

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**SÜLFOLANMIŞ POLİSÜLFON NANOKOMPOZİT MEMBRANLAR
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Büşra KÖROĞLU

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nilgün KIZILCAN

HAZİRAN 2023

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**SÜLFOLANMIŞ POLİSÜLFON NANOKOMPOZİT MEMBRANLAR
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Büşra KÖROĞLU
(509191247)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nilgün KIZILCAN

HAZİRAN 2023

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 509191247 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Büşra KÖROĞLU, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “SÜLFOLANMIŞ POLİSÜLFON NANOKOMPOZİT MEMBRANLAR HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Nilgün KIZILCAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Nilgün KIZILCAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Yeşim HEPUZER
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Dolunay DAŞDAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 24 Mayıs 2023
Savunma Tarihi : 19 Haziran 2023





Aileme,



ÖNSÖZ

Bu çalışmanın hazırlanması ve yürütülmesi sürecinde başta fikirleriyle, tecrübeleriyle destek veren, yönlendiren tez danışmanım Prof. Dr. Nilgün Kızılcın olmak üzere;

Membran hazırlama sürecinde yardımlarını esirgemeyen üniversitemizin çevre mühendisliği bölümündeki Öğr. Gör. Sevede Korkut'a;

Yüksek lisans eğitimime TÜBİTAK 2210 Yurt İçi Lisansüstü Burs Programı kapsamında destek veren TÜBİTAK'a; ve TYL-2022-43600 proje nolu Yüksek Lisans Tez Projemi finansal olarak destekleyen İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine (İTÜ-BAP Proje No: TYL-2022-43600) çok teşekkür ederim.

Bugüne kadar maddi manevi hiçbir desteđini esirgemeyen tüm aileme;

Çok teşekkür ederim.

Haziran 2023

Büşra KÖROĞLU
Kimya Öğretmeni



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1 Polisülfonlar ve Bisfenol A Polisülfon	3
2.1.1 Bisfenol A	4
2.1.2 Polisülfonların sentez yöntemleri	8
2.1.2.1 Ullman reaksiyonu	8
2.1.2.2 Nikel birleşme reaksiyonları	9
2.1.2.3 Nükleofilik aromatik sübtitüsyon	9
2.1.2.4 Friedel Crafts elektrofilik sübtitüsyon	14
2.1.3 Polisülfonların modifikasyonu	15
2.1.3.1 Polisülfonların monomer modifikasyonu ile sülfonasyonu	16
2.1.3.2 Polisülfonların post modifikasyon yöntemi ile sülfonasyonu	17
2.1.4 Polisülfonların yakıt hücrelerinde membran olarak kullanılması	20
2.2 Membranlar	22
3. DENEYSEL KISIM	27
3.1 Kullanılan Kimyasallar	27
3.2 Kullanılan Cihazlar	27
3.3 Deneysel Çalışmalar	27
3.3.1 Bisfenol A sentezi	27
3.3.2 Bisfenol A polisülfon sentezi	27
3.3.3 Bisfenol A polisülfonun sülfonasyonu	28
3.3.4 Membran sentezi	28
3.3.4.1 PSU membran sentezleri	28
3.3.4.2 Katkılı ticari PSU membran sentezleri	29
4. KARAKTERİZASYON	31
4.1 Bisfenol A	31
4.2 Polisülfon Karakterizasyonu	34
4.3 Membran Karakterizasyonları	35
4.3.1 FTIR analizleri	35
4.3.2 Temas açısı ölçümleri	37
4.3.3 SEM görüntüleri	39
4.3.4 Dayanım testi sonuçları	42

5. SONUÇLAR	43
KAYNAKLAR.....	45
ÖZGEÇMİŞ.....	49



KISALTMALAR

PSU	: Polisülfon
SPSU	: Sülfolanmış Polisülfon
FTIR	: Fourier Transform Infrared
PEMFC	: Proton Değişimli Membran Yakıt Hücresi Veya Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi
BPA	: Bisfenol A
THF	: Tetrahidrofuran
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMAc	: N,N'-Dimetilasetamid
DMFC	: Direkt Metanol Yakıt Hücresi
MCFC	: Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi
PAFC	: Fosforik Asit Yakıt Hücresi
SOFC	: Katı Oksit Yakıt Hücresi
AFC	: Alkali Yakıt Hücresi
IEC	: İyon Değişim Kapasitesi
DMF	: Dimetilformamid
DSC	: Differential Scanning Calorimetry
GPC	: Gel Permeation Chromatography
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
PVC	: Polivinil Klorür
UV	: Ultraviyole
TMCIS	: Trimetil Silil Klorosülfonat
DCE	: 1,2-Dikloroetan
HCl	: Hidroklorik Asit



SEMBOLLER

°C	: Santigrad Derece
ml	: Mililitre
N	: Newton
mg	: Miligram
L	: Litre
nm	: Nanometre
kcal	: Kilokalori
g	: Gram
ppm	: Milyonda Bir
µm	: Mikrometre
mmol	: Milimol
rpm	: Bir Dakikada Gerçekleşen Devir Sayısı
m/z	: Kütle/Yük



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2. 1 : Bisfenol A'nın genel özellikleri..... 6





ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2. 1 : Polisülfon (a), polietersülfon (b), polifenilsülfon (c).....	3
Şekil 2. 2 : Poli (p-fenilensülfon).....	4
Şekil 2. 3 : Bisfenol A'nın molekül yapısı.....	5
Şekil 2. 4 : Bisfenol A'nın reaksiyon mekanizması.....	7
Şekil 2. 5 : 2,4-izopropilidendeifenol (o,p-izomeri) ve 2,2-izopropilidendifenol (o,o-izomeri).....	8
Şekil 2. 6 : Ni birleşme reaksiyonları ile polisülfon eldesi.....	9
Şekil 2. 7 : Poliarilen eter sülfonların genel sentez şeması.....	11
Şekil 2. 8 : Zayıf baz yöntemi ile bisfenol A polisülfon sentezi.....	12
Şekil 2. 9 : Fenat ve su oluşumu.....	13
Şekil 2. 10 : Friedel Crafts elektrofilik sübstitüsyon mekanizması.....	15
Şekil 2. 11 : Elektrofilik sübstitüsyon yöntemi ile sülfonasyon.....	16
Şekil 2. 12 : Post modifikasyon yöntemlerinin genel gösterimleri.....	18
Şekil 2. 13 : Bisfenol A polisülfonun TMCIS ile sülfolanması.....	19
Şekil 2. 14 : Yakıt pili şematik gösterimi.....	21
Şekil 2. 15 : PEM yakıt hücresinde gerçekleşen reaksiyonlar.....	21
Şekil 3. 1 : Dr. Blade ile membran sentezinin şematik gösterimi (Frederichi ve diğ., 2021).....	29
Şekil 3. 2 : AEROLSİL®R 972 yüzey grupları.....	29
Şekil 3. 3 : R812 kodlu silika.....	29
Şekil 3. 4 : 200 kodlu silika.....	30
Şekil 4. 1 : Bisfenol A'ya ait FTIR spektrumu.....	31
Şekil 4. 2 : Bisfenol A'ya ait C NMR spektrumu.....	32
Şekil 4. 3 : Bisfenol A'ya ait H NMR spektrumu.....	32
Şekil 4. 4 : Bisfenol A'ya ait kütle spektrumu.....	33
Şekil 4. 5 : Bisfenol A'ya ait DSC diyagramı.....	33
Şekil 4. 6 : BPA polisülfon FTIR spektrumu.....	34
Şekil 4. 7 : BPA polisülfon C NMR spektrumu.....	34
Şekil 4. 8 : BPA polisülfon H NMR spektrumu.....	35
Şekil 4. 9 : Ticari PSU membran FTIR spektrumu.....	35
Şekil 4. 10 : SiO ₂ katkılı polisülfon membrana ait FTIR grafiği.....	36
Şekil 4. 11 : R972 katkılı polisülfon membran sentezi.....	36
Şekil 4. 12 : R812 katkılı polisülfon membrana ait FTIR spektrumu.....	37
Şekil 4. 13 : Petri kabında hazırlanan PSU membran FTIR grafiği.....	37
Şekil 4. 14 : Ticari PSU membran temas görüntüsü ve temas açısı ölçüsü.....	38
Şekil 4. 15 : R972 katkılı membrana ait temas açısı ölçümleri.....	38
Şekil 4. 16 : R812 katkılı membrana ait temas açısı ölçümleri.....	38
Şekil 4. 17 : SiO ₂ katkılı membrana ait temas açısı ölçümleri.....	38
Şekil 4. 18 : PSU membrana ait temas açısı ölçümleri.....	39
Şekil 4. 19 : Membranların temas açıları ortalaması.....	39
Şekil 4. 20 : Ticari PSU plaka membrana ait SEM görüntüsü.....	40
Şekil 4. 21 : Petri kabında hazırlanan membrana ait SEM görüntüleri.....	40
Şekil 4. 22 : R972 silika katkılı membrana ait SEM görüntüleri.....	41

Şekil 4. 23 : R812 silika katkılı membrana ait SEM görüntüleri.....	41
Şekil 4. 24 : 200 kodlu silika katkılı membranlara ait SEM görüntüleri.....	42



SÜLFOLANMIŞ POLİSÜLFON NANOKOMPOZİT MEMBRANLAR HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Polisülfonlar şeffaf, sert ve dayanıklı termoplastik malzemelerdir. Polisülfonların en basit tekrar eden birimleri sülfon, eter ve aril birimleridir. Polisülfonlar ana zincir yapısından dolayı diğer birçok polimerik malzemeye göre yüksek camsı geçiş sıcaklığı (180°C- 250°C) gösterirler. Asitlere, bazlara ve yüksek sıcaklıklarda hidrolize karşı dirençlidirler. Bu özelliklerinden dolayı biyokimya, gıda endüstrisi, medikal endüstrisi, otomobil endüstrisi gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar. Polisülfonlar ayrıca ana zincirdeki diaril sülfon grubu nedeniyle iyi film oluşturma özellikleri sunar. Polisülfonların tekrar üretilebilirliği ve gözenek kontrolünün kolaylığı, membran olarak kullanımlarını arttırmıştır. İlk polisülfon membran, aşırı pH koşullarında polisülfonların termal stabilitesi ve yüksek direnci nedeniyle selülozik membranlara alternatif olarak 1960'larda üretilmiştir.

Her geçen gün biraz daha gelişen sanayi ve artan enerji talebi küresel bir enerji tüketimini beraberinde getirmektedir. Yakıt hücreleri fosil yakıt sonrası dünya için umut vaat eden bir teknolojidir. Yakıt hücrelerinin büyük ölçüde ticarileşmesi için yakıt hücrelerini iyileştirme ve maliyeti düşürme amacıyla birçok çalışma yapılmaktadır. Yakıt hücrelerinin performansını etkileyen faktörlerden bir tanesi membranlardır. Üstün kimyasal kararlılıkları, proton iletkenlikleri ve mekanik özelliklerinden dolayı Nafion en yaygın kullanılan membran türüdür. Ancak çalışma sıcaklığının 100°C'nin altında olması, yüksek maliyet, oksijen sızıntısı, yakıt geçişi, biyolojik kirlenme gibi problemler yüksek performanslı yeni membranlar üzerine çalışmalar yapmayı gerekli kılmaktadır. Proton iletkenliğini ve hidrofiliğini artıran temel yöntemlerden bir tanesi polimerlerin sülfonasyonudur. Membran performansını artıran bir diğer yöntem ise katkılı membran hazırlamaktır.

Polisülfon ana zincirindeki aromatik halkalar, polimerin fiziksel özelliklerini değiştirmek için elektrofilik veya nükleofilik reaksiyonlara izin verir. Polisülfonların fiziksel ve kimyasal özelliklerini güçlendirmek veya iyileştirmek için polisülfon ana zinciri üzerinde yapılan bu kimyasal modifikasyonlar iki şekilde gerçekleştirilebilir. Bunlar post-polimerizasyon ve fonksiyonel monomer yöntemleridir. Polisülfonların post modifikasyonu polimer sentezlendikten sonra nükleofilik ve elektrofilik reaksiyonlarla gerçekleştirilir. Post modifikasyonlarda iki yaklaşım vardır. Bunlar uç zincir modifikasyonları ve yan zincir modifikasyonlarıdır. Polimerlerin yan zincir modifikasyonu, fonksiyonel gruplar veya polimerler eklemek için çok önemli bir yaklaşımdır. İlk olarak yan zincirdeki grupların aktivasyonu ve daha sonra diğer gruplarla kimyasal reaksiyon ile saf polimere kıyasla üstün özelliklere sahip modifiye polimerler elde edilir.

Sülfonasyon, daha yüksek su akışı, iyileştirilmiş geçirgenlik ve proton iletkenliği gibi membran özelliklerini ve hidrofiliğini artırmak için kullanılan en güçlü ve çok yönlü

bir polimer modifikasyonudur. Polisülfonların sülfonasyonu elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonları ile oluşur.

PEM yakıt hücresinde hidrojen membranın görevi protonun anottan katota iletmektir. Membranın yapısındaki su molekülleri proton ile zayıf hidrojen bağları kurarak protonu anottan katota taşır. Membran yüzeyindeki aktif gruplar hidrojende elektron kopartırken yapısındaki su da oluşan protonu anottan katota iletir. Protonlar membran içerisinde su molekülleri tarafından taşınıyor olması, su tutma kapasitesinin proton iletkenliği ile doğru orantılı olmasına neden olur. Proton iletkenliğini etkileyen bir diğer faktör ise iyon değiştirme kapasitesidir. Proton değişimli membranların belirli özelliklere sahip olması gerekir. Bunlar, yüksek akım iletkenliği için yüksek iyon değiştirme kapasitesi, düşük elektrik direnci mekanik dayanıklılık, kimyasal kararlılık, şişmeye karşı direnç, düşük metanol geçişi ve düşük maliyettir. Membranın mekanik dayanıklılığı polimerin kimyasal yapısına bağlıdır. Membran yapısında yüksek miktarda negatif alanların varlığı membranın mekanik dayanıklılığını azaltır. Fakat yüksek akım için yüksek iyon değiştirme kapasitesine ihtiyaç olduğundan ideal bir kombinasyonu belirlenmesi önemlidir.

Bu çalışmada bisfenol A sentezinden başlanarak polisülfon sentezlenmiş ve ardından sentezlenen bu polisülfon daha gelişmiş özelliklere sahip membran elde etmek amacıyla sülfolanarak modifiye edilmiştir. Bisfenol A polisülfon membran, bisfenol A sülfolanmış polisülfon membran ve silika katkılı bisfenol A polisülfon membranlar üretilmiştir.

Bisfenol A sentezi fenol ve asetonun 2:1 stokiyometrik oranında, %70 sülfürik asit varlığında oda koşullarında gerçekleşen reaksiyonunu ile gerçekleştirilmiştir. Polisülfon sentezi için birçok yöntem vardır. Bu çalışmada bisfenol A polisülfon sentezi Nükleofilik aromatik süstitüsyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

Membran hazırlık tekniği olarak faz inversiyonu kullanılmıştır. Bu proseste polimer sıvı formdan katı forma belirli şartlar altında dönüştürülür. Katılaştırma tekniği olarak farklı yöntemler uygulanabilir. Bu çalışmada daldırma çöktürme yöntemi ile tabaka membran olarak polisülfon ve katkılı polisülfon membranlar hazırlanmasının yanında solvent buharlaştırma yöntemi ile de grafen oksit katkılı membran hazırlanmıştır.

Sentezlenen polimerlerin karakterizasyonu DSC, GPC, FTIR ve NMR ile yapılmıştır. Hazırlanan membranların karakterizasyonları için SEM görüntüleri alınmış, temas açıları ölçülmüş, dayanıklılık ölçümü 10 N'a kadar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar kıyaslanmıştır.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITE SULFONATED POLYSULFON MEMBRANES

SUMMARY

Polysulfones are transparent, rigid and durable thermoplastic materials. The simplest repeating units of polysulfones are sulfone, ether, and aryl units. Polysulfones show a high glass transition temperature (180°C- 250°C) compared to many other polymeric materials due to their main chain structure. They are resistant to acids, bases and hydrolysis at high temperatures. Because of these properties, they are used in many fields such as biochemistry, food industry, medical industry, automobile industry. Polysulfones also offer good film-forming properties due to the diaryl sulfone group in the main chain. The reproducibility of polysulfones and the ease of pore control have increased their use as membranes. The first polysulfone membrane was produced in the 1960s as an alternative to cellulosic membranes due to the thermal stability and high resistance of polysulfones under extreme pH conditions.

The ever-developing industry and the increasing demand for energy bring about a global energy consumption. Fuel cells are a promising technology for the post-fossil fuel world. Many studies have been carried out to improve fuel cells and reduce costs for the commercialization of fuel cells. One of the factors affecting the performance of fuel cells is membranes. Nafion is the most widely used membrane type because of its superior chemical stability, proton conductivity, and mechanical properties. However, problems such as operating temperature below 100°C, high cost, oxygen leakage, fuel transfer, and biological contamination make it necessary to work on new high-performance membranes. One of the main methods to increase proton conductivity and hydrophilicity is the sulfonation of polymers. Another method that increases membrane performance is to prepare a doped membrane.

Aromatic rings in the polysulfone main chain allow electrophilic or nucleophilic reactions to change the physical properties of the polymer. These chemical modifications on the polysulfone main chain to strengthen or improve the physical and chemical properties of polysulfones can be carried out in two ways. These are the post-polymerization and functional monomer methods. In both methods, functional groups are successfully incorporated into the polysulfone main chain, but for example for the sulfonation, the location and the amount of the sulfonic acid groups in the repeat unit are different for each technique. In functional monomer modification, the monomers are modified prior to condensation in order to gain more control over the chemical structure of the polymer. This approach involves a multi-step procedure, and modification is required at each step. Added functional groups should not react with the monomer and also remain stable until the polymerization is complete. Post modification of polysulfones is carried out by nucleophilic and electrophilic reactions after polymer synthesis. There are two approaches to post modifications. These are the end chain modifications and the side chain modifications. End groups of the polymers can be modified. If the end groups are bifunctional, they can be involved in

polymerization reactions. And they result in block and graft copolymers or networks. Side chain modification of polymers is a very important approach for adding functional groups or polymers. Modified polymers with superior properties compared to the pure polymer are obtained by first activating the groups in the side chain and then chemical reaction with other groups.

Sulfonation is the most powerful and versatile polymer modification used to increase hydrophilicity and membrane properties such as higher water flow, improved permeability and proton conductivity. The sulfonation of polysulfones occurs by electrophilic aromatic substitution reactions. In this study, bisphenol A polysulfone was sulfonated using chlorosulfonic acid in a concentrated sulfuric acid medium.

The task of the hydrogen membrane in the PEM fuel cell is to transmit the proton from the anode to the cathode. The water molecules in the structure of the membrane form weak hydrogen bonds with the proton and carry the proton from the anode to the cathode. While the active groups on the membrane surface remove electrons from the hydrogen, the water in its structure transmits the proton formed from the anode to the cathode. The fact that protons are carried by water molecules in the membrane causes the water holding capacity to be directly proportional to the proton conductivity. Another factor affecting the proton conductivity is the ion exchange capacity. Proton exchange membranes must have certain properties. These are high ion exchange capacity for high current conductivity, low electrical resistance, mechanical strength, chemical stability, resistance to swelling, low methanol permeability, and low cost. The mechanical strength of the membrane depends on the chemical structure of the polymer. The presence of high amounts of negative areas in the membrane structure reduces the mechanical durability of the membrane. However, since high ion exchange capacity is required for high current, it is important to determine an ideal combination.

In this study, starting from bisphenol A synthesis, polysulfone was synthesized and then this synthesized polysulfone was modified by sulfonation in order to obtain a membrane with more advanced properties. Bisphenol A polysulfone membrane, sulfonated bisphenol A polysulfone membrane and silica membranes were produced.

In membrane synthesis, membranes were prepared by pouring directly into petri dishes and Dr.Blade method for only flat membrane. In order for polymer solution to solidify and form the membrane, the solutions in petri dishes except solution include grafen oxide, and solution carried out by Dr.Blade method was immersed directly in a water bath. This process is called phase inversion method. In this process, DMAc in it and water were replaced in order to allow membrane to have a porous structure.

Bisphenol A synthesis was carried out by the reaction of phenol and acetone at a stoichiometric ratio of 2:1 in the presence of 70% sulfuric acid under room conditions. There are many methods for the synthesis of polysulfone. In this study, bisphenol A polysulfone synthesis was performed by nucleophilic aromatic substitution method.

After the polymer synthesis, 20% polysulfone solutions were prepared with DMAc and polysulfone membranes were produced by two different methods. In addition, polymer solutions were prepared using 2% silica, 18% polysulfone and 80% DMAc. And then the doped polymer solutions and one of the polysulfone solution were prepared by pouring it into a petri dishes. Then three different silica-doped solutions and one of the polysulfone solution in petri dishes and the membrane prepared by Dr.Blade method were directly immersed in a water bath. Phase inversion was used as the membrane preparation technique. In this process, the polymer is converted from liquid form to solid form under certain conditions.

