CO_2 gazı açığa çıkar. Diamin bileşiklerinin yerine diizosiyanat bileşiklerinin kullanılmasının en büyük avantajı, imidizasyonun tek basamakta ve düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi, dezavantajları ise izosiyanat gruplarının neme karşı olan aşırı hassasiyeti dolayısıyla yan reaksiyonların meydana gelmesi ve düşük molekül ağırlıklı ve düşük çözünürlüğe sahip polimerlerin elde edilmesidir [78]. Yan reaksiyonların meydana gelmesi izosiyanat gruplarının bloke edilmesi ile önlenabilir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin sentezi ise dipolar çözücülerde alkali metal alkoksitler kullanarak poliimidlerin katalizör etkisi oluşumu ile elde edilirler.

Ftalik anhidrit, aromatik izosiyanat bileşiği ile hemen reaksiyona girer. Hurd ve Prapas [79], ftalik anhidrit ve fenil izosiyanatın sadece 180 °C’de uzun süreli reaksiyonu sonucu N-fenilftalimid hazırlamışlardır. Polar olmayan çözücülerde yüksek sıcaklık gerekirken, dipolar çözücülerde ılımlı sıcaklıklarda reaksiyon ilerler. Su, alkol ve amin gibi pratik bileşikler katalizör rolü oynamaktadır. Meyers ve diğ. [80], PMDA ve difenil metan diizosiyanattan (MDI), DMF çözücüsü içerisinde düşük molekül ağırlıklı poliimid elde etmiştir. Carleton ve diğ. [81], yüksek molekül ağırlığına sahip olan poliimidleri DMAc ve DMSO çözücüsü içerisinde hazırlamışlardır. Alvino ve diğ. ise [82], PMDA ve MDI arasındaki reaksiyonu dipolar çözücüde tersiyer amin bileşikleri varlığında incelemişlerdir. Ghatge ve diğ. ise [83], BTDA ve çeşitli aromatik dizosiyanat bileşiklerinden çözünebilir poliimidler hazırlamışlardır. Benzer sonuçlar Khune [84], Kılıç ve diğ. [85] tarafından da desteklenmiştir. Bu araştırmacılara göre, izosiyanatlar önce su ile aminleri oluştururlar, takiben anhidrit bileşiği ile reaksiyonu ile su meydana gelir. Suyun katalitik fonksiyonu, dipolar amid çözücüde arttırılır. Alkol veya fenol, üretanları oluşturmak üzere izosiyanat bileşikleri ile reaksiyona girer, diğer taraftan üretan anhidrit bileşiği ile imidi oluşturur. Önder [86-87], dianhidrit ve diizosiyanat polimerizasyonunun dipolar çözücüde alkali metal alkoksit ve fenoksit tarafından katalizlendiğini bildirmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı poliimid ve poliamidler bu tip katalizörler ile hazırlanırlar. Yüksek molekül ağırlıklı poli(eterimid)’ler, bis eter anhidrit ve diizosiyanat bileşiklerinden eriyik polimerizasyonu ile veya polar olmayan aromatik çözücülerde yüksek sıcaklık çözelti polimerizasyonu ile sentez edilirler. Polar çözücü yokluğunda ise reaksiyon hızı tamamen yavaştır.

Volksen [88], hidrolizlenmiş türlerin rolünü vurgulamak için bir mekanizma önermiştir. Şekil 2.11’de gösterilen mekanizmada su varlığında, anhidrit ve izosiyanat, dikarboksilik ve karbamik aside hidrolizlenir (Reaksiyon 1 ve 2). Karbamik asitlerin bazıları izosiyanat ile üre oluşturmak için reaksiyon verir (Reaksiyon 3). Ürenin anhidrit ile imid oluşturmak için yavaş bir şekilde reaksiyona girebildiği düşünülmüştür [81], bu yüzden ürenin varlığı moleküler ağırlığı sınırlar. Ayrıca hidroliz ürünü karbamik asit ya da diasit, karışık karbamik karboksilik anhidriti oluşturmak için reaksiyon verir (Reaksiyon 4-5). Sonradan yapılan ısıtma CO₂’nin ve suyun eksikliği ile imide siklize olmak için karışık anhidrite sebep olur.

Diizosiyanat ve dianhidritlerin poliimide dönüşümü için gereken kesin şartların bilinmemesinin eksikliği bu yöntemin uygulanmasını ve ticarileşmesini engellemektedir.



Şekil 2.11: Diizosiyanat ve dianhidritlerin su katalizörlüğü varlığında reaksiyon mekanizması

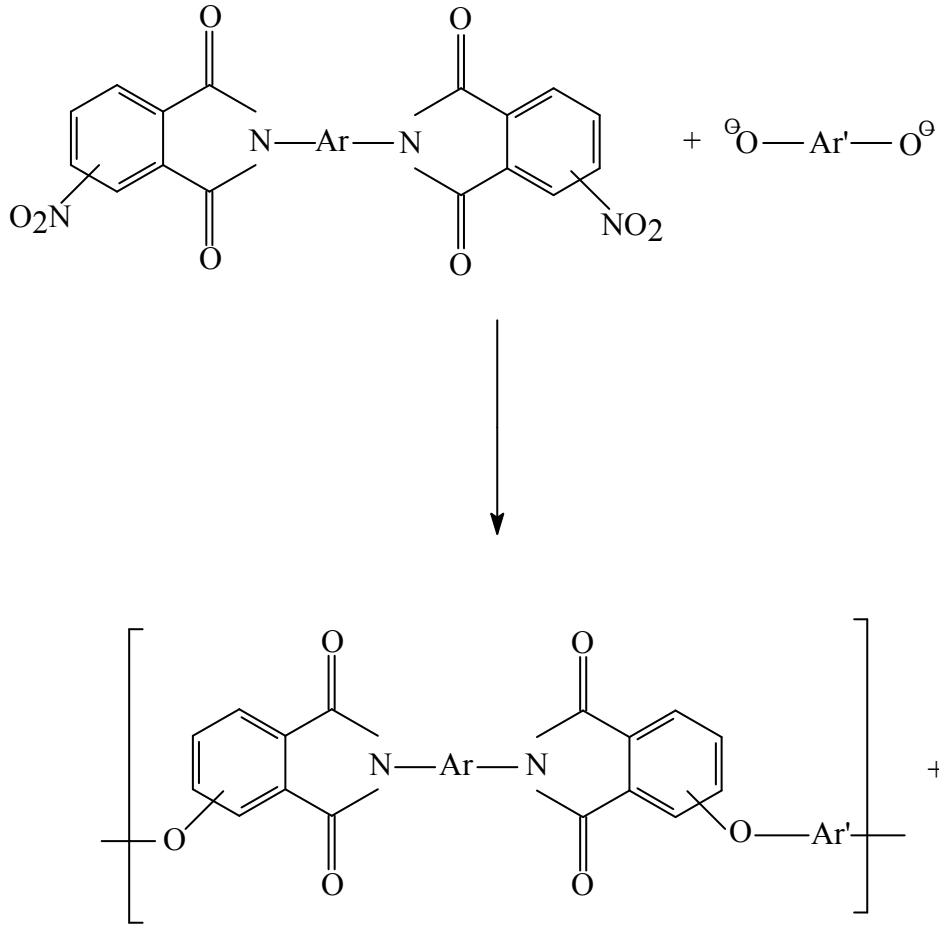
2.1.2.2 Aromatik Nükleofilik Yerdeğiştirme Polimerizasyonu

Poliimid ana zincirine eter gruplarının eklenmesi esnekliği arttırmayı sağlar ve bu da çözünürlüğü, proseseleme özelliklerini önemli bir şekilde artırır [89]. Daha öncede General Electric ürünü olan ULTEM'in üretiminde de tanımlandığı gibi aromatik

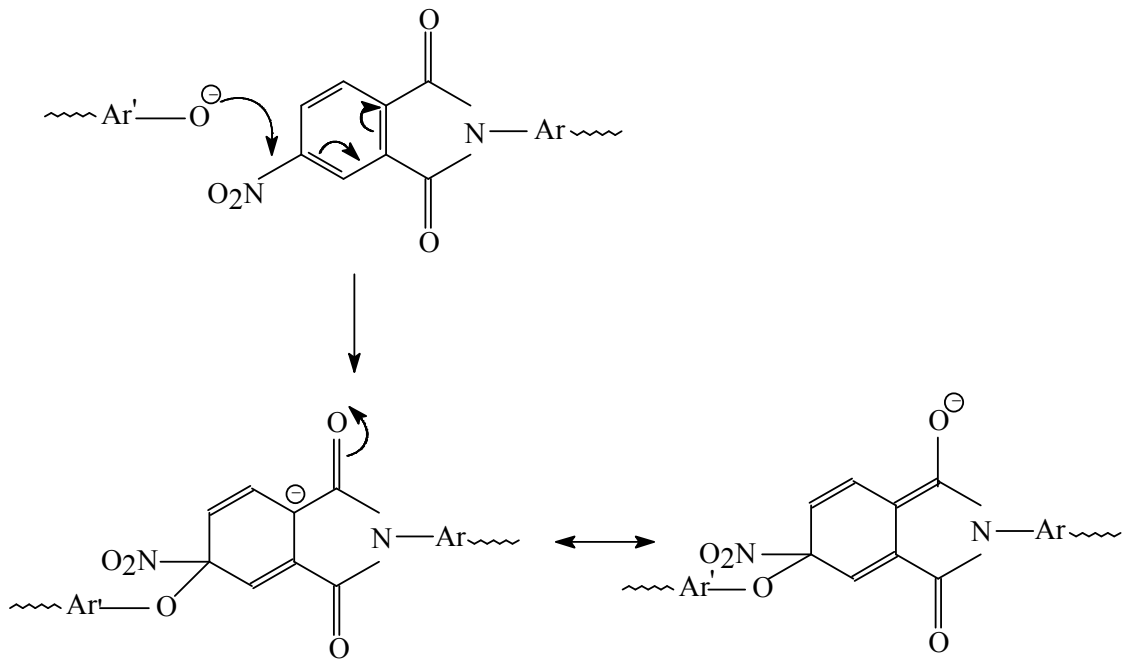
diaminler ile dianhidrit içeren eterin direkt çözelti polimerizasyonunu kullanarak çözünür polieterimidleri sentezlemek mümkündür. Bununla birlikte ULTEM'in ilk gelişimi süresince General Electric'in kimyacıları, nükleofilik aromatik süstitüsyon (yerdeğıştirme) reaksiyonları içeren sentezin yeni bir tipini yaptılar. Bu yeni sentez bisnitroimid monomerlerinin gelişimini içeriyordu ve Şekil 2.12'de gösterildiğı gibi dipolar aprotic çözücülerde bisfenolatlar ile nükleofilik yerdeğıştirme reaksiyonlarına maruz kalabilmektedirler.

Bisnitroimid monomerleri asetik asit çözücüsünde aromatik diaminler ile 3- ya da 4-nitroftalik anhidritin reaksiyonuyla yüksek verimde elde edilir. Reflux sıcaklığı ve azeotropik ajanların kullanılması tamamen imidleşmiş monomerleri meydana getirir. Bisfenoksit monomer hazırlama, bisfenolün ısıtılması, DMSO'da çözülmesi adımlarından oluşur [89].

Bu monomerlerin polimerizasyonu süresince nitro sübütiye aril karbonundaki fenoksid atak Meisenheimer geçiş durumu ile sonuçlanır [11]. Reaksiyon sonucunda yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilir [89]. Şekil 2.13'de Meisenheimer geçiş durumu mekanizması verilmiştir.



Şekil 2.12: Bisfenoksit ile bisnitroimid monomerinin reaksiyonu

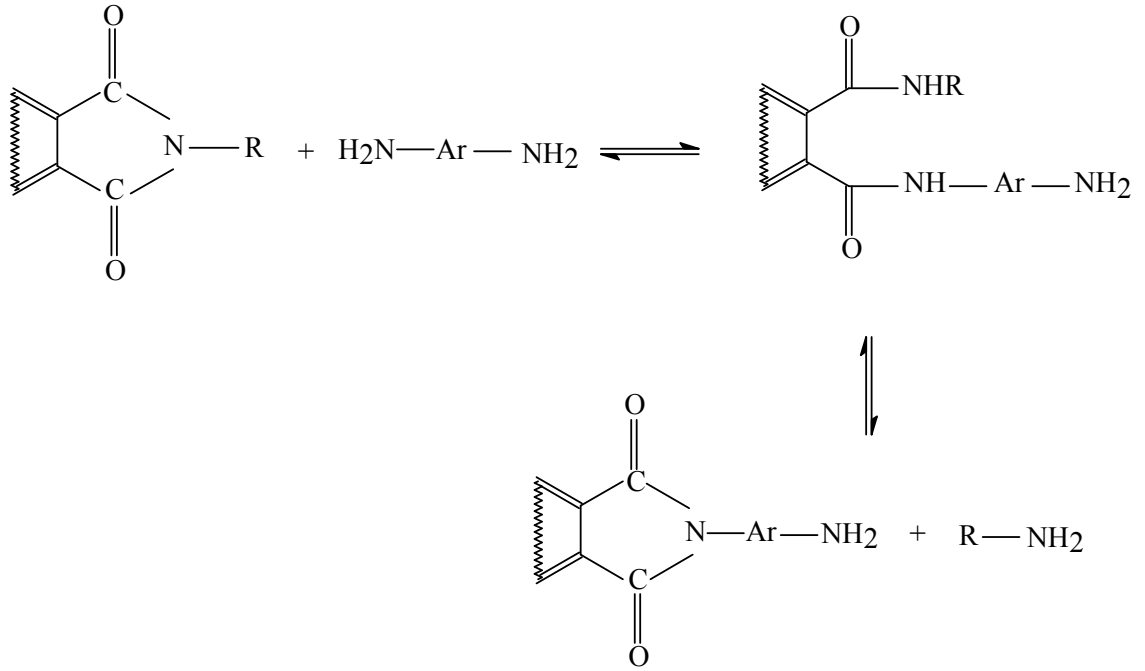


Şekil 2.13: İmid sistemlerinde Meisenheimer geçiş durumunda negatif yük delokalizasyonu

2.1.2.3 Transimidizasyon ile Poliimidlerin Sentezi

Amid-imid değişim metodu olarak adlandırılan transimidizasyon yüksek molekül ağırlıklı poliimidleri elde etmek için kullanılır [89-91]. Bu tek basamaklı metod ile çözünür/kolay işlenir poliimidlerin sentezi mümkündür.

Yüksek sıcaklıklarda, N,N-sübstütiye bisimid monomerleri, imid karbonil karbonundaki diaminler tarafından nükleofilik ataka maruz kalırlar. Bu amik-asit ara ürününü oluşturur ve elde edilen ara ürün imid oluşturmak için yeniden siklize olur. Siklizasyon süresince bir monoamin ayrılan grubun çıkması polimer zincir büyümesini sağlar. Bununla birlikte bu bir denge reaksiyonu olduğundan, ayrılan grup ayrıca diamin içerir. Reaksiyon ortamından uçucu monoaminin destilasyonu dengeyi sağa kaydırarak polimer oluşumunu destekler. Diğer bir strateji, monoamin ayrılan grubun bazikliğini ya da nükleofilliğini azaltmaktır. 2-Aminopiridin gibi heteroaromatik aminlerden türetilen bisimidler aromatik diaminler ile kolayca değişim reaksiyonlarına uğrarlar. Geleneksel amik-asit oluşumu ile karşılaştırıldığında, bu metodun başlıca avantajı siklizasyon süresince su gelişiminin eksikliğidir. Bu nedenle bu teknik siloksan ya da ester grupları gibi kolayca hidrolizlenebilen gruplar içeren monomerler ile kullanılabilir. Roger ve diğ. [90,91], poliimid-polidimetilsiloksan kopolimerlerini sentezlemek için bu methodan faydalanmışlardır. N-(2-piriimidil)ftalimid son gruplarına sahip poliimid oligomerleri aminopropil-dimetil siloksan oligomerleri ile düşük sıcaklıklarda polar çözücülerde reaksiyona uğrarlar. Bu durum sırasıyla sert ve yumuşak segmentler içeren yüksek molekül ağırlıklı polimerleri meydana getirir.



Şekil 2.14: Amid-imid transimidizasyon reaksiyonu

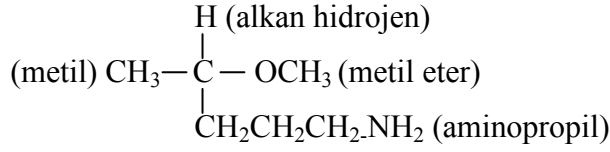
2.1.3. Silikon Modifiye Polimerler

Günlük hayatın vazgeçilmezleri arasına giren polimer malzemelerden gün geçtikçe daha iyi performans beklenmektedir; üstün fiziksel özellikleri, yüksek termal ve oksidatif dayanım, yüksek UV kararlılıkları, düşük yüzey gerilim, dielektrik direnci ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g), geniş bir sıcaklık aralığında sergiledikleri üstün fiziksel özellikleri, iyi optik ve mükemmel alev gecikme özellikleri bunlardan bazılarıdır. Bu özelliklerin hemen hemen hepsini bünyesinde bulunduran silikon modifiye monomerler bu yüzden teknolojik ve ticari açıdan gün geçtikçe daha önemli bir yere oturmaktadır.

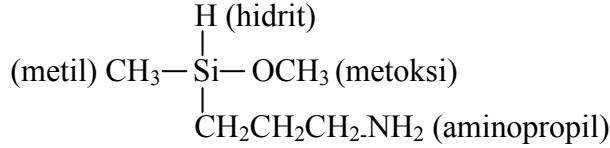
Silikon bileşikler periyodik tabloda karbon bileşikler gibi aynı ailedendir. Kararlı hallerinde hem silisyum hemde karbon atomu diğer atomlarla dört bağ yaparlar. Ancak silikon esaslı bileşikler, analogu karbon bileşiklerine göre belirgin fiziksel ve kimyasal farklılıklar sergilerler. Silikon karbondan daha fazla elektropozitifdir ve kararlı çifte bağ oluşturmazlar. Silikon esaslı kimyasallar çeşitli monomerik ve polimerik materyalleri içerirler.

Monomerik silisyum kimyasalları silan olarak adlandırılmaktadırlar. Silan yapısı ve analogu karbon yapısı Şekil 2.15’de gösterilmiştir.

Organik (karbon bazlı) yapı;



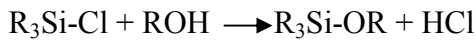
Silan (silisyum bazlı) yapı;



Şekil 2.15: Karbon ve silisyum yapıları

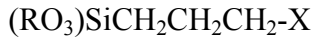
Silan yapısı karbon-silisyum bağı (CH₃-Si-) içeriyorsa organosilan olarak adlandırılırlar. Karbon-silisyum bağı oldukça kararlı, apolar ve düşük yüzey enerjisini, hidrofobik etkileri ve apolarlığı artırıcı özelliği vardır. Silikon hidrit (Si-H) yapısı ise reaktif bir yapıya sahiptir. Bu yapı su ile reaksiyon vererek reaktif silanoller (Si-OH) oluştururlar. Yapıdaki diğer grup olan metoksi grubu ise silisyuma reaktif ve hidrolizlenebilir metoksisilil yapısını verirken karbon bileşiğinde oldukça kararlı metil eter verir. Organofonksiyonel grup, aminopropil yapısı, kimyasal olarak karbon ve silan bileşiği aynı özellikleri gösterir. Klor, azot, metoksi, etoksi ya da asetoksi gibi gruplar silisyum ile klorsilanları, sililaminleri (silazanlar), alkoksisilanları ve asiloksi silanları verirler. Bu gruplar oldukça reaktif ve eşsiz inorganik reaktivlik gösterirler. Bazı moleküller su ile reaksiyon vererek ve hatta nemi yüzeyde adsorbe ederek silanoller oluştururlar. Bu oluşan silanoller diğer silanollerle reaksiyon vererek oldukça kararlı siloksan bağı (-Si-O-Si-) ya da cam, mineral ve minerallerin yüzeyinde metil hidroksil gruplarının varlığında oldukça kararlı -Si-O- metal bağı oluştururlar.

Klor-, alkoksi-, asetoksi- silanlar ve silazanların (Si-NH-Si) herhangi organik kimyasal (alkol, karboksilik asit, amin, fenol, tiol v.s.) üzerinden aktif hidrojen ile verdikleri reaksiyon sililasyon olarak adlandırılır.



Sililasyon inorganik sentezde, fonksiyonel grubu diğer kimyasal oluşumlardan korumak için oldukça yararlıdır [92].

Aromatik poliimidler yüksek sıcaklıklarda çok iyi kimyasal, mekaniksel kararlılık ve dielektrik dayanıklılığı gösterirler. Poliimidlerin varolan özelliklerini daha da iyileştirmek için kimyasal yapıda modifikasyonlara gidilerek üstün özelliklere sahip polimerler elde etmek mümkündür. Bu özellikler poliimid matrisi içerisine silika taneciklerinin ilavesi ile sağlanabilir. Poliimid-siloksan yapısında materyallerin dayanıklılığı çapraz bağlanma ile artırılabilir. Çapraz bağlanma kimyasal reaksiyon ile gerçekleşir ve zincirler birbirine kovalent bağ ile bağlanırlar. Çapraz bağlanma, polimerin fiziksel, kimyasal ve ısı özelliklerini önemli ölçüde etkiler [93-94]. Çapraz bağlanma için kullanılan silan çapraz bağlayıcı ajanlar silisyum temelli kimyasallardır ve aynı molekülde iki tip reaktif grup içerirler. Genel yapısı,



şeklinde. RO hidrolizlenebilir grup (metoksi, etoksi ya da asetoksi), X organo fonksiyonel grup (amino, metakriloksi, epoksi). Silane çapraz bağlayıcı ajanlar inorganik reaktan (cam, metal, mineral) ve organik materyal arasında (organik polimer) ara yüzeyde bağlantı için yardımcı olurlar.

Farklı yapıdaki dianhidrit bileşiklerinin, diaminler ve dimetil siloksan bileşikleriyle reaksiyonundan, özellikle gaz geçirgenlikleri, ısı ve oksijene karşı dayanıklılığı yüksek olan ürünler elde edilebilmektedir.

2.1.3.1. Çapraz Bağlanmış Modifiye Poliimid-Siloksan Sentezi

Çapraz bağlanma, bir yandan membranın, plastize edici ajanlar tarafından şişirilmesine engel olurken diğer yandan da membranın kimyasal ve ısısal dayanıklılığını artırır [95]. Seçici özelliğe sahip olan çapraz bağlanmanın oluşabilmesi için, polimer içine çapraz bağlanabilecek bir fonksiyonel grup ilave edilir. Çapraz bağlanma reaksiyonu sonucunda, ana yapısı tamamlanmış olan, eskisine göre çok daha yüksek dayanıklılığa sahip olan bir malzeme elde edilmiş olur. Yapılan çalışmalar, çapraz bağlı membranların, çapraz bağlı olmayan membranlara göre bozulan ortam koşullarında bile süregelen özelliklerini neredeyse hiç değiştirmediklerini ortaya koymaktadır.

Modifiye poliimid-siloksan yapısını sentezlemek için sol-jel prosesi kullanarak silan yapısının polimere çapraz bağlanması sağlanmaktadır. Sol-jel kimyasında, sol, sıvı ortamda 1-100 nm'lik katı partiküllerin kolloidal dağılımıdır. Jel ise kolloidal bir sistem olarak tanımlanır [96]. Sol-jel kimyasında soller, jeli oluşturmak için aglomera olur. Bu çalışmada sol, inorganik alkoksidin hidrolizi ile elde edildi ve sollerin kondenzasyon reaksiyonu ile jelleşme oldu. Kondenzasyon reaksiyonları ile jelleşme noktasına bağlı olarak yüksek molekül ağırlıklı molekülleri elde etmek mümkündür. Jelleşme noktasına reaksiyon ortamının her yerinde sonsuz molekül ağırlıklı molekül oluştuğu zaman ulaşılır.

Sol reaksiyon şartlarına bağlı olarak, polimer benzeri zincirler ya da kolloidal partiküller jelleşmeden önce oluşacaktır. Solün kondenzasyonu süresince oluşan yapı elde edilen jelin fiziksel özellikleri ile direk bir ilişkiye sahiptir [96]. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları aynı zamanda olur ancak reaksiyon şartlarına bağlı olarak reaksiyonlardan bir tanesi tercih edilebilir. Sol-jel kimyasının bu basit tanımlaması onun karmaşıklığını ve nihai ürünün yapısal ve fiziksel özelliklerini kontrol eden bir çok değişkeni görmemezlikten gelmektedir. Tablo 2.4'de son ürünün yapısal ve fiziksel özelliklerini etkileyen çeşitli değişkenler listelenmiştir. Bu değişkenler ikiye ayrılabilir. Birincisi sentez değişkenleri, ikincisi ise yapısal faktörlerdir [97-100].

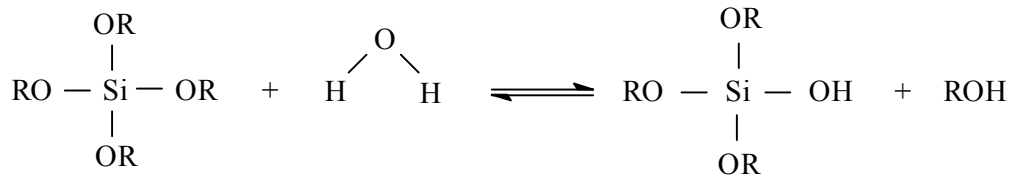
Tablo 2.4: Sol-jel prosesi değişkenleri

Sentez Değişkenleri	Yapısal Faktörler
Stokiometri	Alkil Grubu
Katalizör	Sterik Etkiler
pH	İndüktif Etki
Konsantrasyon	Alkoksit
Çözücü	Metal
Sıcaklık	
Basınç	

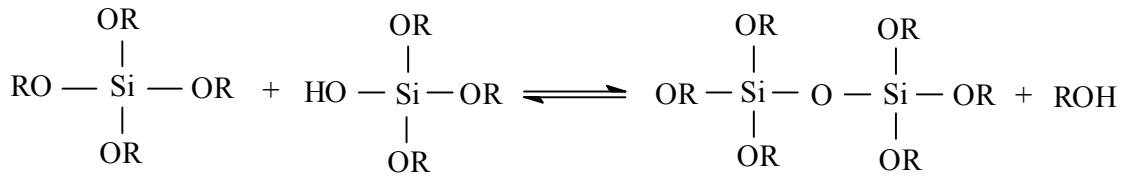
Tablo 2.4'de bir silikon alkoksidin sol-jel prosesi için hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları değişkenlerini tanımlamaktadır. Bir alkoksit için hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları S_N2 (substitution-yerdeğiştirme, nükleofilik, bimoleküler) mekanizması

tarafından yönetilir. Şekil 2.16'da sol'den jel'e geçiş mekanizması herhangi bir alkoksit için üç tersinir reaksiyona ayrılarak gösterilmiştir. Genel şekliyle Şekil 2.16'da gösterilen reaksiyonlarda, ilk reaksiyon alkoksitin esterleşmesini ve hidroliz reaksiyonunu içermektedir, takiben iki tersinir kondenzasyon reaksiyonu gerçekleşir. İlk kondenzasyon reaksiyonu alkol, ikinci kondenzasyon reaksiyonu su oluşturur. Kondenzasyon reaksiyonunun olması için alkoksitin tamamının hidrolizlenmesi gerekmemektedir [92, 96]. Kondenzasyon tersinir reaksiyonları alkoliz ve hidroliz olarak adlandırılmaktadırlar. Bu reaksiyonlar alkol ya da suyun nükleofilik atağından SiO₂ bağının kopması sonucu oluşmaktadır ve neticede üç boyutlu, ağlaşmış bir polimerik yapı oluşur. Sol-jel prosesi ile inorganik oksidin partikülleri poliimer matrisi içerisine dağıtılarak, poliimidin kimyasal ve mekaniksel dayanıklılığı ile silikanın ısıl dayanıklılığı kombine edilmiş olur.

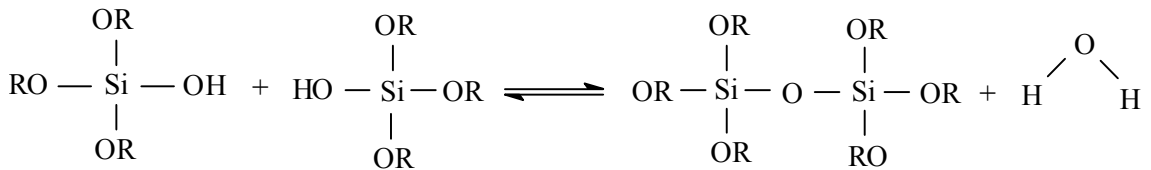
Hidroliz & Esterleşme



Alkol Kondenzasyonu & Alkoliz



Su Kondenzasyonu & Hidroliz



Şekil 2.16: Silikon alkoksit için hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları

Sol-jel prosesinde nihai ürünün özelliklerini etkileyen değişkenlerin pek çoğu birbiri ile ilişki içindedir ve aynı anda bir değişken diğerini etkileyebilmektedir. Bu nedenle sentezde tek bir değişkenden bahsetmek mümkün değildir. Örneğin, suyun alkoksida oranının stokiometrisi değiştiğinde, reaksiyon ortamının pH ve konsantrasyonunda ayrıca değişmektedir ve bu durum sol reaksiyon şartlarını etkilemektedir. Katalizör tipi ve reaksiyonun pH'ı nihai ürünün yapısal özelliklerini, yoğunluğunu ve sol-jel kimyasındaki büyüme modelini etkilemektedir. Bazik katalizör kullanıldığında yavaş hidroliz, hızlı kondenzasyon hızı ve kolloidal yapı görülürken asit katalizör kullanıldığında hızlı hidroliz ve yavaş kondenzasyon hızı görülmektedir. Sol-jel reaksiyonlarında katalizör tipi ve pH gelişigüzel seçilmemelidir, çünkü oluşan jelin yapısal ve fiziksel özellikleri katalizör tipi ve pH'a bağlıdır. Ayrıca bazik katalizörler kullanıldığında düşük yoğunluklara ve yüksek sinterleme sıcaklıklarına sahip ürünler elde edilirken, asidik katalizörler kullanıldığında yüksek yoğunluk ve düşük sinterleme sıcaklıklarına sahip ürünler elde edildiği gözlemlenmiştir.

Stokiometri, konsantrasyon ve çözücünün sol-jel reaksiyonlarında önemli etkisi vardır. Nihai ürünün jelleşme hızı ve yoğunlaşma özellikleri bu değişkenlere bağlıdır. Sıcaklık ve basınçta aynı şekilde jelleşme süresine etki etmektedir. Alkoksidin yapısında bulunan metallerde hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarına etki etmektedir. Merkez atomun reaktifliği solün polimerik ya da tanecikli yapıda olmasını belirler. Bu özellikler ayrıca reaksiyon şartlarına bağlı olmasına rağmen alkoksitteki merkez atomun reaktifliğide bu durumu etkilemektedir.

2.2. ADSORBAN KATKILI MEMBRANLAR

Günümüzde membran teknolojisinin gelişimi için ihtiyaçlara cevap verecek yeni malzemelerin geliştirilmesi bir zorunluluk halini almıştır. Membran teknolojisi alanında araştırmacıların üzerinde durması gereken üç önemli unsuru Koros ve diğ. [101] aşağıdaki gibi sıralamıştır.

- Ayırma veriminin en azından aynı kalması şartıyla geçirgenliğin artırılması
- Kompleks ve debisi yüksek akımlarda dahi bu yüksek geçirgenliğin korunması

- Hidrojenin geri kazanımı gibi uygulamalarda, ürünün tekrar sıkıştırılması ihtiyacına bir çözüm bulunması

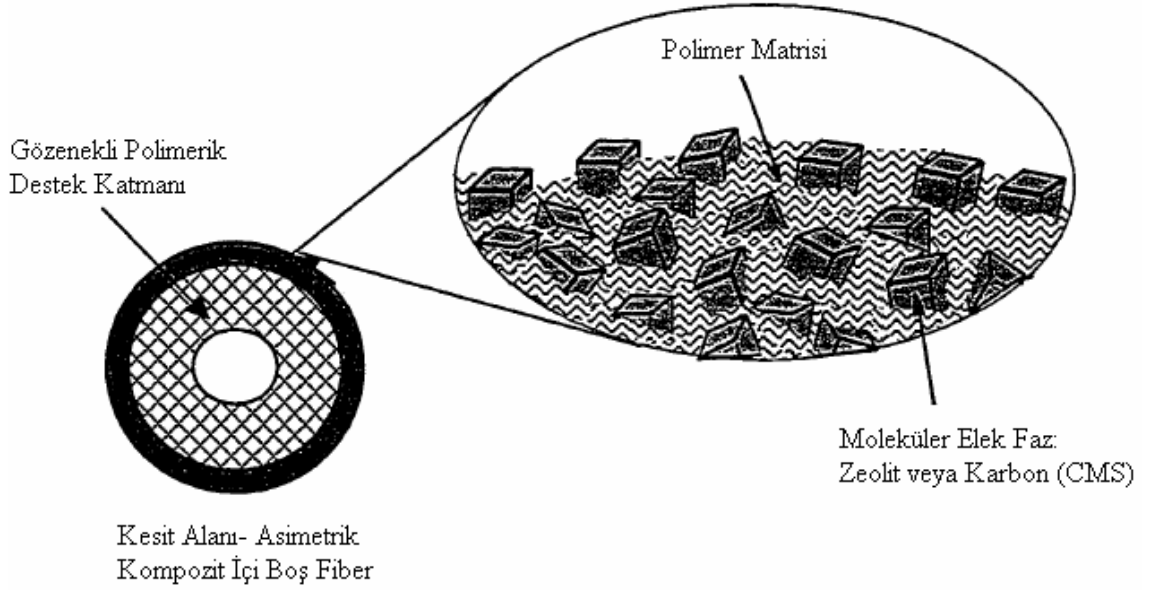
Sayılan bu ihtiyaçları karşılayabilecek malzemeler olduğu halde, maliyet faktörü bu malzemelerin kullanılmasını kısıtlamaktadır. Bu nedenle, günümüzde membran prosesleri yerine daha düşük maliyetli olan klasik ayırma prosesleri tercih edilmektedir. Şu anda küçük ölçekte oldukça başarılı sonuçlar veren uygulamalar vardır. İnorganik membranların klasik polimerik membranlara göre 5-10 kat daha fazla seçici olması, yine bu membranların debisi yüksek akımlardan daha az etkilenmesi bu uygulamalara örnektir. Ancak büyük ölçekte uygulanabildikleri henüz belirtilmemiştir. Üretim tekniklerinin gelişmesi sayesinde membran maliyetleri düşmüş, ancak yine de yeterli derecede ucuzlamamıştır.

Membran teknolojisinin karşılaştığı zorlukların üstesinden gelebilecek iki önemli membran sınıfı bulunmaktadır. Üretilen membranlar gelişmişliklerine göre sıralandığında çapraz bağlı polimerler ve karışık matris olarak bilinen katkılı membranlar bu sınıfı oluşturur [101].

Membran teknolojisinin karşılaştığı zorluklardan biri olan, debisi yüksek akımlara karşın membranın özelliklerinin bozulmadan korunabilmesi, çapraz bağlı polimer yapısı ile üstesinden gelinebilir. Çünkü çapraz bağlar, bir yandan membranın, plastize edici ajanlar tarafından şişirilmesine engel olurken diğer yandan da membranın kimyasal ve ısısal dayanıklılığını arttırır [102]. Seçici özelliğe sahip olan çapraz bağlanmanın oluşabilmesi için, polimer içine çapraz bağlanabilecek bir fonksiyonel grup ilave edilir. Çapraz bağlanma reaksiyonu sonucunda, ana yapısı tamamlanmış olan, eskisine göre çok daha yüksek dayanıklılığa sahip olan yeni bir malzeme elde edilmiş olur. Yapılan çalışmalar, çapraz bağlı membranların, çapraz bağlı olmayan membranlara göre bozulan ortam koşullarında bile süregelen özelliklerini neredeyse hiç değiştirmediklerini ortaya koymaktadır.

Adsorban katkılı membranlar ise, geçirgenliğin ve seçiciliğin arttırılması konusunda önemli potansiyele sahiptirler. Bu tip membranlarda, yapılarına moleküler elektrik davranışı gösteren maddelerin katılması sayesinde, polimerlerin yüksek verimlilik

özelliği ile moleküler elek maddelerinin seçicilik özelliği birleştirilip performansı yüksek malzemeler hazırlanabilir. Şekil 2.17’de gösterildiği gibi katkılı kompozit membranlarda (MMC), ince polimerik tabakanın yerini, zeolit veya karbon moleküler elekleriyle desteklenmiş, uygun bir polimerik matris almıştır. Günümüzde mevcut asimetrik kompozit içi boş lif membranlar yüksek performanslı ayırıcı tabakayı destekleyen ekonomik polimerlerden oluşmaktadır.



Şekil 2.17: Şematik olarak "Karışık Matris Membran (MMC) yapısı" [103]

Asimetrik içi boş lif yapısında üretilecek katkılı kompozit membranların üretim maliyetleri daha düşük verime sahip olan klasik membranlarla aynıdır. Yapılan deneysel çalışmalarda, moleküler elek maddesinin artan katkı oranıyla hazırlanan membranların seçicilik ve geçirgenlik değerlerinin saf polimerlere göre daha iyi olduğu görülmüştür [104].

Her iki tip membranın sağladığı iyileştirmeler göz önüne alındığında, bu iki membranın kombinasyonu ile elde edilebilecek olan çapraz bağlı katkılı membranların hem sağlamlık hem de seçicilik açısından iyi sonuçlar vermesi beklenmektedir. Bu membranlar, gelişmesini tamamlamamış pazarlardaki büyük ölçekli proseslere, maliyeti düşük olan bir seçenek olarak sunulabilir.

Adsorban katkılı membranlarda kullanılabilecek adsorbanlar karbon esaslı adsorbanlar (karbon moleküler elek ve aktif karbonlar) ve zeolitler olarak sınıflandırılırlar. Aktif karbon adsorbanlar, çeşitli karbonlu bileşiklerin (bitümişist kömür veya antrasit gibi) kontrollü pirolizi ve oksidasyonu ile elde edilirler. Aktif karbonlar bazı bileşiklere karşı gösterdikleri kuvvetli adsorpsiyon seçiciliklerinden (örneğin su ile karışım halinde olan klorlu hidrokarbon bileşikler) dolayı adsorbsiyon proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Özellikle aktif karbonlar, alkol çözeltisinde düşük konsantrasyonda bulunan hidrokarbonlara karşı tercihlili adsorbsiyon seçiciliği gösterirler. Ayrıca moleküler elek özellikleri basınç salınımlı adsorbsiyon (PSA) prosesleriyle O_2/N_2 ve CO_2/CH_4 gibi gaz karışımlarının ayrılmasında uygulanmaktadır.

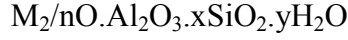
Karbon moleküler elekler (CMS) erimeyen polimerik malzemenin kontrollü olarak termal bozunmasından ve karbonizasyonundan üretilir. Karbon moleküler eleklerde gözenek dağılımı dardır ve gözenek büyüklüğü 3-5 Å molekül boyutu aralığındadır. Zeolitlerin aksine CMS için kesin bir gözenek büyüklüğü tanımlanamaz. Ayrıca bu adsorbanların iç yüzeyleri asidik yüzey gruplarının çeşitliliğine bağlı olarak hidrofobik özelliktedir. Karbon moleküler elek, zeolit A ile benzer boyut ve şekil seçici özellik gösterdikleri için özellikle havadan oksijen eldesi gibi ticari uygulamada zeolitik adsorbanlara alternatif bir adsorbandır [105].

2.2.1. Zeolitler

1756 yılında isveçli minerolog Fredrich Cronstedt, bulduğu yeni minerale, kristaller ısıtıldıklarında yapılarında bulunan suyun köpürmesinden dolayı, Yunanca ZEIN ve LITHOS kelimelerini birleştirerek "kaynayan taş" anlamına gelen zeolit adını vermiştir. Zeolitlerin en önemli özelliği, büyük oranda boşluk ve kanal içermesi; bu boşluk ve kanallarda yer alan suyu yüksek sıcaklıklarda yapı bozulmadan kaybedebilmesi ve yapı içerisinde gevşek bağlı olarak değiştirilebilir özellikte bulunan katyonlara sahip olmasıdır. Bu nedenlerle adsorbsiyon, iyon değişimi ve dehidrasyon uygulamalarında başarıyla kullanılır [106].

1974 yılında Breck [107] tarafından "Zeolitler yapılarında özellikle Na, K, Mg, Ca, Sr ve Ba gibi I. ve II. Grup katyonları içeren, kristal halde bulunan sulu aluminasilikatlar"

olarak tanımlanırlar. Doğal olarak veya sentezlenerek elde edilebilen zeolitler genel olarak



Şekil 2.18: Zeolitlerin genel olarak gösterimi

ampirik formülü ile temsil edilirler. Bu oksit formülünde x, 2 olabilmekte; n, M katyonunun değerliğini göstermekte; y ise katyonların ve Si/Al oranının belirlediği kafesin gözenekliliğinin bir fonksiyonudur. Katyonlarla birlikte su molekülleri yapıda bulunan kanalların ve birbirine bağlı gözeneklerin içinde yer alır.

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlüleridir (tetraeder). Si ve Al dörtyüzlülerinin oluşturduğu birincil yapı ünitelerinin birleşmesi ile tek ve çift halkalı ikincil yapı üniteleri ve yüksek simetrik parametreler meydana gelir. Bu polieder ve ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile de mikro gözeneklere sahip zeolit iskeleti ortaya çıkar. Poliederler ve bunları birbirine bağlayan ikincil yapı üniteleri arasında yer alan bu mikrogözenekler mikropencerelerle birleşip bir, iki veya üç boyutlu boşluk sistemleri ve/veya kanalları oluşturur. Boşluk miktarı toplam hacmin % 20'si ile % 50'si arasındadır. Zeolit minerallerinin en önemli özelliği; bu boşluklar ve bu boşluklara kolayca girebilen ve yer değiştirebilen sıvı ve gaz molekülleri ile toprak alkali iyonlardan ileri gelen "moleküler elek" olmalıdır. Dört değerlikli silisyumun yerini alan dörtyüzlü merkezlerindeki her üç değerlikli Al atomunun yarattığı eksi yük, artı değerlikli katyonlarla dengelenerek yapının elektriksel nötralliği sağlanmıştır. Katyonların varlığından dolayı, alüminyumca zengin zeolitlerin hepsi su moleküllerine yüksek ilgi gösterirler. Gözenek şekli ve gözenek boyutu kristal yapısıyla yakından ilişkilidir. Zeolitlerin gözenek sistemi birbirine bağlı boşluklar serisi olarak tanımlanabilir. Her boşluk, açıklık veya pencerelerle ardışık boşluklara bağlıdır. Zeolitinin gözenek açıklığının büyüklüğü, gözeneği oluşturmak için gerekli tetrahedra sayısına ve gözenek girişinde veya içinde bulunan katyonların doğasına bağlıdır; tipik olarak zeolit gözenek açıklıkları 3-8 Å ve içerdeki boşlukların iç çapları 5-13 Å mertebesinde [108-109].

Zeolit gözenekleri molekül seviyesinde seçicilik gösterirler. Bu seçicilik şekil etkisine olduğu kadar kimyasal ve fiziksel etkileşime de bağlıdır. Zeolitlerin ayırma özellikleri sadece büyüklük etkisinin bir sonucu değildir, aynı zamanda zeolit içindeki adsorpsiyon etkileşimleri de önemli rol oynar. Adsorpsiyonu sağlayan kuvvetler, Van der Waals kuvvetleri ve elektrostatik kuvvetler olmak üzere ikiye ayrılabilir. Aktif karbon ve yüksek silika zeolitler gibi polar olmayan yüzeylerde sadece, Van der Waals kuvvetleri önemlidir. Bunun için moleküller, molekül ağırlıkları ile orantılı bir ilgi ile adsorplanırlar (büyüklük etkisi ihmal edilir). Fakat bir çok zeolitin içinde katyon vardır ve bu katyonların varlığından dolayı bu zeolitler polar adsorbanlardır. Bu demektir ki su, amonyak (kuvvetli dipoller), CO₂, N₂ (quadrupolar), aromatik hidrokarbonlar (π seviyesi etkileşimi) polar olmayan moleküllerden daha kuvvetli olarak adsorplanırlar. Ayrıca zeolit içinde bulunan katyonların büyüklüğü ve değeri de önemlidir. Zeolitin polar ve quadrupolar moleküllere karşı ilgisi katyon yükünün artması ve katyon çapının düşmesi ile artar.

Yüksek Si/Al oranına sahip zeolitler hidrofobiktir ve adsorpsiyon Van der Waals kuvvetleri tarafından yönlendirilir. Bunun için bir zeolitin özelliklerini dört ana faktör etkiler :

- Bir molekülün zeolitin yapısına girme ve difüze olma kabiliyetini belirlemede önemli yer tutan gözenek açıklığı
- Katyon sayısını ve dolayısı ile zeolitin hidrofikliğini belirleyen Si/Al oranı
- Katyon tipi (değerlik ve yük)
- 1,2 veya 3 boyutlu gözenek ağ örgüsü

Zeolitler ısıl olarak kararlı malzemelerdir, 700 °C'nin üzerindeki sıcaklıklara dahi dayanabilirler. Kararlılık, kafes içindeki alüminyum miktarı ile ters orantılıdır. Asite karşı dayanıklılık ve ısıl kararlılık zeolitlerin katalizör olarak kullanımlarında iki önemli özelliktir ve artan SiO₂/Al₂O₃ oranının artmasıyla gelişmektedir. Diğer yandan bir çok adsorpsiyon ve iyon değişim uygulamalarında Si/Al oranının azalması, katyon içeriğinin artmasıyla hidrofilik adsorban ve iyon değiştirici malzeme olarak geliştirilmektedir.

Bilinen 48 doğal türünden üretilmiş 150 tür zeolit bilinmesine rağmen bunlardan sadece 11'i ticari olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada sadece kullanılan zeolitler üzerinde durulacaktır. Bu zeolitler Şekil 2.19'da kristal yapıları gösterilen, sentetik olarak elde edilebilen zeolit LTA (Linde type A) ve Faujasit tipidir (zeolit X).



Şekil 2.19: Sentetik zeolitlerin kristal yapıları a) LTA tipi b) FAU tipi [110].

1940'larda ilk sentetik zeolitin Barrer tarafından üretilmesinden bu yana zeolitler, hidrokarbon dönüşümü, şekil ve boyut seçici katalizör, gaz ayırma ve saflaştırma, adsorpsiyon prosesleri ve iyon değiştirme gibi çeşitli uygulama alanlarıyla, endüstride giderek artan bir önem kazanmaktadır. Kristal yapıdaki Si/Al oranının, katyon tipleri ve konumlarının hatta su içeriğinin ısı ve kimyasal kararlılığı değiştirildiğinde adsorpsiyon ve katalitik özelliklerin değişebilmesi zeolitlerin çeşitli şekillerde modifiye edilmeleriyle gerçekleşir. Zeolitlerin bir çok uygulamalarda en önemli avantajı dealumine edilebilmeleri, katyonsuzlaştırılmaları, katyon değiştirme ve suyunun tersinir olarak giderilmesi gibi özelliklerinin kontrol edilebilir olmasıdır. Mikrogözenekler ve gözenek açıklıkları tekdüze olan zeolitler bazı hidrokarbonların gözeneklerden difüze olmasını sağlarken bazılarının geçişini engelleyerek moleküler elek özelliği gösterir.

