



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



DOKTORA TEZİ

**İç İçe Geçmiş Ağ Yapılı Polimer Membranların Hazırlanması ve Gaz
Ayırma Özelliklerinin İncelenmesi**

Volkan Orhan TEKİN

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ**

**II. DANIŞMAN
Doç. Dr. Nevra ERCAN**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

İSTANBUL-2020

Bu çalışma 04.03.2020 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programı Doktora Tezi olarak
kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ

Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. İsmail AYDIN
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. A. Tunçer ERCİYES
İstanbul Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalürji Fakültesi

Prof. Dr. Fatma Jale GÜLEN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalürji Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Doktora eğitimim süresince katkıları, yönlendirmeleri, yaklaşımları, bilgileri ve tecrübeleri ile bana yol gösteren tüm desteklerini esirgmeden sunan saygıdeğer danışman hocalarım Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ'e ve Doç. Dr. Nevra ERCAN'a teşekkürlerimi borç bilirim.

Tez izleme komitemde yer alan, bu tezin ortaya çıkmasında her dönem beni motive eden ve yönlendiren değerli hocalarım Prof.Dr. Tuncer ERCİYES'e ve Prof.Dr. İsmail AYDIN'a teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım süresince söylemleri ile beni cesaretlendiren ve manevi desteklerini esirgemeyen değerli yöneticim ve iş arkadaşım İlksen ÖNBİLGİN'e, ablam kadar yakın Füsun ÇAKMUT'a, Ayşe ÜNVER'e, iş arkadaşlarım Pervin ERYAVUZ'a ve Çisem BERKEM'e teşekkürlerimi iletirim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Merve DOĞU, Begüm ALANALP, Eylem KORKMAZ'a, Nurcan SIVRI'ye ve Ayça ERGÜN'e, uzun bir süre birbirimizi motive ederek doktora çalışmalarımızı hızlandırdığımız değerli arkadaşım Şeyda DEMİR'e teşekkür ederim.

Ayrıca yüksek lisans ve doktora dahil olmak üzere uzun süren eğitim yolculuğumda, hayatımın her adımında maddi ve manevi olarak yanımda olan, motivasyonumu arttıran ve bana güvenen Babam Nizamettin Mustafa TEKİN'e, Annem Kafiye TEKİN'e, abim Gökhan TEKİN ve eşi Nilgün TEKİN'e ve kardeşim Pelin TEKİN'e sonsuz sabır, hoşgörü ve desteklerinden dolayı teşekkürü borç bilirim.

Yapmış olduğum çalışmaların yeğenlerim Zeynep Ekin TEKİN, Aslıhan TEKİN ve Miray Yıldız TEKİN gibi eğitim hayatının başında olan ülkemizin gelecek nesillerine faydalı olmasını temenni ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
TABLO LİSTESİ.....	xi
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xii
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xv
1 GİRİŞ.....	1
2 GENEL KISIMLAR	4
2.1 İÇ İÇE GEÇMİŞ AĞ YAPILI (IPN) POLİMERLER	4
2.1.1 IPN'nin Tarihçesi	5
2.1.2 IPN'in Elde Edilme Yöntemleri ve Türleri.....	7
2.1.2.1 Ardıışık IPN.....	7
2.1.2.2 Eş Zamanlı IPN (SIN).....	7
2.1.2.3 Latex IPN	8
2.1.2.4 Gradyen IPN	8
2.1.2.5 Termoplastik IPN.....	8
2.1.2.6 Yarı IPN	8
2.1.3 IPN'lerin Karışabilirliği.....	8
2.1.4 IPN Faz Diyagramları.....	10
2.1.5 IPN Yapı ve Mekanik Davranış	11
2.1.6 Tam IPN.....	13
2.1.7 Yarı IPN	13
2.2 GAZ AYIRMA MEMBRANLARI.....	14
2.2.1 Gözenekli Membranlar	14
2.2.1.1 Knudsen Difüzyonu ve Poseuille Akış Mekanizması	15
2.2.1.2 Moleküler Elek Mekanizması	16
2.2.1.3 Kısmi Yoğuşma Mekanizması.....	17

2.2.1.4	<i>Seçici Adsorpsiyon Mekanizması</i>	17
2.2.2	Yoğun Polimerik Membranlar	18
2.3	MEMBRAN ÇEŞİTLERİ	20
2.4	MEMBRANLARIN KULLANIMI İLE GAZ AYIRMA	21
2.4.1	Difüzivite (D)	25
2.4.2	Çözünürlük (S)	26
2.4.3	Geçirgenlik (P)	28
2.5	POLİMER MEMBRANLARDA GAZ GEÇİRGENLİĞİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER	29
2.5.1	Membran Yapısı	29
2.5.2	Camsı Geçiş Sıcaklığı Yaklaşımı	30
2.5.3	Amorf ve Yarı-Kristalin Polimerler	31
2.6	POLİMERLERDE GAZ TAŞINIM MODELLERİ	32
2.6.1	Mikroskopik Modeller	32
2.6.2	Moleküler Modeller	33
2.7	KİMYASAL VE FİZİKSEL YAPILARIN ETKİSİ	35
2.8	KRİTİK ÜRETİM PARAMETRELERİ	39
2.9	MEMBRAN ELDE ETME YÖNTEMLERİ	40
2.10	GAZ GEÇİRGENLİK-SEÇİCİLİK İLİŞKİSİ	41
2.11	KONU İLE İLGİLİ LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	43
3	MALZEME VE YÖNTEM	47
3.1	MALZEMELER	47
3.2	YÖNTEMLER	49
3.2.1	PDMAEMA'nın Sentezlenmesi	49
3.2.2	IPN Yapılı Filmlerin Hazırlanması	51
3.2.2.1	<i>PI/PDMAEMA Esaslı IPN Filmlerin Hazırlanması</i>	51
3.2.2.2	<i>PEI/PDMAEMA Esaslı IPN Filmlerin Hazırlanması</i>	53
3.3	TEST VE ANALİZ ÇALIŞMALARI	55
3.3.1	Gaz Geçirgenlik Ölçümleri	55
3.3.2	Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)	55
3.3.3	Dinamik Mekanik Analiz (DMA)	56
3.3.4	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)	56
3.3.5	Temas Açısı Analizi	57
3.3.6	Jel Fraksiyon Ölçümleri	57

4 BULGULAR.....	58
4.1 GENEL KISIM	58
4.2 FT- INFRARED SPEKTROSKOPİ SONUÇLARI.....	58
4.3 JEL FRAKSİYONU ANALİZİ SONUÇLARI	63
4.4 TEMAS AÇISI SONUÇLARI.....	67
4.5 DİNAMİK MEKANİK ANALİZ (DMA) SONUÇLARI.....	69
4.6 TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU SONUÇLARI	73
4.6.1 PI/PDMAEMA Esaslı IPN Filmlerin SEM sonuçları	73
4.6.2 PEI/PDMAEMA Esaslı IPN Filmlerin SEM sonuçları.....	78
4.7 GAZ GEÇİRGENLİK VE SEÇİMLİLİK SONUÇLARI	83
4.7.1 PI/PDMAEMA Esaslı IPN Filmlerin Gaz Geçirgenlik Sonuçları	83
4.7.2 PEI/PDMAEMA Esaslı IPN Filmlerin Gaz Geçirgenlik Sonuçları.....	87
5 TARTIŞMA VE SONUÇ	97
6 KAYNAKLAR.....	102
7 ÖZGEÇMİŞ.....	108

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: İki polimerin altı temel kombinasyonu: a) polimer harman, b) graft kopolimer, c) blok kopolimer, d) AB graft kopolimer, e) IPN, f) Semi-IPN.....	4
Şekil 2.2: IPN'lerin sentezleme metotları a. Ardışık IPN; b. Eş anlı IPN.	7
Şekil 2.3: Faz alanı oluşumunun kinetik mekanizmalarının gösterimi.	9
Şekil 2.4: Çok bileşenli polimer materyallerin faz diyagramları.	10
Şekil 2.5: IPN hazırlama yöntemleri.	12
Şekil 2.6: Memranlarda gaz geçiş mekanizmalarının şematik gösterimi	14
Şekil 2.7: Faz 1'den Faz 2'ye gaz taşınımı.	23
Şekil 2.8: Polimerde gaz taşınımının kararlı hal çözünme-difüzyon modeli.	24
Şekil 2.9: Henry kanunu-ideal sorpsiyon.....	26
Şekil 2.10: Langmuir sorpsiyon modeli.....	27
Şekil 2.11: Dual sorpsiyon.....	28
Şekil 2.12: a) simetrik membran, b) ise asimetrik membran kesit görüntüleri	29
Şekil 2.13: Sıcaklığın fonksiyonu olarak polimerde serbest hacim.	30
Şekil 2.14: Amorf, yarı kristalin ve kristalin polimerler için sıcaklığın fonksiyonu olarak serbest hacim	31
Şekil 2.15: Polimerlerde küçük penetrantların taşınım modelleri.	33
Şekil 2.16: Camsı polimerlerin çözünürlük parametreleri ve CO ₂ /CH ₄ gazlarının ideal ayırma faktörleri arasındaki korelasyon.....	36
Şekil 2.17: Karbondioksit geçirgenliği, polimer membranlar için karbondioksit metan seçiciliği	41
Şekil 3.1: Matrimid 5218®'in kimyasal yapısı.	47
Şekil 3.2: Polieterimidin® kimyasal yapısı	47
Şekil 3.3: N,N dimetil amino etil metakrilat'ın kimyasal yapısı.	48
Şekil 3.4: Azobisisobütilnitril'in kimyasal yapısı.	48
Şekil 3.5: 1,3 Dibromopropan'ın kimyasal yapısı.	48
Şekil 3.6: Çöktürülmüş PDMAEMA.....	50
Şekil 3.7: PDMAEMA'nın DBP ile çapraz bağlanma reaksiyonu.	50
Şekil 3.8: PI/PDMAEMA esaslı IPN membran örneği.	52
Şekil 3.9: PEI/PDMAEMA esaslı IPN membran örneği.	53
Şekil 3.10: a) Gaz geçirgenlik test cihazı ve b) SEM cihazı.	55
Şekil 3.11: IPN filmlerin mekanik analizinde kullanılan DMA cihazı.	56
Şekil 3.12: Çalışmalarda kullanılan FT-IR analiz cihazı.....	56
Şekil 3.13: Çalışmalar kullanılan yüzey temas açısı cihazı.	57
Şekil 4.1: PDMAEMA ve PDMAEMA-ÇB FTIR membranların FT-IR grafiği.	58
Şekil 4.2: PDMAEMA-ÇB, PI ve çapraz bağlayıcı oranı farklı	59
Şekil 4.3: PDMAEMA-ÇB, PI ve PI/PDMAEMA oranı farklı.....	60
Şekil 4.4: PDMAEMA-ÇB, PEI ve çapraz bağlayıcı oranı farklı.....	61
Şekil 4.5: PDMAEMA-ÇB, PEI ve PEI/PDMAEMA oranı farklı	62
Şekil 4.6: Çapraz bağlayıcı Oranı Farklı PIPDMAEMA IPN Membranların Jel Fraksiyon Grafiği.....	63

Şekil 4.7: PDMAEMA Oranı Farklı PIPDMAEMA IPN Membranların Jel Fraksiyon Grafiği.	64
Şekil 4.8: Çapraz bağlayıcı Oranı Farklı PEIPDMAEMA IPN Membranların Jel Fraksiyon Grafiği.	65
Şekil 4.9: PDMAEMA Oranı Farklı PEIPDMAEMA IPN Membranların Jel Fraksiyon Grafiği.	66
Şekil 4.10: PI ve çapraz bağlayıcı oranı sabit değişen PDMAEMA oranına sahip PIPDMAEMA esaslı IPN membranların temas açısı görüntüleri	67
Şekil 4.11: PEI ve çapraz bağlayıcı oranı sabit değişen PDMAEMA oranına sahip PEI/PDMAEMA esaslı IPN membranların temas açısı görüntüleri	68
Şekil 4.12: PI ve IPN Membranlarda PI/PDMAEMA Oranı ile Tg'nin Değişimi	70
Şekil 4.13: PI ve PIPDMAEMA50-5 Örneklerinin DMA Grafiği.	70
Şekil 4.14: PEI ve IPN Membranlarda PEI/PDMAEMA Oranı ile Tg'nin Değişimi.	71
Şekil 4.15: PEI ve PEIPDMAEMA50-5 Örneklerinin DMA Grafiği.	72
Şekil 4.16: Poliimidin SEM görüntüsü.	74
Şekil 4.17: PIPDMAEMA10-1 IPN membranın SEM görüntüsü.	74
Şekil 4.18: PIPDMAEMA10-3 IPN membranın SEM görüntüsü.	75
Şekil 4.19: PIPDMAEMA10-5 IPN membranın SEM görüntüsü.	75
Şekil 4.20: PIPDMAEMA5-5 IPN membranın SEM görüntüsü.	76
Şekil 4.21: PIPDMAEMA30-5 IPN membranın SEM görüntüsü.	76
Şekil 4.22: PIPDMAEMA50-5 IPN membranın SEM görüntüsü.	77
Şekil 4.23: Polieterimidin SEM görüntüsü.	79
Şekil 4.24: PEIPDMAEMA10-1 IPN membranın SEM görüntüsü.	79
Şekil 4.25: PEIPDMAEMA10-3 IPN membranın SEM görüntüsü.	80
Şekil 4.26: PEIPDMAEMA10-5 IPN membranın SEM görüntüsü.	80
Şekil 4.27: PEIPDMAEMA5-5 IPN membranın SEM görüntüsü.	81
Şekil 4.28: PEIPDMAEMA30-5 IPN membranın SEM görüntüsü.	81
Şekil 4.29: PEIPDMAEMA50-5 IPN membranın SEM görüntüsü.	82
Şekil 4.30: PI ve PIPDMAEMA IPN membranların N ₂ , CO ₂ ve CH ₄ gaz geçirgenliklerinin çapraz bağlayıcı oranı ile değişimi.	83
Şekil 4.31: PI ve PIPDMAEMA IPN membranların N ₂ , CO ₂ ve CH ₄ gaz geçirgenliklerinin PDMAEMA oranı ile değişimi.	85
Şekil 4.32: PEI ve PEIPDMAEMA IPN membranların N ₂ , CO ₂ ve CH ₄ gaz geçirgenliklerinin çapraz bağlayıcı oranı ile değişimi.	87
Şekil 4.33: PEI ve PEIPDMAEMA IPN membranların N ₂ , CO ₂ ve CH ₄ gaz geçirgenliklerinin PDMAEMA oranı ile değişimi.	88
Şekil 4.34: PI ve çapraz bağlayıcı oranı farklı PIPDMAEMA IPN membranların CO ₂ /CH ₄ gaz çifti Robeson üst sınır eğrisi grafiği.	90
Şekil 4.35: PI ve çapraz bağlayıcı oranı farklı PIPDMAEMA IPN membranların CO ₂ /N ₂ gaz çifti Robeson üst sınır eğrisi grafiği.	91
Şekil 4.36: PI ve çapraz bağlayıcı oranı farklı PIPDMAEMA IPN membranların N ₂ /CH ₄ gaz çifti Robeson üst sınır eğrisi grafiği.	91
Şekil 4.37: PI ve PDMAEMA oranı farklı PIPDMAEMA IPN membranların CO ₂ /CH ₄ gaz çifti Robeson üst sınır eğrisi grafiği.	92
Şekil 4.38: PI ve PDMAEMA oranı farklı PIPDMAEMA IPN membranların CO ₂ /N ₂ gaz çifti için Robeson üst sınır eğrisi grafiği.	92
Şekil 4.39: PI ve PDMAEMA oranı farklı PIPDMAEMA IPN membranların N ₂ /CH ₄ gaz çifti için Robeson üst sınır eğrisi grafiği	93

Şekil 4.40: PEI ve çapraz bağlayıcı oranı farklı PEIPDMAEMA IPN membranların CO ₂ /CH ₄ gaz çifti Robeson üst sınır eğrisi grafiği.....	93
Şekil 4.41: PEI ve çapraz bağlayıcı oranı farklı PEIPDMAEMA IPN membranların CO ₂ /N ₂ gaz çifti Robeson üst sınır eğrisi grafiği.	94
Şekil 4.42: PEI ve çapraz bağlayıcı oranı farklı PEIPDMAEMA IPN membranların N ₂ /CH ₄ gaz çifti Robeson üst sınır eğrisi grafiği.....	94
Şekil 4.43: PEI ve PDMAEMA oranı farklı PEIPDMAEMA IPN membranların CO ₂ /CH ₄ gaz çifti Robeson üst sınır eğrisi grafiği.....	95
Şekil 4.44: PEI ve PDMAEMA oranı farklı PEIPDMAEMA IPN membranların CO ₂ /N ₂ gaz çifti için Robeson üst sınır eğrisi grafiği.	95
Şekil 4.45: PEI ve PDMAEMA oranı farklı PEIPDMAEMA IPN membranların N ₂ /CH ₄ gaz çifti için Robeson üst sınır eğrisi grafiği.	96
Şekil 5.1: CO ₂ /CH ₄ gaz çifti için Robeson üst sınır eğrisi	100
Şekil 5.2: N ₂ /CH ₄ gaz çifti için Robeson üst sınır eğrisi	100



TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Gaz çiftleri için Knudsen akış bazlı hesaplanmış ayırma faktörleri	16
Tablo 2.2: Çeşitli gazların kinetik çapları.	25
Tablo 3.1: Kullanılan malzemelerin özellikleri.	49
Tablo 3.2: Çözeltiden döküm yöntemi ile hazırlanan çapraz bağlayıcı oranı farklı PIPDMAEMA IPN örnekler.....	51
Tablo 3.3: Çözeltiden döküm yöntemi ile hazırlanan PDMAEMA oranı farklı PIPDMAEMA IPN örnekler.....	52
Tablo 3.4: Çözeltiden döküm yöntemi ile hazırlanan çapraz bağlayıcı oranı farklı PEIPDMAEMA IPN örnekler.	54
Tablo 3.5: Çözeltiden döküm yöntemi ile hazırlanan PDMAEMA oranı farklı PEIPDMAEMA IPN örnekler.	54
Tablo 4.1: PI esaslı IPN membranların Tg değerlerinin % PDMAEMA (ağ.) değişimi	69
Tablo 4.2: PEI esaslı IPN membranların Tg değerlerinin % PDMAEMA (ağ.) değişimi	71
Tablo 4.3: PI ve çapraz bağlayıcı oranı farklı PI/PDMAEMA IPN membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik sonuçları.	84
Tablo 4.4: PI ve PDMAEMA oranı farklı PIPDMAEMA IPN membranların	86
Tablo 4.5: PEI ve çapraz bağlayıcı oranı farklı PEIPDMAEMA IPN membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik sonuçları.....	88
Tablo 4.6: PEI ve PDMAEMA oranı farklı PEIPDMAEMA IPN membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik sonuçları.....	89

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
----------	----------

$\text{\AA}$	: Angstrom
T_g	: Camsı Geçiş Sıcaklığı
E	: Aktivasyon Enerjisi
P	: Geçirgenlik
S	: Çözünürlük
α	: Seçimlilik
V	: Serbest Hacim
D	: Difüzyon
J	: Molar Akış Hızı
ϵ	: Membran Gözenekliliği
δ	: Çözünürlük Parametresi
r	: Gözenek Yarıçapı
d_{eff}	: Efektif Moleküler Çapı
η	: Gaz Viskozitesi
Π	: Permachor

Kısaltmalar	Açıklama
-------------	----------

GHG	: Sera Gazı Emisyonları
IPN	: İç içe geçmiş ağ yapı
KMEM	: Karbon moleküler elek membran
KEY	: Kohezif Enerji Yoğunluğu
SIN	: Eş zamanlı IPN
PDMAMEA	: Polidimetil amino etil metakrilat
PEI	: Polieterimid
PI	: Poliimid
TİPA	: Termal indüklenen faz ayırımı
TO	: Ters Osmoz

ÖZET

DOKTORA TEZİ

İç İçe Geçmiş Ağ Yapılı Polimer Membranların Hazırlanması ve Gaz Ayırma Özelliklerinin İncelenmesi

Volkan Orhan TEKİN

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ

II. Danışman : Doç. Dr. Nevra ERCAN

İklim değişikliği 21. yüzyılın başlıca küresel sorunlarından biridir. Dünya'nın ortak sorunu olan iklim değişikliğinin insan faaliyetleri sonucu açığa çıkan sera gazlarından kaynaklandığı bilinmektedir. Dünya sera gazı emisyonlarının yaklaşık %70'i enerji sektöründen kaynaklanmaktadır. Bu nedenle ilgili taraflar temiz olan gaz yakıtlara veya daha düşük karbonlu yakıtlara yönelmektedirler. Ayrıca karbon dioksitin yakalanması, depolanması ve tekrar kullanılması da hem enerji sektöründe hem de akademik araştırmalarda öne çıkan çalışma konusudur.

Bu tez çalışmasında, daha temiz fosil yakıt olarak kabul edilen doğal gazda inert halde bulunan N_2 'nin ve yakıtların yanması kaynaklı açığa çıkan CO_2 'nin gaz karışımlarından ayrılması için iç içe geçmiş ağ yapılı (IPN) membranların hazırlanması ve gaz ayırma özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu nedenle birçok gaz için düşük gaz geçirgenlik ve yüksek seçicilik özelliğine sahip termoplastik poliimid (PI) ve polieterimid (PEI) esaslı yarı-IPN membranlar çözeltiden döküm yöntemi ile hazırlanmış, tüm IPN yapılar da dimetil amino etil metakrilat polimeri (PDMAEMA) yapıdaki ikinci polimer olarak kullanılmıştır. Tez çalışmasında çapraz bağlayıcı oranı (%1-5) ve IPN yapı içerisindeki ağırlıkça PDMAEMA oranı (%5-50) değişkenlik gösterecek şekilde IPN örnekler hazırlanarak tekli gaz (N_2 , CO_2 , CH_4) geçirgenlik, seçicilik, morfolojik (SEM), jel fraksiyon, termal (DMA) ve temas açısı özellikleri incelenmiştir.

Hazırlanan yarı IPN membranların ölçülen tekli gaz geçirgenlik değerlerine bakıldığında, PI'in PEI'e göre daha yüksek gaz geçirgenlik değerlerine sahip olduğu, hem PI hem de PEI esaslı çapraz bağlayıcı oranı farklı (%1-%5) IPN membranlarda yapıya ağırlıkça sabit elastomerik yapılu PDMAEMA (%10) ilavesi ile geçirgenliklerin arttığı belirlenmiştir. Membranların gaz geçirgenliklerindeki en büyük artış yapıya amin gruplu PDMAEMA'nın ilavesi ile CO₂ gazının çözünürlüğünün artışına bağlı olarak CO₂ geçirgenliklerinde olduğu tespit edilmiştir. Ölçülen tekli gaz geçirgenlik sonuçlarına göre filmlerin hesaplanan ideal seçimlilik değerlerindeki artışın α CO₂/CH₄ ve α N₂/CH₄ için PDMAEMA'nın ağırlıkça %5 ve %10 kullanıldığı örneklerde en yüksek değerine ulaştığı belirlenmiştir.

Hesaplanan gaz geçirgenlik sonuçlarından elde edilen seçimlilik değerlerine göre, en iyi seçimlilik değerleri N₂/CH₄ gaz çifti için elde edilmiştir. Ağırlıkça sabit PDMAEMA içeren PI esaslı IPN seride N₂/CH₄ gaz çifti için en iyi seçimlilik değeri saf poliimide göre ~%95.9 artış (3,54 barrer) ile PIPDMAEMA10-4 IPN, sabit çapraz bağlı değişken PDMAEMA içeriğine sahip PI esaslı IPN serisinde ise ~% 92.6 artış ile PIPDMAEMA5-5 IPN membranda tespit edilmiştir. Değişken çapraz bağlı ve değişken PDMAEMA içeriğine sahip PEI esaslı IPN membran serilerinde PEIPDMAEMA10-5 IPN örneğinde CO₂/CH₄ gaz çifti için seçimlilik değerinin % 46.7 artış, N₂/CH₄ gaz çifti için ise % 52 artış gösterdiği tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, IPN filmler ile elde edilen geçirgenlik ve seçimlilik iyileşmeleri, IPN membranların farklı sektörlerde N₂/CH₄ ayırımında ve yüksek CO₂ geçirgenlik gereken yerlerde kullanılabileceği, böylelikle iklim değişikliği ile mücadelede değerlendirilebileceği düşünülmektedir.

Mart 2020, 127 sayfa.

Anahtar kelimeler: Gaz ayırma, membran, iç içe geçmiş ağ yapılar (IPN), iklim değişikliği, seçimlilik, poliimid, polieterimid,

SUMMARY

Ph.D. THESIS

Preparation of Interpenetrating Polymer Network Membranes and Investigation of Gas Separation Properties

Volkan Orhan TEKİN

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ

Co-Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Nevra ERCAN

Climate change is one of the main challenge of the 21st century. It is common challenge of the world and mainly resulting from greenhouse gases (GHG) by human activities. Energy sector constitutes nearly % 70 of the global GHG emissions. Therefore, related parties canalize clean gas fuels and low carbon fuels. In addition to that carbon capture, storage and utilization is a remarkable technology among energy sector and academic area.

The main goal of this thesis, investigation of gas separation properties of IPN membranes to separate CO₂ from gas mixtures resulting from combustion and also N₂ that is inert gas present in the natural gas composition. For that reason in the studies, semi IPN membranes were prepared by solution-casting method with the use of thermoplastic polyimide and polyetherimide polymers that have low permeability and high selectivity for various gases, by incorporating polydimethyl amino ethyl methacrylate (PDMAEMA) as crosslinked polymer. In studies, with the change of crosslinker ratio (%1-5) and PDMAEMA ratio (%5-50) in the network, IPN membranes were prepared and single gas permeations (N₂, CO₂, CH₄), selectivity, morphological (SEM), gel fraction, thermal (DMA) and contact angle properties were investigated.

Single gas permeation measurement results showed that PI has higher permeability than PEI and for all prepared PI and PEI based IPN membranes permeabilities increased with the addition of elastomeric PDMAEMA into the network. It was determined that the highest permeability value increase of IPN membranes was obtained for CO₂ gas as a consequence of high solubility because of amine-group containing PDMAEMA polymer incorporation into the network.

Ideal selectivity values of IPN membranes were figured out by the measured single gas permeation results. $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$ and $\alpha_{\text{N}_2/\text{CH}_4}$ reached highest value at 5% and 10 % wt. PDMAEMA was used in the network. The highest selectivity values were obtained for the N₂/CH₄ gases. Among PI based IPN membranes with the constant PDMAEMA composition, PIPDMAEMA10-4 membrane showed ~%95.9 increment (3,54 barrer), among PI based IPN membranes with the constant crosslinker ratio and variable PDMAEMA composition, PIPDMAEMA5-5 IPN membrane showed ~%92.9 increment for $\alpha_{\text{N}_2/\text{CH}_4}$ by comparison to polyimide. Among PEI based IPN membranes with variable PDMAEMA composition and crosslinker ratio, PEIPDMAEMA10-5 IPN membranes showed %46.7 increment in selectivity for CO₂/CH₄ gases and %52 increment for N₂/CH₄ gases.

As a result, it is considered that by the improvement in permeability and selectivity in IPN membranes, they may be used for N₂/CH₄ in several industrial separation applications and higher CO₂ gas permeation required areas and also help minimize fossil fuels' contribution to climate change.

March 2020, 127 pages.

Keywords: Climate change, gas separation, nterpenetrating polymer networks, membranes, selectivity, polyimide, poletherimide

1 GİRİŞ

Sanayi devrimi ile başlayan endüstrileşme, sanayide enerjiyi önemli bir girdi haline getirmiştir. Üretimin sağlanması ve sürdürülebilirliği için gerekli olan enerjinin elde edilmesi katı, sıvı ve gaz yakıtların tüketilmesini gerektirmektedir. Söz konusu yakıtların yanması veya proses kaynaklı atık gaz oluşumu kaçınılmazdır. İçeriği sektörden sektöre değişen bu atık gazlar çoğunlukla CO₂, SO_x, NO_x vb'dir.

Bu tür atık gazlar içerisinde tüm canlı yaşamını tehdit eden ve 21. yüzyılın küresel sorunu olarak kabul edilen iklim değişikliğine neden olan sera gazlarının oranca en yüksekini CO₂ oluşturmaktadır.

İklim değişikliği, 21. yüzyılda insanlığın karşı karşıya kaldığı en büyük sorunların başında gelmektedir. İnsan sağlığı, ekosistemler, hatta insan neslinin sürdürülmesi bakımından tehdit oluşturabilecek olumsuz etkileri nedeniyle çok ciddi sosyo-ekonomik sonuçlara yol açabilecek bir sorun olarak değerlendirilmektedir.

Fosil yakıt tüketiminin giderek artması atmosferdeki yanma kaynaklı CO₂ oranının artmasına neden olmaktadır. İklim değişikliğinin ekonomik ve insani boyutu konusunda yapılan bütün çalışmaların ortak özelliği, dünyanın 2 °C eşliğinin üzerindeki bir sıcaklık artışına maruz kalması halinde dünya ekonomisinde ve daha da önemlisi insani kalkınmada geniş çaplı gerilemelerin geri dönülmez bir şekilde başlayacağıdır. Mevcut sanayileşme ve buna bağlı enerji politikaları kontrol altına alınmadığı takdirde, bu kritik sıcaklık artışı çok daha üst seviyelere çıkacaktır. Sıcaklık artışını 2 °C düzeyinde tutmak için karbon emisyonlarının atmosferik konsantrasyonunun 450 ppm düzeyinde sabitlenmesi gerekmektedir. Aksi halde, 2050 yılında atmosferik konsantrasyon düzeyi 750 ppm düzeyine çıkacaktır. Karbondioksit konsantrasyonu açısından 450 ppm düzeyini sağlamak için dünyada yıllık karbondioksit emisyonunun toplam 4 gigaton seviyesine çekilmesi gerekmektedir. Bu ise, mevcut karbondioksit emisyonlarının 2050'ye kadar % 80 oranında azaltılması anlamına gelmektedir.

Modern çağın hızlı bir şekilde gelişmesi ile endüstride yüksek miktarda CO₂ oluşmaktadır. Kömürün, kokun, doğal gazın ve diğer yakıtların yanması, çimento ve kireç üretimi, karbonhidratlı materyallerin fermentasyonu örnek verilebilir. Atmosfere her yıl 30 gigaton'dan fazla CO₂ salınmaktadır. En önemli sera gazlarından biri olan CO₂ emisyonları, antropojenik CO₂ ve küresel ısınma ilişkisinden dolayı büyük endişeye neden olmaktadır. Ayrıca CO₂ emisyonları şehirlerde hava kirliliğine, asit yağmurlarına ve sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Bu nedenlerden dolayı CO₂'in uzaklaştırılması önemlidir. CO₂'nin endüstriyel atık, maden gazlarından ve havadan uzaklaştırılması ve ayrıştırılması özelinde birçok çalışma yapılmış ve patent alınmıştır.

Diğer taraftan karbon yoğunluğu yüksek olan birçok fosil yakıtla kıyasla daha temiz yakıt kabul edilen doğal gaz elektrik üretimi başta olmak üzere sanayide yaygın olarak kullanılan bir yakıttır. Doğal gaz ağırlıklı olarak metan (CH₄) içermekle beraber oranı değişen yüksek alkanlar, karbon dioksit (CO₂), azot (N₂) ve hidrojen sülfür (H₂S) içermektedir. Doğal gaz içerisindeki CO₂ ve N₂ gibi mol fraksiyonu fazla olan gazlar doğal gazın ısı değerini düşürmekte ve boru hatlarında nem varlığında karbonik asit oluşumu ile korozyona sebep olmaktadır. Bu nedenle doğal gazı saflaştırmak işlemi ısı içeriğini iyileştirmek ve korozyonu önlemek için gereklidir.

Bu nedenle gaz karışımlarından amaca uygun gaz bileşeninin ayrıştırılması önem arz etmektedir. Konvensiyonel ayırma yöntemlerine (adsorpsiyon, kriyojenik distilasyon vb.) kıyasla daha düşük enerji maliyeti sağlayan, düşük bakım gereklilikleri olan ve kullanımı kolay olan polimer esaslı membranlar ile gaz ayırma son yılların en önemli araştırma konularından biridir.

Polimer esaslı gaz ayırma membranların elde edilme yöntemleri, farklı gaz çiftleri için membranların seçicilik ve gaz geçirgenlik başta olmak üzere amaca uygun özelliklerinin iyileştirilmesi ve incelenmesi yoğun olarak çalışan bir konudur.

Akademik araştırmalarda birçok yüksek geçirgenlik ve seçiciliğe sahip farklı polimerler raporlanmış olsa bile bunlardan çok azı ticari olarak kullanılmaktadır. Diğer uygulamalarda olduğu gibi membranlarda da amaca uygun polimer üretmek, istenilen gaz ayırma sonucuna ulaşmayı kolaylaştırmaktadır. Fakat çoğu durumda sadece tek bir polimer yapı ile ayırımı hedeflenen gaz için düşük geçirgenlik değerine ya da yüksek seçiciliğe sahip membran elde etmek mümkün olmamaktadır. Ayrıca tek bir polimer ile geçirgenlik, seçicilik ve kolay işlenebilirlik gibi özellikleri elde etmek pek mümkün görünmemektedir. Bu nedenle yüksek ayırma etkinliğine

sahip polimerik membranlar için polimer harman, polimer kompozit, iç içe geçmiş ağ yapılı polimer (IPN) ve yüzey modifikasyon çalışmaları önem kazanmıştır.

IPN'ler ile birbirinden farklı özellikleri olan polimerlerden birini veya ikisini yapı içerisinde çapraz bağlayarak polimer membran elde etmek ve bu polimer membranların gaz ayırma özellikleri başta olmak üzere diğer özelliklerini incelemek giderek önem kazanan yeni araştırma konularından biridir.

Bu tez çalışmasında, yarı IPN yapılar ile CO_2/CH_4 ve N_2/CH_4 seçiciliği yüksek gaz ayırma membranlarının geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, birçok gaz için düşük gaz geçirgenlik ve yüksek seçicilik özelliğine sahip termoplastik poliimid (PI) ve polieterimid (PEI) esaslı yarı IPN yapılar hazırlanmıştır. Tüm IPN yapılarda dimetil amino etil metakrilat polimeri (PDMAEMA) kullanılmıştır. IPN membran filmler çözeltiden döküm yöntemi ile hazırlanmıştır.

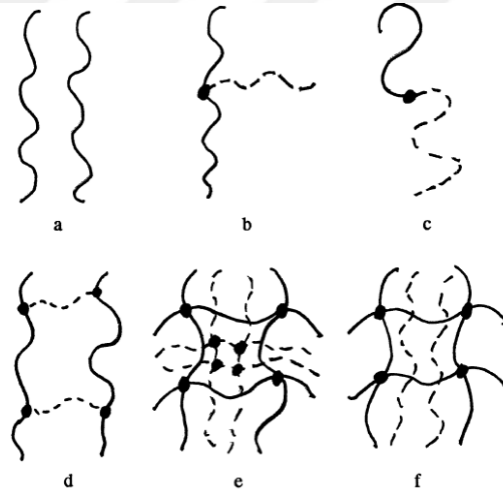
Hazırlanan filmlerin başta tekli gaz geçirgenlik özellikleri olmak üzere yapı-özellik ilişkileri detaylı olarak incelenmiştir. Bu tez çalışmasında özellikle yüksek CO_2 ve N_2 geçirgenliğine sahip membran eldesi ve elde edilen IPN yapıların CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 ve N_2/CH_4 geçirgenliklerinin ve seçiciliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, hem PI hem de PEI polimerleri çapraz bağlayıcı oranı sabit tutularak belirli oranlarda DMAEMA polimeri ile harmanlanarak IPN yapılar ve IPN yapı içerisinde DMAEMA polimer oranı sabit tutulup çapraz bağlayıcı oranı değiştirilerek IPN yapılar hazırlanmıştır.

Elde edilen bu seçicilik ve geçirgenlik değerleri ve Robeson üst sınır eğrileri esas alınarak farklı gaz çiftleri için membranların gaz ayırma performansları değerlendirilmiştir.

2 GENEL KISIMLAR

2.1 İÇ İÇE GEÇMİŞ AĞ YAPILI (IPN) POLİMERLER

IPN, iki ya da daha fazla polimerin ağ yapı formunda karışımı olarak tanımlanabilir. IPN'yi oluşturan polimerlerden en az biri diğer polimer varlığında çapraz bağlanmaktadır. IPN'ler şişebilir fakat çözücülerde tamamiyle çözünmez. Birçok IPN yapının moleküler düzeyde iç içe geçmediği bilinmektedir, onlarca nanometre boyutunda iyi bir şekilde ayrılmış fazlar oluşturduğu görülmüştür. Birçok IPN, çift faz sürekliliği göstermektedir bu da iki veya daha fazla polimerin sistem içerisinde fazlar oluşturduğunu ve bu fazların ise makroskopik ölçekte sürekli olduğunu göstermektedir. İki veya daha fazla polimer karıştırıldığında, elde edilen malzeme çok bileşenli polimer malzeme olarak adlandırılır. İki veya daha fazla polimer molekülünü karıştırmak için birçok yol bulunmaktadır. Bunlar Şekil 2.1'de yer almaktadır.



Şekil 2.1: İki polimerin altı temel kombinasyonu: a) polimer harman, b) graft kopolimer, c) blok kopolimer, d) AB graft kopolimer, e) IPN, f) Semi-IPN.

Birçok yönden IPN'ler blok kopolimerlere benzerdir. Blok kopolimer sistemlerde, blokların uzunluğu alanların boyutunu belirler. Benzer şekilde çapraz bağ seviyesi (çapraz bağlar arasındaki zincir uzunluğu) IPN'lerin alan boyutunun belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Çapraz bağlar arasındaki kısa bloklar ya da kısa zincir segmentleri birçok koşul altında küçük alanlar oluştururlar. IPN'lerde çapraz bağ, yapı içerisinde karışabilirliği azaltmaktadır. Fakat harmanları oluşturan lineer bileşene sahip polimerler karışabilir [1-7].

2.1.1 IPN'nin Tarihçesi

Patent veritabanı sürekli yeni IPN'lerin bulunduğunu göstermektedir. İlk defa 1914 yılında IPN'yi bulan Thomas Edison'nun şef kimyageri Jonas Aylsworth'tur. Fenol-formaldehit bileşenlerini doğal kauçuk ve kükürt ile birleştirerek IPN'yi bulmuştur.[8,9].

Edison silindir tip kayıtlardan düz tepsi plaklara yönelmiştir burada da yeni fenol-formaldehit malzemeleri kullanmıştır. Aylsworth, doğal kauçuk ve kükürt ilave ederek dünyanın ilk kauçuk ile güçlendirilmiş plastiğini elde etmiştir. Onlarca yıl sonra kauçuk ile güçlendirilmiş stirenler ticari hale gelmiştir. Aylsworth'un bileşimi fonograf kayıtlarını güçlendirmek ve diğer malzemeler için 1914'ten 1929 yılına kadar kullanılmıştır. Edison fonograf kayıt işini bıraktıktan sonra bu fikir ortadan kaybolmuştur. Bu uygulamada, iç içe geçmiş ağ yapı, polimer ağ yapı ya da polimer teriminden dahi bahsedilmemiştir [8].

Daha sonraki IPN buluşu ise Staudinger ve Hutchinson tarafından 1941 yılında yapılmıştır [9]. Staudinger ve Hutchinson, estetik nedenlerden dolayı şeffaf plastik levhaların yüzeylerini düzeltirmek için çapraz bağlı polistiren ya da polimetil metakrilat (PMMA) levhaları olarak, aynı monomer karışımı içerisinde ağ yapı formunda şişirmiştir. Polimerizasyondan sonra şişmiş levhalar, yüzeydeki düzensizlikleri ve dalgalanmaları azaltmak için gerilmiştir.

1955 yılında Solt.G. tarafından iyon değiştirici reçineler özelinde anyonik/katyonik IPN'lerin elde edilmesine katkı sağlayan patent alınmıştır [10]. Solt, süspansiyon boyutlu partiküller ve zıt olarak yüklenmiş yapılar kullanarak katyonik ve anyonik iyon değiştirici reçineler üretmiştir. Aynı partikül üzerinde iki farklı yükün bulunması fikri, eğer her iki yük yan yana bulunursa değişim verimliliğinin iyileşebileceği üzerinedir.

İç içe geçmiş ağ yapılar terimi Millar tarafından 1960 yılında dile getirilmiştir [11]. Birçok araştırmacı 1960'larda farklı yapılarda IPN'ler sentezlemişlerdir. Shibayama ve Suzuki [12], Lipatov ve Sergeeva [13], Frisch ve arkadaşları [14], ve Sperling ve Friedman'ın çalışmaları [15] IPN'lerin modern gelişimi ve kullanım alanı bulmasına örnek olmuştur.

IPN seneler içerisinde otomotiv parçaları, iyon değiştirici reçineler, yapay diş, kalıp parçaları, sert plastikler, tel ve kablolar, ilaç salımı gibi uygulama alanları bulmuştur. Bunlardan bazıları açıklamalı örnek olarak aşağıda verilmektedir.

Yakıt hücrelerinde, bataryalarda ve kapasitörlerde kullanılan katı polimer elektrolitlerin çapraz bağlanması mekanik kuvvet ve stabiliteyi arttırmaktadır. Fakat ağ yapılar daha az iletken olduğundan bu tür uygulamalarda engel olarak değerlendirilmektedir. IPN'ler bu sınırlandırmanın üstesinden gelebilecek bir araç olarak değerlendirilebilir. Çünkü IPN içerisindeki bir bileşen mekanik özellikleri iyileştirirken diğeri yüksek iyonik iletkenlik sağlayabilmektedir. IPN'nin kimyasını şekillendirerek bir uyum oluşturulabilir ve bu uyum IPN içerisindeki saf bileşenlerden daha iyi performans gösterebilir [16].