Characterization of synthesized polymers was done by DSC, GPC, FTIR, NMR and dynamic mechanical analyzer. For the characterization of the prepared membranes, SEM images were taken, contact angles were measured, and durability up to 10 N was measured and FTIR was also used for the analysis of membranes. And then the obtained results are compared with each other and the literature.

As a result of the analysis, the graphene oxide doped membrane has a higher contact angle than the polysulfone membranes, contrary to the data in the literature. The flat membrane prepared by the Dr. Blade method has a lower contact angle than all and has been the most hydrophilic membrane among the prepared membranes. While two of the silica doped membranes had a lower contact angle than the polysulfone membrane prepared by the same method, the third silica doped membrane had a higher contact angle than the polysulfone membrane.





1. GİRİŞ

Aromatik polisülfonlar, yüksek sıcaklıklara dayanıklılık, esneklik, sertlik ve iyi mekanik özellikler gibi kayda değer ölçüde yararlı özelliklere sahip yüksek yapılı termoplastiklerdir. Yüksek sıcaklıklarda asitlere, bazlara ve hidrolize karşı dirençlidirler. Bu özelliklerinden dolayı biyokimya, gıda endüstrisi, medikal endüstri, otomobil endüstrisi gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar. Bu projede Polisülfon (PSU), sentezi, bisfenol A dan başlanacak ve bisfenol A'nın fenil sülfonil klorür ile kondenzasyon polimerizasyonu üzerinden gerçekleştirilmiştir. Sülfolanmış polisülfon (SPSU)'da sülfonasyon derecesi ve sülfonasyonu doğrulamak için FTIR ile karakterize edilmiştir. PSU düşük maliyet, kimyasal mekanik ve termal kararlılık özelliği ile membran hazırlama için uygun bir materyaldir ve yüksek hidrofilitesi bioreaktörlerdeki membranların kirlenmesine neden olabilir. Bu alanda kullanılan inorganik malzemelerden TiO₂ ve SiO₂ polimer için hidrofilik dolgu maddesi olarak iyi bir aday uygun bir hidrasyonun korunmasına yardımcı olacağı ve çalışma koşulları altında membranın mekanik özelliklerini iyileştireceği de düşünülmektedir Sülfolanmış polisülfon polimeri, nanosilika ile karıştırılarak kompozit membranlar hazırlanmıştır. Membranların su absorpsiyonu, proton iletkenlik ölçümleri ile karakterizasyonu yapılabilir. Sentezlenen polisülfon polimerinin molekül ağırlığı düşük olacağı düşünülerek membran yapımında kullanılan molekül ağırlığı yüksek ticari polisülfon tedarik edilerek sentezlenen polisülfon ile özellikleri karşılaştırılmış ve ticari polisülfonda sülfolanarak, levha membran hazırlanarak özellikleri tespit edilerek karakterize edilmiştir.

Polimerik/inorganik kompozit membranlar, ikili işlevleri nedeniyle büyük ilgi görürler; organik maddenin spesifik kimyasal reaktivitesi ve esnekliği gibi polimer omurgasının yanı sıra mekanik özellikler ve inorganik omurganın termal kararlılığı polimerik kompozit membranlarda önemlidir. Son yıllarda organik-inorganik kompozitler polimer membran yakıt hücreleri (PEMFC) için araştırılmaktadır. Bu alanda kullanılan inorganik malzemelerden TiO₂ ve SiO₂ polimer için hidrofilik dolgu maddesi olarak iyi bir aday uygun bir hidrasyonun korunmasına yardımcı olduğu için

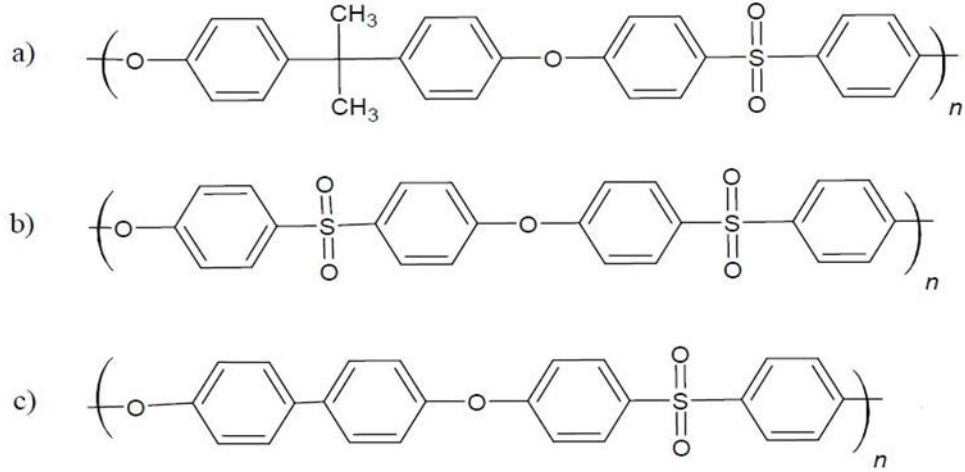
membranların yakıt hücresi çalışma koşulları altında membranın mekanik özelliklerini iyileştireceği de düşünülmektedir. TiO_2 ve SiO_2 ile hazırlanan kompozit PSU levhaları hazırlamak için kullanılan organik çözücülerle de uyumluluk gösterdiği bilinmektedir. Bu özellikler, ısısal kararlı ve aglomerasyon olmadan homojen dağılım sağlaması amacı ile PSU nanokompozit membranların hazırlanması için önemlidir. Günümüzde, elektrikli ve hibrit araçlarda yakıt hücrelerinde ticari membranlar nafiundur ve yapısında polisülfona benzer aromatik halkalar bulunmaktadır. Kullanım sıcaklığı $80^{\circ}C$ 'ye kadardır. Bu çalışmada sülfolanmış polisülfon membranların özellikleri ticari membranların yerine kullanılabilirliği araştırılacaktır.



2. TEORİK KISIM

2.1 Polisülfonlar ve Bisfenol A Polisülfon

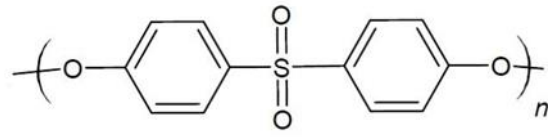
Polisülfonlar şeffaf, sert ve dayanıklı termoplastik malzemelerdir. Polisülfonlar tekrar eden birimlerinde sülfon grubunun varlığı ile karakterize edilirler. Aromatik veya alifatik olabilirler. Günümüzde polisülfon kavramı çoğunlukla aromatik polisülfonları belirtmek için kullanılır (El-Hibri ve Weinberg, 2002). Polisülfonların en basit tekrar eden birimleri sülfon, eter ve aril birimleridir. Ana zincir bu birimlere ek olarak bir dizi başka bağlı birimler içerebilir. Bunlardan en çok dikkat çekenini ise bisfenol A bazlı polisülfonun tekrar eden birimlerinin bir parçası olan izopropiliden bağlarıdır. Standart bir isimlendirme olmaması genellikle isimlendirmenin anlamı konusunda karışıklığa neden olur (El-Hibri ve Weinberg, 2002). Aşağıda şekil 2.1’de polisülfon, polietersülfon ve polifenilsülfon’un yapıları örnek olarak verilmiştir.



Şekil 2. 1 : Polisülfon (a), polietersülfon (b), polifenilsülfon (c).

Polisülfonlar ana zincir yapısından dolayı diğer birçok polimerik malzemeye göre yüksek camsı geçiş sıcaklığı (180°C- 250°C) gösterirler. Asitlere, bazlara ve yüksek sıcaklıklarda hidrolize karşı dirençlidirler. Bu özelliklerinden dolayı biyokimya, gıda endüstrisi, medikal endüstrisi, otomobil endüstrisi gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar. En basit yapılı aromatik polisülfon, şekil 2.2’de gösterilen poli(p-

fenilensülfon)dur. 500°C'nin üzerinde bozunduğu için termoplastik davranış göstermez. Fenilen, sülfon (-SO₂-), eter (-O-) ve bazı durumlarda zincirdeki diğer gruplar ile karakterize edilirler. Ana zincir özellikleri, esnek olmayan SO₂ bağlarıyla bağlanan esnek eter ve katı fenil gruplarından oluşur. Poli(arilen eter sülfon)'lar, olağanüstü termal ve mekanik özelliklere sahip sert amorf termoplastiklerdir. Aril eter bağındaki dönmeden kaynaklanan gevşemeler ve bir sülfon-su kompleksinin gevşemeleri nedeniyle, yaklaşık 100 °C'de bir beta (β) gevşemesi de bu kopolimerlerin karakteristik özelliğidir (Arnett, 2009).



Şekil 2. 2 : Poli (p-fenilensülfon).

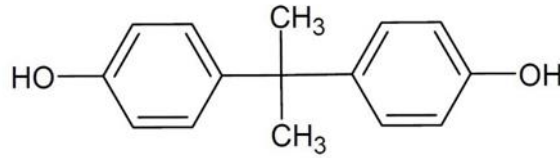
Polisülfonlar tıbbi cihazlardan otomotiv sanayine, elektrik sanayinden besleme sistemlerine, membranlardan gıda sanayine kadar çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Polisülfonlar ayrıca ana zincirdeki diaril sülfon grubu nedeniyle iyi film oluşturma özellikleri sunar. Polisülfonların tekrar üretilebilirliği ve gözenek kontrolünün kolaylığı, membran olarak kullanımlarını arttırmıştır. İlk polisülfon membran, aşırı pH koşullarında polisülfonların termal stabilitesi ve yüksek direnci nedeniyle selülozik membranlara alternatif olarak 1960'larda üretilmiştir.

Polisülfon sentezinde kullanılan birkaç yöntem olsa da bunlardan bir tanesi yıllar içerisinde en pratik yöntem olduğunu ve çok yönlü olduğunu kanıtlamıştır. Bu polikondenzasyon yönteminde eşmolar 4-4'-dihalodifenilsülfon (genellikle diklorodifenilsülfon) ve bisfenol A, baz varlığında aromatik eter bağları meydana getiren reaksiyonları verir. Bu yöntemde yan ürün olarak oluşabilecek olan alkali tuzlarının oluşumu engellenmiş olur (El-Hibri ve Weinberg, 2002). Ticari ölçekteki üretimler için neredeyse sadece bu yöntem kullanılır.

2.1.1 Bisfenol A

Bisfenoller iki fenolün hidrokarbon köprüsü ile bağlandığı bileşikleridir. Bisfenoller oda koşullarında renksiz, kokusuz ve katı halde bulunurlar. Bisfenoller suda çözünmezler. Organik çözücülerdeki çözünürlüğü ise yapılarındaki gruplar

tarafından belirlenir. Bisfenoller, yüksek kaliteli termoset malzemelerde ve termoplastiklerde ara ürün olarak ve verniklerde hammadde olarak kullanılır. Kauçuk ve plastiklerde antioksidan olarak kullanılır. Bisfenollerin polariteleri ve uzun moleküler yapıları nedeniyle kaynama noktaları oldukça yüksektir. Kaynama sırasında sık sık bozunmasından dolayı bisfenoller nadiren damıtılır. Bisfenollerin kimyasal özelliklerini fenolik OH grupları, aromatik halkalar ve alkil köprüleri belirler. Hidroksi gruplarında eterleşme ve esterleşme reaksiyonları gerçekleşirken, aromatik halkada süstitüsyon ve hidrojenasyon reaksiyonları gerçekleşir. Bisfenoller iki işlevli olduklarından, yüksek molekül ağırlıklı lineer polyesterler ve polieterler üretmek için uygundur. Bisfenol A (şekil 2.3) bu gruptaki en önemli bisfenoldür. 2,2-bis (4-hidroksifenil) propan, ticari olarak Bisfenol A (BPA) olarak bilinmektedir. BPA iki fenol molekülü ve bir aseton molekülünün birleşmesi ile meydana gelir.



Şekil 2. 3 : Bisfenol A'nın molekül yapısı.

BPA ilk olarak 1891 yılında Rus kimyager Aleksandre Dianin tarafından hidroklorik asit katalizörlüğünde aseton ve fenolün kondenzasyonu sonucunda elde edilmiştir. Bisfenol A ilk kez 1923 yılında endüstriyel ölçekte Alman firması, Chemischen Fabriken tarafından, kaplama üretiminde ara ürün olarak üretilmiştir (Neagu, 1998). Dünya çapında en çok üretilen kimyasallardan biridir. 2004 yılında üretilen 3 milyon tonun bir tonu Amerika Birleşik Devletleri'nde üretilmiştir. (Shelby, 2008)

BPA çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Polikarbonatlar, epoksi reçineler, fenoksi reçineler ve akrilik reçinelerde ve diğer polyesterlerde reaktif olarak kullanılır. Halojenli formları alev geciktirici olarak kullanılırken, alkillenmiş formları kauçuk ve PVC gibi plastikler için stabilizör ve antioksidan olarak kullanılır. Gıda ambalajları için yapıştırıcı üretiminde, termal kâğıt üretiminde, su ve süt şişelerinin imalatında, diş dolgusu yapımında, mantara karşı ilaç yapımında, kurşun geçirmez camların film kaplamasında, iş güvenlik kasklarında ve daha birçok alanda kullanılmaktadır (Neagu, 1998; Erkman, 2014).

BPA oda koşullarında katı halde, fenolik kokulu, beyaz renkli ve kristal yapıdadır. Aseton, tetrahidrofuran (THF) ve dimetilsülfoksit (DMSO) gibi polar çözücülerde iyi çözünür. Sudaki çözünürlüğü 25°C'de 120 mgL⁻¹'dir (Erkman, 2014). Bisfenol A'nın genel özellikleri çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 2. 1 : Bisfenol A'nın genel özellikleri.

Jenerik Adı	Bisphenol A
IUPAC Adlandırması	2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propane
CAS numarası	80-05-7
Kimyasak Formülü	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
Molekül Ağırlığı	228.29
Erime Sıcaklığı	153-156
Renk	Beyaz

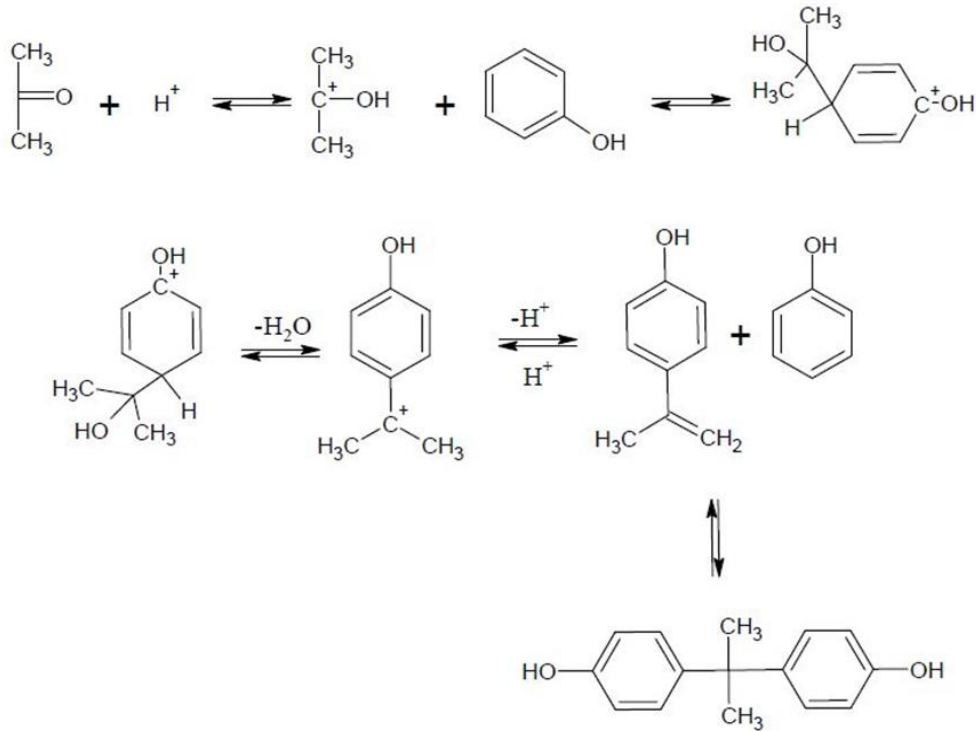
Lineer kondenzasyon ile yüksek kalitede, açık renkli, yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerin üretilmesinde monomerin saflığı yüksek olmalıdır. Birçok epoksi reçineleri üretiminde sıradan BPA yeterli olurken, polikarbonatların üretiminde çok yüksek saflıkta BPA gereklidir. Bu saflık oranı en az %99,8 olmalıdır (Neagu, 1998).

BPA kalitesini değerlendirmek için çeşitli yöntemler vardır. BPA'yı karakterize eden en önemli özellik renktir. UV analizi ile kütlece %50 BPA içeren aseton veya metanol çözeltisi, 420 ya da 450 nm'de taranarak renk tayini yapılabilir (Neagu, 1998; Akman, 2020). BPA'nın ne kadar saf olduğunu anlamak için en çok kullanılan yöntem erime noktası tayinidir. Saflaştırma işlemi yapılmamış ham BPA'da erime noktası yaklaşık olarak 140°C de başlar. Saf bileşiğin erime noktası ise 157°C'ye yükselir. İyi derece ticari bileşiklerin erime noktası ise 154°C, 155°C'dir. Kriyoskopik sabit literatürde 10°C olarak belirtilmiştir (Neagu, 1998). Safsızlık yüzdesini ölçmek için kullanılan bir diğer yöntem ise BPA'yı sikloheksan gibi parafinik bir çözücüde çözmektir.

Bisfenol A sentezinde bilinen en eski yöntem asit katalizörlüğünde asetonun iki mol fenol ile kondenzasyonudur. BPA üretiminde kullanılan ilk katalizör hidroklorik asittir. Kullanılan katalizörün türüne ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak pek çok yan ürün oluşur. Verim ve seçiciliği artırmak amacıyla ilk yöntem üzerinde gerekli çalışmalar yapılmış ve çeşitli modifikasyonlar gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak hidroklorik asit ve sülfürik asit gibi homojen asitlerin yanı sıra heterojen asitlerde kullanılabilir. Zeolit ve iyon değiştirici reçineler gibi heterojen asitler kullanıldığında kirliliğe bağlı aktivasyon kayıpları ile termal dayanımda düşüş gözlenir. Homojen katalizörler kullanıldığında verim ve seçicilik artarken katalizörün ham üründen

ayrılması heterojen katalizörlere kıyasla daha zordur. BPA üretiminde oluşum hızı ve verimi artırmak için ko-katalizörler de kullanılabilir (Akman, 2020).

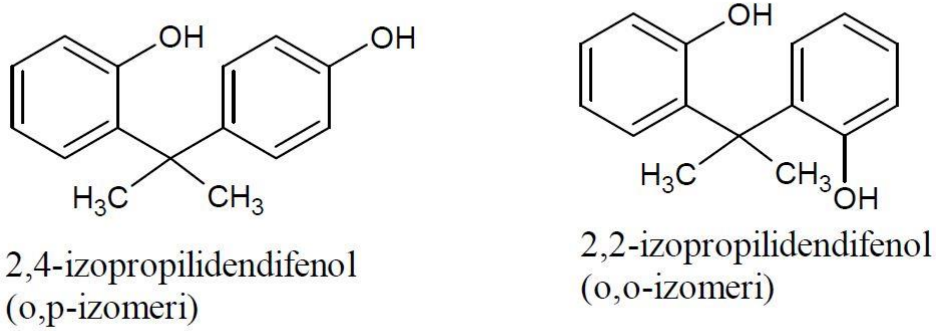
Fenol ve asetonun 2:1 stokiyometrik oranında, %70 sülfürik asit ya da derişik hidroklorik asit varlığında oda koşullarında gerçekleşen reaksiyonunun sonucunda bir süre sonra ham BPA kristalleri elde edilir. Hidroklorik asit kullanıldığında reaksiyon hızı daha fazladır ve saflaştırma daha kolaydır. Sülfürik asit kullanmanın avantajı ise daha basit ekip ekipmanlar kullanılması ve korozyon şiddetinin daha az olmasıdır. Sülfürik asit konsantrasyonu %70 ila %75 oranlarında tutularak sülfonasyon tepkimeleri en aza indirilir. Asit katalizörlüğünde 25°C’de gerçekleşen reaksiyonun oluşum ısısı 18,4 kcal/mol olarak hesaplanmıştır (Neagu, 1998). Reaksiyon mekanizması şekil 2.4’te verilmiştir.



Şekil 2. 4 : Bisfenol A'nın reaksiyon mekanizması.