2.2.2. Zeolit Katkılı Polimerik Membranlar

Zeolitlerin yüksek seçicilik özellikleri ile polimerlerin mekanik dayanıklılık ve işlenebilirlik özellikleri birleştirilip zeolit katkılı membranlar üretmek üzerine yapılmış ve halen yapılmakta olan bir çok çalışma vardır. Gaz ayırma gücü çok daha yüksek olan camsı polimerlerle hazırlanan zeolit katkılı membran üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda giderek artmış ve araştırmacılar zeolit katkılı camsı polimerlerde, öncelikle zeolit/polimer ara yüzeyinde kusurlar veya seçici olmayan boşluklar içermeyen membranlar üretme üzerine yoğunlaşmıştır.

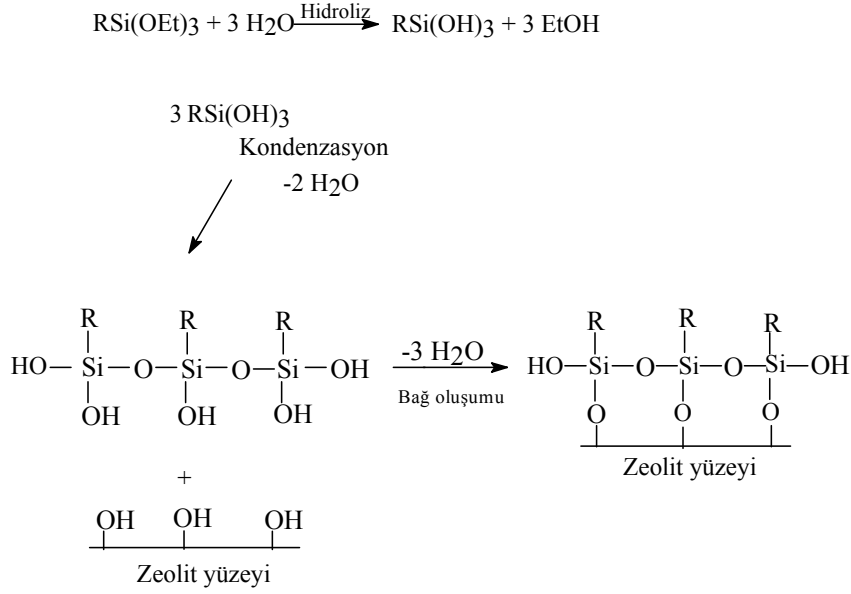
Camsı polimerlere zeolit ilavesi üzerine yapılan bir çalışmada Gür [111], eritme-ekstrüzyon yöntemi ile zeolit katkılı polisülfon membranlar hazırlamışlar ve membranların CO₂, O₂, N₂ ve CH₄ gazları için geçirgenlik ve seçicilik özelliklerini incelemişlerdir. % 10 ve % 20 13X katkılı membranlarda, belirtilen gazlar için geçirgenlik ve seçicilik değerlerinde katkısız membrana kıyasla ciddi farklar olmadığını gözlemlemişlerdir. 13X zeoliti, ölçülen bütün gaz moleküllerinin kinetik çaplarından daha geniş gözenek büyüklüğüne sahip olmasına rağmen zeolit katkısı beklenen etkiyi göstermemiştir. Böylece boyut farklılığına dayanan ayırma da gerçekleşmemiştir.

Süer ve diğ. [112], zeolit 4A ve 13X kullanılarak hazırlanan zeolit katkılı polietersulfon membranların CO₂, O₂, N₂, Ar ve H₂ geçirgenliklerini incelemişler ve yüksek zeolit beslemelerinde (ağ. % 42-50) saf membrana kıyasla seçicilik ve geçirgenlikte artış olduğunu belirtmişlerdir. Membranlarda geçirgenlik ilk önce düşmüş, daha sonra artan zeolit katkısı ile artmıştır. Ayrıca gazların geçirgenlik katsayıları maksimum zeolit dolgusuyla ya değişmemiş ya da büyük miktarda yükseldiği gözlemlenmiştir. Genel olarak zeolit kristallerinin etrafında oluşan boşlukların birleşerek bir tür kanalsal ağ oluşturması, gazların geçirgenlik katsayılarının, zeolit katkı miktarının artışı ile yükselmesine sebep olmaktadır. Ayrıca çalışmada zeolit ilavesi ile membranların gelişen ayırma özelliklerini, zeolit moleküler elek görevi yapmasının yanı sıra zeolit şekil seçiciliği, gazların polaritesi ve membranın mikroyapısı ile açıklamanın gerekliliği vurgulanmıştır.

Zeolitleri polimer içine dağıtarak yapılan bu çalışmalarda, polimerin sertleşerek kırılmasına neden olduğu, polimer yüzeyinde istenmeyen boşlukların oluştuğu belirtilmiştir. Zeolit katkılı membranların hazırlanmasında en önemli kriterlerden birisi zeolit ve polimerin birbirine bağlanması ya da polimerin zeolite yapışmasının gerekliliğidir. Polimer/zeolit arasında oluşacak boşluklar gazların çözünme difüzyon mekanizması yerine Knudsen difüzyonu ile taşınmasına neden olacak ve dolayısıyla seçicilikler düşecektir. Literatürde camsı polimerle zeolit katkılı membran hazırlanamayışının en önemli nedeni olarak zeolit/polimer ara yüzeyindeki bağlanamama problemi gösterilmiştir. Bu amaçla Duval ve diğ. [113] yaptıkları çalışmada polimer matrisi ve zeolit arasındaki yapışmanın zeolit yüzeyini silan çapraz bağlayıcı ajanlarla modifiye ederek geliştirilebileceğini belirtmişlerdir. Zeolit, silan ile

çapraz bağlanarak modifiye edilmediğinde polimerin yüzeyinde deliklerin olduğu, bu nedenle gaz ayırma performansında iyileşme kaydedilemediği belirtilmiştir. Zeolit silan ile modifiye edildiğinde boşlukların azalacağı nanometre seviyelerine düşeceği fakat tamamen yok edilemeyeceği belirtilmiştir. Ancak bu boşluklar gaz moleküllerinin boyutlarından hala büyüktür. Mahajan ve diğ. [114], benzer yöntem ile zeolit 4A kullanarak hazırladıkları polimerlerde, polimer-modifiye zeolitten hazırlanmış membranların gaz ayırma performansının modifiye edilmemiş zeolit içeren membranlara kıyasla daha kötü olduğunu belirtmişlerdir. Bunun nedeni olarak ise, silan çapraz bağlayıcı ajanın polimer ve modifiye edilmemiş zeolit fazları arasındaki boşlukları azalttığı fakat tamamı ile yok etmediğini rapor etmişlerdir. Ayrıca uygun bir silan çapraz bağlayıcı ajan ile boşlukların yok edilebileceği belirtilmiştir. Moore ve diğ. [115] yaptıkları çalışmada, silan çapraz bağlayıcı ajan kullanarak ve zeoliti polimer içinde dağıtarak hazırlama şartlarına bağlı olarak iki farklı polimer-zeolit membran hazırlamışlardır. Zeolit yüzeyini silan ile modifiye ettiklerinde membran özelliklerinin geliştiğini, silanın istenmeyen boşlukları oldukça azalttığını belirtmişlerdir. Zimmerman ve diğ. [103], gaz ayırma proseslerinde zeolit katkılı membranların O₂/N₂ seçiciliklerini teorik hesaplamalar yoluyla tahmin edilmesi üzerine yaptıkları çalışmada CMS ve zeolit 4A katkılı camsı polimerler kullanmışlardır. Maxwell modeli ve Etkin Ortam teorisinin (EMT) kıyaslandığı bu çalışmada, dolgu maddesi ile polimer ara yüzeyinde boşlukların olmadığı kabul edildiğinde, katkılı membran performansını etkileyen en önemli faktörün katkı maddesi ile polimer matrisinin ayırma özellikleri arasındaki uyum olduğunu belirtmişlerdir.

Literatürde yapılan bu çalışmalar sonucunda, silanlı bileşiklerin zeolit yüzeyine kimyasal modifikasyonu önem kazanmıştır. Bu amaçla Plueddemann metodu [92] kullanılmaktadır. Bu metot üç basamaktan oluşmaktadır. % 95 Etanol + % 5 su karışımına silan ilave edilerek silanın hidrolizlenmesi ve zeolit ilave edilerek karıştırılması, daha sonra süzülerek iki kez saf etanolle yıkanması ve 100 °C’de 4h etüvde, 150 °C’de vakum altında bir gün kurutma basamaklarını içermektedir. Şekil 2.20’de silanın zeolit yüzeyine modifikasyonu gösterilmiştir.



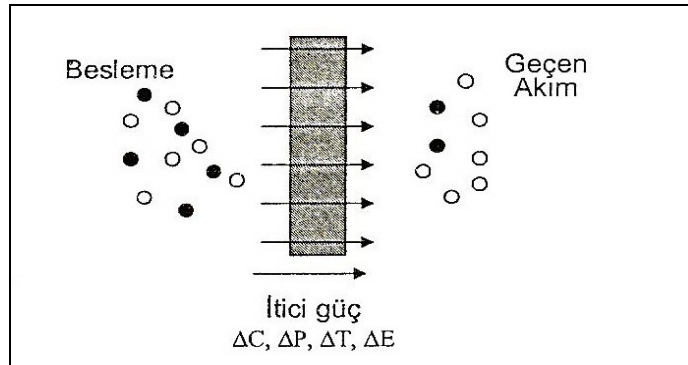
Şekil 2.20: Silan zeolit yüzeyine kimyasal modifikasyon ile bağlanması [92]

Bütün bu çalışmalarda doğru zeolit/polimer kombinasyonu ile polimerik membranların gaz ayırma özelliklerinin geliştirilebileceği görülmektedir. Ancak bu konuda yapılan çalışmalar hala belirli bir kaç zeolit ve polimer ile sınırlıdır.

2.3. MEMBRAN ESASLI GAZ AYIRMA

2.3.1. Membran Ayırma Teknolojisi

Membran iki faz arasında bulunan ve bir itici güç sayesinde moleküllerin bir fazdan diğer faza taşınımını sağlayan seçici bir bariyerdir. İtici güç basınç, kimyasal potansiyel, elektrik potansiyeli ve sıcaklık farkları olabilir. Membran sayesinde besleme akımı geçen akım ve kalan akım olmak üzere Şekil 2.21’de gösterildiği gibi bileşenlerden birine göre zenginleşmiş iki akıma ayrılır.



Şekil 2.21: Membran ayırma proseslerinin şeması [116]

Membranlarla gaz ayrımının tarihi incelendiğinde ilk kayıtlı bilimsel çalışmayı 1829 yılında Thomas Graham'ın yaptığı ve 1866'da çözünme-difüzyon modelinin temelini atarak membran biliminin kurucusu olduğu görülmektedir. Çözünme-difüzyon modeline göre, gaz ilk olarak membranın üst yüzeyinde çözünür, daha sonra bir itici güç vasıtasıyla membran boyunca difüze olur ve alt yüzeyden desorplanır.

Membran biliminde dönüm noktası sayılabilecek gelişme 1960 yılında Loeb ve Sourirajan'ın ters osmoz uygulamaları için yüksek akı veren asimetric selüloz asetat membranları hazırlaması olmuştur [117]. Bu buluş 1960'lara kadar sadece laboratuvar ortamında gerçekleştirilen çalışmaları ticari proseslere taşımıştır. Loeb-Sourirajan'ın bulduğu yüksek akıli membran o tarihe kadar üretilen ve düşük akılarından dolayı ticari uygulama alanı bulamayan membranlardan 10 katı daha fazla akı verebilmekteydi. Sıvı fazda ayırma uygulamaları için oldukça iyi ayırma sağlayabilen asimetric membranlar üst yüzeylerinde kusurlar içermesi nedeniyle 1980'lere kadar gaz ayırma uygulamalarında ticari kullanım alanı bulamamışlardır. 1970'lerde General Electric firması silikon kauçuk/polikarbonat çok ince (1000 Å) kompozit membran yapmayı başarmış ve yüzey kusurlarını önlemiştir [118]. Bu buluş kompozit membran teknolojisinin gelişmesinin önünü açmıştır. 1977'de DuPont hidrojen ayırma uygulamaları için poliestere içi boş lif membranlar üretmiştir. 1980'de Monsanto firması yüzey kusurlarını yüksek geçirgenlikte silikon kauçukla kaplayarak polisülfon asimetric membranlar üretmeyi başarmış ve membranı amonyak akımlarından hidrojen ayırmada kullanmıştır [119]. Bu uygulama ilk membran esaslı endüstriyel gaz ayırma olarak tarihe geçmiştir. Daha sonra Cynara doğal gazdan CO₂ ayrımında selüloz asetat membranlar kullanmaya başlamıştır. Aynı zamanlarda Generon poli(4-metil-1-penten) membranlar kullanarak ilk havadan azot ayrımı uygulamasını gerçekleştirmiştir.

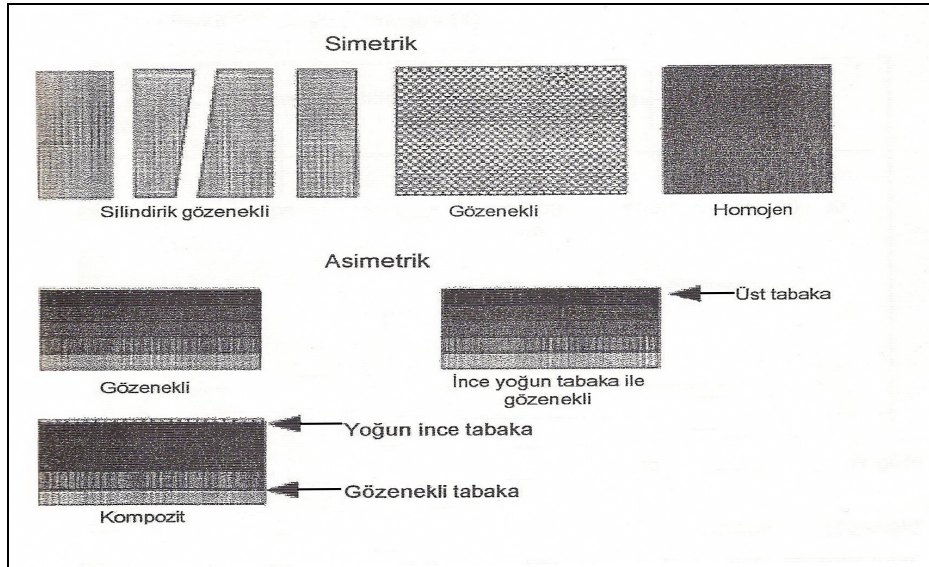
2.3.2. Membran Tipleri ve Uygulamaları

Membranlar genel olarak yapılarına göre simetric ve asimetric olmak üzere iki kısma ayrılırlar. Simetric membranlar ise kendi aralarında gözenekli ve yoğun olmak üzere iki kısma ayrılır. Şekil 2.22'de bu membranların yapıları gösterilmiştir. Gözenekli membranlar ise kendi içinde gözenek boyutuna göre, tanecik filtrasyonu (>5000 nm), mikrofiltrasyon (100-5000 nm), ultrafiltrasyon (2-100 nm), nanofiltrasyon (<10 Å) olmak üzere 4 kısma ayrılırlar [120]. Genelde gözenekli membranlar filtre olarak,

diyaliz uygulamalarında biyopolimerlerin ayırımında kullanılır. Bu membranlar, gaz ayırmada yüksek akıya karşılık çok düşük seçicilik verdiklerinden tercih edilmemektedirler.

Yoğun membranlar ise yapılarında gözenek içermezler. Madde taşınımı polimerdeki makromoleküler zincirler arasındaki boşluklardan sağlanır. Bu tip membranlar yakın boyutlardaki moleküllerin ayırımında etkili olduklarından dolayı gaz ayırmada tercih edilmektedirler. Fakat yüksek seçicilik verirken düşük geçirgenlik ve yüksek geçirgenlik verirken düşük seçicilik vermeleri bu tip membranların önünde bulunan önemli bir engeldir [120].

Asimetrik membranlar, en üstte çok ince yoğun bir katman ve onun altında kalın, mikro gözenekli bir katmandan oluşurlar. Ayırma çok ince üst tabaka sayesinde gerçekleşip, alt katman membrana güç ve dayanıklılık verirken iletim özelliklerine etkisi yok denecek kadar azdır.



Şekil 2.22: Yapılarına göre membran tipleri [116]

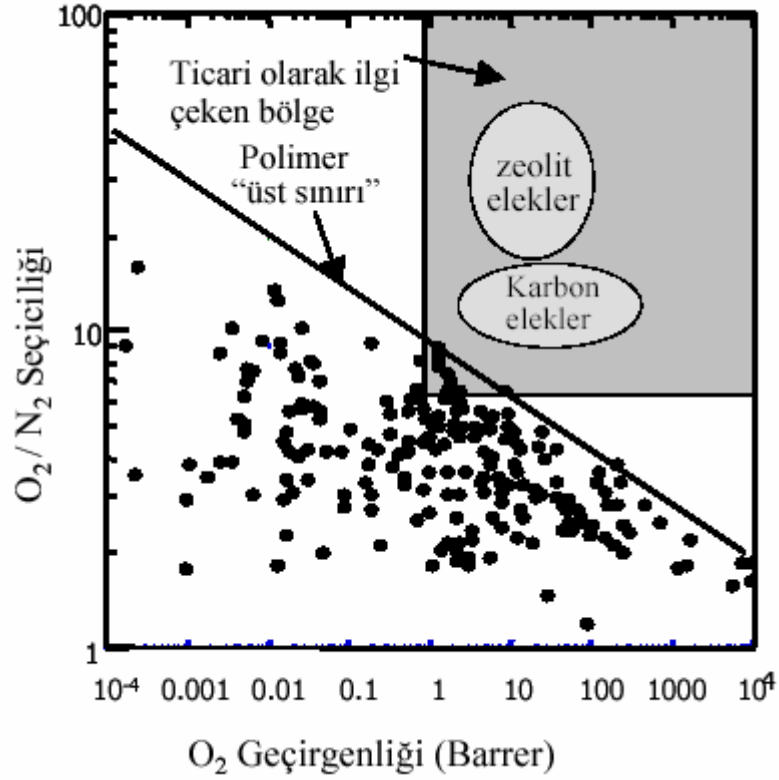
Gaz ayırma uygulamalarında kullanılan membranlar polimerik olup genellikle asimetrik yapıda hazırlanırlar. Polimerik membranların gaz ayırma alanında ticari olarak çekici olabilmesi için;

- 1) Uygun seviyede geçirgenliği korurken yüksek seçiciliğe sahip olmaları,
- 2) Gaz iletim özelliklerini agresif ürün ortamlarında korumaları,

3) Diğer ayırma yöntemleri ile ekonomik olarak rekabet edebilmeleri gerekmektedir [101].

Polimerik gaz ayırma membranlarının seçicilik ve geçirgenliği arasında ters orantı olduğu bilinmektedir. Robeson 1991 yılında çeşitli gaz çiftleri (O_2/N_2 , H_2/N_2 , He/N_2 , H_2/CH_4 , He/CH_4 ve CO_2/CH_4) için o zamana kadar üretilmiş olan polimerik membranların seçiciliğe karşılık geçirgenlik değerlerini gösteren grafikler çizip, doğrusal bir üst sınır çizgisi tanımlamış ve ticari kullanım için ilgi çeken bölgeyi belirlemiştir [121]. Robeson grafiği olarak adlandırılan seçicilik-geçirgenlik grafiklerinde üst sınır çizgisinin üstüne çıkabilmek için literatürde karışık matrisli membran ve çapraz bağlanmış polimerik membran çalışmaları gibi stratejiler de geliştirilmiştir [101].

Şekil 2.23’de O_2/N_2 ayrımı için çizilen Robeson grafiği gösterilmektedir. Genelde üst sınır doğrusunun üzerine zeolit ve karbon moleküler elek membranlar ile bazı poliimid membranlar çıkabilmektedir. Ayrıca poliimidlerin ısı ve kimyasal kararlılıklarının çok yüksek olması, çapraz bağlanma yapılarak geçirgenlikte az bir düşüşle seçiciliklerinin artırılabilmesi ve yüksek ürün basıncına karşı membranın gaz ayırma özelliklerinin bu sayede korunabilmesi ticari uygulamalar için poliimid membranları son yıllarda çekici kılmaktadır.



Şekil 2.23: O₂/N₂ ayırma uygulaması için Robeson grafiği [121]

2.3.3. Membranlarda Taşınım

Gaz ayırma ve ayırma prosesinin kurulmasında daha etkin membranların gelişimi için bir membran boyunca transfer mekanizmasını bilmek gereklidir. Gaz ayırma için kullanılan membranlar ikiye ayrılmaktadır.

- a. Gözenekli Membranlar
- b. Yoğun Membranlar

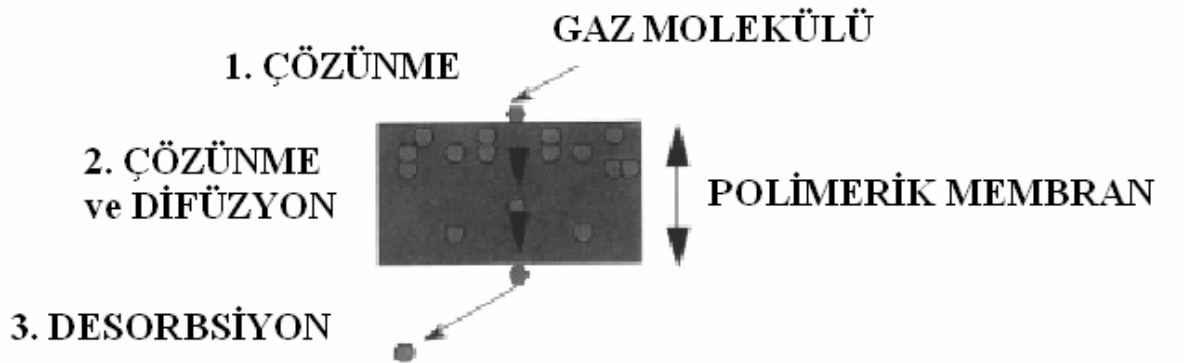
2.3.3.1. Gözenekli Membranlar

Gözenekli membranlarda ayırma Viskoz akış ya da Knudsen difüzyonuna dayanmaktadır ve ayırma molekül ağırlığındaki, boyut ve/ya da şekildeki farklılıklar ile sağlanmaktadır. Eğer membranın gözenek boyutu geçen molekülün gözenek boyutundan küçükse Knudsen akışı gerçekleşir. Membranın gözenek boyutu geçen molekülün gözenek boyutundan büyükse Poiseuille Akış gerçekleşir. Poiseuille Akış'ta ayırma çok az ya da söz konusu değildir. Çünkü gaz molekülleri ile çarpışma gözenek duvarlarından daha fazladır. Dolayısıyla gaz moleküllerinin ortalama hızı aynı ve ayırma için gerekli hızdaki fark yoktur. Bu nedenden dolayı gözenekli membranlarda

ayırma Knudsen Akış rejiminde gerçekleştirilmelidir. Bu tip membranlar ticari gaz ayırma membranları olarak henüz uygulama alanı bulamamaktadırlar. Çünkü fabrikasyon, dayanıklılık ve maliyet çözülmesi gereken problemler arasındadır.

2.3.3.2. Yoğun Membranlar

Bu tip membranlar delik ya da gözenek içermemektedir ve kauçuksu ve camsı membranlar olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar. Gözenekli membranlarda ayırma faktörü, gazların moleküler ağırlığına bağlı iken yoğun membranlarda, polimer membran materyali boyunca bir karışımındaki komponentlerin çözünürlük ve difüzlenebilmelerindeki farklılıktan kaynaklanmaktadır. Ayrıca yoğun membranlar ile benzer molekül ağırlığı, şekil ve boyuta sahip moleküller çözünürlük ve difüzlenebilmelerindeki farklılıklarına göre ayrılabilirler. Yoğun membranlar boyunca transfer için itici güç besleme ve çıkış akımı arasındaki kimyasal potansiyellerindeki farklılıktan kaynaklanır ki bu da çıkış kısmındaki basıncın besleme basıncına göre daha düşük olmasıyla başlar. Homojen yoğun membranlarda transfer çözünme-difüzyon mekanizması ile açıklanmaktadır. Çözünme-difüzyon mekanizması polimer zincirinde ısı değişimlerinin sebep olduğu hareketlilikten dolayı polimer matrisinde oluşan molekül boyutundaki boşluklara dayanır. Gaz molekülleri önce polimer yüzeyinde çözünür, daha sonra bu boşluklar sayesinde membran boyunca difüze olur ve membranın alt tarafında tekrar çözünerek ürün tarafına geçiş sağlanır. Şekil 2.24’de çözünme-difüzyon modelinin transfer mekanizması görülmektedir.



Şekil 2.24: Yoğun membranlarda çözünme-difüzyon modeli ile kütle transferi mekanizması.

Burada transfer 3 basamaktan oluşmaktadır.

1. Beslemedeki komponentlerin membran yüzeyinde çözünmesi.
2. Membran matriksi boyunca absorbe edilen komponentlerin difüzyonu.
3. Çıkış kısmında membrandan desorpsiyon.

Çözünme-difüzyon modeli dializ, ters osmoz, pervaporasyon ve gaz ayırma membranlarında ayırma mekanizması olarak kullanılmaktadır.

2.3.4. Gaz Taşınımı Teorisi

Gaz ayırma işlemlerinde membranların değerlendirilmesi için kullanılan üç önemli teknik terim söz konusudur.

1. Geçirgenlik Katsayısı
2. Geçiş Hızı
3. Ayırma Faktörü

Geçirgenlik iki parametrenin fonksiyonudur: çözünürlük sabiti, S ve difüzyon katsayısı, D . Difüzyon sabiti geçen maddenin membran boyunca ne kadar hızlı geçtiğini gösterir. Difüzyon sabiti, gözenek boyutu, polimerin serbest hacim oranı (FFV), polimer zincir esnekliği ve polimer-molekül etkileşimine bağlıdır [122-123]. Difüzyon sabiti gazın kinetik çapı arttıkça azalmaktadır. Bu da Stokes-Einstein eşitliğine göre “büyük çaplı moleküllere daha fazla sürtünme uygulanması difüzyonu düşürür” prensibi ile açıklanmaktadır. Bu konuda tek istisna CO_2 gazı olup kinetik çapı O_2 ’den düşük olmasına rağmen CO_2 ’in polimer ile polarite etkileşimlerinden dolayı difüzyon sabitinin O_2 ’den daha küçük olduğu görülmüştür [124]. Düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip olan polimerlerin zincir hareketliliği yüksek olduğundan daha büyük değerlerde difüzyon sabitine sahiptirler. Çözünürlük ise membranda adsorblanan madde miktarını verir ve geçen maddenin yoğunlaşabilirliğine, serbest hacim miktarına ve dağılımına ve polimer-madde etkileşimine bağlıdır. Gazların yoğunlaşabilirliği kritik sıcaklığına (T_c) bağlı olup T_c arttıkça çözünürlük artmaktadır.

Çözünürlük sabiti termodinamik bir terimdir ve polimer-geçen gaz ilişkilerini ve geçen gazın yoğunlaşmasını temel alır, difüzyon katsayısı ise kinetik bir parametredir ve polimer matrisi içinde gaz moleküllerinin hareketini tanımlar.

Membranda moleküllerin bir taraftan diğer tarafa hareketi için itici bir kuvvet gereklidir.

$$\text{İtici Kuvvet} = \frac{\text{Potansiyel Farkı}}{\text{Membran Kalınlığı}} = \frac{\Delta X}{l} \quad (2.1)$$

Homojen yoğun membranlarda transfer çözünme-difüzyon mekanizması ile açıklanmaktadır ve membranın birim alanı başına akı Fick'in I. Kanununa göre membran boyunca gaz akısı hesaplanmaktadır.

$$J_i = -L_i \frac{\partial X}{\partial l} \quad (2.2)$$

J_i = Akı, belirli bir zamanda belirli bir alandan geçen madde miktarı, L_i = Oransal faktör olup membrana uygulanan belli bir kuvvete karşı difüzyon ortamı olarak membranın gösterdiği direncin bir ölçüsüdür.

Bu formül Fick'in I. Kanununa göre düzenlendiğinde L_i yerine D_i , $\partial X / \partial l$ yerine $\partial C_i / \partial X$ konulursa;

$$J_i = -D \frac{\partial C_i}{\partial X} \quad (2.3)$$

D = Difüzyon katsayısı, $\partial C_i / \partial X$ = Konsantrasyon gradienti. Aynı zamanda difüzyon için itici güç.

Eşitlik (2.3)'ün integrasyonu;

$$J_i = D \frac{(C_1 - C_2)}{l} \quad (2.4)$$

Membran boyunca verilen zamanda belli bir alandan geçen gazın miktarı hesaplanır.

C_1 ve C_2 = Membranın besleme ve çıkış kısmındaki gaz konsantrasyonu.

Konsantrasyon ve basınç arasında lineer bir ilişkiye sahip gazlar için çözünürlükler Henry kanununa göre hesaplanır.

$$C = S.p \quad (2.5)$$

S = Çözünürlük katsayısı, P = gazın kısmi basıncı, C = Membran içindeki gazın konsantrasyonu.

Eşitlik (2.5)'i eşitlik (2.4)'de yerine koyarsak;

$$J = D.S \frac{(p_1 - p_2)}{l} \quad (2.6)$$

$$P = D.S = \left[cm^3 (STP) cm / cm^2 . s . cmHg = 10^{10} Barrer \right] \quad (2.7)$$

$$Geçirgenlik = Difüzivite \times Çözünürlük$$

Geçirgenlik katsayısı; membranın birim kalınlığından, birim zamanda ve basınç farkında geçen madde miktarı olarak tanımlanır ve membran materyelinin gaz ayırma özelliklerini değerlendirmede kullanılmaktadır.

Geçiş hızı, R ile ifade edilmektedir ve membran boyunca kalınlık değişimi söz konusu olabileceğinden bu terim kullanılmaktadır.

$$R = \frac{P}{l} = \left[cm^3 (STP) / cm^2 . s . cmHg \right] \quad (2.8)$$

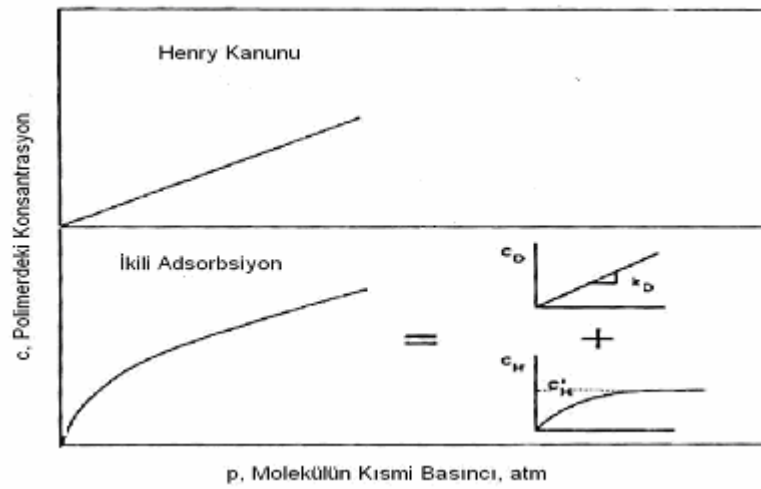
Ayırma faktörü ise,

$$SF = \frac{\left(\frac{Y_A}{Y_B} \right)}{\left(\frac{W_A}{W_b} \right)} \quad (2.9)$$

şeklinde gösterilir. W_A ve W_B = Gaz karışımındaki komponentlerin molar konsantrasyonları. Y_A ve Y_B = Membranın çıkış kısmındaki komponentlerin molar konsantrasyonları. Y_A ve Y_B gaz kromatografisi ya da kütle spektrometresi ile tayin edilir. Ayırma faktörü deney şartlarına göre değişebilir. Örn.; basınç farklılıkları gibi. Bununla birlikte ayırma özelliklerini belirtmek için diğer bir terim ideal ayırma faktörüdür (seçicilik). Eşitlik (2.10)'dan da görüleceği üzere yüksek seçicilik değeri ayrılacak gazların yüksek difüzivite oranı (mobilite seçiciliği) ile yüksek çözünürlük oranı (çözünürlük seçiciliği) vermesi ile sağlanır.

$$\alpha_{A/b} = \frac{P_A}{P_B} = \left[\frac{D_A}{D_B} \right] \left[\frac{S_A}{S_B} \right] \quad (2.10)$$

Bu davranış genelde kauçuksu polimerler için geçerlidir. Camsı polimerlerde camsı geçiş sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda ayırma işlemi gerçekleştirilmektedir. Camsı polimerlerde gazların difüzyonu kauçuksu polimerlere göre daha komplekstir. Bunun sebebi ise sıcaklık camsı geçiş sıcaklığının altına düştüğünde yapının homojen olmayışından kaynaklanmaktadır. Camsı polimerlerdeki bu heterojenlik Henry kanunundan sapmaya neden olur. Bu sapmalardan dolayı camsı polimerlerde adsorpsiyon izotermi doğrusal olmadığından bu fark iki adsorpsiyon mekanizmasının (Henry ve Langmuir) olduğu varsayılan ikili adsorpsiyon ile açıklanır [116].



Şekil 2.25: İkili adsorpsiyon mekanizması [122]

İkili adsorpsiyon mekanizmasına göre polimerin yoğun bölgelerinde Henry adsorpsiyonu gerçekleşirken polimer matrisinde bulunan moleküler düzeydeki mikro boşluklarda ise Langmuir adsorpsiyonu gerçekleşir. Bu durumda membranda adsorplanan madde miktarı Henry (C_d) ve Langmuir (C_h) bölgelerinde adsorplanan gaz miktarlarının toplamı şeklinde aşağıdaki eşitlikle açıklanır.

$$C = C_d + C_h \quad (2.11)$$

C toplam çözünürlüktür. Henry sitesindeki bir molekül Eşitlik (2.12)'de gösterildiği gibi çözünürlüğe uyarken, Langmuir sitesindeki bir molekül çözünürlüğü Eşitlik (2.13)'de gösterildiği gibi basınca bağlı lineer olmayan bir durum sergiler.

$$C_d = k_d * p \quad (2.12)$$

$$C_h = [C'_h * b * p] / [1 + b * p] \quad (2.13)$$

$$C = C_d + C_h = k_d * p + [C'_h * b * p] / [1 + b * p] \quad (2.14)$$

Eşitlik (2.14)'de k_d Henry sabitini, b boşluk afinite sabitini ve C_h ' doygunluk sabitini göstermektedir.

Difüzyon ve çözünürlük sabitlerinin sıcaklıkla ilişkisi ise Arrhenius denklemi ile belirtilir.

$$D = D_o (e^{-E_d/RT}) \quad (2.15)$$

$$S = S_o (e^{-\Delta H_s/RT}) \quad (2.16)$$

Sıcaklık artışı gazların difüzyonunu aktivasyon enerjilerinin pozitif olması nedeniyle ($E_d > 0$) arttırmaktadır. Gazlar için adsorpsiyonun ekzotermik bir proses olması nedeniyle ($\Delta H_s < 0$) sıcaklık arttıkça çözünürlük bütün gazlar için düşer. Geçirgenliğin çözünürlük ve difüzyona bağlı olması ve $E_d + \Delta H_s$ in pozitif olması nedeniyle sıcaklık arttıkça geçirgenlik artmaktadır.

Basıncın gaz taşınım özelliklerine etkisi incelendiğinde, basınç arttıkça difüzyon katsayısının artarken, çözünürlük katsayısının düştüğü görülür. Wang ve diğ. [124-125], poliimidlerle yaptığı O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 çalışmalarında difüzyondaki artışın CO_2 gazı için diğer gazlardan daha fazla olduğunu belirtmiş, bunun nedeni olarakta yüksek basıncın polimer ile CO_2 arasındaki polarite etkileşimlerini azaltması olduğunu söylemiştir. Wang difüzyon katsayısının basınç artışı ile artmasını Koros ve Paul tarafından geliştirilen immobilizasyon teorisi ile açıklamıştır. Bu teoriye göre, düşük basınçlı ortamlarda gaz Henry bölgelerine kıyasla Langmuir bölgelerinde daha kolay adsorplanırken basınç artışı ile Langmuir bölgelerinin doygunluğa ulaşmasından dolayı bu durum tersine dönmektedir. Immobilizasyon teorisine göre Henry bölgelerinde adsorplanan gaz moleküllerinin daha yüksek difüzyon katsayısına sahip olması basınç artışının difüzyonu arttırmasına neden olduğu belirtilmiştir. Chung ve diğ.'nin [126], poliimidlerle yaptığı çalışmada ise basınç artışının çözünürlük sabitinde en fazla düşüşe, CO_2 gazında sebep olduğu söylenmiştir.

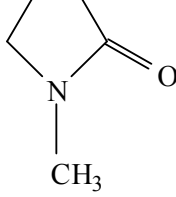
MALZEME VE YÖNTEM

3.1 MALZEME-KİMYASAL

Tez çalışmasında sentezlenen polimerler yüksek saflıkta monomerler, susuz çözücüler ve kuru reaksiyon ekipmanları kullanılarak elde edilebilmektedir. Bu kritik faktörleri karşılayabilmek için yüksek saflıkta kimyasallar kullanılmıştır, çözücülerin suyu giderilmiş, reaksiyon ekipmanları kurutulmuş, çözücü ve reaktanları doldurmadan önce N₂ ile temizlenmiştir.

3.1.1 Çözücüler

Poliimid sentezinde çözücü olarak N-metil-2-pirolidon (NMP) kullanılmıştır. P₂O₅ üzerinden karıştırma ile vakum altında Büchi Rotavapor R-205 marka evaporatörde destillenerek saflandırılmıştır.

<i>N-Metil-2-Pirolidon (NMP)</i>		872-50-4
Sağlanan Yer :	Merck	
Formül :	C ₅ H ₉ NO	
Moleküler Ağırlık (gr/mol):	99,13	
Yoğunluk (gr/ml) :	1,032	
K.N. (°C) :	202-204	

İnorganik alkoksitlerin katalizörü olarak kullanılan HCl saflaştırılmaya gerek duyulmadan kullanılmıştır.

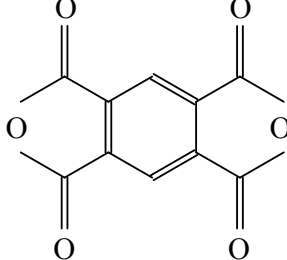
<i>% 37,5 Hidroklorik asit (HCl)</i>		7647-01-0
Sağlanan Yer :	Sigma-Aldrich	H—Cl
Formül :	HCl	
Moleküler Ağırlık (gr/mol):	36,46	
Yoğunluk (gr/ml) :	1,200	

Etanol'ün saflık derecesi $\geq$ % 99,9'un üzerinde olduğundan saflaştırılmaya gerek duyulmamıştır.

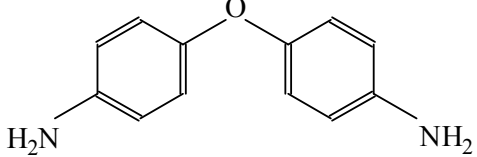
$\geq$ % 99,9 Etanol	64-17-5
Sağlanan Yer : Merck	CH ₃ CH ₂ OH
Formül : C ₂ H ₅ OH	
Moleküler Ağırlık (gr/mol): 46,07	
Yoğunluk (gr/ml) : 0,79	
K.N. (°C) : 78,4	

3.1.2 Monomerler

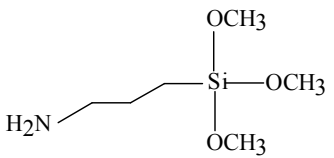
Piomellitik dianhidritin saflık derecesi % 99'un üzerinde olduğundan saflaştırılmaya gerek duyulmamıştır.

Piomellitik Dianhidrit (PMDA)	89-32-7
Sağlanan Yer : Merck	
Formül : C ₁₀ H ₂ O ₆	
Moleküler Ağırlık (gr/mol): 218.12	
E.N. (°C) : 284-287	

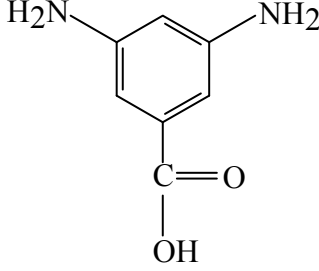
4,4-Oksidianilin saflık derecesi % 99'un üzerinde olduğundan saflaştırılmaya gerek duyulmamıştır.

4,4-Oksidianilin (ODA)	101-80-4
Sağlanan Yer : Fluka	
Formül : C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O	
Moleküler Ağırlık (gr/mol): 200.24	
E.N. (°C) : 188-192	

3-Aminopropiltrimetoksi silan'ın saflık derecesi % 99'un üzerinde olduğundan saflaştırmaya gerek duyulmamıştır.

3-Aminopropiltrimetoksi silan (3-APTMS)	13822-56-5
Sağlanan Yer : Fluka	
Formül : $C_6H_7NO_3Si$	
Moleküler Ağırlık (gr/mol): 179.29	
Yoğunluk (gr/ml) : 1.016	
K.N. (°C) :	

3,5-diaminobenzoik asit saflaştırma işlemi vakum altında P_2O_5 kullanılarak suyu giderilerek gerçekleştirilmiştir.

3,5-Diaminobenzoik asit (DABA)	535-87-5
Sağlanan Yer : Fluka	
Formül : $C_7H_8N_2O_2$	
Moleküler Ağırlık (gr/mol): 152.15	
E.N. (°C) : 235-240	

Zeolit 4A herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Zeolit 4A	70955-01-0
Sağlanan Yer : Aldrich	$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot xH_2O$
Formül: $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot xH_2O$	
Gözenek Çapı : 4 Å	

Zeolite 13X herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Zeolit 13X	63231-69-6
Sağlanan Yer : Aldrich	$Na_{86}[AlO_2]_{86}(SiO_2)_{106} \cdot xH_2O$
Formül : $Na_{86}[AlO_2]_{86}(SiO_2)_{106} \cdot xH_2O$	
Gözenek Çapı : 10 Å	

3.1.3 Geçirgenlik Deneylerinde Kullanılan Gazlar

Geçirgenlik ölçümlerinde kullanılan gazlar, zeolit ile etkileşime girmeyen, zeolit tarafından adsorplanmayan gazlardan oksijen ve azot kullanılmıştır. Oksijen gazı yaklaşık olarak % 99,95 saflıkta, kuadrupolar bir gaz olan azot ise % 99,99 saflıktadır. Burada O₂ ve N₂ gazları BOS (Birleşik Oksijen Sanayi) firmasından alınmıştır. Gazların kinetik çapları Tablo 3.1’de verilmiştir.

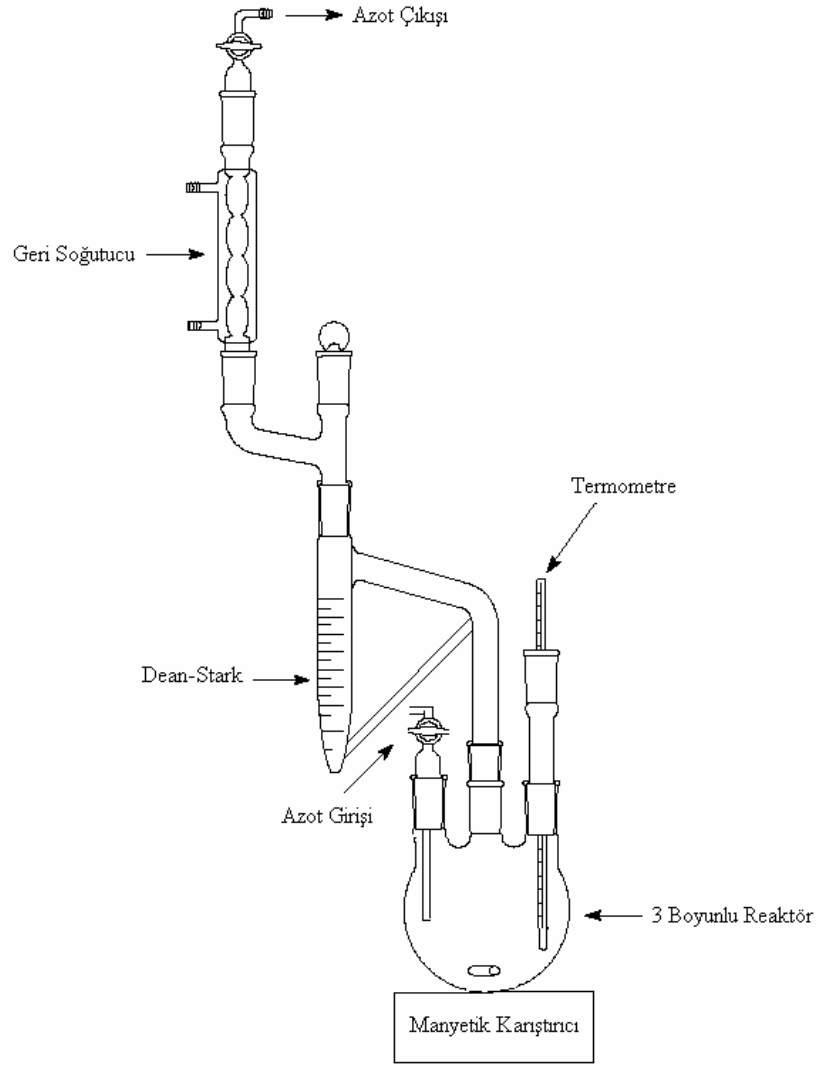
Tablo 3.1: Kullanılan gazların kinetik çapları

Gaz	N ₂	O ₂
Kinetik Çap (Å)	3,64	3,46

3.2 DENEYSEL YÖNTEMLER

Tez çalışmamızda ilk olarak polimerlere ara ürün oluşturabilecek yeni monomerlerin sentezi daha sonra elde edilen monomerler ile polimerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 3,5-diaminobenzoik asit (DABA) ve 3-aminopropiltrimetoksisilan (3-APTMS) ile yeni monomerler ve piromellitik dianhidrit (PMDA), 4,4-oksidianilin (ODA), 3,5-diaminobenzoik asit (DABA) ve 3-aminopropiltrimetoksisilan (3-APTMS) ile poliimid filmler sentezlenmiştir. Son olarakta elde edilen yapıya zeolit ilavesi ile karışık matrisli membranlar sentezlenmiştir.