Konvansiyonel metotlar ile elde edilen IPN'in kullanım alanlarından biri, yapay kaslar gibi mekanik aktüatörlerdir. Yapay kaslar, gerilmiş ağyapı içerisinde absorbe edilen monomerlerin polimerizasyonu ve çapraz bağlanması ile elde edilebilirler [17].

Diğeri bir uygulama alanı ise akışkan karışımlar ve sıvıların geri kazanımı için ayırma membranlarıdır. IPN'lerde farklı kimyasal yapıya sahip iki polimer yapının kullanılması ve homojen morfolojiye sahip olması, gaz çiftlerinin ayırma seçiciliğini arttırdığı görülmüştür[18].

Yarı-IPN'lerin en dikkat çekici uygulamalarından biri ise kendi kendini onaran polimerlerdir. Mekanik veya termal stresten dolayı oluşan çatlaklar lineer zincirlerin difüzyonu ile doldurulabilir. Yarı IPN'lerde kuvvetin geri kazanım süresi ve hızı gibi onarma verimliliklerinin az fakat yeteri kadar çapraz bağlanmamış polimer ile optimize edilebileceği görülmüştür [19].

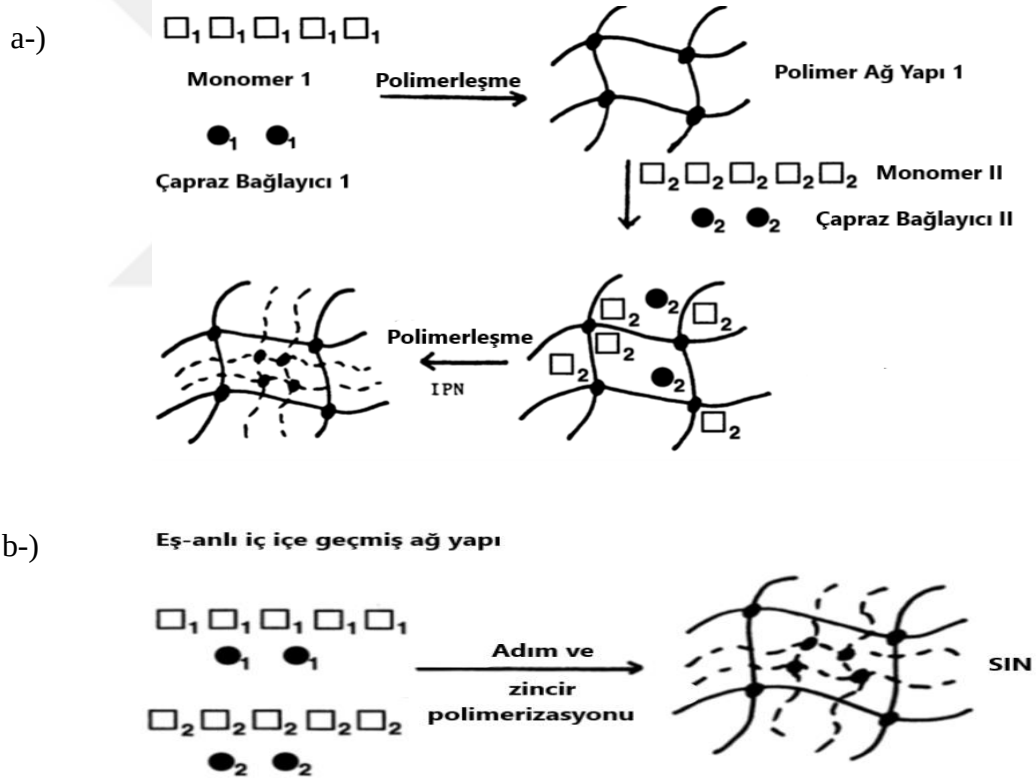
2.1.2 IPN'in Elde Edilme Yöntemleri ve Türleri

2.1.2.1 Ardışık IPN

Şekil 2.2. a'da verildiği gibi önce birinci polimer yapı sentezlenir daha sonra ikinci monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı birinci yapı içerisine ilave edilir ve eş anlı polimerizasyon gerçekleşir.

2.1.2.2 Eş Zamanlı IPN (SIN)

Monomerler ve/veya ön-polimerler, çapraz bağlayıcılar ve başlatıcılar birlikte karıştırılır ve eş-anlı birbirleri ile etkileşmeksizin eş zamanlı polimerizasyon gerçekleşir. Şekil 2.2.b'de gösterildiği gibi polimerizasyonlar eş zamanlı gerçekleşse dahi reaksiyon hızları nadiren aynıdır.



Şekil 2.2: IPN'lerin sentezleme metotları a. Ardışık IPN; b. Eş anlı IPN.

2.1.2.3 Latex IPN

Polimerler latex formunda elde edilir. Monomer eklenme hızına ve görece polimerizasyon hızına bağlı olarak, çok çeşitli derecelerde iç içe geçmiş çekirdek/kabuk (core/shell) morfolojileri gelişebilir.

2.1.2.4 Gradyen IPN

Bu IPN yapılarında malzemenin genel kompozisyonu ya da çapraz bağ yoğunluğu makroskopik seviyede bölgeden bölgeye değişiklik gösterir. Bu tür malzemelerin hazırlanmasının bir yolu birinci polimerin ağ yapısının ikinci monomer karışımı ile kısmen şişmesi ve difüzyonal denge oluşmadan önce hızlı bir şekilde polimerizasyon gerçekleşmesidir. Filmler birinci polimer ağ yapısı ile bir yüzeyi olacak şekilde, ikinci polimer ağ yapısı ile de diğer yüzeyi olacak ve içeriye doğru değişken (gradyen) kompozisyon içerecek şekilde oluşturulur.

2.1.2.5 Termoplastik IPN

Termoplastik IPN fiziksel çapraz bağ içeren, polimer harmanları ile kimyasal çapraz bağ içeren IPN'ler arasında hibrit malzeme olarak tanımlanırlar. Termoplastik elastomerlere benzer şekilde eriyikte şekillendirilebilirler ve çapraz bağlanıp IPN gibi davranabilirler. Çapraz bağlanmış IPN'ler blok kopolimer morfolojisi gösterebilir, iyonik grup içerebilir veya yarı kristalin olabilirler.

2.1.2.6 Yarı IPN

İki polimerli IPN yapısı içerisinde sadece bir polimerin çapraz bağ olduğu, diğer polimerin çapraz bağlanmadığı yapılardır.

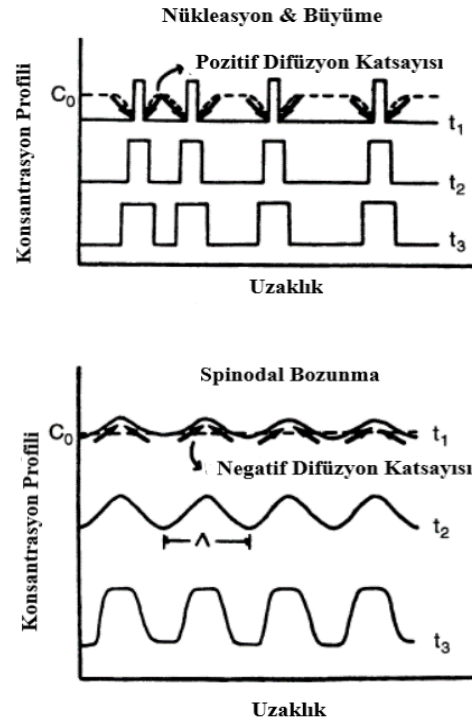
2.1.3 IPN'lerin Karışabilirliği

1960'ların başında araştırmacılar, eğer iki tane birbiri ile karışmayan polimer IPN oluşturursa iki polimerinde camsı geçiş sıcaklığı birbirine doğru yaklaşmaya başladığını tespit etmişlerdir [20,21]. Yaklaşma çapraz bağ varlığından dolayı iki polimerin karışabilirliğindeki artış olarak yorumlanmıştır. Bu yaklaşım, Sperling ve çalışma arkadaşları tarafından genişletilerek, kopolimerler için Fox denklemini iki fazın kompozisyonunu belirlemek için kullanmışlardır [22]. Teorinin ele alındığı zamanlarda IPN'lerdeki çapraz bağlar, blok kopolimerlerdeki bağlanma

noktaları gibi karışabilirliğin artmasında önemli bir rol oynamıştır fakat hiçbir zaman kantitatif bir teori geliştirilmemiştir [23].

Ayrıca, IPN'lerin faz alanlarının boyutunun harmanlara kıyasla daha düşük olduğu belirlenmiş olup sıklıkla 20-80 nm aralığındadır. İki faz arasındaki geniş ara fazların oluşumu belirlenmiş ve iki bileşenin 5-10 nm aralığında karıştığı gözlemlenmiştir. Böylelikle camsı geçiş sıcaklığındaki kaymalar termodinamik değişimlerden ziyade ara faz karışımlarından etkilenmektedir.

IPN'lerde faz ayrımı hem nükleasyon ve büyüme hem de spinodal dekompozisyon kinetiğine bağlı gerçekleşir [24-27]. Spinodal dekompozisyon genelde baskındır Şekil 2.3'te yer almaktadır. Nükleasyon ve büyüme kinetikleri birinci fazın matrisi içerisinde ikinci fazın küreciklerini oluşturma eğilimindedir. Bu kürecikler çaplarını genişleterek büyümeye başlarlar. Spinodal dekompozisyon, birinci fazın matrisi içerisinde ikinci fazın birbiri ile bağlanmış silindirleri oluşturma eğilimindedir. Silindirler dalga genliğini artırarak büyümektedirler. Daha sonra irileşme ve birleşme büyük değişimlere neden olmaktadır. Bu değişimler çapraz bağlanma ile ötelenebilir çünkü çapraz bağlanma alanları küçük tutmaktadır.

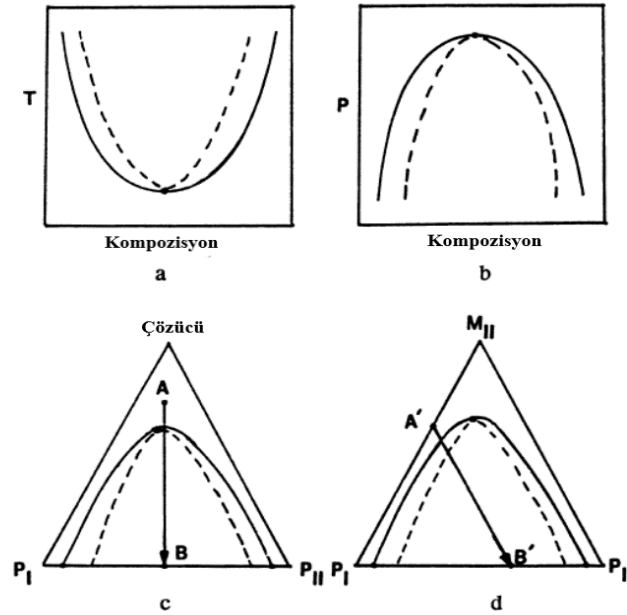


Şekil 2.3: Faz alanı oluşumunun kinetik mekanizmalarının gösterimi.

2.1.4 IPN Faz Diyagramları

Şimdiye kadar IPN'ler için tam bir faz diyagramı yayımlanmamıştır. Bazı bilinen faz diyagramları Şekil 2.4'te yer almaktadır. Polimer 1 ve polimer 2 faz diyagram çalışmaları sıcaklık-kompozisyon diyagramları olup, Şekil 2.4.a'da görüldüğü gibi birçok polimer harman düşük kritik çözelti sıcaklığına sahiptir. Diğer ilgi çeken diyagram ise basınç-kompozisyon faz diyagramıdır burada ise hidrostatik basınç polimerizasyon esnasında uygulanmaktadır. Kesin ölçümler sırasında ölçülen basıncın dengede olduğu varsayılmakta, genelde 1 atm basınç altında gözlemler yapılmaktadır çünkü kinetik değişimlerin bu basınçta düşük olduğu kabul edilmektedir. Basınç-kompozisyon diyagramları Lee ve Kim [28] tarafından çalışılmıştır. Hidrostatik basınç polimerizasyon sırasında 0.2 MPa'a kadar yükseldiğinde son ürünün karışabilirliği artmıştır. Termodinamik olarak tek fazlı sistem iki fazlı sisteme göre daha yoğundur. Şekil 2.4.b'de görüldüğü gibi hidrostatik basınç hacmin düşmesine neden olmaktadır.

Faz diyagramları, monomer-2'nin polimerleştiği izotermal ve izobarik şartlar altında "polimer 1-polimer 2-monomer-2" sistemleri gibi polimer harmanlar, bloklar, graftlar ve IPN'ler için de gereklidir. Şekil 2.4.d'de yer almaktadır.



Şekil 2.4: Çok bileşenli polimer materyallerin faz diyagramları.

Şematik olarak “polimer 1-polimer 2-monomer-2 diyagramları polimer-1 polimer-2” ve çözücü şartları ile aynıdır. Şekil 2.4.c’de yer almaktadır. Bu durumda monomer 2 çözücüdür. SIN’ler’de iki polimer ve iki monomer (ön-polimer) eş anlı olarak mevcuttur fakat konsantrasyon değişikliği göstermektedir.

2.1.5 IPN Yapı ve Mekanik Davranış

IPN kimyasal olarak iki farklı ağ yapının birlikte bulunduğu ve ideal olarak segmentel seviyede homojen bir yapı olarak tarif edilmektedir [29]. İki bileşen birbirilerini kesen yapılar olarak birlikte sürekliktir. Bu birlikte süreklilik, ağ yapı zincirleri oluşturmak için kullanılan başlangıçta birbiri ile karışabilen monomer karışımının kinetik alıkoyma aracılığı ile başarılmaktadır.

Polimerler, binlerce kez tekrar eden alt birimlerden oluşan makro moleküller olarak tanımlanır. Eğer bu moleküller esnek ise polimer malzeme yüksek elastikiyete sahip kauçuğumsu davranış göstermektedir. Bu terim malzemenin yüksek deformasyonlardan sonra orjinal boyutuna geri dönebilme kabiliyetini ifade etmektedir. Bu geri dönebilmeyi optimize edebilmek ve kauçuğumsu polimerin modül ve dayanıklılığını iyileştirebilmek için ağ yapı oluştururken bileşen zincirlerinin birbirleri ile kimyasal bağlanması gereklidir.

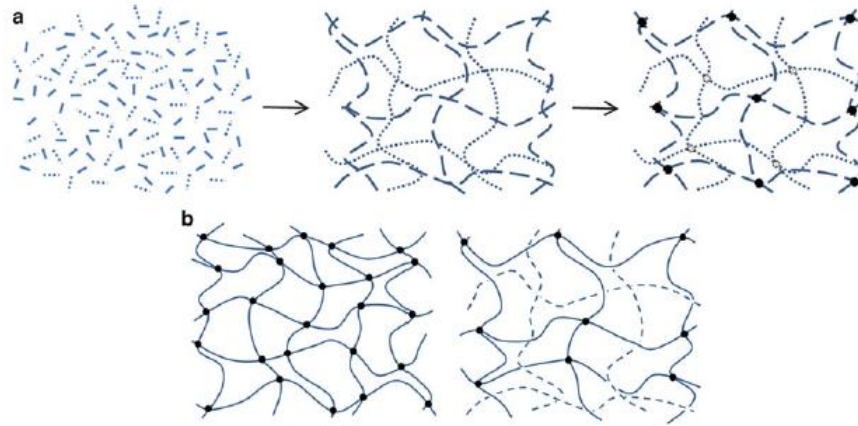
Kauçuğumsu ağ yapıların mekanik davranışları şu şekilde tanımlanır; Elastomerler kalitatif olarak aynı gerilim-gerinim ilişkisini göstermektedir. Kimyasal yapısından bağımsız olarak en azından yüzde yüz uzayabilmektedir [30]. Modül, çapraz bağlayıcı konsantrasyonu artırılarak artırılabilir fakat çok düşük çapraz bağlanmalarda modüldeki artış dayanıklılığının azalmasına ve çatlak büyümesi gibi diğer kusurlara neden olabilmektedir. Bu durum, çapraz bağlanmadan kaynaklı ağ yapıdaki bütünleşmenin artışı sonucudur. Çapraz bağlanma lokal aşırı strese ve kırılabilirliğe yol açmaktadır. Bu nedenle elastomer özelinde sağlamlık ve dayanıklılık arasında bir bütünlük vardır.

Bu ödünleşmeden (trade-off) kurtulmanın bir yolu ağ yapıyı modifiye etmektir ve bunu başarmak için farklı yaklaşımlar mevcuttur. Mekanik olarak hareketli zincir bağlarının kullanılması bu yöntemlerden birisidir. Böylece lokal olarak aşırı gerilme azalır. Bu durum ağ yapı zincir uzunluklarının bimodal dağılıma sahip olmasından kaynaklanır. Kısa ağ zincirleri modülü artırırken uzun zincirler uzayabilme özelliklerini geliştirir.

IPN olarak adlandırılan malzemelerin hazırlanması harman içerisinde eş-anlı ya da sıralı bir şekilde iki polimerin çapraz bağlanması esasına dayanmaktadır. Tipik alan boyutları 10 nm ve

üstü aralığında değişmektedir. Çift faz sürekliliği yarı homojen morfoloji sağlar ve bileşenlerin genel özelliklerini artırır. Morfolojiyi karakterize etmek için kullanılan analitik metotlar X-Ray ve nötron saçılımı, optik ve elektron mikrosopu ve kalorimetredir. Çok küçük morfolojik heterojenilikler olduğunda sadece tek bir camsı geçiş sıcaklığı (T_g) gözlemlenir. Bu durum zincir segmentlerin hareketlerine eşit ya da daha büyük uzaklıklarda da kompozisyonun uniform olduğunu göstermektedir. IPN'leri homojen hale getirmek için çözücü kullanılabilir. Örneğin hidrojel IPN'ler bileşenlerin karışabilirliğini sağlamak için su içermektedir. Çoğunlukla IPN'ler faz homojenitesi sağlayan hazırlama metotlarına dayanan çözücüsüz polimerlerdir. Birbiri ile uyumsuz polimerler olan organik ve inorganik harmanlar dahi IPN yaklaşımı ile homojen morfolojide hazırlanabilir [31].

IPN'ler tek ya da her iki bileşeninde çapraz bağlanıp bağlanmamasına göre yarı ve tam IPN olarak adlandırılmaktadır. Söz konusu IPN'ler her iki monomerin karıştırılması ve eş anlı polimerleşmesi ve çapraz bağlanması ile hazırlanır (Şekil 2.5.a) ya da polimer yapı içerisinde monomerin çözünmesi ve sonra iç içe geçmiş ağ yapıyı oluşturmak için reaksiyona girmesi ile elde edilir (Şekil 2.5.b). Üçüncü yol ise termodinamik olarak karışabilen iki polimeri harmanlamak ve daha sonra çapraz bağlanmasını gerçekleştirmektir.



Şekil 2.5: IPN hazırlama yöntemleri.

2.1.6 Tam IPN

Tam IPN’de her iki bileşende çapraz bağlı olarak bulunmaktadır. İki polimer arasında ihmal edilebilir bağlanma söz konusudur. Bu yapı sıralı olarak veya eş-anlı hazırlanabilir. Polimerler birbiri ile uyumsuz olmasına rağmen, faz ayırımı ağ yapısı oluşumu ile sınırlandırılır, küçük faz alanları oluşur ve böylelikle özelliklerin homojen hale gelmesi için potansiyel oluşmuş olur. Çünkü küçük alanlardan dolayı, bileşenler yüksek refraktif indeks farklılıklarına sahip olsa dahi IPN’ler şeffaf malzemeler olarak elde edilir [32]. Küçük alanlar için camsı geçiş sıcaklığı boyuta bağlıdır ve IPN’ler için sadece bir geçiş beklenmektedir. Bunun yanı sıra faz boyutlarının dağılımı oldukça geniş camsı geçiş sıcaklığı vermektedir [33]. Camsı geçiş saf polimerlerden daha geniştir ve IPN’lerde Tg saf polimerlerin arasındaki sıcaklıklardadır.

2.1.7 Yarı IPN

Yarı IPN’de bir polimer ağ yapısıdır. Eğer bileşenler termodinamik olarak uyumlu değil ise, çapraz bağlanmamış bileşenin mobilitesinin faz ayırma potansiyelini arttırmasına rağmen bu durum tam IPN’ye kıyasla karışabilirliği arttırır. Tam IPN’lere benzer şekilde yarı IPN’lerin camsı geçiş sıcaklığı saf polimerlerin saf bileşenlerin arasındadır.

Yarı-IPN’lerin potansiyel kullanımları arasında yakıt hücreleri ve yumuşak mekanik aktüatörler için kullanılan katı polimer elektrolitler sayılabilir. Yarı-IPN’ler için dikkat çekici kullanım alanlarından biri de kendi kendini onaran (*self-healing*) polimerlerdir. Mekanik ya da termal gerilimlerden dolayı oluşan çatlaklar lineer zincirlerin difüzyonu ile giderilebilir. Kuvvet geri kazanımın süresi ve hızı gibi onarım verimlilikleri, küçük fakat belirgin miktarda çapraz bağlanmamış polimere sahip yarı-IPN’ler için optimize edilebilir [34].

2.2 GAZ AYIRMA MEMBRANLARI

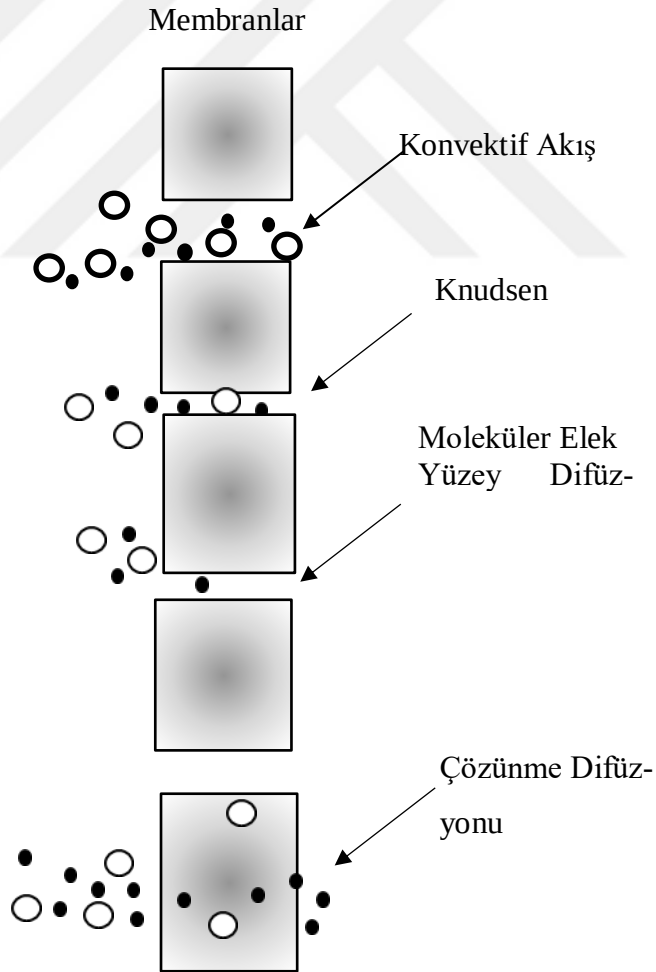
Membranlar ile gaz ayırımı için permeatın ve membranın özelliklerine göre değişik mekanizmalar öngörülmüştür. Bunlar; Knudsen difüzyonu, moleküler elek etkisi ve çözünme-difüzyon mekanizmalarıdır. Bu modellerin birçoğu sınırlı sayıda gaz/malzeme sistemleri için uygulanabilir olduğu bilinmektedir [35].

2.2.1 Gözenekli Membranlar

Farklı mekanizmalar gözenekli membranda gaz taşınımı için kullanılabilir [36]. Şekil 2.6'da yer alan mekanizmalar hem gözenekli membranlarda hem de yoğun membranlarda gaz geçirgenlik sistematüğini göstermektedir.

Gözenekli

Yoğun



Şekil 2.6: Membranlarda gaz geçiş mekanizmalarının şematik gösterimi

2.2.1.1 Knudsen Difüzyonu ve Poseuille Akış Mekanizması

Gözenekli membranlarda gaz taşınımı Knudsen difüzyonu ve Poiseuille akış ile gerçekleşmektedir. Knudsen'in Poiseuille akışa oranı, gözenek yarıçapının (r) gaz moleküllerinin ortalama serbest yoluna oranı şeklinde ifade edilir.

$$\lambda = \frac{3\eta}{2P} \frac{(\pi R T)^{1/2}}{2M} \quad (2.1)$$

η gaz viskozitesi, R genel gaz sabiti, T sıcaklık, M moleküler ağırlık ve P basınçtır.

Eğer $\lambda/r \ll 1$ ise viskoz ya da Poiseuille akış baskın haldedir ve gözenek boyunca gaz akışı aşağıdaki şekilde tanımlanır;

$$G_{vis} = \frac{r^2(P_1 - P_2)}{16LuRT} \quad (2.2)$$

r gözenek yarıçapı, P_1 besleme tarafındaki gazın kısmi basıncı, P_2 permeate tarafındaki gazın kısmi basıncı, L gözenegın uzunluğu, u gaz viskozitesi, G_{vis} viskoz akış ve R genel gaz sabitidir.

Knudsen akışta r/λ 1'den çok küçük ise diğeri gaz moleküllerinden ziyade gözenek duvarları ile daha çok çarpışmanın var olduğunun göstergesidir. Gözenek duvarı ile her çarpışmada, gaz molekülleri anlık olarak adsorplanır ve gelişigüzel yönde dağılır. Moleküler arasında gözenek duvarlarından daha az çarpışma var ise her bir molekül diğeriinden bağımsız hareket etmektedir. Bu nedenle gaz karışımının ayırımı gerçekleşir çünkü farklı gaz türleri farklı hızlarda hareket etmektedir.

Böyle bir gaz akışı denklem 2.3 numaralı eşitlik ile tanımlanır;

$$G_{mol} = \frac{8r(P_1 - P_2)}{3L(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (2.3)$$

G_{mol} gazın moleküler akışı, r gözenek yarıçapı, P_1 besleme tarafındaki gazın kısmi basıncı, P_2 permeate tarafındaki gazın kısmi basıncı, L gözenegın uzunluğu, M moleküler ağırlık, R gaz sabiti, T ise mutlak sıcaklıktır.

Knudsen akış için, ikili gaz karışımlarının ayırma faktörü ya da seçimlilik oranı moleküler ağırlıklarının oranının karekökü ile belirlenir. Knudsen ayırımı, gözenek boyutu 50 nm'den düşük

gözenek çapına sahip membranlar ile gerçekleştirilir [36]. Knudsen akışa göre; birçok gaz ikililerinin ayırma faktörü hesaplanmıştır ve bu faktörler ideal ayırma faktörlerini temsil etmektedir. Tablo 2.1’de çeşitli gaz çiftlerinin ideal ayırma faktörleri yer almaktadır. Gerçek ayırma faktörü daha düşük bulunabilir. Bu durum ters difüzyon, ayırıcı olmayan difüzyon, besleme veya permeate tarafındaki konsantrasyon polarizasyonu ve viskoz akışın oluşumuna dayandırılabilir

Tablo 2.1: Gaz çiftleri için Knudsen akış bazlı hesaplanmış ayırma faktörleri [35].

Gaz çifti	Ayırma Faktörü
H ₂ /N ₂	3.73
H ₂ /CO	3.73
H ₂ /H ₂ S	4.11
H ₂ /CO ₂	4.67
H ₂ /SO ₂	5.64
N ₂ /O ₂	1.07
O ₂ /CO ₂	1.17

2.2.1.2 Moleküler Elek Mekanizması

Membranın moleküler elek olarak işlev görebilmesi için membranların gözenek çapı, ayrımı sağlanacak gaz moleküllerinin gözenek çapları arasında olmalıdır. Gözenekler 0.5 nm’den daha küçük olduğu zaman ayırma faktörü 10’dan fazla olabilir. Eğer membran küçük ve büyük gaz moleküllerinin çapı arasında gözenek çapına sahip ise sadece küçük molekül geçebilir ve çok yüksek düzeyde ayırma gerçekleşebilir [37]. Pratik uygulamalarda membran içerisinde gözenek boyutlarının dağılımı olmaktadır ve böylelikle gaz geçirgenliği taşınım mekanizmalarından etkilenmektedir. Genel olarak uygulamalarda, gözenek boyutu azaldıkça membranın gözenekliliğinin de azalması beklenmekte ve membranda düşük gaz akışı oluşmaktadır. Bu nedenle gözenek boyutu ve gözeneklilik, etkili bir membran elde etmek için dengede tutulmalıdır.

2.2.1.3 Kısmi Yoğuşma Mekanizması

Gaz ayırma, gözenekler içerisinde gaz karışımındaki bazı bileşenlerin kısmi yoğuşmasından, ve yoğuşmuş molekülün gözenek boyunca taşınımından etkilenebilir.

2.2.1.4 Seçici Adsorpsiyon Mekanizması

Ayırım, gaz karışımın güçlü bir şekilde gözenek yüzeyine adsorbe olan bileşenlerinin seçici adsorpsiyonunu takiben adsorbe olan molekülün gözenek boyunca yüzey difüzyonu ile gerçekleşir.

Gözenekli membranlarda difüze olan türler için düzenli konsantrasyon gradyenti, Şekil 2.6’da belirtilen dört mekanizma tarafından taşınımında itici güç olması için uygulanabilir.

Birinci mekanizma (Knudsen Difüzyonu) ile gerçekleştirilen ayırmanın seçiciliği oldukça düşüktür. İkinci mekanizma gaz karışımındaki küçük bileşenler için yüksek seçicilik ve yüksek geçirgenlik göstermektedir. Üçüncü mekanizma membranın gözenek boyutunun mezo gözenek ($\text{çap} > 30 \text{ Å}$) boyut aralığında olmasını gerektirir böylelikle gaz karışımındaki bileşenin yoğuşması gerçekleşebilir. Yoğuşabilen bileşenin çok yüksek ayırım seçiciliği bu metot ile gerçekleştirilebilir fakat, sistem sıcaklığında bileşenin kısmi basınç yoğuşması, membranın gözenek boyutu ve geometrisi ile gaz karışımı içerisindeki bu bileşenin uzaklaştırılması sınırlıdır [38]. Dördüncü mekanizma gaz ayırma için en esnek ve etkili seçeneği sunmaktadır çünkü ayırma seçiciliği membran gözenek yüzeylerinde gaz karışımının belirli bileşenlerinin tercihe bağlı adsorpsiyonu ve absorbe olan molekülün seçici difüzyonu ile de belirlenir.

İnorganik membranlar gibi mezo ve mikro gözenekli ortamlarda bağıl basınç arttığında, adsorbe ve kapilar yoğuşmuş malzemeler birlikte geçerler ve gözenekli ortam daha çok yarı-geçirgen membran hale gelir ve bu yarı geçirgen membranda zayıf emilen bileşen engellenirken emilebilir permeate serbestçe geçebilir [39]. Bu nedenle gözenek boyutu ve gözenek yüzeyinin fizikokimyasal doğası bu tür membranların ayırma etkinliğinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Sonuç olarak membranın özellikleri, yüzey kimyasındaki uygun molekül mühendisliği ile değiştirilebilir.

2.2.2 Yoğun Polimerik Membranlar

Gözenekli olmayan membranlarda gaz ayırma gözenekli membranlardan farklıdır. Yoğun membranlardaki gaz taşınımı genellikle çözünme-difüzyon mekanizması ile açıklanır. Bununla birlikte hali hazırda ticari olarak kullanılan polimerik membranlar çözünme-difüzyon mekanizmasına göre işlevlerini yerine getirmektedir. Yoğun membranların en önemli özelliklerinden birisi, farklı türdeki permeatların geçirgenliğini kontrol edebilmesidir. Çözünme-difüzyon mekanizmasında, permeatlar öncelikle membran malzemesi içinde çözünür ve daha sonra düşük konsantrasyon gradiyentine doğru difüze olur. Ayırma farklı permeatlar arasında gerçekleştirilir çünkü membranda difüze olan malzemenin miktarında farklılıklar bulunmaktadır.

Çözünme-difüzyon mekanizmasının üç adımdan oluştuğu kabul edilir. Birinci adım üst-akım sınırlarında absorpsiyon ya da adsorpsiyon, ikinci adım membran boyunca aktiflenmiş difüzyon (çözünürlük) ve üçüncüsü ise diğer bölgede desorpsiyon ya da buharlaşmadır.

Çözünme-difüzyon mekanizması membranın üst-akım ve alt-akım yüzeylerinde var olan termodinamik aktivitelerin farkı ile etkin hale gelmektedir. Aktivite farklılığı konsantrasyon farkı oluşturmakta ve bu da azalan aktivite yönünde difüzyonun kaymasına neden olmaktadır. Mikro gözenekli membranlardaki gibi, yoğun membranlardaki geçirgenlik farklılıkları polimerdeki gaz türlerinin fizikokimyasal etkileşim farklılıklarından kaynaklanmaktadır. Çözünme-difüzyon modeli membranda basıncın tek düze olduğu kabul edilir ve membrandaki kimyasal potansiyel gradiyenti sadece konsantrasyon gradiyenti ile ifade edilir.

Belirleyici parametre geçirgenlik katsayısıdır. Geçirgenlik katsayısı çözünürlük katsayısı ve difüzyon katsayısına bağlı olarak 2.4 eşitliği ile ifade edilir;

$$P=D*S \quad (2.4)$$

P ; geçirgenlik katsayısı, D ; difüzyon katsayısı ve S ; çözünürlük katsayısıdır. Geçirgenlik katsayısı 2.5 eşitliği ile tanımlanır.

$$P_i^G = \frac{d_i y_i}{y_i^m p_i^{sat}} \quad (2.5)$$

P_i geçirgenlik katsayısı, d_i difüzyon katsayısı, y_i gaz fazı aktivite katsayısı, $y_{i(m)}$ malzeme özelliklerine bağlı katsayı, $p_{i(sat)}$ doymuş buhar basıncıdır. 2.5 numaralı eşitlik, membranın geçirgenlik davranışının difüzyon katsayısı, gazın özellikleri, membran malzemesi ve buhar basıncının fonksiyonu olduğunu göstermektedir. Örneğin doygunluğa yakın kısmi basınçlarda gaz buharlarının geçirgenliği kısmi basıncın artmasıyla önemli şekilde artar.

Bahsi geçen katsayıların formülasyonları, polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının altında veya üstünde polimerlerin kauçuğumsu veya camsı formunda farklı mekanizmalarda gaz taşınımının gerçekleşmesinden dolayı karmaşılaşabilir. Ayrıca penetrant gazın membranı plastikleştir-mesi ile prosesin karmaşıklığı artar. Sonuç olarak polimerlerde gaz taşınım mekanizması tama-men anlaşılamamıştır. Bu nedenle literatürde önerilen tüm taşınım modelleri olgusaldır ve de-neysel olarak belirlenmesi gereken bir veya daha fazla değiştirilebilen parametre içermektedir [40-42].

2.3 MEMBRAN ÇEŞİTLERİ

Polimerik membranlar mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters osmoz (TO) ve gaz ayırımı gibi çeşitli endüstriyel uygulama alanına sahiptir. Membranın seçiciliği ve geçirgenliği gaz ayırım prosesinin etkinliğini belirlemektedir. Gözeneklilik bu tarz membranlarda önemli bir bileşendir. Akış yoğunluğu ve seçiciliğe bağlı olarak genel anlamda membranlar 3 sınıfa ayrılır; gözenekli, gözenekli olmayan ve asimetric membranlardır.

Gözenekli membran sert, gözenekler arası bağlanmış ve gelişigüzel dağılmış oldukça yüksek boşluklar içeren yapıdır. Gözenekli membranda ayırma, permeat karakteri ve membranın moleküler boyutu, gözenek boyutu ve gözenek boyut dağılımı gibi membranın özellikleri ile ilişkilidir. Gözenekli membran yapısal ve fonksiyon olarak geleneksel filtrelelere benzerdir. Genel olarak sadece boyut olarak farklılaşan moleküller mikrogözenekli membranlar ile etkili bir şekilde ayrıştırılabilir. Gözenekli membranlar gaz ayırım yönünden yüksek oranda akış gösterebilir fakat düşük ayırma ya da seçicilik sağlayabilmektedir. Mikrogözenekli membranlar gözenek çapı d , membran gözenekliliği (gözenekli olan tüm membran hacminin oranı) ϵ ve gazın membran içerisindeki geçişi ile karakterize edilir.

Çözültiden dökme, sinterleme, gerilme, tavlama ve faz ayırımı gibi gözenekli membran hazırlamanın birçok yolu mevcuttur. Elde edilen membranın nihai morfolojisi kullanılan malzemelerin özelliklerine ve proses şartlarına bağlı olarak büyük ölçüde değişiklik göstermektedir.

Gözenekli olmayan veya yoğun membranlar yüksek seçicilik ya da gaz karışımının etkin bir şekilde ayırımını sağlamaktadır, fakat gazların taşınım hızı genellikle düşüktür. Gözenekli olmayan yoğun membranların en önemli özelliği permeatlar (geçenler) benzer boyutta dahi olsa, membrandaki çözünürlükleri farklıysa ayrıştırılabilmektedir. Yoğun membranlar eriyik ekstrüzyon ile hazırlanabilir, eriyik çözelti olarak öngörülür ve polimer hem çözünen hem de çözücü halindedir. Çözültiden dökme metodunda yoğun membranlar sol oluşturmak için çözücü içerisinde polimerin çözünmesi ile hazırlanan polimer çözeltisinden dökülerek hazırlanır. Karışım döküldükten sonra çözücünün tamamen uzaklaştırılması ile süreç tamamlanır. Asimetric membranlar yapısal olarak iki farklı tabakadan oluşur. Bir tanesi ince, yoğun seçici bariyer tabaka, diğeri ise kalın gözenekli matris tabakadır. Kalın tabakanın fonksiyonu ince tabakaya fiziksel destek sağlamaktır. Genel anlamda iki tür asimetric membran bilinmektedir. Bunlar bütünsel olarak kabuklu ve ince film kompozit türleridir [35].

2.4 MEMBRANLARIN KULLANIMI İLE GAZ AYIRMA

Gazların, ince bariyer olarak adlandırılan membranlar aracılığıyla ayırımı dinamik ve gittikçe gelişen bir alandır. Membranlar, gazları birbirinden ayırmak için kullanılır. Membran ayırma prosesleri düşük enerji tüketimi ve düşük sermaye yatırımları açısından birçok avantaj sunmaktadır. Prosesin işletilmesi kolay ve basit olup kompakt ekipman gerektirmektedir. Bu nedenle, membran prosesi ekonomik gerçeklikler ile değerlendirildiğinde oldukça büyük endüstriyel bir başarı kazanmıştır.

Polimerik membranlarda gaz ayırımı 1829 yılında buhar ve gazların taşınımı üzerine deneyi gerçekleştiren Thomas Graham'a uzanmaktadır. Graham, polimer membranın bir yüzeyinden gazın absorplanacağını daha sonra membran boyunca difüze olacağını ve membranın diğer yüzeyinden dışarı desorplanacağını belirtmiştir [43].

1855 yılında Adolf Fick tarafından Fick Difüzyon kanununu türetilmiştir. Difüzyon, ısı iletimi için Fourier kanununa, elektrik iletimi için Ohm kanununa tekabül etmektedir. Fick, sınır tabakalarında malzeme taşınımının kantitatif tanımını önermiştir. Polimerlerde geçirgenlik ile ilgili ilk teori 1866 yılında Thomas Graham tarafından oluşturulmuştur, Graham çözünme-difüzyon prosesini ortaya çıkaran ilk bilim insanıdır. Bu iki model membranlarda gaz-difüzyon mekanizmasının anlaşılmasına büyük katkı sunmaktadır.

Benchold, membranın kabarcıklaşma noktası, yüzey gerilimi, gözenek çapı ve performansı gibi fiziksel özellikleri arasındaki ilişkiyi tanımlamıştır. 1907 yılında, Benchold, kademeli gözenek boyutlu yapılardaki nitroselüloz membranların hazırlanması için teknik geliştirmiş, böylelikle gözenek-boyut dağılımı konsepti geliştirilmiştir. Karplus, nitroselülöz membranların hazırlanması için mevcut olan tekniği ilerletmiş ve böylelikle, mikrogözenek kolodyum membranlar 1930'lu yıllarda ticari olarak kullanılmaya başlanmıştır. Sonraki 20 yıl selüloz asetat gibi diğer polimerler mikrofiltasyon membranı olarak denenmiştir. Bu tür membranların ilk en önemli uygulama alanı 1940'ların sonlarına doğru içme suyunun filtrelenmesidir. Gözenekli, gözenekli olmayan, camsı ve kauçuğumsu karakteristik özelliklerine göre çeşitli membranlardaki difüzyon sürecinin anlaşılması ve uygulanmasına ilişkin genel bir çerçeve geliştirilmiştir. 1960 yılı itibari ile modern membran bilimi gelişmiş ve gaz ayırma membranlarında yapı ve fonksiyon arasındaki ilişkiyi tanımlayan yeteri kadar bilgi mevcut hale gelmiştir. Bununla birlikte düşük akışlarda seçiciliğinin olmaması ve pahalı olmaları gibi problemlerden dolayı mevcut membranların kullanım alanları kısıtlanmıştır. Membran ile ayırmayı konsept olmaktan endüstriyel

proses olmaya dönüştüren ufuk açıcı gelişme yüksek-akış asimetric ters osmoz (TO) gerçekleştiren Loeb-Sourirajan prosesinin geliştirilmesidir. Bu süreçte selüloz asetat yapıları TO membranlar hazırlanmış, bu membranların akışı (flux) daha sonra elde edilen ve TO uygulama alanı olan membranlardan 10 kat daha yüksektir [35]. Bu nedenle mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, TO ve elektrodializ ticari prosesleri oluşturulmuştur [44,45]. Gaz karışımlarının ayrıştırılması, endüstriyel uygulamada 1970'lerin sonuna doğru ekonomik olarak uygun maliyetli hale gelmiştir. Özellikle Monsanto prizma membran amonyak ürün akımından hidrojenin ayrıştırılmasında kullanılmıştır. Cynara ve Deparex firmaları karbon dioksit ayrırımı için membranlar kullanmıştır.