Aromatik halkadaki protonun yer yer değiştirmesi de dahil reaksiyonlarda hem reaksiyon hızı hem de ürünlerin dağılımındaki denge, reaksiyon merkezindeki elektron yoğunluğundan etkilenirler. Elektron yoğunluğu para pozisyonunda orto pozisyonuna göre daha fazla olduğu için p,p-izomerinin (BPA) oluşma ihtimali daha yüksektir. Termodinamik açıdan p,p-izomerinin oluşması tercih edilir olsa da o,o-izomeri ve o,p-

izomerlerinin de oluşumu gözlemlenir. Şekil 2.5'te oluşan izomerlerin molekül yapıları verilmiştir. Olası yan ürünlerden bir diğeri ise oluşan BPA'nın tersiyon karbonyum iyonu ile reaksiyonu sonucunda trifenoller oluşur. Asetonun kendi içinde gerçekleştirdiği kondenzasyon tepkimeleri sonucunda ise mesitil oksit oluşur. Fenol oluşan bu mesitil oksit ile tepkimeye girerek kromanlar oluşturur. Sistemin reaktifliği yüksek olduğundan, oluşabilecek bir diğere yan ürün ise spirobiindan bileşigidir. Spirobiindan, 3 mol asetonun reaksiyonu sonucu oluşan foron ile 2 mol fenolün reaksiyon vermesiyle oluşur (Neagu, 1998).



Şekil 2. 5 : 2,4-izopropilidendeifenol (o,p-izomeri) ve 2,2-izopropilidendifenol (o,o-izomeri)

2.1.2 Polisülfonların sentez yöntemleri

Polisülfonların sentezinde kullanılan çeşitli yöntemler vardır. Bunlar Ullman eter sentezi, nikel birleşme reaksiyonları, nükleofilik aromatik süstitüsyon ve elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonlarıdır (Arnett, 2009).

2.1.2.1 Ullman reaksiyonu

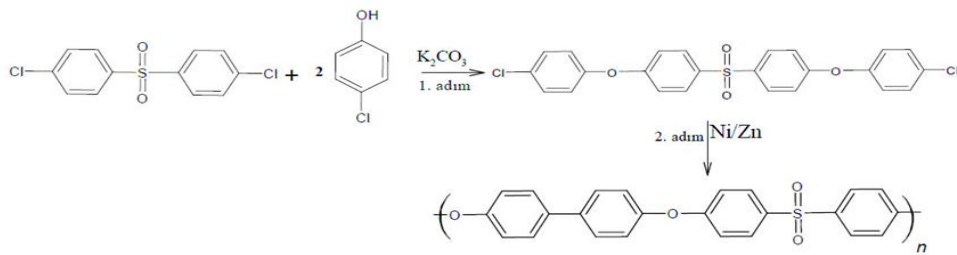
Ullman eter sentezi bakır katalizör eşliğinde fenolün aromatik halojenürler ile reaksiyonlarından oluşur. Ullman reaksiyonları daha çok küçük moleküller için araştırmalara konu olsa da aktif olmayan halojenürlerin kullanımı ile poli(arilen) eter yapısını oluşturması mümkündür. Ullman benzeri reaksiyonlar ile yüksek molekül ağırlıklı poliarilen eter eldesi çeşitli çalışmalarda rapor edilmiştir (Arnett, 2009). Stamatoff benzofenon ve nitrobenzen gibi yüksek sıcaklıklarda inert organik bir solventte kondense p-bromo-sodyum fenolat hazırlamak için bakır klorür ve katalizör olarak da baz kullanmıştır (Arnett, 2009). Bu yöntemin avantajı aromatik dibromo

bileşiminin elektron çekici grup tarafından aktive edilmesine gerek olmamasıdır (El-Hibri ve Weinberg, 2002).

Jurek ve diğ. (1987) bakır katalizör eşliğinde, bisfenoller ve dibromoarilenler ile Ullman birleşme reaksiyonları üzerinden yüksek molekül ağırlıklı poliarilen eter sentezlemiştir. Bu yaklaşımda bakır tuzlarının uzaklaştırılması zordur ve özel bromlu monomerler gerektirmektedir. Ayrıca yeniden üretilebilirliğini zayıftır.

2.1.2.2 Nikel birleşme reaksiyonları

Poliarilen eter hazırlığında halojenli aromatik bileşenlerden aromatik karbon-karbon bağı oluşturmak için Ni katalizli birleşme reaksiyonları kullanılabilir. Colon ve diğ. (1991) seçili aril diklorür ile nikel birleşme reaksiyonlarından poliarilen eter sülfon hazırlamıştır. Bu çalışmada yüksek verim elde etmek için nikel katalizörün yanı sıra metal çinko manganez ve magnezyum kullanmışlardır. Bu yöntemde sentez şeması iki adımdan oluşur. Sentez şeması şekil 2.6'da verilmiştir. Birinci adımda aromatik dihalojenür ara ürünü oluşur. Ardından oluşan bu ara ürünler Ni^0 , trifenilfosfin ve aşırı çinko varlığında polimeri meydana getirmek için birleşirler (El-Hibri ve Weinberg, 2002). Yüksek polimer ağırlıklı polimer eldesi için düşük sıcaklıklarda ($60-80^{\circ}C$) dipolar aprotik çözücülerde çözünebilen amorf polimerler gereklidir. Katalizörün aktifliğini ya da polimerin ağırlığını etkileyebileceği için çinkonun saflığı, su giderme ve inert ortam gibi parametreler dikkatli takip edilmelidir (Arnett, 2009).



Şekil 2. 6 : Ni birleşme reaksiyonları ile polisülfon eldesi.

2.1.2.3 Nükleofilik aromatik sübtütüsyon

Polisülfonların sentezinde kullanılan en ideal yöntem nükleofilik aromatik sübtütüsyonlardır. Nükleofilik aromatik sübtütüsyon aktif halojenür monomerleri ile bir aromatik bisfenolün iki aşamalı reaksiyonlarından oluşur. İlk adım hız belirleyici

adıdır. Karbon-halojenür bağına nükleofilik atak sonucu rezonans stabilize bir karboanyon üretir. Bu Meisenheimer olarak adlandırılan karboanyon ara ürününü oluşturur. İkinci adım ise halojenür iyonunun eliminasyonu ve fenil halkasının aromatikliğinin tekrar kurulmasıdır. Ara ürünün stabilizasyonu genel mekanizmanın verimi açısından önemlidir. Ayrılan grup, aktive edici grup, nükleofil ve solvent rezonans stabilizasyonuna etki eden faktörlerdir. Aril halojenürün reaktifliği karbon-halojenür bağından bağımsızdır. Bu yüzden, ayrılan grubun nükleofilik sübtitüsyon mekanizmalarındaki etkisi halojenin polar etkisi ile ilgilidir. Halojen ayrılan grupların hız sıralaması $F \gg Cl \geq Br \geq I$ olarak rapor edilir (Arnett, 2009). Nükleofilik aromatik sübtitüsyonlarda polar aprotik çözücüler kullanılır. Bunun nedeni nükleofili çözmemesidir.

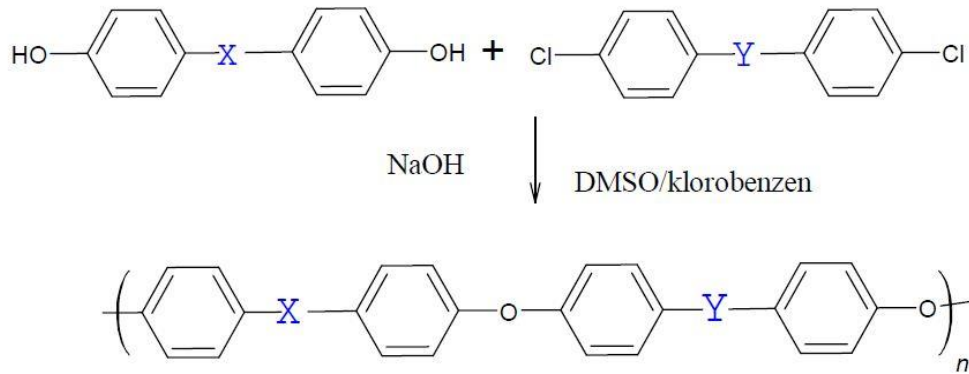
Polisülfon sentezinde temel olarak iki yaklaşım vardır. Bunlar kuvvetli baz metodu ve zayıf baz metodudur. Her iki yöntem de benzer mekanizmalara sahiptir. Aromatik bisfenolün kuvvetli baz ile reaksiyonundan fenolat anyonu oluşurken zayıf baz ile olan reaksiyonundan difenolat anyonu oluşur. Oluşan fenolat anyonu daha sonra diaril eter bağları oluşturmak için aktif aromatik dihalojenür ile reaksiyon verir.

Kuvvetli baz yöntemi

Kuvvetli baz yönteminin en temel avantajı yüksek polimer ağırlığı elde etmek için reaksiyon süresinin kısa olmasıdır. Öte yandan sodyum fenolatın hidrolizi sonucunda su oluşabilir. Oluşan hidroksit iyonları nükleofil gibi davranabilir. Reaksiyonda suyun varlığı stokiyometriyi bozarak aktif halojenürlerin hidrolizi aracılığı ile daha az reaktif bisfenol meydana getirir ve molekül ağırlığının daha düşük kalmasına neden olur. Oksijenin yol açtığı yan reaksiyonlar ise alkali fenatların oksidasyonuna ve dolayısıyla düşük molekül ağırlığına neden olur. Oksijen ve su varlığında yan ürünler oluşacağı için bunlar kantitatif olarak ortamdan uzaklaştırılmalıdırlar. Bisfenat oluşumu sırasında ortaya çıkan suyu ortamdan uzaklaştırmak için dehidratasyon ajanı olarak odiklorobenzen, tolüen veya ksilen kullanılabilir (Hedrick, 1986). Prepolimerizasyon adımı stokiyometri çok dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Polisülfon sentezinde su ortamdan çıkarıldıktan sonra ikinci aşama olarak aktifleşmiş dihalojenür eklenmelidir (Arnett, 2009; Erkman, 2014).

Kuvvetli baz yöntemi ile poliarilen eter sentezi ilk kez Johnson ve çalışma arkadaşları tarafından tanıtılmıştır (Arnett, 2009). Bu yöntem ticari polisülfon sentezinde hala

kullanılmaktadır. Temel sentez şeması şekil 2.7'de gösterilmiştir. Johnson ve arkadaşları farklı monomerlerle farklı reaksiyon koşullarında çok sayıda polimer sentezlemişler ve reaksiyon sonuçlarını karşılaştırmışlardır. Yapılan karşılaştırma sonuçlarına göre polar reaksiyon ara ürünlerini ve sonraki amorf polimeri çözmede en etkin çözücü dimetil sülfoksittir (DMSO). Alkali bisfenatların çözünmesi için 130-170°C gibi yüksek sıcaklıklar gereklidir. 130°C'nin altındaki sıcaklıklara inildiğinde reaksiyon hızı hızla düşer (El-Hibri ve Weinberg, 2002). Daha az aktifleşmiş diklorür ya da daha asidik bisfenol kullanılması durumunda DMSO'nun çözücü etkisi kısıtlanmıştır. DMSO'ya alternatif olarak sülfolan kullanılabilir (Erkman, 2014; Hedrick, 1986). Ayrıca diklorofenilsülfon ile yüksek reaktiviteye sahip bisfenatların üretiminde sodyum hidroksit iyi bir seçim olarak belirtilmiştir (Hedrick, 1986). Sodyum hidroksitin biraz fazlası dahi dihalojenür molekülünü hidrolize edebilir ve stokiometrik oranı bozabilir. Bu durumda ikincisi daha az reaktif olacağından sadece bir klor yer değiştirir. Bu yüzden iki aşamalı bir süreç takip edilerek polimerizasyon gerçekleştirilir. İlk aşamada sodyum hidroksit ile bisfenat oluşturulur ve su, klorobenzen ile azetropik damıtma yoluyla uzaklaştırılır. İkinci aşamada aktif dihalojenür klorobenzen içinde bir çözelti olarak yavaşça eklenir ve 1:1 stokiometrik oranda reaksiyona sokularak yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edilir (Hedrick, 1986).



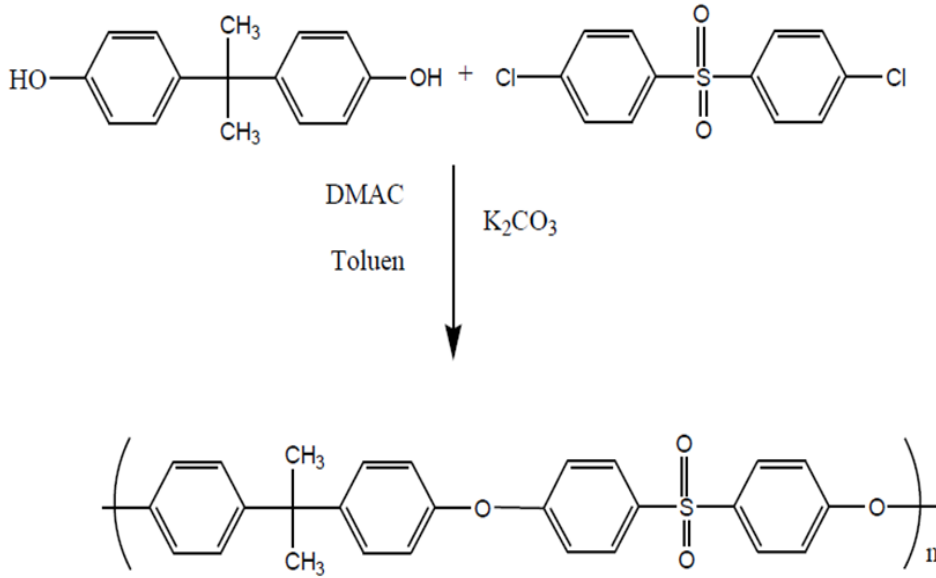
Şekil 2. 7 : Poliarilen eter sülfonların genel sentez şeması.

Kuvvetli baz kullanarak polisülfon sentezinde reaksiyon hızına etki eden faktörlerden bir tanesi bisfenol tuzunun bazlığıdır. Dihalojenür monomerindeki aktive edici grupların (sülfon) elektron çekme kapasitesi de reaksiyon hızına etki eden bir diğer faktördür. Ayrıca reaktiviteyi etkileyen dihalojenür monomerindeki halojenin

elektronegatifliğidir. Reaktivite ve yüksek molekül ağırlığına ulaşmayı etkileyen diğer bir önemli faktör ise diklorosülfon monomerinin 4,4' -isomerinin saflığıdır. Fenil halkasının meta pozisyonundaki klor aktif değildir ve nükleofilik yer değiştirme göstermez. 3,4'-izomeri tek fonksiyonlu olduğundan polikondenzasyonda istenilen molekül ağırlığına ulaşılmasını engeller (El-Hibri ve Weinberg, 2002).

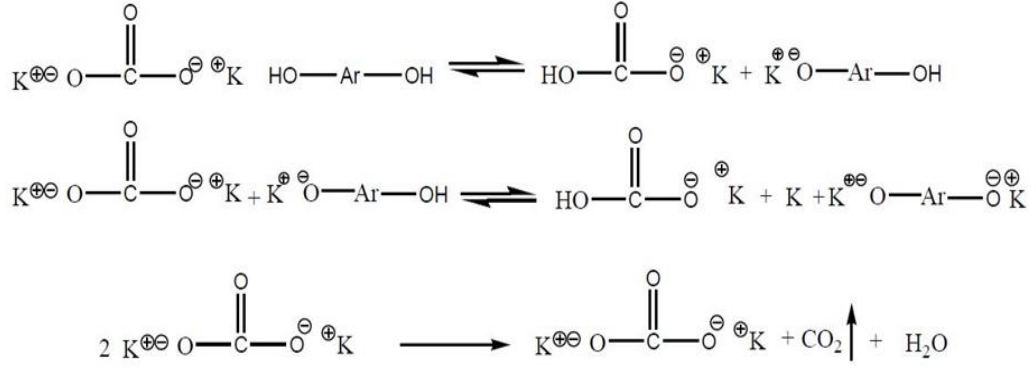
Zayıf baz yöntemi

Sodyum hidroksitten kaynaklı yan reaksiyonları en aza indirmek için potasyum karbonat (K_2CO_3) gibi zayıf bazları kullanarak yapılan ilk poliarilen sentez çalışmalarının bazıları patentlerde rapor edilmiştir. McGrath ve arkadaşları tarafından zayıf baz yöntemiyle polisülfon sentezi üzerine yapılan çalışmalar kapsamlı bir şekilde yürütülmüştür. Bisfenol türü bileşiklerden bazı yeni poliarilen eterler sentezlemişlerdir.



Şekil 2.8 : Zayıf baz yöntemi ile bisfenol A polisülfon sentezi.

Şekil 2.8'de bisfenol A'dan polisülfon sentezi örnek olarak gösterilmiştir. Baz olarak susuz potasyum karbonat ve dipolar aprotik solvent olarak da N,N'-dimetil asetamid (DMAc) kullanmışlardır. Monomerlerin hidrolizi ile ilgili problemlerden kaçınmak ve reaksiyondan suyu uzaklaştırmak için azeotropik ajan olarak tolüen kullanmışlardır.



Şekil 2. 9 : Fenat ve su oluşumu.

Şekil 2.9’da potasyum karbonatın oluşturabileceği fenat ve su oluşumu verilmiştir. Potasyum karbonat halojenürde büyük bir hidrolize yol açmadığı için stokiyometrinin sıkı takibine de gerek yoktur. Bu polimerizasyonda %20’lik potasyum karbonat kullanılmıştır. Bu yöntemde her seferinde bir fenol grubunu protonsuylaştırarak bisfenolatın rijit sistemlerdeki çözünmezliği önlebilir (Arnett, 2009; Erkman, 2014). McGrath ve arkadaşları molekül ağırlığını kontrol edebildikleri yüksek molekül ağırlıklı polimer elde etmek için biraz fazla bisfenol ve %10-20 gibi oranlarda da zayıf baz kullanmışlardır. Ancak sonuç olarak beklenen stokiyometrik miktardan daha düşük molekül ağırlığı elde etmişlerdir. Buna fenoksitin beklenenden daha az oluşması neden olmuştur. Bu durum potasyum karbonatın aşırı kullanımının aktifleşmiş 4,4’-diklorosülfonun hidrolizine veya polimer zincirinin hidrolizine yol açmadığını göstermiştir (Erkman, 2014).

McGrath ve Priddy tarafından yapılan bir diğer çalışmada hem zayıf baz hem de kuvvetli baz yöntemi karşılaştırılmak amacıyla benzer reaksiyon koşullarında uygulanmıştır. Reaksiyondan numuneler alıp uç grupları analiz ettiklerinde kuvvetli baz reaksiyonlarında reaksiyon kinetiğinin hem aktifleşmiş halojenür hem de difenolat konsantrasyonuna bağlı olduğunu görmüşlerdir. Kuvvetli baz reaksiyonunda mono ya da disüstitüe ürünler verirken zayıf baz reaksiyonlarında ilk 100 dakika boyunca sadece mono süstitüe ürün oluşmuştur. Bu yüzden bu iki yaklaşım aynı reaksiyon kinetiğini göstermez. Zayıf baz yönteminde disüstitüe ürünlerin konsantrasyonu ancak beş saat sonra monosüstitüe ürünlerin konsantrasyonuna ulaşmıştır. Bunun nedeni aktifleşmiş dihalojenür ile reaksiyon gerçekleşmeden önce difenolat oluşumunun azalmasıdır (Arnett, 2009; Erkman, 2014).

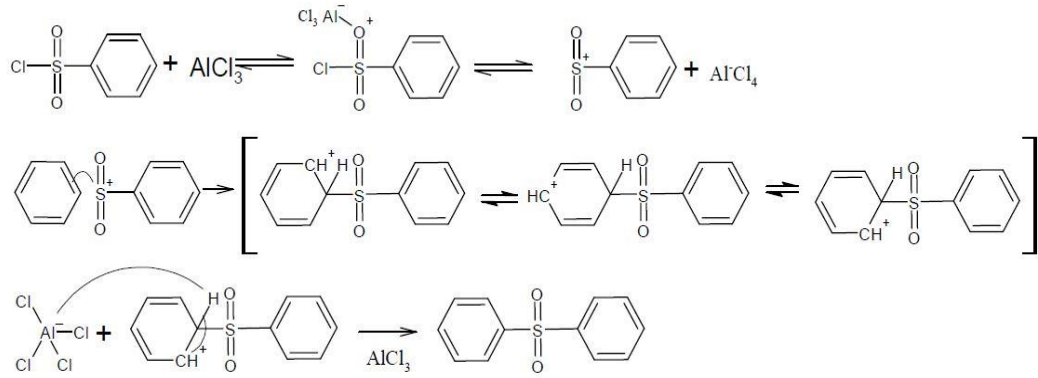
Viswanathan ve çalışma arkadaşları DMAc ve potasyum karbonat kullanarak poliarilen eter sülfon sentezinde aşırı potasyum karbonat kullanımını araştırmışlardır. Potasyum karbonat zayıf bazdır ve sadece yüksek sıcaklıklarda (140°C ve üzeri) fenoller ile tepkimeye girer. Bu nedenden ötürü kuvvetli baz reaksiyonlarındaki yan reaksiyonlar da minimize edilmiş olur. Araştırma sonuçları Mc Grath ve arkadaşlarının yaptığı çalışmanın sonuçlarıyla aynı sonuçları vermiştir. Araştırmalarında ne halojenlerin hidrolizine ne de polimer ile reaksiyon verdiğine dair bir delil bulamamışlardır (Hedrick, 1986).