Şekil 3.1’de polimerlerin sentezinde kullanılan ekipman verilmiştir. Polimerlerin sentezi 250 ml hacimli ve 3 boyunlu şilifli kapaklı cam reaktör, gaz girişi, termometre, Dean-Stark ve geri soğutucu ile azot gazı akımı altında gerçekleştirilmiştir. Boyunlardan birine azot gazı beslemek için bir adaptör, diğerine de bir termometre yerleştirilmiştir. Üçüncü boyuna ise Dean-Stark ve geri soğutucu yerleştirilerek soğutma ve azot gazı çıkışı sağlanmıştır.



Şekil 3.1: Polimerlerin sentezinde kullanılan deney düzeneği

3.2.1 Poliimid Sentezi

Poliimid sentezi ısıl imidizasyonla gerçekleştirilmiştir. Sentez iki kademede gerçekleştirilmiştir, ilk kademede diamin ve dianhidritin reaksiyonundan poliamikasit elde edilmiş, daha sonra poliamik asit ısıl imidizasyonla poliimide çevrilmiştir. Polimidlerin sentezinde balona ilk önce çözücü ile diamin koyulmuştur. Diaminin çözücü içerisinde çözüldüğünden emin olunduktan sonra ekivalent miktarda dianhidrit yavaş yavaş 15'er dakika aralıklarla balona eklenmiştir. Sentezde çözücü miktarı ağırlıkça %15 katı olacak şekilde ayarlanmış ve reaksiyon oda koşullarında sürdürülmüştür.

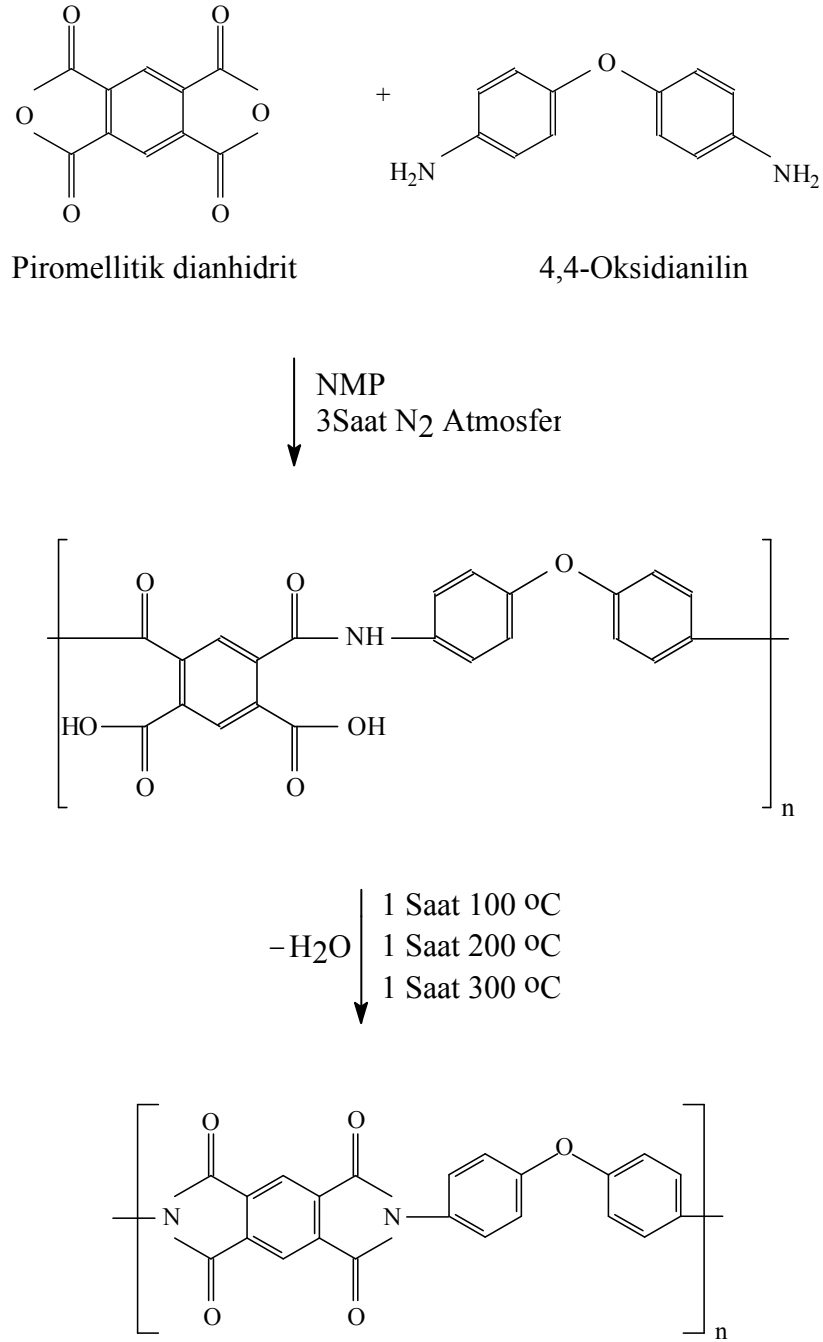
Kopoliimidlerin sentezi de poliimidlerin sentezindeki gibi eşit molar dianhidrit ve diamin kullanılmıştır. İki diamin ve bir dianhidritten oluşan kopoliimidlerin sentezinde reaksiyon balonuna ilk önce diamin ve çözücü ilave edilmiştir. Diaminlerin çözücüde tamamen çözündüğünden emin olunduktan sonra dianhidrit 15'er dakika aralıklarla reaksiyon balonuna katılmıştır.

Amid yapısına sahip olan poliimid elde edilmesi ise üç basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamak, çözücü ortamında DABA ve 3-APTMS'nın reaksiyonu ile amid yapısının sentezini içermektedir. İkinci basamak, elde edilen amid yapısına diamin ve dianhidrit ilavesi ile poliamik asit sentezini, üçüncü basamak ise poliamik asitin ısı işlemi ile poliimide dönüşümünü içermektedir.

Hazırlanan poliamik asit çözeltileri cam plaka üzerine 200 mikronluk aplikatörle film çekilmiştir. Oda şartlarında çözücünün buharlaşması için 1 gün bekletildikten sonra azot gazı akımı altında, 1/1 °C/dak.'lık ısıtma hızı ile 100 °C'de 1 saat, 200 °C'de 1 saat ve 300 °C'de 1 saat süreyle ısı işlemi tabi tutularak poliimid filmler elde edilmiştir. Cam plaka sıcak su içine konularak plaka üzerinden filmin kaldırılması sağlanmış ve 100 °C'de 24 saat kurutulmuştur.

3.2.1.1 PMDA-ODA Sentezi

Poliamik asit sentezi için ilk olarak 1,741 g ODA ve 20 ml NMP N₂ atmosferindeki reaktöre eklenir, ODA çözücüde çözündükten sonra dianhidrit/diamin oranı 1/1 olacak şekilde % 15'lik çözelti elde etmek üzere kısım kısım 1,897 g PMDA ilave edilir ve sabit karıştırma altında reaksiyon 30 °C'de 6 saat devam eder. Poliamik asit çözeltisi elde edildikten sonra bir cam plaka üzerine 200 µ'luk aplikatör ile film çekilir ve 1 gün oda sıcaklığında bekletildikten sonra N₂ atmosferindeki fırında 1/1 °C/dak.'lık ısıtma hızı ile 100 °C'de 1 saat, 200 °C'de 1 saat ve 300 °C'de 1 saat ısıtma ile imidleşme gerçekleştirilir. Daha sonra cam plaka sıcak su içine konarak plaka üzerinden filmin kaldırılması sağlanır. Şekil 3.2'de PMDA-ODA poliimid sentez mekanizması verilmiştir.



Şekil 3.2: Isıl imidleşme ile PMDA:ODA poliimid sentez mekanizması

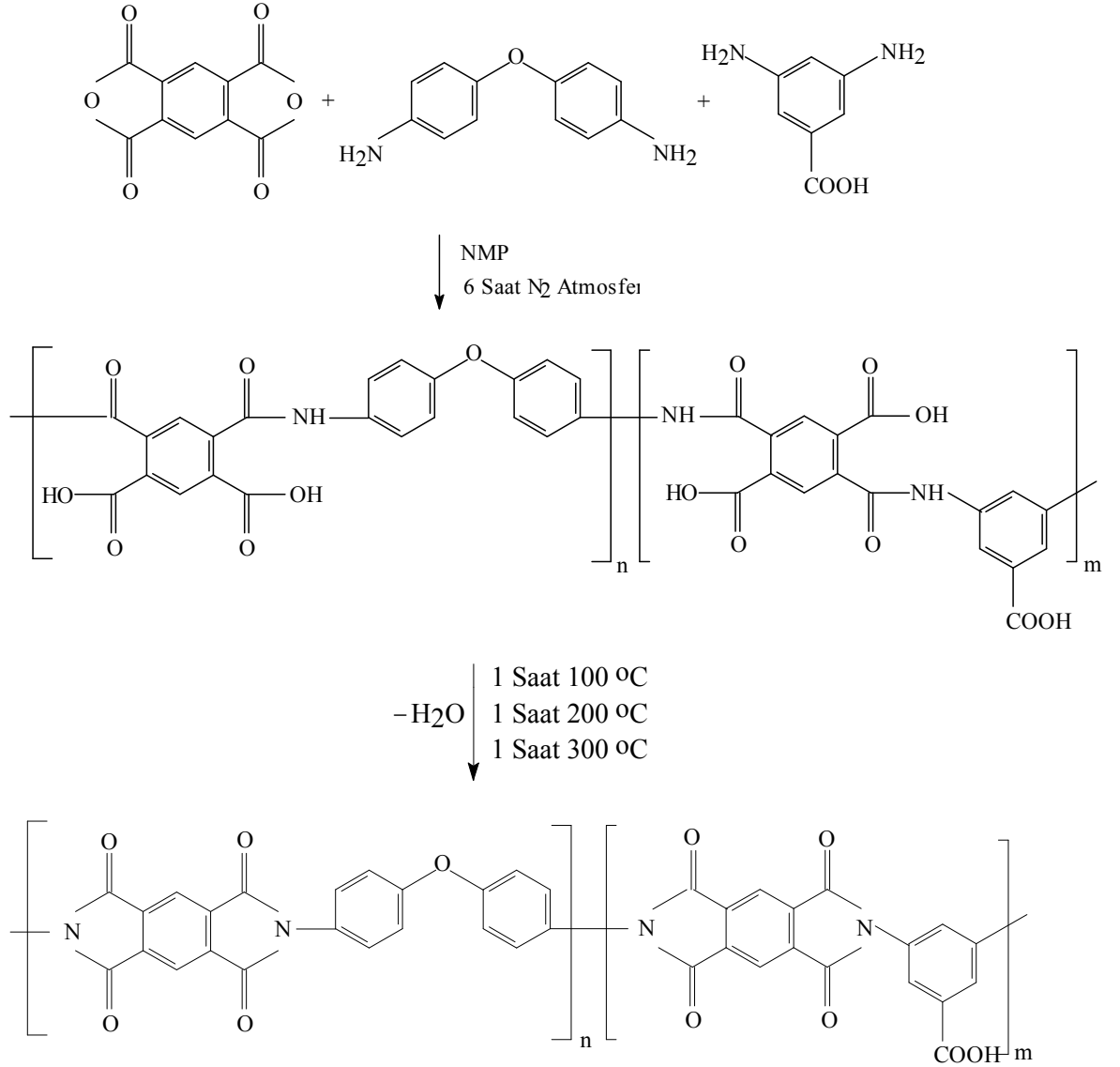
3.2.1.2 PMDA-(ODA:DABA) (4:1) Sentezi

PMDA-(ODA:DABA) (4:1) sentezi için ilk olarak 0,271 g DABA, 1,426 g ODA ve 20 ml NMP N₂ atmosferindeki reaktöre eklenir, DABA ve ODA çözücünde çözüldükten sonra dianhidrit/diamin oranı 1/1, (ODA:DABA) oranı (4:1) olacak şekilde % 15'lik çözelti elde etmek üzere kısım kısım 1,942 g PMDA ilave edilir ve sabit karıştırma altında reaksiyon 30 °C'de 6 saat devam eder. Poliamik asit çözeltisi elde edildikten

sonra bir cam plaka üzerine 200 μ 'luk aplikatör ile film çekilir ve 1 gün oda sıcaklığında bekletildikten sonra N₂ atmosferindeki fırında 1/1 °C/dak.'lık ısıtma hızı ile 100 °C'de 1 saat, 200 °C'de 1 saat ve 300 °C'de 1 saat ısıtma ile imidleşme gerçekleştirilir. Daha sonra cam plaka sıcak su içine konularak plaka üzerinden filmin kaldırılması sağlanır.

3.2.1.3 PMDA-(ODA:DABA) (9:1) Sentezi

PMDA-(ODA:DABA) (9:1) sentezi için ilk olarak 0,134 g DABA, 1,587 g ODA ve 20 ml NMP N₂ atmosferindeki reaktöre eklenir, DABA ve ODA çözücünde çözüldükten sonra dianhidrit/diamin oranı 1/1, (ODA:DABA) oranı (9:1) olacak şekilde % 15'lik çözelti elde etmek üzere kısım kısım 1,918 g PMDA ilave edilir ve sabit karıştırma altında reaksiyon 30 °C'de 6 saat devam eder. Poliamik asit çözeltisi elde edildikten sonra bir cam plaka üzerine 200 μ 'luk aplikatör ile film çekilir ve 1 gün oda sıcaklığında bekletildikten sonra N₂ atmosferindeki fırında 1/1 °C/dak.'lık ısıtma hızı ile 100 °C'de 1 saat, 200 °C'de 1 saat ve 300 °C'de 1 saat ısıtma ile imidleşme gerçekleştirilir. Daha sonra cam plaka sıcak su içine konularak plaka üzerinden filmin kaldırılması sağlanır. Şekil 3.3'de PMDA-(ODA:DABA) (n:m) poliimid sentez mekanizması verilmiştir.



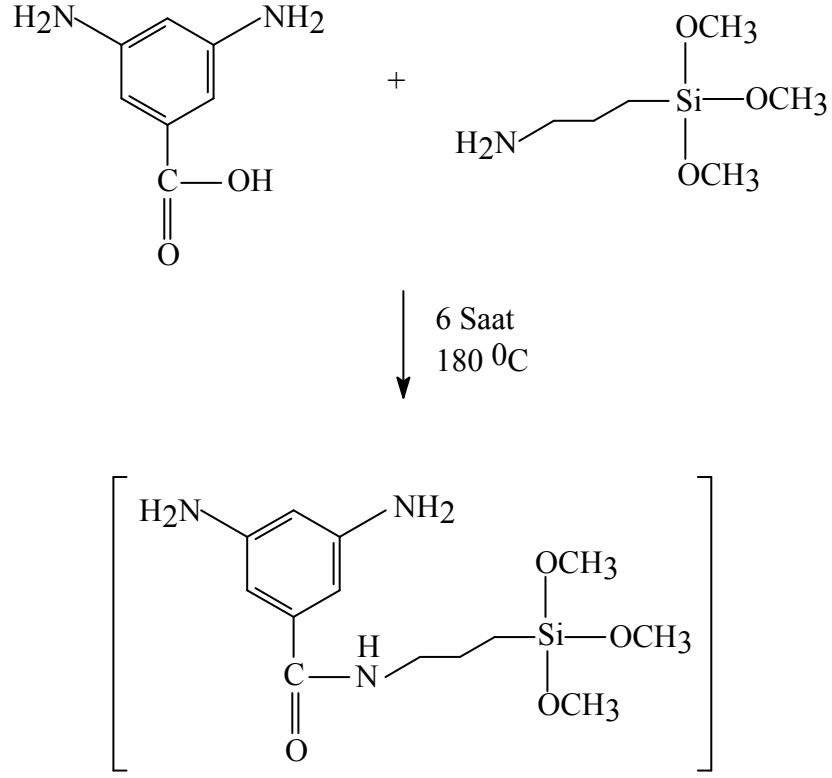
Şekil 3.3: Isıl imidleşme ile PMDA-(ODA:DABA) (n:m) sentez mekanizması

3.2.1.4 (DABA / 3-APTMS) Sentezi

(DABA/3-APTMS) sentezi için DABA, 3-APTMS ve NMP N_2 atmosferindeki reaktöre eklenerek sabit karıştırma altında amidizasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi için 180 °C’de 6 saat devam etmiştir. Reaksiyon bittikten sonra reaksiyon karışımının karakterizasyon işlemlerine geçilmiştir.

(DABA/3-APTMS) sentezi için 1,669 g DABA, 1,966 g 3-APTMS ve 20 ml NMP (DABA/3-APTMS) (1:1) olacak şekilde % 15’lik çözelti elde etmek üzere N_2 atmosferi altındaki reaktöre ilave edilerek 180 °C’de 6 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon sonucunda

elde edilen karışım düşük viskoziteli, karıştırılabilir, kahverengi ve homojen çözelti halindedir. Şekil 3.4’de (DABA / 3-APTMS) yapısı gösterilmiştir.



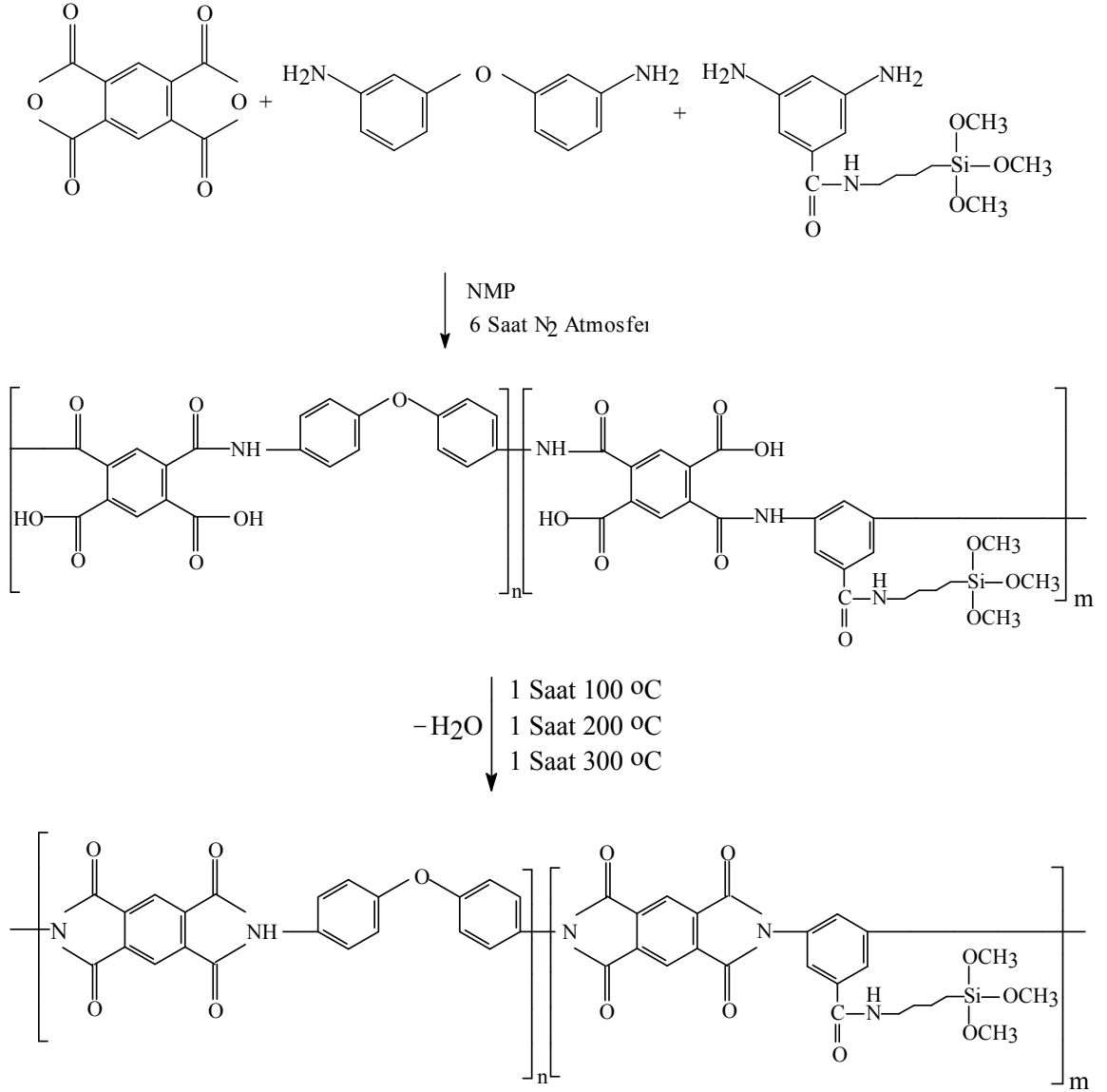
Şekil 3.4: (DABA / 3-APTMS) yapısı sentezi

3.2.1.5 PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)][4:1] Sentezi

PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] sentezi için ilk olarak 0,374 g DABA, 0,4403 g 3-APTMS ve 30 ml NMP N₂ atmosferindeki reaktöre eklenir, DABA ve 3-APTMS çözücünde çözüldükten sonra sabit karıştırma altında 180 °C'de 6 saat amidleşme reaksiyonu gerçekleştirilir. Dianhidrit/diamin oranı 1/1, [ODA:(DABA/3-APTMS)] oranı [4:1] olacak şekilde % 15'lik çözelti elde etmek üzere 1,9672 g ODA ilave edildikten sonra kısım kısım 2,679 g PMDA ilave edilir ve sabit karıştırma altında reaksiyon 30 °C'de 6 saat devam eder. Poliamik asit çözeltisi elde edildikten sonra bir cam plaka üzerine 200 µ'luk aplikatör ile film çekilir ve 2 gün oda sıcaklığında bekletildikten sonra N₂ atmosferindeki fırında 1/1 °C/dak.'lık ısıtma hızı ile 100 °C'de 1 saat, 200 °C'de 1 saat ve 300 °C'de 1 saat ısıtma ile imidleşme gerçekleştirilir. Daha sonra cam plaka sıcak su içine konularak plaka üzerinden filmin kaldırılması sağlanır.

3.2.1.6 PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] Sentezi

PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] sentezi için ilk olarak 0,1926 g DABA, 0,2268 g 3-APTMS ve 30 ml NMP N₂ atmosferindeki reaktöre eklenir, DABA ve 3-APTMS çözücünde çözüldükten sonra sabit karıştırma altında 180 °C'de 6 saat amidleşme reaksiyonu gerçekleştirilir. Dianhidrit/diamin oranı 1/1, ODA:(DABA/3-APTMS) oranı [9:1] olacak şekilde % 15'lik çözelti elde etmek üzere 2,2797 g ODA ilave edildikten sonra kısım kısım 2,7592 g PMDA ilave edilir ve sabit karıştırma altında reaksiyon 30 °C'de 6 saat devam eder. Poliamik asit çözeltisi elde edildikten sonra bir cam plaka üzerine 200 µ'luk aplikatör ile film çekilir ve 2 gün oda sıcaklığında bekletildikten sonra N₂ atmosferindeki fırında 1/1 °C/dak.'lık ısıtma hızı ile 100 °C'de 1 saat, 200 °C'de 1 saat ve 300 °C'de 1 saat ısıtma ile imidleşme gerçekleştirilir. Daha sonra cam plaka sıcak su içine konularak plaka üzerinden filmin kaldırılması sağlanır. Şekil 3.5'de PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] poliimid sentezi verilmiştir.



Şekil 3.5: Isıl imidleşme ile PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] $[n:m]$ sentez mekanizması

3.2.1.7 PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] Çapraz Bağlı Poliimid Sentezi

PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] sentezi için ilk olarak 0,374 g DABA, 0,4403 g 3-APTMS ve 30 ml NMP N_2 atmosferindeki reaktöre eklenir, DABA ve 3-APTMS çözücünde çözüldükten sonra sabit karıştırma altında 180 °C'de 6 saat amidleşme reaksiyonu gerçekleştirilir. Çapraz bağlamayı gerçekleştirmek için 3-APTMS:H₂O:HCl oranı 1:1,5:0,075 olacak şekilde 66,3 µl H₂O ve 5,64 µl HCl ilave edilir. Dianhidrit/diamin oranı 1/1, [ODA:(DABA/3-APTMS)] oranı [4:1] olacak şekilde % 15'lik çözelti elde etmek üzere 1,9672 g ODA ilave edildikten sonra kısım kısım

2,679 g PMDA ilave edilir ve sabit karıştırma altında reaksiyon 30 °C'de 6 saat devam eder. Poliamik asit çözeltisi elde edildikten sonra bir cam plaka üzerine 200 µ'luk aplikatör ile film çekilir ve 2 gün oda sıcaklığında bekletildikten sonra N₂ atmosferindeki fırında 1/1 °C/dak.'lık ısıtma hızı ile 100 °C'de 1 saat, 200 °C'de 1 saat ve 300 °C'de 1 saat ısıtma ile imidleşme gerçekleştirilir. Daha sonra cam plaka sıcak su içine konularak plaka üzerinden filmin kaldırılması sağlanır.

3.2.1.8 PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] Çapraz Bağlı Poliimid Sentezi

PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] sentezi için ilk olarak 0,1926 g DABA, 0,2268 g 3-APTMS ve 30 ml NMP N₂ atmosferindeki reaktöre eklenir, DABA ve 3-APTMS çözücünde çözüldükten sonra sabit karıştırma altında 180 °C'de 6 saat amidleşme reaksiyonu gerçekleştirilir. Çapraz bağlamayı gerçekleştirmek için 3-APTMS:H₂O:HCl oranı 1:1,5:0,075 olacak şekilde 34,1 µl H₂O ve 2,906 µl HCl ilave edilir. Dianhidrit/diamin oranı 1/1, [ODA:(DABA/3-APTMS)] oranı [9:1] olacak şekilde % 15'lik çözelti elde etmek üzere 2,2797 g ODA ilave edildikten sonra kısım kısım 2,7592 g PMDA ilave edilir ve sabit karıştırma altında reaksiyon 30 °C'de 6 saat devam eder. Poliamik asit çözeltisi elde edildikten sonra bir cam plaka üzerine 200 µ'luk aplikatör ile film çekilir ve 2 gün oda sıcaklığında bekletildikten sonra N₂ atmosferindeki fırında 1/1 °C/dak.'lık ısıtma hızı ile 100°C'de 1 saat, 200 °C'de 1 saat ve 300 °C'de 1 saat ısıtma ile imidleşme gerçekleştirilir. Daha sonra cam plaka sıcak su içine konularak plaka üzerinden filmin kaldırılması sağlanır.

3.2.1.9 PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] + Zeolit 4A Sentezi

PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] yapısına zeolit ilavesi, silan ile zeolit arasındaki reaksiyonu gerçekleştirmek için çözücü olarak ilk denemede NMP kullanılmıştır. Reaktöre NMP+Silan+H₂O ilave edilerek silanın hidrolizlenmesi sağlanmıştır ve zeolit ilave edilmiştir. Daha sonra karışım 10 dak. ultrasonik karıştırmaya tabi tutularak 2 gün karıştırıldıktan sonra DABA ilave edilerek 180 °C'de 6 saat amidleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Dianhidrit/diamin oranı 1/1, [ODA:(DABA/3-APTMS)] oranı [9:1] olacak şekilde % 15'lik çözelti elde etmek üzere ODA ilave edildikten sonra kısım kısım PMDA ilave edilerek sabit karıştırma altında reaksiyon 30 °C'de 6 saat devam etmiştir. Poliamik asit çözeltisi elde edildikten sonra bir cam plaka üzerine 200 µ'luk aplikatör ile film çekilmiş ve 2 gün oda sıcaklığında bekletildikten sonra N₂ atmosferindeki fırında 1/1 °C/dak.'lık ısıtma hızı ile 100 °C'de 1 saat, 200 °C'de 1 saat

ve 300 °C’de 1 saat ısıtma ile imidleşme gerçekleştirilmiştir. Daha sonra cam plaka sıcak su içine konularak plaka üzerinden filmin kaldırılması sağlanmıştır.

Bu işlemler sonucunda elde edilen poliamik asit ve filmlerde zeolitin yapıya tam olarak bağlanmadığı, PAA çözeltisinde çökelti olarak kaldığı ve sentezlenen filmlerde yüzeyde zeolit taneciklerinin varlığı gözlemlenmiştir. Bu durumun sol-jel prosesinde, çözücünün kondenzasyon hızı üzerine etkisinden kaynaklandığı ile ilgili çalışmalar söz konusudur. Literatürde yapılan çalışmalarda sol-jel prosesinde çözücünün kondenzasyon (hızı) üzerindeki etkisi Artaki ve diğ. [127] tarafından incelenmiştir. Bu çalışmada katalizlenmeyen TMOS jelleşme hızı Raman spektroskopisi, TEM ve SEM ile incelenmiştir. Tablo 3.2 bu çalışmada kullanılan çözücüler, karakterlerini, jelleşme zamanı ve yoğunluklarını listelemektedir. Tablodan da görüldüğü gibi çözücü sadece jelleşme süresini etkilemektedir. Çalışmada çözücü tipi 3 ayrı kategoriye ayrılarak incelenmiştir. İlk kategoride metanol, formamid gibi polar-protik çözücüler kullanılmış, ikinci kategoride polar-aprotik ve üçüncü kategoride nonpolar-aprotik çözücüler kullanılmıştır.

Tablo 3.2: TMOS için çözücünün jelleşme süresi ve yoğunluğa etkisi [127]

Çözücü	Yoğunluk (gr/cm ³)	Jelleşme Süresi (Saat)	Tip
Metanol	1,3	8	Polar-protik
Formamid	0,8	6	Polar-protik
Dimetil-formamid	1,5	28	Polar-aprotik
Asetonitril	1,7	23	Polar-aprotik
Dioksan	1,6	41	Nonpolar-aprotik

Sol-jel sistemlerinde jelleşme süresindeki değişimler, çözücünün reaksiyon ara ürünlerini elektrostatik etkileşimler ve hidrojen bağlama ile stabilize edebilmesine bağlı olduğu belirtilmiştir. Tablo 3.2’den de görüldüğü gibi nonpolar-aprotik dioksan en uzun jelleşme süresine sahiptir. Çünkü dioksan SiO⁻ reaksiyonu ara ürünü ile hidrojen bağı yapamamaktadır ve bu durum dengeye gelmeyi geciktirmektedir. Dimetilformamid ve asetonitril gibi polar-aprotik çözücülerde ise jelleşme süresinin dioksana göre daha kısa olduğu görülmektedir. Bununla birlikte nükleofil ile dimetilformamid ve asetonitrilin etkileşimi nükleofilde bir dereceye kadar deaktivasyona neden olacak kadar güçlüdür.

En hızlı jelleşme süresine sahip olan polar-protik çözücüler metanol ve formamid ise yüksek hidrojen bağlama ve elektrostatik etkileşim eksikliği göstermektedir. Hidrojen bağlama, reaksiyon ara ürünü yüklerinin dengeye gelmesini sağlar ve bu denge yüksek kondenzasyon hızına ve hızlı jelleşmeye olanak verir [127]. TMOS sistemlerinin jel morfolojisi TEM ve SEM ile incelenirken çözücü tiplerine bağlı olarak sol'den jel'e dönüşüm ise Raman spektroskopisi ile incelenmiştir. Raman spektroskopisi dioksan ve asetonitril için partikül oluşum hızının metanol sistemine göre daha yüksek olduğunu göstermiştir. Reaksiyon ortamındaki tek fark çözücü olduğundan nihai ürün yapısına çözücünün etkisi nitel olarak incelenebilmiştir. Çözücü olarak metanol kullanıldığında polar-aprotik çözücülerde küresel partiküllerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Küresel partiküllerin yoğun bir şekilde toplanmadığı ve 3 nm'lik çapa sahip olduğu gözlemlenmiştir. Formamid, polar-protik bir çözücü olmasına rağmen metanolden farklı olarak oluşan partiküllerin daha büyük boyuta sahip olduğu ve bu durumun nükleofil ile sterik bir engelleme yarattığı belirtilmiştir. Formamidin sterik engellemesi, onun nükleofil ile etkileşimleri azalır ve bu durum kondenzasyon hızında daha az deaktivasyona sebep olurken jelleşme süresinin metanolden daha kısa olmasına sebep olmaktadır. Dioksan hem nonpolar hem de aprotiktir ve çözücü ortam olarak kullanıldığı zaman reaksiyon ortamının dengesine katkıda bulunmaz. Bu durum ise kondenzasyon hızında artışa sebep olurken 4,8 nm çapında, yoğun, küresel partiküllerin oluşumuna sebep olmaktadır. Polar-aprotik çözücü olan asetonitril ve dimetilformamid çözücülerini kullanıldığında yapı ve boyutları metanol ve dioksan tarafından oluşturulan partiküllerin yapı ve boyutları arasında olan partiküllerin oluşmasına olanak verir.

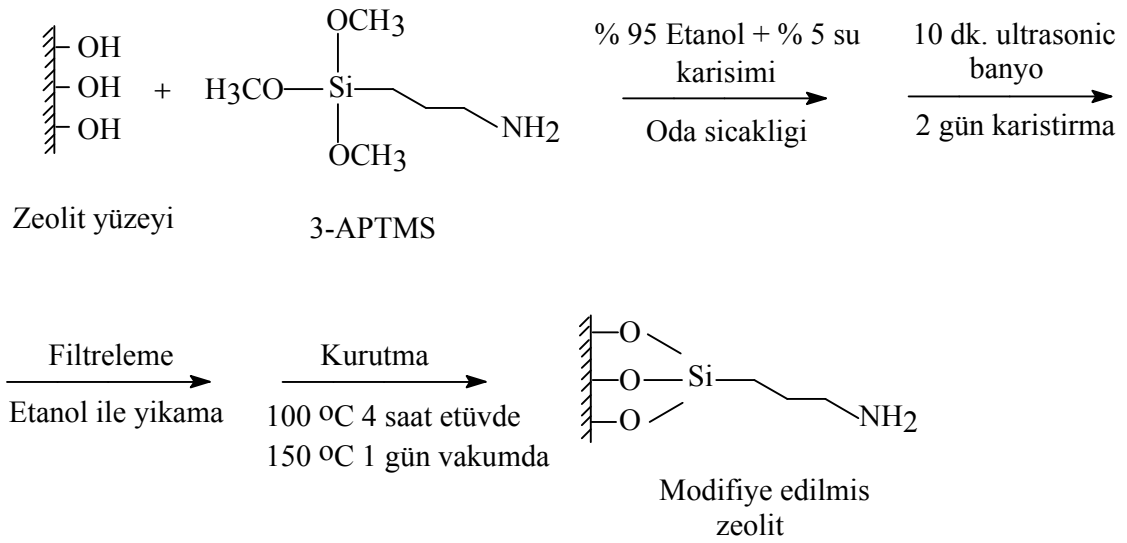
Sol-jel prosesinde kullanılan çözücüler jelleşme hızını, jel mikro yapısını ve nihai ürünün özelliklerine etki etmektedir. Polar-protik çözücüler daha hızlı jelleşme hızı sağlarlar çünkü çözücü hidrojen bağlama yolu ile reaksiyon ara ürünü yüklerini dengelemede yardımcı olur. Polar-aprotik çözücüler sol reaksiyon ortamını stabilize eder, fakat nükleofil ile güçlü elektrostatik etkileşimler nedeni ile nükleofil deaktive olur ve bu durum jelleşme süresinde azalmaya sebep olur. Çünkü nonpolar-aprotik çözücüler reaksiyon ara ürününün stabilizasyonuna katkıda bulunmazlar ve jelleşme süreleri daha uzundur. Bu uzun jelleşme süresi hidroliz ile alakalı sol reaksiyon ara ürünlerinin çözücü stabilizasyonu eksikliğine sebep olan hidroliz reaksiyonundaki azalmadan dolayıdır.

Bu nedenle Zeolit 4A yapısını sisteme katabilmek için çözücü olarak etanol ve su karışımı kullanılmıştır. % 95 Etanol + % 5 su karışımına silan ilave edilerek 5 dk. karıştırıldıktan sonra hidroliz işleminin gerçekleşmesi sağlanmış ve zeolit ilave edilmiştir. Zeolit ve silan arasındaki oran, Pleuddeman'ın [92] belirttiği oranlar kullanılarak belirlenmiştir. Zeolit ilavesi % 2-5-10-15 gibi farklı oranlarda olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Çözelti 10 dakika ultrasonik banyoya tabi tutulduktan sonra 2 gün karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra süzülerek iki kez saf etanolle yıkanmış, daha sonra 100 °C'de 4h etüvde, 150 °C'de vakum altında bir gün kurutulmuştur. Zeolit + silan karışımı kurutulduktan sonra NMP ilave edilmiş, karışım çözündükten sonra DABA ilave edilmiş, çözündükten sonra sabit karıştırma altında 180 °C'de 6 saat amidleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Dianhidrit/diamin oranı 1/1, [ODA:(DABA/3-APTMS)] oranı [9:1] olacak şekilde % 15'lik çözelti elde etmek üzere ODA ilave edildikten sonra kısım kısım PMDA ilave edilmiş ve sabit karıştırma altında reaksiyon 30 °C'de 6 saat devam etmiştir. Poliamik asit çözeltisi elde edildikten sonra bir cam plaka üzerine 200 µ'luk aplikatör ile film çekilmiş ve 2 gün oda sıcaklığında bekletildikten sonra N₂ atmosferindeki fırında 1/1 °C/dak.'lık ısıtma hızı ile 100 °C'de 1 saat, 200 °C'de 1 saat ve 300 °C'de 1 saat ısıtma ile imidleşme gerçekleştirilmiştir. Daha sonra cam plaka sıcak su içine konularak plaka üzerinden filmin kaldırılması sağlanmıştır. Şekil 3.6 'da silan ve zeolit arasındaki reaksiyon denklemi verilmiştir.

3.2.1.10 PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] + Zeolite 13X Sentezi

Zeolit 13X yapısını sisteme katabilmek için çözücü olarak etanol ve su karışımı kullanılmıştır. % 95 Etanol + % 5 su karışımına silan ilave edilir, 5 dk. karıştırıldıktan sonra hidroliz işlemi gerçekleşir ve zeolit ilave edilir. Zeolit ilavesi % 2-5-10 gibi farklı oranlarda olacak şekilde gerçekleştirilir. Çözelti 10 dakika ultrasonik banyoya tabi tutulduktan sonra 2 gün karıştırılır. Karıştırma işleminden sonra süzülerek iki kez saf etanolle yıkanır. Daha sonra 100 °C'de 4h etüvde, 150 °C'de vakum altında bir gün kurutulur. Zeolit + Silan karışımı kurutulduktan sonra NMP ilave edilir, karışım çözündükten sonra DABA ilave edilir, çözündükten sonra sabit karıştırma altında 180 °C'de 6 saat amidleşme reaksiyonu gerçekleştirilir. Dianhidrit/diamin oranı 1/1, [ODA:(DABA/3-APTMS)] oranı [9:1] olacak şekilde % 15'lik çözelti elde etmek üzere ODA ilave edildikten sonra kısım kısım PMDA ilave edilir ve sabit karıştırma altında reaksiyon 30 °C'de 6 saat devam eder. Poliamik asit çözeltisi elde edildikten sonra bir

cam plaka üzerine 200 μ 'luk aplikatör ile film çekilir ve 2 gün oda sıcaklığında bekletildikten sonra N_2 atmosferindeki fırında 1/1 $^{\circ}C/dak.$ 'lık ısıtma hızı ile 100 $^{\circ}C$ 'de 1 saat, 200 $^{\circ}C$ 'de 1 saat ve 300 $^{\circ}C$ 'de 1 saat ısıtma ile imidleşme gerçekleştirilir. Daha sonra cam plaka sıcak su içine konarak plaka üzerinden filmin kaldırılması sağlanır. Şekil 3.6'da silan ve zeolit arasındaki reaksiyon denklemi verilmiştir.



Şekil 3.6: Zeolit yüzeyinin silanlı bileşik ile kimyasal modifikasyonu

3.3 KULLANILAN CİHAZLAR VE ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.3.1 Infrared Spektroskopisi Ölçümleri (FTIR)

FTIR spektroskopisi maddenin IR ışınlarını absorplaması üzerine kurulmuştur. Çok atomlu bir moleküldeki atomların hareketleri birbirine göre sabittir. Bu atomlar ısı ile uyarılma ile temel enerji düzeyi ve kuvantum mekaniğince mümkün olan uyarılmış hal enerji düzeyi arasında değişirler. Bu devinim sayesinde, molekül içi atomların bükülme, eğilme, dönme esneme hareketlerinin elektro manyetik spektrumda kızılötesi frekansında meydana gelen kısmı gözlemlenebilir. Belli bir moleküler titreşimin temel enerji düzeyi ile uyarılmış hal arası farka denk gelen enerjiye sahip IR ışını örnek üzerine gönderildiğinde titreşimler uyarılır (temel enerji düzeyinden uyarılmış düzeye atlar) ve o belli dalga boyundaki ışın molekül tarafından absorplanır (IR absorbanı). Örnekten geçmesi yada yansmasıyla (IR reflaktans) IR ışınının absorplandığı frekanslar

ya da dalga boyu aralığı bulunur ve böylece karakteristik IR spektrumu elde edilir. Atomlar arası bağların karakteristik absorpsiyonları belli dalga boylarında görülür. Çeşitli grupları karakterize eden IR absorbansları literatürde ayrıntıları ile verilmiştir. Sentezlenen ürünlerin FTIR spektrumları Perkin Elmer FTIR-ATR marka spektrometre cihazında, 4000-650 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir.

3.3.2 Asit İndisi-Amin İndisi Tayini (Aİ-Amİ)

Karboksil grubu içeren 3,5-diaminobenzoik asit ve aminopropiltrimetoksisilan bileşiklerinin reaksiyonunun ilerleyişi belirli sürelerde reaksiyon karışımından alınan örneklerdeki Amin indisi ve Asit indisi değerlerindeki değişimler takip edilerek incelenmiştir. Asit indisi ve Amin indisi tayinleri ASTM-D-1980-67 ve ASTM-2074-66'ya uygun olarak yapılmıştır [128-129]. Analizlerde çözücü olarak N-metilpirolidon çözücüsü kullanılmıştır.

3.3.3 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Diferansiyel termal analiz, 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. Termal gravimetrik (TGA) analiz ile maddelerdeki adsorbe olmuş su, kristal suyu tayini, maddenin termal dayanıklılığı, bozunma ve oksidasyon reaksiyonları incelenebilir.

Örneklerin ısıl bozunma davranışları, Schimadzu marka TG-50A cihazı kullanılarak yapılmıştır. Analizlerde 12-15 mg arası tartılan örnekler, platin kröze içinde oda sıcaklığından 1000 °C'ye kadar 10 °C/dak ısıtma hızı ile hava akımı (50 ml/dak.) altında ısıtılarak termal-oksidatif bozunma davranışları tesbit edilmiştir.

3.3.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri, örneğin sıcaklığı programlanmış bir hızda farkedilirken, örneğe ısı akış hızının zamana yada sıcaklığa göre takip edildiği ısı analiz tekniğidir. DSC'de ölçüm yapılan büyüklüğün değeri, bu değerden bir miktar farklı olduğu bilinen aynı türde bir değerle karşılaştırılır. Diferansiyel ölçüm tekniğinin en önemli avantajı; örneğin, sıcaklık sapmaları gibi sisteme dışarıdan gelecek bir etkinin

her iki sistemde aynı şekilde ve birlikte etkilemesi ve oluşan farklanmanın dengelenmesidir.

DSC’de örnek ve karşılaştırma kapları çoğunlukla alüminyum ya da paslanmaz çelikten imal edilmiş belli hacimdeki krozelerdir. Tasarlanan çalışmanın ve örneğin özelliklerine göre kapalı veya açık olarak kullanılabilirler.

DSC denemelerinde karşılaştırma maddesi olarak, çalışılan sıcaklık aralığında ısıl inertliğe sahip saf maddelerin kullanımı öneriliyorsa da pratik uygulamalarda boş krozeyle çalışılır. Çünkü bu durumda örnek ve karşılaştırma krozeleri kıyaslandığında örnek kabının ısıl kapasitesi üzerindeki düzenlemeler daha kolaydır ve elde edilen DSC eğrisi yalnızca örnek kabındaki ısı değişimleri yansıtır. DSC ölçümlerinde elde edilen endotermik ya da ekzotermik tepeler boş krozeler eğrisi ile düzeltmeler yapılarak incelenir. Boş krozeler eğrisi denemeleri krozelerde hiçbir madde olmaksızın, tamamen boşken ve yapılan denemeyle aynı şartlarda gerçekleştirilen çalışmalardır. Boş krozeler eğrisi düzeltilmesi ile cihazın örnek ve karşılaştırma tarafları arasındaki yapısal farklılıklar ve krozelerin ısıl davranışları deney sonuçlarından uzaklaştırılmış olur. DSC eğrilerinde örneklerin, erime, buharlaşma, polimerlerin camsı geçişleri gibi olaylar endotermik; kristallenme, bozunma, oksidasyon, kimyasal reaksiyon gibi tepeler ekzotermik tepeler şeklinde gözlenir.

Elde edilen ürünlerin camsı geçiş sıcaklığındaki değişimi incelemek için analizlerde yaklaşık 4 mg örnek 20 ml/dk’lık azot akımı altında, ilk olarak 20 °C/dk’lık ısıtma hızı ile 500 °C’ye kadar ısıtılarak, 500 °C/dk’dan 50 °C/dk’lık soğutma hızı ile 25 °C’ye soğutularak 10 °C/dk’lık ısıtma hızı ile 400 °C’ye kadar ısıtılarak incelenmiştir.

3.3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS) Analizleri

Bu teknik sentezlenen ürünlerin morfolojilerinde bir değişiklik olduğu zaman örneğin yüzey morfolojisini incelemeye çok yararlıdır. Hazırlanan numunelerin içindeki partiküllerin şekillerini ve büyüklüklerini tanımlamak için kullanılan analiz yöntemlerinden biridir. Elektronlar angströmden daha küçük karakteristik dalga boylarına sahiptirler. 100-400 keV aralığında bir birincil ışın demeti örnek üzerine çarptığında, olası mümkün durumlar,

- Elektronların örnek içinden enerji kaybına izin vermeksizin doğrudan yani yansıma ya da kırılma yapmadan geçebilme oranları örnek kalınlığına bağlıdır. Işınları güç kaybı da örneğin yoğunluğuna ve kalınlığına bağlıdır. Bu çeşit elektronlar taşıyıcı elektronlardır ve örneğin fotoğrafının iki boyutlu görülmesini sağlarlar.
- Elektronlar örnek içindeki atomlara çarptığı zaman arka tarafta dağılırlar. Bu elektronlar geri saçınan elektronlardır. Özellikle atom ağırlığının arttığı zaman etkilidirler.
- Örnek içindeki elektronların karakteristik titreşimlerini belirlemek için, enerji kaybına izin verilebilen birincil elektronların analizi yapılmalıdır.

SEM analizleri JEOL-JSM 6335F cihazı ile yapılmıştır. Örneklerden farklı bölgelerden ve büyütme oranlarında görüntü alınmıştır.

EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) analizi ile örnekler hakkında stokiyometrik bilgi edilir. Ayrıca örneğin içeriği ve varsa alt bileşenleri hakkında bilgi verir. Bu analiz tekniğinde örnek üzerine düşen elektron demeti örnek içerisindeki atomları iyonize eder ve yayılan ışın her bir atom için farklıdır. Bu şekilde yayılan ışınlardan elementel bileşim hakkında bilgi edinilir [130].