Membran bilim ve teknolojisi 1980'lerde sentetik polimer membranların elde edilmeye başlanması ile hız kazanmıştır. Membran gaz ayrırımı 1980'li yıllarda büyük ölçekte ticari proses olarak ortaya çıkmıştır. Bu süre zarfında membran elde etme süreci kimyasal ve fiziksel yapılar, konfigürasyon ve uygulamalar dahil olmak üzere membran biliminin her aşamasında iyileştirmeler söz konusu olmuştur.

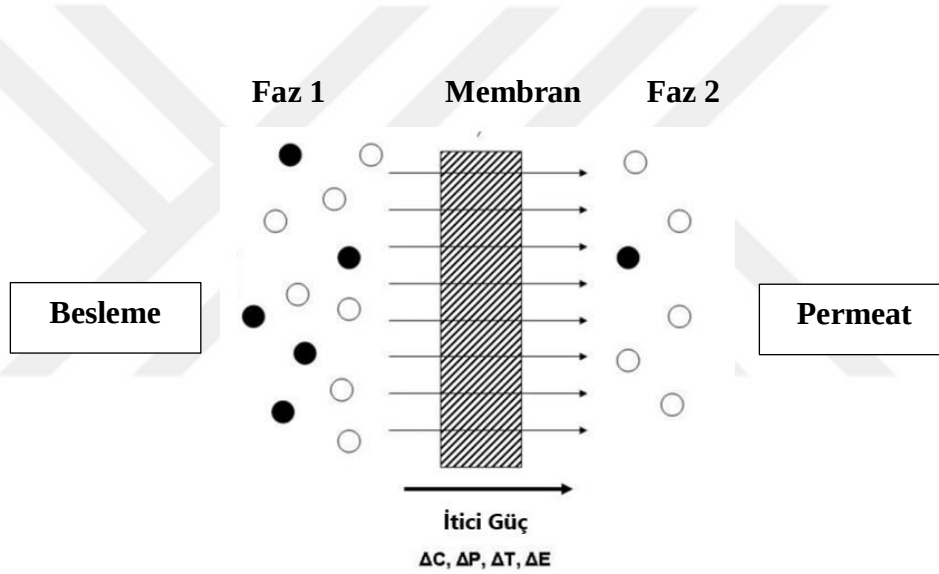
Sentetik membran diferansiyel taşınımın basınç, konsantrasyon ve elektrik potansiyel gibi birçok itici güç altında gerçekleştiği iki faz arasındaki ince bir bariyerdir. Membran boyunca basınç farklılıkları ters osmoz, ultrafiltrasyonu, mikrofiltrasyonu, gaz ayrırımı ve pervaporasyonu kolaylaştırır. Membrandaki sıcaklık farklılıkları distilasyon için kullanılırken, konsantrasyon farklılıkları diyaliz ve ekstraksiyonu kolaylaştırır.

Diferansiyel taşınım, membran farklı bileşenleri bazı özel yollar ile kısıtladığında gerçekleşebilir. Taşınım dengede olmayan bir süreçtir. Kimyasal bileşenlerin ayrırımı membran boyunca taşınım hızı farklılığından oluşur.

Genel olarak yeteri kadar ince ve stabil film oluşturabilen tüm malzemeler membran olarak kullanılabilir. Membran olarak metal, cam, seramik ve polimerler bunun yanı sıra sıvıların düzenli moleküler tek katmanlıları da kullanılabilir. Membran homojen ya da heterojen, simetrik ya da asimetric, yüklü ya da yüksüz, yoğun ya da gözenekli ve katı ya da sıvı olabilir. Membranlar genellikle gözenek boyutuna ya da ayırmak için kullanılan malzemenin boyutuna göre sınıflandırılır. Gözenek boyutu 5000 nm ve üstü olan membranlar partikül filtrelerdir. Mikrofiltrasyon membranları 100-5000 nm arasında gözenek boyutuna sahip olup, kan hücreleri ve latex emülsiyonlar gibi asılı partikülleri ayırma özelliği mevcuttur. Ultrafiltrasyon

membranları 2-100 nm aralığında gözenek boyutuna sahiptir ve albümin ya da pepsin gibi büyük molekülleri uzaklaştırabilir. Nanofiltrasyon membranlar, 2 değerlikli tuzları disosiye asitleri, şekeri ve gözenek boyutu 10Å'dan küçük molekülleri ayrıştırabilir. TO membranlar sodyum ve klorür gibi molekül seviyesindeki materyalleri ayırır ve çok küçük Angström aralığında gözenek boyutuna sahiptirler [37,46].

Membranda taşınım Şekil 2.7'de verildiği gibi, membran üzerindeki itici güç besleme tarafında, permeat tarafına göre daha yüksekse başlar. İtici güç, gazın kimyasal potansiyeli olup, konsantrasyon, sıcaklık, basınç yada elektrik granyenti olabilir [47]. Gözenekli olmayan membranda gaz taşınımının en basit tanımı Fick'in difüzyon kanunu ile 2.6 eşitliğinde görülmektedir.

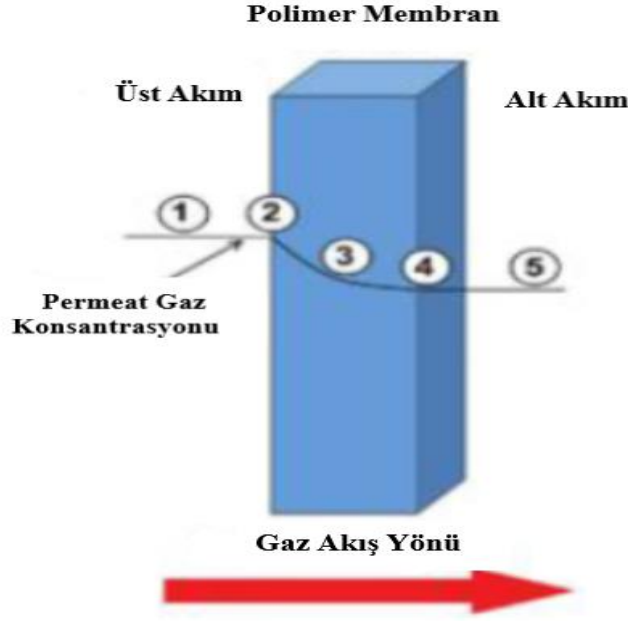


Şekil 2.7: Faz 1'den Faz 2'ye gaz taşınımı.

$$J_A = D \frac{C_A}{dx} \quad (2.6)$$

J_A molar akış hızı ya da bileşen A'nın akışı, D difüzyon katsayısı, DC_A/dx membran boyunca konantrasyon gradyentidir.

Kararlı hal şartlarında polimer membranda gaz taşınımı çözünme-difüzyon mekanizması ile tanımlanmakta olup Şekil 2.8'de görülmektedir.



Şekil 2.8: Polimerde gaz taşınımının kararlı hal çözünme-difüzyon modeli.

1. Yüksek konsantrasyona sahip yoğun fazdan gazın polimer yüzeyine difüzyonu,
2. Gazın polimer membran yüzeyine sorpsiyonu,
3. Gazın polimer malzeme boyunca difüzyonu,
4. Gazın polimer membran yüzeyinden desorpsiyonu
5. Gazın polimer yüzeyinden uzaklaşarak düşük konsantrasyonlu yoğun faza difüzyonu [48].

Modele göre sorpsiyon ve desorpsiyon adımları hızlıdır ve en düşük adım olan difüzyon adımı ise gaz hızını belirleyen en önemli adımdır. Çözünme-difüzyon modelinde;

- İdeal bir sistem, çözünürlük ve difüzyon sabit,
- Membranda tekdüze kalınlık,
- Tüm membranda basıncın sabit olduğu varsayımı yapılmaktadır.

Çözünürlük parametresi denge şartları altında membran tarafından absorplanan gazın ölçüsü olup termodinamik bir parametredir. Konsantrasyonun kısmi basınçlarla ilişkili olduğu ideal sistemler için Henry kanunu uygulanabilir eşitlik 2.7’de yer verilmektedir.

$$C_A = k \cdot P_A \quad (2.7)$$

C; çözünürlük katsayısı, k; Henry sabiti ve P_A ; çözünen gazın kısmi basıncıdır.

Fick kanunu ile Henry kanunu birleştirildiğinde gazın taşınımı çözünme-difüzyon mekanizması eşitlik 2.8 ile tanımlanmaktadır.

$$J_A = D \frac{SpA2 - SpA1}{L} \quad (2.8)$$

Geçirgenlik, gözeneksiz yoğun membrandan geçen genel gaz oranıdır ve çözünme-difüzyon mekanizması Fick'in difüzyon ve Henry'nin çözünürlük kanununun ilişkisidir eşitlik 2.9'daki gibi ifade edilir.

$$P = DS \quad (2.9)$$

2.4.1 Difüzivite (D)

Difüzyon, çözünme-difüzyon modelinin kinetik bir parçası olup membranın iki yüzeyindeki konsantrasyon farkından oluşmaktadır. Difüzivite polimer matristeki serbest hacme, penetratın boyutuna ve geometrisine bağlıdır. Bazı gazların kinetik çapları Tablo 2.2'de gösterilmektedir.

Tablo 2.2: Çeşitli gazların kinetik çapları.

Molekül	Çap (Å)
Helyum (He)	2.60
Hidrojen (H)	2.89
Azot Oksit (NO)	3.17
Karbon Dioksit (CO ₂)	3.30
Oksijen (O)	3.46
Karbon Monoksit (CO)	3.76
Azot (N ₂)	3.64
Metan (CH ₄)	3.80
Etilen (C ₂ H ₄)	3.90
Propan (C ₃ H ₈)	4.30
n-Bütan (C ₄ H ₁₀)	4.30
Diflorodiklorometan (CF ₂ Cl ₂)	4.40
Propen (C ₃ H ₆)	4.50
Tetraflorometan (CF ₄)	4.70
i-Bütan (C ₄ H ₁₀)	5.00

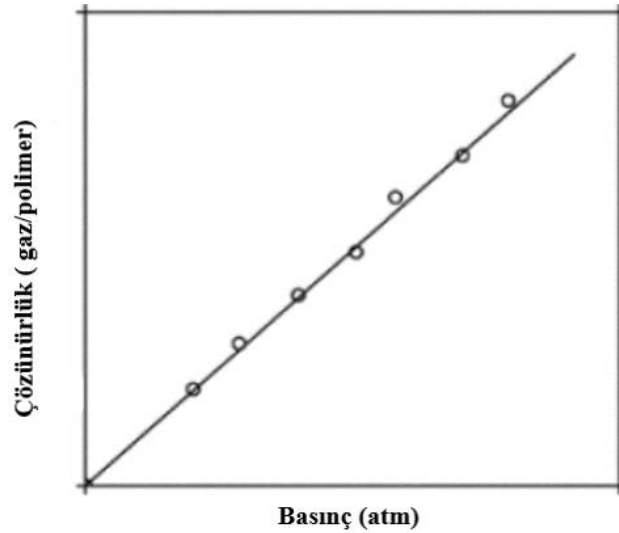
Difüzyon katsayısı gazın kinetik çapının artması ile düşecektir çünkü difüzyon için polimer matris içerisindeki serbest hacim sınırlı olacaktır.

Gazın çözünürlüğü ve gaz molekül boyutu ile polimer yapıdaki serbest hacim arasındaki oran polimer matrisinde gazın geçişini kontrol etmektedir. Genellikle difüzivite sıcaklığa ve bazı durumlarda çözünenin konsantrasyonuna bağlıdır [47, 48].

2.4.2 Çözünürlük (S)

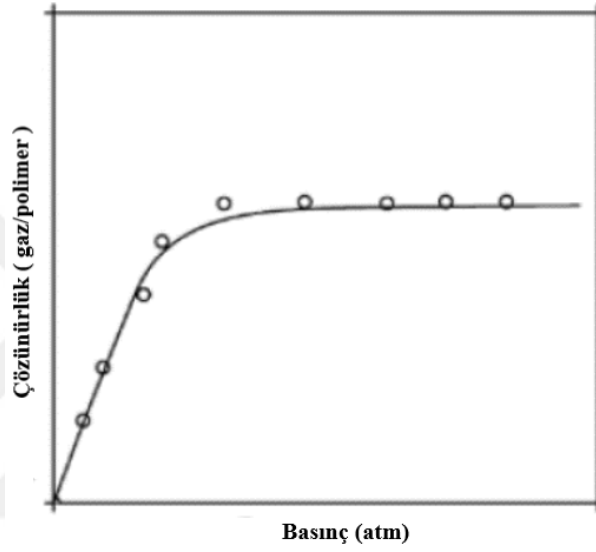
Çözünürlük belirli sıcaklık ve basınçta faz ayrımı olmaksızın çözünebilen en yüksek gaz miktarıdır. Bu verinin ölçümü çözünürlük faktörüdür. S, sıcaklığa bağlı termodinamik faktördür. Çözünme difüzyon modelinde polimerlerde gazların çözünürlüğü oldukça düşüktür (< 0.2 % hacimce) ve model ideal olarak kabul edilir.

Polimer esaslı gaz ayırma membranlarında gaz bileşenin konsantrasyonu membran dışındaki bileşenin kısmi basıncı ile orantılıdır. Bu durum genellikle kauçuğumsu polimerlerde görülmektedir. Bu durum ideal sistemlerde sorpsiyonun lineer olduğu Henry sorpsiyon izotermi ile tanımlanabilir.



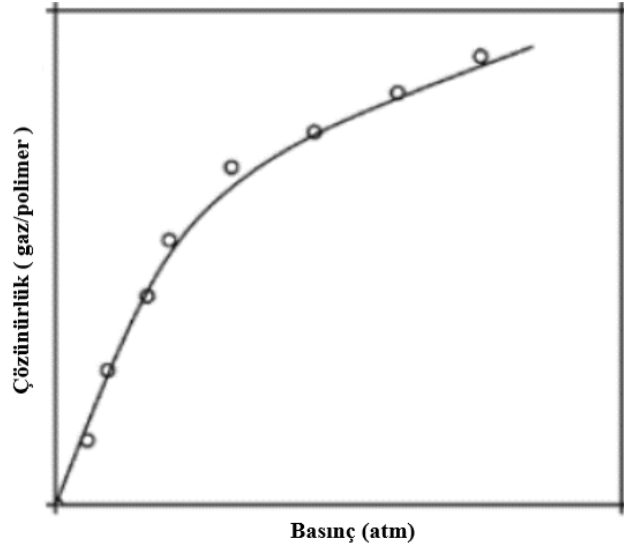
Şekil 2.9: Henry kanunu-ideal sorpsiyon

Şekil 2.9'a göre çözünürlük ideal sistemlerde basınç ile orantılıdır. Eğer sistem camsı polimerlerde olduğu gibi ideal sistem değil ise, sorpsiyon ideal davranıştan daha farklı hareket edecektir. Polimer yüzeyine adsorplanan gazın Langmuir sorpsiyon izotermi Şekil 2.10'da verilmektedir. Şekil 2.10'a göre polimer yüzeyin bir tarafı adsorplanan moleküller ile kaplıdır.



Şekil 2.10: Langmuir sorpsiyon modeli.

Langmuir sorpsiyonu bir yüzeyde adsorplanan ve desorplanan moleküller arasındaki dinamik dengeyi tanımlamaktadır. Camsı polimerlerde sorpsiyon oldukça non-lineerdir ve moleküller önceden adsorplanmış moleküller üzerine adsorplanır. Langmuir sorpsiyonu bu durum için geçerli olmaz ve camsı polimerlerde sorpsiyon dual mod sorpsiyonu olarak kullanılır, Şekil 2.11 Henry ve Langmuir sorpsiyonlarının kombinasyonudur.



Şekil 2.11: Dual sorpsiyon.

Dual sorpsiyon modelinde bir durum Henry sorpsiyon modelini izlerken diğeri Langmuir modelini izlemektedir. Bu sorpsiyon modeli camsı polimerlerde CO₂ geçirgenliğini belirlemek için kullanılabilir.

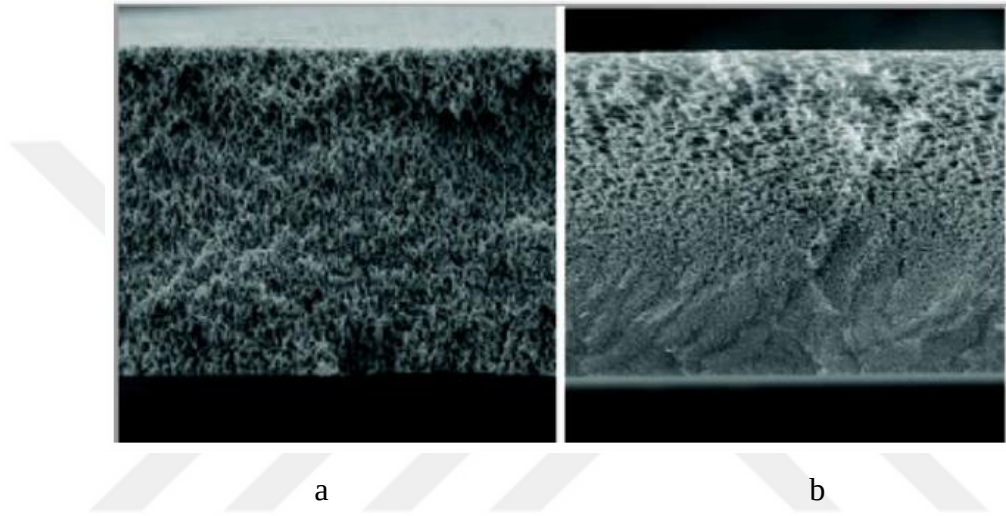
2.4.3 Geçirgenlik (P)

Polimerlerdeki gaz geçirgenlik, çözünürlük ve difüziviteye bağlıdır. Sıcaklık, nem ve moleküler yapı gibi fiziksel faktörler geçirgenlik katsayısını etkilemekte olup dikkate alınmalıdır.

2.5 POLİMER MEMBRANLARDA GAZ GEÇİRGENLİĞİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Membranın yapısı ya da morfolojisi ayırma mekanizmalarını ve uygulama alanlarını belirlemektedir. Membranlar, simetrik ve asimetrik olarak iki sınıfa ayrılmakta ve bunları ait görüntüler Şekil 2.12’de verilmektedir.

2.5.1 Membran Yapısı



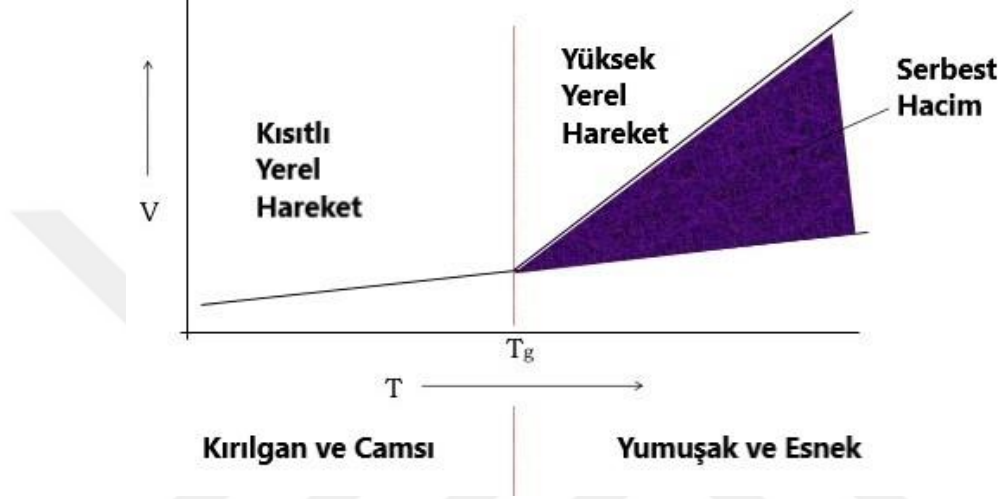
Şekil 2.12: a) simetrik membran, b) ise asimetrik membran kesit görüntüleri [49].

Simetrik membranlar gözenekli ve gözenekli olmayanlar olarak ikiye ayrılır ve gaz taşınım direnci membranın kalınlığına bağlıdır. Asimetrik membranlar ise ince gözenekli olmayan üst katman içermektedir ve bu tabaka daha kalın gözenekli tabaka ile desteklenir gaz taşınım direnci üst katman ile ayarlanır.

Gözenekli olmayan membranlar, serbest hacim cinsinden moleküler gözeneğe sahip membranlar olarak tanımlanmaktadır. Gözenekli olmayan membranlar basınç, konsantrasyon, sıcaklık veya elektriksel potansiyeldeki farklanma ile difüzyonun olduğu yoğun filmlerdir. Gözenekli olmayan yoğun polimerlerde gaz taşınımını anlayabilmek için camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve polimerin kristalinitesi gibi iki önemli parametrenin ele alınması gerekmektedir.

2.5.2 Camsı Geçiş Sıcaklığı Yaklaşımı

Camsı geçiş sıcaklığı, polimerin sert ve kırılğan halden yumuşak ve kauçuk hale geçtiği sıcaklık olarak tanımlanır ve polimerin kimyasal yapısına bağlıdır. Camsı geçiş sıcaklığında, polimerin spesifik hacmi, spesifik ısısı ve geçirgenliği gibi özellikleri değişir. Şekil 2.13'te spesifik hacmin sıcaklık ile ilişkisi görünmektedir.

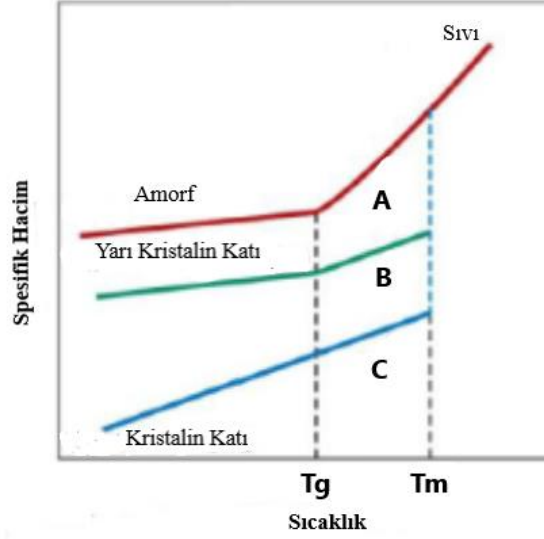


Şekil 2.13: Sıcaklığın fonksiyonu olarak polimerde serbest hacim.

Camsı geçiş polimer zincirlerinin mobilitesindeki değişimdir. Şekil 2.13'te görüleceği üzere camsı geçiş sıcaklığının üzerinde polimer daha büyük serbest hacme sahip kauçuğumsu halde-dir. Bu halde gazın taşınımı sıcaklığın artması ile artacaktır. Camsı geçiş sıcaklığının altında ise az miktarda serbest hacim bulunmakta olup polimer camsı haldedir [50].

2.5.3 Amorf ve Yarı-Kristalin Polimerler

Polimerler amorf ya da yarı-kristalin olabilir. Şekil 2.14 sıcaklığın fonksiyonu olarak kristalin, yarı kristalin ve amorf polimerlerde erime ve camsı geçiş sıcaklıkları altında ve üstünde spesifik hacmin değişimini göstermektedir.



Şekil 2.14: Amorf, yarı kristalin ve kristalin polimerler için sıcaklığın fonksiyonu olarak serbest hacim

Şekil 2.14’de amorf polimer A eğrisi ile gösterilmektedir ve sadece camsı geçiş sıcaklığı mevcuttur bu geçişten sonra spesifik hacmin eğiminde değişiklik bulunmaktadır. Kristalin polimerlerde C eğrisinde erime noktasına kadar herhangi bir değişiklik bulunmamakta daha sonra katı polimer akışkan hale geçer. Yarı kristalin polimer B eğrisi, A ve C eğrilerinin ortasında yer almakta olup hem erime hem de camsı geçiş sıcaklıkları gözlemlenmektedir. Taşınım hızı, amorf yapılarda daha yüksektir ve polimerin kristallenme miktarının artmasına bağlı olarak azalır [51].

2.6 POLİMERLERDE GAZ TAŞINIM MODELLERİ

2.6.1 Mikroskopik Modeller

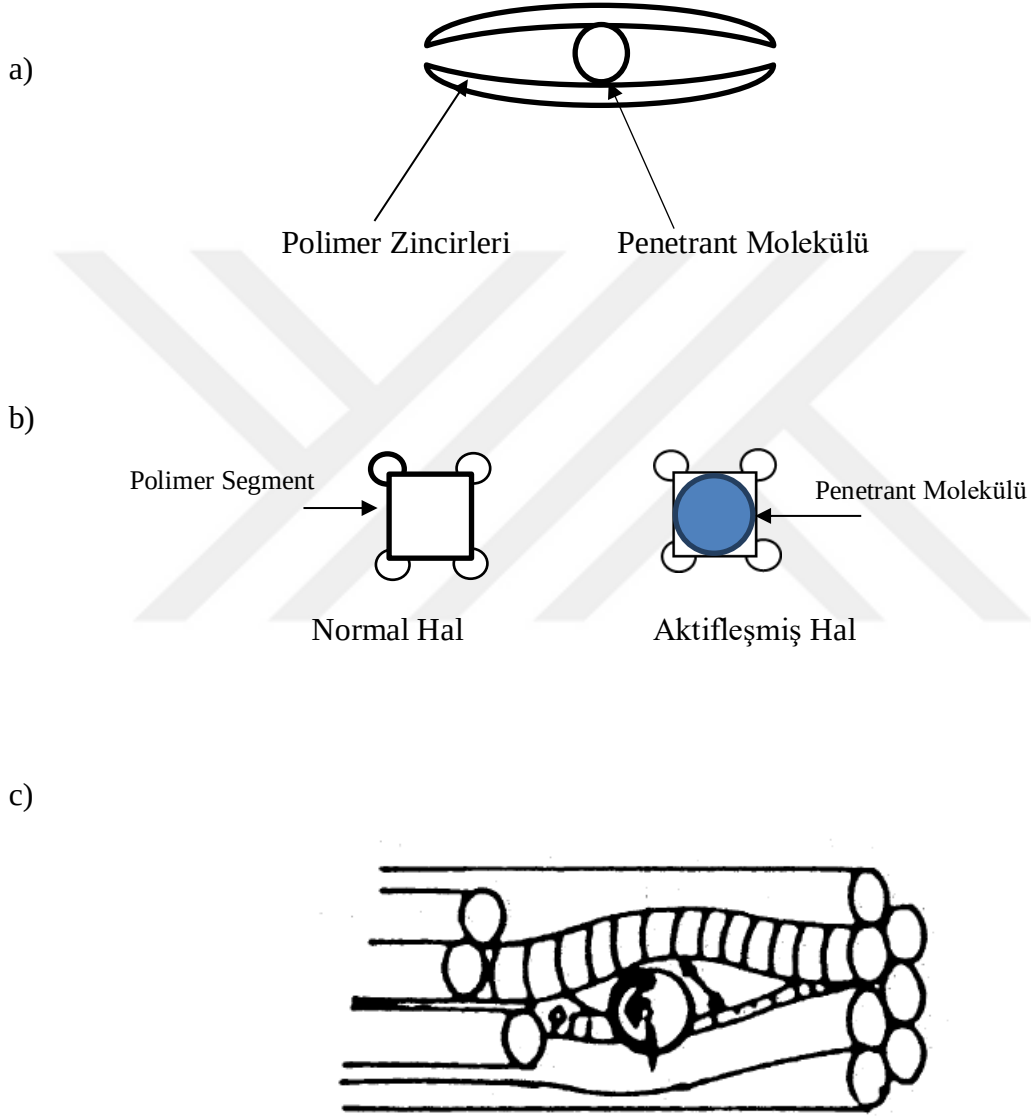
Polimerde küçük molekül difüzyonun teorik tanımı birçok metot ile açıklanabilir. Bu nedenle polimerlerde gaz taşınımı için birçok model önerilmiştir. Kauçuğumsu polimerlerde gaz taşınımı serbest hacim konseptine bağlıdır. Serbest hacim yaklaşımlarında penetrat difüzitesinin konsantrasyona bağlılığı zincirler arasındaki ortalama boşluklar ile açıklanabilir. Bu tür modeller genellikle bir gaz / polimer sistemi için ortak difüzyon katsayılarını sistemin serbest hacmi ile ilişkilendirir ve çalışmalarda birçok serbest hacim modeli yayımlanmıştır [52,53]. Serbest hacim ya da fraksiyonel serbest hacim bir grup destekleyici metot ile tanımlanabilir ve açıklanabilir.

Çalışmalarda, bu modellerin farklı modifikasyonları ve genişletilmeleri denenmiş ve tanımlanmıştır. Camsı polimerlerde gaz taşınımının en verimli olgusal tanımı “dual mod sorpsiyon” modelidir. Özellikle “kısmi hareketsizlik” versiyonu Paul ile Koros ve Petropolos tarafından geliştirilmiştir [54,55]. Model penetrat gaz basıncında (veya polimerdeki konsantrasyonda) çözünürlük, difüzyon ve geçirgenlik katsayılarına bağlılığı göstermektedir. Modelin geçerliliği Paul ve Koros tarafından yapılan çalışmalarda çok sayıda gaz/polimer sistemleri için kanıtlanmıştır. Model gaz karışımlarının geçirgenliği içinde uygulanabilir [56]. Taşınım mekanizmalarını detaylı formüle ederek dual mod sorpsiyon modelini geliştirmek için birçok adım atılmıştır.

Dual mod sorpsiyon modeli penetrat gazın belirgin şekilde polimeri plastikleştirmediği durumlarda etkili bir şekilde uygulanabilir. Bu model plastikleştirici penetratların taşınımı için de kullanılabilir. Bunun için model tarafından iki taşınım modunu da karakterize eden konsantrasyona bağlı ortak difüzyon katsayılarının dikkate alınması gerekmektedir [57-59]. Olgusal modellerin ana kısıtlaması model parametrelerinin polimerlerin kimyasal yapısı ile bağıntılı olmamasıdır.

2.6.2 Moleküler Modeller

Polimerlerde gaz taşınım mekanizmalarını moleküler modeller ile açıklamak için birçok girişim yapılmıştır. [52-53]. Şekil 2.15'te küçük penetrant moleküllerinin matris boyunca taşınımı için polimerin mikroyapısı özelinde önerilen çeşitli modelleri gösterilmektedir.



Şekil 2.15: Polimerlerde küçük penetrantların taşınım modelleri.

Şekil 2.15 (a)'da paralel polimer zincir demeti ve gaz molekülleri görülmektedir. Polimer yapısında ilerleyebilmek için gaz molekülü polimer zincirleri itmekte ve yeni bir pozisyona girmektedir.

Şekil 2.15 (b)'de ise polimer segmentler normal ve aktif haldedir. Aktif halde polimer zincirleri molekülü difüze etmeye hazır haldedir ve difüze olmasına izin verir daha sonra molekülün geçişi sonrası polimer zincirleri normal hale geri döner.

Şekil 2.15 (c)'de Pace ve Datyner tarafından önerilen modeli sunmaktadır [60]. Söz konusu model gaz difüzyonuna katkı sağlayan polimer yapısını hesaba katmakta ve önceki modellerin bazı özelliklerini kapsamaktadır. Bu model, kristalin olmayan polimer alanlarının birçok nanometre ölçeği uzaklığında paralel olan zincir demetleriyle yarı kristalin düzene sahip olduğunu varsaymaktadır.

Paralel zincirler içeren küçük tüpler, penetrantın geçişini kolaylaştırmakta ve taşınım bu ince tüpler arasındaki atılımlar ile oluşmaktadır. Bu atılımlar, polimer zincirin lokal segmentlerindeki termal hareketlerin, komşu boşluğa yeterli büyüklükte kanal açtığı zaman gerçekleşmektedir. Gaz molekülleri bu kanal üzerinden difüze olmaktadır. Kanal kapandığı zaman atılım başarı ile tamamlanmış olmaktadır. Bu modele göre membranın seçiciliği bu atılım yapan kanalların kontrolüne bağlıdır. Büyük açılmalar ya da yüksek esneklikler büyük difüzyon katsayılarına ve difüzyon için düşük aktivasyon enerjisine neden olmaktadır.

Polimerlerdeki gaz difüzyonunu çeşitli moleküler mekanizmalar ile açıklamak için yapılan birçok girişim, serbest hacim konseptini dikkate almaktadır. Delik ya da kafes boşluk teoremleri difüze olan penetrantın geçebilmesi adına delik genişletmek ya da oluşturmak için matris üzerinde belirli çalışma yapılması gerektiğini kabul etmektedir. Aktifleşmiş karmaşık teori penetrata, membranın potansiyel enerji bariyerinin üstesinden gelmesi için yeterli enerji verilmesi gerektiğini önermektedir. Hacmin dalgalı teorisinde, dalgalanmaların kimyasal potansiyel gradyanında molekül hareketi için boşluk oluşturmasını göz önüne almaktadır. Bu üç yaklaşım matematiksel olarak da ifade edilir ve ampirik Arrhenius eşitliğini de içermektedir.

Difüzyon 2.10 eşitliği ile verilmektedir;

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad (2.10)$$

Geçirgenlik 2.11 eşitliği ile verilmektedir.

$$P = P_0 \exp(-E_p/RT) \quad (2.11)$$

D_0 ve P_0 ön-exponansiyel faktörler olup, difüzyon ve basınca bağlıdır. E_D ve E_p aktivasyon enerjileridir. Penetrat molekül ve polimerik malzeme arasındaki etkileşimler yapı ve seçicilik üzerinde fiziksel ve kimyasal geçirgenliklerin güçlü ilişkisini belirtmektedir.

2.7 KİMYASAL VE FİZİKSEL YAPILARIN ETKİSİ

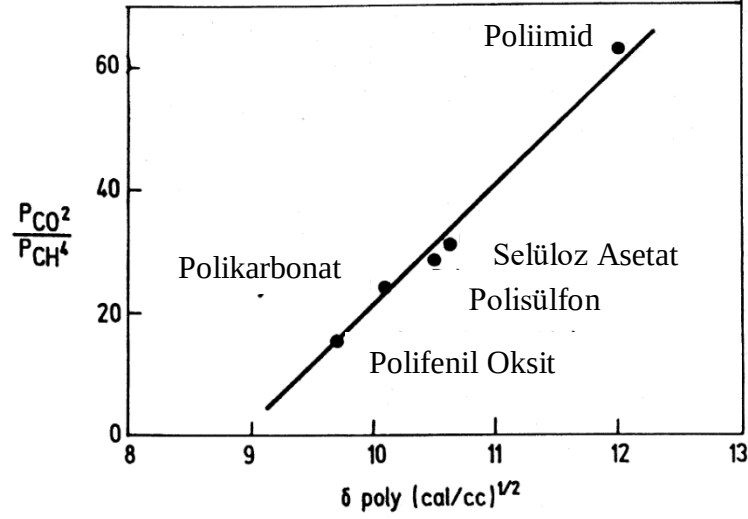
Membranın fiziksel özellikleri ile ilişkilendirilen kimyasal yapıları geçirgenlik ve seçiciliği etkilemektedir. Polimerin geçirgenlik eğiliminin polimer ve permeatın polarite ve sterik karakteristiklerinden güçlü bir şekilde etkilendiği bilinmektedir. Polimer ana ve yan zincirindeki iri grupların boyutu ve şekli paketleme yoğunluğu (*packaging density*) ve sertliği gibi temel özellikleri belirlemektedir. Bu tür grupların yokluğu yapısal düzeni arttırarak yoğunluğun artmasına katkı sunar. Alifatik poliamidler omurgasındaki yanal hareketlerin etkisi ile yüksek gaz ayırma özelliklerine sahiptir. Uzun hidrokarbon gruplar paralel zincir segmentlerini daha uzağa zorlayarak serbest hacmi attırmakta ve hidrojen bağlamayı ve sertliği azaltarak geçirgenliği arttırmaktadır.

Polimer omurgasında lineer olmayan dizilimler ile esnek ve siklik yapıların etkisi yapısal düzenliliğin azalmasına yol açmaktadır [61]. Yapısal düzenlilik moleküllerin yakın bir şekilde yığılmasına katkı sağlayarak kristalin ve amorf fazlarda yoğunluğu ve sertliği arttırmaktadır. Polar amid (-CONH) bağları güçlü hidrojen bağ kuvveti sağlayarak yapısal düzeni arttırmakta, yüksek kristalinite ve yoğunluğa katkı sunmaktadır. Poliamidlerdeki amid gruplar arasındaki hidrojen bağının genel etkisi; azalan serbest hacim, küçük mikrogözenek boyutu, dar mikrogözenek boyutu dağılımı ve yüksek sertliktir. Hidrojen bağları makromoleküler zincir segmentleri arasında kohezyonu iyileştirerek T_m , T_g ve zincir sertliğini arttırmaktadır.

Polarite hemen hemen tüm polimer özellikleri için önemli faktördür. Moleküllerin ya da fonksiyonel grupların yüksek polaritesi zincir arası yer değiştirmeleri belirlemektedir. Polarite makromoleküller arasında net etkileşim gücüne, azalan zincir arası yer değişikliğine ve non-polar polimerlerden ziyade polar polimerlerde azalan fraksiyonel serbest hacme yol açmaktadır. Polarite kohezif enerji yoğunluğuna (KEY) göre açıklanabilir, birimleri ise cal/cm^3 ya da joule/cm^3 'tür. KEY genellikle çözünürlük parametresi δ ile tanımlanır. $\delta = (\text{KEY})^{1/2}$ ve cal/cm^3 cinsinden verilir.

Şekil 2.16 birçok camsı polimer için çözünürlük parametreleri ve ideal CO_2/CH_4 ayırma faktörleri arasındaki korelasyonu göstermektedir [62]. Bu husus polar olmayan polimerlere göre

polar polimerler ile elde edilen filmlerin yüksek seçiciliği ve düşük geçirgenlik eğilimi olduğunu belirtmektedir. Molekülün ya da fonksiyonel grubun polaritesi zincir arası yer değişikliğini ve serbest hacmi belirlese de geçirgenlik ve seçiciliğe etkisi düşük düzeydedir.



Şekil 2.16: Camsı polimerlerin çözünürlük parametreleri ve CO₂/CH₄ gazlarının ideal ayırma faktörleri arasındaki korelasyon.

Gaz çözünürlüğü ve difüzyon hızı üzerinde substituent etkisinin sistematik çalışmaları silikonlar, polimidler, polikarbonatlar ve polisülfonlar gibi bir seri kauçuğumsu ve camsı polimerler için yapılmaktadır [44].

Silikon polimerler, esnek siloksan bağları ve özellikleri değiştirmek için polimerde çeşitli substitüsyonlara imkan vermesinden dolayı gaz ayırma özellikleri çalışılan dikkat çekici bir malzeme olmuştur. Silikon kauçuğun 1983 yılına kadar ticari diğer sentetik polimerlerden oldukça yüksek gaz geçirgenliği gösterdiği bildirilmiştir. Yüksek geçirgenlik silikon kauçuğun yüksek serbest hacminden kaynaklanmaktadır. Yüksek serbest hacim ise polimerdeki siloksan bağlanmalarının esnekliğinden kaynaklanmaktadır.

Yapılan birçok çalışma, polimerin temel yapısında yapısal değişimleri dahil ederek, polimerlerin geçirgenlik ve seçiciliğinde belirgin iyileştirme yapılamayacağını belirtmektedir. Bir parametre iyileştirilirken diğer parametre kendiliğinden negatif etkilenebilmektedir. Bu nedenle bu tür eylemler sadece geçirgenlik katsayısı ve seçicilik arasındaki uyumu değiştirebilir fakat

gerçek bir iyileştirmeye katkı sunmamaktadır. Bu yüzden geçirgenliğin kimyasal yapıya bağlılığı sadece kaba bir yaklaşım olmaktan öteye gidemez çünkü kimyasal yapı membran özelliklerini belirleyenlerden sadece bir tanesidir. Polimerik membranın fiziksel özellikleri genellikle önemlidir. Membranın kalınlığı, yoğunluğu, camsı geçiş sıcaklıkları vb parametrelerin gaz ayırma özelliklerine güçlü etkisi bulunmaktadır.

Geçirgenlik katsayıları ve membran özellikleri arasındaki ilişkiyi belirleyebilmek için birçok korelasyon oluşturulmuştur. Bu korelasyonlar polimerin türünü, gazın türünü, gaz ve polimer arasındaki etkileşim için gerekli olan bir faktörü dikkate almaktadır [59, 63-65, 66,67]. Salame birçok polimerin geçirgenliğinin tahmin edilebilmesi için grup katkı teorisini önermiştir [83] Yeni bir fiziksel parametre olan 'Permachor (π)'yi tanımlamış ve 0'dan 100'e kadar geçirgenlik çizelgesinde değerler atamıştır. Bunları yaparken çok sayıdaki polimerin fonksiyonel gruplarını ve polimer ana zinciri oluşturan parçaları ve yan zincirleri dikkate almıştır. Segmentel permachor değerleri kohezyon enerji yoğunlukları ve polimerin serbest hacmi ile değişik polimerlerin yapısının korelasyonlarından elde edilmiştir. Bir polimer permachoru aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir;

$$\pi = \sum \pi_i / n \quad (2.12)$$

π bireysel segmental permachor ve n kullanılan permachor değerlerinin sayısıdır. (polimerin tekrar eden her bir birimi için). Gaz-Polimer sistemi için geçirgenlik katsayısı P aşağıdaki denklemden tahmin edilebilir.

$$P = A \exp(-S\pi) \quad (2.13)$$

A ve S sabitler olup, geçen gazın türüne bağlıdır.