2.1.2.4 Friedel Crafts elektrofilik süstitüsyon

Polisülfon sentezinde kullanılan bir diğer yöntem ise aril sülfonil klorürlerin aril eterler ile Friedel Crafts elektrofilik süstitüsyonudur. Bu yöntemin diğer bir adı ise polisülfonilasyondur. Bu metot A-B monomerlerinin self kondenzasyonundan oluşur.

1962'de Bonner, Friedel Craft kondenzasyonu ile düşük molekül ağırlıklı poli(arilen eter keton) sentezlemiştir. Ancak yirmi yıldan fazla bir süre sonra yüksek molekül ağırlıklı poli(arilen eter keton) sentezlenebilmiştir. Bu reaksiyon nitrojen altında, oda sıcaklığında, diklorobenzen içerisinde aşırı $AlCl_3$ kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Arnett, 2009).

Lewis katalizörünün atak etmesi sonucunda elektrofilik sülfonyum katyonu oluşur. Ardından aril grubuna ait π elektronlarının oluşan katyona atak etmesi sonucunda pozitif yüklü arenyum ara ürün kompleksi oluşur. Bu ikinci adım reaksiyon için hız belirleyici adımdır. Üçüncü adımda ise proton ayrılan grup olarak hareket eder ve hidrojen klorür yan ürününü oluşturur. Protonun ayrılması ile sülfon bağları olan aromatik halkalar oluşur. Arenyum kompleksinin reaktivitesinden dolayı üçüncü adım her zaman ikinci adımdan daha hızlı gerçekleşir. Reaksiyon mekanizması şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2. 10 : Friedel Crafts elektrofilik süstitüsyon mekanizması.

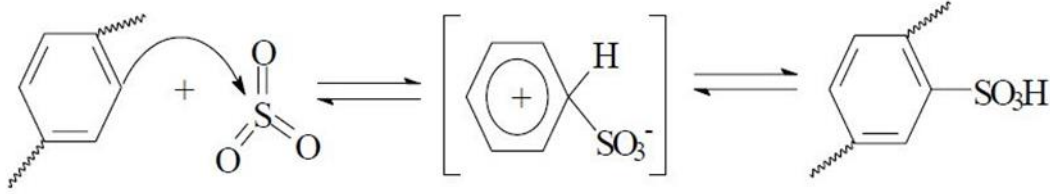
Bu tür reaksiyonlarda AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 , SbCl_5 , BF_3 gibi Lewis asitleri katalizör olarak kullanılabilir. Yan ürün oluşumunu en aza indirmek ve katalizörün daha sonra polimerden kolayca uzaklaştırılabilmesi için bu katalizörlerin konsantrasyonu düşük tutulmalıdır (Dızman, 2013).

Polisülfonilasyon hem bulk hem de çözelti halinde hazırlanabilir. Dimetil sülfon, klorlanmış bifenil ve nitrobenzen kullanılan tipik çözücülerdir. Eriyikte gerçekleştirilen erken kütle polimerizasyonları 120° ila 250°C arasında düşük konsantrasyona sahip Lewis asit katalizörleri ile gerçekleştirilir (Arnett, 2009).

2.1.3 Polisülfonların modifikasyonu

Polimer ana zincirindeki aromatik halkalar, polimerin fiziksel özelliklerini değiştirmek için elektrofilik veya nükleofilik reaksiyonlara izin verir. Örneğin sülfonasyon, daha yüksek su akışı, iyileştirilmiş geçirgenlik ve proton iletkenliği gibi membran özelliklerini ve hidrofiliği artırmak için kullanılan en güçlü ve çok yönlü bir polimer modifikasyonudur. Polisülfonların fiziksel ve kimyasal özelliklerini güçlendirmek veya iyileştirmek için polisülfon ana zinciri üzerinde yapılan bu kimyasal modifikasyonlar iki şekilde gerçekleştirilebilir. Bunlar post-polimerizasyon ve fonksiyonel monomer yöntemleridir. Her iki yöntemde de polisülfon ana zincirine fonksiyonel gruplar başarılı bir şekilde dahil edilir fakat tekrar ünitesindeki sülfonik grupların yerleşimi ve miktarları her teknik için farklıdır (Arnett, 2009). Polisülfonların sülfonasyonu elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonları ile oluşur. Sülfonasyon, kükürt atomunun elektrofilik merkez olması için aromatik halkadaki elektron yoğunluğunu artıran oksijenden daha fazla elektronegatif olan atom

varlığında ilerler. Böylece sülfür aromatik halkanın en yüksek elektron yoğunluğuna sahip olan bölgesi ile reaksiyona girer. Şekil 2.11’de elektrofilik sübstitüsyon yöntemi ile sülfonasyon gösterilmiştir. Kompleks reaksiyonlar içeren sülfonasyon sürecinde ara ürünler de oluşabilir.



Şekil 2. 11 : Elektrofilik sübstitüsyon yöntemi ile sülfonasyon.

Genellikle yüksek verim elde etmek için sülfonasyonda yüksek sıcaklıklar (150-300°C) tercih edilir (Arnett, 2009). Yüksek sıcaklıklarda sülfonik asit reaktivitesinin artması desülfonasyon ve çapraz bağlanma gibi yan reaksiyonların artmasına neden olmaktadır.

2.1.3.1 Polisülfonların monomer modifikasyonu ile sülfonasyonu

Disülfonatlanmış monomerlerin doğrudan polimerizasyonu ile polimerin proton iletkenliği artırabilir ve gelişmiş termal, kimyasal ve mekanik kararlılık elde edilebilir. Bunun nedeni gerekli karbokasyon ara maddesi kolayca üretilmediğinden sülfonik asit gruplarının hidrolize daha az duyarlı olmasıdır.

Fonksiyonel monomer modifikasyonunda polimerin kimyasal yapısı üzerinde daha fazla kontrol sağlamak için monomerler kondenzasyondan önce modifiye edilirler. Bu yaklaşım çok basamaklı bir prosedür içerir ve her basamakta modifikasyon gerçekleşmesi istenir. Eklenen fonksiyonel gruplar monomer ile reaksiyon vermemeli ve polimerizasyon bitene kadar kararlı bir şekilde kalmalıdır. Halojenür, triflorometil, alil ve sülfon grupları gibi çeşitli fonksiyonel gruplara sahip bir dizi monomerin doğrudan kondenzasyon reaksiyonları ile hazırlandığı örnekler literatürde yer almaktadır. Yüksek molekül ağırlıklı yüksek oranda sülfolanmış polisülfonlar, sülfonatlı aromatik dihalojenürlerin çeşitli difenolik monomerler ile kopolimerleştirilmesiyle hazırlandığı örnek çalışmalar vardır. Örneğin nitrojen atmosferi altında 6 saat boyunca 110 °C'de dumanlı sülfürik asit ile 3,3'-disülfonatlı-4,4'-diklorodifenil sülfon (veya 3,3'-disülfonatlı-4,4'-diflorodifenil sülfon), 4,4'-

diklorodifenil sülfonun (veya 4,4'-diflorodifenil sülfonun) sülfonasyonu ile hazırlanmıştır. Disülfonatlı monomerlerin kullanmanın dezavantajı daha yüksek sülfonasyon derecesidir. Bu da monomeri mekanik olarak kararsız hale getirir ve aşırı şişmeye neden olur (Dızman, 2013).

2.1.3.2 Polisülfonların post modifikasyon yöntemi ile sülfonasyonu

Polisülfonların post modifikasyonu polimer sentezlendikten sonra nükleofilik ve elektrophilik reaksiyonlarla gerçekleştirilir. Polimerin elektronca zengin olan bisfenol bölümünde sülfonasyon ve klorometilasyon gibi elektrophilik reaksiyonlar gerçekleşir. Aril bölümünde ise litiasyon gibi nükleofilik reaksiyonlar gerçekleşir (Dızman, 2013).

Polimer üzerindeki aktifleşmiş aromatik eter bağına orto konumu tekrar eden birimlerinin başına en fazla bir sülfonik asit grubu gelir post modifikasyon yönteminde. Orto konumu en fazla elektron yoğunluğuna sahip için polimerin en reaktif kısmıdır. Bu nedenle, polimerin sulu asit veya su içinde desülfonasyonu, post-sülfonasyon reaksiyonu sırasında oldukça kolay bir şekilde gerçekleşir. Post-sülfonasyon reaksiyonlarında sülfonik asitler klorosülfonik asit, konsantre sülfürik asit, saf veya kompleks kükürt trioksit ve metansülfonik asit kullanılarak rastgele eklenir.

Quentin tarafından klorosülfonik asit kullanılarak oda sıcaklığında UDEL® ve Victrex® polimerlerinin çeşitli derecelerde sülfonasyonları üzerine çalışmalar yapılmıştır. Başarıyla gerçekleştirilen bu reaksiyonlarda UDEL® polimerlerinin izopropiliden grubunda zincir bölünmesi, dallanma ve/veya çapraz bağlanma gibi çeşitli olumsuz yan reaksiyonları ortaya çıkmıştır. Guan ve çalışma arkadaşları, klorosülfonik asitle ilişkili bu yan reaksiyonları bastırmak için daha düşük sıcaklıklarda (10°C) sülfonasyonların yapılması gerektiğini göstermişlerdir. Klorosülfürik asidin yüksek reaktivitesi, oda sıcaklığında dahi sülfonasyon derecesinin kontrolünü çok zorlaştırmıştır (Arnett, 2009).

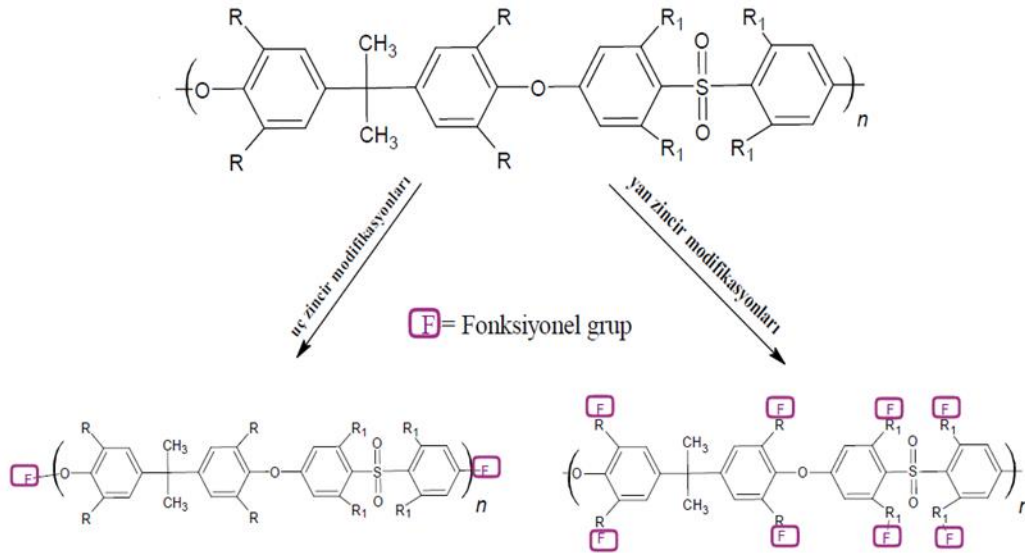
Post modifikasyonlarda iki yaklaşım vardır. Bunlar uç zincir modifikasyonları ve yan zincir modifikasyonlarıdır.

Polisülfon polimerlerinin uç grupları modifiye edilebilir. Uç gruplar bifonksiyonel ise, blok ve/veya aşırı kopolimerleri veya ağları ile sonuçlanan polimerizasyon reaksiyonlarında yer alabilirler. Bisfenol A polisülfon ve poli (viniliden florür) içeren bir dizi blok kopolimer, dihidroksibisfenol A polisülfon öncüllerinin ve

dibromopoli(viniliden florürün) oda sıcaklığında sodyum hidrit (NaH) varlığında polikondenzasyonu ve sülfonatlanmasıyla hazırlanır (Dızman, 2013).

Polimerlerin yan zincir modifikasyonu, fonksiyonel gruplar veya polimerler eklemek için çok önemli bir yaklaşımdır. İlk olarak yan zincirdeki grupların aktivasyonu ve daha sonra diğer gruplarla kimyasal reaksiyon ile saf polimere kıyasla üstün özelliklere sahip modifiye polimerler elde edilir. Aktifleşmiş yan zincir, bir polimerizasyonun gerçekleştiği nokta olarak kullanılabilen başlangıç noktaları olarak kullanılabilir. Bu sayede aşı polimerleri kolaylıkla hazırlanabilmektedir.

Sülfolanmış polisülfonlar membranlar için çok önemli bir yere sahiptir. Membran üretimi için polisülfonların sülfolanarak kullanıldığı bir çok çalışma vardır (Yin ve diğ, 2020; Choi ve diğ, 2010; Lufrano ve diğ, 2001). Örneğin, sülfolanmış polisülfon (SPSU), bir silil sülfonat polisülfon oluşturmak üzere 24 ila 48 saatlik reaksiyon süresinde oda sıcaklığında trimetilsilil klorosülfonat ile kloroform içinde çözülmüş UDEL polisülfonundan elde edilmiştir. Daha sonra silil sülfonat parçasını ayırmak için sodyum metoksit ilave edilerek sülfolanmış polisülfon elde edilmiştir. Sülfolanmış polisülfonlar, -10 °C'de klorosülfonik asit ilave edilerek doğrudan sülfonasyon yöntemiyle de hazırlanabilir. Post modifikasyon yöntemlerine ait genel gösterim şekil 2.12'de verilmiştir.



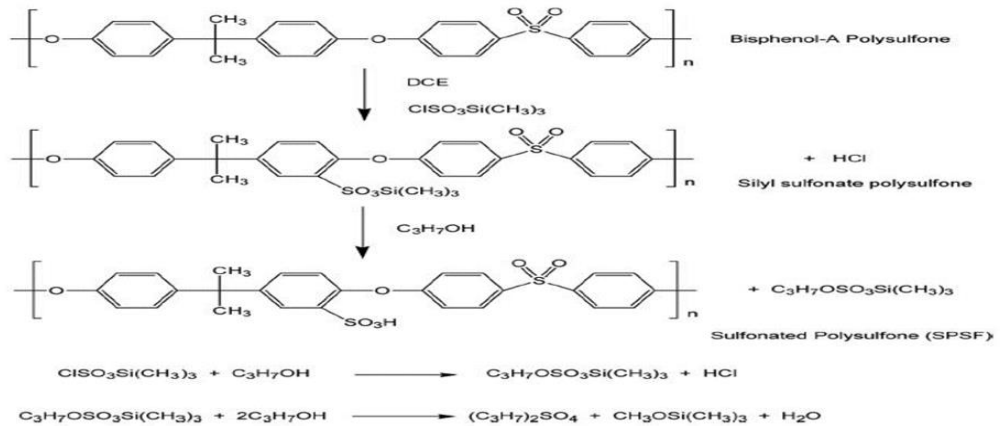
Şekil 2.12 : Post modifikasyon yöntemlerinin genel gösterimleri.

Lufrano ve diğ. (2006) tarafından yapılan araştırmada, farklı sülfonasyon seviyelerine sahip proton iletken membranlar hazırlamak amacıyla bir ticari polisülfon polimerini

modifiye etmek için hafif bir sülfonasyon işlemi kullanılmıştır. Sülfonlanmış polisülfon, homojen kloroform çözeltisi içinde sülfonasyon ajanı olarak trimetil silil klorosülfonat (TMSCIS) kullanılarak sentezlenmiştir. Silil sülfonat polisülfon, sodyum metoksit reaktifi ile sülfonat formunda modifiye edilmiştir. Ardından iyonomer formundaki polimere %5 SiO₂ dolgu maddesi eklenmiştir. Sülfonlama derecesi %50 ile %70 arasında değişen proton iletken polimer, sülfonasyon ajanı ile polimerin monomer birimi arasındaki mol oranı değiştirilerek kolayca elde edilmiştir.

Yapılan bir diğer çalışmada 2 g polisülfon tozunun 10 ml diklorometan içinde çözülmesiyle polimer çözeltisi hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında (30°C), polimer mol oranı 80 olan konsantre H₂SO₄ (%98) polimer solüsyonuna ilave edilmiştir. Sülfonlanmış çözelti, 4 saat boyunca sürekli olarak karıştırılmış ve daha sonra çözelti bir buz banyosunda metanol ile çöktürülmüştür. Ardından çökeltinin pH'ı nötr olana kadar deiyonize su ile yıkanmış ve sülfonlanmış polisülfon, 100°C'de 24 saat süreyle kurutulmuştur. (Bunlengsuwan ve diğ., 2017).

Filho ve Gomes (2010) tarafından yapılan sülfonasyon reaksiyonları, nem kontrollü (10 ppm'nin altında) glove box içerisinde gerçekleştirilmiştir. DCE (1,2-dikloro etan) ve TMSCIS karışımı, polisülfon çözeltisine damla damla ilave edilmiş ve sistem, reaksiyon sırasında oluşan HCl'yi çıkarmak için manyetik karıştırma, ısıtma ve argon akışı altında tutulmuştur. Reaksiyon süresinden sonra elde edilen malzeme, mekanik çalkalama altında dondurucu izopropil alkol içinde çökeltilmiştir. Çökelen polimer asit formda elde edilmiştir. Çökelti, artık asidi çıkarmak için izopropil alkol ile yıkanmış ve daha sonra polimer, 24 saat boyunca 80°C'de bir vakumlu fırında (5 mmHg) kurutulmuştur. Reaksiyon şeması şekil 2.13'te verilmiştir.



Şekil 2. 13 : Bisfenol A polisülfonun TMCIS ile sülfolanması.

2.1.4 Polisülfonların yakıt hücrelerinde membran olarak kullanılması

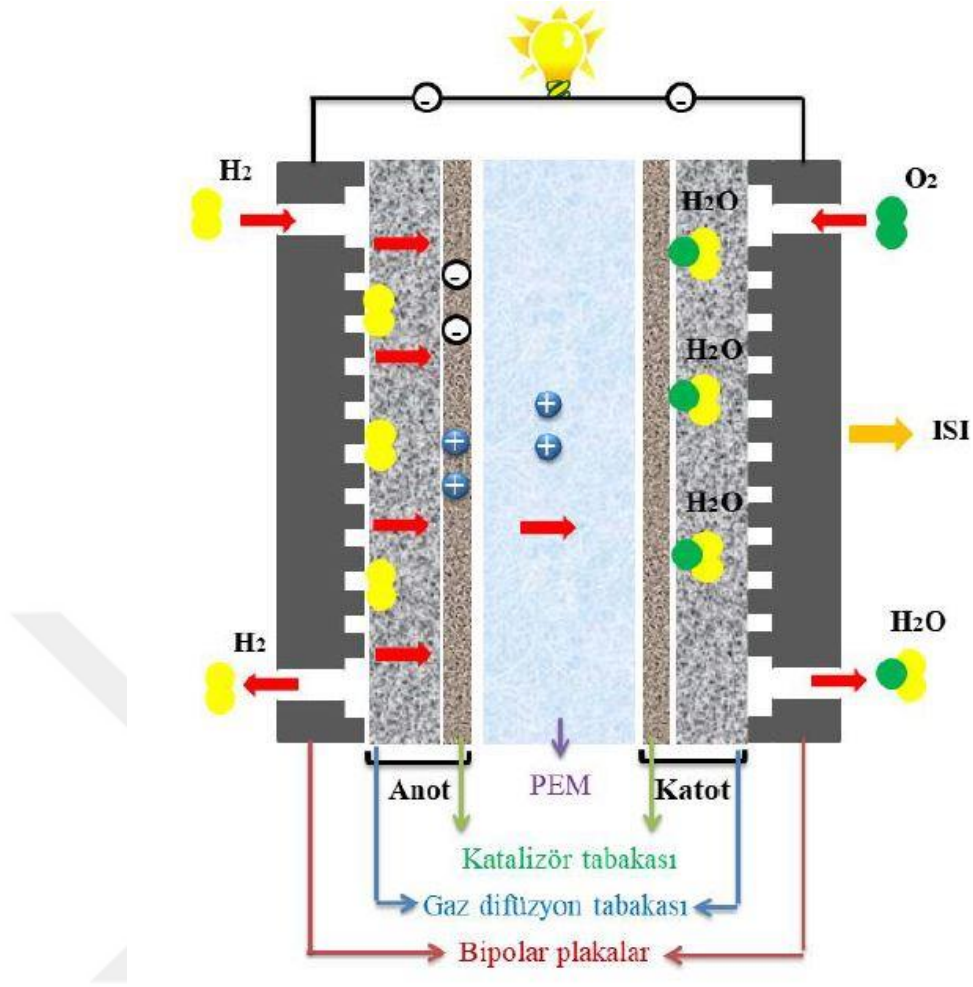
Her geçen gün biraz daha gelişen sanayi ve artan enerji talebi küresel bir enerji tüketimini beraberinde getirmektedir. Yakıt hücreleri fosil yakıt sonrası dünya için umut vaat eden bir teknolojidir. Yakıt hücrelerinin büyük ölçüde ticarileşmesi için yakıt hücrelerini iyileştirme ve maliyeti düşürme amacıyla birçok çalışma yapılmaktadır.