3.3.6. Şişme Özellikleri

Sentezlenen poliiimid filmlerin şişme özellikleri 180 °C’de 7 gün vakum fırınında kurutulduktan sonra incelenmiştir. 100-150 mg arasında ağırlığa sahip filmlerde şişme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Filmler destile NMP’de 25 °C’de 10 gün tutularak gerçekleştirilmiştir. Çözücü miktarı 1 gr filme 200 gr NMP denk gelecek şekilde kullanılmıştır. 10 gün sonra filmler çözücünden alınarak üstü hafifçe kurularak çözücü çekişini (şişmeyi) belirlemek için tartılmıştır. Tartma zamanını minimum tutmak gerekmektedir. Çünkü absorplanmış NMP yeniden dengeyi kurmak için şişmiş filmde difüzyonla başlayacaktır. Filmlerin şişme dereceleri Denklem 3.1’de verildiği gibi hesaplanmıştır.

$$\% \text{Şişme Derecesi} = \left[\frac{W_2 - W_1}{W_1} \right] \cdot 100 \quad (3.1)$$

$W_2 = 10$ gün 25 °C’de NMP’de tutulan filmin ağırlığı (g)

$W_1 = 7$ gün 150 °C’de vakum fırınında kurutulularak sabit tartıma getirilmiş filmin ağırlığı (g)

3.3.7. Nem Absorplama Özellikleri

Sentezlenen poliimid filmlerin nem absorplama özellikleri ASTM D 570-63 standartlarına göre incelenmiştir [131]. Poliimid filmler 24 saat 150 °C’de vakum fırınında kurutulduktan sonra desikatörde soğutulur ve yaklaşık 100-150 mg örnek tartılarak su dolu beherlere konarak 48 saat 50 °C fırında tutulur. 48 saat sonra fırından alınıp oda sıcaklığına getirilir ve 15 dk. sonra filmlerin yüzeyi hafifçe kurularak, tartımları alınır. Bu metod ile nem absorplama relatif hızı belirlenmiştir. Filmlerin nem absorplama hızı Denklem 3.2’de verildiği gibi hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Nem Absorbsiyonu} = \left[\frac{W_2 - W_1}{W_1} \right] \cdot 100 \quad (3.2)$$

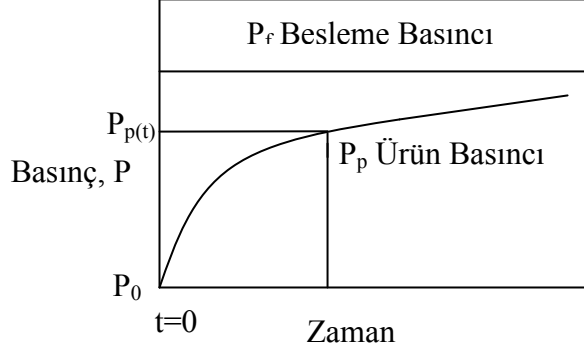
$W_2 = 48$ saat süre ile 50 °C fırında tutulan filmin ağırlığı (g)

$W_1 = 24$ saat 180 °C’de vakum fırınında kurutulularak sabit tartıma getirilmiş filmin ağırlığı (g)

3.3.8 Gaz Geçirgenlik Ölçümleri

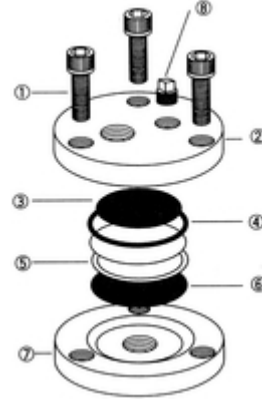
Hazırlanan membranların saf gaz geçirgenlik katsayıları bir sabit hacim-değişken basınç gaz geçirgenlik cihazında, yatışkın hal yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Sabit hacim, değişken basınç yöntemi, gaz geçirgenliği ölçümünde en hızlı, en güvenilir ve kullanımı en kolay olan yöntemdir. Bu yöntemde, filmin yüksek basınç tarafı oksijen ya da azot 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. Bu çalışmada geçirgenlik ölçümleri yatışkın halde gerçekleştirilmiştir. Yatışkın hal yönteminde önemli olan gazın yatışkın hale ulaşmasıdır. 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. Yatışkın halde ürün tarafında gaz geçişi ile oluşan tipik basınç-zaman ilişkisi Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



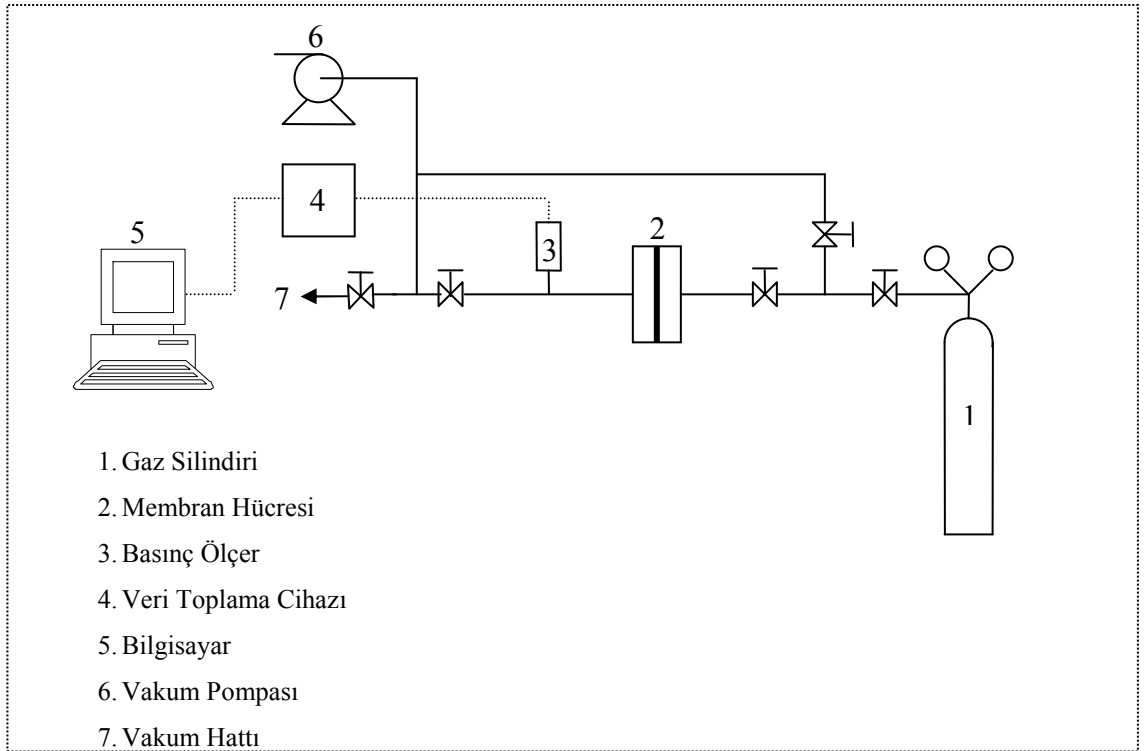
Şekil 3.7: Yatışkın hale ulaşıldıktan sonra basınç-zaman ilişkisi

Şekil 3.9’de gaz geçirgenliği ölçüm sisteminin bir şeması gösterilmektedir. Hazırlanan filmler gaz geçirgenlik testleri için, Koros tarafından önerilen [132] yüzey alanı $1,1 \text{ cm}^2$ olacak şekilde daire şeklinde kesildikten sonra alüminyum film ile maskelenmiştir. Membran maskeleme Şekil 3.8’de gösterilmiştir. Tüm ölçümler 28°C ’de gerçekleştirilmiştir. Filmin sabit hacim tarafındaki basınç, bir gece boyunca sisteme vakum uygulanarak düşürülmüş ve takiben gaz geçirgenlik ölçümleri yapılmıştır. Deneyin başlangıcında hücrenin besleme tarafına 4 atm basınçta gaz beslenmiş ve yatışkın hale ulaşması beklenmiştir Daha sonra vakuma kapatılan hücrenin ürün tarafındaki sabit hacimli hazne içerisindeki basınç artışı Edwards Pirani 1001 basınç ölçeri ile izlenmiş ve veriler bilgisayara kaydedilmiştir. Yatışkın hal koşullarında basıncın zamana göre değişiminden geçirgenlik katsayıları hesaplanmıştır. Bir sonraki gaz ile deney yapılmadan önce sistem bir gece vakuma alınmıştır. Tüm deneyler üçer kez tekrarlanmış ve ortalamaları alınarak geçirgenlikleri belirlenmiştir.



Gaz Silindiri
Membran Hüc
Basınç Ölçer
Veri Toplama
Bilgisayar
Vakum Pompa
Vakum Hattı

Şekil 3.8: Membran maskeleme



Şekil 3.9: Gaz Geçirgenlik Ölçüm cihazı

3.3.10.1 Gaz Geçirgenlik Katsayısının Hesaplanması

Sabit hacim-değişken basınç yöntemine göre yapılan deneylerde elde edilen basıncın zamana göre değişimi membrandan geçen gaz akısını hesaplamada kullanılmıştır.

$$J = \frac{E_{gim} V}{RT A} \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte J, akı; V, ürün tarafı hacmi (cm³); ℓ , membranın kalınlığı (cm); A, membranın etkin geçiş alanı (cm²); T, ortam sıcaklığı (K); R, ideal gaz sabitini göstermektedir.

$$J = P \frac{\Delta p}{l} \cong P \frac{p_2}{l} \quad (3.4)$$

Akı hesabında ürün kısmının basıncı (p_1), besleme kısmının basıncından (p_2) düşük olduğundan p_1 ihmal edilerek akı p_2 cinsinden Eşitlik (3.4)'teki gibi yazılır. Eşitlik (3.4)'ün düzenlenmesi ile geçirgenlik katsayısı Eşitlik (3.5)'teki gibi yazılır.

$$P \cong J \frac{l}{p_2} \quad (3.5)$$

P, Barrer (1 Barrer=10⁻¹⁰ cm³(STP).cm/cm².s.cmHg) cinsinden gazın membrandan geçirgenliğini göstermektedir.

4. BULGULAR

4.1 Infrared Spektroskopisi (FTIR) Analiz Sonuçları

FTIR analizleri ile sentezlenen poliimidlerin yapısal farklılıkları incelenmiştir. Tablo 4.1’de poliamik asit ve poliimid yapılarını karakterize eden bazı absorpsiyon band değerleri verilmiştir. En kuvvetli absorpsiyon bandı 1720 cm^{-1} (C=O simetrik gerilmesi)’dir. Bununla birlikte bu band 1700 cm^{-1} (C=O)’deki kuvvetli karboksilik asit tepesini örter. Bu sebeple daha keskin imid absorpsiyon bantları 1780 cm^{-1} (C=O) ve 1370 cm^{-1} (C–N) gerilimi ve 720 cm^{-1} (C=O eğilmesi)’deki bantlardır. Anhidritlerin absorpsiyonu 1780 ve 1720 cm^{-1} civarında olur. Karboksilik asit grupları, 1700 cm^{-1} (C=O) ve $2800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ (OH) ve amid bandları, 1640 cm^{-1} (C=O(CONH)), 1540 cm^{-1} (C–NH) pikleri gözlenir.

Tablo 4.1: Isıtmadan önce ve sonra poliamik asitin FTIR absorpsiyon bantları

Yapı	Absorpsiyon Bantları (cm^{-1})	Isıtmadan Önce	Isıtmadan Sonra
<i>İmid</i>			
C=O	1780	Hayır	Evet
C–O	1720	Hayır	Evet
C–N	1370	Kuvvetli	Zayıf
C=O	720	Hayır	Evet
<i>Amik Asit</i>			
O–H(COOH)	2400-3200	Kuvvetli	Çok Zayıf
N–H(CONH)	3200-3400	Kuvvetli	Çok Zayıf
C=O(COOH)	1669	Kuvvetli	Çok Zayıf
C=O(CONH)	1640	Kuvvetli	Çok Zayıf
C–NH	1540	Kuvvetli	Çok Zayıf

4.1.1. (PMDA-ODA) FTIR Sonuçları

Poliamik asit kademesi üzerinden ısıtılma işlemiyle hazırlanan PMDA-ODA poliamik asit ve poliimid filmine ait FTIR spektrumları Şekil 4.1’de verilmiştir.

Uygulanan ısıtılma imidizasyon işlemi esnasında yapının nasıl değiştiğini incelemek amacıyla, aynı numunenin hem amik asit halinin hem de ısıtılma işlemi gerçekleştirildikten sonra meydana gelen imid yapısının FTIR spektrumları incelenmiştir. İlk sentez aşaması olan poliamik asit yapısı $2400-3200\text{ cm}^{-1}$, 1669 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} ve 1540 cm^{-1} civarındaki amik asit dalga sayıları ile kontrol edilmiştir. İmid yapısını karakterize eden pikler 1775 cm^{-1} ’de C=O simetrik gerilmesi, 1715 cm^{-1} ’de C=O asimetrik gerilmesi, 1371 cm^{-1} ’de CNC gerilmesi, 722 cm^{-1} ’de imid halkasının deformasyonu, 1167 cm^{-1} ’de C_6H_2 ya da C_6H_4 yapısı ve 881 cm^{-1} ’de C_6H_2 halkası ile keskin absorpsiyon pikleri imid yapısının oluştuğunu göstermektedir [125, 133-136]. Amik asit yapısındaki 1497 cm^{-1} ’de aromatik halka gerilmesi açık bir şekilde görülürken, amid ve karboksil gruplarından ileri gelen pikler 3253 cm^{-1} ve 1677 cm^{-1} ’de görülür [137-140], ısıtılma imidizasyon sonucu örnekte bu iki tepesinde şiddetinin son derece düşerek bir omuz haline geldiği, buna karşılık 1775 cm^{-1} , 1715 cm^{-1} , 1371 cm^{-1} , 818 cm^{-1} ve 722 cm^{-1} ’de imid yapısından ileri gelen yeni absorpsiyon tepelerinin meydana geldiği görülmektedir. Yan reaksiyon varlığı ise $1795-1820\text{ cm}^{-1}$, 1700 cm^{-1} , $921-934\text{ cm}^{-1}$ isoimid dalga boyları ile 1820 cm^{-1} anhidrid dalga boyu ve 3200 cm^{-1} amine dalga sayısından kontrol edilmiştir.

4.1.2. PMDA-(ODA:DABA)(n:m) FTIR Sonuçları

Poliamik asit kademesi üzerinden ısıtılma işlemiyle hazırlanan PMDA-(ODA:DABA) (4:1) ve PMDA-(ODA:DABA) (9:1) poliamik asit ve poliimid filmlerine ait FTIR spektrumları Şekil 4.2’de verilmiştir.

PMDA-(ODA:DABA) (4:1) ve PMDA-(ODA:DABA) (9:1) poliamik asit yapılarında 1598 cm^{-1} ’de aromatik halka gerilmesi açık bir şekilde görülürken, karboksil gruplarından ileri gelen pikler 1677 cm^{-1} ’de görülür [137-140]. $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 saat, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 saat ve $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de 1 saatlik dönüşüm sonunda, amid yapısını karakterize eden 1677 cm^{-1} ’de ki I. Amid bandı, C=O gerilmesi; 1547 cm^{-1} ’de N-H bağı, II. Amid bandı; 1262 cm^{-1} ’de ki III. Amid bandı; C-N bandı bulunmamaktadır. Amid piklerinin kaybolmasından dolayı poliimid filmlerin imidleştiğini söylemek mümkündür. İmid

yapısını karakterize eden pikler 1775 cm^{-1} 'de C=O simetrik gerilmesi, 1714 cm^{-1} 'de C=O asimetrik gerilmesi, 1371 cm^{-1} 'de CNC gerilmesi, 722 cm^{-1} 'de imid halkasının deformasyonu, 1166 cm^{-1} 'de C_6H_2 ya da C_6H_4 yapısı ve 880 cm^{-1} 'de C_6H_2 halkası ile keskin absorpsiyon pikleri imid yapısının oluştuğunu göstermektedir.

4.1.3. DABA/3-APTMS FTIR Sonuçları

DABA ve (DABA:3-APTMS) (1:1) maddelerine ait spektrumlar Şekil 4.3'de görülmektedir.

3,5-diaminobenzoik asit'in IR spektrumunda 3430 ve 3346 cm^{-1} 'de görülen pikler N-H gruplarının simetrik ve antisimetrik valans titreşimlerini karakterize etmektedir. IR spektrumunda 2000 cm^{-1} 'in üzerinde N-H...O ve O-H...O hidrojen bağlarının keskin geniş bandları bulunmaktadır. 999 cm^{-1} 'deki IR bandı molekül içi hidrojen bağlarındaki simetrik (OHO) ve antisimetrik (OHO) titreşimlerinin kombinasyonlarını vermektedir.

3,5-DABA'nın zwitteriyonik formuna ait olan 1629 cm^{-1} ve 1383 cm^{-1} 'deki iki band karboksilat grubunun (COO) antisimetrik ve simetrik genişleme titreşimleri olarak bilinirler. Karboksilat grubunun (COO) antisimetrik titreşimi 1629 cm^{-1} 'de görülürken simetrik titreşimi 1383 cm^{-1} 'de görülmektedir. 1650 - 1400 cm^{-1} arasındaki bantlar aromatik halka düzlemindeki $\nu_{\text{C}_{\text{ar}}\text{C}_{\text{ar}}}$ (1475 cm^{-1}) ve NH_2 ya da NH_3^+ (1521 cm^{-1}) gruplarının simetrik ve antisimetrik deformasyon bantları olarak bilinmektedir. C-N genişleme titreşimleri 1328 cm^{-1} 'de yer almaktadır. $\nu_s\text{CCN}$ bantları 937 ve 865 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.

3-Aminopropiltrimetoksi silan (3-APTMS) yapısına ait IR spektrumunda -NH_2 grubunu karakterize eden pik 3299 cm^{-1} 'de yer almaktadır. -OCH_3 salınımını 1197 cm^{-1} 'de kendini göstermektedir.

Şekil 4.3'de DABA:3-APTMS (1:1)'e ait IR diyagramı görülmektedir. DABA ve 3-APTMS'dan elde edilen ürünlerin IR spektrumlarına bakıldığında, 3347 ve 3414 cm^{-1} 'de görülen pikler N-H gruplarının simetrik ve antisimetrik valans titreşimlerini karakterize etmektedir. İkincil amid yapısını karakterize eden 1674 cm^{-1} 'de ki I. Amid bandı, C=O gerilmesi; 1598 cm^{-1} 'de N-H bağı, II. Amid bandı; 1263 cm^{-1} 'de ki III. Amid bandı; C-N bandı amid yapısının elde edildiğini göstermektedir. Ayrıca silisyuma

bağlı keskin SiO-C gerilmesi $1120-1100\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülürken $1200-1190\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde daha zayıf band (1197 cm^{-1}) $-\text{OCH}_3$ salınımını karakterize etmektedir. 3,5-DABA'nın zwitteriyonik formuna ait olan 1629 cm^{-1} ve 1383 cm^{-1} 'deki karboksilat grubunun (COO) antisimetrik ve simetrik genişleme titreşimlerine ait olan piklerin görülmemesi $-\text{COOH}$ yapısının olmadığını göstermektedir. Ayrıca $-\text{COOH}$ ile silan bileşiğinin yapısında bulunan $-\text{NH}_2$ 'nin reaksiyona girdiği ve amid yapısının elde edildiği Asit İndisi ve Amin İndisi tayini yapılarak gösterilmiştir.

4.1.4. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] FTIR Sonuçları

(DABA:3-APTMS) amidleşme reaksiyonu üzerinden elde edilen poliamik asit ara ürününün sentezi ile bu ara üründen hazırlanan PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] poliamik asit ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] poliimid yapılarına ait infrared spektrumları Şekil 4.4'de verilmiştir.

PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] poliamik asit ürünleri için amid gruplarını karakterize eden 1674 ve 1676 cm^{-1} 'de ki I. Amid bandı, C=O gerilmesi; 1547 cm^{-1} 'de N-H bağı, II. Amid bandı; 1262 cm^{-1} 'de ki III. Amid bandı; C-N bandı amid yapısının elde edildiğini göstermektedir. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] poliimid yapılarına ait infrared spektrumlarında imid yapısını karakterize eden pikler 1775 ve 1776 cm^{-1} 'de C=O simetrik gerilmesi, 1715 cm^{-1} 'de C=O asimetrik gerilmesi, 1371 cm^{-1} 'de C-N gerilmesi, 722 cm^{-1} 'de imid halkasının deformasyonu, 1166 cm^{-1} 'de C_6H_2 ya da C_6H_4 yapısı ve 880 cm^{-1} 'de C_6H_2 halkası ile keskin absorpsiyon pikleri imid yapısının oluştuğunu göstermektedir. (DABA/3-APTMS)'nin amidleşmesinden dolayı beklenen amid piki ise 1597 cm^{-1} 'de N-H bağı II. Amid yapısını karakterize etmektedir.

4.1.5. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] Çapraz Bağlı FTIR Sonuçları

(DABA:3-APTMS) amidleşme reaksiyonu üzerinden elde edilen poliamik asit ara ürününün sentezi ile bu ara üründen hazırlanan PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] yapılarının sol-jel metodu ile çapraz bağlanmış poliimid yapılarına ait infrared spektrumları Şekil 4.5'te verilmiştir.

İmid yapısını karakterize eden pikler 1775 cm^{-1} 'de C=O simetrik gerilmesi, 1714 cm^{-1} 'de C=O asimetrik gerilmesi, 1370 ve 1371 CNC cm^{-1} 'de gerilmesi, 722 cm^{-1} 'de imid halkasının deformasyonu, 1166 cm^{-1} 'de C_6H_2 ya da C_6H_4 yapısı ve 879 ve 880 cm^{-1} 'de C_6H_2 halkası ile keskin absorpsiyon pikleri imid yapısının oluştuğunu göstermektedir. (DABA/3-APTMS)'nın amidleşmesinden dolayı beklenen amid piki ise 1598 ve 1597 cm^{-1} 'de N-H bağı II. Amid yapısını karakterize etmektedir. Si-O bağından ileri gelen tepeler $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, 1113 cm^{-1} ve 1090 cm^{-1} 'de yer almaktadır. Bu spektrumlarda, beklenen absorpsiyon tepelerinin görülmesi, sol-jel reaksiyonu sonucu metoksi gruplarının hidrolizi ve kondenzasyonu ile Si-O-Si bağının oluştuğunu göstermektedir.

4.1.6. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] + Zeolite 4A FTIR Sonuçları

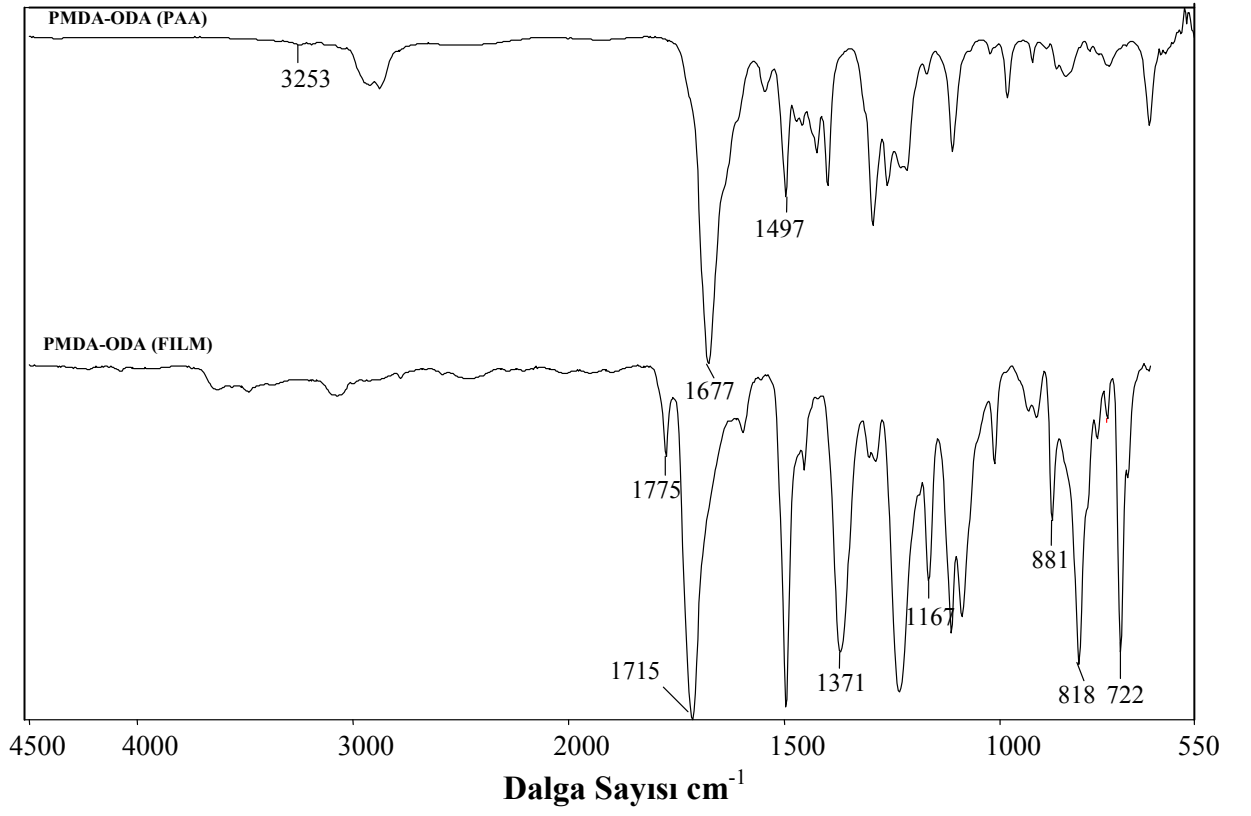
Zeolit 4A ve Zeolite 13X yapılarına ait infrared spektrumları Şekil 4.6'da verilmiştir. Hidrasyon sudan gelen OH gerilmesi $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında zayıf bir band şeklinde kendini göstermektedir [141-142]. Si-O bağından ileri gelen gerilmeler 974 ve 972 cm^{-1} 'de yer almaktadır. 795 ve 794 cm^{-1} 'de yer alan pikler ise AlO_4 tetrahedra yapısını karakterize etmektedir.

PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] yapısına % 2-5-10-15 oranlarında zeolit 4A ilavesi ile hazırlanan poliimid karışık matrisli filmlerin infrared spektrumları Şekil 4.7'de verilmiştir. Poliimid yapılarına ait infrared spektrumlarında imid yapısını karakterize eden pikler 1775 cm^{-1} 'de C=O simetrik gerilmesi, 1716 cm^{-1} 'de C=O asimetrik gerilmesi, 1370 CNC cm^{-1} 'de gerilmesi, 722 cm^{-1} 'de imid halkasının deformasyonu, 1166 cm^{-1} 'de C_6H_2 ya da C_6H_4 yapısı ve 880 cm^{-1} 'de C_6H_2 halkası ile keskin absorpsiyon pikleri imid yapısının oluştuğunu göstermektedir. (DABA/3-APTMS)'nın amidleşmesinden dolayı beklenen amid piki ise 1597 cm^{-1} 'de N-H bağı II. Amid yapısını karakterize etmektedir. Sentezlenen ürünlere zeolit ilavesi ile infrared spektrometresinde yapının değişimini kontrol etmek zeolit 4A yapısı için herhangi bir değişim gözlemlenememiştir. Ancak diğer karakterizasyon işlemleri ile zeolit 4A yapısının varlığını gözlemlemek mümkün olmuştur.

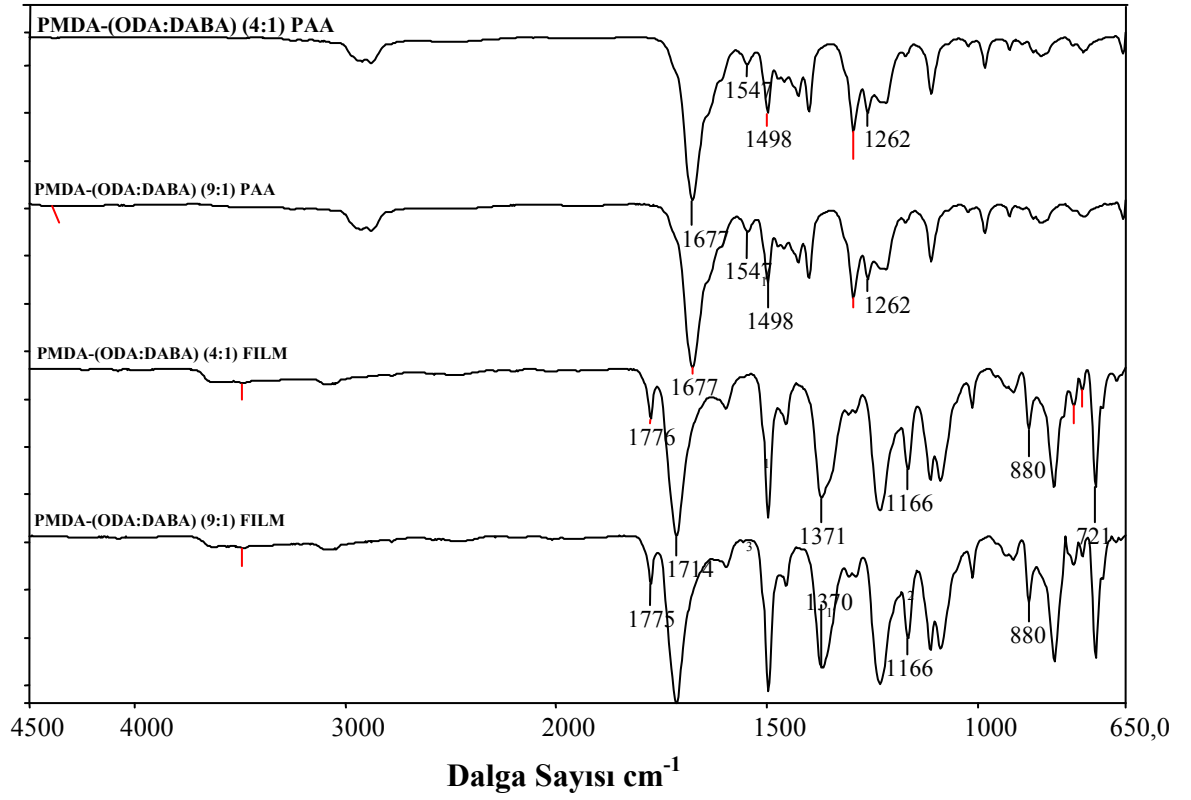
4.1.7. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] + Zeolite 13X FTIR Sonuçları

PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] yapısına % 2-5-10 oranlarında zeolit 13X ilavesi ile hazırlanan poliimid karışık matrisli filmlerin infrared spektrumları Şekil 4.8'de

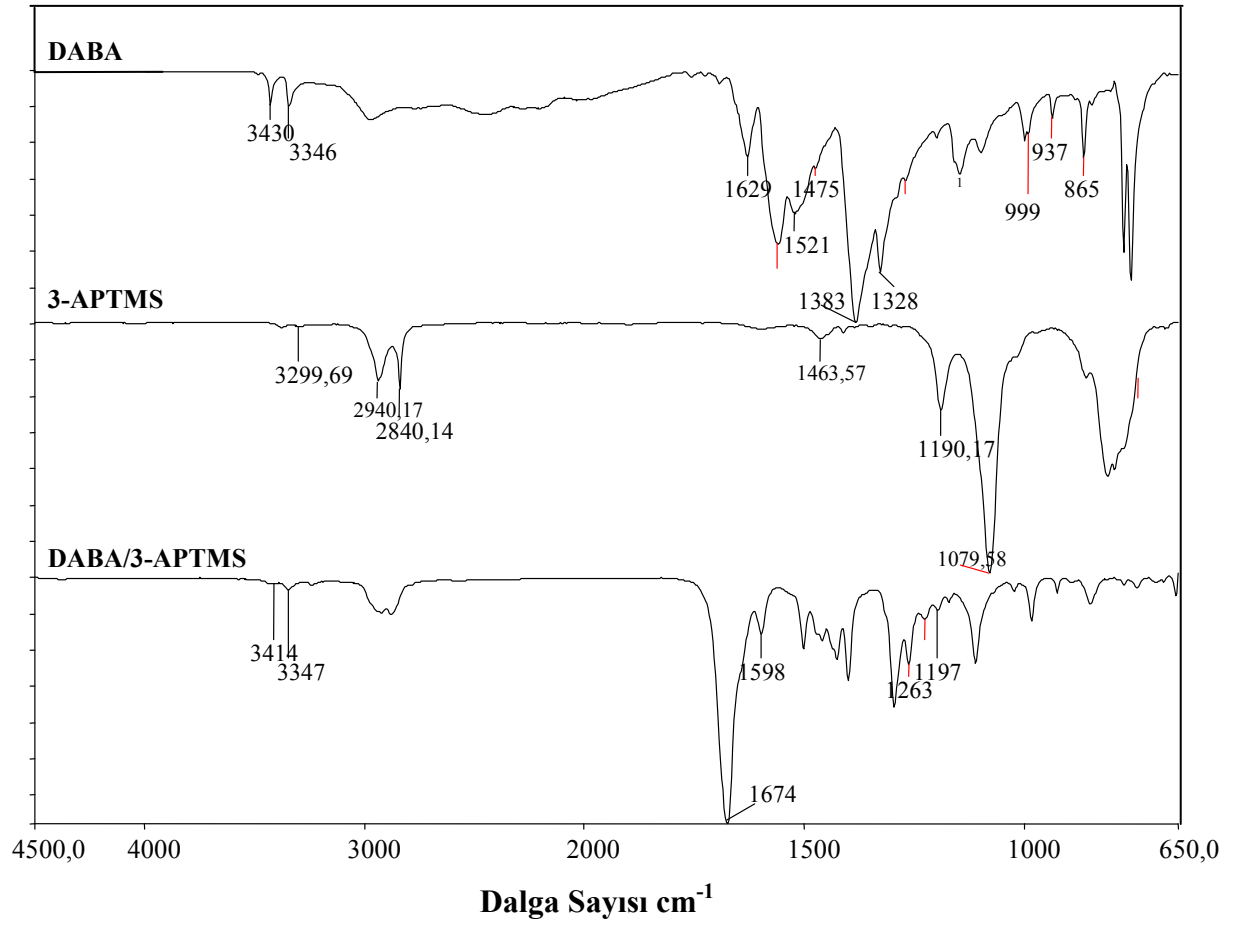
verilmiştir. Poliimid yapılarına ait infrared spektrumlarında imid yapısını karakterize eden pikler 1775 cm^{-1} 'de C=O simetrik gerilmesi, 1716 cm^{-1} 'de C=O asimetrik gerilmesi, 1370 cm^{-1} 'de gerilmesi, 722 cm^{-1} 'de imid halkasının deformasyonu, 1166 cm^{-1} 'de C_6H_2 ya da C_6H_4 yapısı ve 880 cm^{-1} 'de C_6H_2 halkası ile keskin absorpsiyon pikleri imid yapısının oluştuğunu göstermektedir. (DABA/3-APTMS)'nın amidleşmesinden dolayı beklenen amid piki ise 1597 cm^{-1} 'de N-H bağı II. Amid yapısını karakterize etmektedir. Sentezlenen ürünlere zeolit 13X ilavesi ile AlO_4 tetrahedra yapısından ileri gelen 797 cm^{-1} 'deki ve Si-O yapısından ileri gelen pik 970 cm^{-1} 'de yapıda zeolit miktarı arttıkça kendini belirgin bir şekilde göstermektedir. Ayrıca diğer karakterizasyon işlemleri ile zeolit 13X yapısının varlığını gözlemlemek mümkün olmuştur.



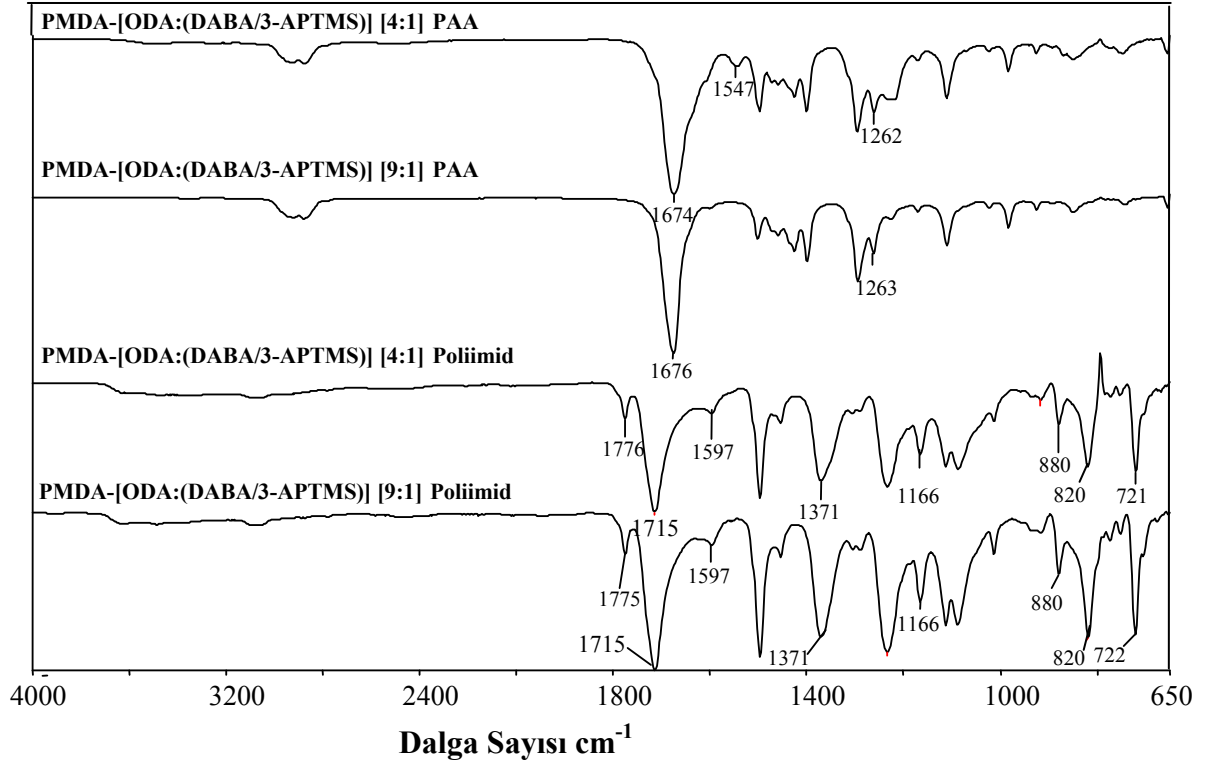
Şekil 4.1: PMDA-ODA poliamik asit ve poliimid yapılarına ait infrared spektrumu



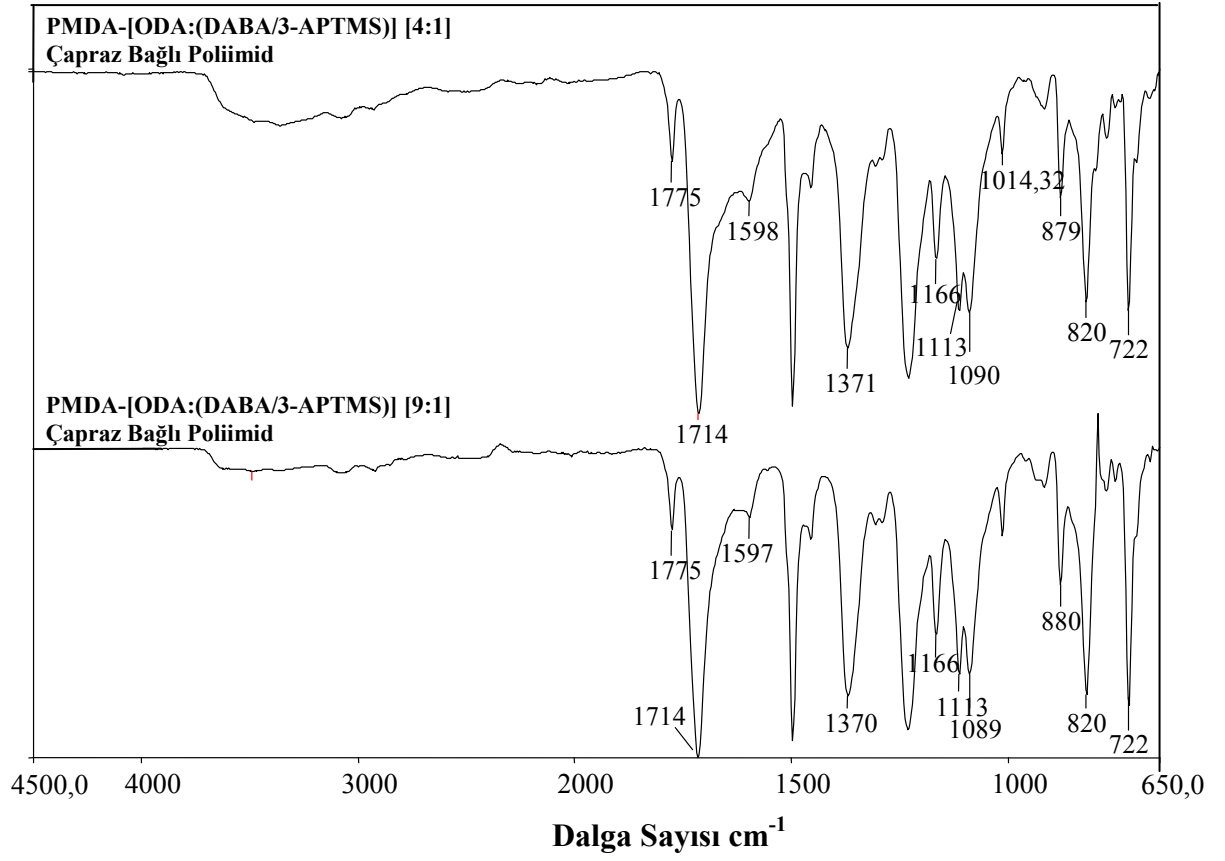
Şekil 4.2: PMDA-(ODA:DABA) (4:1) ve PMDA-(ODA:DABA) (9:1) poliamik asit ve poliimid yapılarına ait infrared spektrumu



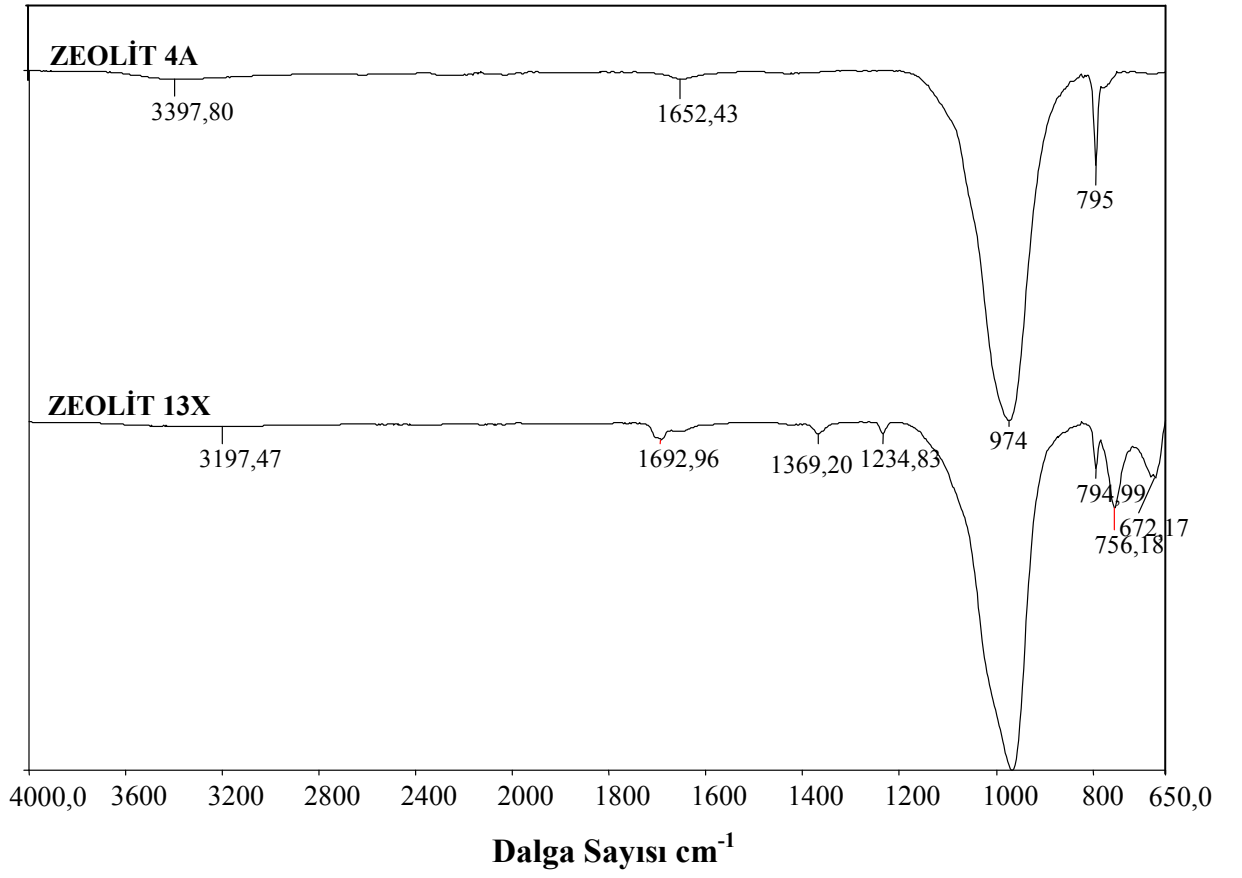
Şekil 4.3: DABA, 3-APTMS ve DABA/3-APTMS (1:1) yapılarına ait infrared spektrumu



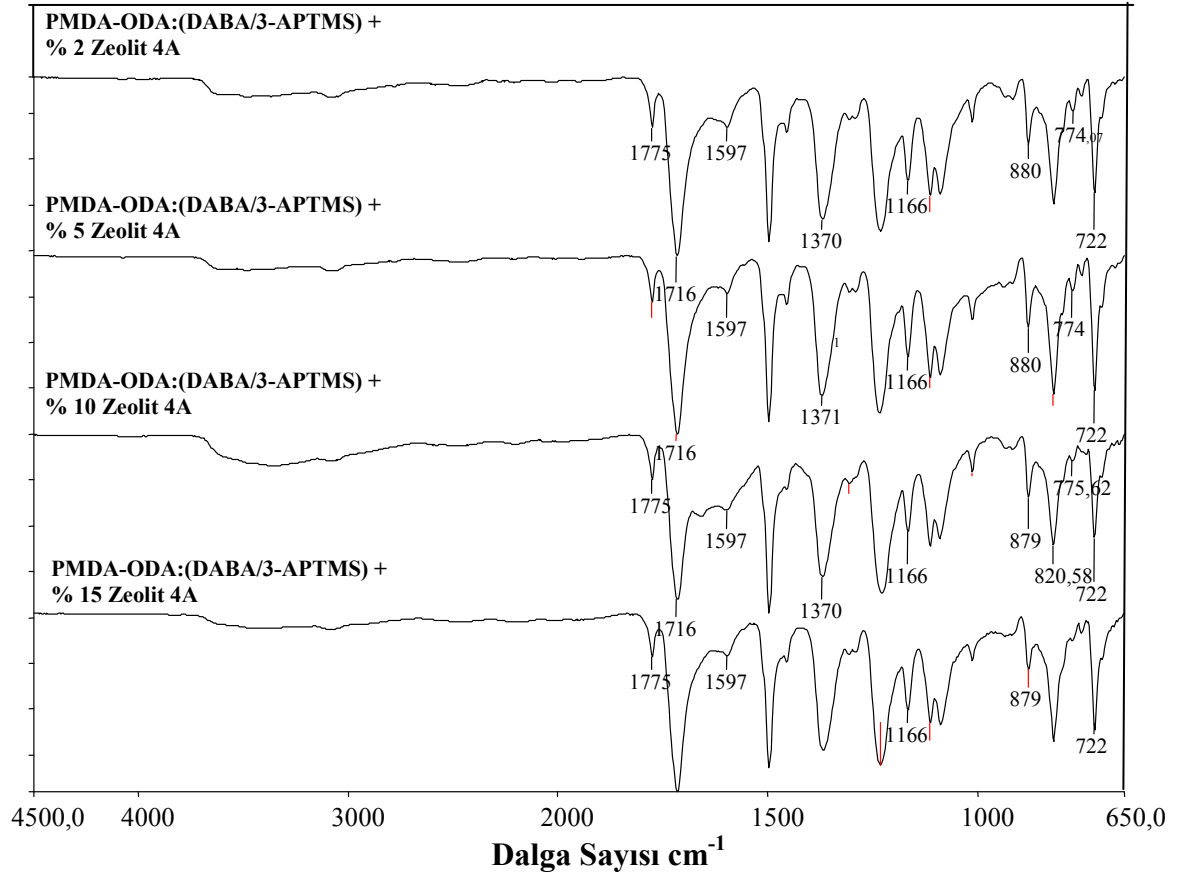
Şekil 4.4: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] poliamik asit ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] poliimid filmlerin infrared spektrumu



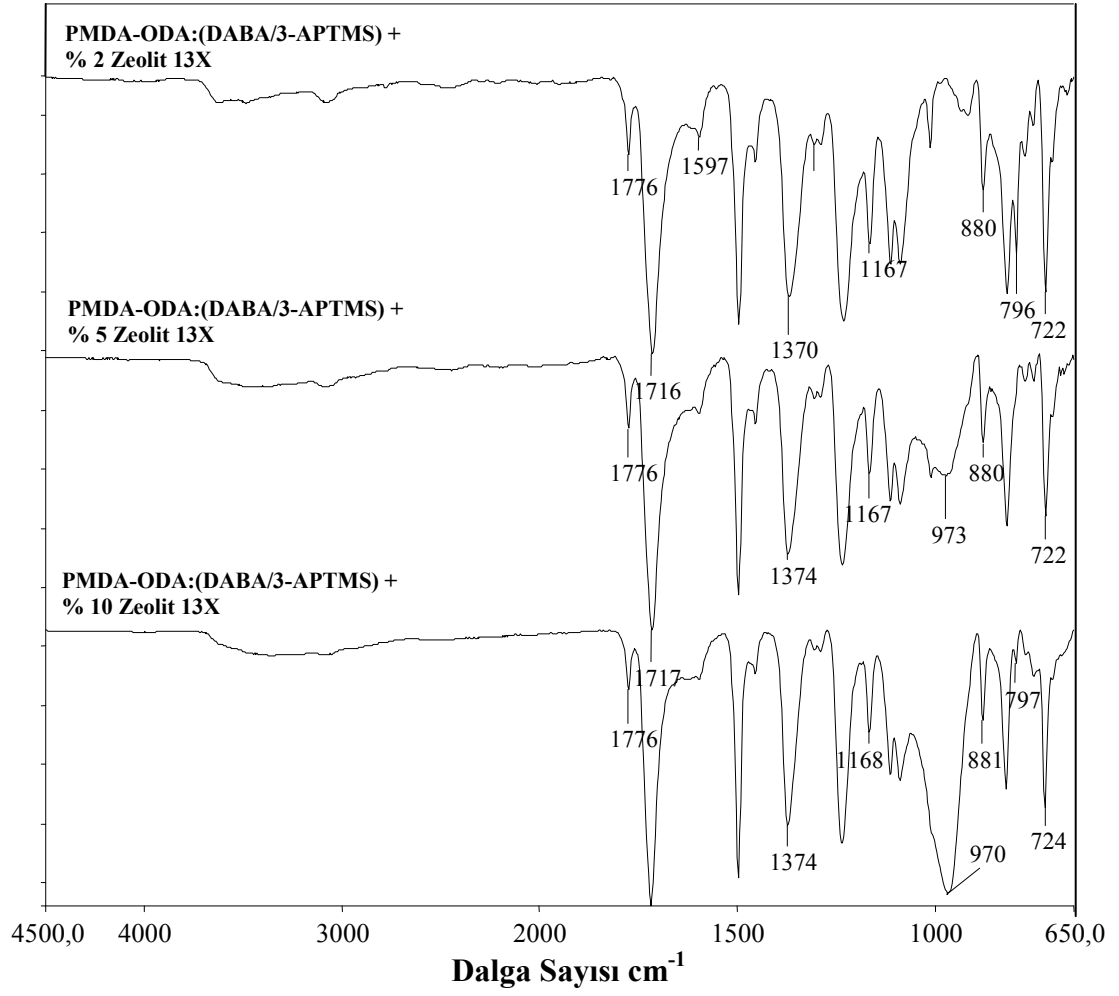
Şekil 4.5: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] çapraz bağlı poliimid filmlerin infrared spektrumu



Şekil 4.6: Zeolite 4A ve Zeolite 13X yapılarına ait infrared spektrumu



Şekil 4.7: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1]+ % 2-5-10-15 Zeolite 4A yapılarına ait infrared spektrumu



Şekil 4.8: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1]+ % 2-5-10 Zeolite 13X yapılarına ait infrared spektrumu

4.2. Asit İndisi-Amin İndisi Tayini Analiz Sonuçları :

Karboksil grubu içeren 3,5-diaminobenzoik asit ve aminopropiltrimetoksisilan bileşiklerinin reaksiyonunun ilerleyişi belirli sürelerde reaksiyon karışımından alınan örneklerdeki Amin indisi ve Asit indisi değerlerindeki değişimler takip edilerek incelenmiştir. Asit indisi ve Amin indisi tayinleri ASTM-D-1980-67 ve ASTM-D-2074-66'ya uygun olarak yapılmıştır. Analizlerde çözücü olarak N-metilpirolidon çözücüsü kullanılmıştır.