Salame poliizoprene 0, geçirgen olmayan polivinilklorüre ise 100 değerini atamıştır. Uygun permachor değerleri birçok polimere ve fonksiyonel gruba sağlanmıştır. Salame O_2 , N_2 , ve CO_2 için deneysel geçirgenlik katsayıları ve denklemden tahmin edilen değerler arasında uyum elde etmiştir.

Teplyakon ve Meares geçirgenlik ve permachor arasındaki ilişkinin homopolimerler için uygun olabileceğini vurgulamışlardır. Farklı polimerlerde gaz difüzyonu, çözünürlük ve geçirgenlik katsayıları için aşağıdaki eşitlik 2.14'ü önermiştir. [68]

$$\log D = K_1 - K_2 d_{\text{eff}}^2 \quad (2.14)$$

K_1 ve K_2 sabit olup polimerin türüne bağlıdır ve d_{eff} penetrantın efektif moleküler çapıdır. Çeşitli polimerler ve kopolimerler için K_1 ve K_2 değerleri ve d_{eff} , çözünürlük katsayısı için çeşitli parametreler ile birlikte sağlanır. Çözünürlük katsayısı eşitlik 2.15 ile ifade edilir;

$$\log S = K_3 + K_4 (\epsilon/K) \quad (2.15)$$

K_3 ve K_4 sabit olup polimerin türüne bağlıdır ve ϵ/K penetrant gazın Lennard-Jones enerji parametresidir.

Fujita'nın serbest hacim modeli esas alınarak, Lee geçirgenlik için güncellenmiş tanım önermiştir [69,70]. Söz konusu öneri geçirgenliği gaz/polimer sistemi için özel serbest hacim ile korale etmektedir.

$$P = A \exp (-B / SFV) \quad (2.16)$$

P ilgili gaz/polimer sistemi için geçirgenlik katsayısıdır. A ve B karakteristik bileşenlerdir ve SFV spesifik serbest hacimdir. Park ve Paul spesifik serbest hacim yerine fraksiyonel serbest hacim konseptini kullanarak Lee'nin korelasyonunu çok bileşenli polimerlere uygulamıştır.

Polimerlerin dielektrik sabiti gibi elektrik özelliklerinin gaz geçirgenliği ile ilgileri bulunmaktadır. Dielektrik sabiti moleküler polarizasyon ve moleküler hacim ile ilgilidir. Dielektrik sabitinin polimerin paketleme yoğunluğu (packing density), serbest hacim fraksiyonu ve polimerin polar fonksiyonel grupları ile molar polarizasyonu ile ilişkilidir.

2.8 KRITİK ÜRETİM PARAMETRELERİ

Etkili ayırma etkinliğine sahip membranların üretim parametreleri de büyük öneme sahiptir. Bütün çevresel faktörler membran yapısını dolayısı ile geçirgenlik, seçicilik ve diğer fiziksel özellikleri etkilemektedir. Gaz ayırma polimerlerin özelliklerini etkileyen birçok değişken bulunmaktadır [71,72]. Bu değişkenler polimer tipi, saflık, moleküler ağırlık, M_w/M_n oranı (polidisperslik indeksi), çözücü kuvveti, çözücü uçuculuğu, çözücü tipi, kalan çözücünün konsantrasyonu, çevre, dökme yüzeyinin sıcaklığı, çözünme ve bağlı kinetikler, zenginleştirilen çözücü (enriching solvent) ve tipidir [73].

Dökme yüzeyine bağlı olarak polimerik filmlerin özellikleri değişebilir. Membranın cama dökülmesi civaya dökülmesine nazaran daha katı ve sert filmler elde edilmesine neden olmaktadır. Yüzeyin rijitliğinden dolayı filmin tutunması etkilenir. Hem el hem de makine ile dökme sırasında çözeltinin akış yönünde bazı yönlendirmeler oluşmaktadır. Sıvı yüzeye film dökme ile bir yönlendirmeye maruz kalmadan elde edilen filmler düşük sertlik ve düşük mukavemetli izotopik bir yapıda olurlar.

Çözücü kaynaklı farklılıklar hem kümelenmiş hem de izotopik filmler için belirgindir. Çözücüsü uzaklaşmış filmlerin üzerinde su buharının bulunması film özellikleri üzerinde büyük etkisi olduğu farkedilmiştir. Su buharı genellikle birçok polar polimer için güçlü çözücü olmayan bileşendir. Su buharının varlığı serbest hacmi ve mikro gözenek boyutunu arttıran jelleşme sürecini hızlandırmaktadır. Sentezlenen piromellitik anhidrit-oksidianilin filmlerde dökme ve kütleme şartlarının gaz geçirgenlik ve sorpsiyonunun etkisi Kapton® (Dupont tarafından üretilen ticari poliimid) filmleri ile karşılaştırılmıştır. Kapton® filmlerin daha yoğun, agrega olmuş ve yönlendirilmiş yapıda olduğu görülmüştür[74,75].

Yönlendirmeyi ve kompaktlığı kontrol etmek ya da filmin serbest hacmini değiştirmek için tavlama, plastikleştirme ve yaşlandırmayı da içeren birçok strateji kullanılmaktadır [76] Polimerik filmleri tavlama zaman içerisinde paketlenme yoğunluklarını ve sıcaklığa bağlı davranışlarını iyileştirmektedir. Tavlama, camsı polimerlerde serbest hacmi düşürür bu da geçirgenliğin azalmasına neden olmaktadır. Serbest hacimdeki azalma; çözücü değiştirilmesi, kurutma, plastikleştirme etkileri ve fiziksel yaşlandırma ile gerçekleştirilebilir. Bunların hepsi serbest hacim ve gaz seçiciliği arasında korelasyona sahiptir.

2.9 MEMBRAN ELDE ETME YÖNTEMLERİ

1960'lı yılların başında Loab ve Sourirajan asimetrik selüloz asetat membranlar için dökme yöntemi geliştirmişler ve homojen membranlara kıyasla asimetrik membranlarda akışın daha iyi olabileceğini göstermişlerdir. Hazırlanan bu membranların başarısından dolayı çözeltiden dökme ile elde edilen membranların oluşumuna ilişkin adımları anlayabilmek için birçok çalışma yürütülmüştür. Bu süreçten sonra hazırlanan polimerlerin büyük bir çoğunluğu polimer çözeltilerin iki fazlı kontrollü faz ayırımı ile hazırlanmıştır. İlk faz yüksek polimer konsantrasyonu diğeri ise düşük polimer konsantrasyonudur. Konsantre edilmiş faz, faz ayırımından kısa süre sonra katılaşır ve membran oluşumu sağlanır.

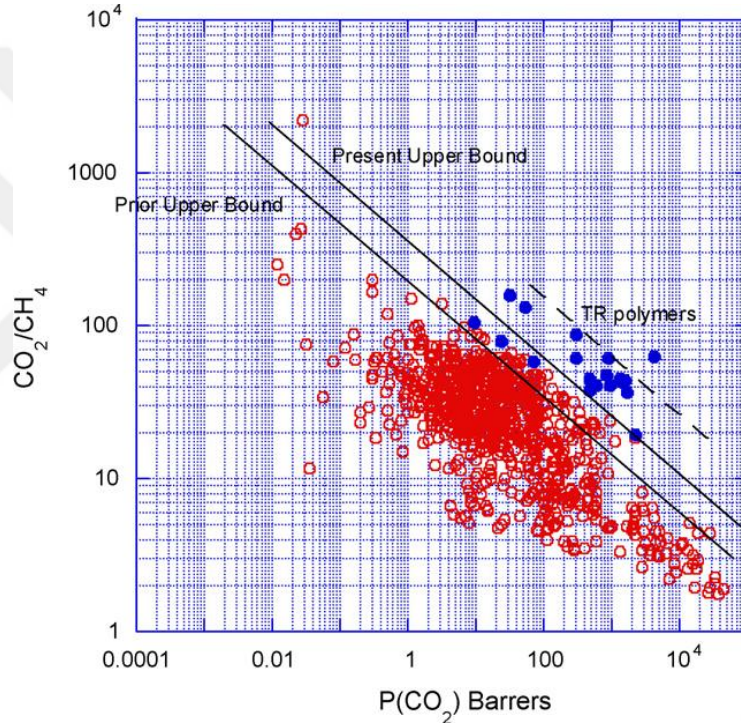
Gözenekli membranlar için, polimer çözeltilerinin faz ayırımı çeşitli yollarla indüklenir. Termal olarak indüklenen faz ayırımı (TİPA), polimer çözeltinin hava dökümü, buhar fazından çökme ve daldırma ile çökmedir. Bu dört tekniğin birbirinden farkı çözünme mekanizmalarının farkından kaynaklanmaktadır.

Belirli polimer çözeltisinin aynı zamanda çözücünün membran oluşturmak için uygun olup olmadığını tahmin edebilmek için faz diyagramları kullanılmaktadır. İkili faz diyagramları sıcaklık ve kompozisyonun fonksiyonu olarak faz sınırlarını göstermekte ve termal güdümlü faz ayırma prosesine ilişkin bilgi sağlamaktadır. Termal-izotermal faz diyagramları faz ayırımının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Faz ayırımı, polimer çözeltisinin hava dökümüne (aircasting) göre indüklendiğinde oluşur[77-79]. Bu faz diyagramları faz geçişleri hakkında bilgi vermektedir. Polimer çözeltisi, gözenekli membran oluşumu sırasında faz geçişine uğrayabilir. Denge faz diyagramı termodinamik olarak avantajlı olan farklı faz geçişleri için bir plan sağlamaktadır. Faz ayırım prosesinin kinetiği termodinamik olarak geçişin olup olmayacağını belirlemektedir.

Asimetrik membranlar genellikle ıslak faz inversiyon prosesi ile hazırlanmaktadır. Faz inversiyon modeli polimerin, polimer çözeltisi içerisinde polimerce zengin ve polimerce fakir fazların ayrımını içermektedir. Bu ayırma daldırma ile çökme tekniği ile başarılabılır. Homojen polimer çözeltisi düz film olarak dökülür, belirli bir süre havaya maruz bırakılır ve daha sonra sulu bir ortama daldırılır, bu ortam membranı oluşturan polimer için çözücü olmayan bir ortamdır. Faz inversiyonu başlangıçta termodinamik olarak stabil polimer çözeltisini çözücü/çözücü olmayan değişimi ile stabil olmayan hale getirerek gerçekleşir.

2.10 GAZ GEÇİRGENLİK-SEÇİCİLİK İLİŞKİSİ

Polimerik membranlarda, gaz geçirgenliği arttıkça seçiciliğin düştüğü bilinmektedir. Bu iki parametre arasındaki zıt ilişki birçok araştırmacı tarafından gözlemlenmiştir. Yoğun literatür araştırmalarını baz alarak, Robeson gaz çiftleri (He, H₂, O₂, N₂, CH₄, CO₂) için seçicilik ve geçirgenlik arasındaki zıt ilişkinin varlığına ilişkin lineer “Üst sınır” yaklaşımını önermiştir. Şekil 2.17, Robeson tarafından sunulan karbondioksit geçirgenliği ile camısı polimer membranların CO₂/CH₄ seçiciliği arasındaki ilişkiyi ve ampirik üst sınır ilişkisini göstermektedir [80]. Membran ile ayırma kapsamında en çok çalışılan gaz çiftlerinden biri CO₂/CH₄’tür [81].



Şekil 2.17: Karbondioksit geçirgenliği, polimer membranlar için karbondioksit metan seçiciliği [80].

Üst sınır performansı karakteristik olarak aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır.

$$\alpha_{A/B} = \beta_{A/B} / P_A^{\lambda_{A/B}} \quad (2.17)$$

P_A ve P_B , çok geçirgen ve az geçirgen gazların geçirgenlik katsayılarıdır, $\alpha_{A/B}$ seçicilik ($= P_A/P_B$) ve $\lambda_{A/B}$ ve $\beta_{A/B}$ ampirik parametrelerdir. Bu eşitlik üst sınır polimerin geçirgenliği A gazında, P_A arttıkça polimerin seçiciliği A gazında B gazına B ($\alpha_{A/B}$) kıyasla düşmektedir.

Diğer taraftan Robeson $\lambda_{A/B}$ ve gaz moleküllerinin kinetik çaplarının farkları arasındaki ampirik korelasyonu çok iyi bir şekilde belirtmiştir. Robeson üst sınır eğiminin, sıkı zincirli camsı polimerik malzemelerin, güçlü boyut eleme yapısının doğal sonucu olduğunu ve genellikle bu camsı polimer malzeme özelliklerinin üst sınırı belirlediğini vurgulamıştır. Varsayımsal “Üst Sınır” ilişkisi yapılmamış bir seri veriyi sunmaktadır. Bununla beraber polimer membranların ayırma performanslarına olası bir sınır tanımlamaktadır [82].



2.11 KONUS İLE İLGİLİ LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Termoplastik ve termoset poliimidler ve polieterimidler, gaz ayırma membranı olarak yoğun çalışılan polimerik malzemelerdir. Maya ve diğerleri, yoğuşabilen gazların polimer membranların plastikleşmesini azaltmak üzerine çalışmalar yürütmüş, özellikle poliimidlerdeki yüksek basınçta CO₂ kaynaklı plastikleşmenin etkisini düşürmeye odaklanmışlardır. Ticari termoplastik poliimid olan Matrimid polimer membran için referans olarak seçilmiş, çapraz bağlı sistem elde etmek için reaktif oligomerler içeren yapılar kullanılmıştır. Yarı IPN filmler, Matrimid ve fenolftealeyn disiyanatin çapraz bağlanması ile 90/10, 80/20 ve 70/30 oranlarında hazırlanmıştır. Yarı IPN'lerin termal stabilitesi, mekanik özellikleri, camsı geçiş sıcaklıkları ve yoğunluk analizleri filmleri karakterize etmek için incelenmiştir. 3 farklı oranda hazırlanan yarı IPN filmlerin CO₂ gaz geçirgenlik davranışı 1-30 atm basınç aralığında ölçülmüş, çalışma sonuçlarına göre, Matrimidin fenolftealeyn disiyanat gibi disiyanat ile birleşimi sistemin kolayca yarı IPN'ye dönüşmesini sağladığını görmüşlerdir. Yarı IPN'lerin termal ve mekanik özellikleri de içerdiği siyanürat ester reçine içeriğine göre değerlendirilmiş olup, elde edilen filmlerin camsı geçiş sıcaklıklarının Matrimidden daha düşük olduğu ve bunun nedeninin ise reçinedeki iri kütsel ftalid gruplarının olması olarak açıklamışlardır. Yarı IPN filmlerinde siyanürat ester reçine varlığının filmlerin mekanik özelliklerini etkilediğini de gözlemlenmiştir. Yarı IPN'ler, Matrimidden yüksek gerilme kuvveti, yüksek Young modülü ve daha düşük kopma uzaması göstermiştir. CO₂ gazının membranı plastikləştirmesinin önüne yarı IPN'ler elde edilerek zincir mobilitesinde azalma sağlanarak geçilmiştir. Yapıdaki sıkılaşma siyanürat ester reçinenin varlığı ile sağlanmıştır. Ayrıca geçirgenlikler dikkate alındığında katalizlenmiş yarı IPN filmler saf Matrimide göre daha düşük geçirgenlik katsayıları göstermiştir [83].

Bir başka çalışmada ise Saimani ve ark., bis (4-maleimidofenil) fluoren ve polieterimid (PEI, Ultem 1000) yarı-iç içe geçmiş ağ yapılarını (IPN) hazırlamışlar ve karakterize etmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre, yarı IPN yapısının oluştuğu görülmüş ve filmlerin Tg değerlerinin ve ısıl bozunma sıcaklık başlangıç değerinin saf PEI'ya göre daha yüksek olduğu görülmüştür. PEI ve yarı IPN membranların saf gaz geçirgenlikleri O₂, N₂, CO₂ ve CH₄ için sabit basınçta gerçekleştirilmiştir. CO₂/N₂ ve CO₂/CH₄ seçicilik değerleri PEI yoğun filmlerinden daha yüksek değerler göstermiştir. Yarı IPN'lerin CO₂ geçirgenlikleri PEI'lerin en az iki katı kadar bulunmuştur [84].

Low ve diğerleri poliimid (PI) esaslı psödo IPN'leri karbon moleküler elek membranlar (KMEM) elde etmek için polimerik yapılardan istenilen molekül yapılarını uyarlamak üzerine çalışma yürütmüşlerdir. Karbon moleküler elekleri elde etmek için piroliz prosesi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre KMEM'lerin gaz taşınım özelliklerinin azid yükleme ve ısıtma işlem sıcaklığına bağlı olduğu görülmüştür. 550 °C'de hazırlanan KMEM'lerin CO₂/N₂ ayırımının oldukça iyi olduğu gözlemlenmiştir. Poliimid/azid IPN'lerden elde edilen karbon membranların gaz taşınım özelliklerinin iyi ve yanma öncesi ve sonrası CO₂ yakalamak için kullanım potansiyeli olduğu sonucu görülmüştür. Poliimid/azid oranı 90/10 olan ve 550 °C'de piroliz edilen KMEM membranlarda CO₂ geçirgenliği yaklaşık 9290 barrer ve CO₂/N₂ seçiciliği ise yaklaşık 26 bulunmuştur bu değer ise atık gazdan CO₂ yakalamak için söz konusunu membranın kullanımının uygun olduğunu göstermiştir. 800 °C'de hazırlanan 70/30 oranındaki KMEM membranların ise doğal gaz tatlandırma için CO₂/CH₄ ayırımında kullanılması önerilmiştir [85].

Dal-Cin ve diğerleri, gaz ayırma membranlarının yapısal bozukluklarını gidermek için membranda dolgu tabaka uygulaması çalışmışlardır. Yüksek gaz difüzyonuna sahip dolguların tabaka olarak IPN yapıda bulunması, membranın ayırma performansına engel teşkil etmeyeceklerini belirtmişlerdir. Çalışmada, malzemelerin özellikleri dikkate alınarak CO₂ ve N₂ için taşınım esaslı model geliştirmişlerdir, modelin amacı ise polidimetil siloksan (PMDS) dolgu tabakasından difüzyon ile CO₂ ve N₂'nin ayrılmasını tetiklemek daha sonra ise polieter imid-poliyeten glikol IPN yapısından difüzyonunu sağlamak olduğunu belirtmişlerdir. Çalışma sonuçlarına göre geliştirilen modelin düşük film kalınlığı değerlerinde Henis modeli ile karşılaştırıldığında doğru ve benzer seçicilik sonuçlarını gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Modelin iki tabaka arasındaki ara yüzeyde konsantrasyon limitleri bazlı çözünürlüğünü dikkate aldığını, bu çözünürlük kaynaklı etkilerin seçicilik düşüşlerinde etkili olduğunu göstermişlerdir [86].

Saimani ve diğerleri yapmış oldukları bir diğer çalışmada, ticari polieter imid (ULTEM, PEI) ve poli (etilen glikol) diakrilat (PEDGA) ile yarı iç-içe geçmiş polimer ağ yapılar oluşturarak asimetric membranlar elde etmişlerdir. IPN yapı içerisindeki PEGDA miktarı artışının yarı-IPN membranın gaz geçirgenlik özelliklerine etkilerini incelemişlerdir. PEGDA içeriğinin artışı ile gözenek morfolojisindeki artış ve gaz geçirgenlik ile membran morfolojisi arasındaki ilişki ortaya konmuştur. Geçirgenlik ve seçicilik arasındaki ödünleşim, PEGDA içeriğinin artışı ile gözlemlenmiştir. PEGDA içeriği % 5.7 (w/w) olduğunda en yüksek CO₂/N₂ seçiciliği görülmüştür. Ancak gaz ayırma özellikleri PEGDA'nın artışı ile doğru orantılı olarak olmadığı

sonucuna ulaşmışlardır. Örneğin PEGDA içeriği ağırlıkça %1.9'dan %5.7'ye yükseldiğinde CO_2/N_2 'nin ideal seçiciliği saf gazların geçirgenliğindeki değişimden daha çok artmıştır. PEGDA içeriği ağırlıkça %7.4'ten % 19.4'e yükseldiğinde seçimlilik, geçirgenlikle kayda değer bir değişiklik olmaksızın azalmıştır. PEGDA içeriği ağırlıkça %24.2'den %28.6'ya yükseldiğinde seçimlilik azalmış ve geçirgenlik belirgin şekilde artmıştır [87].

Kurdi ve arkadaşları yarı iç içe geçmiş yapıli polietimerimid/bismaleimid (PEI/BMI) kromofor kompozitlerini sentezlemişlerdir. Söz konusu yapılar moleküler elek karakteristiği göstermektedir. Eş-anlı kontrollü sol-jel polimerizasyonu, çapraz bağlama, kimyasal modifikasyon ve membran üretimi ile ayarlanabilir ve uyumlu kimyasal yapıya sahip küçük morfolojiler elde etmişlerdir. Hazırlanan yarı IPN'lerin hazırlanan saf PEI membranlarından gaz seçiciliğinde (havadan oksijenin ayrılması) belirgin değişiklik olmaksızın 15 kat daha fazla gaz akışı sağladıkları gözlemlenmiştir [88].

Kurdi ve diğerleri yapmış oldukları bir diğer çalışmada ise, bismaleimidin termoplastik polietimerimid (PEI) ve Polisülfon (PSF) içerisinde eş-anlı polimerizasyonu ile sol-jel tekniği ile yarı IPN' hazırlamıştır. Membranın sentezleme metodolojisi termoplastik/termoset faz ayrımını erken aşamada oluşturmuştur. Faz ayrımını çözeltiden dökme aşamasında ve membranların yüzeyinde optik mikroskop ile görüntülemişlerdir. Hazırlanan yarı IPN'ler, IPN'yi oluşturan polimerlerden daha düşük yoğunluğa sahip olduklarından membranın inversiyonu sırasında daha kolay su geçişine izin vermiştir. DSC ve TGA sonuçları camsı geçiş sıcaklığının arttığını fakat düşük termal stabiliteye sahip olduğunu göstermiştir. Ortam koşullarında hazırlanan yarı IPN'ler, IPN'yi oluşturan polimerlere göre gaz ayırmada oldukça iyi performans göstermişler, havadan oksijeni ayırma çalışmalarında O_2/N_2 seçiciliğinde belirgin düşüş olmaksızın geçirgenlik 12-15 kat artmıştır [89].

Tang ve arkadaşları, termoset poliimid ve değişik uzunlukta dianhidrit içeren termoplastik poliimidlerin harmanlarını hazırlayarak, uyumluluğu, morfolojisini, kristalin yapıları ve mekanik özellikleri incelemişlerdir. Çalışma sonuçları, harmanların uyumlu ya da yarı-uyumlu olup olmadıklarının iki bileşen arasındaki dianhidrit uzunlukları arasındaki farkın artmasına bağlı olarak değiştiğini göstermiştir. Yapıya termoplastik poliimidin katılması termoset bileşenin kristallanmasını engellemiştir, fakat bu etkinin dianhidrit uzunluklarının artması ile azaldığını gözlemlemişlerdir. [90].

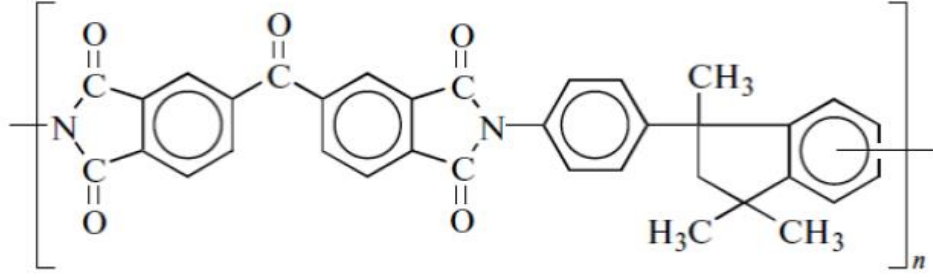
Du ve arkadaşları inversiyon tekniği ile ara yüzeysel olarak hazırlanan polidimetil amino etil metakrilat membranlarını incelemişlerdir. Hazırlanan membranların CO_2/N_2 , CO_2/CH_4 ve CO_2/H_2 gaz çiftleri özelinde ayırma performanslarını çalışmışlardır. Ayrıca permeat türler arasındaki birleşim etkisi, karışım içerisindeki bireysel bileşenlerin geçirgenliği ile saf gaz geçirgenlikleri kıyaslanarak değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre gaz ikililerinin geçirgenlikleri değerlendirildiğinde; CO_2 'nin gaz karışımındaki varlığı diğer bileşenlerin (N_2 , H_2 ve CH_4) geçirgenliklerini etkilediği fakat CO_2 'nin diğer bileşenlerden etkilenmediği görülmüştür. Yapmış oldukları çalışmada su buharının membran geçirgenlik ve seçiciliğine etkisini de değerlendirmişlerdir. Membranın, hidrate olduğunda daha fazla CO_2 geçirebildiği fakat seçiciliğin belirgin şekilde değişmediği sonucuna varmışlardır. Penetrat moleküllerin boyut eleme esaslı membranların aksine, mevcut filmlerde, membrandaki hidrofilik kuaterner amin ve CO_2 arasındaki olumlu etkileşimden faydalandığını belirtmişlerdir [91].

Nita ve arkadaşları, polidimetil amino etil metakrilat (PDMAEMA) ve poliitakonik anhidrit ko-3,9-divinil-2,4,8,10-tetraksapir [5,5] (PITAU) undekan esaslı IPN yapıları sentezlemişler ve özelliklerini incelemişlerdir. İki farklı bileşenin etkilerini gösteren viskoelastiklik, termal kararlılık ve hazırlanan jellerin şişme davranışları gibi özellikleri değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, PDMAEMA ile karşılaştırıldığında PDMAEMA/PITAU hidrojjeller daha güçlü yapılar göstermiştir. Termal özellikler değerlendirildiğinde IPN yapılar PDMAEMA'ya göre daha stabil halde olduğu görülmüştür. IPN yapıların sıcaklık ve pH'a hassasiyet göstermekle beraber, denge şişme derecesinin bu faktörlerden etkilendiğini göstermişlerdir [92].

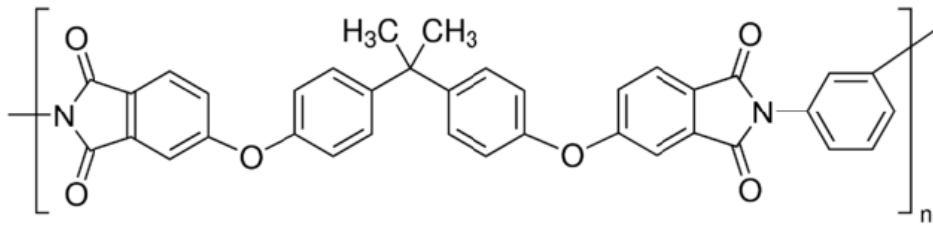
3 MALZEME VE YÖNTEM

3.1 MALZEMELER

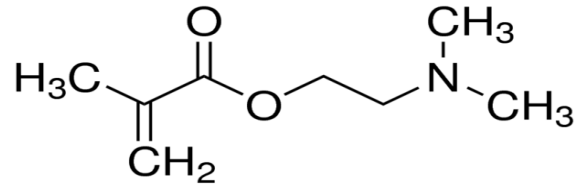
Bu tez çalışmasında Poliimid (PI)-Matrimid 5218® (Alfa Aesar), Polieterimid (PEI) (Aldrich), dimetil amino etil metakrilat monomeri (DMAEMA) (Aldrich), çapraz bağlayıcı olarak 1,3 Dibromo propan (DBP) (Merck) ve başlatıcı olarak 2,2-azobisisobütironitril (AIBN) (Aldrich), kullanılmıştır. Söz konusu polimer, monomer, çapraz, bağlayıcı, başlatıcı yapıları ve fiziksel özellikleri Şekil 3.1-3.5 ve Tablo 3.1’de yer almaktadır.



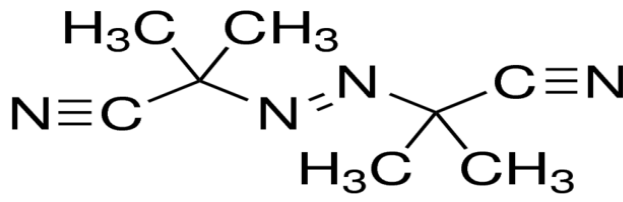
Şekil 3.1: Matrimid 5218®’in kimyasal yapısı.



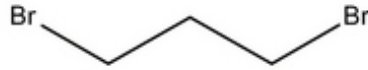
Şekil 3.2: Polieterimidin® kimyasal yapısı



Şekil 3.3: N,N dimetil amino etil metakrilat'ın kimyasal yapısı.



Şekil 3.4: Azobisizobütülnitril'in kimyasal yapısı.



Şekil 3.5: 1,3 Dibromopropan'ın kimyasal yapısı.

Tablo 3.1: Kullanılan malzemelerin özellikleri.

	PDMAEMA	PI (Poliimid) (Mat- rimid 5218)	PEI (Polieterimid) (9g/10min)	DBP (Dibromopropan)
Çözünürlük	THF, CHCl ₃ , Toluen ve Dioksin	CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ , THF, DMAC, DMF, NMP	Kloroform	Organik çözücülerde karışır
T_g (°C)	12	305	217	
Yoğunluk (g/cm³)		1.2	1.27	1.98
Moleküler Ağırlık (g/mol)	157.21	-	-	201.9
Kaynama Noktası (°C)	182-192	-	-	

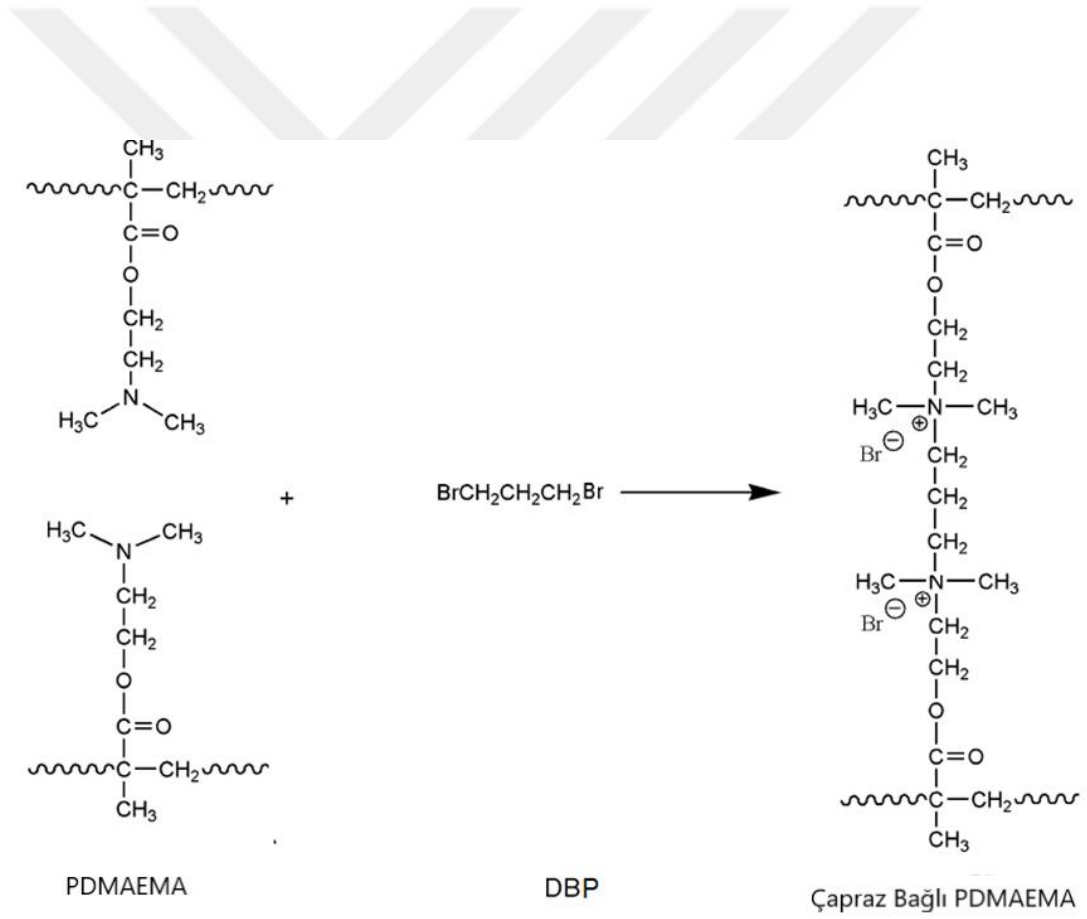
3.2 YÖNTEMLER

3.2.1 PDMAEMA'nın Sentezlenmesi

20 ml DMAEMA monomeri ve 94 mg AIBN 40 ml tetrahidrofuran (THF) içerisinde 70 °C'de ve N₂ ortamında 100 ml'lik balonda 5 saat boyunca ısıtıcılı karıştırıcıda karıştırılarak polimerleşme sağlanmıştır. Viskozite artışı gözlemlenen ve polimerleşmesini tamamlayan ürün soğuk hekzan içerisine yavaş yavaş dökülerek, çöktürülmüştür ve PDMAEMA'nın hekzan içerisinde tamamen çökmesi için buzdolabında bekletilmiştir. Tamamen çöken PDMAEMA filtre edilerek, çözücünün uzaklaştırılması için 70 °C de vakum etüvünde sabit ağırlığa gelene kadar kurutulmuştur. Şekil 3.6'de çöktürülmüş PDMAEMA örneği görülmektedir. IPN üretiminde kullanılan bu polimerin çapraz bağlanma reaksiyonu Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.6: Çöktürülmüş PDMAEMA.



Şekil 3.7: PDMAEMA'nın DBP ile çapraz bağlanma reaksiyonu.

3.2.2 IPN Yapılı Filmlerin Hazırlanması

PI/PDMAEMA ve PEI/PDMAEMA esaslı IPN filmler çözeltiden dökme yöntemi ile hazırlanmıştır. Çözücü olarak THF kullanılmıştır.

3.2.2.1 PI/PDMAEMA Esaslı IPN Filmlerin Hazırlanması

Çözeltiden dökme yöntemi ile oda sıcaklığında ağırlıkça belirli miktarlardaki PDMAEMA ve PI, THF içerisinde tamamen çözünmesi için 6 saat mekanik karıştırıcıda ve 30 dakika ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. PDMAEMA'nın molce belirli oranında çapraz bağlayıcı olarak dibromopropan çözeltiye ilave edilerek 5 dakika daha karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti film oluşumu için teflon petri kaplarına eş kalınlıkta dökülmüştür. Elde edilen örnekler 1 hafta oda sıcaklığında, 1 hafta 70 °C'de etüvde ve kurlenmenin gerçekleşmesi için ise 1 hafta 100 °C'de vakum etüvünde bekletilmiştir. PI/PDMAEMA esaslı IPN film örneği fotoğrafı Şekil 3.8'de verilmektedir.

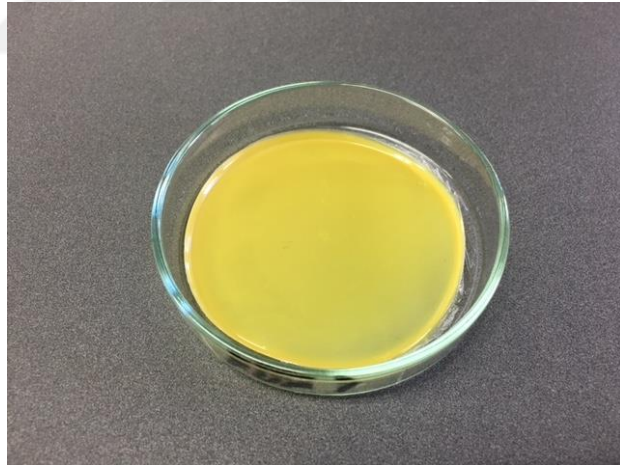
Hazırlanan örnekler Tablo 3.2 ve Tablo 3.3'de verilmiş olup ürün kodundaki ilk iki harf PDMAEMA ile birlikte kullanılan polimeri, harfleri takip eden rakam(lar) PDMAEMA'nın % ağırlıkça oranını ve tire(-) işaretinden sonraki rakam ise PDMAEMA'nın çapraz bağlanması için kullanılan çapraz bağlayıcının PDMAEMA'ya göre % mol oranını temsil etmektedir.

Tablo 3.2: Çözeltiden döküm yöntemi ile hazırlanan çapraz bağlayıcı oranı farklı PIPDMAEMA IPN örnekler.

Ürün Kodu	PI (gr)	PDMAEMA (gr)	0.01'lik Dibromopropan (ml)
PI	2	-	-
PIPDMAEMA10-1	1.8	0.2	0.13
PIPDMAEMA10-2	1.8	0.2	0.26
PIPDMAEMA10-3	1.8	0.2	0.39
PIPDMAEMA10-4	1.8	0.2	0.52
PIPDMAEMA10-5	1.8	0.2	0.65

Tablo 3.3: Çözeltiden döküm yöntemi ile hazırlanan PDMAEMA oranı farklı PIPDMAEMA IPN örnekler.

Ürün Kodu	PI (gr)	PDMAEMA (gr)	0.01'lik Dibromopropan (ml)
PI	2	-	-
PIPDMAEMA5-5	1.9	0.1	0.324
PIPDMAEMA10-5	1.8	0.2	0.65
PIPDMAEMA20-5	1.6	0.4	1.3
PIPDMAEMA30-5	1.4	0.6	1.95
PIPDMAEMA40-5	1.2	0.8	2.6
PIPDMAEMA50-5	1.0	1.0	3.25

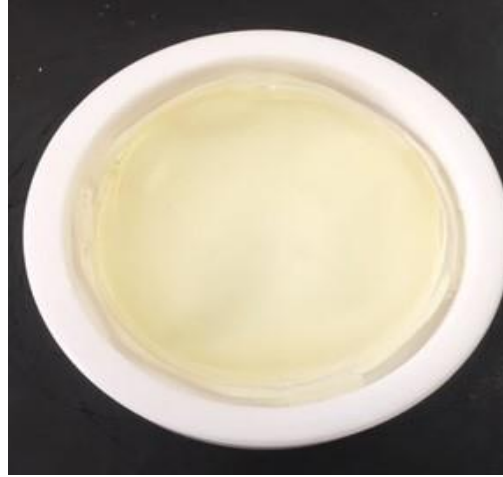


Şekil 3.8: PI/PDMAEMA esaslı IPN membran örneği.

3.2.2.2 PEI/PDMAEMA Esaslı IPN Filmlerin Hazırlanması

Çözeltiden dökme yöntemi ile oda sıcaklığında ağırlıkça belirli miktarlardaki PDMAEMA ve PEI, kloroform içerisinde tamamen çözünmesi için 6 saat mekanik karıştırıcıda ve 30 dakika ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. PDMAEMA'nın molce belirli oranında çapraz bağlayıcı olarak dibromopropan çözeltiye ilave edilerek 5 dakika daha karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti film oluşumu için teflon petri kaplarına eş kalınlıkta dökülmüştür. Elde edilen örnekler 1 hafta oda sıcaklığında, 1 hafta 70 °C'de etüvde ve kürlenmenin gerçekleşmesi için ise 1 hafta 100 °C'de vakum etüvünde bekletilmiştir. PEI/PDMAEMA esaslı IPN film örneği fotoğrafı Şekil 3.9'da verilmektedir.

Hazırlanan örnekler Tablo 3.4 ve Tablo 3.5'de verilmiş olup ürün kodundaki ilk üç harf PDMAEMA ile birlikte kullanılan polimeri, harfleri takip eden rakam(lar) PDMAEMA'nın % ağırlıkça oranını ve tire(-) işaretinden sonraki rakam ise PDMAEMA'nın çapraz bağlanması için kullanılan çapraz bağlayıcının PDMAEMA'ya göre % mol oranını temsil etmektedir.



Şekil 3.9: PEI/PDMAEMA esaslı IPN membran örneği.

Tablo 3.4: Çözeltiden döküm yöntemi ile hazırlanan çapraz bağlayıcı oranı farklı PEIPDMAEMA IPN örnekler.

Ürün Kodu	PEI (gr)	PDMAEMA (gr)	0.01'lik Dibromopropan (ml)
PEI	2	-	-
PEIPDMAEMA10-1	1.8	0.2	0.13
PEIPDMAEMA10-2	1.8	0.2	0.26
PEIPDMAEMA10-3	1.8	0.2	0.39
PEIPDMAEMA10-4	1.8	0.2	0.52
PEIPDMAEMA10-5	1.8	0.2	0.65

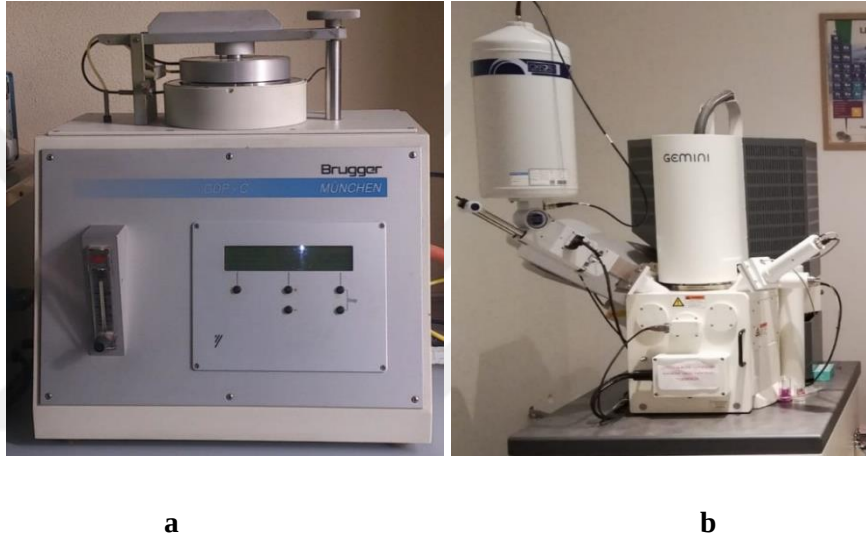
Tablo 3.5: Çözeltiden döküm yöntemi ile hazırlanan PDMAEMA oranı farklı PEIPDMAEMA IPN örnekler.