1801 de İngiliz kimyager Humphry Davy'nin bileşikleri ayırmak için voltaik pil kullanarak yaptığı elektroliz çalışmaları yakıt hücrelerine bilimsel temel olmuştur (Lucia, 2014). William Robert Grove 1838'de "Grove hücresi" olarak adlandırılan, oksijen ve hidrojen arasında elektrik akımı üreten elektrokimyasal reaksiyonların varlığını kanıtlayan ilk gaz volta pilini geliştirmiştir (Lucia, 2014).

1950'lerde Willard Thomas Grubb ve Leonard Niedrach, Gemini projesinde kullanılan ilk polimer elektrolit membran yakıt hücresini geliştirmişlerdir. 1970'lerden itibaren yakıt hücrelerinin elektrikli araçlarda kullanımına olan ilgi ise giderek artmış ve 2007'den itibaren de ticarileşmeye başlamıştır (Lucia, 2014). Bugün ise yakıt hücreleri bilgisayarlardan kişisel elektrikli aletlere, toplu taşımadan güç sistemlerine varana kadar birçok alanda kullanılmaktadır.

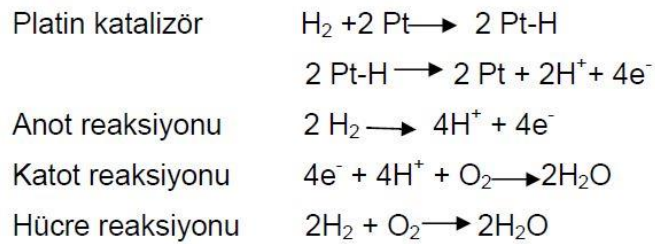
Yakıt hücreleri anot ve katot ile etkileşimi olan bir elektrolitten oluşur. Yakıt pili tasarımı ve sistemi kullanım yerine göre değişkenlik gösterir. Isı kazanım sistemi, yakıt stackı, akım değiştirici ve yakıt prosesörü gibi sıcaklık, nem, gaz basıncı gibi etkenleri kontrol eden yardımcı sistemler bulunabilir (Beşergil, 2009). Yakıt hücreleri, elektrolit-yakıt ilişkisine göre sınıflandırılır. Bunlar; PEMFC (proton exchange membrane fuel cell veya polymer electrolyte membrane fuel cell), DMFC (direct methanol fuel cell), MCFC (molten carbonate fuel cell), PAFC (phosphoric acid fuel cell), SOFC (solid oxide fuel cell), AFC (alkaline fuel cell). PEMFC hem sabit hem de mobil uygulamalarda güç kaynağı olarak sahip olduğu yüksek performans nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Filho ve Gomes, 2012).

PEM yakıt hücrelerinde kullanılan membran elektrolit sadece protonları (pozitif hidrojen iyonlarını) iletecek şekilde tasarlanır. Elektrotlar platin bazlı katalizörler içerir. Bu katalizörlerin görevi oksidasyon ve redüksiyon tepkimelerine yardımcı olmaktır. (Beşergil, 2009) Polimer elektrolit membran yakıt hücresinin şematik gösterimi aşağıda şekil 2.14'te verilmiştir.



Şekil 2. 14 : Yakıt pili şematik gösterimi.

Yakıt hücresinde gerçekleşen anot, katot ve hücre reaksiyonları şekil 2.15'te verilmiştir.



Şekil 2. 15 : PEM yakıt hücresinde gerçekleşen reaksiyonlar.

PEMFC'lerin çalışma sıcaklığı 100°C'nin altındadır. Düşük çalışma sıcaklıklarında anot ve katottaki yarı reaksiyonlar çok yavaş olduğundan ötürü elektrotların her birinin bir yüzü katalizör tabakasıyla kaplanarak oksijen ve hidrojenin reaksiyonları hızlandırılır. PEM yakıt hücreleri CO₂'ye toleranslı olduklarında atmosferik hava

kullanılabilir. Ayrıca PEM yakıt pilleri diğerleriyle kıyaslandığında daha yüksek güç yoğunluğu, daha küçük hacim ve daha az ağırlık gibi avantajlara sahiptirler (Beşergil, 2009).

Yakıt hücrelerinin performansını etkileyen faktörlerden bir tanesi de membranlardır. Proton exchange membran (PEM) protonların anottan katoda iletilmesini sağlar ve elektrotlar arasında oksijen ve substrat sızıntısını engeller (Zinadini ve diğ, 2017; Naim ve diğ, 2004). Üstün kimyasal kararlılıkları, proton iletkenlikleri ve mekanik özelliklerinden dolayı Nafion en yaygın kullanılan membran türüdür (Erkman, 2014; Zinadini ve diğ, 2017; Naim ve diğ, 2004). Ancak çalışma sıcaklığının 100°C'nin altında olması, yüksek maliyet, oksijen sızıntısı, yakıt geçişi, biyolojik kirlenme gibi problemler yüksek performanslı yeni membranlar üzerine çalışmalar yapmayı gerekli kılmaktadır. Proton iletkenliğini ve hidrofiliği artıran temel yöntemlerden bir tanesi polimerlerin sülfonasyonudur. Membran performansını artıran bir diğer yöntem ise katkılı membran hazırlamaktır.

2.2 Membranlar

İki ortam arasında bulunan seçici geçirgen özelliğe sahip olan tabakalar membran olarak adlandırılır. Üretildikleri malzemeye göre sentetik yada doğal olabildikleri gibi, yapısal olarak ince, kalın, homojen yada heterojen olabilirler.

Membran üretiminde malzeme seçerken göz önünde bulundurulması gereken bazı etkenler vardır. Bunlar kimyasal uyum, sıcaklığa dayanım, basınç ve pH'a dayanım ile mekanik kararlılıktır. Seramik membranlarda sıcaklık 800°C'ye kadar çıkabilirken selüloz asetat membranlarda uygulama sıcaklığı 35-40°C'ye kadardır. Seramik membranlar polimerik membranlardan birçok açıdan daha iyi olsalarda polimerik malzemelerin kullanımı daha fazladır. Bunun nedenleri arasında ucuz olması ve modifikasyonlar sayesinde bir çok alanda uygulanabilir olmasının yanı sıra kolya gözenek oluşturması sayılabilir (Eriş, 2017)

Membranlar gözenek çaplarına göre 4 ana gruba ayrılır: nanofiltrasyon, mikrofiltrasyon, ultra filtrasyon ve ters ozmoz. Nanofiltrasyon membranlarının gözenek çapları 0,005 ile 0,001 µm aralığında değişirken mikrofiltrasyon membranlarda gözenek çapları 0,05 ile 2,0 µm arasında değişir. Ultrafiltrasyon membranlarda ise bu büyüklük ifadesi yerine performans ile bağlantılı bir parametre

olan moleküler ağırlık engelleme sınırı kavramı kullanılır. Membranların geometrik şekline göre sınıflandırılması düz plaka, tübüler, içi boşluklu fiber ve çok delikli membranlar olarak yapılır.

Kullanılacak olan polimere ve üretilecek olan membranın biçimine göre farklı membran hazırlama teknikleri vardır. Bunlar sinterleme, faz inversiyonu, ince film kaplama, boşluk oluşturma, sol/gel teknikleri, faz ayrımı/ayırıştırma, ekstrüzyon/aktivasyon, electrospinning, kaplama, kontrollü piroliz, kontrollü germe, anodik oksidasyon/aşındırmadır. Bu çalışmada faz inversiyonu tekniği kullanılacaktır. Faz inversiyonu polimerin sıvı fazdan katı faza döndürülmesidir. Katılaştırma sürecinde farklı yöntemler uygulanabilir.

Solvent buharlaştırma yöntemi ile çöktürme yönteminde polimer çözeltisi hazırlanır ve bu çözelti cam plaka veya non-woven destek malzemeleri gibi başka bir kalıp üzerine dökülür. Ardından solventin buharlaşması beklenir ve böylece yoğun ve homojen yapıda bir membran elde edilir. Termal çöktürme yöntemi ile mikrifiltrasyon membranlar üretilir. Bu yöntemde polimer çözeltisi soğumaya bırakılır. Meydana gelen faz ayrımı ile birlikte zar membranlar oluşur. Kontrollü buharlaştırma yöntemi ile buharlaştırma tekniğinde polimer çözeltisi solvent ve nonsolvent ile hazırlanarak solvent buharlaştırılır ve elde edilen membran polimer ve nonsolventten meydana gelir. Daldırma çöktürmesi yönteminde kalıp üzerine dökülen polimer çözeltisi non solvent içeren koagülasyon banyosuna daldırılır. Solvent ve nonsolvent yer değiştirirken membran katılaşır. Bu yöntem en çok kullanılan yöntemler arasındadır (Eriş, 2017).

PEM yakıt hücresinde hidrojen membranın görevi protonun anottan katoda iletmektir. Membranın yapısındaki su molekülleri proton ile zayıf hidrojen bağları kurarak protonu anottan katoda taşır. Membran yüzeyindeki aktif gruplar hidrojende elektron kopartırken yapısındaki su da oluşan protonu anottan katoda iletir. Membran çalışma prensibinin şematik gösterimi bir önceki bölümde şekil 1’de verilmiştir.

Protonlar membran içerisinde su molekülleri tarafından taşınıyor olması, su tutma kapasitesinin proton iletkenliği ile doğru orantılı olmasına neden olur. Proton iletkenliğini etkileyen bir diğer faktör ise iyon değiştirme kapasitesidir (IEC). Proton değişimli membranların belirli özelliklere sahip olması gerekir. Bunlar, yüksek akım iletkenliği için yüksek iyon değiştirme kapasitesi, düşük elektrik direnci mekanik

dayanıklılık, kimyasal kararlılık, şişmeye karşı direnç, düşük metanol geçişi ve düşük maliyettir.

Yüksek akım iletkenliğine sahip olması için membran yapısındaki su miktarının düşük olması gerekirken düşük elektrik direnci için ise su miktarının fazla olması gerekir. Membran bünyesindeki su miktarı için iyon değiştirme kapasitesi, iyon değiştiren gruplara ve sisteme verilen besleme çeşidi göz önünde bulundurularak en uygun kombinasyon seçilmelidir (Demirci, 2006).

Membranın mekanik dayanıklılığı polimerin kimyasal yapısına bağlıdır. Membran yapısında yüksek miktarda negatif alanların varlığı membranın mekanik dayanıklılığını azaltır. Fakat yüksek akım için yüksek iyon değiştirme kapasitesine ihtiyaç olduğundan ideal bir kombinasyon belirlenmesi önemlidir.

Polisülfonlar (PSU) geniş uygulama alanlarına sahip kimyasal olarak kararlı arilen ana zincir polimerleridir. Düşük maliyetleri ve işleme kolaylığından ötürü polisülfonlar üzerine yapılan birçok araştırma vardır. Hem nükleofilik hem de elektrofilik reaksiyonlar aracılığıyla modifiye edilerek spesifik özelliklere sahip polimerler elde edilebilir. Elektrofilik reaksiyonlar elektronca zengin olan bisfenol A kısmında meydana gelirken, nükleofilik reaksiyonlar ise polisülfonun elektron eksikliği olan diarilsülfon kısmında gerçekleşir. Bu yüzden hem gözenekli hem de yoğun polimerik membran üretiminde kullanılabilirler (Kerres ve diğ, 2001). Sülfonlanmamış polimer segmentlerinin oluşturduğu hidrofobik alanlar, hidratlı proton değişim membranlarına mekanik mukavemet sağlarken, sülfonik asit gruplarını içeren hidrofilik alanlar proton iletkenliğini sağlar.

Yapılan araştırmalara göre polisülfonların sülfonasyonu membran özelliklerini iyileştirmektedir. Sülfolanmış polisülfonlar ile hazırlanmış bir çok kompozit membran çalışması vardır (Yin ve diğ, 2021). Naim ve diğ. (2004) tarafından çeşitli sülfonasyon ajanları ile yapılan bir çalışmada sülfonasyonun su tutma kapasitesini ve IEC değerini artırdığı bulunmuştur. Ayrıca İyonik iletkenlik ölçümleri de sülfonasyon derecesi ve sıcaklık artışı ile artış göstermiştir. İletkenlik değerini Nafion 117 ile kıyasladıklarında aralarındaki farkın membran ve elektrot arasındaki zayıf temas ile ölçüm sırasında kullanılan yöntemler ve ölçüm aletleriyle açıklanabileceğini ifade etmişlerdir.

Son yıllarda polimerik/inorganik membranlar polimer ana zincirindeki spesifik kimyasal reaktivitesi ve esnekliğinin yanı sıra mekanik özellikleri ve termal

kararlılıklarında dolayı büyük ilgi görmektedirler. Hidrojen PEMFC'ler için membranların performansını artırmak amacıyla organik-inorganik kompozitler üzerine yapılan araştırmalar yapılmaktadır (Chen ve diğ, 2007; Xu ve diğ, 2020; Martinez-Morlanez ve diğ, 2015). Bu alanda kullanılan inorganik malzemeler arasında TiO_2 , ve SiO_2 dikkat çekmektedir. Yakıt hücresi çalışma koşulları altında membranın uygun bir hidrasyonunun korunmasına yardımcı olduğu ve mekanik özellikleri iyileştirdiği için TiO_2 polimer membranlar için iyi bir hidrofilik dolgu maddesidir. TiO_2 ayrıca PSU döküm çözeltilerini hazırlamak için kullanılan organik solventlerle de uyumludur. Bu özellikleri sayesinde çözelti içerisinde topaklanma olmadan homojen ve kararlı dağılıbilirler. Yapılan bir çalışmada SPSU/ TiO_2 kompozit membranlar hazırlanmış, hazırlanan membranların su tutma kapasitesi, termal özellikleri ve proton iletkenlikleri incelenmiştir ve PEMFC'deki performansları SPSU ile karşılaştırılmıştır. Araştırma sonucuna göre kompozit membranın su tutma kapasitesi daha yüksek çıkarken proton iletkenliği daha düşük çıkmıştır. SPSU/ TiO_2 kompozit membran ile yapılan hücre için ölçülen maksimum güç yoğunluğu, 85°C'de çalışan SPSU membran ile yapılan hücreden %50 daha fazla ölçülmüştür (Devrim ve diğ, 2009).

Polisülfon ve polimer aşılı silika nanoparçacıklardan imal edilen ultrafiltrasyon membranlarının özellikleri üzerine yapılan bir çalışmada silika katkılı membranların temas açışı polisülfon membranların temas açısından daha düşük çıkarken, su akışı (water flux) daha yüksek çıkmıştır. Parçacıklar üzerindeki aşılınmış polimer miktarının parçacık boyutunun artmasıyla birlikte azaldığı görülmüştür. Çalışmada sonuç olarak, aşılınmış polimerin tipinden bağımsız olarak, membranların su akışı parçacık boyutunun azalmasıyla birlikte artmıştır (Song ve diğ, 2014)

Polimer elektrolit membranların DMFC'deki süşük boyutsal kararlılıklarından dolayı Patmavathi ve diğ. (2012) tarafından çok katmanlı silika mambran hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çok katmanlı membran daha yüksek su emilimine daha düşük metanol geçirgenliğine ve daha yüksek alev geciktiri özelliğe sahip olduğunu belirtmişlerdir. Öte yandan geleneksel SPSU/ SiO_2 membranlarla karşılaştırıldığında boyutsal kararlılığı artırırken proton iletkenliğinde biraz düşüşe neden olmuştur.



3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Fenol, aseton, sülfürik asit, klorosülfonik asit, dimetilasetamid, tolüen, bis (p-klorofenilsülfon), potasyum karbonat, metanol, polisülfon, grafit, $KMnO_4$, H_2O_2 , HCl, etanol, dimetiformamid, Aerosil® R 972 (Evonik), R812, 200,.

3.2 Kullanılan Cihazlar

Perkin Elmer Spectrum 65 FT-R, Perkin Elmer Clarus 500 gaz kromatografi, Perkin Elmer Clarus 500 kütle spektrometrisi, Ta q 10 diferansiyel taramalı kalorimetre, Agilent VNMRS MHz Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometrisi, taramalı elektron mikroskobu, Seiko Extar 6100 dinamik mekanik analiz cihazı, Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR, KSV Instruments Attension temas açısı ölçer.

3.3 Deneysel Çalışmalar

3.3.1 Bisfenol A sentezi

Bisfenol A sentezinde 9,4 g fenole karşılık 3,1 ml aseton kullanılmıştır. Fenol aseton karışımı dıştan soğutulurken bu karışıma 5,4 ml derişik sülfürik asit azar azar ilave edilmiştir. Karışım 2 saat bekletildikten sonra bol miktar suyun içine dökülmüş ve ardından çöken kristallen süzölmüştür. Oluşan bisfenol A kristalleri önce sikloheksanda ardından birkaç kez su içinde yıkanmış ve tekrar sudan kristallendirilmiştir.

3.3.2 Bisfenol A polisülfon sentezi

Polisülfon sentezinde 2000 ml'lik iki boyunlu balon kullanılmıştır. İki boyunlu balon içerisinde 400 ml dimetilasetamid ve 50 ml tolüen karışımı hazırlanmış ardından bu karışıma 40 g (87,6 mmol) bis (p-klorofenilsülfon) ve 40 g (175 mmol) bisfenol A (BPA) ve 25,39 g (83,6 mmol) potasyum karbonat eklenmiştir. İçerisine manyetik karıştırıcı atılan balonun boyunlarından birine Dean Stark tuzağı kurulmuş diğer boyundan ise ortama azot gazı ilave edilmiştir. Reaksiyon $150^{\circ}C$ 'de, 4 saat boyunca

manyetik karıştırıcıda tutularak gerçekleştirilmiştir. 4 saatin ardından oda sıcaklığına gelmesi beklendikten sonra karışım süzülmüştür. 4:1 oranında metanol su karışımı hazırlanmış ve bu süzülen çözelti karışıma ilave edilmiştir. Elde edilen polimer metanol ile birkaç kez yıkandıktan sonra vakumlu etüvde 12 saat boyunca 60°C’de kurumaya bırakılmıştır.

3.3.3 Bisfenol A polisülfonun sülfonasyonu

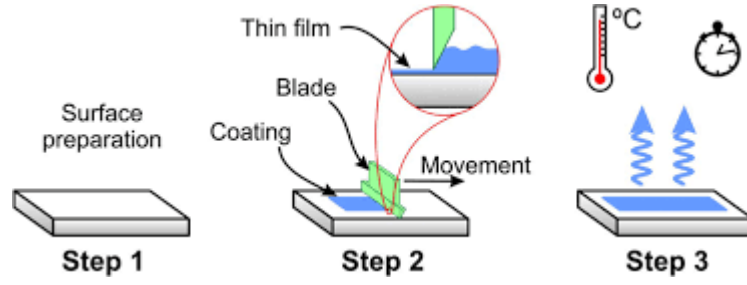
Üç boyunlu şişe içerisine 100 ml %98’lik konsantre H₂SO₄ koyularak üzerine 20 g PSU eklenmiştir. Ardından homojen bir çözelti elde edene kadar oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 800 rpm’de karıştırılan polisülfon çözeltisine damlalık yardımıyla yavaş yavaş ve düzenli bir şekilde klorosülfonik asit ilave edilmiştir. 4 saat boyunca manyetik karıştırıcıda tutulduktan sonra, çözelti buz parçaları üzerine dökülmüştür. Ardından oluşan polimerler filtrasyon işlemi ile ayrılmış ve sülfolanmış polisülfon polimerleri deiyonize su ile pH nötr olana kadar yıkanmıştır.

3.3.4 Membran sentezi

3.3.4.1 PSU membran sentezleri

Dr. Blade ile PSU membran sentezi

Membran çözeltisi hazırlamadan önce kullanılacak olan polisülfon 12 saat boyunca 70°C’de etüvde kurumaya bırakılmıştır. Ardından 8 g polimer 32 ml DMF (dimetiformamid) kullanılarak hazırlanan çözelti 60°C’de 300 rpm’de 24 saat karıştırılmaya bırakılmıştır. Başlangıçta hazırlanan bu %20’lik çözelti ısıtıcı kapatıldığında viskoz geldiği için çözelti %18’lik çözeltiye dönüştürülerek tekrar ısıtmaya bırakılmıştır. 24 saatin ardından PSU membran üretimi Dr. Blade metodu ile membran yapılmıştır. Cihazın üzerine cam bir plaka ve onun üzerine de bir destek kâğıdı konulmuş ve kalınlık 150-200 mikrona ayarlanmıştır. Ardından çözelti, bıçak boyunca paralel bir şekilde ince bir sıra halinde destek kâğıdına dökülmüş ve bıçak yardımıyla kâğıt üzerine ince bir film tabakası halinde yayılmıştır. Ardından cam plaka ile cihazdan alınıp hemen su banyosuna daldırılmıştır. Faz inversiyonu olarak adlandırılan bu işlem çözücünün (DMF) polimerden ayrılıp yerine su moleküllerinin geçmesine ve böylece gözenekli bir yapı elde edilmesini sağlamaktadır. Ardından oluşan membranlar kurumaya bırakılmıştır. Aşağıda plaka membran sentezinin şematik gösterimi (şekil 3.1) verilmiştir.