4.2.1. Asit İndisi Tayini

Asit indisi, 1 gr örnekte bulunan asitleri nötralleştirmek için gereken mg KOH miktarının gösterir.

Reaksiyon ortamından alınan örneklerin N-metilpirolidon çözücüsünde çözünmesi sağlandıktan sonra, N/10 KOH çözeltisi ile fenolftalein indikatörlüğünde titrasyonu ile reaksiyonlara ait asit indisi sonuçları bulunmuştur.

Asit İndisi Hesabı:

$$AI = \frac{56,1 \times N \times F \times S}{T} \quad (4.1)$$

AI = [mg KOH/g polimer]

N = KOH çözeltisi normalitesi

S = N/10 KOH sarfıyatı, ml

T = Örnek miktarı

F= KOH çözeltisinin faktörü

4.2.2. Amin İndisi Tayini

Amin indisi, 1 gr örnekte bulunan bazları nötralleştirmek için gereken mg HCl miktarını gösterir.

Reaksiyon ortamından alınan örneklerin N-metilpirolidon çözücüsünde çözünmesi sağlandıktan sonra, N/10 HCl çözeltisi ile bromkrezol indikatörlüğünde titrasyonu ile reaksiyonlara ait Amin indisi sonuçları bulunmuştur.

Amin İndisi Hesabı:

$$AmI = \frac{36,46 \times N \times F \times S}{T} \quad (4.2)$$

$AI = [\text{mg HCl/g polimer}]$

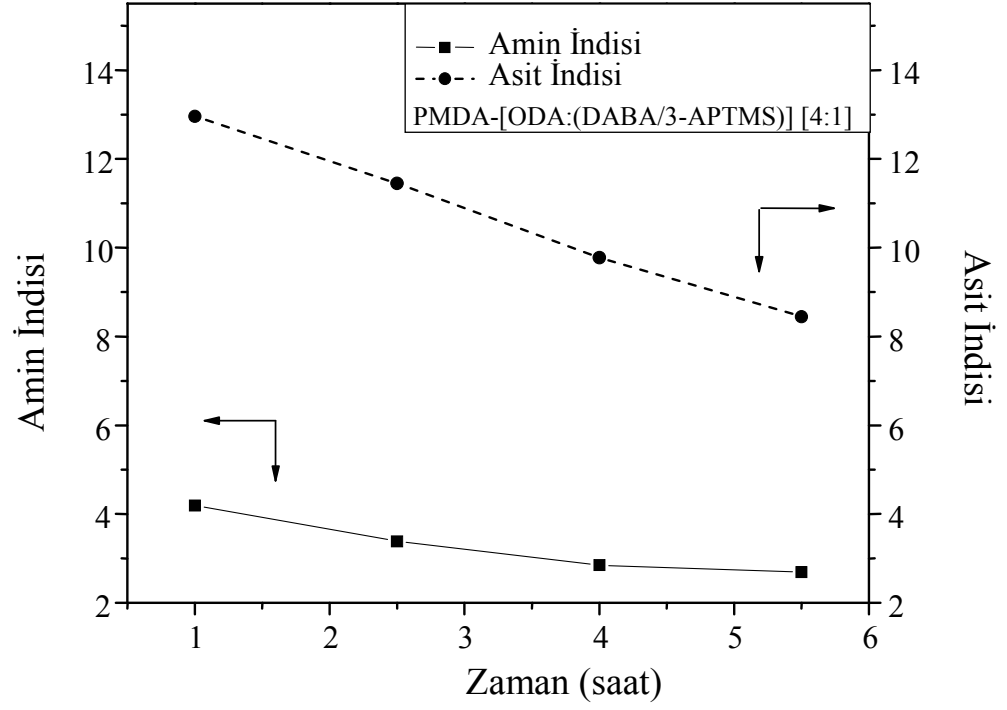
$N = \text{HCl çözeltisi normalitesi}$

$S = N/10 \text{ HCl sarfiyatı, ml}$

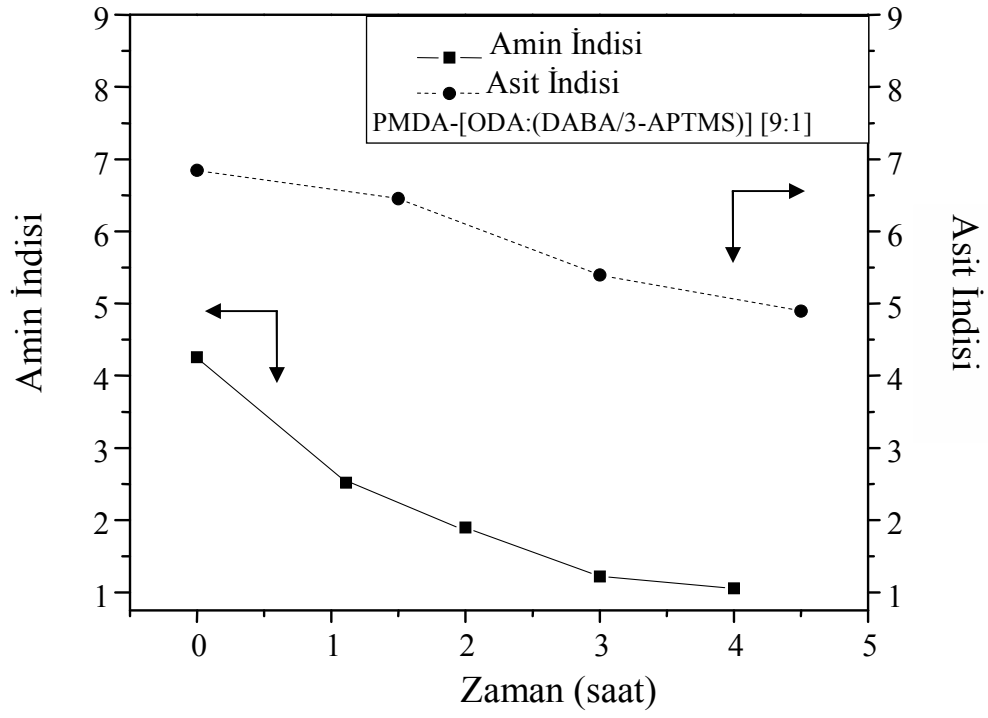
$T = \text{Örnek miktarı}$

$f = \text{HCl çözeltisinin faktörü}$

Reaksiyon ilerleyişi belirli sürelerde PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] reaksiyon karışımından alınan örneklerde Asit indisi ve Amin indisi değerlerindeki değişimler takip edilerek incelenmiştir. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'de örneklerin Asit indisi ve Amin indisi grafikleri verilmiştir. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'dan da görüldüğü gibi Asit indisi, -COOH gruplarının zamanla reaksiyona girmesinden dolayı azalmaktadır. Aynı şekilde Amin indisi de, -NH₂ gruplarının zamanla reaksiyona girmesinden dolayı azalmaktadır. Ayrıca Asit indisi ve Amin indisi değerlerindeki azalma, DABA ve 3-APTMS arasındaki amidleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.9: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] reaksiyonu reaksiyon süresi ile Aİ (mg KOH/g polimer) ve Amİ (mg HCl/g polimer) değişimi



Şekil 4.10: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] reaksiyonu reaksiyon süresi ile Aİ (mg KOH/g polimer) ve Amİ (mg HCl/g polimer) değişimi

4.3 Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

TGA analizleri ile sentezlenen ürünlerin ısı kararlılıkları incelenmiştir. Analizlerde 12-15 mg arası tartılan örnekler, platin kröze içinde oda sıcaklığından 1000 °C'ye kadar 10 °C/dak ısıtma hızı ile hava akımı (50 ml/dak.) altında ısıtılarak termal-oksidatif bozunma davranışları tesbit edilmiştir.

4.3.1. (PMDA-ODA) TGA Sonuçları

Poliamik asit kademesi üzerinden ısı işlemle hazırlanan PMDA-ODA poliamik asit ve poliimid filmine ait TGA diyagramları Şekil 4.12'de verilmiştir. Ayrıca Tablo 4.2'de polimerlerin % 10 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık, toplam ağırlık kaybı ve işlem sonundaki kalıntı miktarı verilmiştir. PMDA-ODA poliimidinin sert (rigid) yapısından dolayı bozunmaya başladığı sıcaklık yüksek çıkmıştır ve dolayısıyla ısı kararlılığı oldukça yüksektir. PMDA-ODA'dan elde edilen poliimid filmin bozunması tek basamakta gerçekleşmektedir. Toplam Ağırlık Kaybı 400 °C'de başlayıp 773 °C'de son buluyor ve % 10 kütle kaybının olduğu sıcaklık 501 °C iken toplam ağırlık kaybı % 100'dür. Ayrıca PMDA-ODA poliamik asit ürününün TGA'sı çekilmiş ve bozunma yaklaşık 60 °C'de başlayarak 170 °C civarında bitmektedir. Toplam ağırlık kaybı ise % 87 civarındadır. Ayrıca gaz geçirme denemelerinin yapıldığı sıcaklık göz önüne alınacak olursa poliimid yapısının gösterdiği bu ısı kararlılık oldukça yüksektir.

4.3.2. PMDA-(ODA:DABA)(n:m) TGA Sonuçları

Poliamik asit kademesi üzerinden ısı işlemle hazırlanan PMDA-(ODA:DABA) (4:1) ve PMDA-(ODA:DABA) (9:1) poliamik asit ve poliimid filmlerine ait TGA diyagramları Şekil 4.13'de verilmiştir. Ayrıca Tablo 4.2'de polimerlerin % 10 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık, toplam ağırlık kaybı ve işlem sonundaki kalıntı miktarı verilmiştir.

PMDA-(ODA:DABA) (4:1) ve PMDA-(ODA:DABA) (9:1) poliamik asit TGA diyagramlarında polimerlerin ilk bozunma sıcaklıkları, % 2 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık 38 °C, % 10 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık 114 °C ve toplam ağırlık kaybı % 87 olarak gözlemlenmiştir. Poliamik asit yapısında anhidrid halkasının açılmasıyla elde edilen amidik asit kopolimerlerinde görülen kütle kaybının literatür bilgilerine göre iki nedeni olabilir. Bunlardan birisi amidik asit gruplarının bir veya iki mol su çıkararak imidleşmesi diğeri de, örneklerin yüzeylerinde tutunan CO₂ ve H₂O

uzaklaşmasıdır [143]. Isı etkisi ile poli(amidik asit)lerin poliimidlere dönüşümünün tamamlanması üzerinde belirsizlik vardır. Sroog [144], TGA kullanarak 150 °C civarındaki kütle kayıplarını belirlemek için kütle spektral yöntemlerini kullanan Teleshova ve diğ.'nin [145], daha önceki gözlemlerini doğrulamışlardır. Buna göre, bu kütle kayıplarının tamamı imidleşmenin oluşmasına ve yüzeye tutunmuş olan CO₂ ve H₂O'nun kaybına bağlanmıştır.

PMDA-(ODA:DABA) (4:1) ve PMDA-(ODA:DABA) (9:1) poliimid filmlerinin bozunması tek basamakta gerçekleşmektedir. Ağırlık kaybı 410 °C'de başlayıp PMDA-(ODA:DABA) (4:1) poliimidi için 852 °C'de PMDA-(ODA:DABA) (9:1) poliimidi için 798 °C'de son buluyor ve % 10 kütle kaybının olduğu sıcaklık her iki poliimid filmde 515 °C iken, analiz sonucu bakiye kalmamıştır. TGA sonuçlarından sentezlenen kopoliimid filmlerin bozunmaya başladığı sıcaklıkta 10 °C'lik bir artışla saf poliimide göre daha iyi ısıl dayanım sergilediği gözlemlenmiştir.

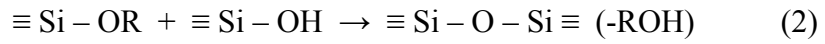
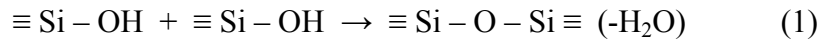
4.3.4. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] TGA Sonuçları

Poliamik asit kademesi üzerinden ısıl işlemle hazırlanan PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] poliamik asit ve poliimid filmlerine ait TGA diyagramları Şekil 4.14'de verilmiştir. Ayrıca Tablo 4.2'de polimerlerin % 10 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık, toplam ağırlık kaybı ve işlem sonundaki kalıntı miktarı verilmiştir.

PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] poliamik asit TGA diyagramlarında polimerlerin ilk bozunma sıcaklıkları % 2 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık 32 °C, % 10 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık 115 °C ve toplam ağırlık kaybı % 86,66 olarak gözlemlenmiştir. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] poliamik asit yapısının TGA ölçümü diğer polimerlerdeki gibi aynı ısıl özellikleri sergilemektedir. Bunun nedenlerinden birisi amidik asit gruplarının bir veya iki mol su çıkararak imidleşmesi diğeri de, örneklerin yüzeylerinde tutunan CO₂ ve H₂O uzaklaşması olabilir.

PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] poliimid filmlerinin bozunması tek basamakta gerçekleşmektedir. Ağırlık kaybı 411 °C'de başlayıp PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] poliimidi için 811 °C'de son buluyor ve % 10 kütle kaybının olduğu

sıcaklık poliimid filmde 520 °C iken toplam ağırlık kaybı % 98,03'dir. Amid grubu içeren polimerlerin amidizasyon prosesi sırasında karboksil grubu ve amin grubu arasındaki reaksiyon sırasında oluşan H₂O metoksi gruplarının hidrolizine sebep olabilmektedir. Bu nedenle Si-O-Si bağının oluşması ile filmlerin % 1,97 civarında bir bakiye bırakmasına sebep olabilmektedir. Sentezlediğimiz ürünün stokiometrik olarak yaklaşık % 1,5 oranında SiO₂ içermesi, 3-APTMS yapısının ürüne ilavesi ile bakiyedeki artışın sebebini açıklamaktadır. Ayrıca tamamen dönüşmemiş silika Şekil 4.11'de gösterildiği gibi alkol ve su üreterek kondenzasyon reaksiyonuna maruz kalır [146].



Şekil 4.11: Silan bileşiğinin kondenzasyon reaksiyonu

Genellikle polimer yapısına silika yapısında ürünlerin ilavesi bozunma süresince uçucu ürünlere karşı kütle transfer bariyeri ve güçlü bir yalıtkan olarak davrandığı için polimerik malzemeye ısı dayanım sağlamaktadırlar ve silisyum uçucu olmayan bileşik halinde kaldığı için bakiyede artışa sebep olmuştur [147]. Bu nedenden dolayı filmlerin ısı dayanımı 3-APTMS ilave edilmemiş yapıya göre artış göstermiştir.

4.3.5. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] Çapraz Bağlı TGA Sonuçları

Poliamik asit kademesi üzerinden ısı işlemle hazırlanan PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] çapraz bağlı poliimid filmlerine ait TGA diyagramları Şekil 4.15'de verilmiştir. Ayrıca Tablo 4.2'de polimerlerin % 10 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık, toplam ağırlık kaybı ve işlem sonundaki kalıntı miktarı verilmiştir.

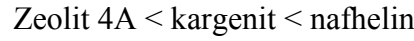
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] çapraz bağlı poliimid filmlerinin bozunması tek basamakta gerçekleşmektedir. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] çapraz bağlı poliimidi için ağırlık kaybı 450 °C'de başlayıp 795 °C'de PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] poliimidi için 804 °C'de son buluyor ve % 10 kütle kaybının olduğu sıcaklık PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] poliimidi için 530 °C iken PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] poliimidi için 535 °C'dir. Ayrıca PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] filminin % 2,8, PMDA-

[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] filminin % 2,4 civarında bir bakiyeye sahip olduğu görülmektedir. Sol-gel prosesi uygulanarak çapraz bağlanma ile Si-O-Si bağının oluşması PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] yapısında bakiyenin artmasına sebep olmuştur. Çapraz bağlama işlemi gerçekleştirilmeyen PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] yapısında bakiye miktarının % 1,97 olması ve 3-APTMS yapısının sol-jel reaksiyonuna uğraması bakiyedeki artışın nedenini açıklamaktadır.

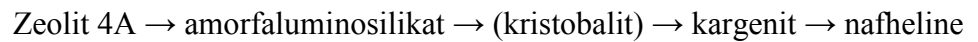
Genellikle çapraz bağlanma prosesi poliimidlerin ısı dayanımını önemli ölçüde arttırmaktadır ve polimer yapısına silika yapısında ürünlerin ilavesi bozunma süresince uçucu ürünlere karşı kütle transfer bariyeri ve güçlü bir yalıtkan olarak davrandığı için polimerik malzemeye ısı dayanım sağlamaktadırlar [147-148].

4.3.6. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] + Zeolite 4A TGA Sonuçları

Zeolit 4A ve Zeolit 13X yapılarına ait TGA diyagramları Şekil 4.16'da verilmiştir. Kosanavic ve diğ. [149] göre, sentetik Zeolit 4A 899 °C civarında kargenite, 1000 °C'den sonra % 50 kargenit ve nafhelin karışımına, 1000 °C'den sonra nafhelin dönüşümü söz konusudur. ≥ 900 °C üzerindeki sıcaklıklarda farklı fazların termodinamik kararlılığı aşağıdaki sıraya göre değişmektedir.



Sentetik Zeolit 4A'nın TGA analizi 80-200 °C bölgesinde su kaybının, 896-1000 °C arasında SiO_4 ve AlO_4 tetrahedra yapılarının reaksiyonu ile kargenitin (NaAlSiO_4) $\alpha \leftrightarrow \beta$ tersinir geçişini, susuz zeolitin bozunması ve sinterlenmiş amorf fazın oluşumunu içermektedir [150]. Öte yandan bu durum zeolit 4A'nın orjinal kristal yapısının bozunmasını ve amorf aluminosilikatın oluşumu kargenit ve belki nafhelinin vaktinden önce oluşumuna sebep olur. Böyle bir durumda zeolit 4A'nın ısı dönüşümü aşağıdaki sırada gerçekleşmektedir.



Ayrıca örnekler ısıtıldığında Si-O-Si ve Si-O-Al bağlarının eğme ve gerilmelerini üretir. Öte yandan eğme ve gerilme iskeletteki Si, Al ve O atomlarının katyonlara daha yakın olmasını sağlar ve katyonlar ve iskelet atomları arasındaki mesafenin kısalması elektrostatik itme ve Van der Waals kuvvetlerini artırır. Bu durumda ısıtma ile yapıya ısı kararlılık sağlanır.

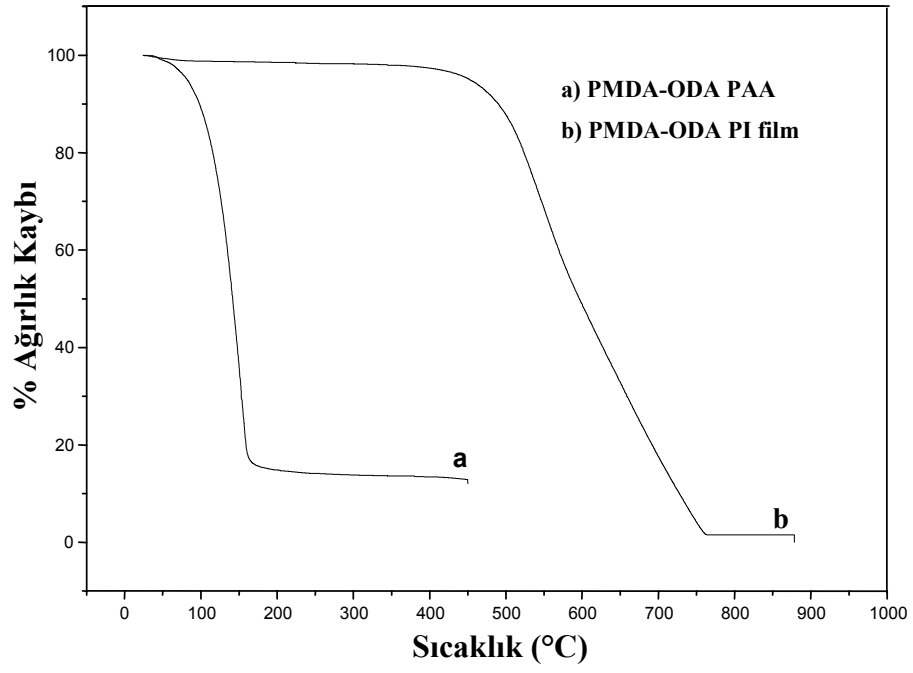
Zeolit 13X'in TGA diyagramından da görüldüğü gibi ağırlık kaybının gerçekleştiği üç basamak söz konusudur. 80-200 °C bölgesinde su kaybının, 650-800 °C arasında SiO₄ ve AlO₄ tetrahedra yapılarının reaksiyonu ile kargenitin (NaAlSiO₄) $\alpha \leftrightarrow \beta$ tersinir geçişini ve 896-1000 °C arasında susuz zeolitın bozunması ve sinterlenmiş amorf fazın oluşumunu içermektedir. TGA diyagramlarından toplam ağırlık kaybının zeolit 4A yapısı için % 17,61 ve zeolit 13X yapısı için % 21 olduğu gözlemlenmiştir. Bakiye miktarları ise oldukça yüksek olup zeolit 4A yapısı için % 82,39 ve zeolit 13X yapısı için % 79'dur.

Poliamik asit kademesi üzerinden ısıtılma işlemle hazırlanan farklı oranlarda zeolit 4A içeren PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 2-5-10-15 Zeolit 4A [9:1] poliimid filmlerine ait TGA diyagramları Şekil 4.17'de verilmiştir. Ayrıca Tablo 4.3'de polimerlerin % 10 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık, toplam ağırlık kaybı ve işlem sonundaki kalıntı miktarı verilmiştir. Zeolit katkılı poliimid filmlerinin bozunması iki basamakta gerçekleşmektedir. Farklı oranlarda zeolit içeren filmlerin hepsinde zeolit yapısındaki sudan dolayı yaklaşık 25 - 130 °C arasında su kaybı birinci basamakta gerçekleşmektedir. % 2 Zeolite 4A içeren filmin bozunmaya başladığı sıcaklık 406 °C, % 10 kütle kaybının olduğu sıcaklık 470 °C'dir ve % 1,79 civarında bir bakiyeye sahip olduğu görülmektedir. % 5 Zeolite 4A içeren filmin bozunmaya başladığı sıcaklık 369 °C, % 10 kütle kaybının olduğu sıcaklık 420 °C'dir ve % 5,94 civarında bir bakiyeye sahip olduğu görülmektedir. % 10 Zeolite 4A içeren filmin bozunmaya başladığı sıcaklık 325 °C, % 10 kütle kaybının olduğu sıcaklık 369 °C'dir ve % 9,25 civarında bir bakiyeye sahip olduğu görülmektedir. % 15 Zeolite 4A içeren filmin bozunmaya başladığı sıcaklık 370 °C, % 10 kütle kaybının olduğu sıcaklık 417 °C'dir ve % 17,39 civarında bir bakiyeye sahip olduğu görülmektedir. Tablo 4.3'den de görüldüğü gibi zeolit ilavesi ile ısıtılma dayanım bir miktar azalmaktadır. Fakat gaz ayırma işlemlerinin gerçekleşeceği sıcaklık bu sıcaklıkların altında yapıldığından membranın ayırma performansını etkilememektedir.

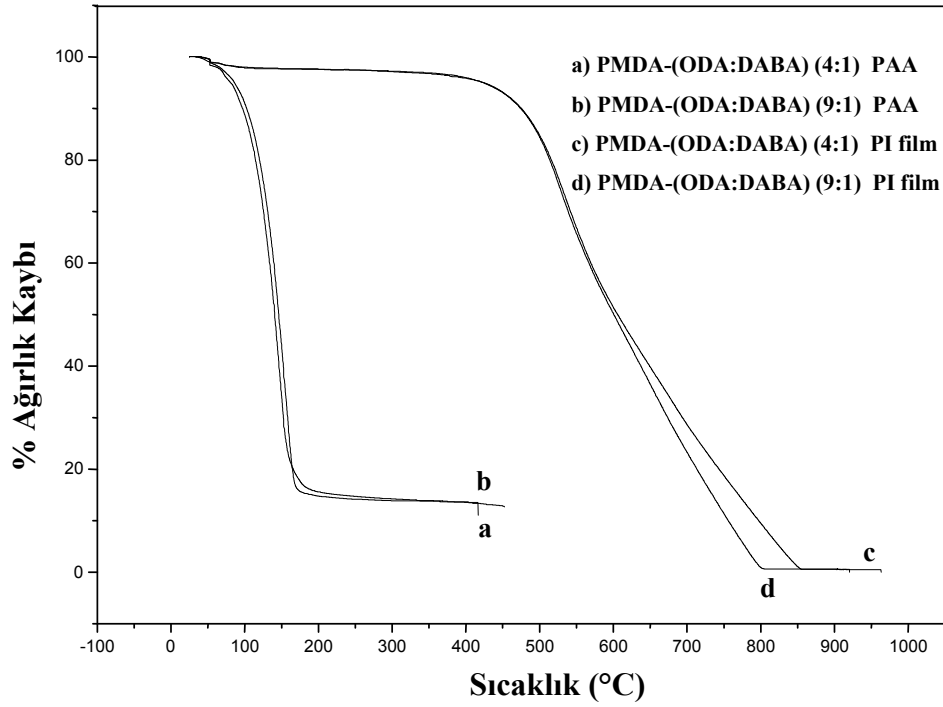
4.3.7. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] + Zeolit 13X TGA Sonuçları

Poliamik asit kademesi üzerinden ısıtılma işlemle hazırlanan farklı oranlarda zeolit 13X içeren PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 2-5-10 Zeolit 13X [9:1] poliimid filmlerine ait TGA diyagramları Şekil 4.18'de verilmiştir. Ayrıca Tablo 4.3'de

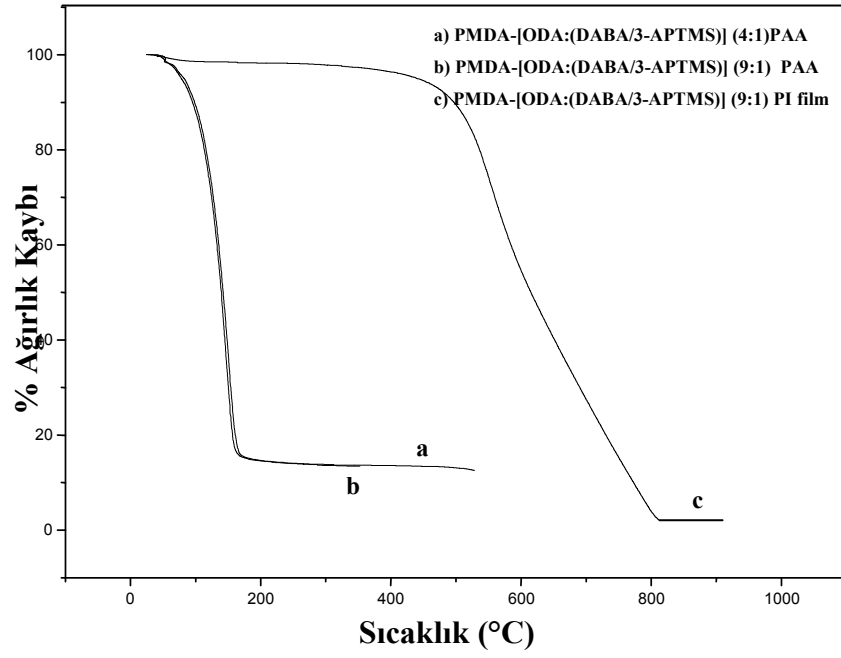
polimerlerin % 10 kütleye kaybının meydana geldiği sıcaklık, toplam ağırlık kaybı ve işlem sonundaki kalıntı miktarı verilmiştir. Zeolit katkılı poliimid filmlerinin bozunması iki basamakta gerçekleşmektedir. Farklı oranlarda zeolit içeren filmlerin hepsinde yaklaşık 25 - 170 °C arasında su kaybı birinci basamakta gerçekleşmektedir. % 2 Zeolit 13X içeren filmin bozunmaya başladığı sıcaklık 415 °C, % 10 kütleye kaybının olduğu sıcaklık 480 °C'dir ve % 1,92 civarında bir bakiyeye sahip olduğu görülmektedir. % 5 Zeolit 13X içeren filmin bozunmaya başladığı sıcaklık 408 °C, % 10 kütleye kaybının olduğu sıcaklık 446 °C'dir ve % 6,19 civarında bir bakiyeye sahip olduğu görülmektedir. % 10 Zeolit 13X içeren filmin bozunmaya başladığı sıcaklık 400 °C, % 10 kütleye kaybının olduğu sıcaklık 422 °C'dir ve % 9,65 civarında bir bakiyeye sahip olduğu görülmektedir. Tablo 4.3'den de görüldüğü gibi zeolit ilavesi ile ısı dayanımı bir miktar azalmaktadır. Fakat bu durum gaz geçirme deneylerinin yapıldığı sıcaklık göz önüne alınacak olduğunda poliimid yapısının gösterdiği bu ısı kararlılığı oldukça yüksektir.



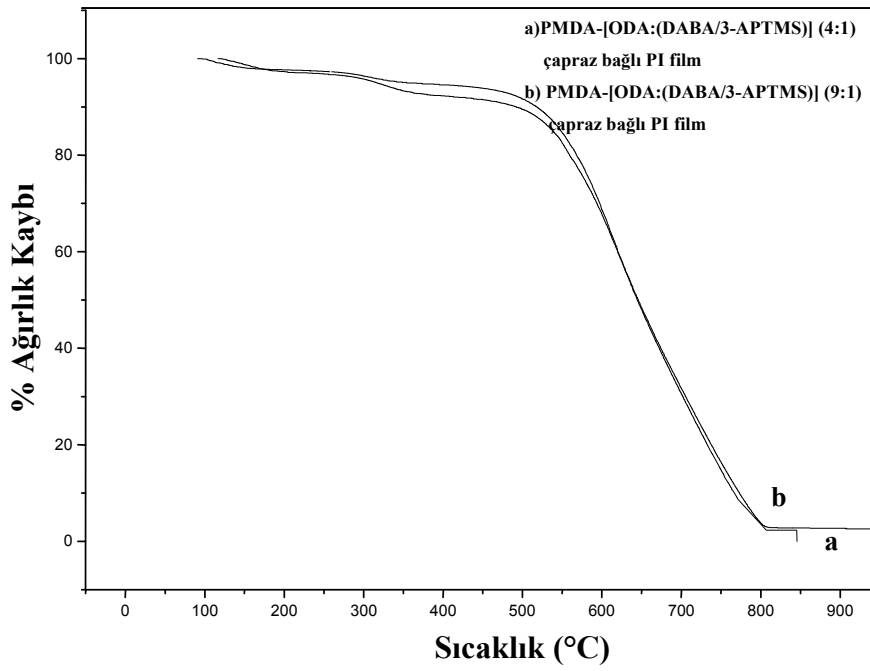
Şekil 4.12: PMDA-ODA poliamik asit ve poliimid filmine ait TGA diyagramları



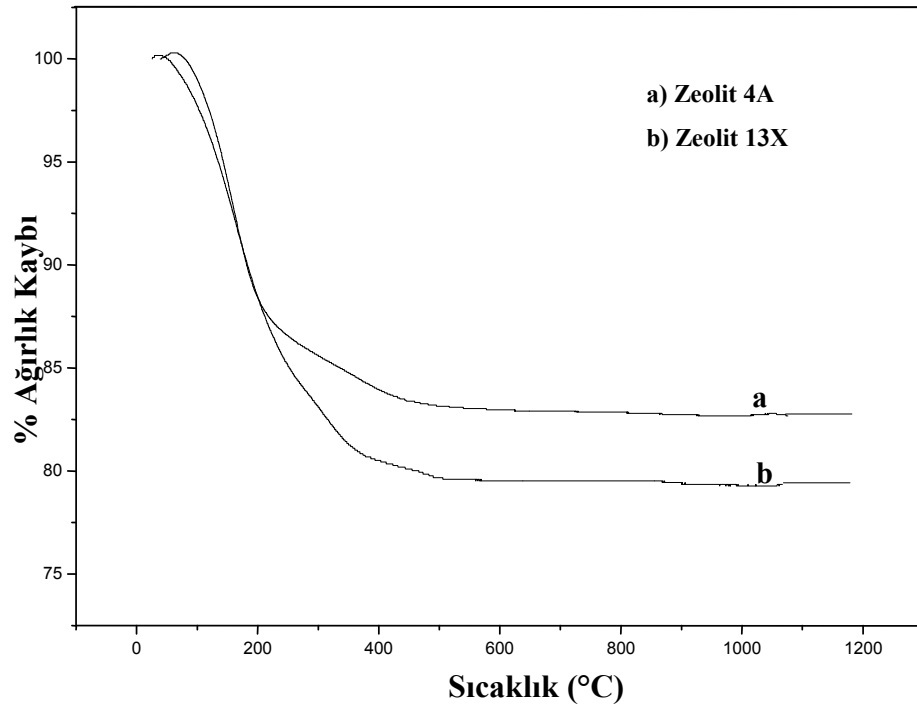
Şekil 4.13: PMDA-(ODA:DABA) (4:1) ve PMDA-(ODA:DABA) (9:1) poliamik asit ve poliimid filmlerine ait TGA diyagramları



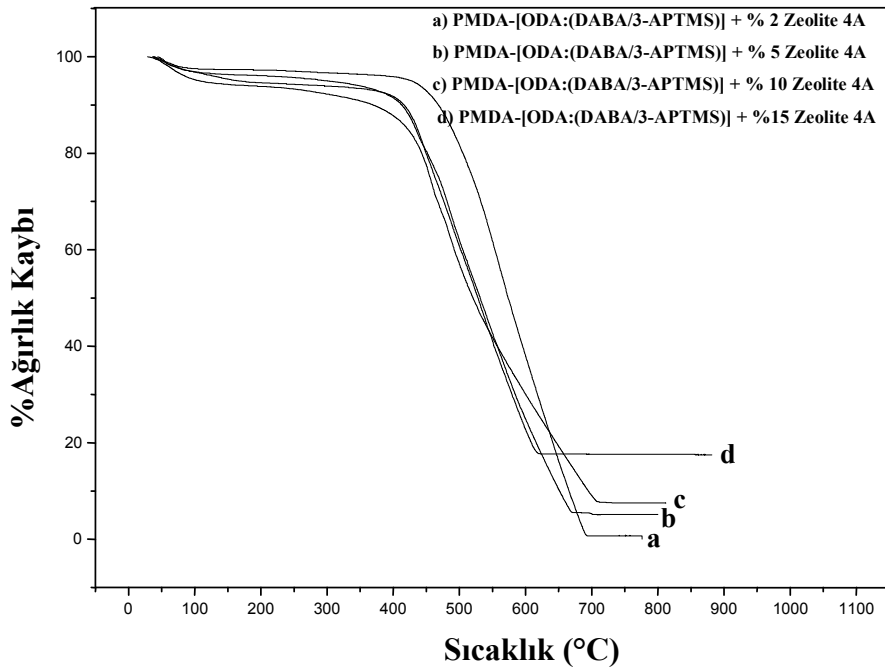
Şekil 4.14: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (4:1) ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) poliamik asit ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] poliimid filmlerin TGA diyagramları



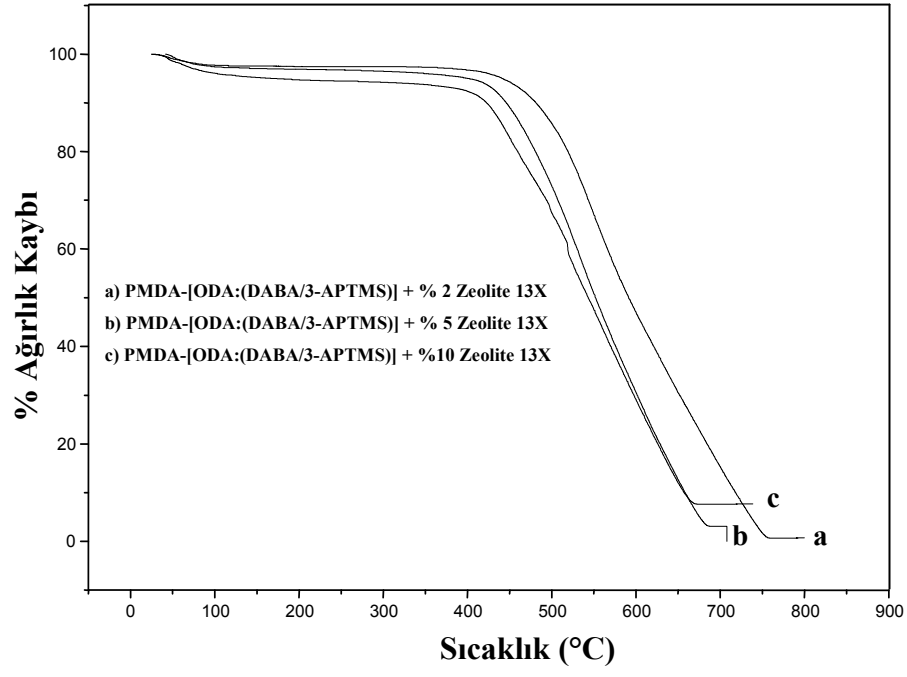
Şekil 4.15: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (4:1) ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) çapraz bağlı poliimid filmlerin TGA diyagramları



Şekil 4.16: Zeolit 4A ve Zeolit 13X yapılarına ait TGA diyagramları



Şekil 4.17: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + Zeolite 4A [9:1] poliimid filmlerin TGA diyagramları



Şekil 4.18: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + Zeolite 13X [9:1] poliimid filmlerin TGA diyagramları

Tablo 4.2: Sentezlenen poliimid filmlerin ısı ve oksitlenme ile bozunmaya karşı dayanıklılıkları

Kullanılan Başlangıç Maddeleri	Sıcaklık (°C)		Bakiye %
	% 10 A.K.	Toplam A.K.	
PMDA-ODA	501	100	-
PMDA-(ODA:DABA) (4:1)	515	100	-
PMDA-(ODA:DABA) (9:1)	515	100	-
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1]	520	98,03	1,97
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] Çapraz Bağlı	535	97,2	2,8
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] Çapraz Bağlı	530	97,6	2,4

Tablo 4.3: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % Zeolit 4A ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % Zeolite 13X filmlerinin ısı ve oksitlenme ile bozunmaya karşı dayanıklılıkları

Kullanılan Başlangıç Maddeleri	Sıcaklık (°C)		Bakiye %
	% 10 A.K.	Toplam A.K. (%)	
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 2 Zeolit 4A	467	98,21	1,79
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 5 Zeolit 4A	420	94,06	5,94
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 10 Zeolit 4A	369	90,75	9,25
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 15 Zeolit 4A	417	82,61	17,39
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 2 Zeolit 13X	480	98,08	1,92
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 5 Zeolit 13X	446	93,81	6,19
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 10 Zeolit 13X	422	90,35	9,65

4.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analiz Sonuçları

DSC denemeleri sentezlenen polimerik malzemelerin camsı geçiş sıcaklığını (T_g) belirlemek için gerçekleştirilmiştir. Sawyer ve diğ. [151], camsı geçiş sıcaklığının polimer zincirinin iç esnekliği ile uyum sağladığını belirtmişlerdir. Camsı geçiş sıcaklığı bir çok faktörden etkilenmesine rağmen polimer esnekliğini ölçmede popülerdir. Gözlemlenen T_g 'yi etkileyen diğer faktörler; molekül içi etkileşimler, molekül ağırlığı, örneğin ısı geçmişi, ölçüm hızı ve kullanılan ölçüm metodu gibi deneysel şartlardır.

Bazı durumlarda aromatik poliimidlerin camsı geçiş sıcaklığını DSC ile ölçmek mümkün olmayabilir. Çünkü aromatik poliimidlerin sert (rigid) yapısı ısı kapasitesinde artışa sebep olur ve camsı geçiş sıcaklığı geniş bir aralığa yayılarak okunması güçleşir. Bu nedenle yavaş soğutmayı takiben hızlı ısıtma ya da hızlı soğutmayı takiben yavaş ısıtma ile bu durumun üstesinden gelinmeye çalışılır. Genellikle ısıtma ve soğutma hızları arasındaki farklılık geri dönüş hatası etkilerini yaratır ve bu durumda DSC'de endoterm ya da ekzoterm olarak görülür [152]. Bu amaçla örnekler 80 ml/dk'lık azot akımı altında, ilk olarak 20 °C/dk'lık ısıtma hızı ile 500 °C'ye kadar ısıtılarak, 500 °C/dk'dan 50 °C/dk'lık soğutma hızı ile 25 °C'ye soğutulup 10 °C/dk'lık ısıtma hızı ile 400 °C'ye kadar ısıtılarak incelenmiştir.