Ürün Kodu	PEI (gr)	PDMAEMA (gr)	0.01'lik Dibromopropan (ml)
PEI	2	-	-
PEIPDMAEMA5-5	1.9	0.1	0.324
PEIPDMAEMA10-5	1.8	0.2	0.65
PEIPDMAEMA20-5	1.6	0.4	1.3
PEIPDMAEMA30-5	1.4	0.6	1.95
PEIPDMAEMA40-5	1.2	0.8	2,6
PEIPDMAEMA50-5	1.0	1.0	3.25

3.3 TEST VE ANALİZ ÇALIŞMALARI

3.3.1 Gaz Geçirgenlik Ölçümleri

Çözeltiden dökme yöntemleri ile hazırlanan IPN polimer filmlerin N_2 , CO_2 ve CH_4 gaz geçirgenlikleri, Brugger GDP C-2000 cihazıyla ölçülmüştür. Cihaz “sabit hacim - değişken basınç” prensibine göre (ASTM D1434-82) çalışmakta ve gaz geçirgenlik (P) değerini hesaplamaktadır. Şekil 3.10-a’da kullanılan cihaz görülmektedir.



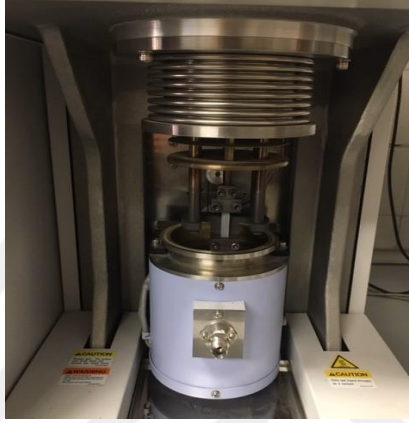
Şekil 3.10: a) Gaz geçirgenlik test cihazı ve b) SEM cihazı.

3.3.2 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı ve PDMAEMA içeren IPN filmlerin mikroyapı özelliklerinin belirlenmesi ve morfolojik analizleri, Şekil 3.10-b’de verilen taramalı elektron mikroskopunda (SEM-Zeiss Supra 50VP) gerçekleştirilen görüntü çekimleri ile yapılmıştır. Görüntü çekimi yapılacak film numuneleri kırılarak kesit yüzeyini incelemek için numune tutucu ile sıkıştırılmıştır. Polimer malzemenin elektron demeti altında şarjlanmaması ve yanmaması için hazırlanan kesit yüzeyine altın kaplama yapılmıştır. İletkenliğin artırılması için ise kesit yüzeyinden tabana kadar karbon bant ile takviye edilmiştir.

3.3.3 Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Hazırlanan IPN film örneklerinin camsı geçiş sıcaklıkları SII Nanotechnology marka ExStar 6200 DMS model dinamik mekanik analiz (DMA) test cihazında gerçekleştirilen testlerle belirlenmiştir. PI/PDMAEMA esaslı IPN filmler, cihazın çekme (tension) modunda 25-330 °C’ler arası, 3 °C/dak ısıtma hızı ve 1 Hz frekans uygulanarak, PEI/PDMAEMA esaslı IPN filmler ise 25-230 °C’ler arası, 3 °C/dak. ısıtma hızı ve 1 Hz frekans uygulanarak, saklanan modül (E'), kayıp modül (E'') ve faz farkı ($\tan \delta$) değerleri sıcaklığa bağlı olarak ölçülmüştür. Şekil 3.11’de DMA cihazı görülmektedir.



Şekil 3.11: IPN filmlerin mekanik analizinde kullanılan DMA cihazı.

3.3.4 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)

Hazırlanan saf PI, PEI, PDMAEMA filmleri ve PI/PDMAEMA, PEI/PDMAEMA esaslı IPN filmlerin FTIR spektroskopisi analizlerinde Perkin Elmer UATR Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi kullanılmıştır. 4000-600 cm^{-1} aralığında (tarama sayısı 4) ölçüm alınmıştır. Şekil 3.12’de FTIR-UATR cihazı yer almaktadır.



Şekil 3.12: Çalışmalarda kullanılan FT-IR analiz cihazı

3.3.5 Temas Açısı Analizi

Hazırlanan filmlerin yüzey temas açısı ölçümleri için 5 μ L su damlası 3 farklı noktadan yüzeye damlatılarak 10 adet fotoğrafı çekilmiş ve yüzey temas açısı değerleri bu fotoğraflardan elde edilen değerlerin ortalaması alınarak belirlenmiştir. Şekil 3.13'te temas açısı cihazı görülmektedir.



Şekil 3.13: Çalışmalar kullanılan yüzey temas açısı cihazı.

3.3.6 Jel Fraksiyon Ölçümleri

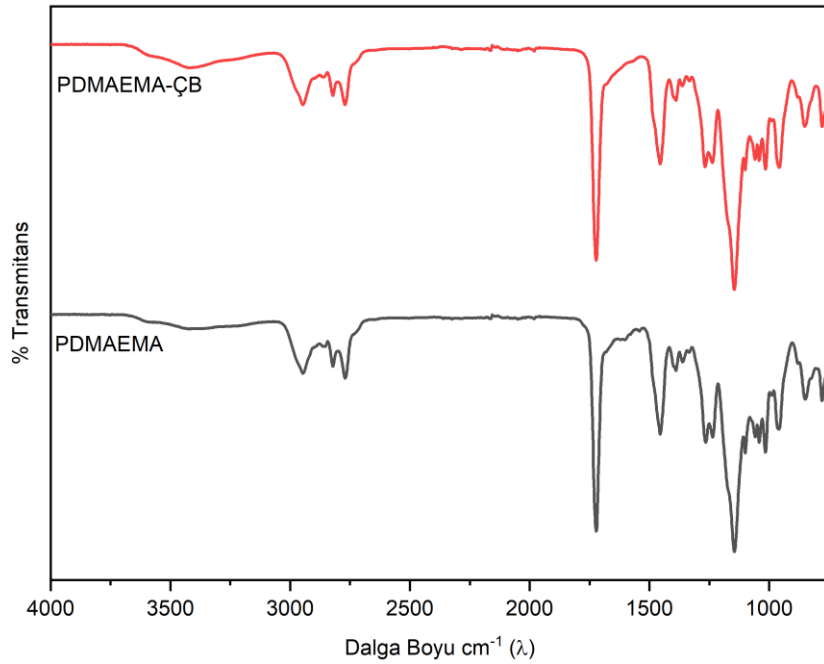
Çapraz bağlayıcı oranı farklı IPN membranlarda ve bağlayıcı oranı sabit ancak farklı PDMAEMA oranlı IPN membranlarda çapraz bağ yoğunluğunun özelliklere etkisini gözlemleyebilmek için jel fraksiyonu tayini yapılmıştır. Bu analizlerde, belirli ağırlıkta alınan PIPDMAEMA IPN membranları 48 saat 30 ml'lik THF içerisinde, PEIPDMAEMA IPN membranları ise kloroform içerisinde oda sıcaklığında bekletilmiştir. Söz konusu çözeltiler daha sonra filtre edilmiş, yıkanmış, ağırlıkları tartılmış ve 1 hafta 70°C'de etüvde sabit tartıma kadar kurutulmuştur. 1 hafta sonundaki ağırlıkları tekrar ölçülerek çözünmeyen ve çapraz bağlanan oran hesaplanmıştır.

4 BULGULAR

4.1 GENEL KISIM

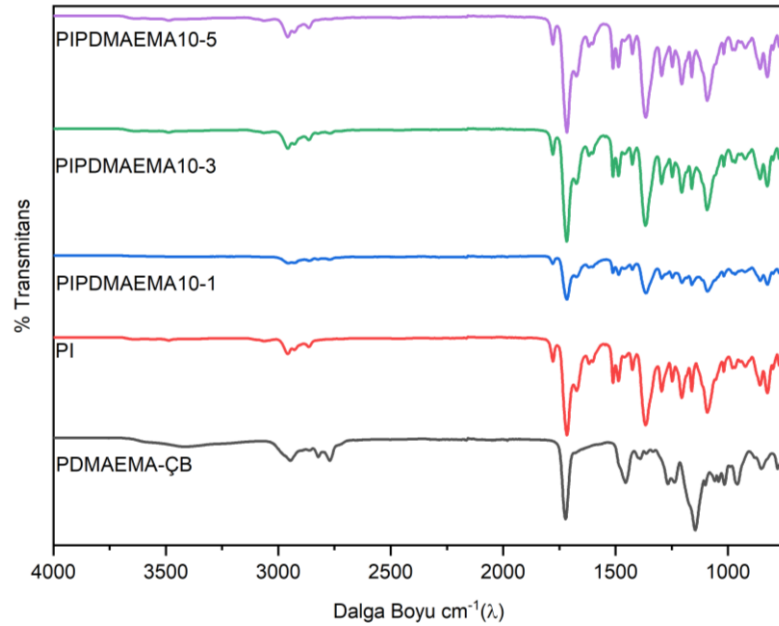
Çözeltiden dökme yöntemi ile elde edilen yarı iç-içe geçmiş ağ yapılı PIPDMAEMA ve PE-IPDMAEMA filmlerin yapısal özellikleri için FTIR analizi, morfolojisi için SEM analizi, N₂, CO₂ ve CH₄ gaz geçirgenlik analizleri, camsı geçiş sıcaklıklarındaki değişimi gözlemleyebilmek için dinamik mekanik analizleri, polariteye bağlı olarak yüzey temas açısı analizleri ve çapraz bağlayıcı etkinliğini gözlemleyebilmek amacı ile PDMAEMA için çözünme/şişme özelliği takip edilerek IPN yapılarda ise jel fraksiyonu tayini gerçekleştirilmiştir.

4.2 FT- INFRARED SPEKTROSKOPİ SONUÇLARI

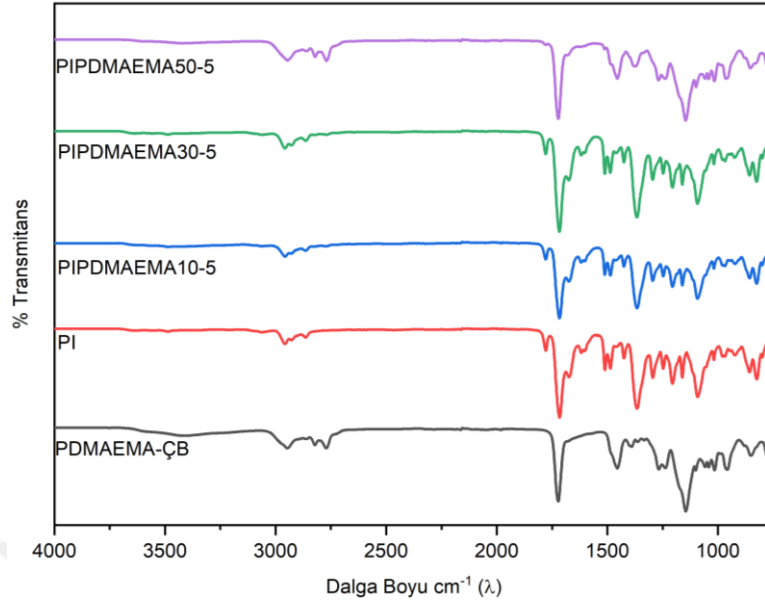


Şekil 4.1: PDMAEMA ve PDMAEMA-ÇB FTIR membranların FT-IR grafiği.

Şekil 4.1’de verilen çapraz bağlanmamış ve çapraz bağlanmış PDMAEMA’lara ait spektrumlar incelendiğinde PDMAEMA’nın karakteristik absorpsiyon pikleri 2943 , 2820 , 2768 cm^{-1} ’de C-H gerilme titreşimi, 1720 cm^{-1} ’de karboksil C=O gerilme titreşimi, 1453 cm^{-1} ’de CH_2 flexural titreşim ve 1140 cm^{-1} ’de C-O bağlarının titreşimine ait pikler gözlenmiştir. Benzer şekilde lineer yapıya sahip 1,3 dibromopropanın çapraz bağlayıcı olarak kullanıldığı ve molce %5 çapraz bağlayıcı içeren PDMAMEA-ÇB membranının FT-IR grafiğinde de PDMAEMA’a benzer karakteristik pikler görülmektedir. 1,3 dibromopropan’ın karakteristik pikleri PDMAEMA’nın bazı karakteristik pikleri ile örtüştüğünden net ayırım görülememektedir. Fakat PDMAEMA’nın 1,3 dibromopropan ile çapraz bağlandığını kanıtlayabilmek için elde edilen çapraz bağlı PDMAEMA membranı belirli miktarda kesilerek yaklaşık 50 ml’lik THF çözücüsü içerisinde yaklaşık 2 gün bekletilmiş ve daha sonra çıkarılan membranda herhangi bir fiziksel değişim gözlemlenmemiştir. Bu durum PDMAEMA’nın 1,3 dibromopropan ile çapraz bağlandığını teyit etmiştir.



Şekil 4.2: PDMAEMA-ÇB, PI ve çapraz bağlayıcı oranı farklı PIPDMAEMA IPN membranların FT-IR grafiği.

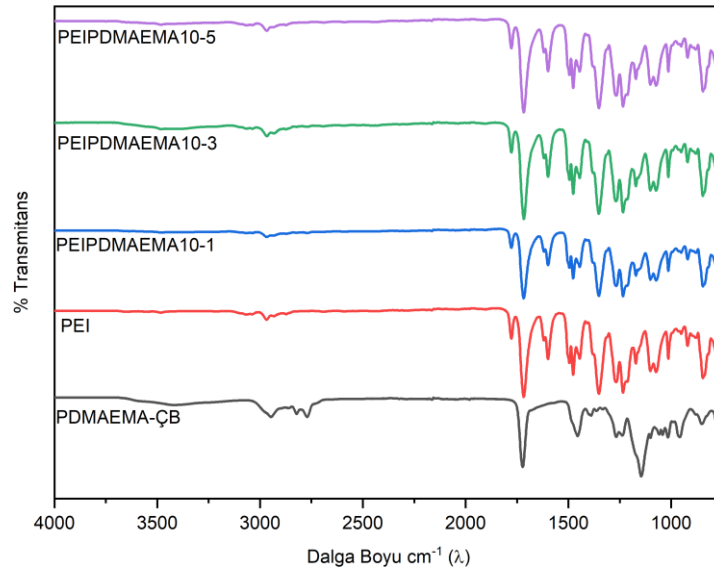


Şekil 4.3: PDMAEMA-ÇB, PI ve PI/PDMAEMA oranı farklı IPN membranların FT-IR grafiği.

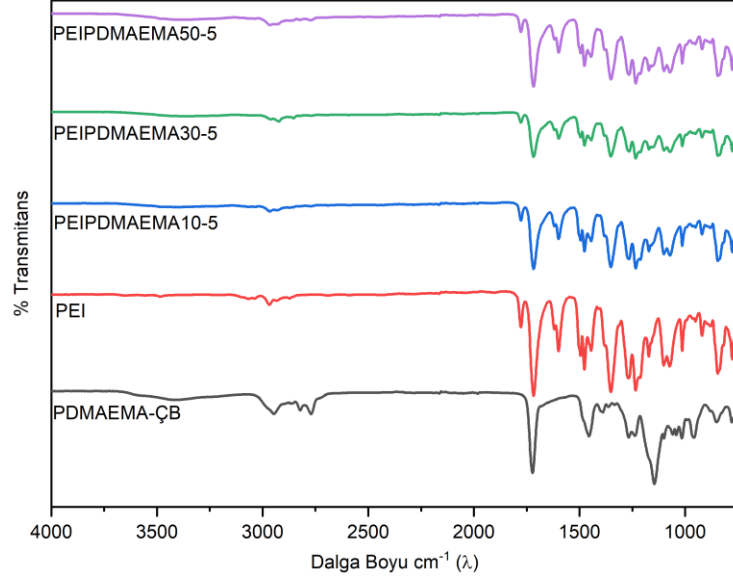
Şekil 4.2 ve 4.3 incelendiğinde, Poliimidin ve PDMAEMA'nın karakteristik absorpsiyon pikleri IPN yapılı film örneklerinin FT-IR grafiklerinde de gözlemlenmektedir. Söz konusu membranların FT-IR grafiklerinde, poliimidin 2956 cm^{-1} 'de C-H gerilme titreşim pikleri (alifatik), 1620 cm^{-1} 'de C=C gerilme titreşim pikleri (aromatik), 1370 cm^{-1} 'de C-H eğilme titreşim ve C-N gerilme pikleri ve 1781 cm^{-1} 'de C=O asimetrik pikleri ve 1096 cm^{-1} 'de C-N-C gerilme pikleri gözlemlenmiştir. Ayrıca PDMAEMA'nın karakteristik absorpsiyon pikleri 2943 , 2820 , 2768 cm^{-1} 'de C-H bağına ait gerilme, 1453 cm^{-1} 'de CH_2 bağına ait flexural titreşim ve 1140 cm^{-1} 'de C-O bağlarına ait pikler gözlenmiştir.

PDMAEMA içeriği ağırlıkça % 10 sabit ve çapraz bağlayıcı oranı %1, %3 ve % 5 olan PIPDMAEMA IPN membranların FT-IR grafiği Şekil 4.2 incelendiğinde, poliimidin 1781 cm^{-1} 'de C=O asimetrik bağlarına ait pik net olarak görülmektedir. Poliimidin 1096 cm^{-1} 'deki C-N-C bağına ait pik tüm IPN membranlarda görülmekle beraber, PDMAEMA'nın 1140 cm^{-1} 'de C-O gerilme bağına ait beklenen pik net olarak görülmemektedir.

Çapraz bağlayıcı oranı %5 sabit tutularak ve PI/PDMAEMA oranı ağırlıkça 90/10, 70/30 ve 50/50 olan PIPDMAEMA IPN membranların FT-IR grafiği Şekil 4.3 incelendiğinde, poliimidin 1781 cm^{-1} 'de C=O bağına ait asimetrik titreşim piki PIPDMAEMA10-5 ve PIPDMAEMA30-5 membranlarında net olarak görülmektedir fakat PIPDMAEMA50-5 membranda şiddetinin azaldığı görülmektedir. PDMAEMA'nın 1453 cm^{-1} 'de CH_2 bağının flexural titreşim piki ve 1140 cm^{-1} 'de C-O bağına ait pik PIPDMAEMA50-5 membranında belirginleşmiştir. PIPDMAEMA10-5 ve PIPDMAEMA30-5 IPN membranlarda ise poliimidin 1096 cm^{-1} 'deki C- N-C gerilme titreşimine ait pik net olarak gözlenmiştir. Genel olarak PDMAEMA-ÇB ve PDMAEMA50-5 IPN membranlarda benzer pikler görülmektedir.



Şekil 4.4: PDMAEMA-ÇB, PEI ve çapraz bağlayıcı oranı farklı PIPDMAEMA IPN membranların FT-IR grafiği.



Şekil 4.5: PDMAEMA-ÇB, PEI ve PEI/PDMAEMA oranı farklı IPN membranların FT-IR grafiği.

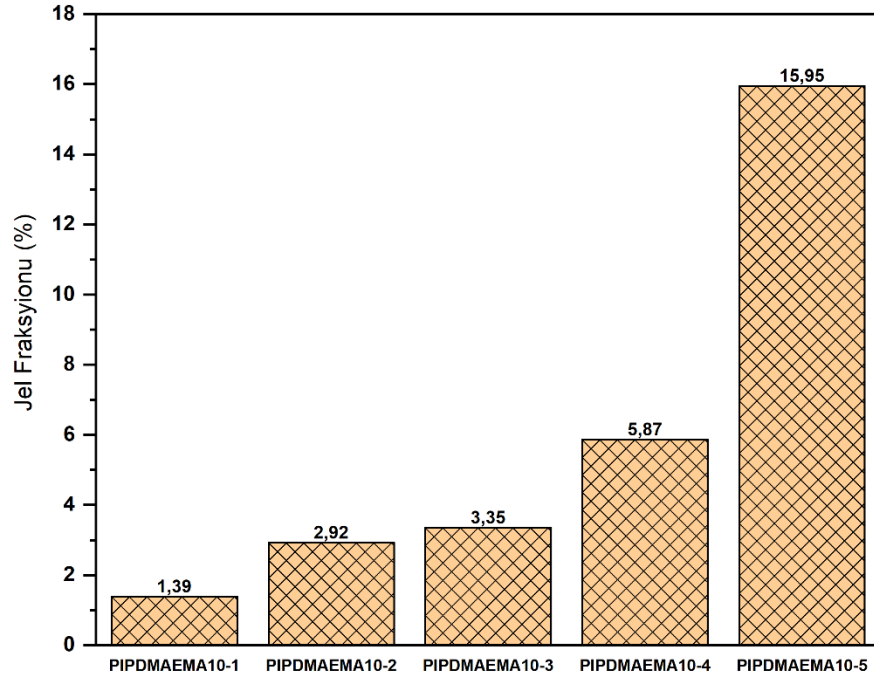
Şekil 4.4 ve 4.5 FT-IR grafikleri incelendiğinde hem PEI hem de PDMAEMA'nın karakteristik pikleri gözlemlenmektedir. Polieterimidin 1779 ve 1721 cm^{-1} 'deki imid gruplarının asimetrik ve simetrik titreşimine ait pikleri, 1355 ve 743 cm^{-1} 'deki C-N bağının gerilme ve bükülme titreşimine ait pikleri, 1237 cm^{-1} 'de (C-O-C) eter karakteristik pikleri gözlenmiştir. PDMAEMA'nın karakteristik absorpsiyon pikleri ise 2943, 2820, 2768 cm^{-1} 'de C-H gerilme, 1453 cm^{-1} 'de CH_2 flexural ve 1140 cm^{-1} 'de C-O bağlarına ait pikler gözlenmiştir.

Şekil 4.4 incelendiğinde PDMAEMA oranı ağırlıkça %10 sabit olan ve çapraz bağlayıcı oranı %1, %3 ve %5 olan IPN membranların FT-IR grafiklerinde 1779 cm^{-1} 'deki imid gruplarının pikleri net olarak görülmüştür. IPN membranların FT-IR grafiklerinde de genel olarak PEI'e özgü piklere karşılık gelen benzer pikler gözlenmiştir.

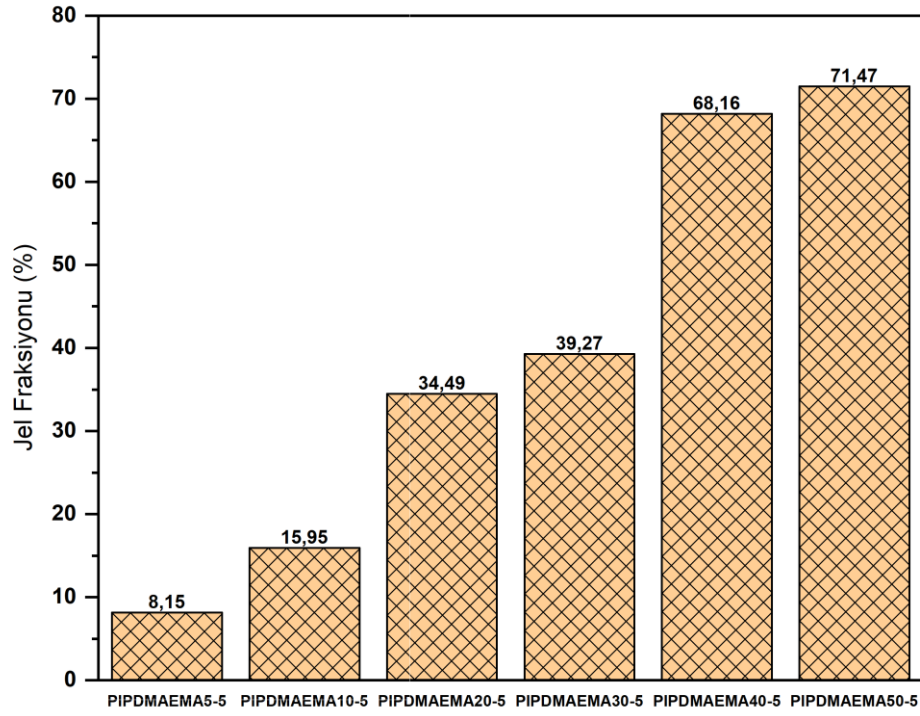
Şekil 4.5 incelendiğinde çapraz bağlayıcı % oranı sabit ve ağırlıkça PEI/PDMAEMA oranı 90/10, 70/30 ve 50/50 olan IPN membranların FT-IR grafiklerinde de çapraz bağlayıcı oranı sabit olan IPN membranların FT-IR sonuçlarındaki gibi her iki polimerin de karakteristik pikleri net olarak görülmektedir. PEI'in karakteristik imid piki IPN membranlarda gözlenmiş ayrıca hem PEI hem de PDMAEMA'da mevcut olan sırası ile 1721 cm^{-1} 'de simetrik imid piki ve karbonil piki belirgin olarak gözlenmiştir.

4.3 JEL FRAKSİYONU ANALİZİ SONUÇLARI

Sentezlenen ve %5 çapraz bağlayıcı içeren PDMAEMA'nın çapraz bağlanması ve şişmesi incelenmiştir. Belirli miktarda çapraz bağlanan PDMAEMA örneği THF içerisinde bekletilmiştir. 24 saat sonunda % 21 ağırlık artışı gözlenmiş ve 48 saat sonunda ağırlıkta bir değişme ve çözünme görülmemiştir.



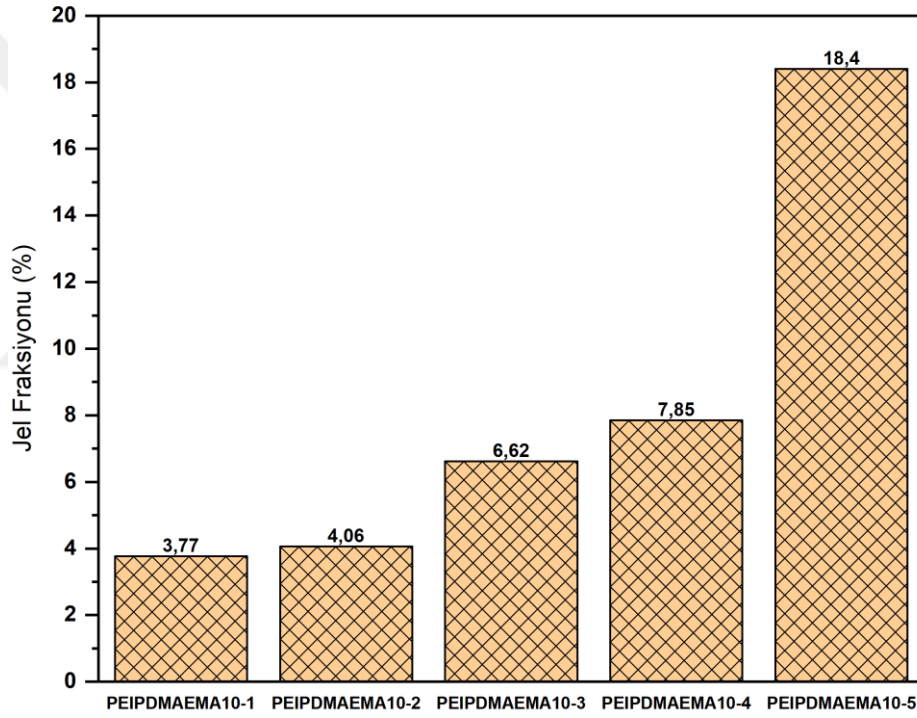
Şekil 4.6: Çapraz bağlayıcı Oranı Farklı PIPDMAEMA IPN Membranların Jel Fraksiyon Grafiği.



Şekil 4.7: PDMAEMA Oranı Farklı PIPDMAEMA IPN Membranların Jel Fraksiyonu Grafiği.

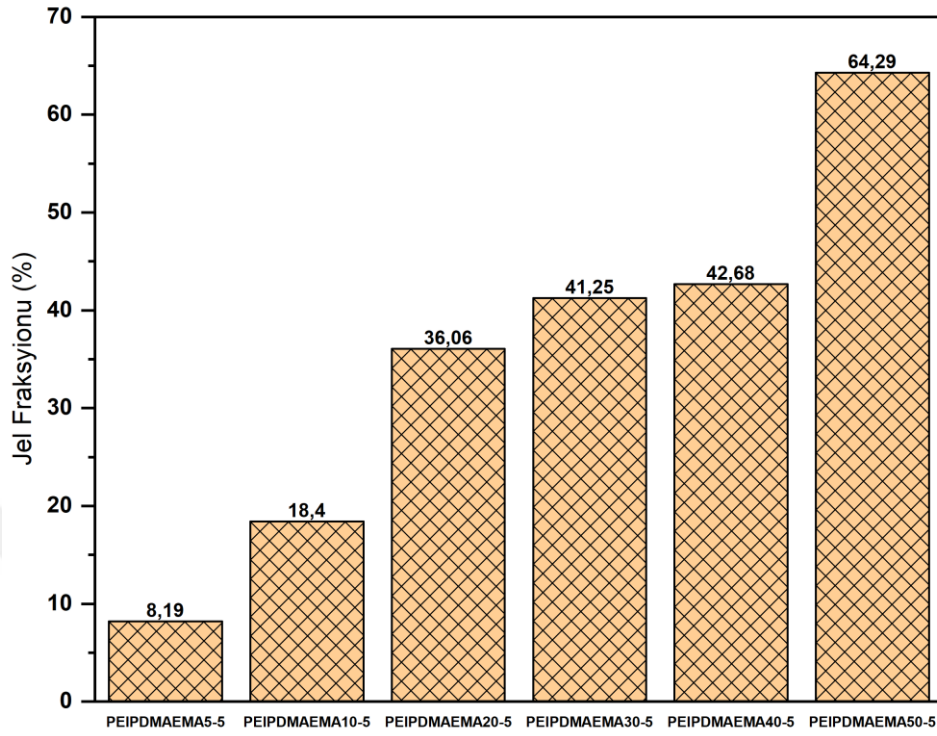
Şekil 4.6 ve 4.7’de PIPDMAEMA IPN örneklerin jel fraksiyonlarına ilişkin grafikler yer almaktadır. IPN’lerde sabit ağırlıkça %10 PDMAEMA içeren ve değişen oranlarda çapraz bağlayıcı ilave edilen örnekler (Şekil 4.6) incelendiğinde artan çapraz bağlayıcı oranına bağlı olarak jel fraksiyonun da arttığı gözlemlenmiştir. Jel fraksiyonu oranları; % 1.39’dan % 15.95’e artmaktadır. Çözücü içerisinde bekletilen IPN’de çözünmeyen kısmın bulunması çapraz bağlanmanın gerçekleştiğinin de göstergesidir. Çapraz bağlayıcının mol oranının %5’in altında olduğu durumda çapraz bağlayıcı oranına paralel olarak çözünmeyen fraksiyonun artmasına rağmen, PDMAEMA’nın tam olarak çapraz bağlanmadığı ve kısmen çözünür durumda olduğu ancak mol oranının %5 olması durumunda hemen hemen tamamen çapraz bağlandığı ve bir kısım PI’in de bu yapı içerisinde hapsediği görülmektedir.

Çapraz bağlayıcı oranı molce %5 ve PDMAEMA oranı değişen (%5-%50) PIPDMAEMA IPN örneklerinin jel fraksiyonu grafiği Şekil 4.7 incelendiğinde, IPN membranlarda PDMAEMA miktarı arttıkça jel fraksiyonu oranlarının % 8.15’den 71.47’ye arttığı hesaplanmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi çözünmeyen fraksiyonun ağırlık oranı karşılık gelen numune için kullanılan PDMAEMA’nın ağırlık oranından daha yüksektir. Bu durum uzun süre çözündürme işlemi yapılsa da karşıt bağlanmış yapı içerisinde hala çözücü ile uzaklaştırılmadan kalan PI varlığını göstermektedir ki bu da yapının iç içe geçmiş olduğunun bir göstergesi olarak değerlendirilebilir.



Şekil 4.8: Çapraz bağlayıcı Oranı Farklı PEIPDMAEMA IPN Membranların Jel Fraksiyon Grafiği.

Şekil 4.8’de PDMAEMA oranı sabit (ağ.%10) olan ve sırası ile molce %1-5 çapraz bağlayıcı ilave edilen PEIPDMAEMA örneklerinin jel fraksiyon grafiği yer almaktadır. PI esaslı IPN örneklerdeki gibi çapraz bağlayıcı oranı arttıkça jel fraksiyon oranının %3.77’den %18,4’e arttığı hesaplanmıştır. Yine çapraz bağlayıcı mol oranı %5’in altında çapraz bağlanmanın tam olmadığı ve PDMAEMA’nın kısmen çözünür olduğu, ancak %5 çapraz bağlayıcı kullanıldığında büyük oranda çapraz bağlanmanın gerçekleştiği düşünülmektedir.

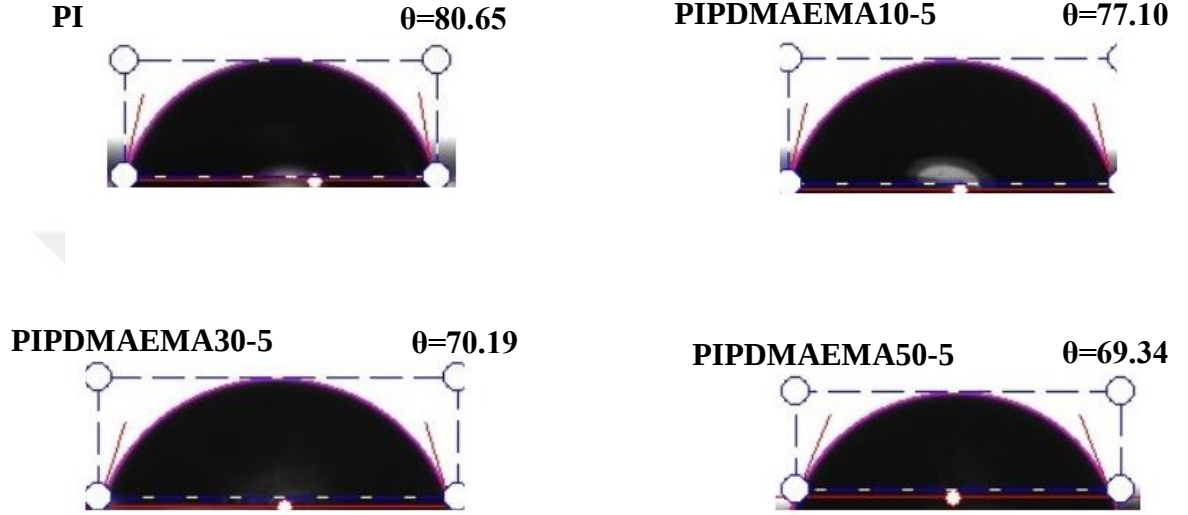


Şekil 4.9: PDMAEMA Oranı Farklı PEIPDMAEMA IPN Membranların Jel Fraksiyon Grafiği.

Çapraz bağlayıcı oranı sabit (%5) ve PDMAEMA oranı değişen (%5-%50) IPN'lerde, PDMAEMA miktarı arttıkça jel fraksiyonu (Şekil 4.9) artmıştır. PEI esaslı IPN'lerde de PDMAEMA'ın çapraz bağlandığı ve yine karşılık gelen numunelerdeki PDMAEMA oranından daha yüksek oranda çözünmeden kalan fraksiyon nedeniyle çapraz bağlı polimer yapısı içerisinde hapsolmuş olan PEI varlığını yani semi IPN yapısını teyit etmektedir.

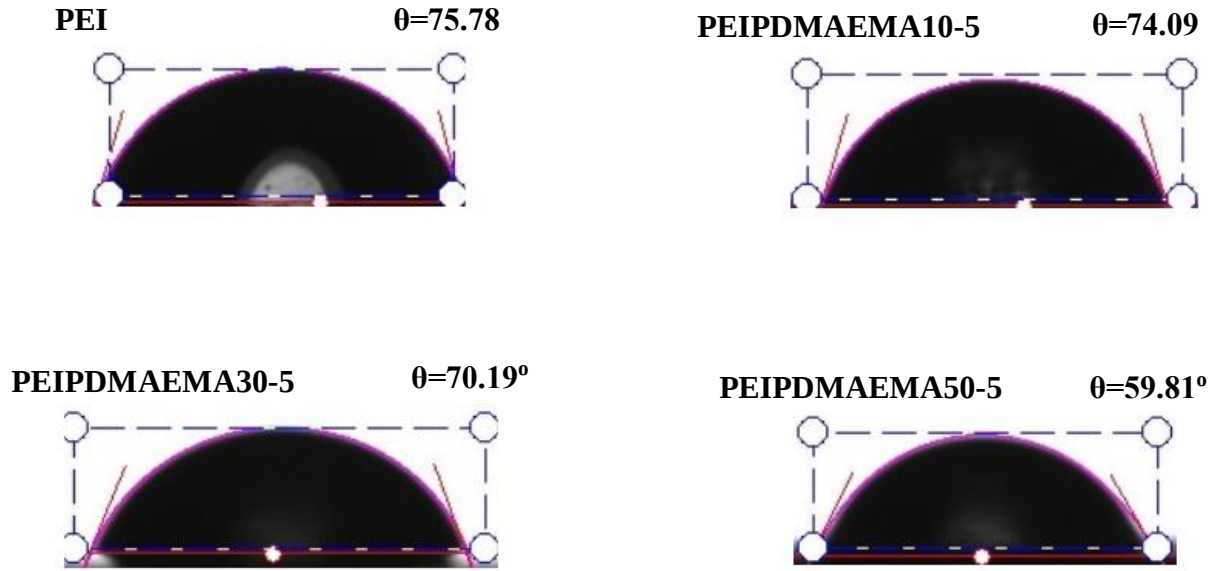
4.4 TEMAS AÇISI SONUÇLARI

Çözeltiden dökme yöntemi ile elde edilen IPN membranların yüzey hidrofillik özelliğinin belirlenmesi amacı ile temas açısı değerleri ölçülmüştür.



Şekil 4.10: PI ve çapraz bağlayıcı oranı sabit değişen PDMAEMA oranına sahip PIPDMAEMA esaslı IPN membranların temas açısı görüntüleri

Şekil 4.10’da PI ve sabit oranda çapraz bağlayıcı ve ağırlıkça %10 , %30 ve %50 PDMAEMA içeren PIPDMAEMA IPN membranların temas açısı değerleri görülmektedir. PI membran için ölçülen temas açısı 80.65°’tir, yapıya polar olan PDMAEMA’ın ağırlıkça % 10 ilavesi ile temas açısı değerinin 77.1°’ye düştüğü görülmüştür. IPN yapıya polar polimerin % 50 ilavesi ile temas açısı değerlerinin 69.1°’ye düştüğü ve membran yüzeylerinin hidrofilitesinin arttığı görülmüştür. IPN filmlerde çapraz bağlı PDMAEMA miktarı arttıkça temas açısının düştüğü ve su damlacıklarının ıslatma özelliğinin arttığı görülmüştür.



Şekil 4.11: PEI ve çapraz bağlayıcı oran sabit değişen PDMAEMA oranına sahip PEI/PDMAEMA esaslı IPN membranların temas açısı görüntüleri

Şekil 4.11’te PEI ve çapraz bağlayıcı oranı sabit, ağırlıkça %10, %30 ve %50 PDMAEMA içeren IPN filmlerin temas açısı değerleri görülmektedir. PEI’in yapısına bulunan eter bağları sebebi ile PI’den daha yüksek hidrofiliteye ve daha düşük temas açısı değerine sahiptir [93]. PEI’in temas açısı 75.78°dir. IPN içerisindeki PDMAEMA miktarının %10’dan %50’ye artması ile temas açısı değerinin 74.09’dan 59.81°’e düştüğü, yapının hidrofilitesinin arttığı görülmüştür.

4.5 DİNAMİK MEKANİK ANALİZ (DMA) SONUÇLARI

Literatürde, camsı PI'ler gaz ayırma membranı olarak sıklıkla kullanılmakla beraber, özellikle bazı gaz çiftlerinin seçiciliklerini arttırmak için camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının altında, elastomerik polimerlerle IPN yapılar hazırlanarak CO₂/N₂ ve CO₂/H₂ ayırma etkinliklerinin arttığı görülmüştür [94,95]. Yapılan çalışmalarda, IPN'ler polimer harmanlardan farklı olarak, özellikle kısmi karışabilir IPN yapılarda geniş aralıklı Tg değeri gösterdiği bulunmuştur [96]. Kısmi karışabilir IPN'ler, saf polimerlerin Tg değerlerinin arasında ancak geniş bir aralıkta Tg değeri göstermektedir.