Şekil 3. 1 : Dr. Blade ile membran sentezinin şematik gösterimi (Frederichi ve diğ., 2021).

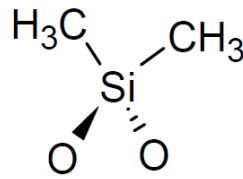
PSU membran sentezi

1 g PSU (70°C etüvde 12 saat kurutulmuş) ve 4 ml DMF kullanılarak membran karışımı hazırlanmış ve hazırlanan karışım 24 saat 65°C'de 300 rpm'de manyetik karıştırıcıya bırakılmıştır. 24 saatinden ardından çözelti cam petri kabına dökülerek membran hazırlanmıştır. Ardından petri kabı suya daldırılarak membranın camdan ayrılması sağlanmıştır.

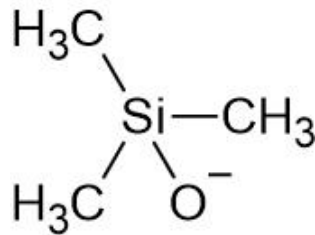
3.3.4.2 Katkılı ticari PSU membran sentezleri

Silika katkı membran sentezi

Membran sentezinde kullanılan AEROSİL® R 972 dumanlı silikadır. Aşağıda şekil 3.2'de AEROSİL® R 972'nin yüzey grupları gösterilmiştir. R812 ve 200 kodlu silikaların molekül formülleri sırasıyla şekil 3.3'te ve şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3. 2 : AEROSİL® R 972 yüzey grupları.



Şekil 3. 3 : R812 kodlu silika



Şekil 3. 4 : 200 kodlu silika

Silika katkılı polisülfon membran sentezlerinde %2 katkı maddesi, %18 PSU (70°C etüvde 12 saat kurutulmuş) ve %20 DMF kullanılarak hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır. 0,1 g silika, 0,9 g PSU ve 4 ml DMF kullanılarak 3 farklı karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlar 65°C'de 300 rpm'de manyetik karıştırıcıda homojen olana kadar 24 saat karıştırılmıştır. 24 saatinden ardından çözeltiler cam petri kabına dökülerek membran hazırlanmıştır. Ardından petri kapları suya daldırılarak membranın camdan ayrılması sağlanmıştır.

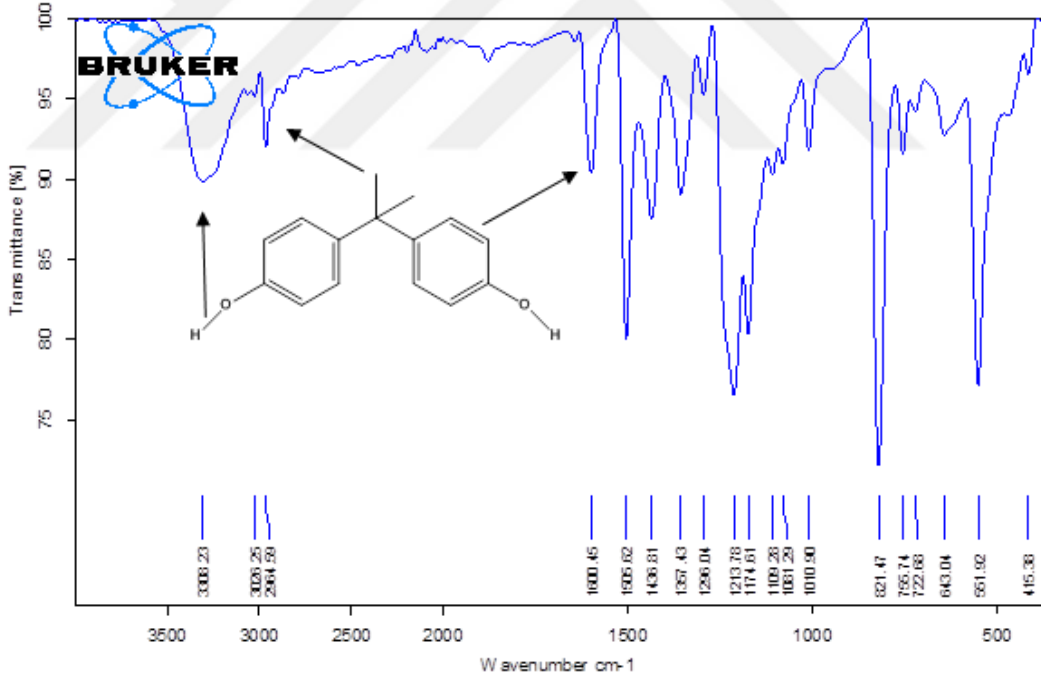


4. KARAKTERİZASYON

4.1 Bisfenol A

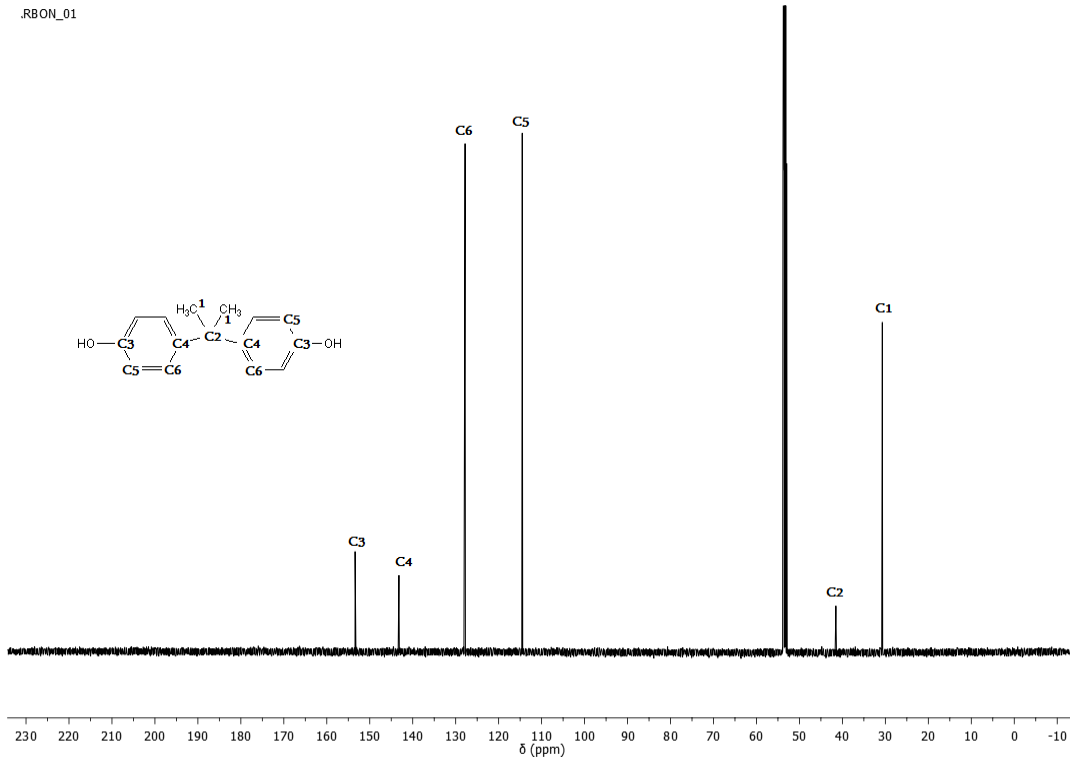
BPA sentez reaksiyonunda ilk adım protonun karbonil grubuna bağlanmasıdır. Oluşan bu pozitif yüklü yapı bir elektrofil görevi görerek para konumundan fenole bağlanır. Ardından bir mol su ayrılır ve izopropenil ara ürünü oluşur. Daha sonra ortaya çıkan bu izopropenil ara ürününe bir mol daha fenol bağlanarak bisfenol A'yı meydana getirir.

Bisfenol A karakterizasyonunda yapılan FTIR (şekil 4.1), C NMR (şekil 4.2), H NMR (şekil 4.3), kütle spektrumu (şekil 4.4) ve DSC diyagramı (şekil 4.5) aşağıda verilmiştir.



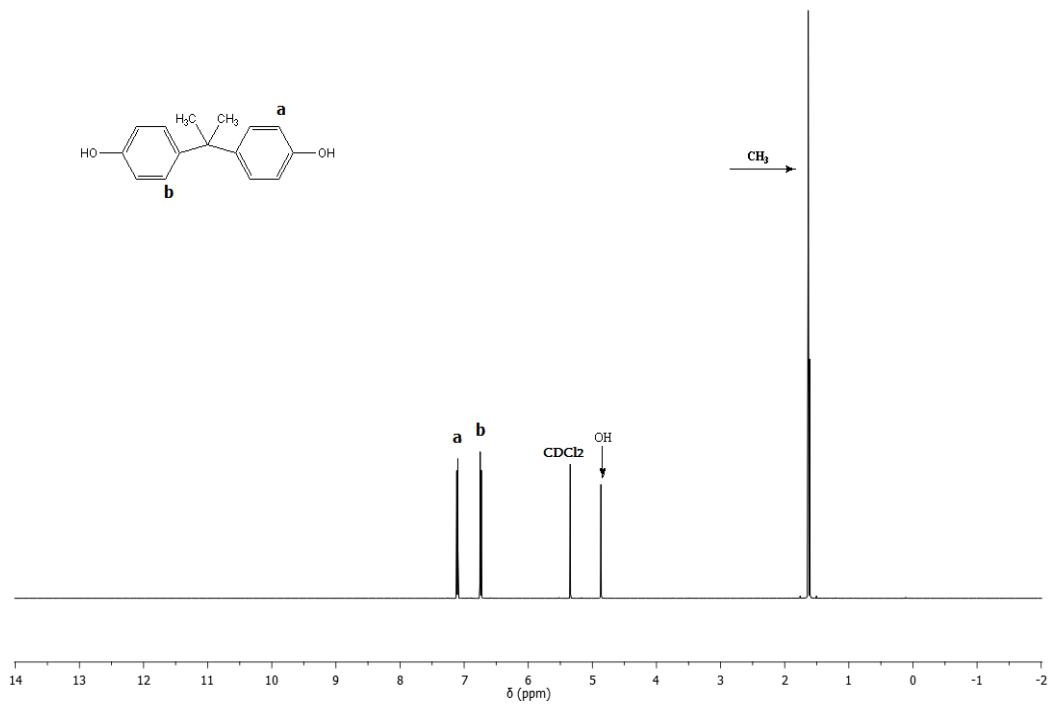
Şekil 4. 1 : Bisfenol A'ya ait FTIR spektrumu.

.RBON_01

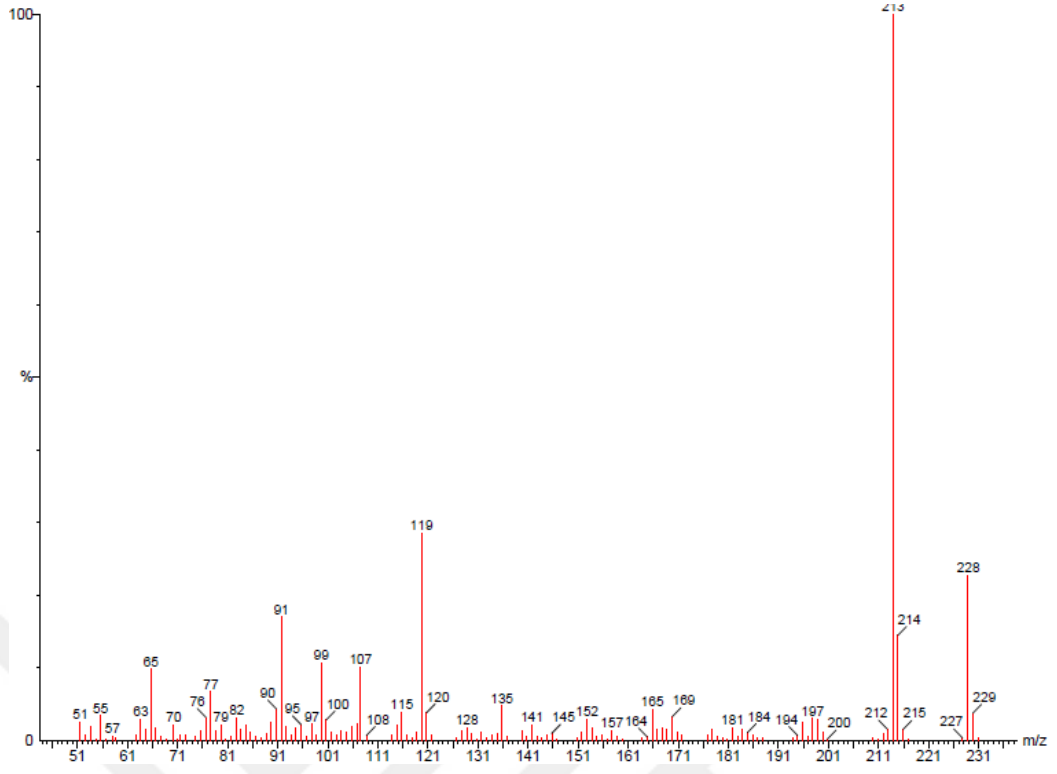


Şekil 4. 2 : Bisfenol A'ya ait C NMR spektrumu.

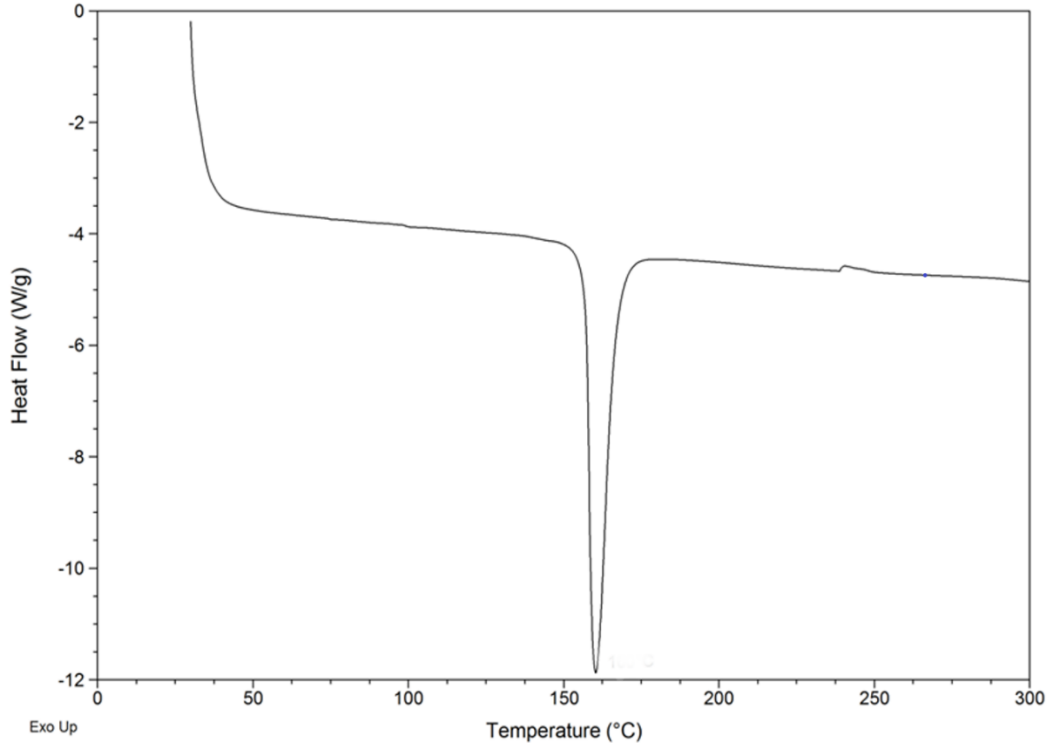
PROTON_01



Şekil 4. 3 : Bisfenol A'ya ait H NMR spektrumu.



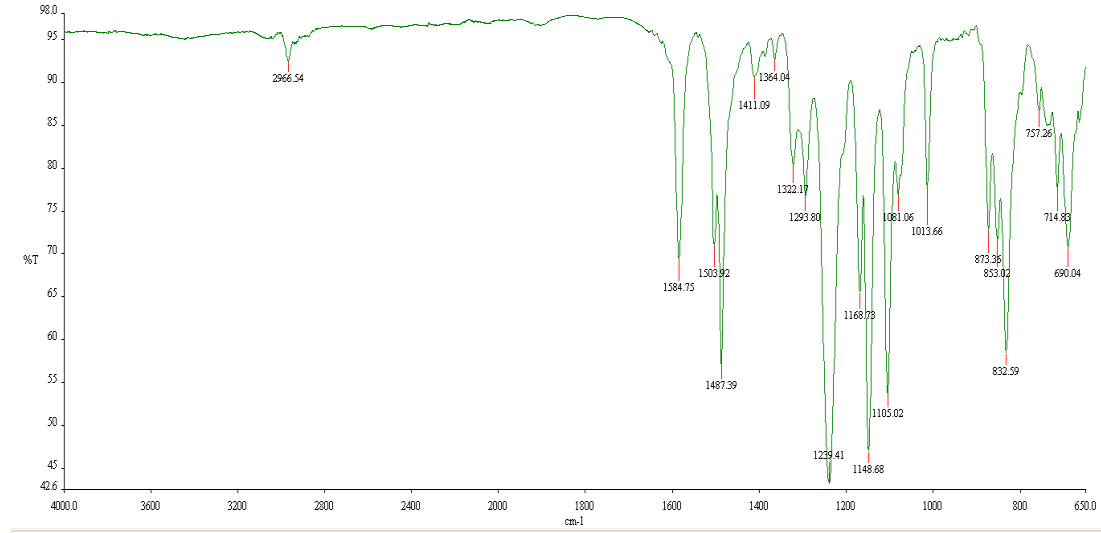
Şekil 4. 4 : Bisfenol A'ya ait kütle spektrumu.



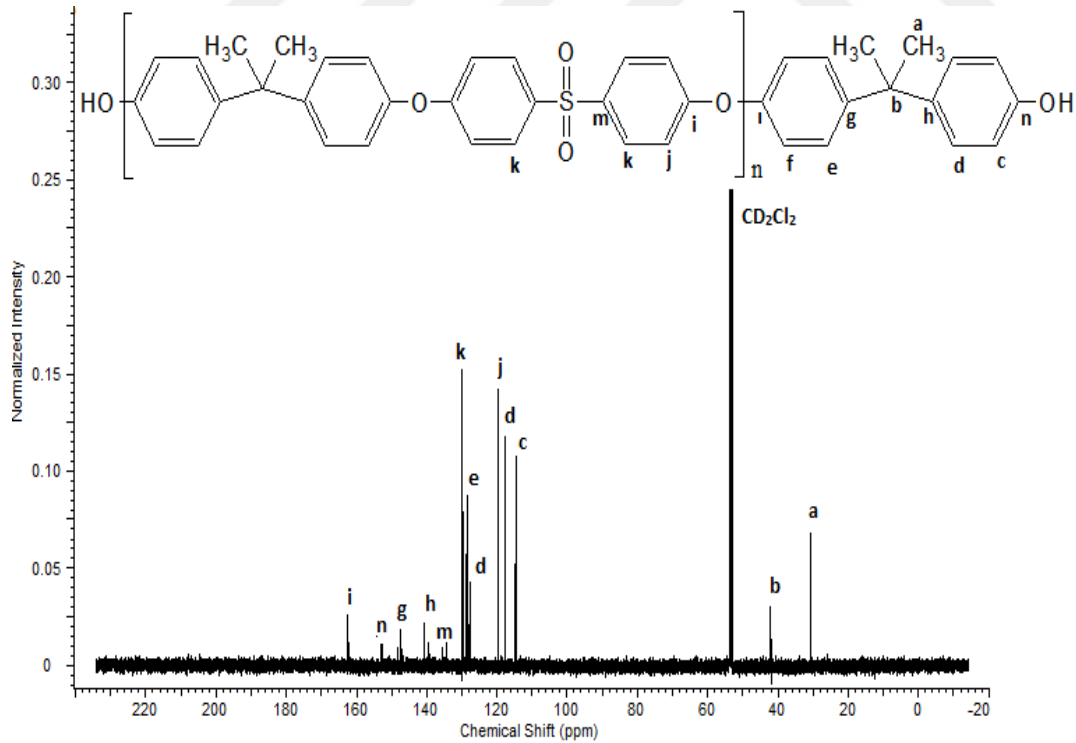
Şekil 4. 5 : Bisfenol A'ya ait DSC diyagramı.

4.2 Polisülfon Karakterizasyonu

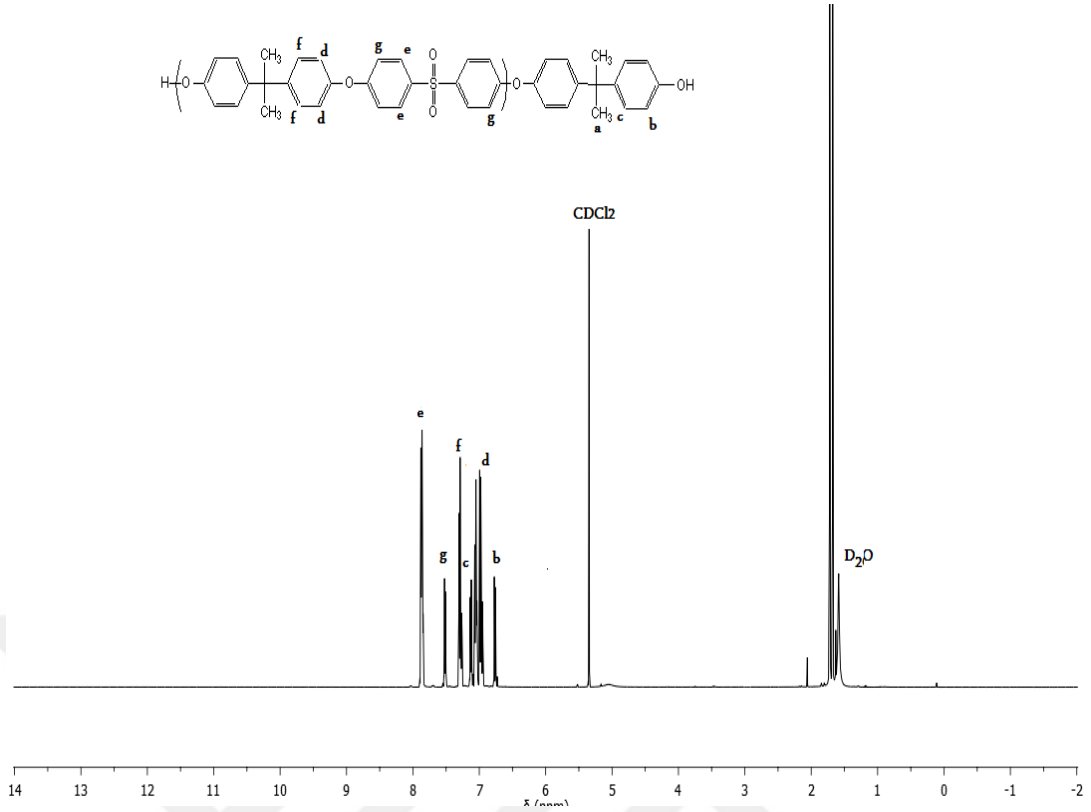
Bisfenol A polisülfon karakterizasyonunda yapılan FTIR spektrumu (şekil 4.6), C NMR spektrumu (şekil 4.7), H NMR spektrumu (şekil: 4.8) ve analizleri aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



Şekil 4. 6 : BPA polisülfon FTIR spektrumu.



Şekil 4. 7 : BPA polisülfon C NMR spektrumu.



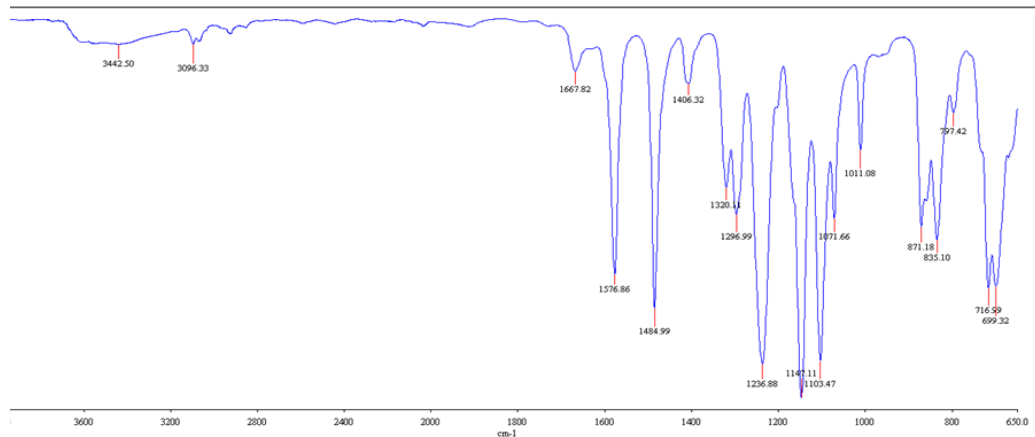
Şekil 4. 8 : BPA polisülfon H NMR spektrumu.

4.3 Membran Karakterizasyonları

Membranların karakterizasyonu için FTIR analizi, yüzey temas açısı ölçümü, dayanım testleri ve sem görüntüleri alınmıştır.

4.3.1 FTIR analizleri

Şekil 4.9'da ticari PSU'dan Dr. Blade yöntemi ile hazırlanan membrana ait FTIR spektrumu verilmiştir.



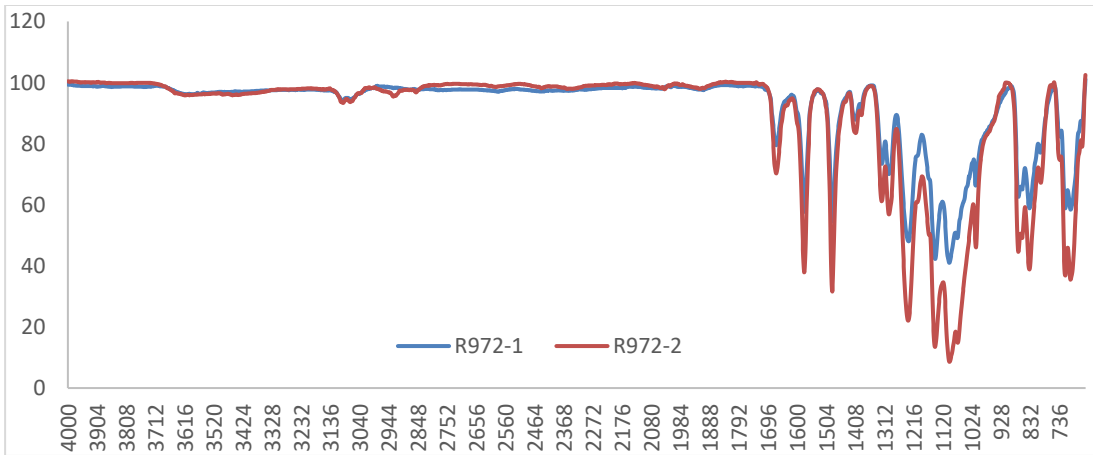
Şekil 4. 9 : Ticari PSU membran FTIR spektrumu.

Şekil 4.10’da SiO₂ katkılı aynı membrana ait iki FTIR grafiği verilmiştir. Silika katkılı membranlar homojen bir görüntüye sahip olmadıkları için ölçümler iki farklı alan üzerinden yapılmıştır. Görüntünün heterojen olmasının nedeni kalınlık ayarlaması yapılmadığı için ince olan kısımların şeffaf, fazla çözelti dökülen kalın kısımların da beyaz olduğu varsayımını yapmış olsak da bunu doğrulamak adına her iki kısımdan da numuneler alarak ölçümler yapılmıştır. Grafikteki verilerin piklerinin aynı noktalarda olması düşüncemizi doğrular niteliktedir. Grafikte 200-1 olarak verilen çizgi şeffaf alandan alınan, 200-2 ile ifade edilen çizgi ise beyaz alandan alınan numunelere aittir.



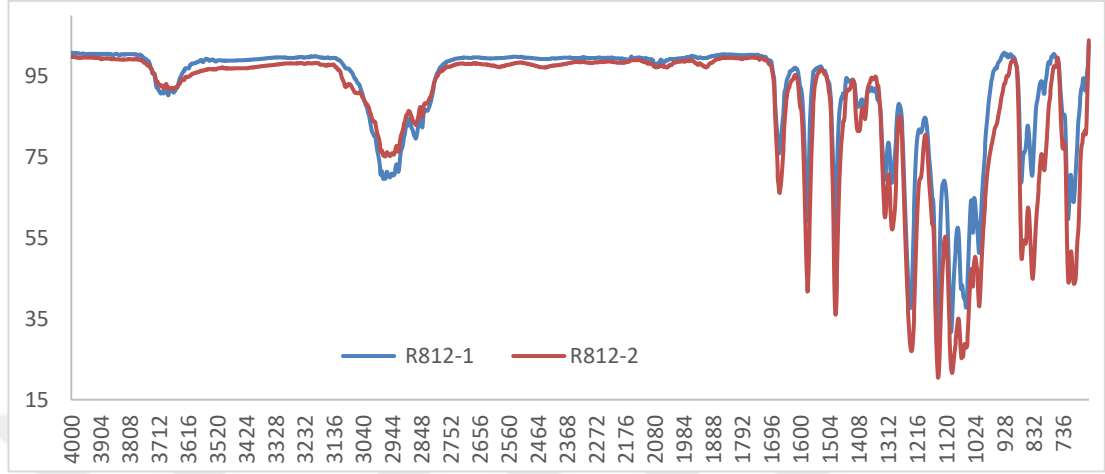
Şekil 4. 10 : SiO₂ katkılı polisülfon membrana ait FTIR grafiği.

Şekil 4.11’de R972 katkılı membrana ait FTIR spektrumu verilmiştir. R972-1 olarak ifade edilen çizgi şeffaf alandan alınan numuneye aitken diğer çizgi beyaz alandan alınan numuneye aittir.



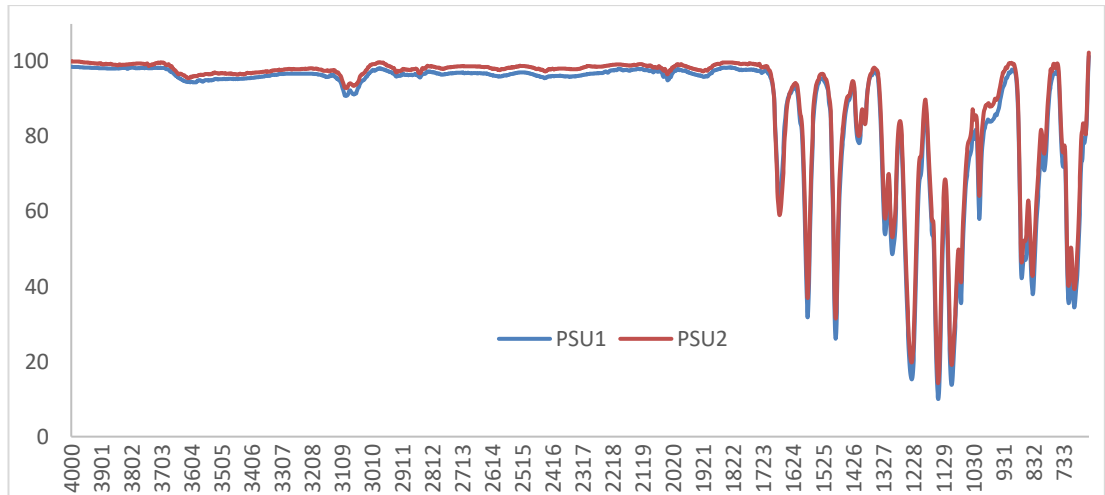
Şekil 4. 11 : R972 katkılı polisülfon membran sentezi.

R812 katkılı membran sentezine ait FTIR spektrumu şekil 4.12’de verilmiştir. R812 - 1 olarak verilen çizgi beyaz alandan alınan numuneye ait ve diğer çizgi de şeffaf alandan alınan numuneye aittir.



Şekil 4. 12 : R812 katkılı polisülfon membrana ait FTIR spektrumu.

Ticari polisülfon ile hazırlanmış çözeltinin petri kabına dökülmesiyle elde edilen membrana ait FTIR spektrumu Şekil 4.13’te verilmiştir. PSU1 ile temsil edilen çizgi şeffaf bölgeden, PSU2 ile temsil edilen beyaz bölgeden alınan numuneye aittir. Burada fonksiyonel grup olarak farklılık olmadığı görülmüştür.

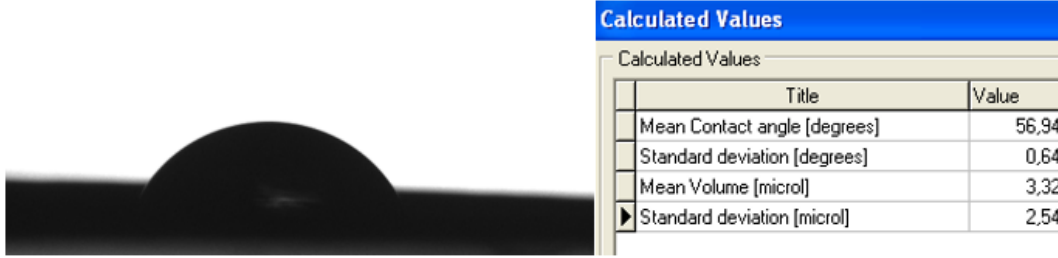


Şekil 4. 13 : Petri kabında hazırlanan PSU membran FTIR grafiği.

4.3.2 Temas açısı ölçümleri

Membranların hidrofilitesi hakkında bilgi sahibi olmak için temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Yapılan ölçümlerin sonuçları aşağıda şekillerde gösterilmiştir. Ticari polisülfon ile hazırlanan plaka membran ölçümlerinde sonuç 56,94 çıkmıştır. Şekil

4.14'te ölçüm sonuçlarını ve temas görüntüsü verilmiştir. Bu da bize membranın hidrofilik olduğunu gösterir. 80 derecenin altında çıkan sonuçlar için hidrofilik, 80 derecenin üzerinde çıkan sonuçlar için de hidrofobik diyebiliriz.



Şekil 4. 14 : Ticari PSU membran temas görüntüsü ve temas açısı ölçüsü.

Silika (R972, R812, SiO₂) katkıli membranların her birinden 3'er adet ölçüm alınmıştır. Silika katkıli membranlara ait temas açıları aşağıda sırasıyla şekil 4.15, şekil 4.16, şekil 4.17'de verilmiştir. R972 katkıli membranda alınan üç ölçümün ortalaması 68,90 olarak hesaplanmıştır. R812 katkıli membranda alınan ölçümlerin ortalaması 61,73 olarak, SiO₂ katkıli membranda ise 74,30 olarak bulunmuştur. Alınan ölçümlerin hepsinde temas açısı 80 derecenin altında çıkmıştır.

Calculated Values		Calculated Values		Calculated Values	
Item	Value	Item	Value	Item	Value
Mean Contact angle [degrees]	68,79	Mean Contact angle [degrees]	68,27	Mean Contact angle [degrees]	69,65
Standard deviation [degrees]	1,90	Standard deviation [degrees]	0,34	Standard deviation [degrees]	0,50
Mean Volume [microl]	7,80	Mean Volume [microl]	6,62	Mean Volume [microl]	6,96
Standard deviation [microl]	0,62	Standard deviation [microl]	0,04	Standard deviation [microl]	0,08

Şekil 4. 15 : R972 katkıli membrana ait temas açısı ölçümleri.

Calculated Values		Calculated Values		Calculated Values	
Item	Value	Item	Value	Item	Value
Mean Contact angle [degrees]	53,15	Mean Contact angle [degrees]	65,38	Mean Contact angle [degrees]	66,67
Standard deviation [degrees]	1,03	Standard deviation [degrees]	2,83	Standard deviation [degrees]	1,06
Mean Volume [microl]	8,30	Mean Volume [microl]	9,86	Mean Volume [microl]	8,95
Standard deviation [microl]	0,06	Standard deviation [microl]	0,58	Standard deviation [microl]	0,29

Şekil 4. 16 : R812 katkıli membrana ait temas açısı ölçümleri.

Calculated Values		Calculated Values		Calculated Values	
Item	Value	Item	Value	Item	Value
Mean Contact angle [degrees]	71,02	Mean Contact angle [degrees]	74,37	Mean Contact angle [degrees]	77,50
Standard deviation [degrees]	2,04	Standard deviation [degrees]	1,81	Standard deviation [degrees]	2,63
Mean Volume [microl]	7,33	Mean Volume [microl]	7,65	Mean Volume [microl]	8,03
Standard deviation [microl]	0,35	Standard deviation [microl]	0,29	Standard deviation [microl]	0,45

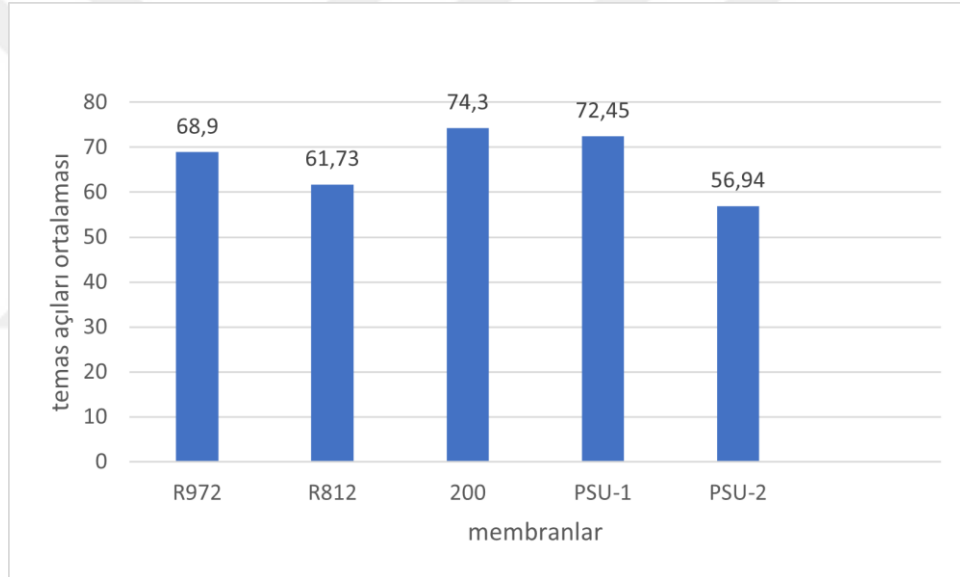
Şekil 4. 17 : SiO₂ katkıli membrana ait temas açısı ölçümleri.

Ticari polisülfon ile hazırlanmış çözeltinin petri kabına dökülmesiyle elde edilen membrana ait temas açısı ölçümleri şekil 4.18’de verilmiştir. Alınan üç ölçümün ortalaması polisülfon membran için 72,45 olarak hesaplanmıştır.

Calculated Values		Calculated Values		Calculated Values	
Item	Value	Item	Value	Item	Value
Mean Contact angle [degrees]	70,47	Mean Contact angle [degrees]	67,45	Mean Contact angle [degrees]	79,44
Standard deviation [degrees]	0,35	Standard deviation [degrees]	2,28	Standard deviation [degrees]	3,21
Mean Volume [microl]	7,93	Mean Volume [microl]	9,47	Mean Volume [microl]	9,68
Standard deviation [microl]	0,07	Standard deviation [microl]	0,54	Standard deviation [microl]	0,87

Şekil 4. 18 : PSU membrana ait temas açısı ölçümleri.

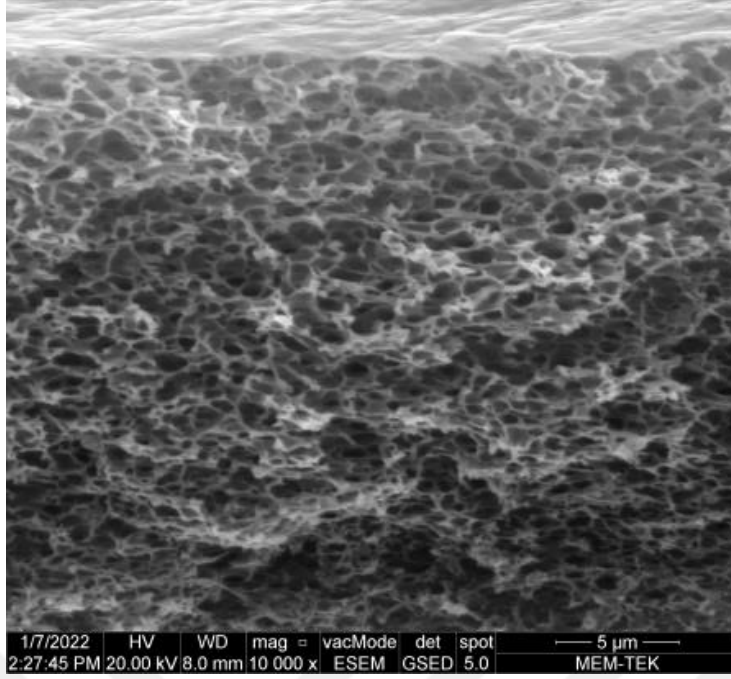
Şekil 4.19’da karşılaştırma amacıyla hazırlanan beş adet membranın temas açılarının ortalmalarına ait grafik verilmiştir.



Şekil 4. 19 : Membranların temas açıları ortalaması.

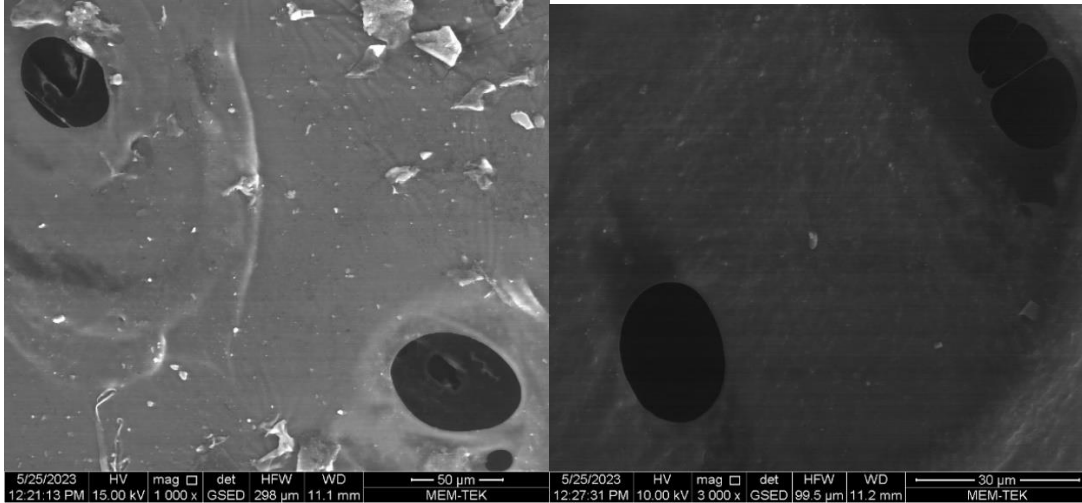
4.3.3 SEM görüntüleri

Sem görüntüsü sadece plaka membran için alınmıştır. PSU plaka membrana ait SEM görüntüsü şekil 4.20’de verilmiştir. Sünger gibi bir yapıya sahip olan membranlar daha esnek ve daha dayanıklı bir yapıya sahip oldukları için membranların sünger gibi gözenekli bir yapıda sentezlenmesi amaçlanmıştır. Aşağıda verilen görüntüde gözenek büyüklüklerinin birbiri ile orantılı olduğu görülmektedir.

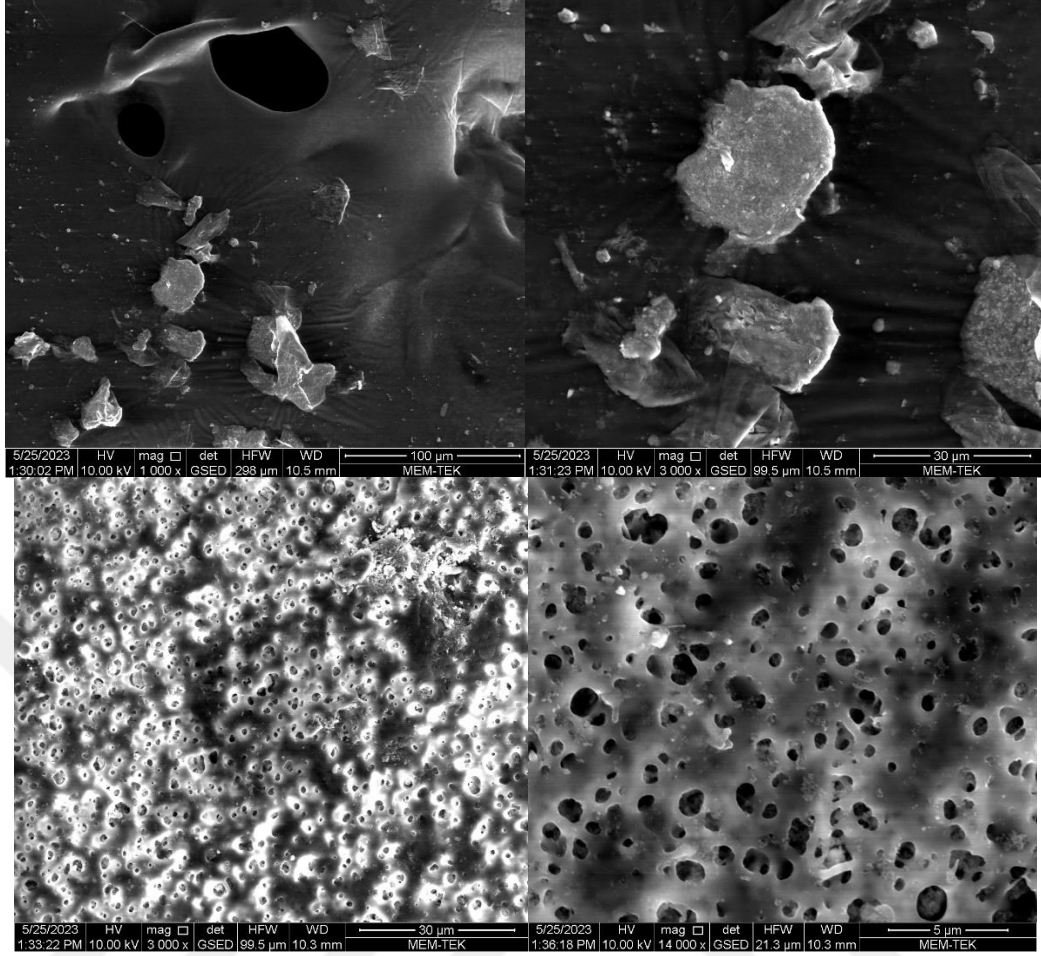


Şekil 4. 20 : Ticari PSU plaka membrana ait SEM görüntüsü.

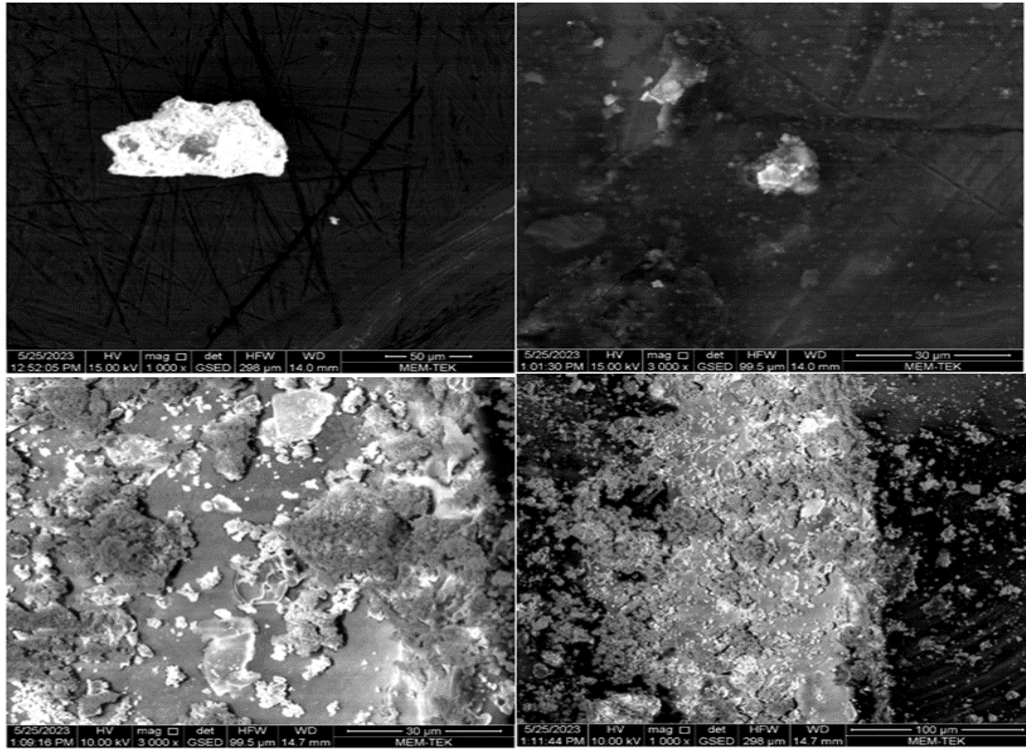
Şekil 4.21’de petri kabında hazırlanan membrana ait sem görüntüleri, şekil 4.22’de R972 silika katkıli membrana ait sem görüntüleri, şekil 4.23’te R812 silika katkıli membrana ait sem görüntüleri ve şekil 4.24’te 200 kodlu silika katkıli membrana ait sem görüntüleri verilmiştir.



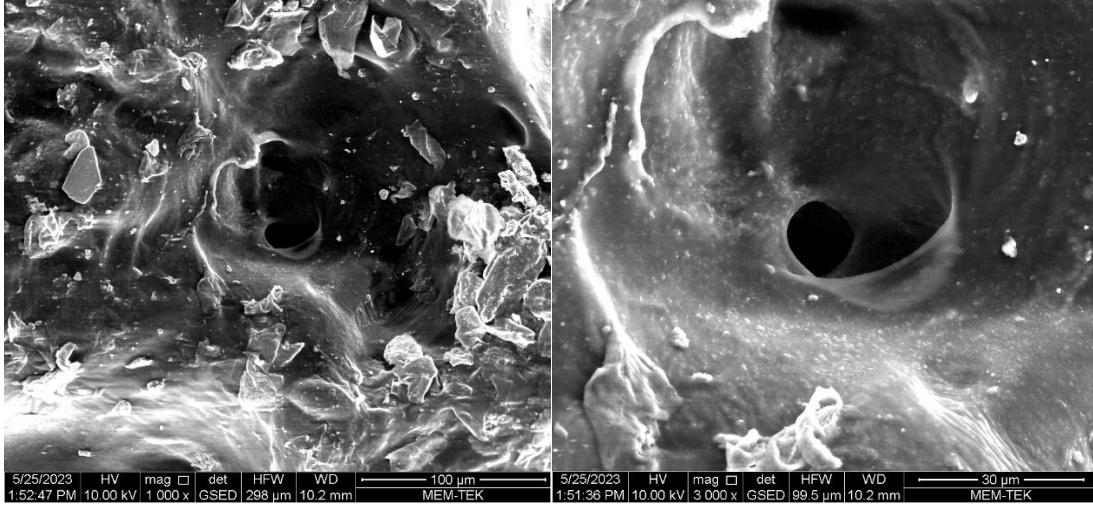
Şekil 4. 21 : Petri kabında hazırlanan membrana ait SEM görüntüleri



Şekil 4. 22 : R972 silika katkılı membrana ait SEM görüntüleri



Şekil 4. 23 : R812 silika katkılı membrana ait SEM görüntüleri



Şekil 4. 24 : 200 kodlu silika katkıli membranlara ait SEM görüntüleri

4.3.4 Dayanım testi sonuçları

Dayanım testi petri kabına dökülen silika katkıli membranlara ve polisülfon membrana 10 N'a kadar uygulanmıştır. Ve yapılan test esnasında membranlarda herhangi bir kopma gözlenmemiştir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada 3 adet silika katkılı membran ve farklı yöntemlerle hazırlanmış iki adet polisülfon membran olmak üzere toplam beş adet membran hazırlanmıştır. Silika katkılı membranlar ile birlikte bir adet BPA-PSU membran petri kabına dökülerek hazırlanmış ve bir adet BPA-PSU membran da Dr. Blade ile hazırlanmıştır (şekil 4.19). Bisfenol A polisülfon membranlardan en yüksek temas açısına sahip olan membran petri kabında hazırlanan membran olmuştur. Hazırlanan membranlarda hidrofilitesi en düşük olan membran 200 (SiO₂) katkılı membran iken en yüksek olan membran ise Dr. Blade yöntemiyle hazırlanan PSU membran olmuştur. Şekil Dr. Blade yöntemi ile hazırlanan membran literatürdeki veriler (Zinadini ve diğ, 2017) ile kıyaslandığında temas açısı yaklaşık 13 derece daha düşük çıkmıştır. Petri kabında hazırlanan BPA-PSU membranda ise temas açısı daha fazla çıkmıştır.



KAYNAKLAR

- Akman, B. (2020).** *Bisfenol-a üretim prosesinin optimum işletme ve yatırım maliyetlerinin araştırılması.* (Yüksek lisans tezi). Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Andújar, J. M. & Segura, F. (2009).** Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9), 2309-2322.
- Arnett, N. Y. (2009).** *Synthesis and Characterization of Disulfonated Poly (Arylene Ether Sulfone) Random Copolymers as Multipurpose Membranes for Reverse Osmosis and Fuel Cell Applications.* (Doctoral dissertation). Virginia Polytechnic Institute and State University, Macromolecular Science and Engineering, Virginia.
- Beşergil, B. (2009).** *Yakıtlar ve yağlar.* Ankara: Gazi Kitabevi.
- Bıyıkoğlu, A. (2003).** Yakıt hücrelerinin tarihsel gelişimi, çalışma prensipleri ve bugünkü durumu. *GU Journal of Science*, 16(3), 523-542.
- Bunlengsuwan, P., Paradee, N. & Sirivat, A. (2017).** Influence of sulfonated graphene oxide on sulfonated polysulfone membrane for direct methanol fuel cell. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 56(15), 1695-1703.
- Chen, C. Y., Garnica-Rodriguez, J. I., Duke, M. C., Dalla Costa, R. F., Dicks, A. L., & da Costa, J. C. D. (2007).** Nafion/polyaniline/silica composite membranes for direct methanol fuel cell application. *Journal of Power Sources*, 166(2), 324-330.
- Choi, J., Lee, K. M., Wycisk, R., Pintauro, P. N., & Mather, P. T. (2010).** Sulfonated polysulfone/POSS nanofiber composite membranes for PEM fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(6), B914.
- Demirci, A. (2006).** *Borik asit katkılı sülfolanmış polisitiren membranın polimer elektrolit yakıt hücresinde elektrolit olarak kullanılabilirliği.* (Yüksek lisans tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Devrim, Y., Erkan, S., Bac, N., & Eroğlu, I. (2009).** Preparation and characterization of sulfonated polysulfone/titanium dioxide composite membranes for proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(8), 3467-3475.
- Dızman, C. (2013).** *Polysulfone based oligomers as precursors for networks and block copolymers.* (Doctoral dissertation). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- El-Hibri, M. J. & Weinberg, S. A. (2002).** Polysulfones. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 4, 1-26.

- Eriş, Ç. (2017).** *Ters Osmoz Membranları İçin Destek Tabakası Üretimine Pilot Ölçekli Sistemde Optimizasyonu.* (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Erkman, E. (2014).** *Çeşitli bisfenollerden polisülfon sentezi ve karakterizasyonu* (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Filho, A. A. M. F. & Gomes, A. D. S. (2010).** Crosslinked sulfonated polysulfone-based polymer electrolyte membranes induced by gamma ray irradiation. *International Journal of Polymeric Materials*, 59(6), 424-437.
- Filho, A. A. M. F. & Gomes, A. S. (2012).** Sulfonated bisphenol-A-polysulfone based composite PEMs containing tungstophosphoric acid and modified by electron beam irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(7), 6228-6235.
- Frederichi, D., Scaliante, M. H. N. O., & Bergamasco, R. (2021).** Structured photocatalytic systems: photocatalytic coatings on low-cost structures for treatment of water contaminated with micropollutants—a short review. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 23610-23633.
- Grove, W. R. (1839).** XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 14(86-87), 127-130.
- Hedrick, J. L. (1986).** *Synthesis, properties and modifications of engineering polymers.* (Doctoral dissertation). Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia.
- Hu, Y., Yan, L. & Yue, B. (2020).** Sulfonation mechanism of polysulfone in concentrated sulfuric acid for proton exchange membrane fuel cell applications. *ACS Omega*, 5, 13219-13223.
- Jin, Y., Tanhg, H., Xu, Z. & Li, N. (2021).** Enhanced mechanical strength and performance of sulfonated polysulfone/ Troger ' ' s base polymer blend ultrafiltration membrane. *Journal of Membrane Science*, 625, 119138, 1-10.
- Kang, Y., Obaid, M., Jang, J., Ham, M. H. & Kim, I. S. (2018).** Novel sulfonated graphene oxide incorporated polysulfone nanocomposite membranes for enhanced-performance in ultrafiltration process. *Chemosphere*, 207, 581-589.
- Karanfil, G. (2020).** Proton değişim membran yakıt hücreleri: Termodinamiği, bileşenleri ve uygulama Alanları. *Mühendis ve Makina*, 61(698), 57-76.
- Kerres, J., Ullrich, A. & Hein, M. (2001).** Preparation and characterization of novel basic polysulfone polymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 39(17), 2874-2888.
- Köroğlu, B. & Kızılcan, N. (2022).** Sulfonated polysulfone membrane. Internationale Graduate Research Symposium-IGRS'22, June 1-3, Online.
- Li, J., Wu, H., Cao, L., He, X., Shi, B., Li, Y., ... & Jiang, Z. (2019).** Enhanced proton conductivity of sulfonated polysulfone membranes under low

- humidity via the incorporation of multifunctional graphene oxide. *ACS Applied Nano Materials*, 2(8), 4734-4743.
- Lucia, U. (2014).** Overview on fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, 164-169.
- Lufrano, F., Baglio, V., Staiti, P., Arico, A. S. & Antonucci, V. (2006).** Development and characterization of sulfonated polysulfone membranes for direct methanol fuel cells. *Desalination*, 199(1-3), 283-285.
- Lufrano, F., Gatto, I., Staiti, P., Antonucci, V., & Passalacqua, E. (2001).** Sulfonated polysulfone ionomer membranes for fuel cells. *Solid State Ionics*, 145(1-4), 47-51.
- Martinez-Morlanes, M. J., Martos, A. M., Varez, A. & Levenfeld, B. (2015).** Synthesis and characterization of novel hybrid polysulfone/silica membranes doped with phosphomolybdic acid for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 492, 371-379.
- Naim, R., Ismail, A. F., Saidi, H. & Saion, E. (2004).** Development of sulfonated polysulfone membranes as a material for Proton Exchange Membrane (PEM). *Proceedings of the Regional Symposium on Membrane Science Technology*, Puteri Pan Pacific Hotel, Johor Bharu, Malaysia, 21-25.
- Neagu, L. (1998).** *Synthesis of bisphenol a with heterogeneous catalysts*. (Master thesis). Queens University, Department of Chemical Engineering, Canada.
- Padmavathi, R., Karthikumar, R., & Sangeetha, D. (2012).** Multilayered sulphonated polysulfone/silica composite membranes for fuel cell applications. *Electrochimica acta*, 71, 283-293.
- Shabani, M., Younesi, H., Pontié, M., Rahimpour, A., Rahimnejad, M., Guo, H. & Szymczyk, A. (2021).** Enhancement of microbial fuel cell efficiency by incorporation of graphene oxide and functionalized graphene oxide in sulfonated polyethersulfone membrane. *Renewable Energy*, 179, 788-801.
- Seetharaman, S., Raghu, S. C., Velan, M., Ramya, K., & Mahabadi, K. A. (2015).** Comparison of the performance of reduced graphene oxide and multiwalled carbon nanotubes based sulfonated polysulfone membranes for electrolysis application. *Polymer Composites*, 36(3), 475-481.
- Song, H. J., Jo, Y. J., Kim, S. Y., Lee, J., & Kim, C. K. (2014).** Characteristics of ultrafiltration membranes fabricated from polysulfone and polymer-grafted silica nanoparticles: Effects of the particle size and grafted polymer on the membrane performance. *Journal of membrane science*, 466, 173-182.
- Uyak, V., Güçlü, S. & Koyuncu, İ. (2018).** *Membranlar ve membranların sınıflandırılması*. (Ed. İsmail Koyuncu), Su/Atıksu arıtılması ve geri kazanılmasında membran teknolojileri ve uygulamaları Cilt 1: Membran Teknolojileri ve Su Arıtma İçinde, (39-58), Ankara: Türkiye Çevre Koruma Vakfı.

- Xu, G., Wu, Z., Wei, Z., Zhang, W., Wu, J., Li, Y., ... & Cai, W. (2020).** Non-destructive fabrication of Nafion/silica composite membrane via swelling-filling modification strategy for high temperature and low humidity PEM fuel cell. *Renewable Energy*, 153, 935-939.
- Yin, J., Tang, H., Xu, Z., & Li, N. (2021).** Enhanced mechanical strength and performance of sulfonated polysulfone/Tröger's base polymer blend ultrafiltration membrane. *Journal of Membrane Science*, 625, 119138.
- Zahid, M., Rashid, A., Akram, S., Shakir, H. F., Rehan, Z. A., Javed, T., ... & Hessien, M. M. (2021).** Fabrication and characterization of sulfonated graphene oxide-doped polymeric membranes with improved anti-biofouling behavior. *Membranes*, 11(563), 1-13.
- Zinadini, S., Zinatizadeh, A. A., Rahimi, M., Vatanpour, V., & Bahrami, K. (2017).** Energy recovery and hygienic water production from wastewater using an innovative integrated microbial fuel cell–membrane separation process. *Energy*, 141, 1350-1362.
- Zinadini, S., Zinatizadeh, A. A., Rahimi, M., Vatanpour, V., & Rahimi, Z. (2017).** High power generation and COD removal in a microbial fuel cell operated by a novel sulfonated PES/PES blend proton exchange membrane. *Energy*, 125, 427-438.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : **Büşra Köroğlu**

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2018, Bođaziçi Üniversitesi, Eğitim Fakóltesi, Kimya Öğretmenliği Lisansla Birleřtirilmiř Tezsiz Yüksek Lisans Programı
- **Yükseklisans** : 2023, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Kimya

YÜKSEK LİSANS TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Köroğlu B., Kızılcan N.** 2022. Sulfonated Polysulfone Membrane. *The International Graduate Research Symposium – ITU Graduate School*, June 1-3, 2022 Istanbul, Turkey. (Sunum örneği)