4.4.1. (PMDA-ODA) DSC Sonuçları

Şekil 4.19'da PMDA-ODA yapısına ait DSC diyagramı gösterilmiştir. Tablo 4.4'de ise T_g değerleri özetlenmiştir. Dianhidritlerdeki köprü grupların doğası dianhidritin elektron ilgisini ve ayrıca T_g 'sini de etkilemektedir. Bu nedenle yüksek E_a 'ya sahip dianhidritler yüksek camsı geçiş sıcaklığı göstermektedirler. Elektron ilgisi PMDA>BPDA>BTDA>ODPA şeklinde olan dianhidritlerin T_g değerleri de aynı sırada artış göstermektedirler. Literatürde bulunan değerlerde PMDA-ODA poliimidinin T_g değeri 280 °C iken, BPDA-ODA poliimidi için 221 °C, BTDA-ODA poliimidi için 216 °C, ODPA-ODA poliimidi için 199 °C'dir [153]. Şekil 4.19'dan da görüldüğü gibi sentezlediğimiz PMDA- ODA poliimidinin T_g değeri 290 °C bulunmuştur.

4.4.2. PMDA-(ODA:DABA)(n:m) DSC Sonuçları

Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de PMDA-(ODA:DABA) (4:1) ve PMDA-(ODA:DABA) (9:1) yapısına ait DSC diyagramı gösterilmiştir. Tablo 4.4'de ise T_g değerleri özetlenmiştir. PMDA-(ODA:DABA) (4:1) poliimidi için 346 °C'de camsı geçiş sıcaklığı

gözlemlenirken, PMDA-(ODA:DABA) (9:1) poliimidi için 352 °C’de camsı geçiş sıcaklığı gözlemlenmiştir. DABA’nın ilavesi PMDA-ODA poliimidinin camsı geçiş sıcaklığında % 20 oranında bir artışa sebep olmuştur.

4.4.3. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] DSC Sonuçları

PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (4:1) ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) poliamik asit ve poliamik asit kademesi üzerinden ısıl imidleşme ile hazırlanan farklı oranlarda silika içeren poliimid film yapılarının camsı geçiş sıcaklığındaki değişimler Şekil 4.22 ve Şekil 4.23’de verilmiştir. Tablo 4.4’de ise T_g değerleri özetlenmiştir.

Tablo 4.4’den de görüldüğü gibi DABA ve 3-APTMS’nin amidleşme reaksiyonu ile elde edilen ürünün PMDA-ODA yapısına ilavesi ile camsı geçiş sıcaklıklarında önemli değişimler söz konusudur. Polimer örneklerin her ikisinde de camsı geçiş sıcaklığında iki değişim gözlemlenmiştir. Bu durum elde edilen polimerlerde faz ayrımlı yapıyı belirtmektedir. Dianhidrit-diamin ve dianhidrit-amid fazı kısımları arasında varolan heterojenlikten dolayı iki faz açık bir şekilde ayrılmıştır. Düşük sıcaklıktaki pik (T_{g1}) dianhidrit-amid fazı ile ilgilidir. Daha yüksek sıcaklıktaki pik (T_{g2}) dianhidrit-diamin fazı ile ilgilidir. İkinci pikin saf poliimide göre 70 °C civarında yüksek olmasının sebebi ise dianhidrit-diamin yapısına silan yapısının etkisinden dolayıdır. Tipik olarak, tanecikli bir sistemin camsı geçiş sıcaklığı artan partikül içeriği ile artmaktadır. Bunun sebebi ise partikül ilavesi ile zincirlerin hareketliliğinin azalması ve camsı geçiş sıcaklıklarında artış gözlemlenmesidir. Bu da gösteriyor ki inorganik bir katkı maddesi ilavesi membranın sadece yapısını değil ısıl kararlılığında etkilemektedir.

PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] poliimidi 107 ve 339 °C’de, PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] poliimidi 104 ve 322 °C’de camsı geçiş sıcaklığı sergilemişlerdir. [4:1] oranındaki poliimidin silan miktarı ağırlıkça % 8,1 iken, [9:1] oranındaki poliimidin silan miktarı % 4,15’tir. Sentezlenen polimerlerde silan miktarı artışı camsı geçiş sıcaklığını arttırmıştır.

4.4.4. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] Çapraz Bağlı DSC Sonuçları

Şekil 4.24 ve Şekil 4.25’de PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] çapraz bağlı poliimid filmlerine ait DSC diyagramları gösterilmiştir. Tablo 4.4’de ise T_g değerleri özetlenmiştir.

Sentezlenen poliimidler tek camsı geçiş sıcaklığı gösterirken, PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] çapraz bağlı poliimidi 342 °C’de ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] çapraz bağlı poliimidi 315 °C’de T_g sergilemişleridir. Camsı geçiş sıcaklığı polimerin zincir esnekliğinin bir ölçüsüdür ve çapraz bağlanma ile polimer zincirlerinin esnekliği azalmaktadır. Şekil 4.24 ve Şekil 4.25’den de görüldüğü gibi [4:1] yapısı, çapraz bağlı olmayana göre daha yüksek camsı geçiş sıcaklığı göstermesine rağmen, [9:1] yapısı, çapraz bağlı olmayana göre bir miktar düşüş söz konusu olmuştur.

4.4.5. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] + Zeolite 4A DSC Sonuçları

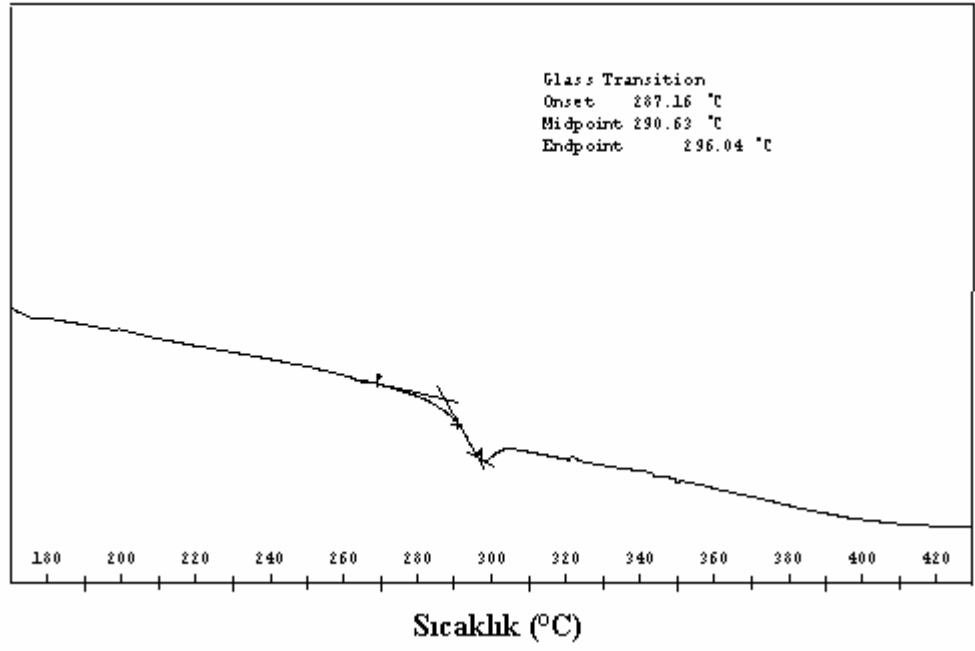
Şekil 4.26, 4.27 ve 4.28’de PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1]+ % 5-10-15 Zeolite 4A yapılarına ait DSC diyagramları gösterilmiştir. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1]+ % 2 Zeolite 4A yapıları için T_g değeri gözlemlenememiştir. Bunun nedeni DSC denemeleri sırasındaki şartlardan kaynaklanıyor olabilir. Tablo 4.5’de ise polimerlerin T_g değerleri özetlenmiştir.

Zeolit katkılı membranların T_g değerleri saf poliimid ve silan katkılı poliimidlere göre genelde pek fazla değişiklik sergilememişlerdir.

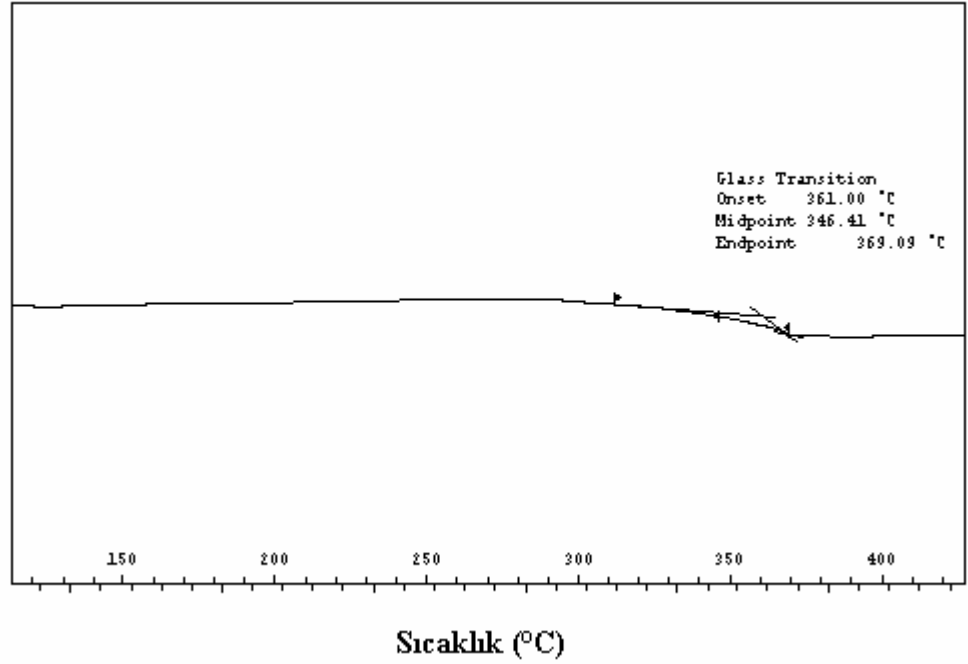
4.4.6. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] + Zeolite 13X DSC Sonuçları

Şekil 4.29 ve 4.30’da PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1]+ % 2-10 Zeolite 13X yapılarına ait DSC diyagramları gösterilmiştir. Tablo 4.5’de ise T_g değerleri özetlenmiştir.

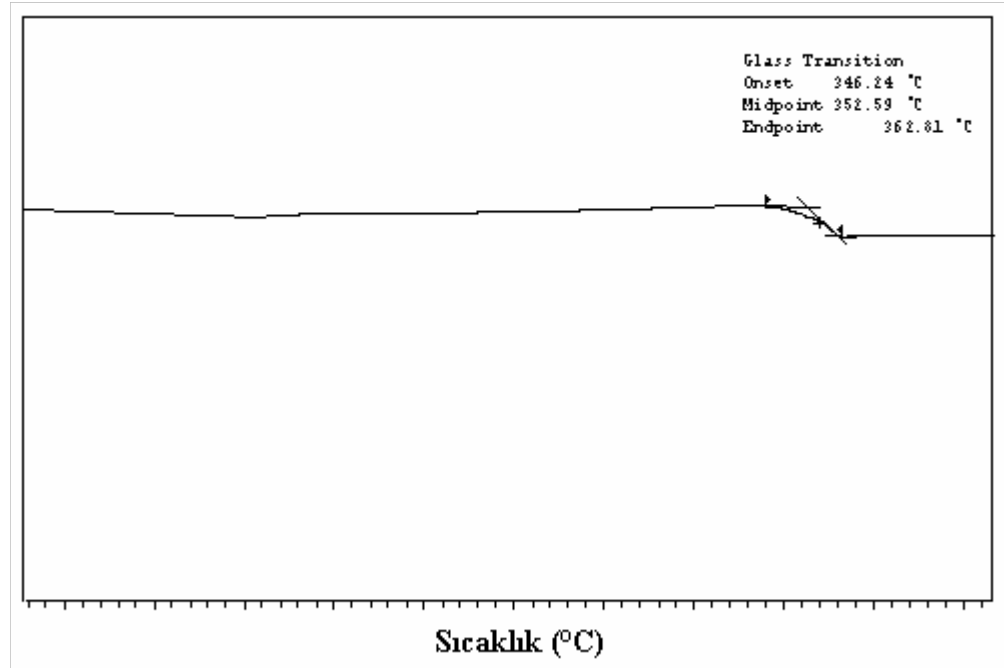
Zeolit katkılı membranların T_g değerleri saf poliimid ve silan katkılı poliimidlere göre genelde pek fazla değişiklik sergilememişlerdir.



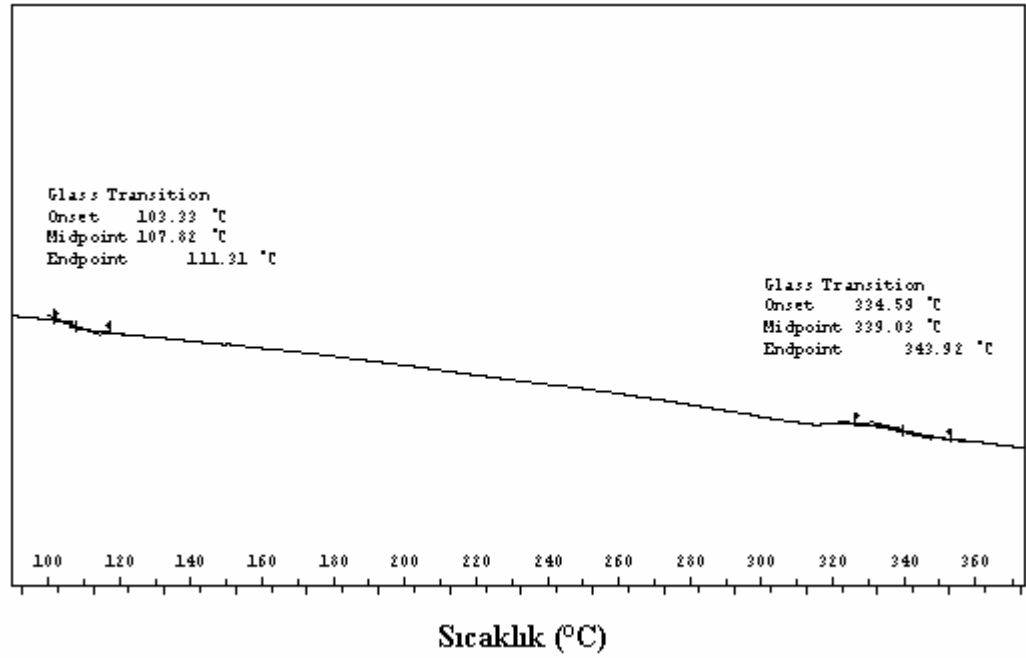
Şekil 4.19: PMDA-ODA poliimid filmine ait DSC eğrisi



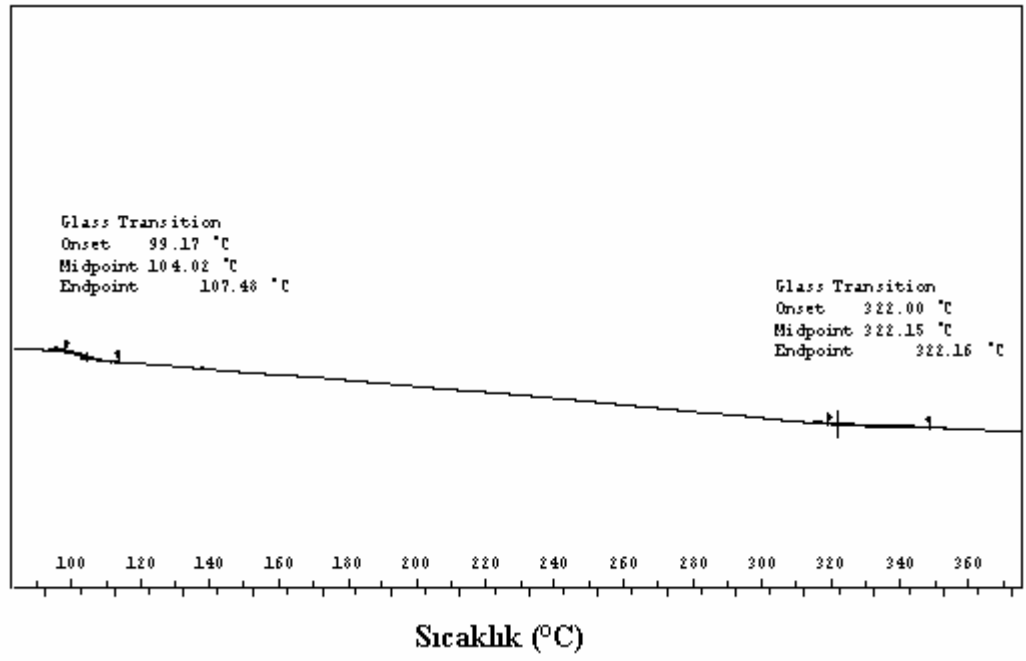
Şekil 4.20: PMDA-(ODA:DABA) (4:1) poliimid filmine ait DSC eğrisi



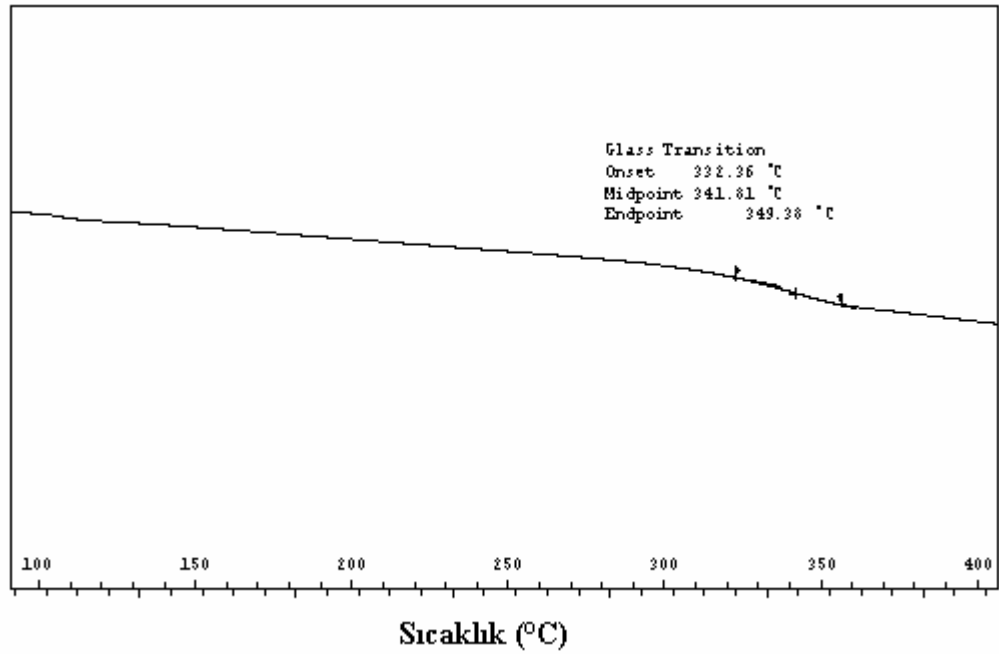
Şekil 4.21: PMDA-(ODA:DABA) (9:1) poliimid filmine ait DSC eğrisi



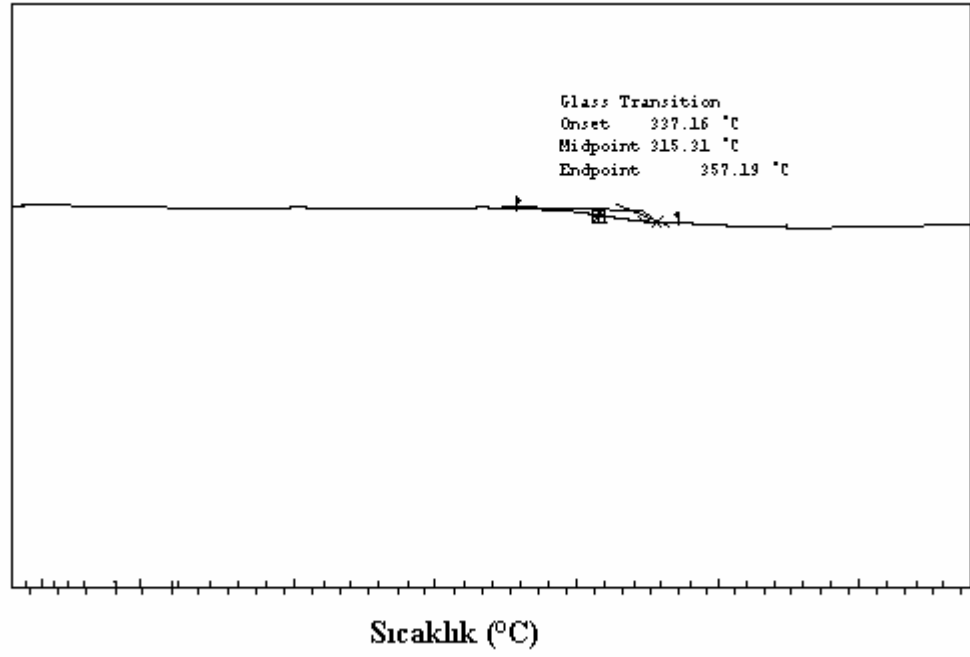
Şekil 4.22: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (4:1) poliimid filmine ait DSC eğrisi



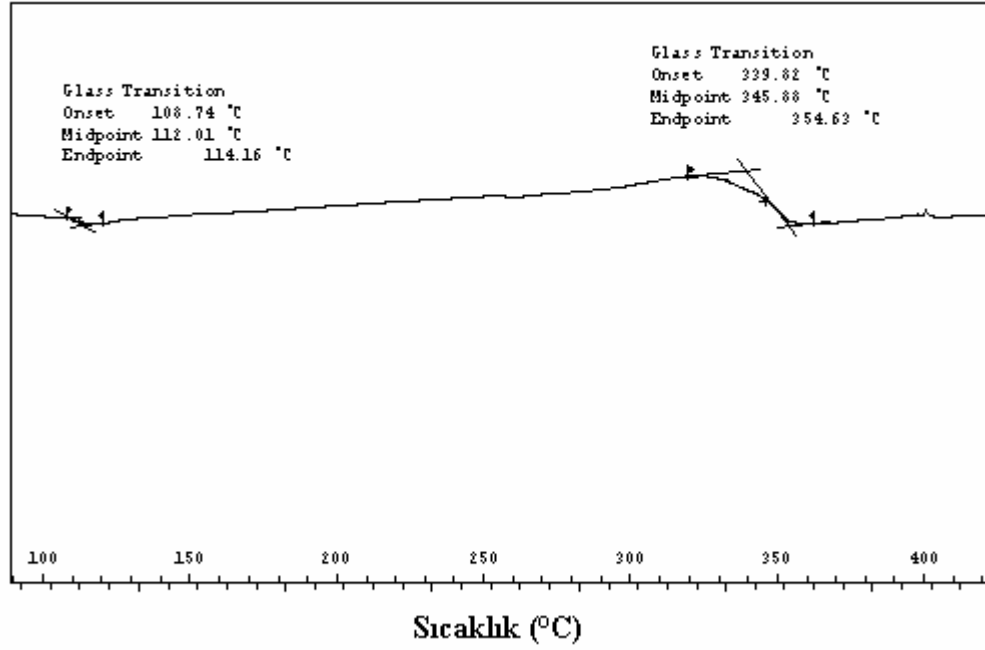
Şekil 4.23: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) poliimid filmine ait DSC eğrisi



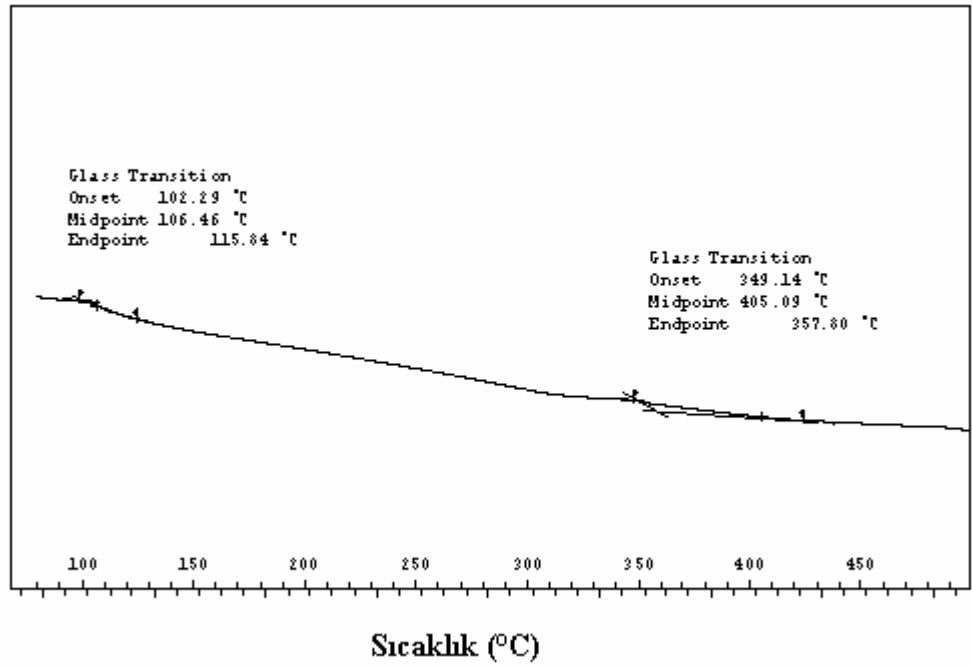
Şekil 4.24: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (4:1) çapraz bağlı poliimid filmine ait DSC eğrisi



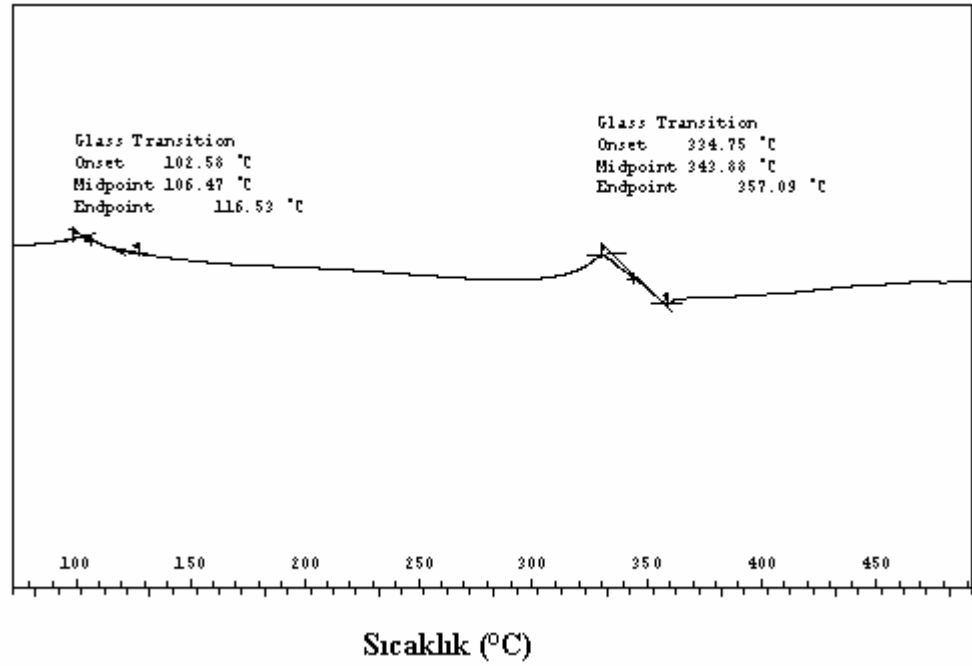
Şekil 4.25: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) çapraz bağlı poliimid filmine ait DSC eğrisi



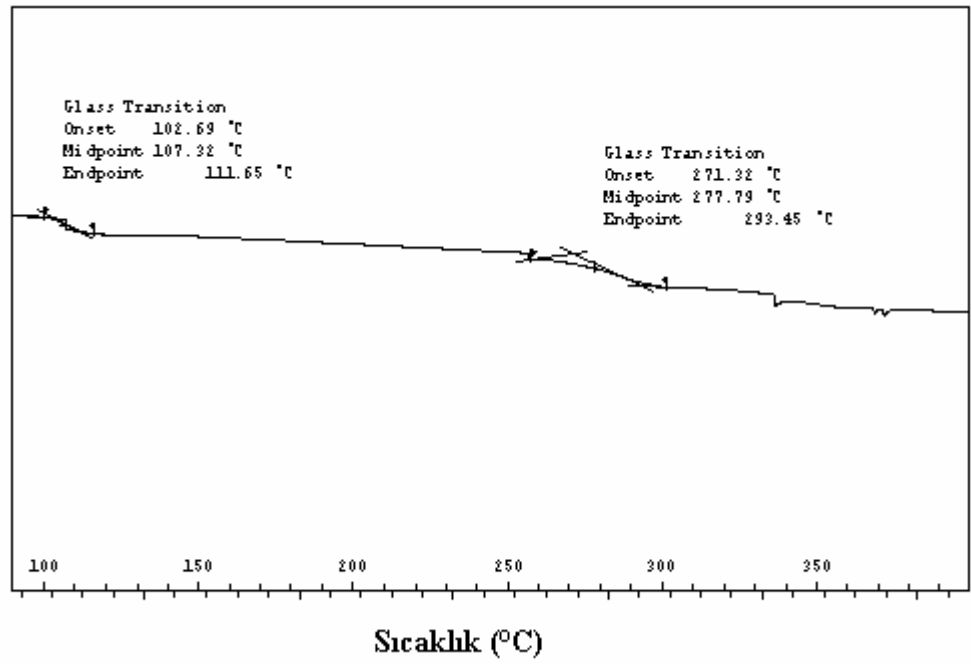
Şekil 4.26: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) + % 5 Zeolit 4A poliimid filmine ait DSC eğrisi



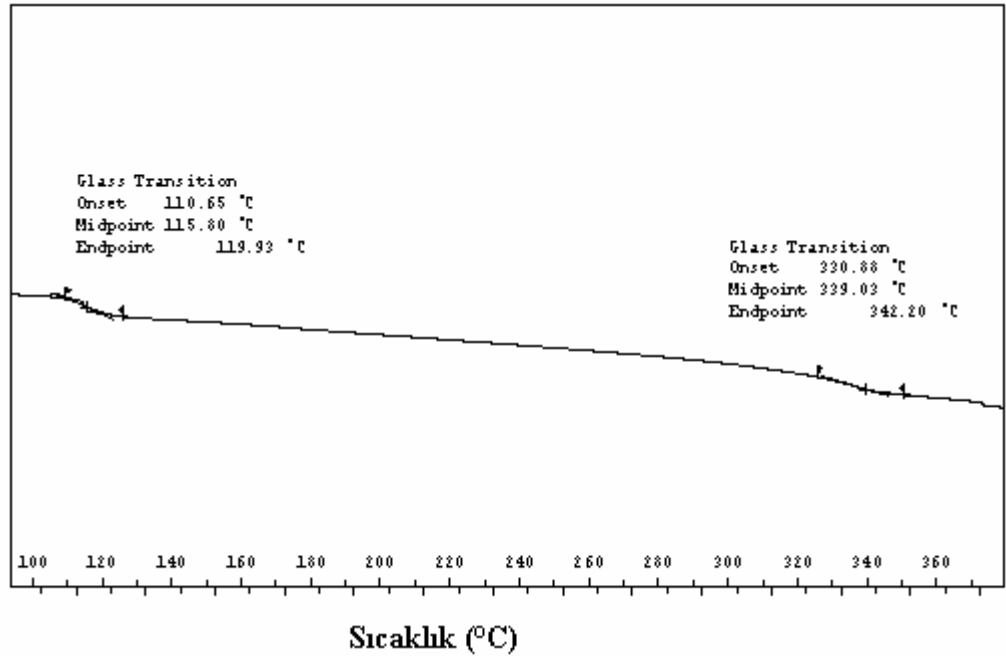
Şekil 4.27: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) + % 10 Zeolit 4A poliimid filmine ait DSC eğrisi



Şekil 4.28: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) + % 15 Zeolit 4A poliimid filmine ait DSC eğrisi



Şekil 4.29: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) + % 2 Zeolit 13X poliimid filmine ait DSC eğrisi



Şekil 4.30: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) + % 10 Zeolit 13X poliimid filmine ait DSC eğrisi

Tablo 4.4: Sentezlenen poliimid filmlerine ait camsı geçiş sıcaklığı değerleri

Kullanılan Başlangıç Maddeleri	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)
PMDA-ODA	290	-
PMDA-(ODA:DABA) (4:1)	346	
PMDA-(ODA:DABA) (9:1)	352	
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1]	107	339
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1]	104	322
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] Çapraz Bağlı	342	
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] Çapraz Bağlı	315	

Tablo 4.5: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % Zeolit 4A ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % Zeolite 13X poliimid filmlerine ait camsı geçiş sıcaklığı değerleri

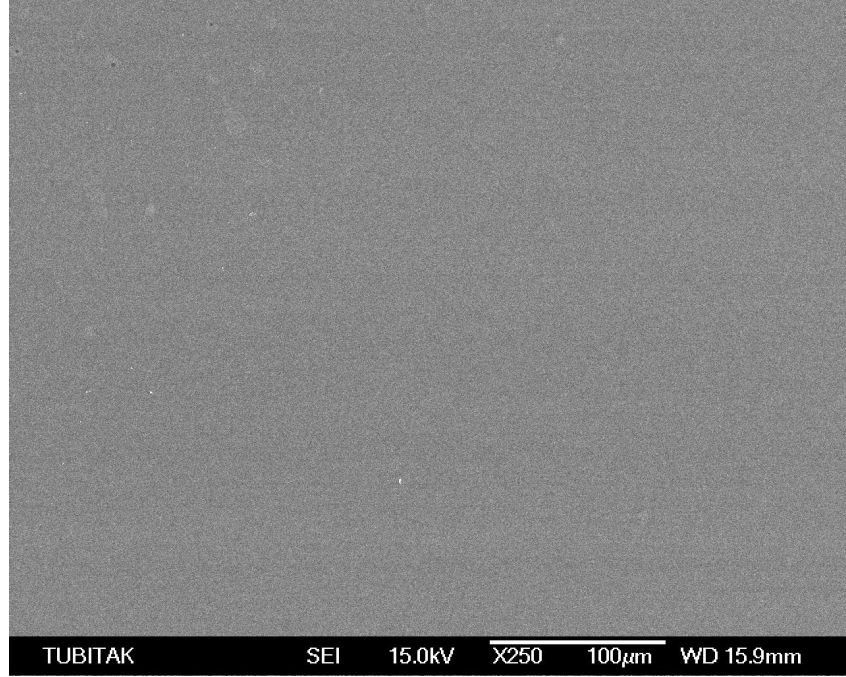
Kullanılan Başlangıç Maddeleri	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 2 Zeolit 4A	-	-
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 5 Zeolit 4A	118	345
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 10 Zeolit 4A	106	405
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 15 Zeolit 4A	106	343
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 2 Zeolit 13X	107	277
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 5 Zeolit 13X	-	-
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 10 Zeolit 13X	115	339

4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS) Analiz Sonuçları

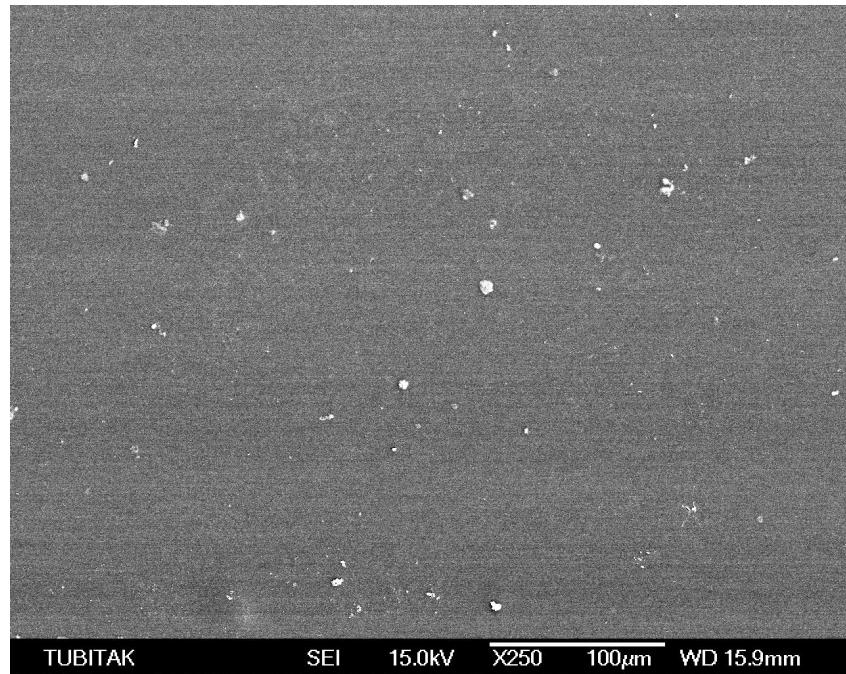
SEM çalışmalarında, sentezlenen membranların farklı büyütme oranlarında ve değişik bölgeleri içeren fotoğrafları çekilmiştir. SEM-EDS çalışmalarında, birçok bölge taraması sonucunda, örnekleri en iyi temsil ettiği düşünülen bölgelerin partikül analizi yapılmıştır. Şekil 4.31-4.40 arasında hazırlanmış filmlere ait SEM fotoğrafları ve EDS analizleri görülmektedir. Örneklerin hemen hemen hepsi için 100 μm 'de genel görüntü alınmıştır.

PMDA-(ODA:DABA) (4:1)'den elde edilen filmin kesiti Şekil 4.31'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi filmde herhangi bir tane dağılımına ve gözle görünür kusurlara bu büyütmede ve ayrıca 30.000 büyütmede rastlanılmamıştır. PMDA-ODA ve PMDA-(ODA:DABA) (9:1) poliimidleri içinde aynı durum söz konusudur, onlarda da herhangi bir tane dağılımına ve gözle görünür kusurlara rastlanmamıştır. Şekil 4.32'de PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] yapısına ait SEM fotoğrafı verilmiştir. Silika partiküllerinin ortalama çaplarına bakıldığında ortalama $\text{çap} + \text{standart sapma}$ 3,30 $\mu\text{m} \pm 1,31$ bulunmuştur. Şekil 4.32'den de görüldüğü gibi 3-APTMS ilavesi ile beyaz küresel partiküller halinde homojen kompozit membranlar hazırlamak mümkün olmuştur. Bu durum PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] yapısı içinde geçerlidir ve ayrıca filmlerin yüzeyinde herhangi bir çatlak veya kusur gözlemlenmemiştir. Şekil 4.38'de PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] örneğinin EDS analizinde partikül analizi ile 3-APTMS'nin yapıya bağlandığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.32-4.37 arasında zeolit katkılı poliimidlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Zeolit ilavesi ile sentezlenen filmlerde zeolit dağılımının homojen bir şekilde olduğu ve zeolitlerin topaklanarak aglomerasyona sebep olmadığı görülmüştür ve zeolit miktarı arttığında dahi zeolit aglomerasyonu gözlemlenmemiştir. Ayrıca zeolit katkılı poliimidlerin hazırlanması denemelerinde zeolit ilavesini NMP çözücüsü kullanarak sentezlediğimiz polimerlerde zeolit tanecikleri film yüzeyinde belirgin çökelmeler oluştururken, çözücü olarak etanol kullandığımız denemelerde elde edilen membranlar homojen bir dağılıma, polimer ve zeolit arasında kusur içermeyen bir yüzeye ve mat bir yüzeye sahiptirler. Ayrıca zeolit partiküllerinin ortalama çapları hesaplandığında % 10 zeolit 4A için ortalama $\text{çap} + \text{standart sapma}$ 3,15 $\mu\text{m} \pm 3,02$, % 15 zeolit 4A için 0,066 $\mu\text{m} \pm 1,54$, % 2 zeolit 13X için ortalama $\text{çap} + \text{standart sapma}$ 5,05 $\mu\text{m} \pm 2,33$, % 5 zeolit 13X için 1,11 $\mu\text{m} \pm 4,87$ ve % 10 zeolit 13X için 1,38 $\mu\text{m} \pm 2,42$ bulunmuştur. Ayrıca Şekil 4.39 ve Şekil

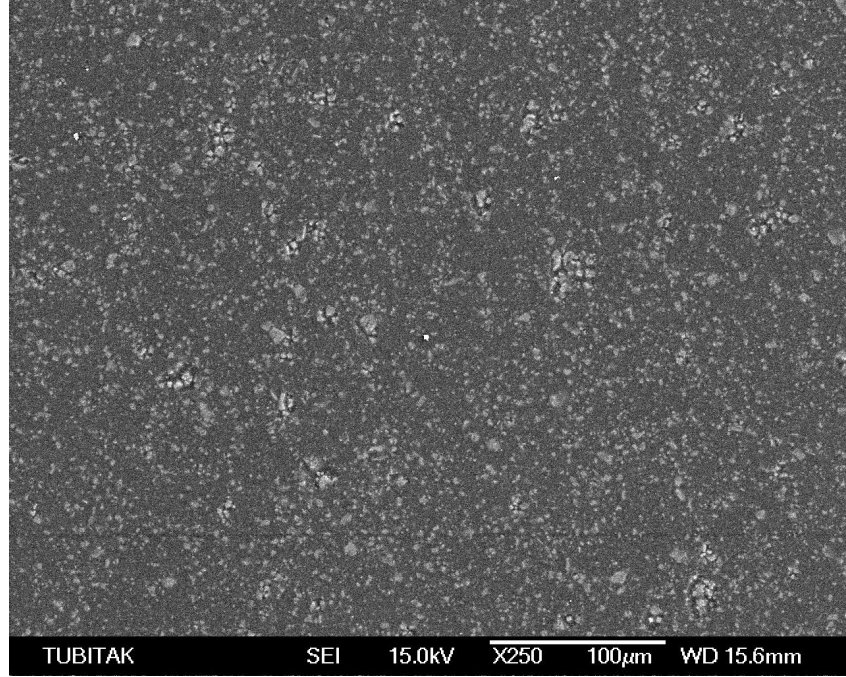
4.40’da SEM-EDS alışmaları ile zeolit katkılı poliimidlerde bölge taraması yapılarak partikül analizi ile yapı incelenmiştir. Zeolit 4A ve zeolit 13X katkılı örneklerin EDS analizinde partikül analizi ile zeolitlerin varlığı ispatlanmıştır.