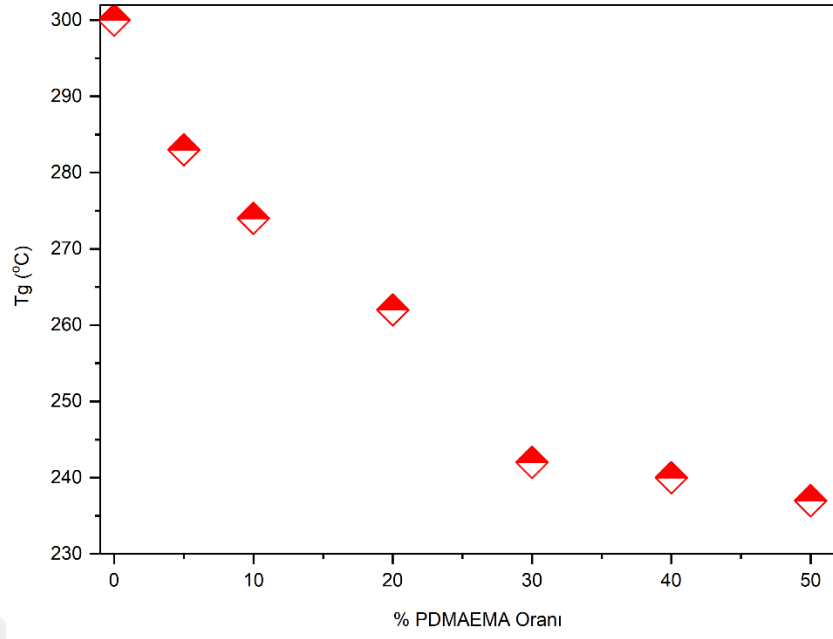
Şekil 4.12'de görüldüğü gibi, PI'in camsı geçiş sıcaklığı (Tg) değeri yaklaşık 300 °C'dir. IPN yapısına ilave edilen PDMAEMA'nın Tg sıcaklığı bu çalışmada ölçülememekle beraber literatürde Teoh ve arkadaşları tarafından yayımlanan çalışmada DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) yöntemi ile yaklaşık 12 °C olarak ölçülmüştür [97].

Şekil 4.12 ve Tablo 4.1'de görüldüğü üzere artan PDMAEMA oranı ile hazırlanan IPN yapılarda Tg değeri PDMAEMA oranına paralel olarak azalma göstermektedir. %5 PDMAEMA ilave edilmiş IPN yapıda Tg değeri 283 °C ölçülürken, PDMAEMA oranı ağırlıkça 10 kat artırıldığında Tg değeri saf PI'ya göre yaklaşık 63 °C düşerek 237 °C olarak ölçülmüştür. Saf PI ve PI/PDMAEMA50-5 örneklerinin DMA grafiği örnek olmak üzere Şekil 4.13'te yer almaktadır.

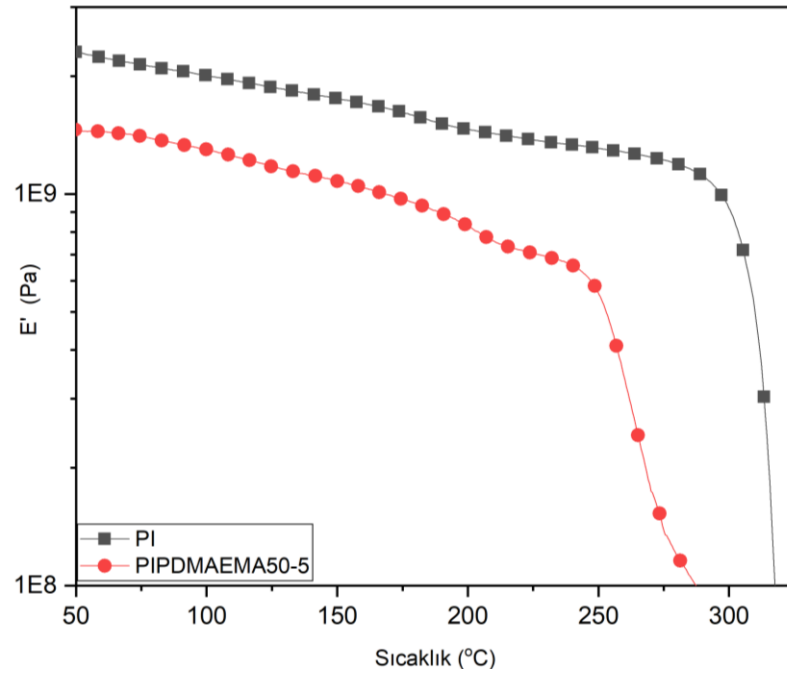
PI esaslı IPN'lerde, IPN'nin camsı geçiş sıcaklığı üzerine yapı içindeki PDMAEMA oranının önemli bir etkisi olduğu görülmektedir.

Tablo 4.1:PI esaslı IPN membranların Tg değerlerinin % PDMAEMA (ağ.) değişimi

Ürün Kodu	% PI (ağ.)	% PDMAEMA (ağ.)	Tg (°C)
PI	100	-	300
PIPDMAEMA5-5	95	5	283
PIPDMAEMA10-5	90	10	275
PIPDMAEMA20-5	80	20	262
PIPDMAEMA30-5	70	30	242
PIPDMAEMA40-5	60	40	240
PIPDMAEMA50-5	50	50	237



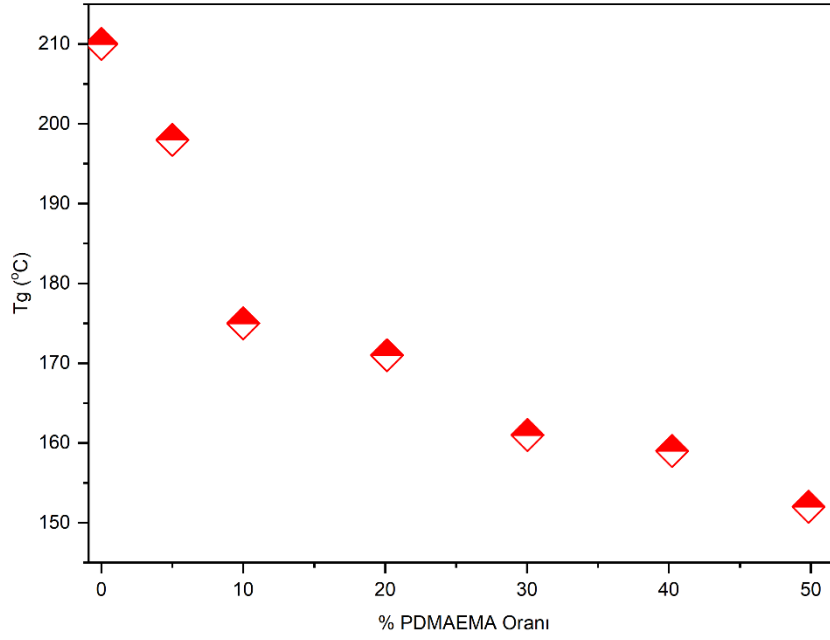
Şekil 4.12: PI ve IPN Membranlarda PI/PDMAEMA Oranı ile T_g'nin Değişimi

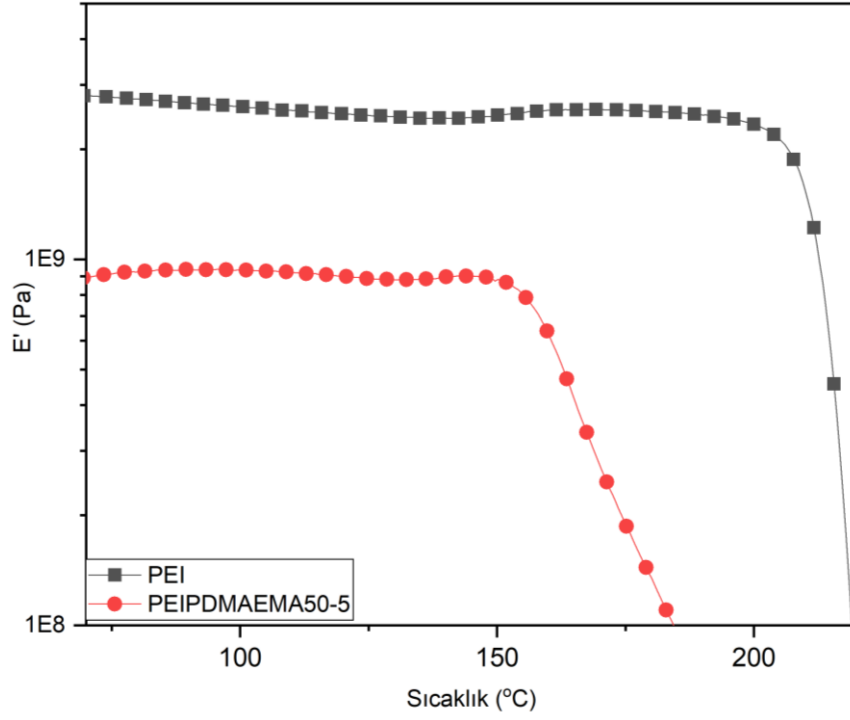


Şekil 4.13: PI ve PIPDMAEMA50-5 Örneklerinin DMA Grafiği

Tablo 4.2: PEI esaslı IPN membranların Tg değerlerinin % PDMAEMA (ağ.) değişimi

Ürün Kodu	% PEI (ağ.)	% PDMAEMA (ağ.)	Tg (°C)
PEI	100	-	210
PEIPDMAEMA5-5	95	5	198
PEIPDMAEMA10-5	90	10	175
PEIPDMAEMA20-5	80	20	171
PEIPDMAEMA30-5	70	30	161
PEIPDMAEMA40-5	60	40	159
PEIPDMAEMA50-5	50	50	152

**Şekil 4.14:** PEI ve IPN Membranlarda PEI/PDMAEMA Oranı ile Tg'nin Değişimi



Şekil 4.15: PEI ve PEIPDMAEMA50-5 Örneklerinin DMA Grafiği

Şekil 4.14 ve Tablo 4.2'ye göre PI esaslı IPN'lerin sonuçlarına benzer şekilde PEI esaslı IPN'lerde de de yapıda elastomerik PDMAEMA oranının artmasına paralel olarak Tg değerlerinin belirgin bir şekilde azaldığı gözlemlenmiştir. Ağırlıkça %50 oranında PDMAEMA içeren PEIPDMAEMA'nın Tg değeri saf PEI'ya göre 58 °C düşerek 152 °C'ye gerilemiştir. Literatürde yayınlanan çalışmalara göre, PI ve PEI esaslı IPN örneklerinin tek bir camsı geçiş sıcaklığı göstermesi nedeni ile yapının homojen olduğu söylenebilir [98,99]. Şekil 4.15'te PEI ve PEIPDMAEMA50-5 örneklerinin DMA grafiği diğer örnekleri de temsilen verilmektedir.

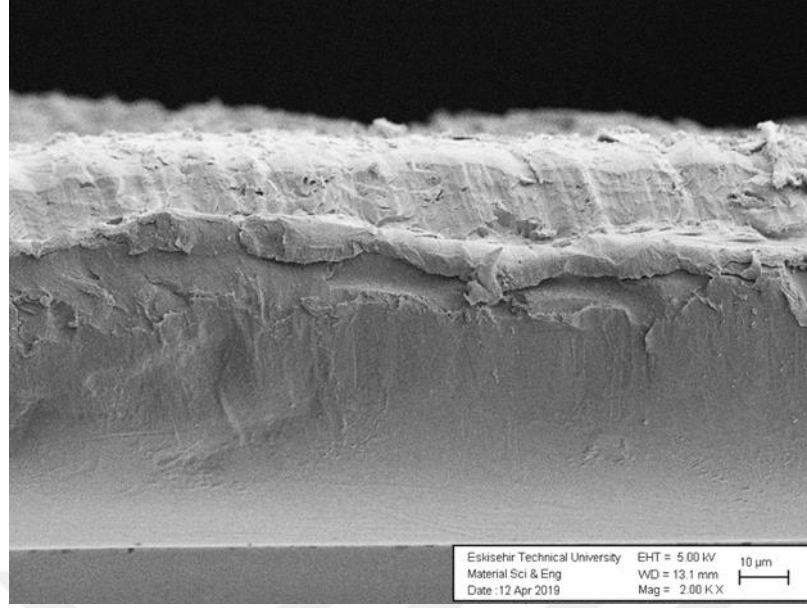
4.6 TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU SONUÇLARI

4.6.1 PI/PDMAEMA Esaslı IPN Filmlerin SEM sonuçları

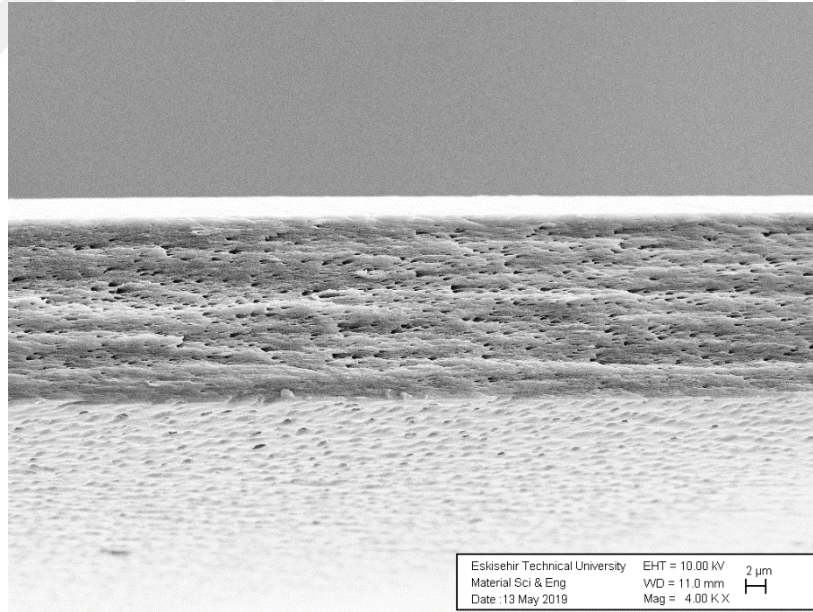
Şekil 4.16’da saf poliimidin ve Şekil 4.17-19’da ise PDMAEMA oranı ağırlıkça %10 olan ve çapraz bağlayıcı oranı değişen IPN yapıları membranların SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde saf poliimid yapısının homojen ve düzgün olduğu görülmektedir. Yapıda belirgin bir boşluk veya gözenek bulunmamaktadır.

Yapı içerisinde ağırlıkça %10 PDMAEMA sabit tutularak çapraz bağlayıcı oranı %1, %3 ve %5 olarak değiştirilen IPN membranların SEM görüntüleri incelendiğinde çapraz bağlayıcı oranı değişimi ile yapıdaki gözenekliliğin ve gözenek yapılarının da değiştiği dikkat çekmektedir. Dikkat çeken bir diğer husus da membranların asimetrik membranlara benzer bir görünümünün olmasıdır. Genel olarak membranın bir yüzeyinden diğerine doğru gözenekliliğinde bir gradient gözlenmektedir. IPN yapılarda görülen bu gözenek yapı farklılığının ve bir gradient oluşumunun karışık bağlayıcı oranına ve çözücünün uzaklaştırılması prosesine bağlı olarak geliştiği düşünülmektedir.

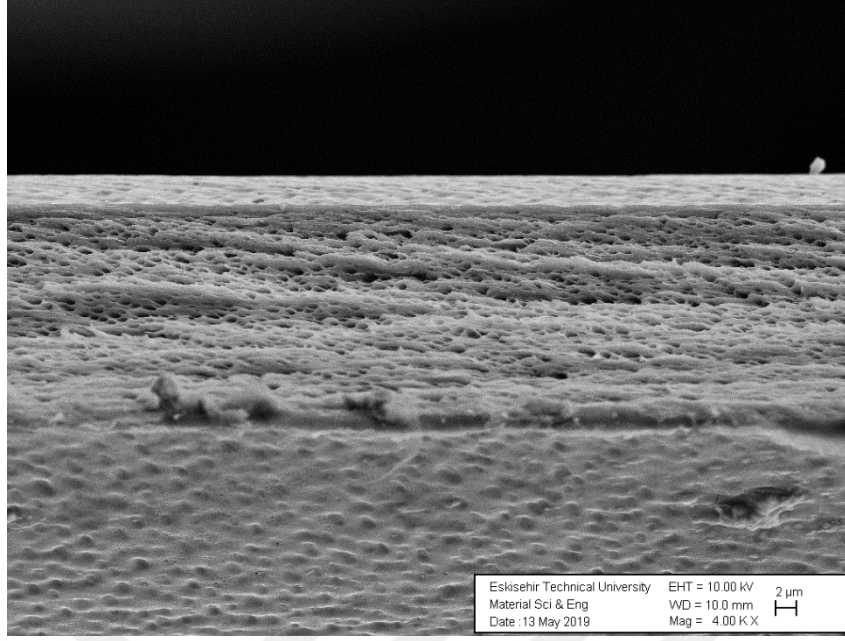
Çapraz bağlayıcı oranı %5 sabit tutulan ve yapı içerisinde ağırlıkça PI/PDMAEMA oranı 90/10, 95/5, 70/30 ve 50/50 olan IPN membranların SEM görüntüleri Şekil 4.19-4.22’de verilmiştir. Söz konusu SEM görüntüleri de saf PI’in SEM görüntüsü ile kıyaslandığında farklılık göstermektedir. Enine büyüyen ve yayvan bir boşluk oluşumu görülmektedir. Gözeneksiz bir yapı gösteren PI membrana oranla, IPN membranlarda PDMAEMA ilavesi ve oranındaki artışla yapının önce küçük gözeneklere sahip bir yapıdan daha büyük gözenekli ve bu gözeneklerin birleşmesi ile adeta tabakalı bir görünüme değiştiği gözlenmektedir. Yapıdaki bu değişimin yapıdaki çözücünün uzaklaştırılması prosesi yanı sıra, rijit ve yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olan PI yapı içerisindeki nispeten yumuşak ve düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip PDMAEMA’nın karışık bağlanmasıyla kaynaklandığı düşünülmektedir.



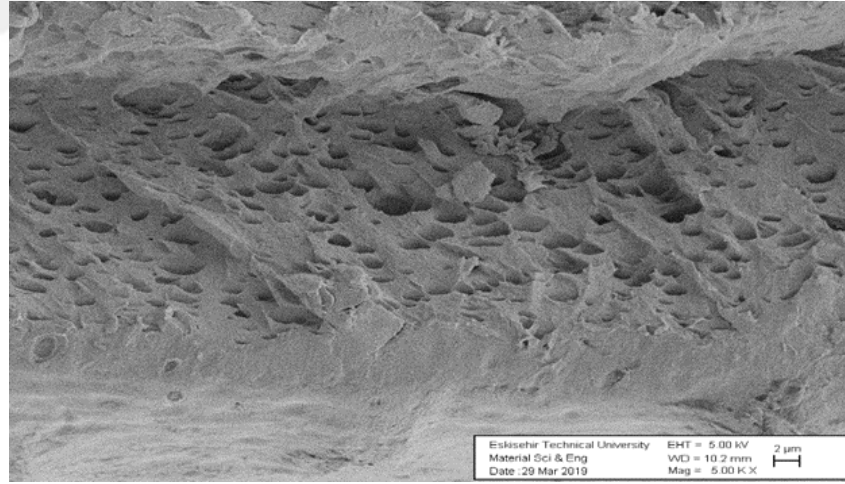
Şekil 4.16: Poliimidin SEM görüntüsü



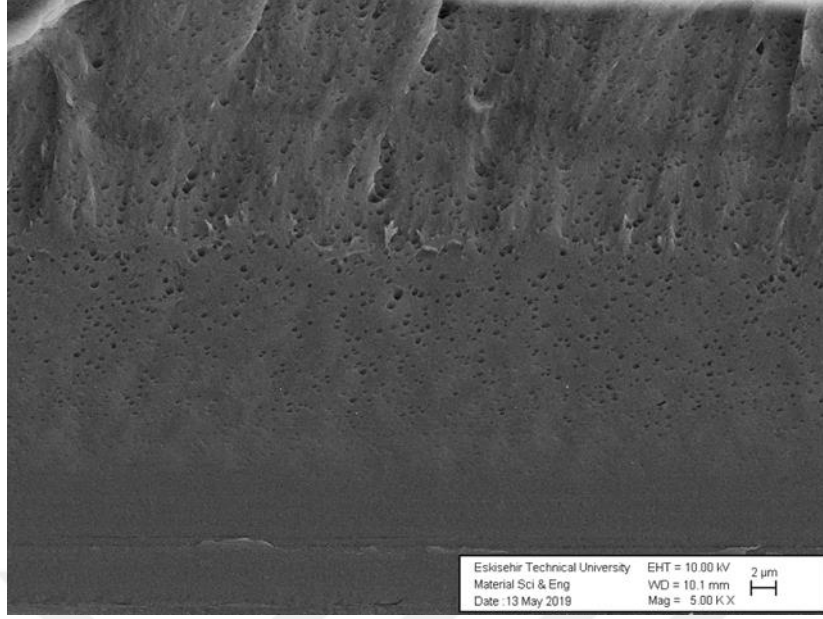
Şekil 4.17: PIPDMAEMA10-1 IPN membranının SEM görüntüsü.



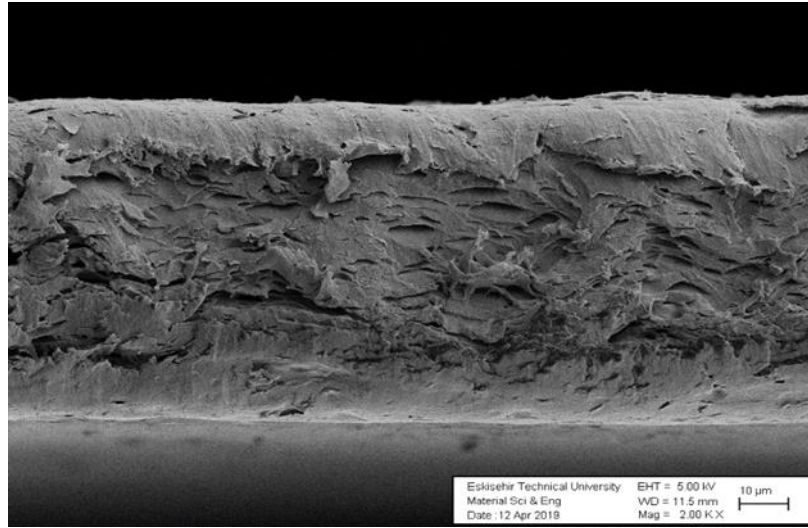
Şekil 4.18: PIPDMAEMA10-3 IPN membranının SEM görüntüsü.



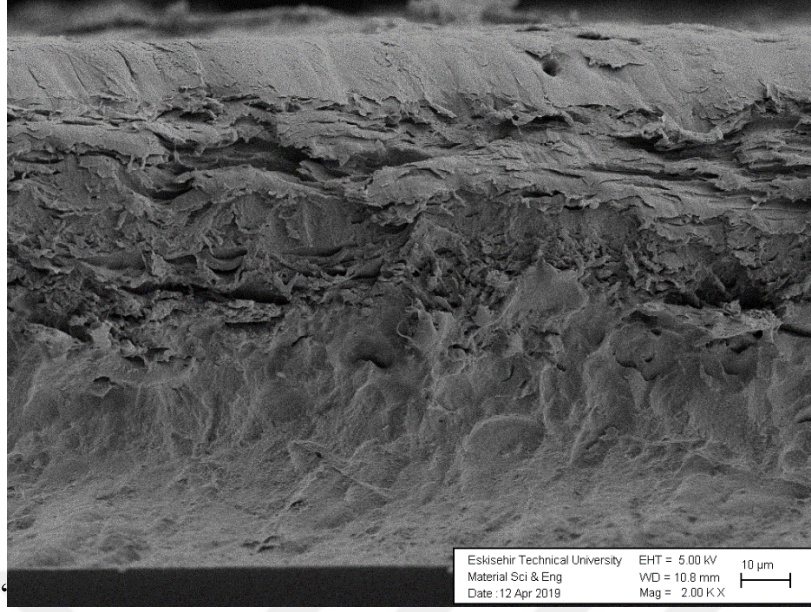
Şekil 4.19: PIPDMAEMA10-5 IPN membranının SEM görüntüsü.



Şekil 4.20: PIPDMAEMA5-5 IPN membranının SEM görüntüsü.



Şekil 4.21: PIPDMAEMA30-5 IPN membranının SEM görüntüsü.



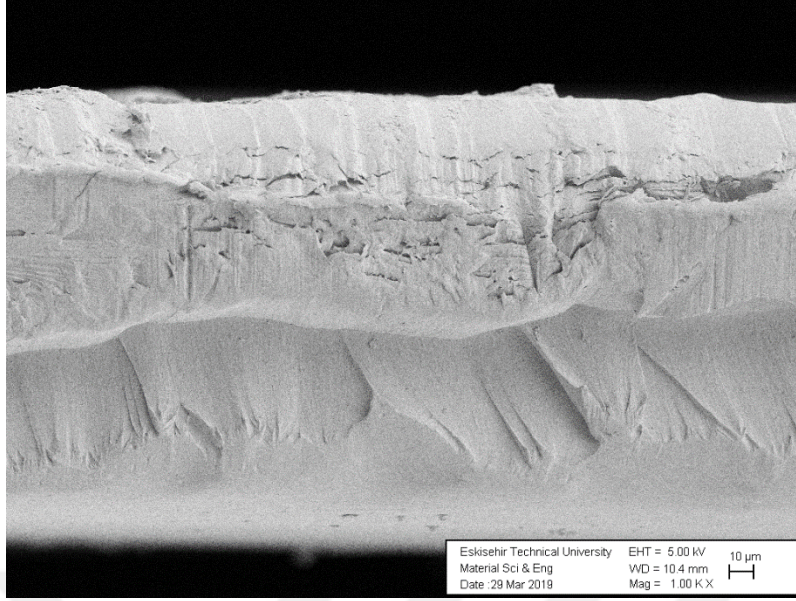
Şekil 4.22: PIPDMAEMA50-5 IPN membranın SEM görüntüsü.

4.6.2 PEI/PDMAEMA Esaslı IPN Filmlerin SEM sonuçları

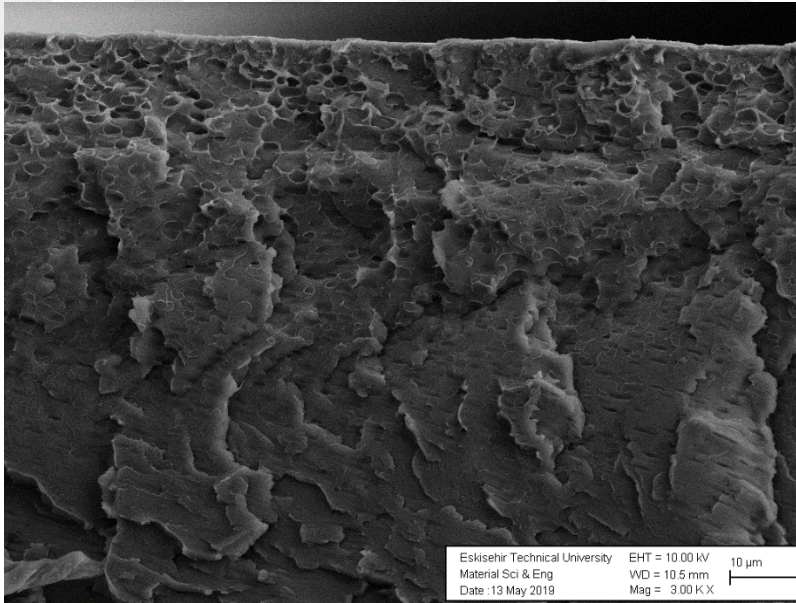
Şekil 4.23’de saf polieterimidin ve Şekil 4.24-26’da ise PDMAEMA oranı ağırlıkça %10 olan ve farklı çapraz bağlayıcı oranlı IPN yapılı membranların SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde saf polieterimid yapısında, saf poliiimid SEM görüntüsüne benzer şekilde homojen ve düzgün olduğu görülmektedir. Yapıda göze çarpan boşluk ve gözenek görülmemektedir.

Bu grup IPN membranlarda da PIPDMAEMA IPN membranlarına benzer yapı ve bileşime bağlı benzer değişimler gözlenmiştir. Yapı içerisinde ağırlıkça %10 PDMAEMA sabit tutularak çapraz bağlayıcı oranı %1, %3 ve %5 olarak değiştirilen IPN membranların SEM görüntüleri incelendiğinde çapraz bağlayıcı oranı değişimi ile yapıdaki gözenekliliğin ve gözenek yapısının da değiştiği dikkat çekmektedir. Dikkat çeken bir diğer husus da membranların asimetric membranlara benzer bir görünümünün olmasıdır. Genel olarak membranın bir yüzeyinden diğerine doğru gözenekliliğinde bir gradient gözlenmektedir. IPN yapılarda görülen bu gözenek yapı farklılığının ve bir gradient oluşumunun karşıt bağlayıcı oranına ve çözücünün uzaklaştırılması prosesine bağlı olarak geliştiği düşünülmektedir.

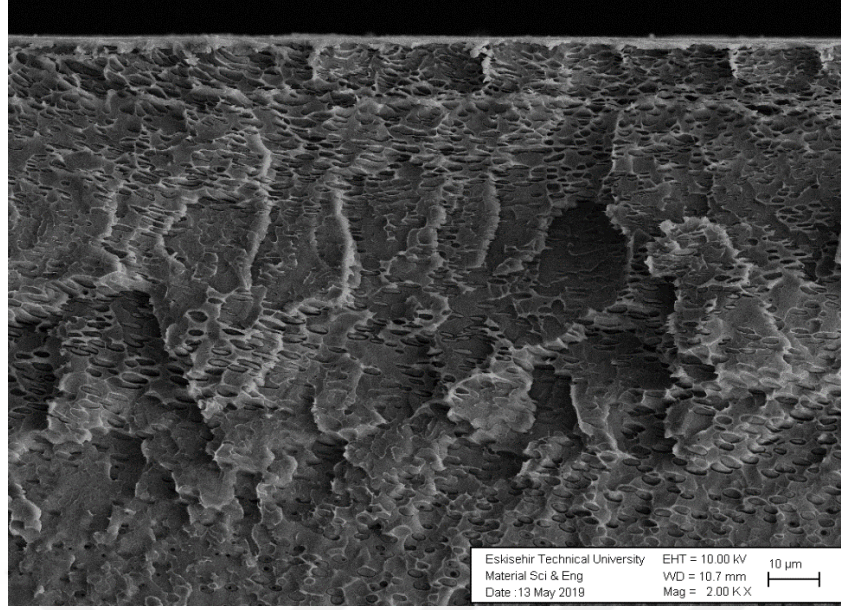
Çapraz bağlayıcı oranı %5 sabit tutulan ve yapı içerisinde ağırlıkça PEI/PDMAEMA oranı 90/10, 95/5, 70/30 ve 50/50 olan IPN membranların SEM görüntüleri Şekil 4.26-4.29’da verilmiştir. Söz konusu SEM görüntüleri de saf PEI SEM görüntüsü ile kıyaslandığında farklılık göstermektedir. Enine büyüyen ve yayvan bir boşluk oluşumu göz çarpmaktadır. Gözeneksiz bir yapı gösteren PEI membrana oranla, IPN membranlarda PDMAEMA ilavesi ve oranındaki artışla yapının önce küçük gözeneklere sahip bir yapıdan daha büyük gözenekli ve bu gözeneklerin birleşmesi ile adeta tabakalı bir görünüme değiştiği gözlenmektedir. Yapıdaki bu değişimin yapıdaki çözücünün uzaklaştırılması prosesi yanı sıra, rijit ve yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olan PEI yapı içerisindeki nispeten yumuşak ve düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip PDMAEMA’nın karşıt bağlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



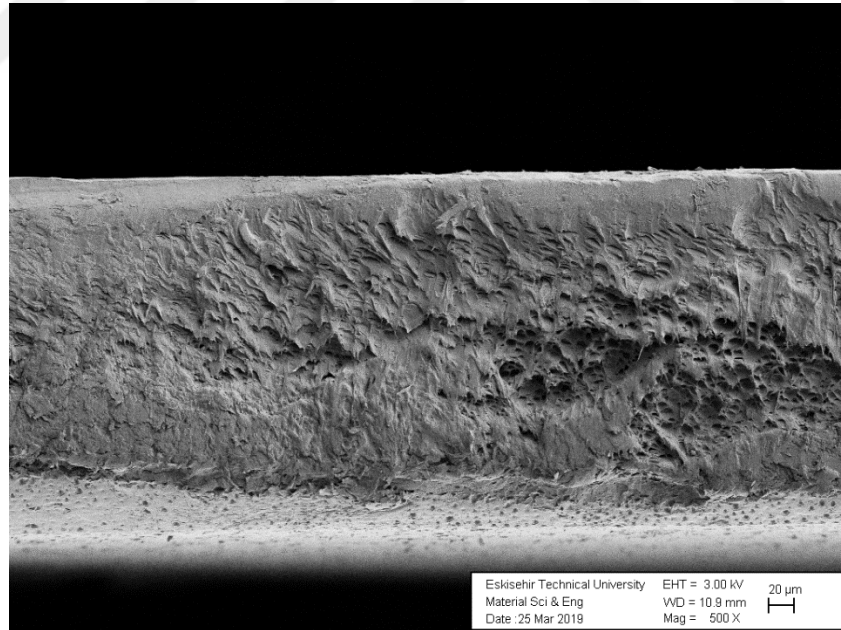
Şekil 4.23: Polieterimidin SEM görüntüsü.



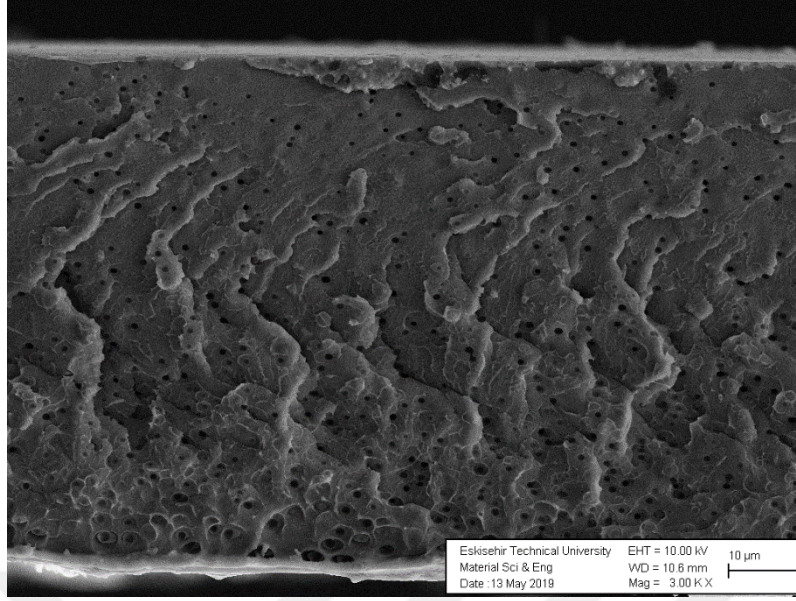
Şekil 4.24: PEIPDMAEMA10-1 IPN membranin SEM görüntüsü.



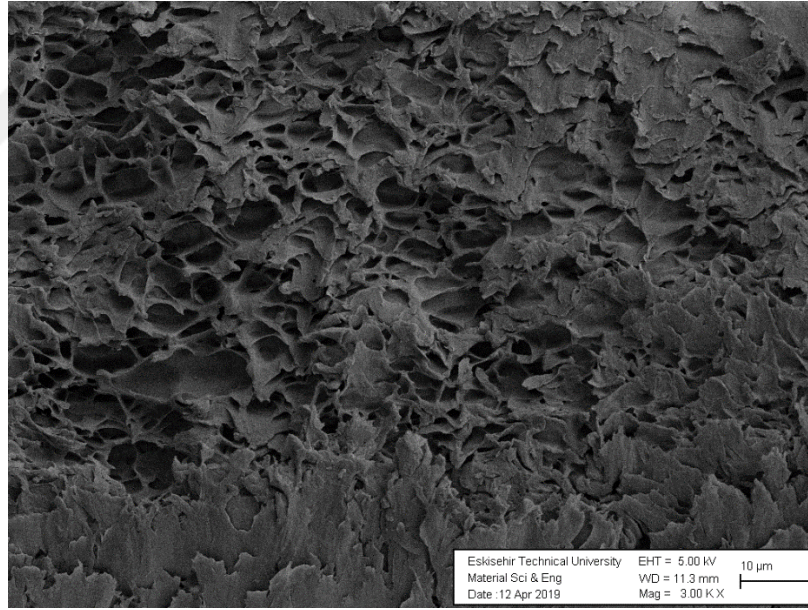
Şekil 4.25: PEIPDMAEMA10-3 IPN membranının SEM görüntüsü.



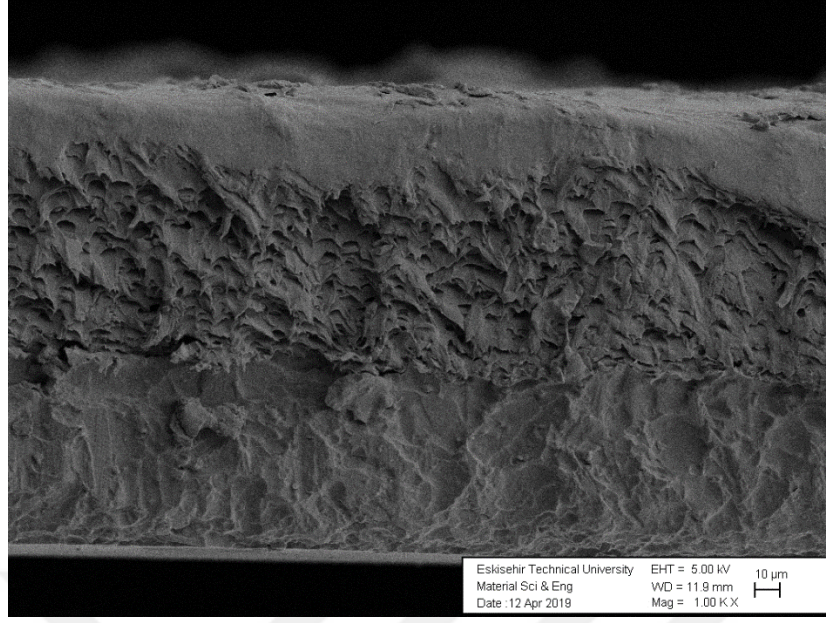
Şekil 4.26: PEIPDMAEMA10-5 IPN membranının SEM görüntüsü.



Şekil 4.27:PEIPDMAEMA5-5 IPN membranının SEM görüntüsü.



Şekil 4.28:PEIPDMAEMA30-5 IPN membranının SEM görüntüsü.

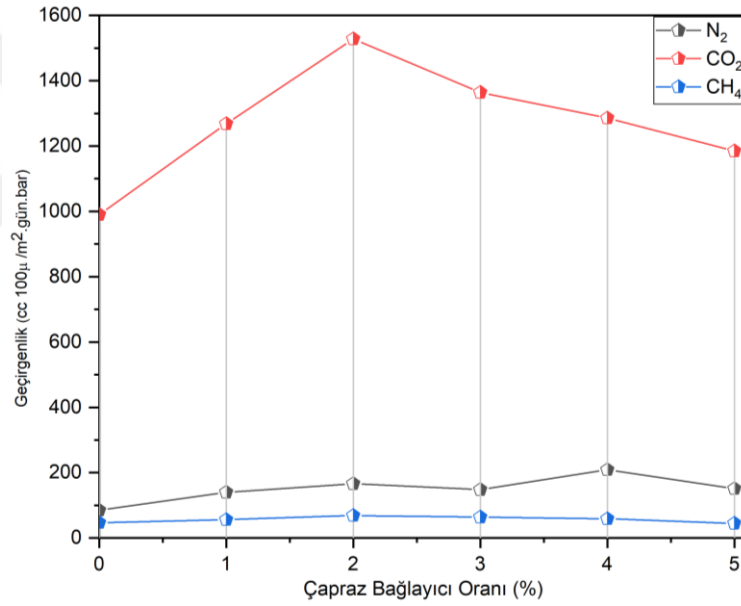


Şekil 4.29: PEIPDMAEMA50-5 IPN membranının SEM görüntüsü.

4.7 GAZ GEÇİRGENLİK VE SEÇİMLİLİK SONUÇLARI

4.7.1 PI/PDMAEMA Esaslı IPN Filmlerin Gaz Geçirgenlik Sonuçları

Bu tez çalışmasında, PI/PDMAEMA oranı sabit ve PDMAEMA'nın molce %1-5'i kadar çapraz bağlayıcı oranına sahip, iç içe geçmiş ağ yapılı filmlerin N_2 , CO_2 ve CH_4 tekli gaz geçirgenlikleri ölçülmüş ve sonuçları Şekil 4.30'da verilmiştir. Geçirgenliklerin Barrer cinsinden değerleri ve gaz geçirgenlik ölçümlerinden elde edilen seçicilik değerleri ise Tablo 4.1'de yer almaktadır.



Şekil 4.30: PI ve PIPDMAEMA IPN membranların N_2 , CO_2 ve CH_4 gaz geçirgenliklerinin çapraz bağlayıcı oranı ile değişimi.

Tablo 4.3: PI ve çapraz bağlayıcı oranı farklı PI/PDMAEMA IPN membranların gaz geçirgenlik ve seçimlilik sonuçları.

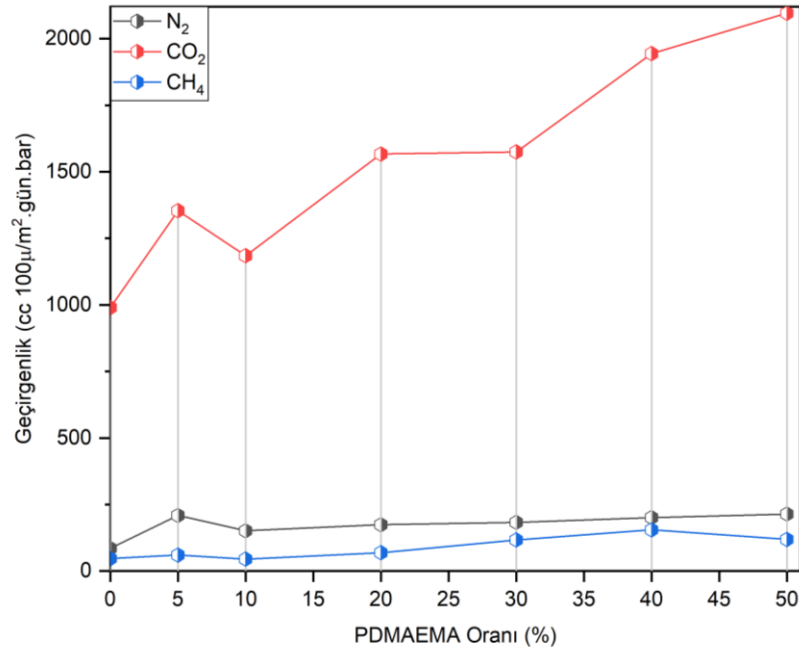
Ürün Kodu	Gaz Geçirgenlik (Barrer)			Seçimlilik (α)		
	N ₂	CO ₂	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	N ₂ /CH ₄
PI	0,13	1,51	0,07	11,65	21,06	1,81
PIPDMAEMA10-1	0,21	1,93	0,09	9,06	22,64	2,50
PIPDMAEMA10-2	0,25	2,33	0,11	9,20	22,14	2,41
PIPDMAEMA10-3	0,23	2,08	0,10	9,22	21,31	2,31
PIPDMAEMA10-4	0,39	1,96	0,09	6,15	21,80	3,54
PIPDMAEMA10-5	0,23	1,81	0,07	7,85	26,33	3,36

Literatürde Matrimid 5218 (Poliimid)'in oda sıcaklığı ve 1 atm basınçta gaz geçirgenlik değerlerine ait sonuçlar bulunmamaktadır. Bu çalışmada elde edilen ve Tablo 4.3'te verilen sonuçlara göre, gazların moleküler çaplarının büyüklüğüne ve gazın matris içerisinde çözünmesine bağlı olarak gaz geçirgenlik değerleri değişmektedir. Polar olmayan ve moleküler çapı 3.64 Å olan N₂'nin geçirgenlik değeri metanın (3.8 Å) geçirgenlik değerinden daha yüksektir. Literatürde Jusoh ve arkadaşlarının 30 °C ve 20 barda yaptığı çalışmada hesapladıkları poliimidin N₂/CH₄ seçimlilik değerlerine benzer şekilde 1.8 olarak hesaplanmıştır [100].

IPN'yi oluşturan yapıya PDMAEMA'in ağırlıkça %10 ilavesi ve farklı çapraz bağlayıcı oranları ile hazırlanan IPN filmlerin (% 1- 5) geçirgenlik değerlerinin PI'in geçirgenliklerine oranla arttığı görülmektedir. Bunun yapıya düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip bir polimerin girmesi ve buna paralel olarak serbest hacmin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Genel anlamda gaz geçirgenliğindeki bu artış oranı çapraz bağlanma ile önce artmakta ancak daha sonra tekrar azalmaktadır.

PDMAEMA'nın yapısındaki amin grupları CO₂ gazı ile zayıf asit-baz etkileşimleri göstermesi nedeni ile CO₂'in çözünürlüğünün polar olmayan N₂ ve CH₄'e göre çok daha yüksek olduğu ve buna bağlı olarak CO₂ geçirgenliklerinin bu seride saf PI'ye göre %20-%54 arasında arttığı ve en yüksek geçirgenliğin PIPDMAEMA10-2 IPN örneğinde ölçüldüğü gözlenmiştir [101].

CO_2/N_2 gaz çifti için artan geçirgenlik değerlerine bağlı olarak ideal seçicilik değerleri düşmüştür. Bu seride N_2/CH_4 gaz ikilisi için en iyi seçicilik değeri ~ 95.9 artış (3,54 barrer) ile PIPDMAEMA10-4 IPN örneğinde görülmüştür. CO_2/CH_4 gaz çifti için tüm membran filmlerde büyük bir değişiklik olmamakla beraber artan çapraz bağlayıcı oranı ve düşen metan geçirgenliğine bağlı olarak seçicilik değeri PIPDMAEMA10-5 IPN membran filminde % 25 artmıştır.



Şekil 4.31: PI ve PIPDMAEMA IPN membranların N_2 , CO_2 ve CH_4 gaz geçirgenliklerinin PDMAEMA oranı ile değişimi.

Tablo 4.4: PI ve PDMAEMA oranı farklı PIPDMAEMA IPN membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik sonuçları.

Ürün Kodu	Gaz Geçirgenlik (Barrer)			Seçicilik (α)		
	N ₂	CO ₂	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	N ₂ /CH ₄
PI	0,13	1,51	0,07	11,65	21,06	1,81
PIPDMAEMA5-5	0,32	2,06	0,09	6,48	22,57	3,48
PIPDMAEMA10-5	0,23	1,80	0,07	7,85	26,33	3,36
PIPDMAEMA20-5	0,27	2,39	0,11	9,01	22,71	2,52
PIPDMAEMA30-5	0,28	2,40	0,18	8,65	13,46	1,56
PIPDMAEMA40-5	0,31	2,96	0,24	9,67	12,54	1,30
PIPDMAEMA50-5	0,33	3,19	0,18	9,79	17,61	1,80

IPN yapısındaki PDMAEMA oranının arttığı, çapraz bağlayıcı oranının sabit tutulduğu gaz geçirgenlik değerleri ve seçicilik değerleri Şekil 4.31 ve Tablo 4.4'te verilmektedir.

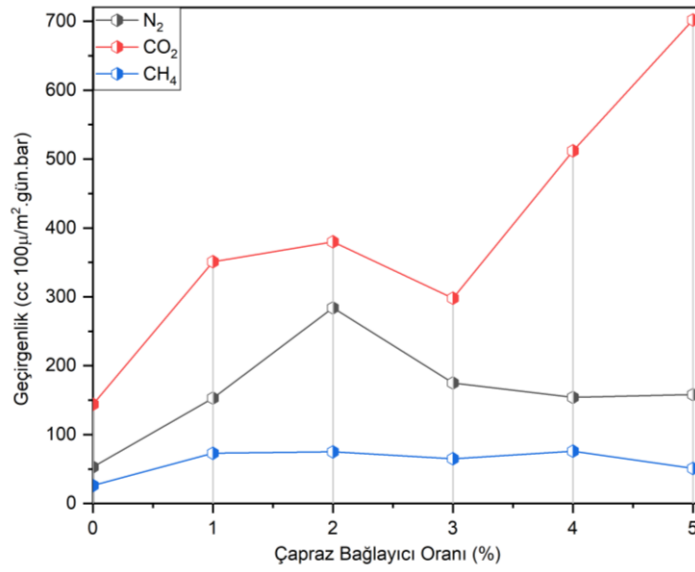
Ağırlıkça %10 PDMAEMA içeren IPN film örneklerine benzer şekilde yapıda ağırlıkça PDMAEMA'nın artması tüm gaz geçirgenlik değerlerini saf PI'ye göre arttırmıştır. Genel anlamda farklı gazlar için geçirgenlik değerlerinin %19-% 243 oranında arttığı görülmüştür. Yapıda PDMAEMA'nın artması polimer içerisindeki gazların geçişi için düşük camsı geçiş sıcaklığı nedeniyle bariyer etkisi gösteren dolambaçlı bir yol oluşturmadığı ve bölgesel olarak PI içerisinde dağılarak serbest hacimleri arttırdığı düşünülmektedir.

Tüm gazlar için artış oranlarına bağlı olarak ideal seçicilik değerleri CO₂/N₂ gaz çifti için düşmüştür. CH₄ gazının geçirgenliğinin N₂ ve CH₄'e göre görece daha düşük oranlarda artması ile PIPDMAEMA5-5 IPN mebran filmin seçicilik değeri saf poliimide göre N₂/CH₄ gaz çifti için ~ % 92.6 ve CO₂/CH₄ gaz çifti için %7 artmıştır.

CO₂/CH₄ ve N₂/CH₄ gaz ikilileri için en iyi ayırma performanslarından birini PIPDMAEMA10-5 IPN filminin gösterdiği hesaplanmıştır.

4.7.2 PEI/PDMAEMA Esaslı IPN Filmlerin Gaz Geçirgenlik Sonuçları

PEI esaslı ve ağırlıkça sabit oranda (%10) PDMAEMA ve %1-5 arasında çapraz bağlayıcı içeren IPN membran filmlerinin gaz geçirgenlik ve seçicilik sonuçları Şekil 4.32 ve Tablo 4.5'te verilmiştir. Literatürde PEI, PI gibi gaz ayırma membranı olarak yoğun kullanılan polimer matrislerden bir tanesidir. Saimani ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, 13,32 atm ve 22 °C'de N₂, CO₂ ve CH₄ tekli gazların geçirgenliklerini ölçmüşlerdir. Sırası ile gaz geçirgenlikleri 0,06, 0,042 ve 1,4 barrer bulmuşlardır [102]. PI membranlara benzer şekilde 1 atm ve 25 °C'de geçirgenlik ölçümü yapılan belirgin çalışma yoktur.



Şekil 4.32: PEI ve PEIPDMAEMA IPN membranların N₂, CO₂ ve CH₄ gaz geçirgenliklerinin çapraz bağlayıcı oranı ile değişimi.

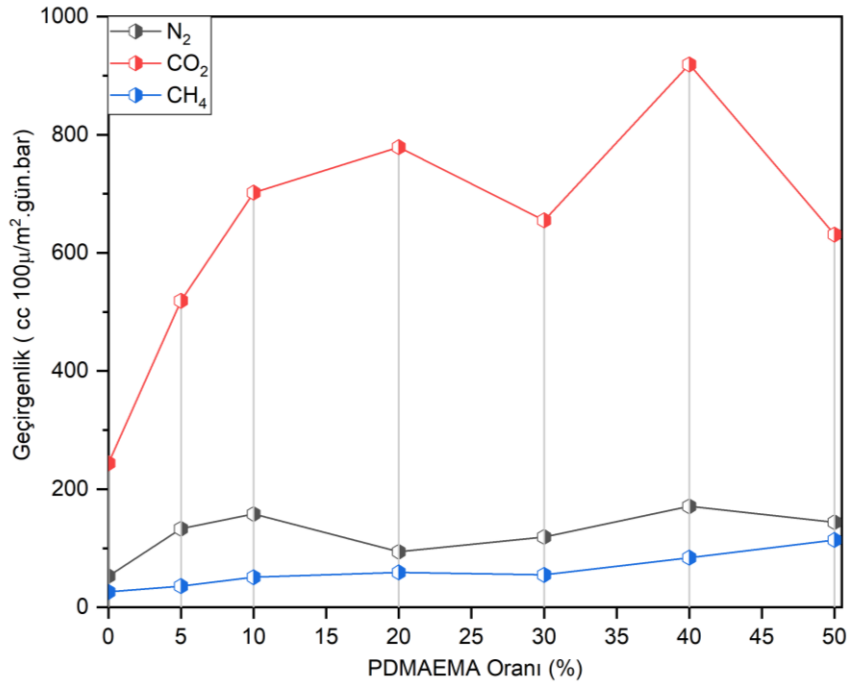
Bu çalışmada 25 °C ve 1 atm yapılan ölçümlerde ise PEI'in N₂, CO₂ ve CH₄ gaz geçirgenlikleri sırası ile 0,08, 0, 37 ve 0,04 Barrer olarak ölçülmüştür. PEI içerisine ağırlıkça sabit oranda PDMAEMA ve farklı oranda çapraz bağlayıcı ilavesi ile hazırlanan ürünlerde de PI ile hazırlanan ürünlere benzer şekilde gaz geçirgenlik değerlerinin tüm gazlar için arttığı görülmüştür.

Düşük çapraz bağlayıcı oranına sahip PEIPDMAEMA10-1 ve PEIPDMAEMA10-2 örneklerinde gaz geçirgenlik değerlerinin PEI'e göre % 100'den fazla arttığı hesaplanmıştır. Bu durumun, PIPDMAEMA IPN membran filmlere benzer şekilde PDMAEMA'nın ilavesi ile yapıda serbest hacmin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 4.5: PEI ve çapraz bağlayıcı oranı farklı PEIPDMAEMA IPN membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik sonuçları.

Ürün Kodu	Gaz Geçirgenlik (Barrer)			Seçicilik (α)		
	N ₂	CO ₂	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	N ₂ /CH ₄
PEI	0,08	0,37	0,04	4,60	9,39	2,04
PEIPDMAEMA10-1	0,23	0,54	0,11	2,29	4,81	2,10
PEIPDMAEMA10-2	0,43	0,58	0,12	1,34	5,07	3,79
PEIPDMAEMA10-3	0,27	0,45	0,10	1,70	4,59	2,69
PEIPDMAEMA10-4	0,23	0,78	0,12	3,33	6,74	2,03
PEIPDMAEMA10-5	0,24	1,07	0,08	4,44	13,77	3,10

Gaz geçirgenlik değerlerindeki artışa bağlı olarak CO₂/N₂ seçiciliğinde bariz bir değişiklik olmamakla beraber, CH₄'ün görece düşük gaz geçirgenliğindeki artışa bağlı olarak CO₂/CH₄, N₂/CH₄ seçicilik değerleri artmıştır. Saf polieterimide göre PEIPDMAEMA10-5 IPN membran filminde CO₂/CH₄ gaz ikilisi için seçicilik değeri % 46,7 artış, N₂/CH₄ gaz çifti için ise % 52 artış göstermiştir. .



Şekil 4.33: PEI ve PEIPDMAEMA IPN membranların N₂, CO₂ ve CH₄ gaz geçirgenliklerinin PDMAEMA oranı ile değişimi.

Tablo 4.6: PEI ve PDMAEMA oranı farklı PEIPDMAEMA IPN membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik sonuçları.

Ürün Kodu	Gaz Geçirgenlik (Barrer)			Seçicilik (α)		
	N ₂	CO ₂	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	N ₂ /CH ₄
PEI	0,08	0,37	0,04	4,60	9,39	2,04
PEIPDMAEMA5-5	0,20	0,79	0,06	3,90	14,42	3,69
PEIPDMAEMA10-5	0,24	1,07	0,08	4,44	13,77	3,10
PEIPDMAEMA20-5	0,14	1,19	0,09	8,29	13,20	1,59
PEIPDMAEMA30-5	0,18	1,00	0,08	5,50	11,91	2,16
PEIPDMAEMA40-5	0,26	1,40	0,13	5,37	10,94	2,04
PEIPDMAEMA50-5	0,22	0,96	0,17	4,38	5,56	1,26

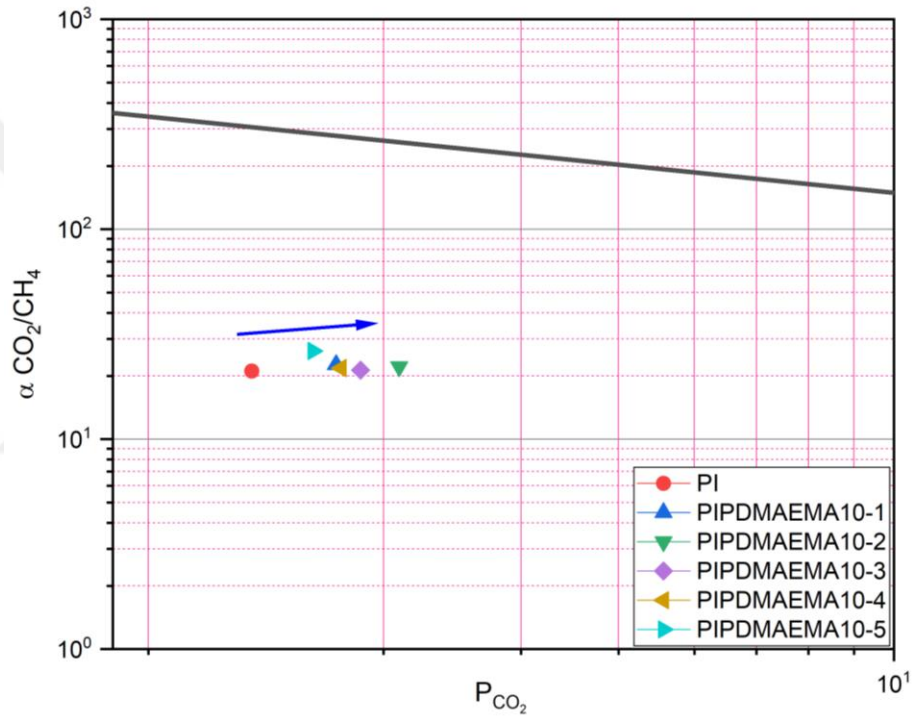
IPN yapısındaki PDMAEMA oranının arttığı, çapraz bağlayıcı oranının sabit tutulduğu gaz geçirgenlik değerleri ve seçicilik değerleri Şekil 4.33 ve Tablo 4.6’da verilmektedir. IPN yapısında PDMAEMA oranının %5 ‘den %40’a çıkması ile gaz geçirgenlik değerleri N₂ gazı için % 30, CO₂ gazı için %87 ve CH₄ gazı için ise %116 artış göstermiştir.

PDMAEMA’ın yapısındaki amin gruplarının CO₂ gazı ile zayıf asit-baz etkileşimleri göstermesi nedeni ile CO₂’in çözünürlüğünün polar olmayan N₂ ve CH₄’e göre çok daha yüksek olduğu ve buna bağlı olarak CO₂ geçirgenliklerinin bu seride saf PEI’ye göre %113-%278 arasında arttığı ve en yüksek geçirgenliğin PEIPDMAEMA40-5 IPN örneğinde ölçüldüğü gözlemlenmiştir CO₂/CH₄ ve N₂/CH₄ gaz çiftleri için en iyi seçicilik değerleri düşük PDMAEMA ve yüksek çapraz bağlayıcı oranına sahip PEIPDMAEMA10-5 örneğinde gözlemlenmiştir.

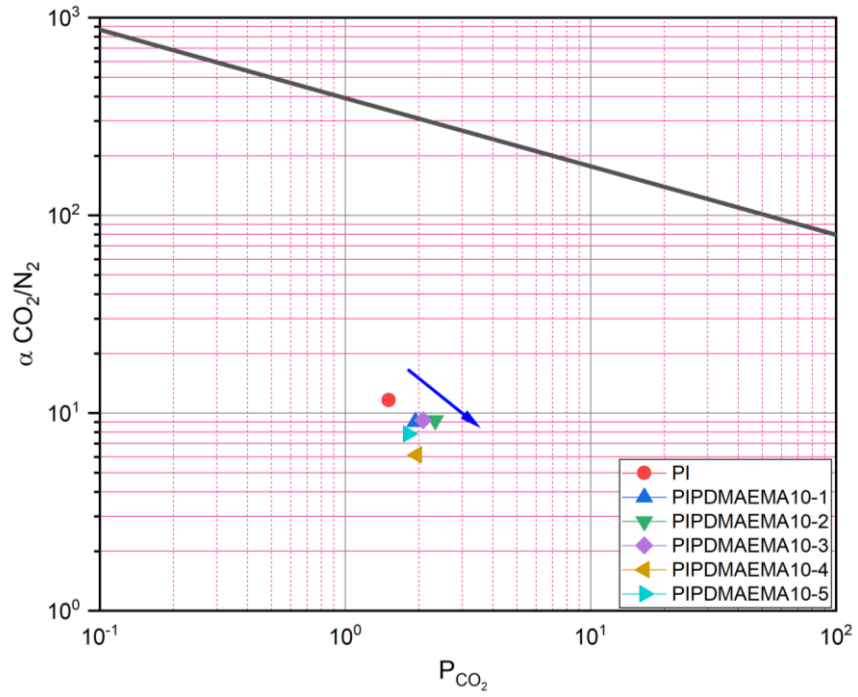
Şekil 4.34-4.45 arasında CO₂/CH₄, CO₂/N₂ ve N₂/CH₄ gaz ikililerinin Robeson üst sınır eğrileri ve hazırlanan saf polimer ve IPN membran filmlerin bu üst sınır eğrisindeki konumlandırılması görülmektedir. CO₂/CH₄ gaz çifti Robeson üst sınır eğri grafikleri incelendiğinde CO₂ geçirgenliklerin belirgin şekilde arttığı fakat seçiciliklerin pek fazla değişmediği ve üst sınır eğrisine yaklaşmanın sınırlı kaldığı görülmektedir.

CO₂/N₂ gaz çifti Robeson üst sınır eğri grafiklerinin tümünde seçimliliklerde saf polimerlere göre düşüş görünmekte ve üst sınır eğrisinden uzaklaşmaktadır.

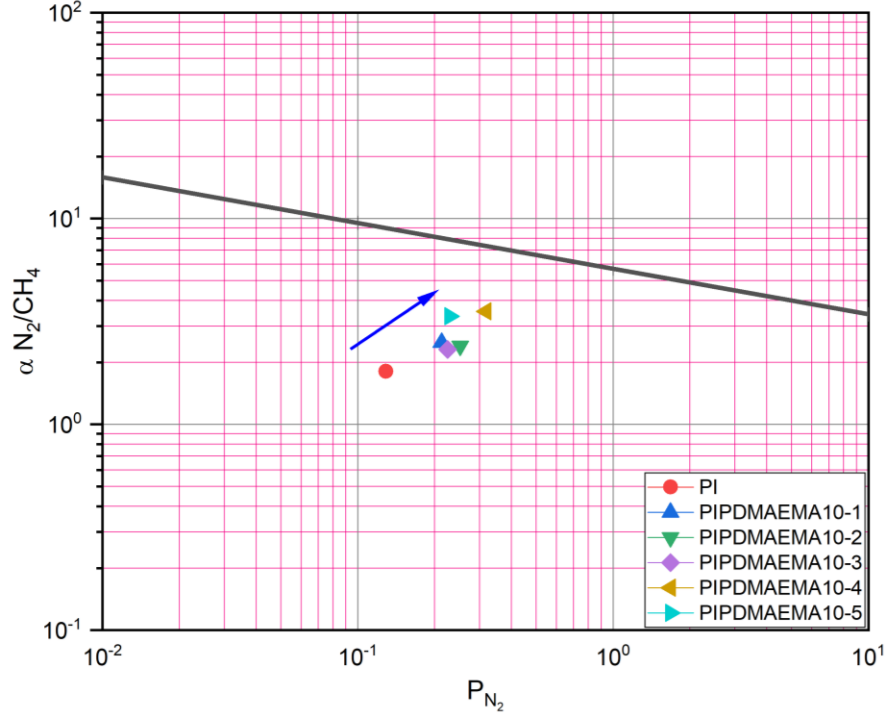
N₂/CH₄ gaz çifti için IPN membran filmlerin tüm serilerinin hem N₂ geçirgenliklerinde artış ve hem de seçimliliklerinde belirgin artış görülmektedir. Üst sınır eğrisine en çok bu gaz ikilisinde yaklaşıldığı görülmektedir. Bu durum elde edilen IPN membran filmlerin N₂/CH₄ gaz çifti öze-
linde en iyi ayırma performansına sahip olduğunu göstermektedir.



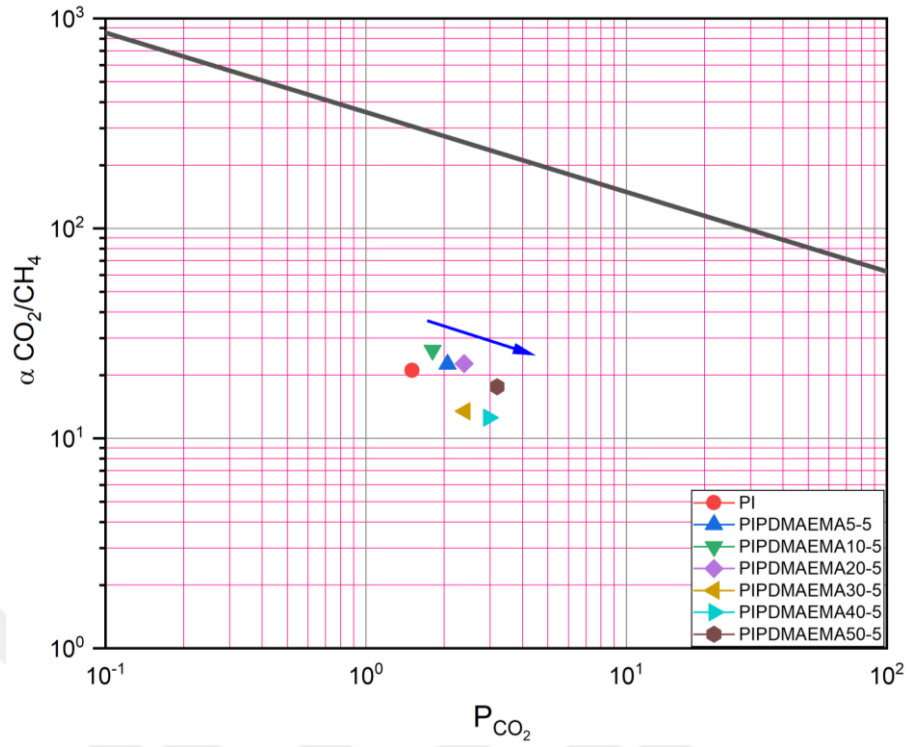
Şekil 4.34: PI ve çapraz bağlayıcı oranı farklı PIPDMAEMA IPN membranların CO₂/CH₄ gaz çifti Robeson üst sınır eğrisi grafiği.



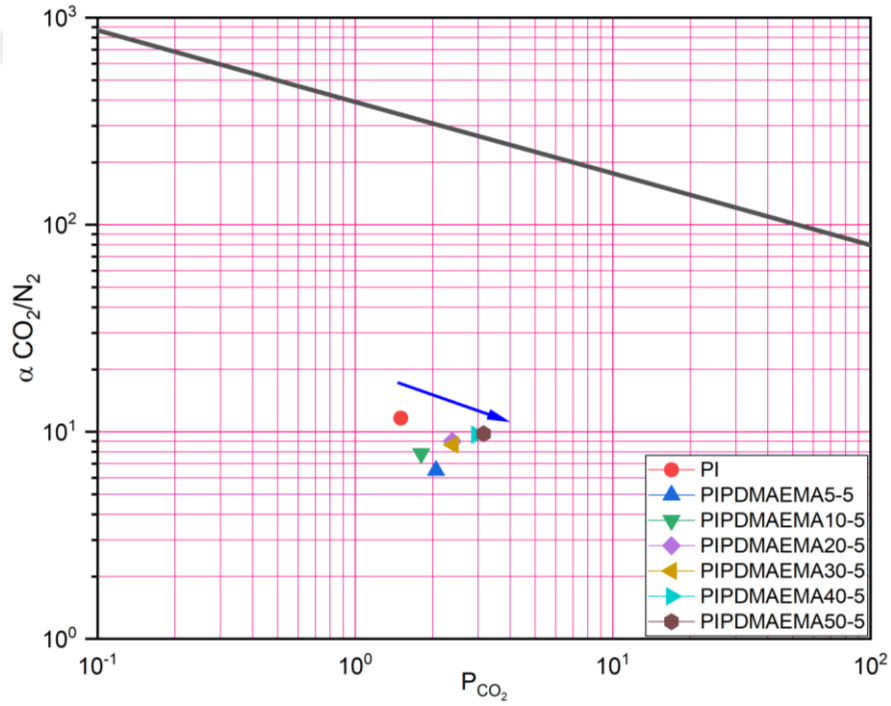
Şekil 4.35: PI ve çapraz bağlayıcı oranı farklı PIPDMAEMA IPN membranların CO₂/N₂ gaz çifti Robeson üst sınır eğrisi grafiği.



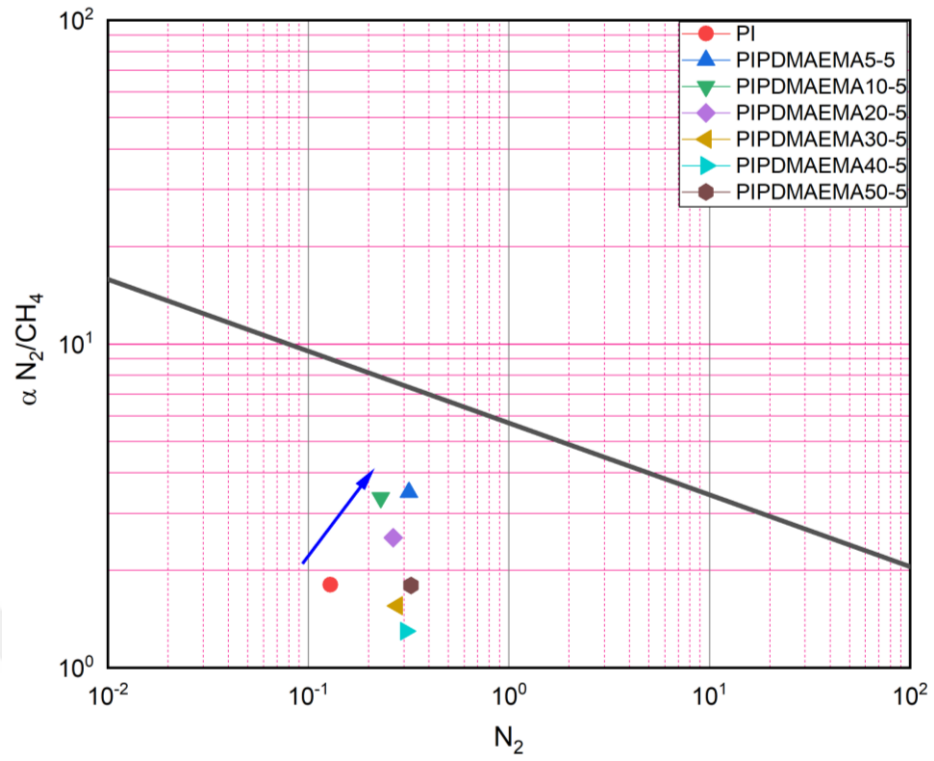
Şekil 4.36: PI ve çapraz bağlayıcı oranı farklı PIPDMAEMA IPN membranların N₂/CH₄ gaz çifti Robeson üst sınır eğrisi grafiği.



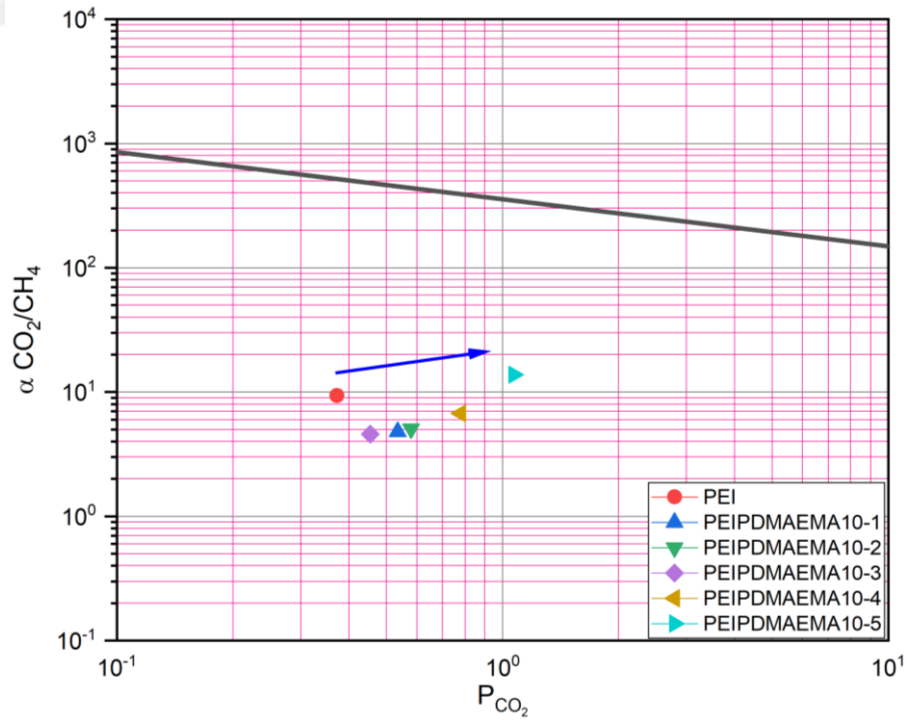
Şekil 4.37: PI ve PDMAEMA oranı farklı PIPDMAEMA IPN membranların CO₂/CH₄ gaz çifti Robeson üst sınır eğrisi grafiği.



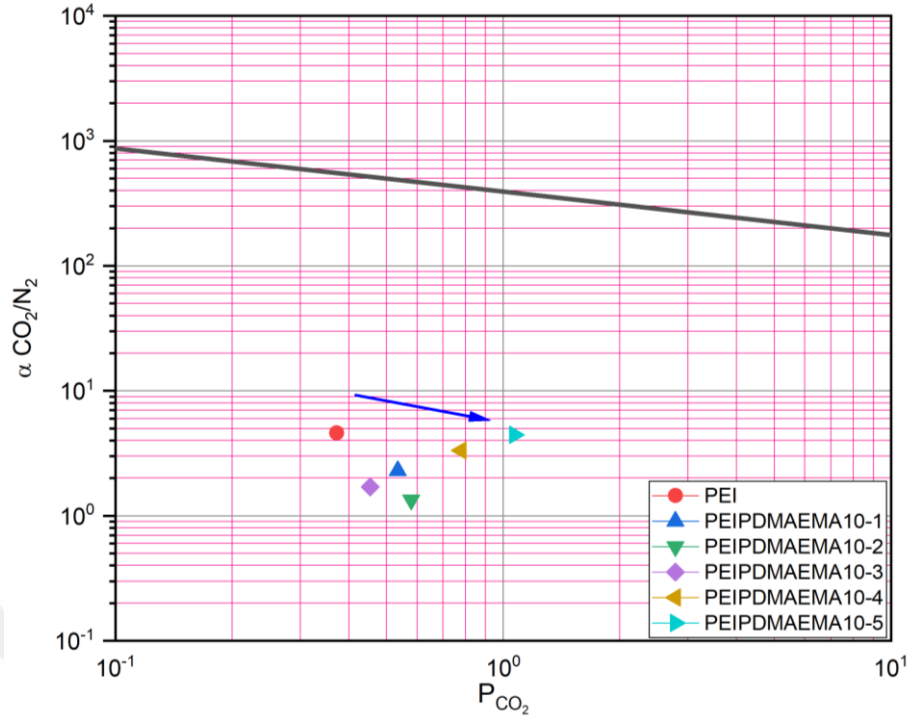
Şekil 4.38: PI ve PDMAEMA oranı farklı PIPDMAEMA IPN membranların CO₂/N₂ gaz çifti için Robeson üst sınır eğrisi grafiği.



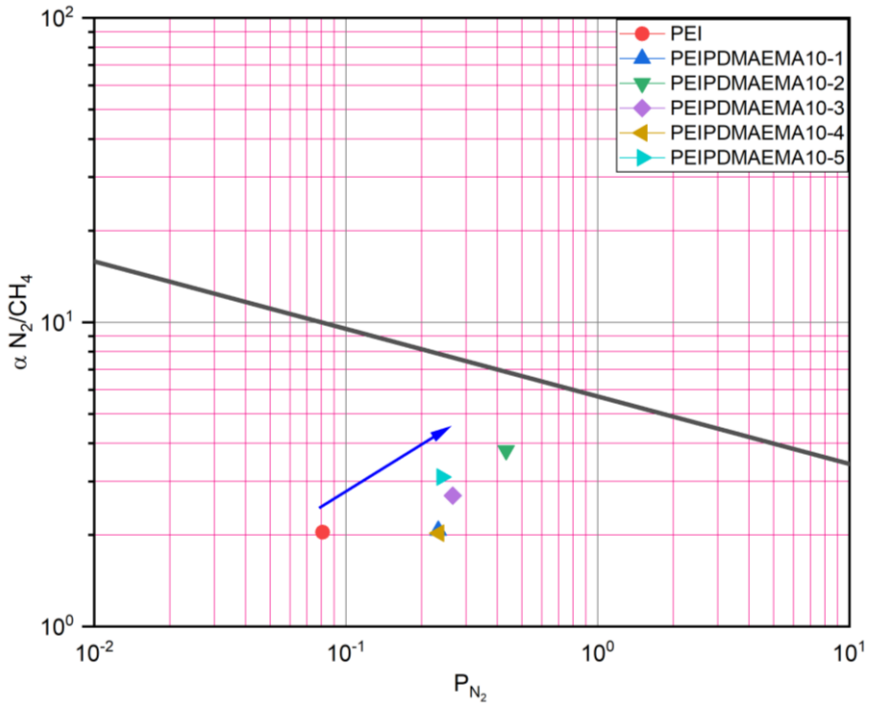
Şekil 4.39: PI ve PDMAEMA oranı farklı PIPDMAEMA IPN membranların N_2/CH_4 gaz çifti için Robeson üst sınır eğrisi grafiği



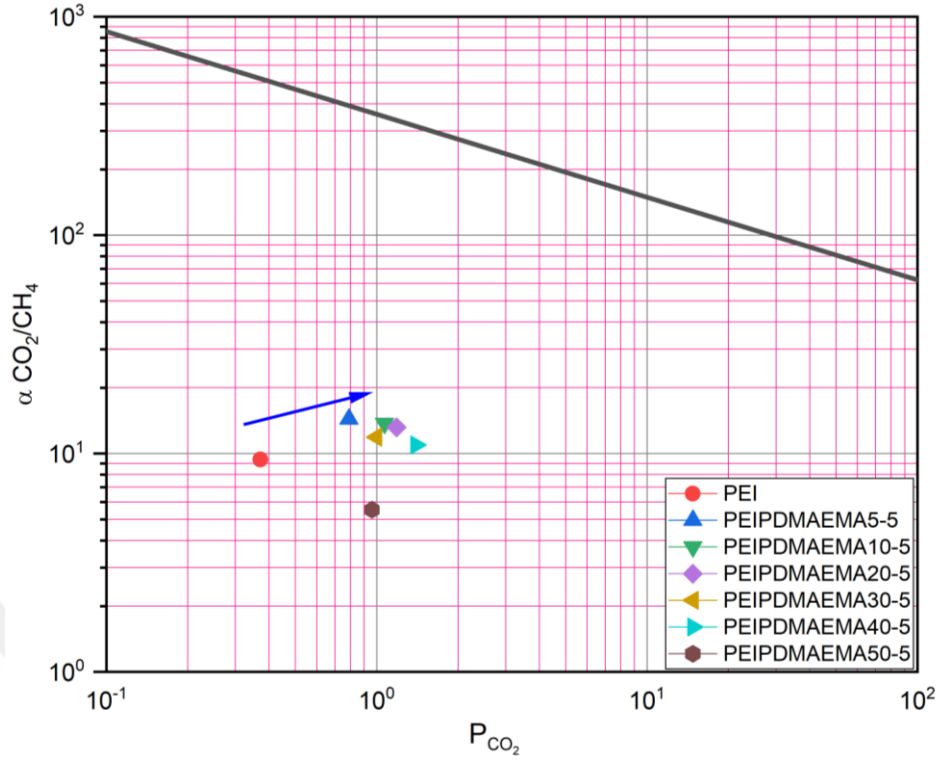
Şekil 4.40: PEI ve çapraz bağlayıcı oranı farklı PEIPDMAEMA IPN membranların CO_2/CH_4 gaz çifti Robeson üst sınır eğrisi grafiği



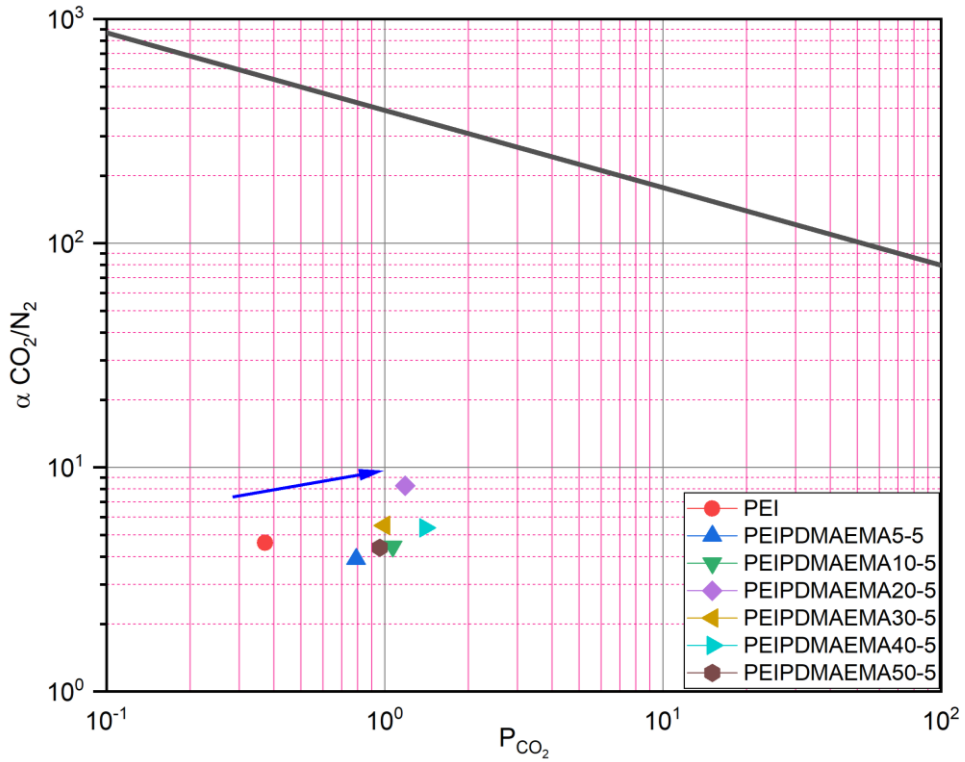
Şekil 4.41: PEI ve çapraz bağlayıcı oranı farklı PEIPDMAEMA IPN membranların CO₂/N₂ gaz çifti Robeson üst sınır eğrisi grafiği.