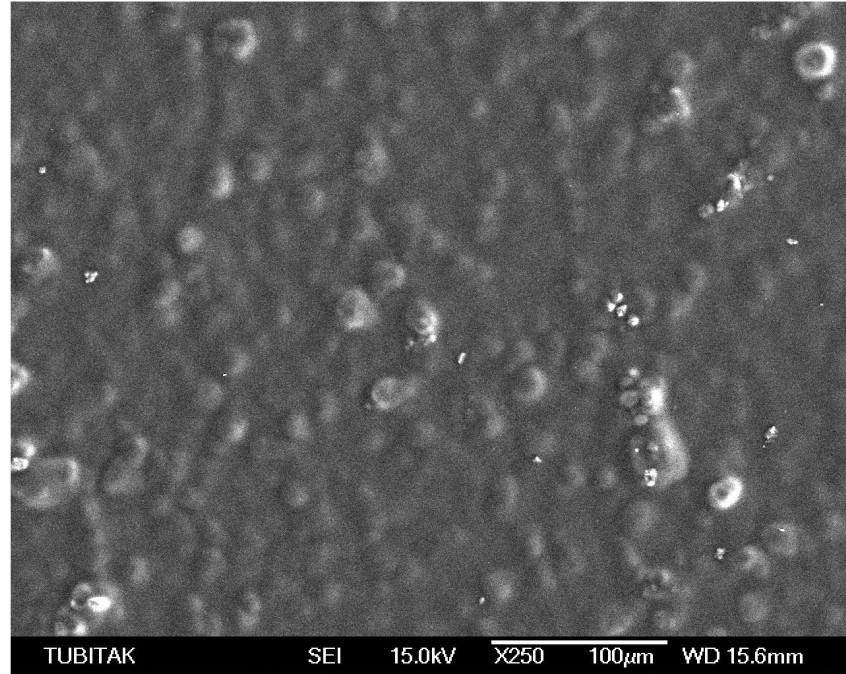
Şekil 4.31: PMDA-(ODA:DABA) (4:1) poliimid filmine ait SEM fotoğrafı



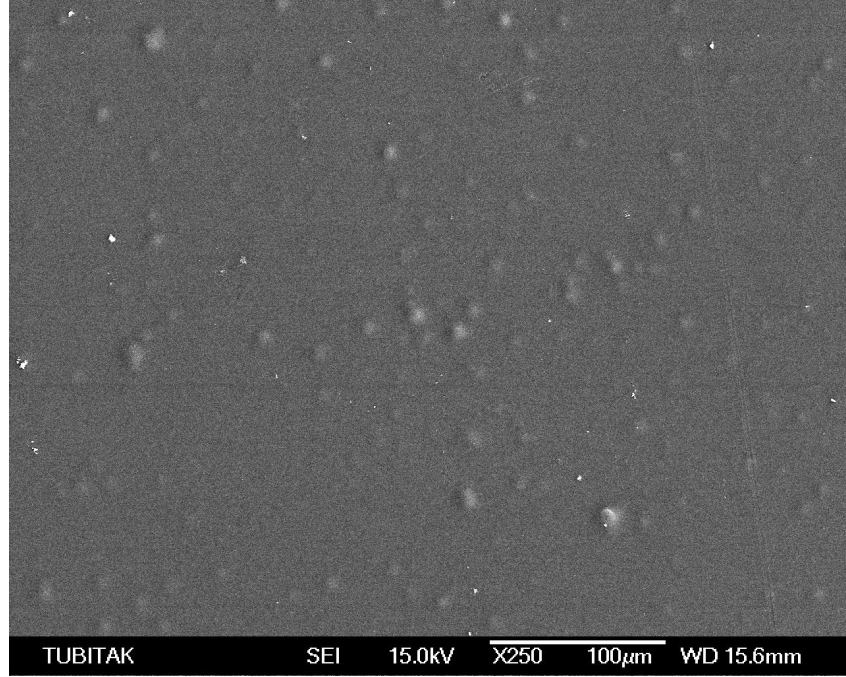
Şekil 4.32: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] poliimid filmine ait SEM fotoğrafı



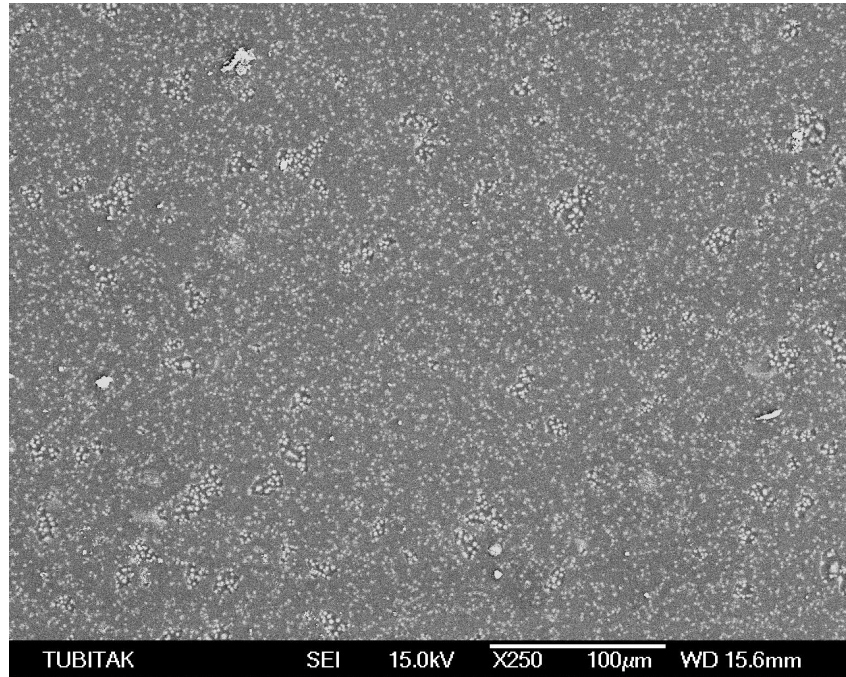
Şekil 4.33: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] + % 10 Zeolit 4A poliimid filmine ait SEM fotoğrafı



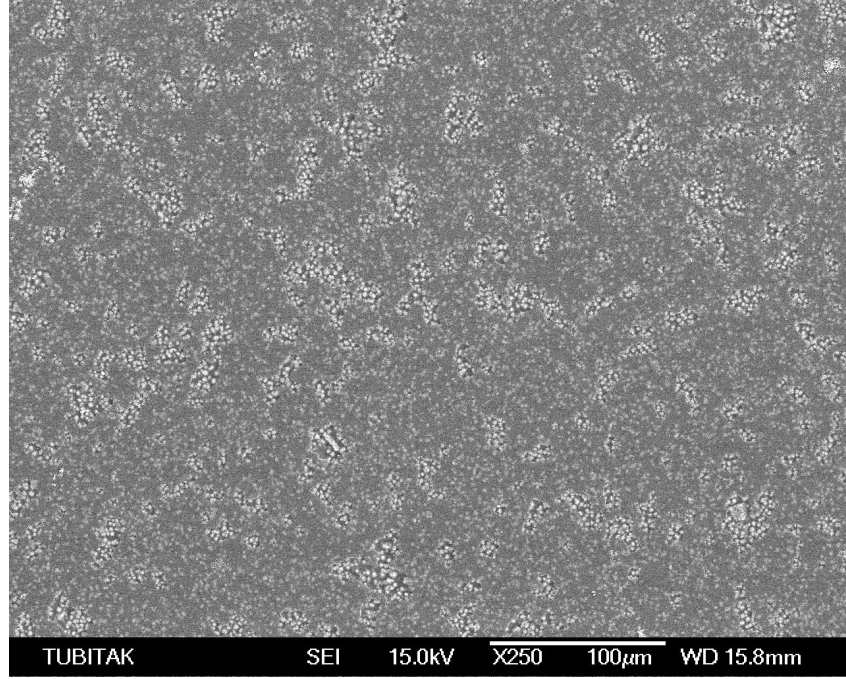
Şekil 4.34: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) + % 15 Zeolit 4A poliimid filmine ait SEM fotoğrafı



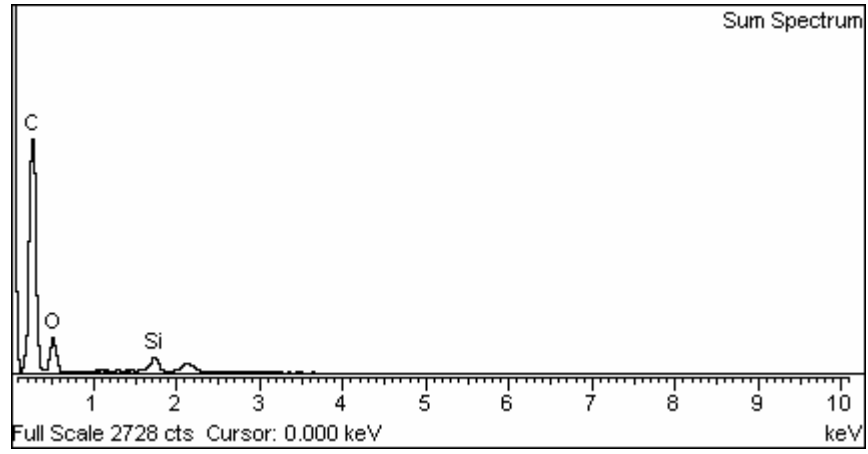
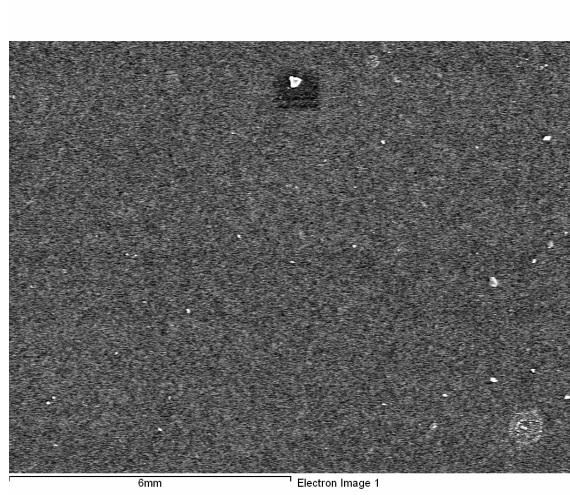
Şekil 4.35: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) + % 2 Zeolit 13X poliimid filmine ait SEM fotoğrafı



Şekil 4.36: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) + % 5 Zeolit 13X poliimid filmine ait SEM fotoğrafı

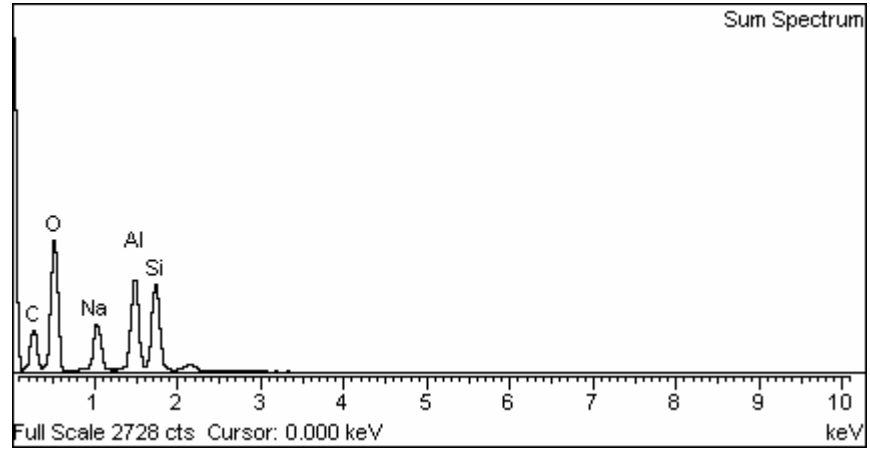
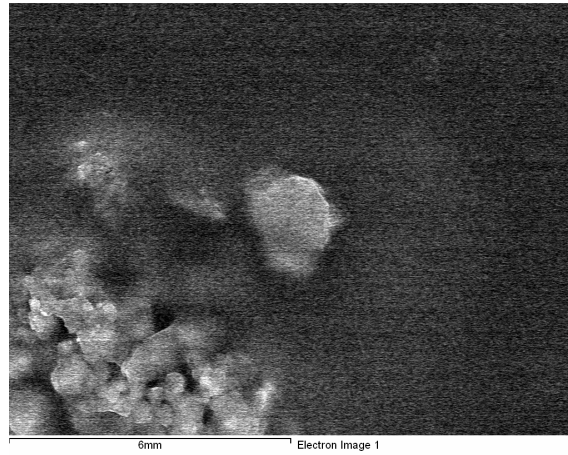


Şekil 4.37: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) + % 10 Zeolit 13X poliimid filmine ait SEM fotoğrafı



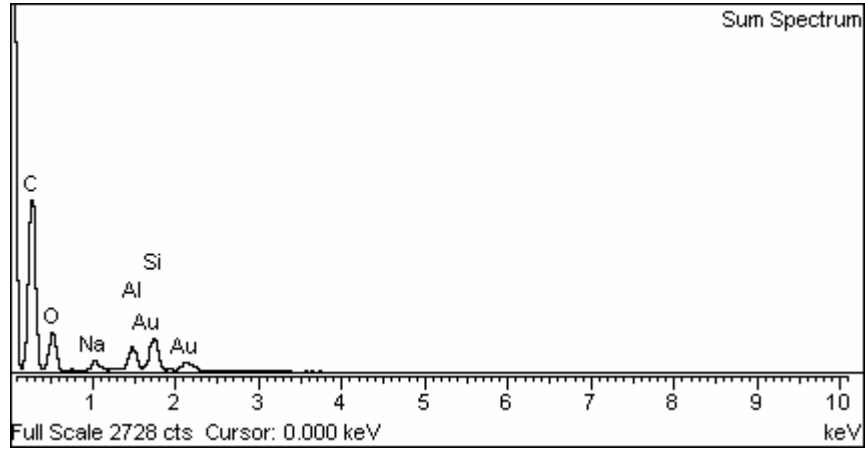
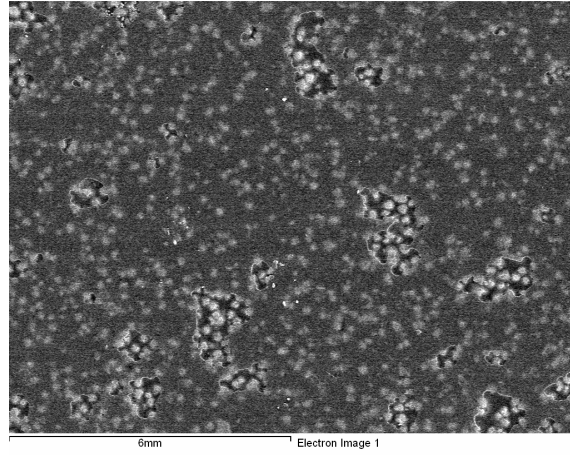
Element	Weight%	Atomic%	
C K	73.67	79.87	
O K	22.62	18.41	
Si K	3.71	1.72	
Totals	100.00		

Şekil 4.38: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] poliimid filmine ait EDS analizi



Element	Weight%	Atomic%	
C K	21.77	31.68	
O K	38.72	42.30	
Na K	7.63	5.80	
Al K	14.69	9.52	
Si K	17.19	10.70	
Totals	100.00		

Şekil 4.39: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) + % 15 Zeolit 4A poliiimid filmine ait EDS analizi



Element	Weight%	Atomic%	
C K	60.34	74.59	
O K	19.15	17.77	
Na K	1.80	1.16	
Al K	4.14	2.28	
Si K	6.84	3.62	
Au M	7.72	0.58	
Totals	100.00		

Şekil 4.40: PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] (9:1) + % 10 Zeolit 13X poliimid filmine ait EDS analizi

4.6. Nem Absorplama Özellikleri

Bu çalışmada sentezlenen poliimid filmlerin nem absorplama özellikleri Tablo 4.6'da özetlenmiştir. Filmlerin nem absorplama hızı Denklem 4.1'de verildiği gibi hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Nem Absorbsiyonu} = \left[\frac{W_2 - W_1}{W_1} \right] \cdot 100 \quad (4.1)$$

W_2 = 48 saat süre ile 50 °C fırında tutulan filmin ağırlığı (g)

W_1 = 24 saat 180 °C'de vakum fırınında kurutularak sabit tartıma getirilmiş filmin ağırlığı (g)

4.6.1. (PMDA-ODA, PMDA-(ODA:DABA) (n:m) ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] Nem Absorplama Denemeleri

Poliamik asit kademesi üzerinden ısıtıl işlemle hazırlanan PMDA-ODA, PMDA-(ODA:DABA) (n:m) ve PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] yapılarına ait nem absorplama değerleri Tablo 4.6'da özetlenmiştir.

Tablodan da görüldüğü gibi PMDA-ODA yapısına DABA ilavesi ile filmlerin nem absorpsiyonunda artış gözlemlenmiştir. Bu artış DABA'nın yapısında bulunan karboksil grubundan kaynaklanmaktadır. Karboksil gruplarının hidrofilik yapısı absorpsiyonu arttırmıştır. Bu durum farklı diamin oranlarına sahip polimerlerde de kendini göstermektedir. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] yapısının nem absorplama değeri diamin oranı [9:1] olan polimere göre daha yüksektir. Poliimidlere silan ilavesi ile nem absorpsiyonu değerinde artış söz konusudur. Bunun nedeni 3-APTMS bazlı filmlerin yapısında silanol gruplarının bulunmasından kaynaklanmaktadır. 3-APTMS yapısının zayıf disperisyonu ve hidrofilik silanol gruplarının nem absorpsiyonunu arttırması ile de alakalıdır. Bu alkoksitlerin iç gözenekliliğide diğer bir etkidir. Bu gözeneklilik nem absorpsiyonu değerlerinde artışa sebep olabilmektedir. Silanlı materyallerin sahip olduğu gözeneklilik ve hidrofilik karakter, bir hibrit materyalde nem absorpsiyonunu nasıl arttırabildiğini göstermektedir. Ayrıca bu alkoksitte nem absorpsiyonundaki değerlerden materyal tarafından su emiciliğinin miktarını kontrol etmek için yararlanılabilir. Ayrıca amid grupları da nem absorpsiyonunu yapıda

arttırmaktadır. Nem absorpsiyonu sonuçları yüzey kimyasının önemini ve hibritin nem çekme özelliklerini nasıl etkilediğine dikkat çekmektedir [154].

Çapraz bağlı PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] filminde ise silanol gruplarının sol-jel prosesi ile çapraz bağlanarak katı Si-O-Si bağlarını oluşturması nem absorpsiyonunda azalmaya sebep olmuştur. Genellikle polimer yapısına silika yapısında ürünlerin ilavesi ile çapraz bağlanma prosesi polimerik malzemeye güçlü bir yalıtkan özelliği kazandırdığı için nem absorplamasını azaltmıştır. Tablo 4.6'dan da görüldüğü gibi ağırlıkça % 8,1 oranında silan grubuna sahip PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] yapısı % 4,15 oranında silan grubuna sahip PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] yapısına göre silan gruplarının fazlalığından dolayı daha az nem absorplamıştır.

Camsı polimerlerde nem absorplamanın temel sebebi genellikle diğer geçen ürünler için uygun çözünme sitelerinin su tarafından doldurulmasıdır ve bu durumda seçicilikte azalmaya sebep olmaktadır [155]. Bu nedenle sentezlenen polimerlerin nem absorplama özellikleri önemlidir.

4.6.2. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] + Zeolit 4A ve PMDA-[ODA:(DABA-3-APTMS)] [n:m] + Zeolit 13X Nem Absorpsiyonu Denemeleri

Tablo 4.7'de PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] + Zeolit 4A ve PMDA-[ODA:(DABA-3-APTMS)] [9:1] + Zeolite 13X yapılarına ait nem absorplama değerleri verilmiştir.

Zeolite 13X büyük 12 halkalı gözeneklere sahip Faujasite tipi bir zeolittir. Zeolite 4A ise küçük 8 halkalı gözeneklere sahip LTA tipi bir zeolittir. Ayrıca zeolit 4A ve zeolit 13X'in parçacık boyutları Brookhaven 90 Plus Nano Particle Size Analyzer cihazı ile ölçülmüştür ve Tablo 4.8'de gösterilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi zeolitler dengeleyici üç değerlikli Al için iskeletlerinde farklı metal katyonlarına sahiptirler. Bu iki tip zeolit farklı gözenek boyutu ve farklı gözenek hacmine sahip olmalarına rağmen düşük Si/Al oranlarından dolayı oldukça hidrofiliktir.

Tablo 4.7'de de görüldüğü gibi saf poliimide zeolit ilavesi ile nem absorpsiyonu değerlerinde yüksek oranda artış söz konusudur. Bu değerler zeolit ilavesinin membranın su çekişini belirgin bir şekilde arttırdığını göstermektedir. Zeolit 4A ve

zeolit 13X kullanılarak sentezlenen poliimidler arasındaki nem absorpsiyonu değerlerine bakıldığında, zeolit 4A içeren poliimidlerin daha düşük nem absorpsiyonu değerlerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni Zeolit 13X'in, zeolit 4A'ya göre daha büyük gözenek boyutuna ve daha geniş hacime sahip olmasındandır. Ayrıca her iki tip zeolitinde hidrofilik olması ve gözeneklerinin su molekülünün kinetik çapından daha büyük olması nem absorpsiyonunu arttırmaktadır. Ayrıca zeolitler yapısında Na^+ iyonlarını içermektedir ve Na^+ iyonları su molekülleri ve membran arasında elektrostatik etkileşim gücünü de arttırmırlar [156].

Tablo 4.6: Sentezlenen poliimid yapılarına ait Nem Absorpsiyonu değerleri

Poliimid Filmler	% Nem Absorpsiyonu
PMDA-ODA	2,3
PMDA-(ODA:DABA) (4:1)	3,2
PMDA-(ODA:DABA) (9:1)	2,4
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1]	4,6
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1]	3,4
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] Çapraz Bağlı	2,7
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] Çapraz Bağlı	3,1

Tablo 4.7: Zeolit içeren poliimid yapılarına ait Nem Absorpsiyonu değerleri

Poliimid Filmler	% Nem Absorpsiyonu
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 2 Zeolit 4A	3,3
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 5 Zeolit 4A	4,2
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 10 Zeolit 4A	6,53
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 15 Zeolit 4A	9,2
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 2 Zeolit 13X	3,8
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 5 Zeolit 13X	5,9
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 10 Zeolit 13X	10,9

Tablo 4.8: Zeolitlerin fiziksel özellikleri

Zeolit	Particle Size (nm)	Pore Size (Å)	Si/Al Oranı	Kimyasal Yapısı
Zeolit 4A	388	4	1,0	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Zeolit 13X	1008	10	1,2	$\text{Na}_{86}[\text{AlO}_2]_{86}(\text{SiO}_2)_{106} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] poliimid yapısı ile çapraz bağlanma işlemi gerçekleştirilmiş PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] poliimid yapısı karşılaştırıldığında çapraz bağlı yapının şişme değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi çapraz bağlanma ile zincirler arasındaki mesafenin kısılması, molekülün daha sert bir yapıya sahip olması, bu nedenle çözücüye karşı direnç kazanmış olması ve silan gruplarının yapıya daha iyi bağlandığını söylemek mümkündür. Bu durum 3-APTMS yapısı ile poliimid arasında çapraz bağlanma sağlandığını ve Si-O-Si bağlarının oluştuğunu göstermektedir.

4.7.2. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] + Zeolit 4A ve PMDA-[ODA:(DABA-3-APTMS)] [n:m] + Zeolit 13X Şişme Denemeleri

Tablo 4.10'da PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] + Zeolit 4A ve PMDA-[ODA:(DABA-3-APTMS)] [n:m] + Zeolite 13X yapılarına ait Şişme Derecesi değerleri verilmiştir. NMP ile yapılan şişme denemeleri sonucu zeolit ilavesi ile şişme değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir.

Zeolite 13 X ve zeolite 4A ile elde edilen poliimid filmlerin şişme değerlerindeki bu farklılık zeolitelerin farklı gözenek boyutu ve gözenek hacmine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Zeolit 4A 4 Å gözenek çapına sahipken zeolit 13X 10 Å gözenek çapına sahiptir. Zeolit 13X kullanıldığı taktirde daha büyük gözenek çapına sahip olduğundan NMP çekişi daha fazla olmaktadır. Gaz ayırmada membran şişmesi permeate (geçen) moleküllerin transferini kontrol eder. Polimer molekülleri simetrik zeolite partikülleri ile doldurulduğunda membranın gözenekleri zeolit partikülleri tarafından işgal edilecektir.

Tablo 4.9: PMDA-ODA ve PMDA-(ODA:DABA) (n:m) yapılarına ait Şişme Derecesi değerleri

Poliimid Filmler	% Şişme Derecesi
PMDA-ODA	97
PMDA-(ODA:DABA) (4:1)	143
PMDA-(ODA:DABA) (9:1)	136
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1]	116
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1]	123
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] Çapraz bağlı	54
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] Çapraz bağlı	63

Tablo 4.10: PMDA-ODA ve PMDA-(ODA:DABA) (n:m) yapılarına ait Şişme Derecesi değerleri

Poliimid Filmler	% Şişme Derecesi
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 2 Zeolit 4A	127
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 5 Zeolit 4A	228
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 10 Zeolit 4A	257
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 15 Zeolit 4A	319
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 2 Zeolit 13X	160
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 5 Zeolit 13X	251
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 10 Zeolit 13X	286

4.8 Gaz Geçirgenlik Ölçümleri

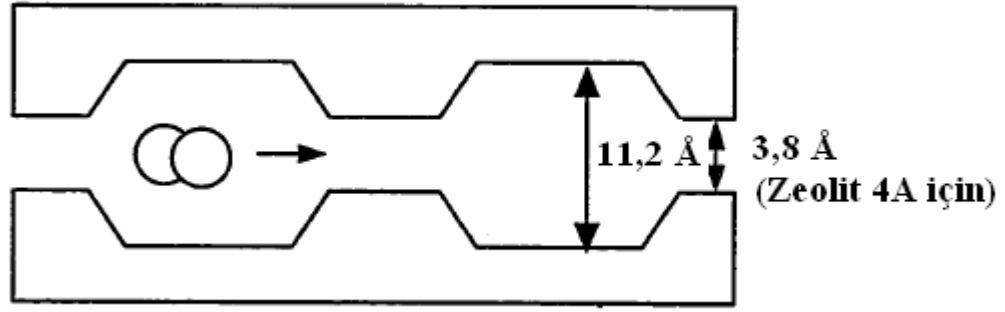
Sentezlenen poliimid membranların gaz geçirgenlik denemeleri 26-10 µm arasında flim kalınlığına sahip örneklerde gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen poliimid flimlerin kalınlığı Mega-Check FN cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Geçirgenlik denemeleri Bölüm 3.3.8’de tanımlanan sabit hacim-değişken basınç gaz geçirgenlik sisteminde, O₂ ve N₂ gazları için yatışkın hal geçirgenlik katsayıları hesaplanmış ve O₂/N₂ için ideal seçicilik, α_{O₂/N₂}, hesaplanmıştır. Denemeler 28 °C’de ve gazların besleme basınçları 4 atm’de gerçekleştirilmiştir.

Gaz ayırma için seçilen polimerlerin genellikle yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip, amorf polimerler olması istenir [157]. Camsı geçiş sıcaklığının altında polimer zincirleri hareketliliğini kaybeder ve donmuş duruma geçerek sadece sınırlı segmental hareket yaparlar. Bu nedenle genellikle camsı polimerler yüksek geçirgenlik ve seçicilik değerlerini gösterirler. Ayrıca camsı polimerler kauçuksu polimerlere göre yüksek basınç düşüşüne karşı daha fazla direnç gösterirler. Camsı durumda polimer zincirlerinin düşük hareketliliği gazların membran boyunca transferini geçen gazın boyutuna bağlı olarak gerçekleştirir, bu durum ise yüksek seçiciliğe düşük geçirgenliğe sebep olur.

Polimer matrisi olarak PMDA-ODA poliimidi kullanılarak hazırlanan hibrit membranların gaz ayırma performansları oksijen ve azot gazları için Tablo 4.12’de listelenmiştir. Tablo 4.12’den de görüldüğü gibi PMDA-ODA yapısı için oksijen ve azot geçirgenlik değerleri literatürde belirtilen değerlerle benzer çıkmıştır [158-159]. PMDA-ODA polimer zincirine DABA grubunun ilavesi ile gaz ayırma özelliklerinde iyileşme görülmüştür. Bunun nedeni DABA yapısındaki karboksil gruplarından dolayı membranın boşluk hacminde artış olması, oksijen ve azotun geçirgenliklerini arttırmıştır. Seçicilik değerlerine bakıldığında, DABA içeren kopoliimid membranlar saf polimere göre daha iyi ayırma performansı sergilemiştir. PMDA-ODA polimer zincirine DABA ve 3-APTMS’den sentezlenen amid yapısının poliimid yapısına ilavesi ile hedeflenen amaç, gözenek sisteminin açılması ve yeni gözenekler ile gaz geçirgenliğinin artmasıdır. Poliimid-amid yapısında hem seçicilik hem de geçirgenlikte artış gözlemlenmiştir. Ayrıca ağırlıkça % 8,1 silika oranına sahip PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] poliimidi, % 4,15 oranında silikaya sahip PMDA-

[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] poliimidine göre daha yüksek seçicilik ve geçirgenlik sergilemektedir. Bu durumda silika miktarı arttıkça ayırma özellikleri iyileşmiştir denebilir. DABA ve 3-APTMS'den hazırlanan yeni monomer ile sentezlenen membranların gaz ayırma özelliklerindeki artış silika yapısının polimer zincirlerine iyi bağlanmasının sonucu olabilir. Literatürdeki diğer çalışmalar gibi Xu ve diğ. [159] yaptıkları çalışmada, PMDA-ODA yapısına polistiren ve polistiren-4-vinilpiridin nanopartiküllerini ilave ederek sentezlenen polimerlerin saf polimere göre gaz ayırma özelliklerinin iyileştiğini belirtmişlerdir. Saf polimerin O₂/N₂ için seçicilik değerini 5,0 bulurken, % 10 polistiren ilavesi ile seçicilik değerini 6,47, % 10 polistiren-4-vinilpiridin ilavesi ile 6,31 bulmuşlardır. Çapraz bağlı membranlarda, çapraz bağlanma poliimiddeki boş hacmin miktarında azalmaya sebep olur. Ayrıca Cornelli ve diğ. 'nin [100] belirttiği gibi polimer matrisi ve organo-silikat yapıları arasındaki çapraz bağlanma, ilave fonksiyonel grupların sonucu olarak daha sıktır ve çapraz bağlanma difüzyon için gerekli segmental hareketliliği kısıtlar. Çapraz bağlı poliimid-silan yapısı için seçicilik değerinin 5,24 elde edildiğini belirtmişlerdir. Kim ve diğ.'lerinin [160] DABA üniteleri içeren 6FDA bazlı poliimidleri dibütillen glikol ile çapraz bağladıkları çalışmada, çapraz bağlı poliimidlerin geçirgenlikte azalmaya sebep olurken seçicilik değerini 6,2 bularak seçicilikte önemli artışa sebep olduğunu belirtmişlerdir.

Katkısız membranlarla kıyaslandığında, zeolit katkılı membranların O₂ ve N₂ gazları için geçirgenlik katsayılarının azaldığı, seçicilik oranlarının ise arttığı görülmektedir. Şekil 4.41 'de belirtildiği gibi zeolit 4A'nın kanal boyutu 11,2 Å boşluğa ve boğaz kısmı 3,8 Å genişliğe sahiptir. Tablo 4.11 de görüldüğü gibi O₂ ve N₂ gazlarının molekül uzunluğu ise sırasıyla 3,75 Å ve 4,07 Å'dur. Bu durumda zeolit 4A'nın kanal boyutundan küçük molekül uzunluğuna sahip olan oksijen molekülü membrandan geçebilirken, azot molekülünün zeolit 4A kanal boyutu ile hemen hemen aynı çapa sahip olması nedeni ile azot molekülünün geçişine izin vermemesi ile membranın kinetik seçicilik göstermesi beklenir. Bu durumda, zeolit katkısı ile geçirgenliklerde az bir düşüşe, seçiciliklerde belirgin bir artışa sebep olmuştur.



Şekil 4.41: Zeolit 4A'nın transfer mekanizması

Tablo 4.11: Oksijen ve azot moleküllerinin boyutları []

Molekül	Uzunluk (Å)	Genişlik (Å)
O ₂	3,75	2,68
N ₂	4,07	3,09

Süer ve diğ. [112] zeolit 4A/polietersulfon membranını sentezleyerek yaptıkları çalışmalarda, yüksek seçicilik ve geçirgenlik elde etmelerine rağmen % 10'nun altında iyileşme elde edebilmişlerdir. α_{O_2/N_2} oranı saf poliimid ve % 16,6-33,3 ve 50 zeolit 4A beslemesi için 3,7'den 3,9- 4,2 ve 4,9'a yükselmiştir. Bunun nedeni olarak polimer ve zeolit arasındaki bağlanmanın zayıf olması gösterilmiştir. Mahajan ve diğ. [161] yapmış oldukları çalışmada silan çapraz bağlayıcı ajan kullanmadan sentezledikleri poliimide ağırlıkça % 15 zeolit 4A ilavesi ile O₂/N₂ seçiciliğini 7,8 bulmuşlardır. Li ve diğ. [162] iki etoksi grubuna sahip 3-aminopropil-dietoksimetil silan çapraz bağlayıcı ajanı ile modifiye ederek sentezledikleri polietersülfon/% 20 zeolit 4A karışık matrisli membranında O₂/N₂ seçicilik değerini modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş membranlarda karşılaştırmışlar ve modifiye edilmemiş membranda seçicilik değeri 6,1 iken modifiye edilmiş membran için 6,5 gözlemlendiğini belirtmişlerdir. Pechar ve diğ. [163] yaptıkları çalışmada ZSM-2 zeolitini aminopropiltrimetoksi silan ile modifiye ederek 6FDA-6FpDA-DABA karışık matrisli membranını hazırlamışlar ve O₂/N₂ seçicilik değerini % 20 zeolit için 4,78 olarak belirtmişlerdir.

Zeolit 13X kullanılarak yapılan membranlar ise gaz moleküllerinin daha hızlı bir şekilde geçmesine izin vermektedir. Bunun nedeni membranın sahip olduğu boşluklar gaz moleküllerinin boyutlarına göre daha büyüktür ve membran gazlara karşı seçici değildir ve hızlı ve yavaş gazların her ikisinin de membran boyunca geçişine izin vermektedir.

Tablo 4.12: Sentezlenen poliimid membranların geçirgenlik ve seçicilik değerleri (Ölçümler 4 atm, 28 °C’de gerçekleştirilmiştir)

Poliimid Filmler	P_{O2} (Barrer)	P_{N2} (Barrer)	$\alpha_{O2/N2}$	*$\alpha_{O2/N2}$
PMDA-ODA	0,61	0,14	4,36	[]
PMDA-(ODA:DABA) (4:1)	1,03	0,19	5,17	[]
PMDA-(ODA:DABA) (9:1)	0,84	0,17	4,97	[]
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1]	1,35	0,21	6,42	[]
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1]	0,96	0,17	5,64	[]
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] Çapraz bağlı	0,92	0,13	7,07	[]
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] Çapraz bağlı	0,72	0,14	5,14	[]
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 2 Zeolit 4A	-	-	-	[]
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 5 Zeolit 4A	0,93	0,12	7,81	[]
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 10 Zeolit 4A	0,92	0,12	7,80	[]
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 15 Zeolit 4A	0,85	0,10	8,05	[]
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 2 Zeolit 13X	-	-	-	[]
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] + % 5 Zeolit 13X	2,06	1,74	1,18	[]
PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] +%10 Zeolit 13X	2,05	1,80	1,14	[]

*Literatür değerleri

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, polimerlere ara ürün oluşturabilecek, silika gruplarına sahip yeni monomerlerin sentezi, daha sonra elde edilen monomerler ile poliimid-amid yapısında modifiye polimerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 3,5-diaminobenzoik asit bileşiği ile 3-aminopropiltrimetoksi silan bileşiğinin amidleşme reaksiyonundan amid yapısı içeren (DABA:3-APTMS) ön bileşiği hazırlanarak, bu ön bileşiğin piromellitik dianhidrit ve 4,4-oksidianilin ile reaksiyonundan poliimid-amid yapısına sahip polimerler sentezlenmiştir. Poliimid-amid yapısına sahip polimerler ısıtılma imidleşme metodu kullanılarak hazırlanmıştır. Ayrıca (DABA:3-APTMS) yapısındaki metoksi gruplarının sol-jel metodu ile çapraz bağlanmasını sağlayarak çapraz bağlı poliimid-amid yapısına sahip polimerler sentezlenmiştir. Çalışmamızda ikinci olarak, belirli zeolitlerin polimer matrisine katılarak polimer/zeolit ara yüzeylerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Zeolit katkılı camsı polimerlerle ayırma özelliklerinin artırılması için polimer/zeolit ara yüzeyindeki seçici olmayan boşlukların giderilmesi ve bağlanma probleminin çözülmesi hedeflenmiştir. Bu çalışmada ayrıca zeolit katkı miktarına bağlı olarak zeolit tane büyüklüğünün katkılı membranların gaz ayırma özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Poliimid modifikasyonunda kullanılan diamino siloksan (DABA:3-APTMS) ara ürün sentezi ve ilerleyişi, asit indisi ve amin indisi tayini ile takip edilmiş ve modifiye poliimidlerin yapıları infrared spektroskopisi ile aydınlatılmış, camsı geçiş sıcaklıkları DSC ve ısıtılma bozunma sıcaklıkları ise TGA ile incelenmiş, filmlerin yüzeylerinin karakterizasyonu SEM analizleri ile gerçekleştirilmiş ve yapısal özellikleri nem absorplama ve şişme denemeleri ile incelenmiştir. Hazırlanan membranların O₂ ve N₂ için saf gaz geçirgenlik değerleri ölçülmüş ve bu değerler kullanılarak ideal seçicilik değerleri hesaplanmıştır.

Literatürde FTIR üzerine yapılan çalışmalarda imid absorpsiyon bantları 1780 cm⁻¹ (C=O) ve 1370 cm⁻¹ (C-N) gerilimi ve 720 cm⁻¹ (C=O eğilmesi)'de kendini

göstermektedir. Şekil 4.1’de PMDA-ODA poliimidinin IR spektrumunda 1775 cm^{-1} ’de C=O simetrik gerilmesi, 1715 cm^{-1} ’de C=O asimetrik gerilmesi, 1371 cm^{-1} ’de CNC gerilmesi, 722 cm^{-1} ’de imid halkasının deformasyonu pikleri imid yapısının oluştuğunu göstermektedir. 1640 cm^{-1} ve 1540 cm^{-1} ’de amid gruplarını veren piklerin bulunmaması, poliamik asitten polimide geçişin gerçekleştiğini göstermektedir [100, 125, 133, 134-136]. PMDA-(ODA:DABA) (n:m) yapısının IR spektrumunda amid yapısını karakterize eden piklerin olmaması ve imid yapısını karakterize eden piklerin varlığı imidleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir. Çalışmamızda polimerlere ara ürün oluşturabilecek, silika gruplarına sahip yeni monomerin IR spektrumunda (DABA:3-APTMS) Şekil 4.3’de görüldüğü gibi, ikincil amid yapısını karakterize eden 1674 cm^{-1} ’de ki I. Amid bandı, C=O gerilmesi; 1598 cm^{-1} ’de N-H bağı, II. Amid bandı; 1263 cm^{-1} ’de ki III. Amid bandı; C-N bandı amid yapısının elde edildiğini göstermektedir. Ayrıca silisyuma bağlı keskin SiO-C gerilmesi $1120\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülürken $1200\text{-}1190\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde daha zayıf band (1197 cm^{-1}) -OCH_3 salınımını karakterize etmektedir. 3,5-DABA’in zwitteriyonik formuna ait olan 1629 cm^{-1} ve 1383 cm^{-1} ’deki karboksilat grubunun (COO) antisimetrik ve simetrik genleşme titreşimlerine ait olan piklerin görülmemesi -COOH yapısının olmadığını göstermektedir. (DABA:3-APTMS) amidleşme reaksiyonu üzerinden elde edilen yeni monomerin sentezi ile hazırlanan PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m]’in IR spektrumunda, imid yapısını karakterize eden pikler yukarıda belirtilen absorpsiyon band değerlerinde kendini gösterirken, (DABA/3-APTMS)’nin amidleşmesinden dolayı beklenen amid piki ise 1597 cm^{-1} ’de N-H bağı II. Amid bandı olarak kendini göstermektedir. Sol-jel metodu ile çapraz bağlanmış PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] poliimid yapılarına ait infrared spektrumlarında imid yapısının oluştuğu gözlemlenirken Si-O bağından ileri gelen tepeler $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, 1113 cm^{-1} ve 1090 cm^{-1} ’de yer almaktadır. Bu spektrumlarda, beklenen absorpsiyon tepelerinin görülmesi, sol-jel reaksiyonu sonucu metoksi gruplarının hidrolizi ve kondenzasyonu ile Si-O-Si bağının oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca Mi Son ve diğ. [164], yaptıkları çalışmada, çeşitli molar oranlarında 1,3,5-benzonetriolmonoheksadesil eter (C16-1,3,5-BT) ve trimetoksivinil silan (TMVS) kullanarak hazırladıkları filmlerde, C-O absorpsiyon piki ile Si-O-C ve Si-O-Si absorpsiyon piklerinin $1000\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$ ’de görüldüğünü, absorpsiyon piklerinin üst üste gelmesinden dolayı TMVS yapısı ile ilgili ana yapıdaki farklılıkları izlemenin FTIR spektrum sonuçları ile mümkün olmadığını bildirmiştir. Aynı şekilde Cornelius ve

diğ. [100] ve Ding ve diğ. [136] tarafından yapılan çalışmalar sonucunda da, silikon absorpsiyon pikleri ile poliimid absorpsiyon piklerinin üst üste geldiğini bu nedenle ana yapıdaki farklılıkları FTIR spektrumu ile vurgulayamadıklarını bildirmişlerdir. Yaptığımız çalışmada da aynı şekilde silikon absorpsiyon pikleri ile poliimid absorpsiyon pikleri üst üste gelmekte ve farklılıkları vurgulamak zor olmaktadır. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] yapısına çeşitli oranlarda zeolit 4A ve zeolit 13X ilavesi ile hazırlanan karışık matrisli filmlerin Şekil 4.7 ve 4.8'deki infrared spektrometresinde, zeolit 4A yapısı için herhangi bir değişim gözlemlenememiştir. Sentezlenen ürünlere zeolit 13X ilavesi ile AlO_4 tetrahedra yapısından ileri gelen 797 cm^{-1} 'deki pik ve Si-O yapısından ileri gelen 970 cm^{-1} 'de yapıda zeolit miktarı arttıkça kendini belirgin bir şekilde göstermektedir.

Karboksil grubu içeren 3,5-diaminobenzoik asit ve aminopropiltrimetoksi silan bileşiklerinin reaksiyonunun ilerleyişi belirli sürelerde reaksiyon karışımından alınan örneklerde uç grup analizi yöntemi ile incelenmiştir. Bu amaçla Amin indisi ve Asit indisi değerlerindeki değişimler takip edilmiştir. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'dan da görüldüğü gibi Asit indisi, $-\text{COOH}$ gruplarının zamanla reaksiyona girmesinden dolayı azalmaktadır. Aynı şekilde Amin indisi de, $-\text{NH}_2$ gruplarının zamanla reaksiyona girmesinden dolayı azalmaktadır. Ayrıca Asit indisi ve Amin indisi değerlerindeki azalma DABA ve 3-APTMS arasındaki amidleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini ve infrared spektrumunda da belirtildiği gibi yapının elde edildiğini göstermektedir.

Sentezlenen ürünlerin ısı ve oksitlenme ile bozunmaya karşı dayanımları için yapılan TGA analizlerinde, sonuçlar Tablo 4.2'de özetlenmiştir. Bütün materyaller $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda ısı-oksistatif kararlılık sergilemektedirler. PMDA-ODA poliimidinin bozunmaya başladığı sıcaklık yüksek çıkmıştır ve dolayısıyla ısı kararlılığı oldukça yüksektir. PMDA-(ODA:DABA) (n:m) poliimid filmlerinin TGA sonuçlarından, sentezlenen kopoliimid filmlerin bozunmaya başladığı sıcaklıkta $10\text{ }^\circ\text{C}$ 'lik bir artışla saf poliimide göre daha iyi ısı dayanım sergiledikleri gözlemlenmiştir. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] poliimidi için ise genellikle polimer yapısına silisyum ilavesi, bozunma süresince uçucu ürünlere karşı kütle transfer bariyeri ve güçlü bir yalıtkan olarak davrandığı için polimerik malzemeye ısı dayanım sağlamaktadırlar. Cornelli ve diğ. [100] dianhidrit ve silika arasındaki bağın yüksek

sıcaklıklarda bölündüğünü belirtmişlerdir. Bu da silika ilavesi ile yapının sağlamlığının arttığını göstermektedir. Bu durum Smaihi ve diğ.'nin [165] yapmış olduğu bir çalışma ile de uyum içindedir. Smaihi ayrıca saf poliimid ile hibrit poliimidlerin bozunmalarını karşılaştırmış ve polimere silika yapısının ilavesi ile yapıda toplam ağırlık kaybının azaldığını görmüşlerdir. Bu davranışın polimerdeki siloksan bağlarının varlığı ile ilgili olduğunu açıklamışlardır. Ayrıca 900 °C'de nihai ürün kalıntısının beyaz silika olduğunu belirtmişlerdir. Bütün örneklerde bozunma 400 °C civarında başlamış ve 400-500 °C arasında önemli ağırlık kayıplarının meydana geldiği ve bunun organik bileşiklerin bozunmasına tekabül ettiğini belirtmişlerdir. Cornelli ve diğ. [100] ise poliimid yapısına silika ilavesi ile hibrit bozunması sonucu bakiyede beyaz bir atığın kaldığını ve artan silika miktarı ile bakiye miktarının arttığını belirtmiştir. Literatürde belirtildiği gibi, bizim yapmış olduğumuz çalışmada da, poliimid yapısına TMVS ilavesi ile toplam ağırlık kaybı azalmıştır. Hibrit bozunması sonucu bakiyede beyaz bir atığın bulunmasından da poliimidin karbonlu kalıntılar yerine uçucu organik bileşikler şeklinde ayrıştığını söylemek mümkündür. Ayrıca amin grubu içeren polimerlerin amidizasyon prosesi sırasında karboksil grubu ve amin grubu arasındaki reaksiyon sırasında oluşan H₂O metoksi gruplarının bir kısmının hidrolizine sebep olabilmektedir. Bu nedenle Si-O-Si bağının oluşması, filmlerin % 1,97 civarında bir bakiye bırakmasına sebep olmaktadır. Sentezlediğimiz ürünün stokiometrik olarak yaklaşık % 1,5 oranında SiO₂ içermesi, 3-APTMS yapısının ürüne ilavesi ile bakiyedeki artışın sebebinin açıklamaktadır. 3-APTMS yapısının ilavesi ile PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] bakiyesindeki artış bu durumu göstermektedir. Ayrıca tamamen dönüşmemiş silika Şekil 4.13'de gösterildiği gibi alkol ve su üreterek kondenzasyon reaksiyonuna maruz kalır. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] çapraz bağlı yapısında PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] filminin % 2,8, PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] filminin % 2,4 civarında bir bakiyeye sahip olduğu görülmektedir. Sol-gel prosesi uygulanarak çapraz bağlanma ile Si-O-Si bağının oluşması PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] yapısında bakiyenin artmasına sebep olmuştur. Ayrıca sentezlenen ürünlerde TG analizi, imidizasyonun T_g'nin üzerindeki sıcaklıklarda oldukça hızlı bir şekilde ilerlediğini göstermektedir. TGA şekillerinde de görüldüğü gibi T_g'nin altındaki sıcaklıklarda ağırlık kaybı söz konusu olmamıştır.

Zeolit katkılı poliimid filmlerin TGA sonuçları Tablo 4.3'te özetlenmiştir. Zeolit katkılı poliimid filmlerinin bozunması iki basamakta gerçekleşmiştir. Farklı oranlarda zeolit içeren filmlerin hepsinde zeolit yapısındaki sudan dolayı yaklaşık 25 - 170 °C arasında su kaybı birinci basamakta gerçekleşmektedir. Bakiye miktarları ise zeolit miktarındaki artış ile yükselmektedir. Bunun nedeni organik bileşikler yapıdan uçarken inorganik bileşiklerin TG analizi sonucu uçmadan kalıntı olarak kalmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca Tablo 4.3'den de görüldüğü gibi zeolit ilavesi ile ısı dayanım bir miktar azalmaktadır. Fakat gaz ayırma işlemlerinin gerçekleşeceği sıcaklık bu sıcaklıkların altında yapıldığından membranın ayırma performansını etkilememektedir.

Sentezlenen ürünlerin DSC analizi sonuçları Tablo 4.4'de özetlenmiştir. PMDA-ODA poliimidi literatürde çalışılan diğer anhidritlere göre dianhidritin yapısından dolayı yüksek E_a 'ya sahip oluşu ve poliimidin zincir sertliğinden dolayı camsı geçiş sıcaklığını 290 °C'de sergilemiştir [153]. PMDA-(ODA:DABA) kopoliimidin de ise DABA grubunun yapıya ilavesi ile T_g değerinde saf poliimide göre artış gözlemlenmiştir. TGA analizlerinde de gözlemlendiği gibi PMDA-(ODA:DABA) kopoliimidi saf poliimide göre daha yüksek bozunma sıcaklığına sahiptir ve bu durum camsı geçiş sıcaklığında da kendini göstermiştir. DABA ve 3-APTMS'nin amidleşme reaksiyonu ile elde edilen poliimid-amid yapısının camsı geçiş sıcaklıklarında önemli değişimler söz konusudur. Polimer örneklerinde iki T_g değişimi gözlemlenmiştir. Hedrick ve diğ. [166] ile Querioz ve diğ. [167]'de belirttiği gibi bu durum elde edilen polimerlerde faz ayrımlı yapıyı belirtmektedir. Dianhidrit-diamin ve dianhidrit-amid fazı kısımları arasında varolan heterojenlikten dolayı iki faz açık bir şekilde ayrılmıştır. Düşük sıcaklıktaki pik (T_{g1}) dianhidrit-amid fazı ile ilgilidir kanısındayız. Daha yüksek sıcaklıktaki pik (T_{g2}) dianhidrit-diamin fazı ile ilgilidir. İkinci pikin saf poliimide göre 70 °C civarında yüksek olmasının sebebi ise dianhidrit-diamin yapısına silan yapısının etkisinden dolayıdır. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] çapraz bağlı poliimidlerin T_g değerlerinde çapraz bağlı olmayana göre fazla değişim söz konusu değildir. Bunun sebebi DSC'de ısıtma periyodu boyunca, çapraz bağlanma işlemi uygulanmayan PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] poliimidinin yapısında muhtemelen çapraz bağlanma olduğunu göstermektedir. Bu nedenle çapraz bağlama yapılmış poliimid yapısı ile hemen hemen aynı T_g değerlerine sahiptir. Ayrıca [4:1] oranındaki poliimidin silan

miktarı ağırlıkça % 8,1 iken, [9:1] oranındaki poliimidin silan miktarı % 4,15'tir. Sentezlenen polimerlerde silan miktarı artışı camsı geçiş sıcaklığını arttırmıştır. Literatürde de belirtildiği gibi hibrit materyallerin camsı geçiş sıcaklığı yükselen inorganik içeriği ile artmaktadır [135-136, 158, 169]. Bunun sebebi ise partikül ilavesi ile zincirlerin hareketliliğinin azalması ve camsı geçiş sıcaklıklarında artış gözlemlenmesidir. Bu da gösteriyor ki inorganik bir katkı maddesi ilavesi membranın sadece yapısını değil ısı kararlılığında etkilemektedir. Ayrıca literatürde belirtildiği gibi yüksek camsı geçiş sıcaklığı polimerin plastikleşmesini önlemek için avantajdır [95, 152]. Zeolit katkılı poliimid filmlerin DSC analizi sonuçları Tablo 4.5'de özetlenmiştir. Zeolit katkılı membranların T_g değerleri saf poliimid ve silan katkılı poliimidlere göre genelde pek fazla değişiklik sergilememişlerdir. Aslında polimerlerin T_g 'si ve geçirgenliği arasında kesin bir ilişki yoktur. Kural olarak, düşük T_g 'ye sahip kauçuksu polimerler yüksek gaz geçirgenliği ve yüksek T_g 'ye sahip camsı polimerler düşük gaz geçirgenliği gösterirler. Bununla birlikte, Park ve diğ.'de [168] belirttiği gibi PTMSP ve PPO ve diğer bir çok polimer yüksek T_g 'li camsı polimerler olmalarına rağmen yüksek gaz geçirgenliği göstermişlerdir. Ayrıca ürünlerin DSC ile TGA analizleri arasında uyum gözlemlenmiştir, bozunma sıcaklık değerlerindeki artış ile T_g değerlerindeki artış uyum içindedir.

Taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak yapılan analizlerde PMDA-ODA ve PMDA-(ODA:DABA) (n:m) poliimidleri için filmlerde herhangi bir kusura rastlanmamıştır. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] yapısına 3-APTMS ilavesi ile Şekil 4.32'de de görüldüğü gibi beyaz küresel partiküller halinde homojen kompozit membranlar elde etmek mümkün olmuştur. Ayrıca filmlerin yüzeyinde herhangi bir çatlak veya kusur gözlemlenmemiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda benzer sonuçlar bulunmuştur. Smaih ve diğ. [99] elde ettikleri membranların homojen bir kesite sahip olduklarını ve filmlerin yüzey veya ara yüzeylerinde herhangi bir çatlakla rastlanmadığını tespit ederek benzer durumu belirtmişlerdir. Aynı şekilde zeolit katkılı poliimidlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Zeolit ilavesi ile sentezlenen filmlerde zeolit dağılımının homojen bir şekilde olduğu ve zeolitlerin topaklanarak aglomerasyona sebep olmadığı görülmüştür ve zeolit miktarı arttığında dahi zeolit aglomerasyonu gözlemlenmemiştir. Ayrıca 30.000 büyütmede yapılan SEM analizlerinde zeolitlerin etrafında kusurların olmadığı gözlemlenmiştir. Bu durumda polimer ve zeolit arasında

bağlanmanın iyi olduğunu göstermektedir. Fakat çok küçük bir membran alanını incelediğimiz için membranın tamamen kusursuz olduğunu söylemek için erkendir. Bu noktayı aydınlatacak olan gaz geçirme denemeleridir.

Hazırlanan filmlerin şişme derecesi değerleri Tablo 4.9’da verilmiştir. PMDA-(ODA:DABA) (n:m) poliimidleri kimyasal olarak çapraz bağlı değildir ancak silan yapısının ilavesi sonucu oluşan çapraz bağlı ve çapraz bağlı olmayan poliimid yapısı ile karşılaştırıldığında daha yüksek şişme değerine sahiptir. Bunun nedeni (PMDA-(ODA:DABA) yapısındaki karboksil gruplarından kaynaklanmaktadır. Karboksil gruplarının asidik yapısı ve NMP’nin bazik karakterinden dolayı şişme derecesi sentezlenen diğer polimerlere göre daha fazladır. Çapraz bağlanma işlemi gerçekleştirilmemiş PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] poliimid yapısı ile çapraz bağlanma işlemi gerçekleştirilmiş PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] poliimid yapısı karşılaştırıldığında çapraz bağlı yapının şişme değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Çapraz bağlanma ile zincirler arasındaki mesafe kısalmış, molekül daha sert bir yapıya sahip olup çözücüye karşı direnç kazanmıştır. Bu durumda silan gruplarının yapıya daha iyi bağlandığını söylemek mümkündür. Bu durum 3-APTMS yapısı ile poliimid arasında çapraz bağlanma sağlandığını ve Si-O-Si bağlarının oluştuğunu da göstermektedir. Tablo 4.10’dan da görüldüğü gibi Zeolit 4A ve zeolit 13X katkılı membranların şişme değerlerinde saf poliimide göre artış gözlemlenmiştir. Zeolit 13 X ve zeolit 4A ile elde edilen poliimid filmlerin şişme değerlerindeki bu farklılık zeolitlerin farklı gözenek boyutu ve gözenek hacmine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Zeolit 4A 4 Å gözenek çapına sahipken zeolit 13X 10 Å gözenek çapına sahiptir. Zeolit 13X kullanıldığı taktirde daha büyük gözenek çapına sahip olduğundan NMP çekişi daha fazla olmaktadır. Öte yandan polimer matrisi oldukça simetrik zeolit partikülleri ile doldurulduğunda, membranın gözeneklerinin zeolit partikülleri tarafından doldurulması mümkün olmuştur. Bu da ayrıca saf poliimide göre şişme derecesindeki artışı açıklamaktadır.

Sentezlenen ürünlerin nem absorplama değerleri Tablo 4.6’da özetlenmiştir. PMDA-ODA yapısına DABA ilavesi ile filmlerin nem absorpsiyonunda artış gözlemlenmiştir. Bu artış DABA’nın yapısında bulunan karboksil grubunun hidrofilik özelliğinden kaynaklanmaktadır. Poliimidlere silan yapısının ilavesi ile nem absorpsiyonu değerinde

artış söz konusudur. Bu durum Cornellijs ve diğ.'nin [100] yaptıkları çalışmalarda da gözlemlenmiştir ve bunun nedeni hidrofilik silanol gruplarının nem çekişini arttırmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu alkoksitlerin iç gözenekliliğide diğer bir etkindir. Bu gözeneklilik nem absorpsiyonu değerlerinde artışa sebep olmaktadır. PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [n:m] yapısında [4:1] oranına sahip polimer silan gruplarının fazlalığından dolayı [9:1] yapısına göre daha fazla nem absorplamıştır. Ayrıca Apicelli ve diğ.'ninde [154] belirttiği gibi bu alkoksitte nem absorpsiyonundaki değerlerden materyal tarafından su emiciliğinin miktarını kontrol etmek için yararlanılabilir. Nem absorpsiyonu sonuçları yüzey kimyasının önemini ve hibritin nem çekme özelliklerini nasıl etkilediğine dikkat çekmektedir. Çapraz bağlı PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] filminde ise silanol gruplarının sol-jel prosesi ile çapraz bağlanarak ana omurga üzerinde katı Si-O-Si bağlarını oluşturmaları, nem absorpsiyon değerini düşürdüğü tespit edilmiştir. Si-O-Si bağları polimerik malzemeye güçlü bir yalıtkan özelliği kazandırdığı için nem absorplamasını azaltmıştır. Ağırlıkça % 8,1 oranında silan grubuna sahip PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [4:1] yapısı, % 4,15 oranında silan grubuna sahip PMDA-[ODA:(DABA/3-APTMS)] [9:1] yapısına göre Si-O-Si bağlarının fazlalığından dolayı daha az nem absorplamıştır. Zeolit katkılı membranların nem absorplama özelliklerinde ise zeolit 13X'in büyük 12 halkalı gözeneklere sahip Faujasite tipi bir zeolit olması, zeolit 4A'nın ise küçük 8 halkalı gözeneklere sahip LTA tipi bir zeolit olması ve her iki zeolitinde oldukça hidrofilik olması nedeniyle saf poliimide göre oldukça yüksek nem absorpsiyonu değerlerine sahiptir. Tablo 4.7'de de görüldüğü gibi bu değerler zeolit ilavesinin membranın su çekişini belirgin bir şekilde arttırdığını göstermektedir. Zeolit 4A ve zeolit 13X kullanılarak sentezlenen poliimidler arasındaki nem absorpsiyonu değerlerine bakıldığında, Zeolit 4A içeren poliimidlerin daha düşük nem absorpsiyonu değerlerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni Zeolit 13X'in zeolit 4A'ya göre daha büyük gözenek boyutuna ve daha geniş hacime sahip olmasındandır. Ayrıca her iki tip zeolitinde hidrofilik olması ve gözeneklerinin su molekülünün kinetik çapından daha büyük olması nem absorpsiyonunu arttırmaktadır. Ayrıca zeolitler yapısında Na^+ iyonlarını içermektedir ve Na^+ iyonları su molekülleri ve membran arasında elektrostatik etkileşim gücünü de arttırırlar [156]. Chern ve diğ. [155] ile Koros ve diğ.'ninde [170] belirttiği gibi camsı polimerlerin nem absorplama değerlerini ölçmenin temel sebebi, genellikle membrandan geçen ürünler için uygun çözünme sitelerinin su

tarafından doldurulmasıdır ve bu durumda seçicilikte azalmaya sebep olmaktadır. Bu nedenle sentezlenen polimerlerin nem absorplama özellikleri önemlidir.

Poliimid membranlarda gaz geçirgenlikleri ve seçicilikleri geçen gazın boyutlarına bağlı olarak belirlenebilir ve daha ufak boyuta sahip olan gaz daha büyük boyuta sahip olan gaza göre daha hızlı geçiş gösterir. Gazların difüzyon katsayısı (hareketlilik faktörü) ve çözünürlük sabitine bağlı olarak, gazlar membrandan farklı hızlarda geçerler. Oksijenin kinetik çapı 3,46 Å, azotun kinetik çapı 3,64 Å'dur ve bu gazlar için baskın faktör difüzyon katsayısıdır. Koros ve diğ.'ninde [101] belirttiği gibi difüzyon katsayısı membranın gözenekleri boyunca gazın hareketliliğine bağlı olduğundan, tek bir komponentin geçiş hızı diğerine göre artış gösterir. PMDA-ODA polimer zincirine DABA ve 3-APTMS'dan sentezlenen amid yapısının, poliimid yapısına ilavesi ile gaz ayırma performansında iyileşme elde edilmiştir. Bunun nedeni karboksil grubu ve silan arasındaki reaksiyon ile polimer matrisi ve amid yapısı arasındaki bağların daha sıkı hale gelmesinden kaynaklanmaktadır. Bu durum segmental hareketleri kısıtlayarak seçicilik değerinde artışa sebep olmuştur. Silikanın varlığı özellikle azot ve oksijen gazları için geçirgen katmanın ayırma özelliklerini geliştirir. Silika varlığında, polimerlerin oksijen/azot ayırma özellikleri polimerik materyaller için belirtilen upper limit eğrisinin üstüne düşer. Moaddab ve diğ. [171] gözlemlenen artışın sebebi olarak camsı geçiş sıcaklığında silika yüzeyine polimerin adsorpsiyonundan dolayı zincir segmental hareketliliğinin kısıtlanması durumunu önermişlerdir ve aktivasyon enerjisindeki artışın difüzyon enerjisini arttıracakını belirtmişlerdir.

Robeson üst sınır doğrusunun üzerine çıkabilecek membranlar hazırlamanın bir yolu da çözünme-difüzyon tipi polimerik membranlara şekil ve boyut seçici zeolitlerin katılmasıdır. Polimerlerin kolay işlenebilirlik ve geniş yüzey alanında hazırlanabilme özellikleri ile moleküler elek malzemelerin üstün seçici adsorpsiyon ve gaz ayırma özelliklerinin birleştirilmesi ile yüksek ayırma performansına sahip gaz ayırma membranları üretilir. Ancak bu tip membranların hazırlanmasında en önemli unsur doğru zeolit/polimer çiftinin seçilmesidir. Bir başka deyişle membran polimer/zeolit ara yüzeylerinde seçici olmayan kusurlar içermemeli, ve polimer ve zeolit aynı bileşene karşı seçici olmalıdır. Zeolit katkılı polimerik membranlarda gaz geçirgenliğinin, hem zeolit hem de polimerin karakteristik özelliklerine, zeolit-polimer arasındaki etkileşime

ve zeolitin katkı miktarına bağlı olduğu kadar zeolitin tanecik büyüklüğünde bağlıdır. Bu amaçla silan çapraz bağlayıcı ajanlarla modifiye ederek hazırladığımız karışık matrisli poliimid-zeolit membranların gaz ayırma performansı sentezlenen diğer polimerlere göre yüksek çıkmıştır. Zeolit 4A'nın kanal boyutu 11,2 Å boşluğa ve boğaz kısmı 3,8 Å genişliğe sahiptir ve sırasıyla 3,75 Å ve 4,07 Å molekül uzunluğundaki O₂ ve N₂ ayırımı için oldukça uygunken, buna karşılık 10 Å gözenek açıklığı ile zeolit 13X her iki gazında geçişine izin verdiğinden 4A gibi yüksek seçicilik göstermemiştir.

Sentezlemiş olduğumuz poliimid-zeolit ikilisi seçimi daha sonraki zeolit katkılı camsı polimerik membranlarla yapılacak çalışmalara bir temel oluşturmaktadır. Ayrıca hazırlanan zeolit katkılı polimerik membranlarla O₂ ve N₂ gibi basit gazların ayırma özelliklerinin araştırılmasının yanı sıra ticari uygulaması önemli olan (CO₂/CH₄ ayırımı için CH₄, N₂/H₂ ayırımı için H₂ gibi gazların kullanılması) ve organik buharların (lineer ve dallanmış hidrokarbon ayırımı, olefin-parafin ayırımı vb.) ayrılması üzerine genişletilecektir. Ayrıca ayırma deneyleri farklı sıcaklık ve besleme basınçlarında yapılarak sıcaklık ve basıncın zeolit katkılı polimerik membranların gaz geçirgenliklerine etkisi incelenecektir.

KAYNAKLAR

1. BUNGAY, P.M., LONDSDALE, H.K., DE PÍNHO, M.N., 1983, *Synthetic Membranes : Science, Engineering and Applications*, NATO ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences, 181, 438-439.
2. CLAIR, T. L., 1990, *Polyimides*, Ed. Wilson D., Stenzenberger, H.D., Hergenrother, P.M., Chapman and Hall, New York, Chapter 2.
3. OHYA, H., KUDRYAVTSEV, V.V., SEMENOVA, S.I., 1996, *Polyimide Membranes*, Gordon and Breach, 1-9.
4. BOGERT, M.J., RENSHAW, R.R., 1908, 4-Amino-o-phthalic acid and some of its derivatives, *Journal of American Society*, 30, 1135-1144.
5. ROBESON, L.M., SMITH, C.D., LANGSAM, M., 1997, A Group Contribution Approach to Predict Permeability and Permselectivity of Aromatic Polymers, *Journal of Membrane Science*, 132, 33-54.
6. ENDREY, A.L., 1965, *U.S. Patent*, 3,179,630, Dupont Co.
7. ENDREY, A.L., 1965, *U.S. Patent*, 3,179,631, Dupont Co.
8. ENDREY, A.L., 1965, *U.S. Patent*, 3,179,633, Dupont Co.
9. ENDREY, A.L., 1965, *U.S. Patent*, 3,179,635, Dupont Co.
10. HENDRIX, W.R., 1965, *U.S. Patent*, 3,179,632, Dupont Co.
11. VINOGRADOVA, S.V., VYGODSKII, Y.S., KORSHAK, V.V., 1970, *Polymer Science USSR*, A16, 3, 584.
12. GHOSH, M.K., MITTAL, K.L., 1996, *Polyimides: Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York, 7.
13. MC KETTA, J.J., CUNNIGHAM, W., 1992, *Encyclopedia of Chemical processing and Design*, Marcel Dekker, Inc., New York, 237.
14. POWELL, C.E., QIAO, G.G., 2006, Polymeric CO₂/N₂ Gas Separation Membranes for the Capture of Carbon Dioxide from Power Plant Flue Gases, *Journal of Membrane Science*, 279, 1-49.

15. OHYA, H., OKAZAKI, M., TANISHO, Y., NEGISHI, Y., 1997, Study on Molecular Weight Cut-off Performance of Asymmetric Aromatic Polyimide Membrane, *Journal of Membrane Science*, 123, 143-147.
16. YI, X., WU, G., LU, F., ZHANG, J., 2002, Structural Characterizations and Electrical Properties of Pyrolyzed Polyimide Containing Silicon in the Main Chain, *Synthetic Metals*, 126, 325-330.
17. YANAGISHITA, H., ARAI, J., SANDOH, T., NEGISHI, H., KITAMOTO, D., IKEGAMI, T., HARAYA, K., IDEMOTO, Y., KOURA, N., 2004, Preparation of Polyimide Composite Membranes Grafted by Electron Beam Irradiation, *Journal of Membrane Science*, 232, 93-98.
18. HARPER, C.A., 1992, *Handbook of Plastics, Elastomers and Composites*, 2nd ed., McGrawHill, 241-243.
19. OHYA, H., KUDRYATSEV, V.V., SEMENOVA, S.I., 1996, *Polyimide Membranes-Applications, Fabrications and Properties*, Gordon and Breach Publishers, Tokyo, 2-3.
20. KOROS, W.J., FLEMING, G.K., JORDON, S.M., KIM, T.H., HOEHN, H.H., 1988, Polymeric membrane Materials for Solution-Diffusion Based Permeation Separations, *Progress in Polymer Science*, 13, 339.
21. ZHANG, J., LU, J., LIU, W., XUE, Q., 1999, Separation of CO₂ and CH₄ Through Two Types of Polyimide Membrane, *Thin Solid Films*, 340, 106-109.
22. SYSEL, P., HOBZOVA, R., SINDELAR, V., BRUS, J., 2001, Preparation and Characterization of Crosslinked Polyimide-poly(dimethylsiloxane)s, *Polymer*, 42, 10079-10085.
23. BUM, Y., HO, L., PARK, B., KIE, J., YOUNG, S., LEE, M., 1999, Synthesis And Characterization Of Polyamideimide-Branched Siloxane And Its Gas-Separation, *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 965-973.
24. BARIKANI, M., YEGANEH, H., ATAELI, M.S., 1999, Synthesis and Characterization of New Soluble and Thermostable Polyimides Via Novel Diisocyanates, *Polymer International*, 48, 1264-1268.
25. YANG, Y., YANG, X., ZHI, Z., LU, L., WANG, X., 1997, Preparation and Characterization of 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride-pyromellitic Dianhydride Alternating Polyimides, *Journal of Applied Polymer Science*, 64, 1585-1593.
26. WANG, H.H., KIN, G.C., 1999, Synthesis of Aromatic Poly(amide-imide) Copolymers Containing Para-meta Benzoic Structure, *Journal of Applied Polymer Science*, 73, 2671-2679.

27. WANG, H.H., WU, S.P., 1999, Synthesis of Aromatic Poly(urea-imide) With Heterocyclic Side-chain Structure, *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 1719-1730.
28. AYALA, D., LOZANA, A.E., ABAJO, J.D., CAMPA, J., 1999, Synthesis and Characterization of Novel Polyimides With Bulky Pendant Groups, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37, 805-814.
29. PARK, K. H., TANI, T., KAKIMOTO, M.A., IMAI, Y., 1998, Synthesis and Characterization of New Soluble Aromatic Polyimides From Diaminotetraphenylimidazolinone and Aromatic Tetracarboxylic Dianhydrides, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 36, 1767-1772.
30. HSIAO, S.H., HUANG, P.C., 1998, Synthesis and Characterization of Aromatic Poly(ether sulfone imide)s Derived from Sulfonyl Bis(ether anhydride)s and Aromatic Diamines, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 36, 1649-1656.
31. IMAI, Y., FUEKI, T., INOUE, T., KAKIMOTO, M.A., 1998, Successful Synthesis of a 1 : 1 Salt Monomer Derived from Bis(4-aminophenyl) Ether and Pyromellitic Acid for Direct Polycondensation to an Aromatic Polyimide, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 36, 1341-1344.
32. CAREY, F.A., SUNDBERG, R.J., 1993, *Advanced Organic Chemistry, 3rd Ed., Part A: Structure and Mechanisms*, Plenum Press.
33. DINE-HART, R.A., WRIGHT, W.W., 1967, Preparation and fabrication of Aromatic Polyimides, *Journal of Applied Polymer Science*, 11.
34. ZUBKOV, V.A., KOTON, M.M., KUDRYAVSTEV, V.V., SVETLICHNYI, V.M., 1982, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons.
35. HARRIS, F.W., 1990, *Polyimides*, Ed. Wilson D., Stenzenberger, H.D., Hergenrother, P.M., Chapman and Hall, New York, Chapter 1.
36. VOLKSEN, W., COTTS, P.M., 1984, *Polyimides: Synthesis, Characterization and Properties*, Vol. 1, Ed. Mittal K.L., Plenum New York, 163-170.
37. <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-051799-162256/unrestricted/polyimide1.pdf> [Ziyaret Tarihi 10.07.2007].
38. HERGENROTHER, P.M., 1990, *Polyimides*, Blackie, Chapman and Hall, NY.
39. BESSONOV, M.I., ZUBKOV, V.A., 1993, *Polyamic Acids and Polyimides: Synthesis, Transformations and Structure*, CRC Press.
40. ABADIE, M.J.M., SIILLION, B. 1991, *Polyimides and Other High Temperature Polymers*, Elsevier.

41. MARK, H.F., OTHMER, D.F., OVERBERGER, C.G., SEABORG, G.T., 1982, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 18, John Wiley&Sons Inc.
42. HISAO, S.H., DAI, L.R., 1999, Synthesis and properties of poly(ether imide)s based on the bis(ether anhydride)s from hydroquinone and its derivatives, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37, 665-675.
43. ÖZARSLAN, Ö., YILMAZ, T., YILDIZ, E., FIEDELDEI, U., KUYULU, A., GÜNGÖR, A., 1997, The Preparation of Perfectly Alternating Poly(Amide-Imide)S via Amide Unit Containing New Diamine, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 35, 1149-1155.
44. MAZOIENE, E., BENDORAITIENE, J., PECIULYTE, L., DILIUNAS, S., ZEMAITAITIS, A., 2006, (Co)polyimides from commonly used monomers, and their nanocomposites, *Progress in Solid State Chemistry*, 34, 201-211.
45. LIAW, D., LIAW, B., YU, C., 2001, Synthesis and characterization of new organosoluble polyimides based on flexible diamine, *Polymer*, 42, 5175-5179.
46. REE, M., PARK, Y., KIM, K., KIM, S. I., CHO, C. K., PARK, C. E., 1997, Effect of film formation process on residual stress of poly(p-phenylene biphenyltetracarboximide) in thin films, *Polymer*, 38, 6333-6345.
47. MADHRA, M. K., SHARMA, M., BANERJEE, S., 2004, Polyimides. IV. Synthesis and characterization of fluorinated copolyimides, *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 235-246.
48. HAO J., TANAKA, K., KITA, H., OKAMOTO, K., 1998, Synthesis and properties of polyimides from thianthrene-2,3,7,8-tetracarboxylic dianhydride-5,5,10,10-tetraoxide, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 36, 485-494.
49. SEN, S. R., CHAKRAVORTY, S., 1996, Synthesis of benzophenone tetracarboxylic dianhydride and pyromellitic dianhydride incorporated biscitraconimides and their thermal polymerization, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 34, 25-31.
50. JEON, J., TAK, T., 1996, Synthesis and characterization of homo- and copolyimides prepared from two-step polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 61, 529-544.
51. YANG, C., TANG, S., 1999, Synthesis and properties of organosoluble polyamides and polyimides based on the diamine 3,3-bis[4-(4-aminophenoxy)-3-methylphenyl]phthalide derived from o-cresolphthalein, 455-464.
52. JEON, J., TAK, T., 1996, Synthesis and characterization of polyimides by use of metal salts and phosphorous compounds in the presence of solvent, *Journal of*

- Applied Polymer Science*, 60, 2353-2366.
53. LIAW, D., LIAW, B., 1998, Synthesis and characterization of new poly(amide-imide)s from 1,4-bis(4-trimellitimidophenoxy)-2-tert-butylbenzene with various diamines, *Chemistry of Materials*, 2301-2307.
 54. LIOU, G., MARUYAMA, M., KAKIMOTO, M., IMAI, Y., 1998, Preparation and properties of new soluble aromatic polyimides from 2,2'-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)biphenyl dianhydride and aromatic diamines, *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 36, 2021-2027.
 55. LIOU, G., 1998, Synthesis and properties of soluble aromatic polyimides from 2,2'-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)-1,1'-binaphthyl dianhydride and aromatic diamines, *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 37, 1937-1943.
 56. YAGCI, Y., OSTROWSKI, C., MATHIAS, L. J., 1999, Synthesis and characterization of novel aromatic polyimides from 4,4-bis(p-aminophenoxy)methyl-1-cyclohexene, *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 37, 1189-1197.
 57. KIM, I. C., PARK, K. W., TAK, T. M., 1999, Synthesis and characterization of soluble polyimides and its ultrafiltration membrane performances, *Journal of Applied Polymer Science*, 73, 907-918.
 58. BARIKANI, M., ATAIEI, S. M., 1999, Preparation and properties of polyimides and polyamide-imides from diisocyanates, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37, 2245-2250.
 59. CHEN, B., TSAI, Y., TSAY, S., 2006, 2,6-Diamino-4-phenylphenol (DAPP) copolymerized polyimides: synthesis and characterization, *Polymer International*, 55, 93-100.
 60. LIAW, D., LIAW, B., YANG, C., 1999 Synthesis and properties of new polyimides derived from bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]diphenylmethane with various dianhydrides, *Acta Polymerica*, 50, 332-336.
 61. LEU, T., WANG, C., 2003, Synthesis and properties of polyimides containing bisphenol unit and flexible ether linkages, *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 945-952.
 62. ROGERS, J. A., NELSON, K. A., 1996, Impulsive stimulated thermal scattering studies of thermally induced cure in thin films of PMDA/ODA, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 34, 861-872.
 63. GINSBERG, R., SUSKO, J.R., 1984, *Polyimides: Synthesis, Characterization and Properties*, K.L. Mittal, Plenum Press, New York, 1, 237.

64. MEYER, G.W., HEIDBRINK, J.L., FRANCHINA, J.G., DAVIS, R.M., GARDNER, S., VASUDEVAN, V., GLASS, T.E. MCGRATH, J.E., 1996, Phenylmaleimide encapped arylene ether imide oligomers, *Polymer*, 37, 5077-5088.
65. LI, B., HE, T., DING, M., HU, H., CHAIN, C.W., 1998, Conformation of a high-performance polyimide in organic solution, *Polymer*, 39, 3193-3197.
66. RUSSELL, J.D., KARDOS, J.L., 1997, Modeling the imidization kinetics of AFR700B polyimide, *Polymer Composites*, 18, 64-78.
67. SAKAYORI, K., SHIBASAKI, Y., UEDA, M., 2006, Synthesis and properties of poly(amic acid)s and polyimides based on 2,2',6,6'-biphenyltetracarboxylic dianhydride, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 44, 6385-6393.
68. HARIHARAN, R., SAROJADEVI, M., 2007, Synthesis and characterization of organo-soluble fluorinated polyimides, *Polymer International*, 56, 22-31.
69. FANG, X.Z., LI, Q.X., WANG, Z., YANG, Z.H., GAO, L.X., DING, M.X., 2004, Synthesis and properties of novel polyimides derived from 2,2',3,3'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42, 2130-2144.
70. LIAW, D.J., LIAW, B.Y., 1998, Synthesis and characterization of new soluble polyimides derived from 2,2-bis[3,5-dimethyl-4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 199, 1473-1478.
71. TONG, Y., HUANG, W., LUO, J., DING, M., 1998, Synthesis and properties of aromatic polyimides derived from 2,2',3,3'-biphenyltetracarboxylic dianhydride, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37, 1425-1433.
72. LIAW, D.J., LIAW, B.Y., CHUNG, C.Y., 1999, Synthesis and characterization of new cardo polyimides prepared from 5,5-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]-4,7-methanohexahydroindane, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37, 2815-2821.
73. ENDREY, A.L., U.S. Patent, 1996, 3,242,136.
74. HARRIS, F.W., NORRIS, S.O., LANIER, L.H., RENHARDT, B.A., CASE, R.D., VARAPRATH, S., PADAKI, S.M., TORRES, M., FELD, W.A., 1984, *Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications*, Mittal, K.L., Plenum, New York, 1, 3-14.
75. FRYD, M., 1984, *Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications*, Mittal, K.L., Plenum, New York, 1, 377.

76. SATO, M., 1997, *Polyimides; In Plast. Eng.: Handbook of Thermoplastics*, Marcel Dekker, 41.
77. YEGANEH, H., BARIKANI, M., 2000, Preparation and properties of novel processable polyimides derived from N,N-bis(isocyanatoalkyl)-1,2,4,5-benzenetetracarboxylic-1,2:4,5-diimides, *Polymer International*, 49, 514-518.
78. ZUO, M., TAKEICHI, T., 1997, Novel method for the preparation of poly(urethane-imide)s and their properties, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 35, 3745-3753.
79. HURD, C.D.; PRAPAS, A.G., 1959, Preparation of Acyclic Imides, *Journal of Organometallic Chemistry*, 24, 388.
80. MEYERS, R.A., 1969, The Polymerization of Pyromellitic Dianhydride with diphenylmethane diisocyanate, *Journal of Polymer Science*, 7, Part A-1, 2757.
81. CARLETON, P. S., FARRISSEY, W.J., ROSE, J.S., 1972, The formation of polyimides from anhydrides and isocyanates, *Journal of Applied Polymer Science*, 16, 2983 – 2989.
82. ALVINO, W.M ., EDELMAN, L .E., 1975, Polyimides from diisocyanates, dianhydrides, and tetracarboxylic acids, *Journal of Applied Polymer Science*, 19, 2961.
83. GHATGE, N .D., MULINK, U .P, 1980, Polyimides from diisocyanates and dianhydride, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, 18, 1905.
84. KHUNE, G .D., 1980, Preparation and properties of polyimides from diisocyanates, *Journal of Macromolecular Science, Chem. A14*, 5, 687.
85. KILIÇ, S., MOHANTY, D.K., YILGOR, I., MC GRATH, J.E., 1986, Polyimides via the direct reaction of diisocyanates and dianhydrides, *American Chemical Society Polymer Prepration*, 27, 1, 318.
86. ONDER, B .K ., 1977, Alkali metal lactamate catalyst for the polymerization of diisocyanate with tetracarboxylic acid 1 dianhydride, U.S. Pat . 4,021,412.
87. ONDER, B.K., 1978, Preparation of polyamideimide from diisocyanate with alkali metal lactamate catalyst, U.S. Pat. 4,094,864.
88. VOLKSEN, W., 1994, Condensation polyimides : Synthesis, solution behaviour, and imidization characteristics, *Advance Polymer Sat*, 117, 111-64.
89. TAKEKOSHI, T., MONELLO, J .S., 1974, Method for making polyetherimides, U.S. Pat 3,833,544.
90. TAKEKOSHI, T., 1990, *Polyimides*, Wilson, D.; Hergenrother, P.M.; Stenzenberger, H.(editors); Chapman and Hall, 38.

91. ROGERS, M.E., GLASS, T.E., MECHAM, S.J., RODRIGUES, D., WILKES, G.L., McGRATH, J.E., 1994, Perfectly Alternating Segmented Polyimide-Polydimethyl Siloxane Copolymers via Transimidization, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 32, No.14, 2663-2675,
92. PLUEDDEMANN, E.P., 1991, *Silane Coupling Agents*, Second Edition, Plenum Press, New York, London,
93. MULDER, M., 1990, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers.
94. JOLY, C., GOÏZET, S., SCHROTTER, J.C., SANCHEZ, J., ESCOUBES, M., 1997, Sol-gel polyimide-silica composite membrane: gas transport properties, *Journal of Membrane Science*, 130, 63-74.
95. STAUDT-BICKEL, KOROS, W.J., 1999, Improvement of CO₂/CH₄ separation characteristics of polyimides by chemical crosslinking, *Journal of Membrane Science*, 155, 145-154.
96. BRINKER, C.J., SCHERER, G.W., 1990, *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc., San Diego.
97. SYSEL, P., HOBZOVA, R., SINDELAR, V., BRUS, J., 2001, Preparation and characterization of crosslinked polyimide-poly(dimethylsiloxane)s, *Polymer*, 42, 10079-10085.
98. JOLY, C., GOIZET, S., SCHROTTER, J.C., SANCHEZ, J., ESCOUBES, M., 1997, Sol-gel polyimide-silica composite membrane: gas transport properties, *Journal of Membrane Science*, 130, 63-74.
99. SMAIHI, M., SCHROTTER, J., LESIMPLE, C., PREVOST, I., GUÏZARD, C., 1999, Gas separation of hybrid imide-siloxane copolymers with various silica contents, *Journal of Membrane Science*, 161, 157-170.
100. CORNELIUS, C., MARAND, E., 2002, Hybrid inorganic-organic materials based on a 6FDA-6FpDA-DABA polyimide and silica: physical characterization studies, *Polymer*, 43, 2385-2400.
101. 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.
102. STAUDT-BICKEL, KOROS, W.J., 1999, Improvement of CO₂/CH₄ separation characteristics of polyimides by chemical crosslinking, *Journal of Membrane Science*, 155, 145-154.
103. ZIMMERMAN, C.M., SINGH, A., KOROS, W.J., 1997, Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations, *Journal of Membrane Science*, 137, 145-154.

104. MAHAJAN, R., KOROS, W.J., THUNDYIL, M., 1999, Mixed matrix membranes: important and challenging, *Membrane Technology*, 6-8.
105. ISMAIL, A.F., DAVID, L.I.B., 2001, A review on the latest development of carbon membranes for gas separation, *Journal of Membrane Science*, 193, 1-18
106. <http://www.teknomin.com.tr/turkce/zeolit.html>, [Ziyaret Tarihi: 01 Eylül 2007].
107. BRECK, D.W., 1974, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Uses*, Wiley Interscience, NewYork.
108. BEKKUM, H.V., FLANIGEN, E.M., JANSEN, J.C., 1991, *Introduction to Zeolite Science*, Elsevier, Amsterdam.
109. <http://www.zeoliteproducer.com/zeolit.html>- [Ziyaret Tarihi: 01 Eylül 2007].
110. <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ft.xs> - [Ziyaret Tarihi: 01 Eylül 2007].
111. GÜR, T.M., 1994, Permselectivity of zeolite filled polysulfone gas separation membranes, *Journal of Membrane Science*, 93, 283-289.
112. SÜER, M.G., BAÇ, N., YILMAZ, L., 1994, Gas permeation characteristics of polymer-zeolite mixed matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, 91-77-86.
113. DUVAL, J.M., KEMPERMAN, A.J., FOLKERS, B., MULDER, M.H.V., DESGRANDCHAMPS, G., SMOLDERS, C.A., 1994, Preparation of zeolite filled glassy polymer membranes, *Journal of Apply Polymer Science*, 54, 409-418.
114. MAHAJAN, R., BURNS, R., SCHAEFFER, M., KOROS, W.J., 2002, Challenges informing succesful mixed matrix membranes with rigid polymeric materials, *Journal of Apply Polymer Science*, 86, 881-894.
115. MOORE, T.T., KOROS, W.J., 2005, Non-ideal effects in organic-inorganic materials for gas separation membranes, *Journal of Molecular Structure*, 739, 87-98.
116. MULDER, M., 1996, *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers.
117. LOEB, S., and SOURIRAJAN, S., 1962. Sea Water Demineralization by Means of An Osmotic Membrane, *Advanced Chemical Ser.*, 38, 117.
118. KESTING, R.E., 1985, *Synthetic Polymeric membranes. A Structural Perspective*, 2nd Ed., John Wiley&Sons, NewYork.

119. HENIS, J.M.S., TRIPODI, M.K., 1980, Multicomponent Membranes for Gas Separation, *U.S. Patent*, No. 4230463.
120. PANDEY, P., CHAUHAN, R.S., 2001, Membranes for gas separation, *Progress of Polymer Science*, 26, 853-893.
121. ROBESON, L.M., 1991, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, *Journal of Membrane Science*, 62, 165-185.
122. PORTER, M.C., 1990, *Handbook of Industrial Membrane Technology*, Noyes Publication, 559-591.
123. BUNGAY, P.M., LONSDALE, .H.K., PINHO, M.N., 1986, *Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications*, NATO ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences, Vol.181, 389-401.
124. WANG, R., CAO, C., CHUNG, T.S., 2002, A critical review on diffusivity and the characterization of diffusivity of 6FDA-6FpDA polyimide membranes for gas separation, *Journal of Membrane Science*, 198, 259-271.
125. WANG, R., CHAN, S.S., LIU, Y., CHUNG, T.S., 2002, Gas Transport Properties of poly (1,5-naphthalene-2,2-bis (3,4-phthalic) hexafluoropropane) diimide (6FDA-1,5-NDA) dense Membranes, *Journal of Membrane Science*, 199, 191-202.
126. 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, *Progress of Polymer Science*, 32, 483-507.
127. ARTAKI, I, ZERDA, T.W., JONAS, J., 1986, Solvent effects on the condensation stage of the sol-gel process, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 81, 381-395.
128. ASTM-D-2074-66, 1977, *Total, Primary, Secondary and Tertiary Amine Values of Fatty Amines by Alternative Indicator Method*, Annual Book of ASTM Standarts, Part:29, 293-295.
129. ASTM-D-1980-67, 1977, *Acid Value of Fatty Acids and Polymerized Fatty Acids*, Annual Book of ASTM Standarts, Part:29, 270-271.
130. SAWYER, L.C., GRUBB, D.T., 1987, *Polymer Microscopy*, Chapman and Hall, London, New York.
131. Annual Book of ASTM Standarts, 1977, *Plastics-General Test Methods, Nomenclature*, American Society For Testing and Materials, 1916 Race St., Philadelphia, Part 35, 194-197.

132. MOORE, T.T., DAMLE, S., WILLIAMS, P.J., KOROS, W.J., 2004, Characterization of low permeability gas separation membranes and barrier materials; design and operation considerations, *Journal of Membrane Science*, 245, 227-331.
133. LIU, S.L., WANG, R., LIU, Y., CHUNG, M.L., CHUNG, T.S., 2001, The Physical and gas permeation properties of 6FDA-durene/2,6-diaminotoluene copolyimides, *Elsevier Science, Polymer*, 42, 8847-8855.
134. AL-MASRI, M., FRITSCH, D., KRICHELDORF, H.R., 2000, New Polyimides for gas separation. 2. Polyimides derived from substituted catechol bis(etherphthalic anhydride)s, *Macromolecules*, 33, 7127-7135.
135. NIYOGI, S., ADHIKARI, B., 2002, Preparation and characterization of a polyimide membrane, *European Polymer Journal*, 38, 1237-1243.
136. DING, Y., BIKSON, B., NELSON, J.K., 2002, Polyimide membranes derived from poly(amic acid) salt precursor polymers. 2. Composite membrane preparation, *Macromolecules*, 35, 912-916.
137. MAGGIONI, G., CARTURAN, S., RIGATO, V., DELLA MEA, G., 2001, Glow discharge vapour deposition polymerization of polyimide thin coatings, surface and coatings technology, 142-144, 156-162.
138. NAKANISHI, K., SOLOMON, P. H., 1977, *Infrared Absorption Spectroscopy*, Holden-Day, Inc., San Francisco, 31-42-54.
139. HUMMEL, D. O., 1968, *Atlas der Kunststoffs-Analyse*, Carl-Hanser Verlag, Munchen.
140. HUMMEL, D. O., SCHOLL K. F., 1973, *Infrared Analyses of Polymers, Resins and Additives an Atlas*, Carl-Hanser Verlag, Munchen.
141. MELOA, D.M.A., SOUZA, J.R., MELOB, M.A.F., MARTINELLI, A.E., CACHIMA, G.H.B., CUNHAA, J.D., 2006, Evaluation of the zinox and zeolite materials as adsorbents to remove H₂S from natural gas, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engineering Aspects*, 272, 32-36.
142. HUA, C.C., LIUB, T., LEEA, K., RUAANC, R., LAI, J., 2006, Zeolite-filled PMMA composite membranes: influence of coupling agent addition on gas separation properties, *Desalination*, 193, 14-24.
143. KIM, W.S., SEO, K., CHANG, W.S., 1996, Synthesis and photocrosslinking of maleimide-type polymers, *Macromolecular Rapid Communications*, 17, 835-841.
144. SROOG, C. E., 1991, Polyimides, *Progress in Polymer Science*, 16, 561-694.

145. TELESHOVA, A. S., TELESHOV, E. N., PRAVEDNIKOV, A. N., 1971, *Polym Sci U.S.S Part A*, 13, 2593-2601.
146. BRINKER, C.J., SCHERER, G.W., 1990, *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc., San Diego.
147. SUPRAKAS, S. R., OKAMOTO, M., 2003, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progressive Polymer Science*, 28, 1539–1641.
148. FURUKAWA, N., YUASA, M., KIMURA, Y., 1999, Characterization of polysiloxane-block-polyimides with silicate group in the polysiloxane segments, *Polymer*, 1853-1862.
149. KOSANOVIC, C., SUBOTIC, B., SMIT, I., 1998, Thermally induced phase transformations in cation-exchanged zeolites 4A, 13X and synthetic mordenite and their amorphous derivatives obtained by mechanochemical treatment, *Thermochimica Acta*, 317, 25-37.
150. *Differential Thermal Analysis*, Edited by R.C. MACKENZIA, Vol. 1, Fundamental Aspects, Academic Press, London and New York.
151. SAWYER, L.C., GRUBB, D.T., 1987, *Polymer Microscopy*, Chapman and Hall, London, New York.
152. WUNDERLICH, B., 1990, *Thermal Analysis*, Academic Press, San Diego, 203-210.
153. KAZAMA, S., TERAMOTO, T., HARAYA, K., 2002, Carbon dioxide and nitrogen transport properties of bis(phenyl)fluorene-based cardo polymer membranes, *Journal of Membrane Science*, 207, 91-104.
154. APICELLA, A., EGIZIANO, L., NICOLAIS, L., TUCCI, V. J., 1988, Environmental Degradation of the Electrical and Thermal Properties of Organic Insulating Materials, *Journal of Materials Science*, 23, 729–735.
155. CHERN, R.T., KOROS, W.J., SANDERS, E.S., YUI, R., 1983, Second component” – effect in sorption and permeation of gases in glassy polymers, *Journal of Membrane Science*, 15, 157-69.
156. KITTUR, A.A., TAMBE, S.M., KULKARNI, S.S., KARIDURAGANAVAR, M.Y., 2004, Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through NaY zeolite-incorporated sodium alginate membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 2101-2109.
157. ROBESON, L.M., 1999, Polymer membranes for gas separation, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4, 549-552

158. POWELL, C.E., QIAO, G.G., 2006, Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbondioxide from power plant flue gases, *Journal of Membrane Science*, 279, 1-49.
159. XU, Z.K., XIAO, L., WANG, J.L., SPRINGER, J., 2002, Gas separation properties of PMDA/ODA polyimide membranes filling with polymeric nanoparticles, *Journal of Membrane Science*, 202, 27-34.
160. KIM, J.H., KOROS, W.J., PAUL, D.R., 2006, Effects of CO₂ exposure and physical aging on the gas permeability of thin 6FDA-based polyimide membranes Part 2. with crosslinking, *Journal of Membrane Science*, 282, 32-43.
161. MAHAJAN, R., KOROS, W.J., 2002, Mixed matrix membrane materials with glassy polymers. Part 2, *Polymer Engineering Science*, 42, 1432-1441.
162. LI, Y., GUAN, H.M., CHUNG, T.S., KULPRATHIPANJA, S., 2006, Effect of novel silane modification of zeolite surface on polymer chain rigidification and partial pore blockage in polyethersulfone (PES)-zeolite A mixed matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, 275, 17-28.
163. PECHAR, T.W., TSAPATSIS, M., MARAND, E., DAVIS, R., 2002, Preparation and characterization of a glassy fluorinated polyimide zeolite-mixed matrix membrane, *Desalination*, 146, 3-9.
164. MI SON, E., LEE, B., KWON, Y., 2002, An organic-inorganic hybrid network Langmuir-Blodgett film from a benzenetriol monoalkyl ether and a siloxane, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 367-374.
165. SMAIHI, M., SCHROTTER, J., LESIMPLE, C., PREVOST, I., GUIZARD, C., 1999, "Gas separation of hybrid imide-siloxane copolymers with various silica contents", *Journal of Membrane Science*, 161, 157-170.
166. HEDRICK J. L., BROWN H. R., VOLKSEN W., SANCHEZ M., PLUMMER C. J. G., HILBORN J. G., 1997, Low-stress polyimide block copolymers, *Polymer*, 38, 605-613.
167. QUERIOZ, D.P., PINHO, M.N., 2005, Structural characteristics and gas permeation properties of polydimethylsiloxane/poly(propylene oxide) urethane/urea bi-soft segment membranes, *Polymer*, 46, 2346-2353.
168. PARK, H.B., KIM, Y.K., LEE, J.M., LEE, S.Y., LEE, Y.M., 2004, Relationship between chemical structure of aromatic polyimides and gas permeation properties of their carbon molecular sieve membranes, *Journal of Membrane Science*, 229, 117-127.
169. SHIMAZU, A.; MIYAZAKI, T.; MATSUSHITA, T.; MAEDA, K.; IKEDA, K.; 1999; "Relationships Between Chemical Structures and Solubility, Diffusivity, and Permselectivity of 1,3-Butadiene and n-Butane in 6FDA-Based

Polyimides"; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 37, 2941-2949.

170. KOROS, W.J., CHERN, R.T., STANNETT, V., HOPFENBERG, H.B., 1981, A Model for Permeation of Mixed Gases and Vapors in Glassy Polymers *Journal Polymer Science, Polymer Physics*, 19, 1513-1530.
171. MOADDEB, M, KOROS, W., 1997, Gas transport properties of thin polimeric membranes in the presence of silicon dioxide particles, *Journal of Membrane Science*, 125, 143-163.

ÖZGEÇMİŞ

Mehtap Şafak Boroğlu, 1975 yılında İstanbul'da doğdu. Lise öğrenimini Yeşilköy 50. Yıl Lisesi'nde tamamladı. 1993 yılında İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde başladığı Lisans eğitimini 1997 yılında tamamladı ve aynı yıl İstanbul Üniversitesi İşletme İktisadi Enstitüsü'nün İngilizce Hazırlık Programına katıldı. 1999 yılında İstanbul Üniversitesi İşletme İktisadi Enstitüsü'nün Uluslararası İşletmecilik İhtisas Programına devam ederek 2000 yılında bu programı tamamladı. 2001 yılında İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı programında Yüksek Lisans eğitimine başladı ve 2002 yılında İ.Ü. Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atandı. Haziran 2003'te " *Gaz Ayırma İşlemleri İçin Modifiye Poliimid Membran Geliştirilmesi*" başlıklı yüksek lisans tezini tamamladı. Aynı yıl Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı'nda doktora eğitimine başladı. Halen İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.