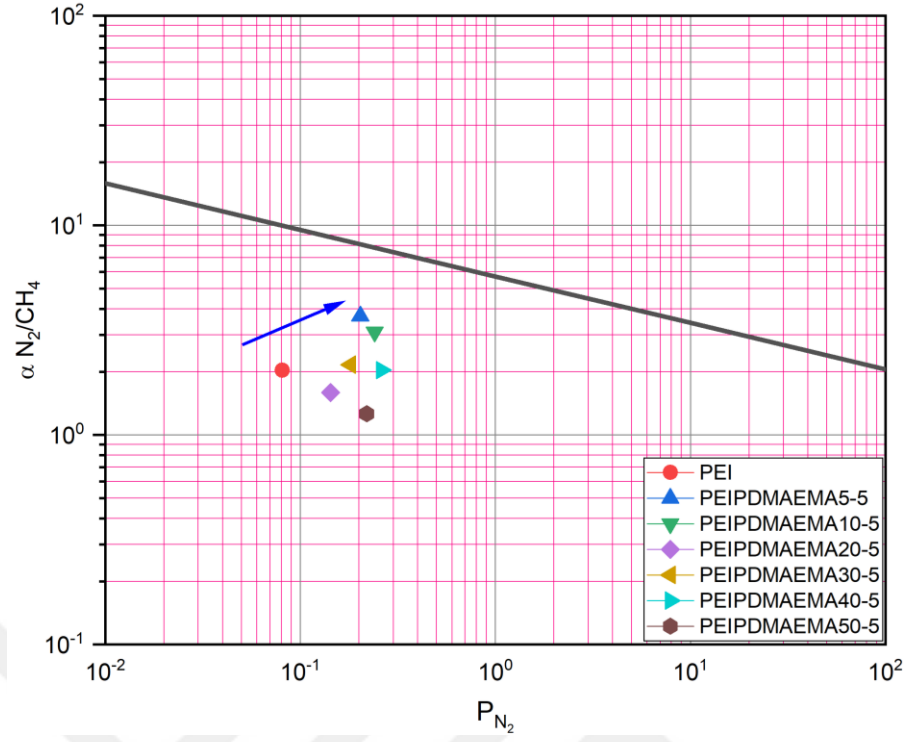
Şekil 4.42: PEI ve çapraz bağlayıcı oranı farklı PEIPDMAEMA IPN membranların N₂/CH₄ gaz çifti Robeson üst sınır eğrisi grafiği.



Şekil 4.43: PEI ve PDMAEMA oranı farklı PEIPDMAEMA IPN membranların CO₂/CH₄ gaz çifti Robeson üst sınır eğrisi grafiği



Şekil 4.44: PEI ve PDMAEMA oranı farklı PEIPDMAEMA IPN membranların CO₂/N₂ gaz çifti için Robeson üst sınır eğrisi grafiği.



Şekil 4.45: PEI ve PDMAEMA oranı farklı PEIPDMAEMA IPN membranların N_2/CH_4 gaz çifti için Robeson üst sınır eğrisi grafiği.

5 TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, birçok gaz için düşük gaz geçirgenlik ve yüksek seçimlilik özelliğine sahip olduğu bilinen termoplastik poliimid (PI), termoplastik polietimerimid (PEI) ve dimetil amino etil metakrilat polimeri (PDMAEMA) esaslı içiçe geçmiş ağ yapılı polimerler (yarı-IPN) hazırlanmıştır. Yarı-IPN yapılar, çözeltiden döküm yöntemi ile farklı çapraz bağlayıcı oranlarında (%1-5) ve farklı PDMAEMA oranlarında (% 5-50) olacak şekilde hazırlanarak tekli gaz (N_2 , CO_2 , CH_4) geçirgenlik, seçimlilik, morfolojik, jel fraksiyon, termal ve temas açısı özellikleri incelenmiştir.

Hazırlanan IPN filmlerin FT-IR analizleri ile yapı içerisindeki iki polimerin de karakteristik pikleri net olarak görülmüştür. Jel fraksiyon analizleri ile IPN yapı içerisinde PDMAEMA'nın çapraz bağlandığı ve çapraz bağlayıcı oranı ve PDMAEMA oranı arttıkça jel fraksiyon oranının arttığı görülmektedir. Yapıda bulunan PDMAEMA oranının üzerinde çözünmeyen jel fraksiyonu olması, lineer yapılı polimerlerin bu ağlaşmış yapı içerisinde sıkıştığı ve bu nedenle çözeltiliye geçmediği göstermektedir ki bu da yarı IPN yapıyı işaret etmektedir.

IPN'lerde yüksek hidrofiliteye sahip PDMAEMA oranının artması ile filmlerin hidrofilitesinin arttığı; PDMAEMA miktarının artışı ile oransal olarak temas açılarının düştüğü tespit edilmiştir. Ağırlıkça %50 PDMAEMA içeren PI esaslı IPN'lerin saf PI'e göre temas açısı 80.65° 'den 69.1° 'e, PEI serisinde ise saf PEI'e göre 75.78° 'den 59.81° 'e düşmüştür. PI'den farklı olarak yapısında eter grubu içeren PEI'in hidrofilitesinin yüksek olmasından dolayı temas açısının düşük çıkması yapılan analiz ile desteklenmiştir.

Hazırlanan örneklerin dinamik mekanik analiz sonuçlarına göre, tüm IPN filmlerin camsı geçiş sıcaklıklarının, rijit PI ve PEI'ya göre daha elastomerik olan PDMAEMA ilavesi ile düştüğü görülmüştür. PI esaslı IPN membranlarda %5 PDMAEMA ilavesi ile T_g 'nin $17^\circ C$ düştüğü, artan PDMAEMA oranları ile bu azalma eğilimin devam ettiği görülmüştür. Benzer şekilde PEI esaslı örneklerde de T_g değeri artan PDMAEMA oranı ile düşmüştür. IPN filmlerde T_g üzerine elastomerik polimer miktarının önemli bir etkisi olduğu söylenebilir. Ayrıca elde edilen IPN filmlerin T_g değerlerinin saf polimerlerin T_g sıcaklıkları arasında bir değere sahip olduğu gözlenmiş olup bu durum beklentilerle ve literatür bilgileri ile örtüşmektedir [34].

IPN'lerin morfolojik özellikleri incelendiğinde, yapılarda farklı boyutlarda gözenek oluşumu gözlenmiş olup bileşime bağlı olarak elde edilen bazı IPN yapıların asimetrik membranlara benzer bir görünüme sahip olduğu da söylenebilir.

Bu tez çalışmasında yüksek CO₂ ve N₂ geçirgenliğine ve yüksek CO₂/CH₄ ve N₂/CH₄ seçiciliğine sahip membran eldesi ve elde edilen IPN yapıların CO₂/CH₄, CO₂/N₂ ve N₂/CH₄ geçirgenliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Tekli gaz geçirgenlik değerleri incelendiğinde PI'ın PEI'e göre daha yüksek gaz geçirgenlik değerlerine sahip olduğu, hem PI hem de PEI esaslı çapraz bağlayıcı oranı farklı (%1-%5) IPN filmlerde yapıya ağırlıkça sabit elastomerik yapılı PDMAEMA (%10) ilavesi ile geçirgenliklerin arttığı görülmüştür. Filmlerin gaz geçirgenliklerindeki en büyük artış yapıya amin gruplu PDMAEMA'nın ilavesi ile CO₂ gazının çözünürlüğünün artışına bağlı olarak CO₂ geçirgenliklerinde görülmüştür.

Filmlerin geçirgenlik değerleri gaz moleküllerlerinin kinetik çaplarına göre $P_{CO_2} > P_{N_2} > P_{CH_4}$ olacak şekilde değişmektedir. Filmlerde moleküler çapı 3.64 Å olan N₂'nin geçirgenlik değerleri metanın (3.8 Å) geçirgenlik değerinden daha yüksektir.

IPN'lerde PDMAEMA'nın yapısındaki amin gruplarının CO₂ gazı ile zayıf asit-baz etkileşimleri göstermesine bağlı olarak CO₂'nin çözünürlüğünün polar olmayan N₂ ve CH₄'e göre çok daha yüksek olduğu ve ayrıca moleküler kinetik çapının da diğer iki gazdan düşük olmasına bağlı olarak geçirgenlik değerlerinin de diğer gazlara göre daha yüksek oranda arttığı belirlenmiştir..

Ölçülen tekli gaz geçirgenlik sonuçlarına göre filmlerin hesaplanan ideal seçicilik değerlerindeki artış α_{CO_2/CH_4} ve α_{N_2/CH_4} için PDMAEMA'nın ağırlıkça %5 ve %10 kullanıldığı örneklerde en yüksek değerine ulaşmıştır. Yapıda PDMAEMA oranının daha fazla artması CO₂ çözünürlüğünü arttırmış, ancak aynı zamanda yapıdaki serbest hacmi de artırdığı (azalan Tg değerlerine göre) ve buna bağlı olarak ideal seçicilik değerlerini düşürdüğü görülmüştür.

PEI esaslı filmlerde de en yüksek seçicilik değerleri α_{CO_2/CH_4} ve α_{N_2/CH_4} için PEIPDMAEMA10-5 örneğinde, α_{CO_2/N_2} gaz çifti için ise PEIPDMAEMA20-5 örneğinde hesaplanmıştır.

PI esaslı IPN örneklerine benzer şekilde PEI'nin yanına PDMAEMA'nın ilavesi tüm gazların geçirgenliklerini arttırmıştır. Hesaplanan gaz geçirgenlik sonuçlarından elde edilen CO₂/CH₄, CO₂/N₂ ve N₂/CH₄ seçicilik değerlerine göre, en iyi seçicilik değerleri N₂/CH₄ gaz çifti için

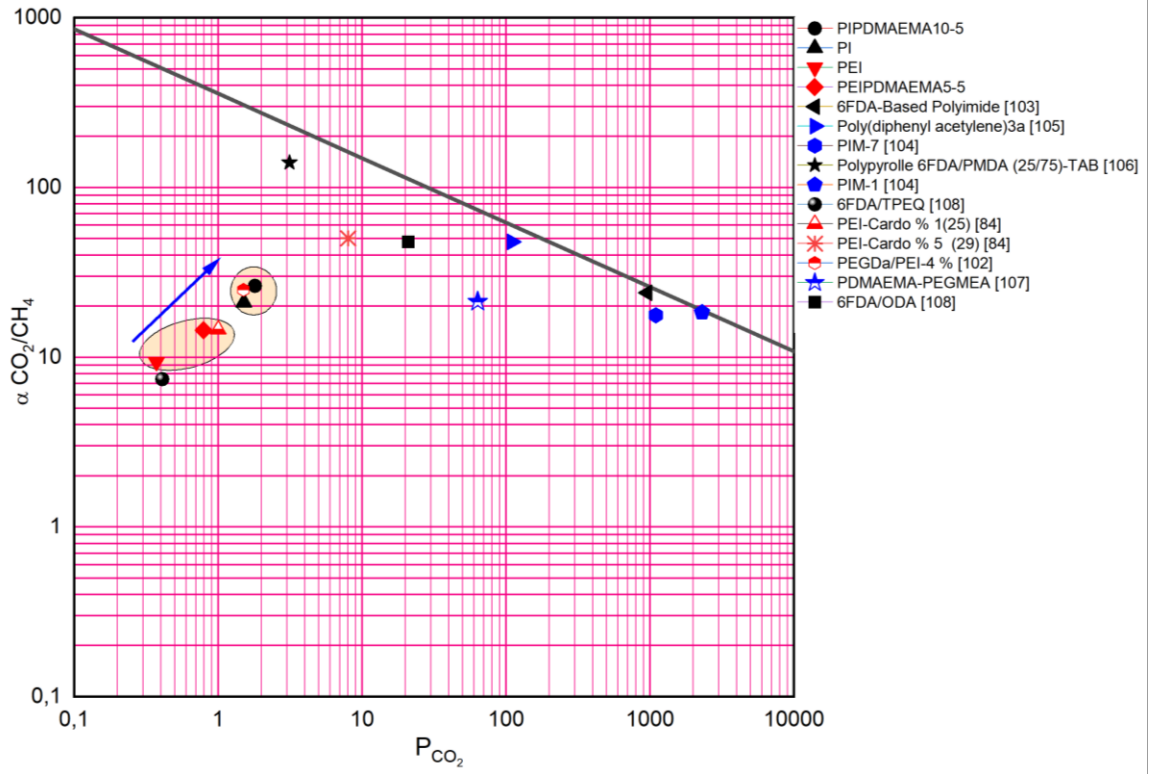
elde edilmiştir. Hazırlanan IPN filmlerin bu gaz çifti için en iyi gaz ayırma performansı gösterdiği söylenebilir.

Song ve diğerleri poliidimid membranlar için gaz ayırma çalışmalarını 2 atm ve 35 °C’de gerçekleştirmiş ve 6FDA/ODA poliidimid ürünü için CO₂ ve N₂ geçirgenliklerini sırası ile 20.9 ve 0.82 barrer, CO₂/CH₄ ve N₂/CH₄ seçimlilik değerlerini ise sırası ile 47.84 ve 1,86 bulmuşlardır. Saimani ve diğerleri, ticari polieterimid ve polietilen glikol diakrilat ile yarı-IPN asimetric membranlar elde ederek, 13 atm ve 22 °C’de tekli ve ikili gaz ayırma performanslarını incelemişlerdir. PEGDa/PEI-4% yarı IPN membran için CO₂/CH₄ seçimlilik değerini 25, PEGDa/PEI-2% ve PEGDa/PEI-8% yarı IPN membranlar için ise N₂/CH₄ seçimlilik değerini sırası ile 1,07ve 1,61 olarak hesaplamışlardır.

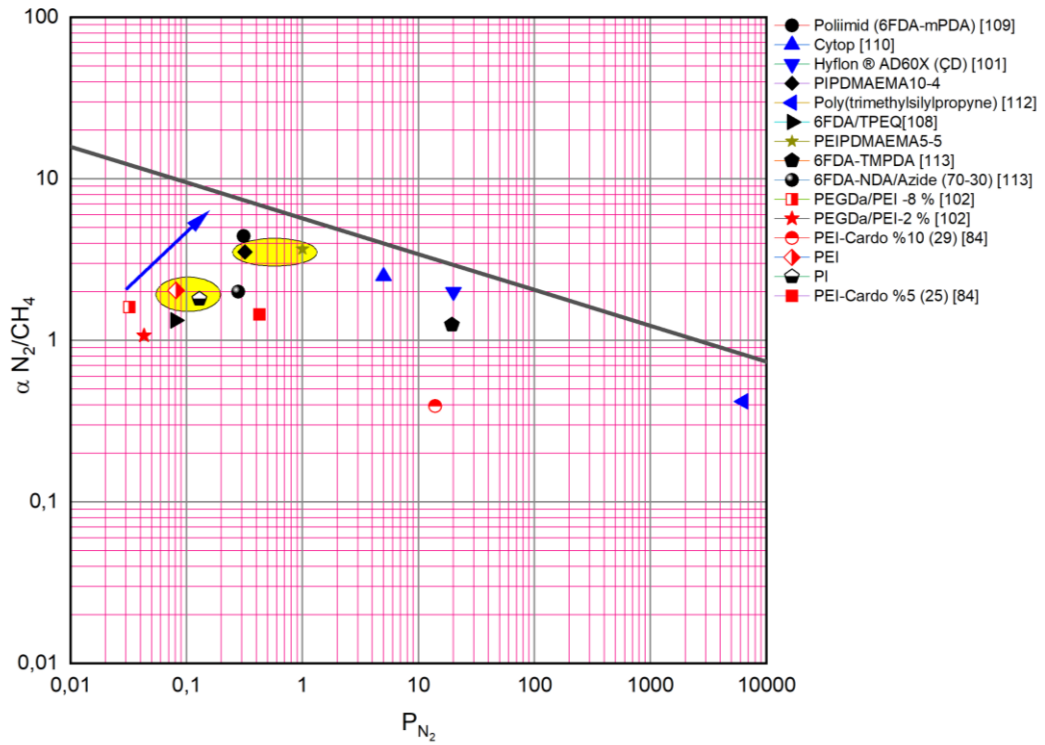
Bu çalışmada elde edilen seçimlilik ve geçirgenlik değerleri, Robeson üst sınır eğrileri esas alınarak farklı gaz çiftleri için membranların gaz ayırma performansları literatürdeki başta PI ve PEI esaslı filmler olmak üzere diğer filmler ile beraber değerlendirilmiştir. Bu tez çalışmasında CO₂/CH₄ gaz çifti ve N₂/CH₄ gaz çifti için en iyi seçimlilik değerine sahip IPN filmlerin, literatür çalışmaları ile karşılaştırmaları Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de yer almaktadır.

Literatürde PI ve PEI esaslı filmlerin CO₂/CH₄ gaz ayırma özelliklerinin incelendiği yayınlarda 22- 35 °C ve 2-13 atm’de çalışıldığı, artan basınca bağlı olarak PI ve PEI esaslı filmlerde, CO₂’nun filmlerdeki plastikleştirici etkisi ve çözünürlüğünün bu çalışmadaki deney şartlarından çok daha yüksek olduğu bilinmektedir.

Bu tez çalışmasında elde edilen IPN örnekler ile gaz ayırma etkinliği literatür sonuçları ile karşılaştırmalı olarak değerlendirildiğinde, özellikle literatür verilerinin daha yüksek basınçlarda gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları olduğu da dikkate alınarak, doğal gazın yapısında bulunan inert N₂ gazının CH₄’ten yüksek ayırma kapasitesi ile ayrılabilceği düşünülmektedir. Tüm IPN yapılara amin bazlı PDMAEMA’nın ilavesi ile artan CO₂ geçirgenlikleri, halihazırda endüstride karbondioksit yakalama için kullanılan aminli çözeltiler gibi membran yöntemi ile de CO₂’nin ayrılabilceğini göstermektedir. IPN filmler ile elde edilen bu geçirgenlik ve seçimlilik iyileşmeleri, IPN membranların farklı sektörlerde N₂/CH₄ ayırımında ve CO₂ geçirgenliği önemli olan yerlerde kullanılabileceği ve böylelikle iklim değişikliği ile mücadelede değerlendirilebileceği öngörülmektedir.



Şekil 5.1: CO₂/CH₄ gaz çifti için Robeson üst sınır eğrisi



Şekil 5.2: N₂/CH₄ gaz çifti için Robeson üst sınır eğrisi

Bu çalışmanın devamı olarak amin grubu içeren farklı monomerler veya farklı fonksiyonel grup içeren monomerler ile PI ve PEI esaslı iç içe geçmiş ağ yapıların hazırlanması ve gaz geçirgenlik özelliklerinin incelenmesinin yarı IPN yapıların gaz ayırma membranı olarak kullanılabilirliğinin detaylı incelenmesi bakımından önemli olduğu düşünülmektedir. Ayrıca mevcut çalışmanın devamı olarak yapıya farklı boyuttaki dolguların katılarak ve/veya yeni bir deney seti ile farklı sıcaklık ve basınçlarda membranların performanslarının incelenmesi de yararlı olacaktır.



6 KAYNAKLAR

- [1]. Sperling, L.H., 1994, *Interpenetrating Polymer Networks*, American Chemical Society, Washington DC.
- [2]. Sperling, L. H., 1981, *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*, Plenum Press, New York, ISBN: 978-1-4684-3832-1.
- [3]. Sperling, L. H., 1986, Multicomponent Polymer Materials: In Paul, D. R., Sperling, L. H. (eds), *American Chemical Society*, Washington DC.
- [4]. Sperling, L. H., 1989, *Multiphase Macromolecular Systems*, Contemporary Topics in Polymer Science, In: Culbertson, B. M. (eds.), Chapter 6, Plenum Press, New York.
- [5]. Klemmner, D ve Frisch, K. C., 1989, *Advances in Interpenetrating Polymer Networks*, Technomic, Lancaster.
- [6]. Lipatov, Y. S. and Sergeeva, L. M., 1979, *Interpenetrating Polymeric Networks*, Naukova Dumka, Kiev.
- [7]. Frisch, K. C. and Klemmner, D., 1988, *Recent Developments in Polyurethanes and Interpenetrating Polymer Networks*, Technomic, Lancaster.
- [8]. Aylsworth, J. W., 1914, *U.S. Patent 1,111,284*
- [9]. Sperling, L. H., 1987, *Polymer News*, 12,332.
- [10]. Solt, G. S., 1955, Ion Exchange Resins, *British Patent*, 728,508.
- [11]. Millar, J.R., 1960, Interpenetrating polymer networks, styrene-divinylbenzene copolymers with two or three interpenetrating networks and their sulphonates, *Journal of Chemical Society*, 1311-1317.
- [12]. Shibayama, K. and Suzuki, Y., 1967, Viscoelastic Properties of Multiple Network Polymers, IV. Copolymers of Styrene and Divinylbenzene, *Rubber Chemistry and Technology*, 40, 476-483.
- [13]. Lipatov, Yu. S. and Sergeeva, L. M., 1967, The network density in the surface layers of three-dimensional polymers, *Polymer Science*, 3025-3028.
- [14]. Frisch, H. L. and Klemmner, D., 1969, A topology interpenetrating elastomeric network, *Polymer Letters*, 7, 775-779.
- [15]. Sperling, L. H. ve Friedman, D. W., 1969, Synthesis and mechanical behavior of interpenetrating polymer networks, *Journal of Polymer Science*, 7 (2), 425-427.
- [16]. Goujon LJ., 2011, Flexible solid polymer electrolytes based on nitrile butadiene rubber/poly (ethylene oxide) interpenetrating polymer networks containing either LITFSI or EMITFSI, *Macromolecules* 44, 9683-9691.
- [17]. Ha, S.M., 2006, Interpenetrating polymer networks for high-performance electroelastomer artificial muscles, *Advance Material*, 18, 887-891.
- [18]. Roland.C.M., 2013, Interpenetrating Polymer Networks (IPN) Structure and Mechanical Behavior, *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, 1-10.
- [19]. Peterson, A.M., 2012, Investigation of interpenetrating polymer networks for self-healing applications. *Composite Science Technology*, 72, 330-336.
- [20]. Kim, S. C., Klemmner, D., Frisch, K.C. and Frisch. H.L., 1976, Density and Glass Transition Behavior of Polyurethane-Poly(methyl methacrylate) and Polyurethane-Polystyrene IPN's, *Polyurethane Interpenetrating Polymer networks*, 9(2), 263-266
- [21]. Yenwo, G. M., Sperling, L.H., Pulido, J., 1977, Castor Oil Based Interpenetrating Polymer Networks IV. Mechanical Behavior, *Polymer Engineering and Science*, 17 (4), 251-256.
- [22]. Scarito, P. R., and Sperling, L. H., 1979, Effect of Grafting on Phase Volume Fraction, Composition and Mechanical Behavior: Epoxy/Poly (n-butyl Acrylate) Simultaneous Interpenetrating Networks, *Polymer Engineering and Science*, 19 (4), 297-303.

- [23]. Krause, S., 1970, Microphase Separation in Block Copolymers, Zerith Approximation Including Surface Free Energies, *Macromolecules*, 3 (1), 84-86.
- [24]. Lipatov, Y. S., Grigor'yeva, O.P., Kovernik, G.P., 1985, Kinetics and peculiarities of phase separation in the formations of semi-interpenetrating polymer networks, *Macromolecular Chemistry*, 186, 1401-1409.
- [25]. Sperling, L. H., Heck, C. S., An, J.H., 1989, Ternary Phase Diagrams for Interpenetrating Polymer Networks Determined During Polymerization of Monomer II, Multiphase Polymers, Blends and Ionomers, *American Chemical Society*, 231-244.
- [26]. An, J. H. and Sperling, L. H., 1988, Development of Multiphase Morphology in Sequential Interpenetrating Polymer Networks, Cross-Linked Polymers Chemistry, Properties, and Applications, *American Chemical Society*, 269-296.
- [27]. Fernandez, A. M., 1984, Thesis (PhD), Lehigh University, Bethlehem.
- [28]. Lee, D. S. and Kim, S. C., 1984, Polyurethane Interpenetrating Polymer Networks (IPN's) Synthesized under High Pressure, Morphology and Tg Behavior of Polyurethane -Poly (methyl methacrylate) IPN's, *Macromolecules*, 17, 268-272.
- [29]. Kim, S.C. and Sperling, L.H., 1997, *IPNs around the World*, Wiley, New York.
- [30]. Roland, C.M., 2011, *Viscoelastic Behavior of Rubbery Materials*, Oxford University Press, Oxford, ISBN: 9780199571574,
- [31]. Sangermano, M., Cook, W.D., Papagna, S. and Grassini, S., 2012, Hybrid UV-cured organic-inorganic IPNs, *European Polymer Journal*, 48, 1796-1804.
- [32]. Bird, S.A. and Clary, D., 2013, Synthesis and characterization of high performance, transparent interpenetrating polymer networks with polyurethane and poly (methyl methacrylate), *Polymer Engineering Science*, 53, 716-723.
- [33]. Corsaro, R.D., Covey, J.F., Young, R.M. and Spryn, G., 1990, Acoustic Coatings for Water-Filled Tanks, Sound and Vibration Damping with Polymers. *American Chemical Society*, 205-225.
- [34]. Peterson A.M., 2012, Investigation of interpenetrating polymer networks for self-healing applications. *Composite Science and Technology*, 72, 330-336.
- [35]. Pandey, P. and Chauhan, R.S., 2001, Membranes for gas separation, *Progress in Polymer Science*, 28, 853-893.
- [36]. Baker, R.W., 1995, Membrane Technology, *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 16, 178.
- [37]. Paul, D.R. and Yampolskii, Y.P., 1994, *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC Press, Florida, ISBN: 0849344158.
- [38]. Ulhorn R.J.R., 1987, *Inorganic Membranes Synthesis, Characteristics and Applications*, In: Bhawe, R.R.(ed.), Van Nostrand Reinhold, ISBN:0442318766.
- [39]. Koros, W.J., 1987, Handbook of Separation Process Technology, In: Rousseau R.W.(ed), Wiley, New York, 862.
- [40]. Wijmans, J.G. and Baker R.W., 1995, The solution-diffusion model a review, *Journal of Membrane Science*, 107, 1-21.
- [41]. Barrer, R.M., 1957, Some Properties of Diffusion Coefficients in Polymers, *Journal of Physical Chemistry*, 61 (2) 178-189.
- [42]. Slater, J.C., 1939, *Introduction to Chemical Physics*, The Maple Press Company McGraw Hill, New York.
- [43]. Graham, T., 1829, A short Account of Experimental Researches on the Diffusion of Gases Through Each Other and Their Separation by Mechanical Means, *Quarterly Journal of Science*, 2, 74-83.
- [44]. Lloyd, D.R. and Meluch, T.B., 1985, Materials Science of Synthetic Membranes, In: Lloyd D.R (ed.), *ACS Symposium Series*.

- [45]. Sourirajan, S., 1977, Reverse Osmosis and Synthetic Membranes, Theory, Technology, Engineering, *Polymer Letters Edition*, 15, 598.
- [46]. Sourirajan, S. and Matsuura T., 1985, Materials Science of Reverse Osmosis-Ultrafiltration Membranes, Reverse Osmosis/Ultrafiltration, *American Chemical Society*, 1-19
- [47]. M. Mulder., 2003, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic publishers, Netherland.
- [48]. McKeen, L.W., 2017, *Film Properties of Plastics and Elastomers*, Elsevier, Oxford, ISBN: 9780128132920
- [49]. Prabhakar, V. and Wu, A., 2007, *Optimized Particle Filter For Copper Plating Solution*, <http://www.cemag.us/article/2007/07/optimized-particle-filter-copper-plating-solution>, [Ziyaret tarihi: 21 Aralık 2018].
- [50]. Eikeland, M. S., Hagg, B., Brook, M.A. and Ottoy, M., 2001, Durability of Poly(dimethylsiloxane) when exposed to chlorine gas, *Journal of Applied Polymer Science*, 1-13.
- [51]. Callister, W. D. J., 2007, Crystallization, Melting, and Glass Transition Phenomena in Polymers, *Materials Science and Engineering*, 544-550.
- [52]. Frisch, H.L. and Stern, S.A., 1983, Diffusion of small molecules in polymers, *Critical reviews in Solid State and Material Science*, 11 (2), 123-187.
- [53]. Kumins, C.A. and Kwei, T.K., *Free volume and other theories*, In: Crank, J. and Park, G.S., (eds), 1968, *Diffusion in Polymer*, Academic Press, New York, 107-125.
- [54]. Paul, D.R. and Koros, W.J., 1976, Effect of Partially Immobilizing Sorption on Permeability and the Diffusion Time Lag, *Journal of Polymer Science Polymer Physics Edition*, 14, 675-685.
- [55]. Petropoulos, J.H., 1970, Quantitative Analysis of Gaseous Diffusion in Glassy Polymers, *Journal of Polymer Science*, 8, 1797-1801.
- [56]. Chern, R.T., Koros, W.J., Yui, B., Hopfenberg, H.B. and Stannett, V.T., 1984, Selective Permeation of CO₂ and CH₄ through Kapton® Polyimide: Effects of Penetrant Competition and Gas Phase Nonideality, *Journal of Polymer Science Polymer Physics*, 22, 1061.
- [57]. Smit, E., Mulder, M.H.V., Smolders, C.A., Karrenbel, H. And Feil, D., 1992, Modelling of the diffusion of carbon dioxide in polyimide matrices by computer simulation, *Journal of Membrane Science*, 73, 247-257.
- [58]. Cuthbert, R.T. and Wagner, N.J., 1999, Molecular Dynamics Simulation of Penetrant Diffusion in Amorphous Polypropylene: Diffusion Mechanisms and Simulation Size Effects, *Macromolecules*, 32, 5017-5028.
- [59]. Kamide, K., and Manabe, S., 1985, Material Science of Synthetic Membranes, *American Chemical Society*,
- [60]. Pace, R.J., and Datyner, A., 1979, Statistical Mechanical Model for Diffusion of Simple Penetrants in Polymers, I. theory, *Journal of Polymer Science Polymer physics Edition*, 17, 427-451.
- [61]. Zimmerman, J., 1984, *Polyamide in Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Wiley, New York.
- [62]. Bhide, B.D. and Stern, S.A., (1991), Permeability of Silicon Polymers to Hydrogen, *Journal of Applied Polymer Science*, 42, 2397-2403.
- [63]. Panar, M., Hoehn, H., Hebert, R.R., 1973, The nature of Asymmetry in Reverse Osmosis Membranes, *Macromolecules*, 6(5), 777-780.
- [64]. Masuda, T., Isobe, E. and Higashimura, T., 1983, Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] A New High Polymer Synthesized with Transition-Metal Catalysts and Characterized by Extremely High Gas Permeability, *Journal of American Chemical Society*, 105, 7473-7474.
- [65]. Stern, S.A., Shah, V.M., and Hardy, B.J., 1987, Structure- Permeability Relationships in Silicone Polymers, *Journal of Polymer Science Polymer Physics*, 25, 1263-1298.
- [66]. Robeson, L.M., Burgoyne, W.F., Langsam, M. and Tien, C.F., 1994, High Performance Polymers for Membrane Separation, *Polymer*, 35 (23), 4970-4979.
- [67]. Salame, M., 1986, Prediction of Gas Barrier Properties of High Polymers, *Polymer Engineering and Science*, 26(22), 1543-1546.

- [68]. Teplyakov, V., and Meares, P., 1990, Correlation aspects of the selective gas permeabilities of polymeric materials and membranes, *Gas Separation Purification*, 4, 66-74.
- [69]. Fujita, H., 1968, *Diffusion in Polymers*, In: Crank, J. and Park, G.S. (ed.), Academic Press, New York, 75-105.
- [70]. Lee, W.M., 1980, Selection of Barrier Materials from Molecular Structure, *Polymer Engineering and Science*, 20 (1), 65-69.
- [71]. Freeman, B.D., 1999, Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes, *Macromolecules*, 32, 375-380.
- [72]. Chung, C.I. and Saucer, J.A., 1971, Low-Temperature Mechanical Relaxations in Polymers Containing Aromatic Groups, *Journal of Polymer Science*, 9, 1097-1115.
- [73]. Maeres, P., 1965, *Polymers Structure and Bulk Properties*, Van Nostrand, London.
- [74]. Chan, A. H. and Paul, D.R., 1979, Influence of History on the Gas Sorption Thermal and Mechanical Properties of Glassy Polycarbonate, *Journal of Applied Polymer Science*, 24, 1539-1550.
- [75]. Koros, W.J., Story, B.J., Jordan, S.M. and O'Brien K., 1987, Material Selection Considerations for Gas Separation Processes, *Polymer Engineering and Science*, 27 (8), 211.
- [76]. Struik, L.C.E., 1978, *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials*, Elsevier, New York.
- [77]. Reuvers, A.J., 1987, *Diffusion Induced Demixing Processes in Ternary Polymeric Systems Membrane Formation*, Thesis (PhD), University of Twente, Netherlands.
- [78]. Machado, P.S.T., Habert, A.C. and Borges, C.P., 1999, Membrane formation mechanism based on precipitation kinetics and membrane morphology: flat and hollow fiber polysulfone membranes, *Journal of Membrane Science*, 155, 171-183.
- [79]. Cheng, L.P., Soh, Y.S., Dwan, A. and Gryte, C.L., 1994, An Improved Model for Mass Transfer During the Formation of Polymeric Membranes by the Immersion-Precipitation Process, *Journal of Polymer Science Polymer Physics*, 32, 1413-1425.
- [80]. Park, C.H. and Jung, Y.M., (2007), Cookson, Polymers with cavities tuned for fast selective transport of small molecules and ions, *Science*, 318, 254.
- [81]. Robeson, L.M., 2008, The Upper Bound Revisited, *Journal of Membrane Science*, 320, 390-400.
- [82]. Robeson, L.M., 1991, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, *Journal of membrane science*, 62 (2), 165-185.
- [83]. Maya, E.M., 2011, Preparation and Properties of Catalyzed Polyimide/Dicyanate Semi-Interpenetrating Networks for Polymer Gas Membrane with Suppressed CO₂-Plasticization, *Journal of Applied Polymer Science*, 713-721.
- [84]. Saimani, S., 2011, Synthesis and Characterization of bis (4-maleimidophenyl) fluorene and its semi interpenetrating network membranes with polyether imide (Ultem® 1000), *Journal of Membrane Science*, 374, 102-109.
- [85]. Low, B.T. and Chung, T.S., 2011, Carbon molecular sieve membranes derived from pseudo-interpenetrating polymer networks for gas separation and carbon capture, *Carbon*, 49, 2104-2112.
- [86]. Dal-Cin, M.M., 2010, Gas separation transport modeling for PDMS coatings on PEI-PEG IPN membranes, *Journal of membrane science*, 361, 176-181.
- [87]. Saimani, S. and Kumar A., 2008, Semi-IPN Asymmetric Membranes Based on Polyether Imide (ULTEM) and Polyethylene Glycol Diacrylate for Gaseous Separation, *Journal of Applied Polymer Science*, 3606-3615.
- [88]. Kurdi, J. and Kumar A., 2005, Structuring and characterization of a novel highly microporous PEI/BMI semi-interpenetrating polymer network, *Polymer*, 46, 6910-6922.
- [89]. Kurdi, J. and Kumar. A., 2006, Formation and thermal stability of BMI-based interpenetrating polymers for gas separation membranes, *Journal of Membrane Science*, 280, 234-244.
- [90]. Tang, H., 1995, Miscibility and crystallization behavior of thermosetting polyimide/thermoplastic polyimide blends, *Macromolecule Chemistry and Physics*, 197, 543-551.

- [91]. Du, J.R., 2009, A study of gas transport through interfacially formed poly (N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) membranes, *Chemical Engineering Journal*, 156, 33-39.
- [92]. Nita, L.E., 2018, Interpenetrating polymer network systems based on poly (dimethylaminoethyl methacrylate) and a copolymer pendant spiroacetal moities, *Materials Science&Engineering*, 87, 22-31.
- [93]. Ghimire, Bhagriath., Subedi, D.P. and Khanal, R., 2017, Improvement of wettability and absorbancy of textile using atmospheric pressure dielectric barrier discharge, *AIP Advances* 7, 1-8.
- [94]. Car.A., Stropnik, C., Yave,W. And Peinemann, K.V., 2008, Tailor-made Polymeric Membranes based on Segmented Block Copolymers for CO₂ Separation, *Advanced Functional Materials*, 18, 2815-2823.
- [95]. Patel, N.P. and Spontak, R.J., 2004, Mesoblends of Polyether Block Copolymers with Poly(ethylene glycol), *Macromolecules*, 37, 1394-1402.
- [96]. James, J., Thomas,S., Kalarikkal, N., Weimin, Y. and Pal, Kaushik., 2019, *Processing and Characterization of Multicomponent Polymer Systems*, Apple Academic Press, New York, ISBN: 978042946794.
- [97]. Teoh,R.L., Guice, K.B. and Loo, Y.L., 2006, Atom Transfer Radical Copolymerization of Hydroxyethyl Methacrylate and Dimethylaminoethyl Methacrylate in Polar Solvents, *Macromolecules*, 39, 8609-8615.
- [98]. Dave, V. and Patel, H.S., 2017, Synthesis and characterization of interpenetrating polymer networks from transesterified castor oil based polyurethane and polystyrene, *Journal of Saudi Chemical Society*, 21 (1), 18-24.
- [99]. Chen, S., Wang, Q. and Wang, T., 2011, Hydroxy-terminated liquid nitrile rubber modified castor oil based polyurethane/epoxy IPN composites: Damping, thermal and mechanical properties, *Polymer Testing*, 30, 726-731.
- [100]. Munoz, R.C., Gil, M.V., Ahmad, M.Z. and Fila,V., 2017, Matrimid ® 5218 in preparation of membranes for gas separation: Current state of the art, *Chemical Engineering Communications*, 205 (2), 161-196.
- [101]. Du, J.R., 2008, *Studies on Poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) Composite Membranes for Gas Separation and Pervaporation*, Thesis (PhD), University of Waterloo.
- [102]. Saimani, S. and Mauro, M.Dal-Cin., 2010, Separation performance of asymmetric membranes based on PEGDa/PEI semi-interpenetrating polymer network in pure and binary gas mixtures of CO₂, N₂, and CH₄, *Journal of membrane science*, 362, 353-359
- [103]. Nagel, C.and Fritsch.D.,2002, Free volume and transport properties in highly selective polymer membranes, *Macromolecules*, 35, 2071-.
- [104]. Budd, P.M., Msayip, K.J., Tattershall, C.E., Ghanem, B.S., Reynolds,K.V., McKeown, N.B. and Fritch, D., 2005, Gas separation membranes from polymers of intrinsic microporosity, *Journal of Membrane Science*, 251, 263-269.
- [105]. Shida,Y. and Sakaguchi.T., 2006, Synthesis and properties of membranes of poly(diphenylacetylenes) having fluorines and hydroxyl groups, *Macromolecules*, 39, 569.
- [106]. Zimmerman,M.C. and Koros, J.K., 1998, Polypyrrolones for membrane gas separations. 1. Structural comparison of gas transport and sorption properties, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 37, 1235-1249.
- [107]. Ji, P. and Cao, Y., 2010, Impacts of coating condition on composite membrane performance for CO₂ separation, *Separation and Purification Technology*, 71, 160-167.
- [108]. Song, G.and Wang, L., 2018, Gas transport properties of polyimide membranes bearing phenyl pendant group, *High Performance Polymers*, 30 (2), 161-171.
- [109]. Wang, L. and Zhou, M., 2008, The gas permeation properties of 6FDA-2,4,6-trimethyl-1,3-phenylenediamine (TMPDA)/1,3- phenylenediamine (mPDA) copolyimides, *Polymer Bulletin*, 60 137.

- [110]. Merkel, T.C. and Pinnau, I., 2006, *Gas and vapor transport properties of perfluoropolymers*, Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation, In: Yampolskii Y. Pinnau, I. ve Freeman, B.D. (Eds.), John Wiley & Sons Ltd, 249.
- [111]. Macchione, M. and Jansen, J.C., 2007, Experimental analysis and simulation of the gas transport in dense Hyflon AD60X membranes, *Polymer*, 48, 2619.
- [112]. Nagai, K., Higuchi, A. and Nakagawa, T., 1995, Gas permeability and stability of poly (1 trimethylsilyl-1-propyne-co-1-phenyl-1-propyne) membranes, *Journal of Polymer Science*, 33, 289.
- [113]. Low, B.T. and Chung, T.S., 2009, Tuning the free volume cavities of polyimide membranes via the construction of pseudo-interpenetrating networks for enhanced gas separation performance, *Macromolecules*, 42, 7042-7054



7 ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Volkan Orhan Tekin
Doğum Yeri	İstanbul
Doğum Tarihi	27.08.1982
Uyruğu	☒ T.C. ☐ Diğer:
Telefon	05344731723
E-Posta Adresi	faustekin82@yahoo.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Anadolu Üniversitesi
Fakülte	Açıköğretim Fakültesi
Bölümü	Sosyoloji
Mezuniyet Yılı	2015
Lisans	
Üniversite	Anadolu Üniversitesi
Fakülte	İşletme Fakültesi
Bölümü	İşletme
Mezuniyet Yılı	2005
Lisans	
Üniversite	Anadolu Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Mimarlık Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2005

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Kimyasal Teknolojiler
Mezuniyet Yılı	2007

Doktora	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Kimyasal Teknolojiler

Makale ve Bildiriler
Avrupa Birliği Su Çerçeve Direktifi ve Direktifin Türkiye’de Uygulanması, Volkan Orhan Tekin, Ahmet Uğurelli, Gürdal Kanat, International Sustainable Water and Waste Water Management Symposium, 26-28 Ekim 2010, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye