



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



**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**METAL ORGANİK YAPILAR İLE KOMPOZİT  
MEMBRANLARININ HAZIRLANMASI VE GAZ AYIRMA  
PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

**Çiler KOÇYİĞİT**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Kimyasal Teknolojiler Programı**

**Danışman**

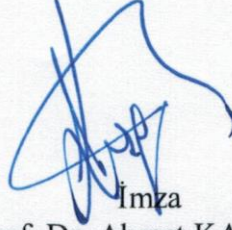
**Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ**

**Şubat, 2015**

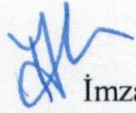
**İSTANBUL**

Bu çalışma 05/02/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

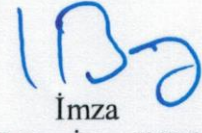
**Tez Jürisi:**



İmza  
Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



İmza  
Prof. Dr. Tuncer ERCİYES  
İstanbul Teknik Üniversitesi  
Kimya Metalurji Fakülte



İmza  
Prof. Dr. İsmail BOZ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



İmza  
Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



İmza  
Yrd. Doç. Dr. Nevra ERCAN  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliđinin 37878 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyuncaengin bilgi ve tecrübeleriyle bana yol göstererek yardım ve desteklerini esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez çalışmalarım boyunca bilgilerini paylaşp, yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Doç. Dr. Ali DURMUŞ'a, Yrd. Doç. Dr. Nevra ERCAN'a ve değerli bölüm hocalarıma en içten saygı ve teşekkürlerimi iletirim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen her zaman yanımda olduklarını hissettiren değerli arkadaşlarım Merve DOĞU, Alper KAŞGÖZ, Murat TAMER, Muharrem DEMİR, Öznur YOLAÇAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca, hammadde ve malzeme desteği sağlayarak bu tez çalışmasına katkıda bulunan TOPAS Advanced Polymers'den Jörg Strack'a teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisansım süresince de desteklerini her zaman yanımda hissettiğim Kocaeli'deki aileme ve yüksek lisans eğitimim boyunca her zaman destekçim olan Meltem GARİP'e sonsuz sabır, hoşgörü ve desteklerinden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumunun 112M122 numaralı projesi ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Şubat, 2015

Çiler KOÇYİĞİT

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

|                                                      |      |
|------------------------------------------------------|------|
| ÖNSÖZ.....                                           | i    |
| İÇİNDEKİLER.....                                     | ii   |
| ŞEKİL LİSTESİ.....                                   | iv   |
| TABLO LİSTESİ.....                                   | vii  |
| SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ .....                      | viii |
| ÖZET.....                                            | ix   |
| SUMMARY.....                                         | xi   |
| 1. GİRİŞ.....                                        | 1    |
| 2. GENEL KISIMLAR .....                              | 3    |
| 2.1. MEMBRAN UYGULAMALARI .....                      | 3    |
| 2.2. GAZ AYIRMA MEMBRANLARI .....                    | 6    |
| 2.2.1. Membranlarda Gaz Taşınım Mekanizmaları .....  | 7    |
| 2.2.2. Polimerik Gaz Ayırma Membranları.....         | 10   |
| 2.2.3. İnorganik Gaz Ayırma Membranları .....        | 12   |
| 2.2.4. Karışık Matrisli Gaz Ayırma Membranları ..... | 13   |
| 2.2.5. Kompozit Membran Hazırlama Yöntemleri .....   | 18   |
| 2.2.5.1. Çözeltiden Döküm Yöntemi .....              | 18   |
| 2.2.5.2. Eş-anlı (In-situ) Polimerizasyon.....       | 18   |
| 2.2.5.3. Sol-Jel.....                                | 19   |
| 2.2.5.4. Eriyik Harmanlama .....                     | 19   |
| 2.3. METAL ORGANİK KAFESLER.....                     | 20   |
| 2.3.1. Zeolitik İmidazolat Kafes Yapılar .....       | 21   |
| 2.3.2. MOF'ların Sentezlenme Yöntemleri .....        | 23   |
| 2.3.3. Polimer/MOF Karma Matrisli Membranlar.....    | 25   |
| 2.4. SİKLOOLEFİN KOPOLİMER (COC) .....               | 30   |
| 2.4.1. COC'lerin Özellikleri .....                   | 31   |
| 2.4.1.1. Fiziksel Özellikleri .....                  | 31   |
| 2.4.1.2. Mekanik Özellikleri .....                   | 32   |

|                                                             |           |
|-------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.4.1.3. Gaz Geçirgenlik ve Su Buharı Özellikleri.....      | 32        |
| <b>3. MALZEME VE YÖNTEM.....</b>                            | <b>34</b> |
| 3.1. MALZEMELER.....                                        | 34        |
| 3.2. YÖNTEMLER .....                                        | 35        |
| 3.2.1. Kompozitlerin Hazırlanması.....                      | 35        |
| 3.2.1.1. Çözeltiden Döküm Yöntemi .....                     | 35        |
| 3.2.1.1. Eriyik Harmanlama Yöntemi .....                    | 38        |
| 3.2.2. Test ve Analiz Çalışmaları.....                      | 40        |
| 3.2.2.1. Taramalı Elektrom Mikroskopisi (SEM) .....         | 40        |
| 3.2.2.2. Termogravimetrik Analiz (TGA).....                 | 40        |
| 3.2.2.3. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) .....                 | 40        |
| 3.2.2.4. Gaz Geçirgenlik Ölçümleri .....                    | 41        |
| <b>4. BULGULAR.....</b>                                     | <b>43</b> |
| 4.1. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) .....               | 43        |
| 4.1.1. Hammaddelerin morfolojileri .....                    | 43        |
| 4.1.2. Hazırlanan kompozitlerin morfolojileri.....          | 46        |
| 4.2. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TGA) .....                    | 54        |
| 4.2.1. Hammaddelerin Termogravimetrik Analizi.....          | 54        |
| 4.2.2. Kompozit Membranların Termogravimetrik Analizi ..... | 56        |
| 4.3. DİNAMİK MEKANİK ANALİZ (DMA) .....                     | 62        |
| 4.3.1. Elastik modül (E')-Sıcaklık (°C) eğrileri.....       | 62        |
| 4.3.2. Tan δ - Sıcaklık (°C) eğrileri.....                  | 68        |
| 4.4. GAZ GEÇİRGENLİĞİ .....                                 | 70        |
| <b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>                           | <b>82</b> |
| <b>KAYNAKLAR.....</b>                                       | <b>87</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>                                       | <b>97</b> |

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa No

|                                                                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1: Başlıca membran tiplerinin şematik gösterimi [2].                                                                                                                                          | 4  |
| Şekil 2.2: Gözenekli membranlarda gazların taşınım mekanizması [2].                                                                                                                                   | 7  |
| Şekil 2.3: Gözeneksiz (yoğun) membranlarda gazların taşınım mekanizması [2].                                                                                                                          | 8  |
| Şekil 2.4: (a) O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , (b) H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , (c) H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> ve (d) H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> için Robeson üst sınır eğrileri [17]. | 12 |
| Şekil 2.5: Polimerik ve inorganik membranların O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> gaz çifti için Robeson üst sınır eğrisi [11].                                                                           | 14 |
| Şekil 2.6: Hibrit membranlarda oluşan arayüzey kusurları.                                                                                                                                             | 15 |
| Şekil 2.7: Karma matrisli membranlarda dolgu miktarının artmasıyla gaz geçirgenliği ve seçiciliğinin değişimi [47].                                                                                   | 17 |
| Şekil 2.8: MOF-5'in yapısı.                                                                                                                                                                           | 20 |
| Şekil 2.9: a) ZIF'lerdeki b) Zeolitlerdeki bağ açısı.                                                                                                                                                 | 22 |
| Şekil 2.10: ZIF-8'in kristal yapısı [71].                                                                                                                                                             | 22 |
| Şekil 2.11: Bazı SBU'ların yapısal gösterimi (a) üç köşeli düzlem, (b) kare düzlem, (c) dörtyüzlü, (d)dörtgen çarklı [57].                                                                            | 24 |
| Şekil 2.12: Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ile MOF kristal oluşumu [78].                                                                                                                      | 24 |
| Şekil 2.13: Sikloolefin kopolimerin kimyasal yapısı.                                                                                                                                                  | 30 |
| Şekil 2.14: Ticari TOPAS COC örnekleri.                                                                                                                                                               | 31 |
| Şekil 2.15: TOPAS ürünü farklı tip ticari COC'lerin normnornen içeriğine göre camsı geçiş sıcaklığının değişimi.                                                                                      | 32 |
| Şekil 2.16: TOPAS ürünü COC'lerin Oksijen ve Su buharı geçirgenlikleri.                                                                                                                               | 33 |
| Şekil 3.1: Poli(isobütülen-alt-maleik anhidrit) kimyasal yapısı.                                                                                                                                      | 34 |
| Şekil 3.2: Membran hazırlanma şeması.                                                                                                                                                                 | 36 |
| Şekil 3.3: ÇD yöntemi ile hazırlanan filmlerin kurutma sırasında ve kurutulmuş son halleri.                                                                                                           | 37 |
| Şekil 3.4: Çift vidalı ekstruder hattına ait fotoğrafları.                                                                                                                                            | 38 |
| Şekil 3.5: Ekstruderin vida parçalarının dizilimi.                                                                                                                                                    | 38 |

|                                                                                                                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 3.6:</b> (a) Sıcak pres (b) soğuk pres. ....                                                                                                                                             | 39 |
| <b>Şekil 3.7:</b> MOF dolgulı COC'lerin mekanik analizinde kullanılan DMA cihazı. ....                                                                                                            | 41 |
| <b>Şekil 3.8:</b> ASTM D1434 yöntemine göre ölçüm yapan gaz geçirgenlik test sistemi. ....                                                                                                        | 41 |
| <b>Şekil 3.9:</b> Maskelenmiş membranın test hücreindeki görüntüsü.....                                                                                                                           | 42 |
| <b>Şekil 4.1:</b> ZIF-8'in farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.....                                                                                                                      | 44 |
| <b>Şekil 4.2:</b> HKUST-1'in farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.....                                                                                                                    | 45 |
| <b>Şekil 4.3:</b> 30_ZIF-8 (ÇD) kodlu kompozitin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri. ....                                                                                                 | 47 |
| <b>Şekil 4.4:</b> 30_ZIF-8 (EH) kodlu kompozitin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri. ....                                                                                                 | 48 |
| <b>Şekil 4.5:</b> 30_ZIF-8/15_PIBMA (ÇD) kodlu kompozitin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri. ....                                                                                        | 49 |
| <b>Şekil 4.6:</b> 30_HKUST-1 (ÇD) kodlu kompozitin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri. ....                                                                                               | 51 |
| <b>Şekil 4.7:</b> 30_HKUST-1 (EH) kodlu kompozitin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri. ....                                                                                               | 52 |
| <b>Şekil 4.8:</b> 20_HKUST-1/10_PIBMA (ÇD) kodlu kompozitin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.....                                                                                       | 53 |
| <b>Şekil 4.9:</b> (a) COC , (b) ZIF-8 ve (c) HKUST-1'in TGA ve dTGA eğrileri. ....                                                                                                                | 55 |
| <b>Şekil 4.10:</b> 20_ZIF-8 (ÇD) ve 20_ZIF-8 (EH) kodlu membranların TGA ve dTGA eğrileri. ....                                                                                                   | 57 |
| <b>Şekil 4.11:</b> 30_ZIF-8 (ÇD) ve 30_ZIF-8 (EH) kodlu membranların TGA ve dTGA eğrileri. ....                                                                                                   | 57 |
| <b>Şekil 4.12:</b> 40_ZIF-8 (ÇD) ve 40_ZIF-8 (EH) kodlu membranların TGA ve dTGA eğrileri. ..                                                                                                     | 58 |
| <b>Şekil 4.13:</b> 20_HKUST-1 (ÇD) ve 20_HKUST-1 (EH) kodlu membranların TGA ve dTGA eğrileri. ....                                                                                               | 60 |
| <b>Şekil 4.14:</b> 30_HKUST-1 (ÇD) ve 30_HKUST-1 (EH) kodlu membranların TGA ve dTGA eğrileri. ....                                                                                               | 60 |
| <b>Şekil 4.15:</b> 40_HKUST-1 (ÇD) kodlu membranın TGA ve dTGA eğrileri. ....                                                                                                                     | 61 |
| <b>Şekil 4.16:</b> Çözeltiden döküm (a) ve eriyik harmanlama (b) yöntemleri ile hazırlanan farklı oranlarda ZIF-8 içeren kompozitlerin elastik modül (E') değerlerinin- sıcaklıkla değişimi. .... | 63 |
| <b>Şekil 4.17:</b> Çözeltiden döküm (a) ve eriyik harmanlama (b) yöntemleri ile hazırlanan farklı HKUST-1 içeren kompozitlerin elastik modül (E') değerlerinin - sıcaklıkla değişimi. ....        | 64 |
| <b>Şekil 4.18:</b> Farklı yöntemlerle hazırlanan aynı bileşimdeki örneklerin bağıl modül değerleri. ..                                                                                            | 66 |
| <b>Şekil 4.19:</b> (a) ZIF-8/COC ve (b) HKUST-1/COC kompozitlerin kauçuksu bölgedeki (150°C) dolgu oranıyla elastik modül değişimleri. ....                                                       | 67 |

|                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.20:</b> (a) COC/ZIF-8 ve (b) COC/HKUST-1 kompozitlerinin Tan $\delta$ - sıcaklık eğrileri.....                                                                                                                                         | 68 |
| <b>Şekil 4.21:</b> ÇD yöntemi ile hazırlanan membranlarda gaz geçirgenlik değerlerinin yapıdaki hacimce ZIF-8 fraksiyonuna göre değişimi. ....                                                                                                    | 72 |
| <b>Şekil 4.22:</b> EH yöntemi ile hazırlanan membranlarda gaz geçirgenlik değerlerinin yapıdaki hacimce ZIF-8 fraksiyonuna göre değişimi. ....                                                                                                    | 72 |
| <b>Şekil 4.23:</b> (a) ÇD, (b) EH yöntemleri ile farklı dolgu oranlarında hazırlanan COC/ZIF-8 kompozit membranların ve literatürdeki benzer çalışmaların H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> gaz çifti Robeson üst sınır eğrisi grafiği.....         | 74 |
| <b>Şekil 4.24:</b> (a) ÇD, (b) EH yöntemleri ile farklı dolgu oranlarında hazırlanan COC/ZIF-8 kompozit membranların ve literatürdeki benzer çalışmaların H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> gaz çifti için Robeson üst sınır eğrisi grafiği. ....    | 75 |
| <b>Şekil 4.25:</b> (a) ÇD, (b) EH yöntemleri ile farklı dolgu oranlarında hazırlanan COC/ZIF-8 kompozit membranların ve literatürdeki benzer çalışmaların H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> gaz çifti için Robeson üst sınır eğrisi grafiği. ....   | 76 |
| <b>Şekil 4.26:</b> ÇD yöntemi ile hazırlanan membranlarda gaz geçirgenlik değerlerinin yapıdaki hacimce HKUST-1 fraksiyonuna göre değişimi. ....                                                                                                  | 78 |
| <b>Şekil 4.27:</b> EH yöntemi ile hazırlanan membranlarda gaz geçirgenlik değerlerinin yapıdaki hacimce HKUST-1 fraksiyonuna göre değişimi. ....                                                                                                  | 78 |
| <b>Şekil 4.28:</b> (a) ÇD, (b) EH yöntemleri ile farklı dolgu oranlarında hazırlanan COC/HKUST-1 kompozit membranların ve literatürdeki benzer çalışmaların H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> gaz çifti için Robeson üst sınır eğrisi grafiği. .... | 80 |
| <b>Şekil 5.1:</b> (a) H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , (b) H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ve (c) H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> gaz çifti için Robeson üst sınır eğrisi grafiği. ....                                                           | 85 |

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa No

|                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 2.1:</b> Mikrogözenekli membranların hazırlanma yöntemleri [5]. .....                                                                | 4  |
| <b>Tablo 2.2:</b> Gaz ayırma membranlarının endüstriyel uygulamaları [6,9]. .....                                                             | 6  |
| <b>Tablo 2.3:</b> Yaygın kullanılan gaz moleküllerinin çapları [2]. .....                                                                     | 10 |
| <b>Tablo 2.4:</b> Gaz ayırmada en çok kullanılan polimerler ve inorganik materyaller [12]. .....                                              | 11 |
| <b>Tablo 2.5:</b> Literatürde MOF'lar ile yapılmış kompozit membranların gaz ayırma özellikleri. ..                                           | 28 |
| <b>Tablo 3.1:</b> TOPAS 5013 marka COC'nin bazı fiziksel özellikleri. ....                                                                    | 34 |
| <b>Tablo 3.2:</b> Çalışmada kullanılan MOF ve ZIF'lerin bazı fiziksel özellikleri. ....                                                       | 35 |
| <b>Tablo 3.3:</b> Çözeltiden döküm yöntemi ile hazırlanan örnekler. ....                                                                      | 37 |
| <b>Tablo 3.4:</b> Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan örnekler. ....                                                                     | 39 |
| <b>Tablo 4.1:</b> ZIF-8 kullanılarak hazırlanmış bazı kompozit membranların kütle kayıpları ve hesaplanan ZIF-8 dolgu oranları. ....          | 58 |
| <b>Tablo 4.2:</b> HKUST-1 kullanılarak hazırlanmış bazı kompozit membranların kütle kayıpları ve hesaplanan HKUST-1 dolgu oranları. ....      | 61 |
| <b>Tablo 4.3:</b> Tan $\delta$ - sıcaklık grafiklerinden belirlenen $T_g$ değerleri. ....                                                     | 69 |
| <b>Tablo 4.4:</b> ZIF-8 kullanılarak ÇD yöntemi ile hazırlana farklı bileşimlerdeki membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri. .... | 70 |
| <b>Tablo 4.5:</b> ZIF-8 kullanılarak EH yöntemi ile hazırlana farklı bileşimlerdeki membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri. .... | 71 |
| <b>Tablo 4.6:</b> ÇD yöntemi ile hazırlana farklı bileşimlerdeki membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri. ....                    | 77 |
| <b>Tablo 4.7:</b> EH yöntemi ile hazırlana farklı bileşimlerdeki membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri. ....                    | 78 |

## SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

### Simgeler Açıklama

|              |                           |
|--------------|---------------------------|
| $\text{\AA}$ | : Angstrom                |
| $T_g$        | : Camısı geçiş sııcaklığı |
| $P$          | : Gaz geçirgenliği        |
| $\alpha$     | : Seçicilik               |
| $E'$         | : Saklanan modül          |
| $E''$        | : Kayıp modül             |

### Kısaltmalar Açıklama

|                |                                               |
|----------------|-----------------------------------------------|
| <b>MOF</b>     | : Metal organik kafesler                      |
| <b>COC</b>     | : Sikloolefin kopolimer                       |
| <b>KMM</b>     | : Karma matrisli membranlar                   |
| <b>HKUST-1</b> | : Hong-Kong Bilim ve Teknoloji Üniversitesi-1 |
| <b>ZIF-8</b>   | : Zeolitik imidazolat kafes-8                 |
| <b>ÇD</b>      | : Çözeltiden döküm                            |
| <b>EH</b>      | : Eriyik harmanlama                           |
| <b>PES</b>     | : Poli (eter sülfon)                          |
| <b>PAN</b>     | : Poli (akrilo nitril)                        |
| <b>SBU</b>     | : İkincil yapı birimi                         |
| <b>PI</b>      | : Poliimid                                    |
| <b>PBI</b>     | : Polibenzimidazol                            |
| <b>PIBMA</b>   | : Poli(isobütillen-alt-maleik anhidrit)       |

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### METAL ORGANİK YAPILAR İLE KOMPOZİT MEMBRANLARININ HAZIRLANMASI VE GAZ AYIRMA PERFORMANSININ İNCELENMESİ

Çiler KOÇYİĞİT

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ

Polimerik ve inorganik malzemelerin avantajlarını birleştiren karışık matrisli membranlar önemli araştırma alanlarından biridir ve son yıllarda bu tür malzemelerin üretimi ve uygulamaları büyük önem kazanmıştır. Bu tez çalışmasında, polimer matris olarak siklo-olefin kopolimer (COC), gözenekli dolgu olarak farklı yapılarda metal organik kafesler (Metal Organic Framework; MOF) (ZIF-8 ve HKUST-1) kullanılmıştır. Farklı dolgu oranında COC/MOF kompozit membranlar çözeltiden döküm ve eriyik harmanlama yöntemleri ile hazırlanmıştır. Bu çalışmada hazırlanan membranların mikroyapı özellikleri ve bazı ısı ve fiziksel özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), termogravimetrik analiz (TGA) ve dinamik mekanik analiz (DMA) metotları ile karakterize edilmiştir. Membranların  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$  ve  $CH_4$  gazlarının tekli gaz geçirgenlik değerleri oda sıcaklığında ( $25 \pm 2$  °C, %50 RH) ölçülmüştür.

Dolgu miktarının seçimli geçirgenliğe olan etkisi incelendiğinde, bileşimdeki dolgu miktarının artmasıyla örneklerin gaz geçirgenlik değerlerinin arttığı,  $O_2/N_2$ ,  $CO_2/CH_4$ ,  $H_2/CH_4$ ,  $H_2/N_2$  ve  $H_2/CO_2$  gaz çiftleri için ise ideal seçicilik değerlerinin düştüğü görülmüştür. Ayrıca çözeltiden döküm yöntemi ile hazırlanan COC/ZIF-8 kompozit membranlarda gaz geçirgenlik değerlerinin eriyik hazırlama yöntemi ile hazırlanan membranlardan daha yüksek olduğu, ancak seçiciliklerinin genel olarak daha düşük olduğu tespit edilmiştir. HKUST-1, ZIF-8'den daha büyük gözenek çapına sahip olmasına rağmen COC/HKUST-1 kompozit membranların gaz geçirgenlik değerlerinin aynı miktarda dolgu içeren ZIF-8 membranlardan daha düşük olduğu belirlenmiştir. Farklı yöntemler ile hazırlanan COC/HKUST-1 membranların gaz ayırım

performanslarında belirgin bir fark olmadığı gözlenmiştir. Diğer yandan genel olarak eriyik harmanlama ile hazırlanan membranların gaz geçirgenlik değerlerinin çözeltiden döküm yöntemi ile hazırlanan membranlardan daha yüksek, seçiciliklerinin ise daha düşük olduğu söylenebilir.

Ayrıca, COC ve MOF fazları arasındaki arayüzey etkileşiminin artırılması amacıyla uyumlaştırıcı olarak poli(isobütilen-alt-maleik anhidrit) (PIBMA)'nın kullanılmasının, hem gaz geçirgenlik hem de seçicilik değerlerini düşürdüğü belirlenmiştir.

Şubat 2015, 109 Sayfa.

**Anahtar kelimeler:** Gaz ayırma membranı, metal organik kafesler (MOF), siklo-olefin kopolimer (COC).

## **SUMMARY**

**M.Sc. THESIS**

### **PRODUCTION AND INVESTIGATION OF GAS SEPARATION PERFORMANCE OF COMPOSITES MEMBRANES WITH METAL ORGANIC FRAMEWORK**

**Çiler KOÇYİĞİT**

**İstanbul University**

**Institute of Graduate Studies in Science and Engineering**

**Department of Chemical Engineering**

**Supervisor : Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ**

Mixed matrix membranes which combine the advantages of polymeric and inorganic materials are one of the important research areas and have attracted great attention for the production and applications of such materials in recent years. In this thesis study cyclo olefin copolymer (COC) was used as a polymer matrix, different types metal organic frameworks (MOF) (ZIF-8 and HKUST-1) were used as a porous fillers. At varied filler ratio COC/MOF composite membranes were prepared by solution casting and melt processing methods. The microstructural features and same thermal and physical properties of membranes prepared in this work were characterized by scanning electron microscope (SEM), thermogravimetric analyzer (TGA) and dynamic mechanical analyzer (DMA) methods. Single gas permeability values of the membranes were measured at room temperature ( $25\pm 2$  °C, %50 RH) by using the pure N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gases.

It was found that the gas permeability values of samples increased with the increasing amount of filler into the composition whereas the ideal selectivity values for the O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> gas pairs were reduced by investigating the effect of filler amount on the permselectivity. It was also found that the gas permeability values of COC/ZIF-8 composite membranes prepared by solution casting method were higher than those of the membrane prepared by melt processing method, although the selectivity values were generally lower. Although the HKUST-1 possesses larger pore diameter than the ZIF-8, gas permeation values of COC/HKUST-1 composite membranes were lower than the ZIF-8 membranes containing the same amount of filler.

It was observed that there was no significant differences between the gas separation performances of COC/HKUST-1 membranes prepared by different methods. But, in general, it can be concluded that the gas permeability values of the membranes prepared with the melt processing method were higher than those of the membranes prepared with the solution casting method but their selectivity values were lower than the solution casted counter parts.

It was also obtained that the using poly(isobutylene-alt-maleic anhydride) as a compatibilizing to enhance interfacial interactions between COC and MOF phases reduced the both permeability and selectivity values of membrane.

February 2015, 109 Pages.

**Keywords:** Gas separation mebranes, metal organic framework (MOF), cyclo-olefin copolymer (COC).

## 1. GİRİŞ

Polimer esaslı gaz ayırma membranlarının üretimi, gaz geçirgenlik ve seçicilik özelliklerinin incelenmesi ve iyileştirilmesi konusu, uzun yıllardır yenilikçi malzeme geliştirme çalışmalarının yürütüldüğü araştırma alanlarından birisidir. Polimerlerin gaz ayırma performansının endüstriyel uygulamalar için yeterli olmaması sebebiyle seçicilik ve geçirgenlik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla çeşitli dolgularla kompozit membran hazırlama işlemleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

Gaz ayırma performansları bilinen zeolit, karbon esaslı moleküler elekler, silikatlar gibi partiküller ile polimerlerin fiziksel özelliklerinin genelde farklı olması nedeni ile bunların birlikte kullanıldığı karışık yapıli kompozit membranın seçiciliğini düşüren kusurlar oluşmaktadır. Metal organik kafes (Metal organic frameworks, MOF) esaslı hibrit membranlarda ise MOF'ların yapısında bulunan organik gruplar nedeniyle polimerler ile daha uyumlu olacağı düşünülmektedir. Ayrıca yeni bir çalışma konusu olan MOF'lar fonksiyonel gruplarının, gözenek boyutlarının ve yüzey alanlarının ayarlanabilmesi özelliğinden dolayı gaz ayırma membranlarında yüksek bir kullanım potansiyeline sahiptir.

Bu tez çalışmasında, gaz ayırma membranları alanında son yıllardaki en önemli araştırma konularından biri olan; MOF içeren polimer kompozitler aynı bileşimlerde çözeltiden döküm ve eriyik harmanlama yöntemleriyle hazırlanmıştır. Ticari olarak yaygın ve kolay bir şekillendirme işlemi olan eriyik harmanlama yöntemi çözeltiden döküm yöntemine göre daha kolay ve zararlı çözücülerin kullanılmaması ve çok daha kısa sürede ürünlerin hazırlanabilmesi gibi avantajları nedeniyle alternatif bir diğeri membran hazırlama yöntemidir.

Çalışmada, hazırlanan membranların gaz ayırma, mikroyapı ve bazı katı-hal mekanik özellikleri incelenmiştir. Taşıyıcı polimer olarak, etilen ile halkalı yapıdaki norbornen monomerinin kopolimerizasyonu ile üretilmiş ve yeni nesil olefin kopolimerleri sınıfında değerlendirilen sikloolefin kopolimeri (COC) kullanılmıştır. Dolgu olarak farklı metal ve organik ligand içeren MOF'lar kullanılmıştır. Farklı dolgu oranlarında

hazırlanan membranlarda, kullanılan dolgunun türü, oranı ve hazırlama yöntemine bağlı olarak geçirgenlik ve seçicilik özellikleri belirlenmiştir. Elde edilen bu seçicilik ve geçirgenlik değerleri ve Robeson üst sınır eğrileri esas alınmak suretiyle farklı gaz çiftleri için membranların gaz ayırma performansları değerlendirilmiştir.

## 2. GENEL KISIMLAR

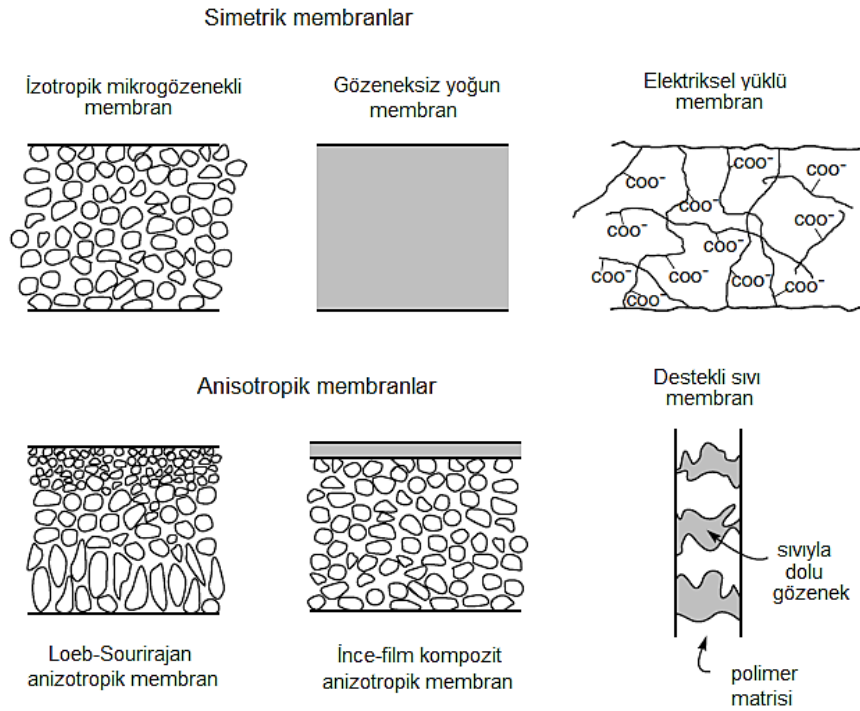
### 2.1. MEMBRAN UYGULAMALARI

Son yıllarda membran teknolojinin gelişimi ve kullanım alanının artması ile birlikte, adsorpsiyon, kriyojenik distilasyon gibi klasik ayırma yöntemleri yerlerini yavaş yavaş membran ile ayırma proseslerine bırakmaktadır. Bu prosesleri diğer ayırma yöntemlerine göre daha az enerji tüketmeleri, düşük işletme maliyeti gerektirmeleri, operasyon ve kurulum kolaylığı, hafif olmaları ve az yer kaplamaları gibi avantajları nedeniyle endüstriyel uygulamalarda tercih edilirler.

Bir membran ayırma prosesinin temeli iki ya da daha fazla komponentten oluşan bir karışımın yarı geçirgen bir bariyer (membran) boyunca itici bir güç altında bir komponentin diğer komponentten daha hızlı hareket etmesi esasına dayanır [1]. Bu itici güç membranın iki tarafındaki basınç, sıcaklık ya da kimyasal potansiyel fark olabilir.

Endüstriyel membran ile ayırma prosesleri; ters osmoz, diyaliz, elektrodializ, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, pervaporasyon ve gaz ayırımı olarak sıralanabilir. Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters osmoz, elektrodializ gibi uygulamalar gelişmiş endüstriyel membran ayırma teknolojisine sahip, iyi yapılandırılmış proseslerdir. Sanayide bu proseslerde üretim yapan deneyimli birçok firma vardır. Gaz ayırma ve pervaporasyon ise endüstriyel olarak büyümekte olan membran ayırma teknolojileridir ve endüstriyel uygulamaları giderek artmaktadır [2].

Esas olarak membranlar, temasta olduğu kimyasal türlerin diğer tarafa geçişini azaltan bir ince ara yüzdür. Bu ara yüz bileşimi ve yapısı bakımından tamamen aynı, moleküler olarak homojen ya da yapısında farklı boyutlarda gözenek, çukur veya tabakalı yapı bulunduran kimyasal ya da fiziksel olarak heterojen olabilir [2,3]. Membranlardaki bu morfoloji farkına göre taşınım mekanizması ve uygulama alanları değişiklik göstermektedir. Ticari olarak kullanılan membranların büyük bir kısmı polimerlerden üretilir. Başlıca membran tipleri şematik olarak Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



**Şekil 2.1:** Başlıca membran tiplerinin şematik gösterimi [2].

Homojen membranlar kendi içinde izotropik mikrogözenekli membranlar, yoğun gözeneksiz membranlar ve elektriksel yüklü membranlar olarak sınıflandırılabilir.

İzotropik mikrogözenekli membranlar yapısal ve fonksiyonel olarak geleneksel filtrelerle benzetmekle beraber, 0.01-10  $\mu\text{m}$  çap aralığındaki küçük gözenek boyutlarıyla filtrelerden ayrılırlar. Elde ediliş yöntemlerine bağlı olarak farklı mikrogözenekli yapılar mevcuttur. Bunlar arasında en ilgi çekici olanları sinterlenmiş membranlar, gerdirilmiş membranlar, kapiler gözenekli membranlar ve faz dönüşüm membranlarıdır [4]. Tablo 2.1’de mikrogözenekli membranların hazırlanma yöntemleri kısaca açıklanmıştır.

**Tablo 2.1:** Mikrogözenekli membranların hazırlanma yöntemleri [5].

| Yöntem                        | Açıklama                                                                                |
|-------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| Faz dönüşümü                  | Polimer, çözücü ve çözücü olmayan bileşenlerden oluşan üçlü karışımda faz ayrımı        |
| Sinterleme                    | Yarı kristal polimer tozunun yüzeyel eritilmesi                                         |
| Radyasyon ve asitle aşındırma | Polimer filmlerin radyasyona tabi tutulmasını takiben kalevilerle aşındırılması.        |
| Germe                         | Ekstrude edilmiş yarı kristalin filmin gerdirilmesi                                     |
| Ekstraksiyon                  | Katı gözenek yapılandırıcılarının ekstraksiyonu                                         |
| Termal faz ayrımı             | Polimer çözeltisinin ısıl ayrılma noktasına soğutulması ve çözücü fazının ekstraksiyonu |

İzotropik mikrogözenekli membranlarda ayırım komponentlerin boyut farkına göre gerçekleşir ve en büyük gözenekten daha büyük olan parçacıklar membrandan geçemez. En büyük gözenekten daha küçük ve en küçük gözenekten daha büyük parçacıklar membrandan kısmen geçerler. En küçük gözenekten daha küçük olanlar ise membrandan tamamen geçerler. Sonuç olarak, mikrogözenekli bir membrandan çözünen maddelerin ayrılması moleküler boyut ve gözenek boyut dağılımının bir fonksiyonudur. Genellikle mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon uygulamalarında tercih edilirler [6].

Gözeneksiz yoğun membranlarda farklı komponentlerden oluşan besleme akımının ayırımı komponentlerin membrandaki çözünürlük ve difüzyonları ile belirlenen bağlı taşınım hızlarıyla ilişkilidir. Geçirgenliği belirleyen bu parametreler membranın kimyasal yapısı, membranın tipi ve kalınlığına bağlıdır. Bu membranlar ile boyutları birbirine yakın komponentlerin çözünürlüklerinin farklı olmasından yararlanılarak birbirinden ayrılması mümkündür. Birçok pervaporasyon, ters ozmos ve gaz ayırma membranı olarak genellikle gözeneksiz membranlar kullanılmaktadır [5].

Film hazırlama için kullanılan yöntemlerden herhangi biriyle yoğun membranların hazırlanması mümkündür. Bunlar; eriyik harmanlama, basınç altında şekillendirme ve çözelti dökümüdür. Çoğunlukla polimerin uygun çözücünde çözülüp cam tabaka yüzeyi üzerine dökülmesinden sonra çözücünün buharlaştırılmasıyla elde edilirler.

Elektriksel yüklü membranlar yoğun ya da mikrogözenekli olmakla beraber genellikle gözenek duvarlarında pozitif ya da negatif yüklü iyon taşıyan mikrogözenekli malzemelerdir. Bu membranlarda ayırım gözenek boyutundan daha ziyade temel olarak membran yapısında sabit iyonların aynı yüklü iyonları itmesi ile gerçekleşir. Ayırım performansını çözeltideki iyon konsantrasyonu ve yükü etkiler. Bu membranlar elektrodializ uygulamalarında kullanılırlar [2].

Heterojen membranların geçirgenlikleri homojen membranlara göre daha yüksek olmakla beraber Şekil 2.1’de de verildiği gibi Loeb-Sourirajan, ince film kompozit ve destekli sıvı membranlar olarak sınıflandırılabilir. Heterojen membran olarak genellikle seçici ince film tabakası ve makrogözenekli destek tabakasından oluşan ince film kompozit membranlar kullanılırlar. Yüzey tabakası ve alt destek yapısı tek bir işlemle

veya ayrı olarak gerçekleştirilebilir. İnce gözeneksiz film tabakası beslenen karışımın ayırım performansını belirlerken destek tabaka membranın mukavemetini arttırmaktadır. Bu membranların en büyük avantajı yüksek akı ve seçicilikte ayırımın gerçekleşebilmesidir [6].

Bu tip asimetric membranlar, ince yoğun bir tabaka ve kalın bir makrogözenekli destek tabaka oluşturan faz dönüşüm yöntemiyle hazırlanabilir. Asimetric membranların faz dönüşüm prensibine göre hazırlanabileceği dört yöntem vardır. Bunlar; kuru, yaş, ısı ve polimer katkılı yöntemlerdir [7]. Bu yöntemlerin tümü polimer çözeltisinin faz ayırımını içerir; ortam, polimerin sürekli fazı ve çözücünün ise bir araya toplanarak küçük kümeler oluşturduğu jel biçimindedir. Bu küçük kümelere çözücünün uzaklaştırılması asimetric membranın makrogözenekli yapısını oluşturan boşlukları meydana getirir [5].

## 2.2. GAZ AYIRMA MEMBRANLARI

Üzerinde yapılan çalışmalar daha eski yıllara uzanmasına rağmen, ticari olarak ilk defa 1980’de kullanılan gaz ayırma membranları dinamik ve hızla büyüyen çalışma alanlarından [8]. Günümüzde endüstriyel gaz ayırma membran proseslerinin başlıca uygulama alanları Tablo 2.2’de verilmiştir.

**Tablo 2.2:** Gaz ayırma membranlarının endüstriyel uygulamaları [6,9].

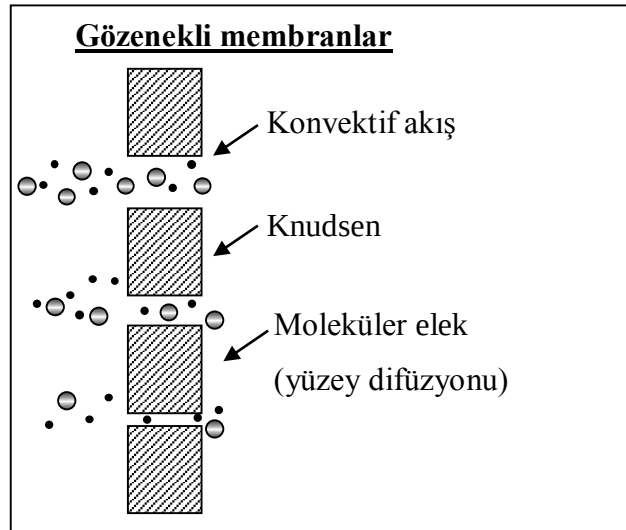
| Gaz Çifti                        | Uygulama                                 |
|----------------------------------|------------------------------------------|
| O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>   | Oksijen zenginleştirme, Azot gazı eldesi |
| H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>   | Amonyak gazı tasfiyesi                   |
| H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>  | Rafine hidrojen geri dönüşümü            |
| H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>   | Yakıt hücreleri                          |
| H <sub>2</sub> /CO               | Sentez gazı oranı ayarlama               |
| CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> | Doğalgaz tatlandırma                     |
| CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>  | Çürütücü gazı arıtma                     |
| H <sub>2</sub> O/Hava            | Hava kurutma                             |
| H <sub>2</sub> O/Hidrokarbon     | Hidrokarbon kurutma                      |
| He/N <sub>2</sub>                | Helyum geri kazanımı                     |
| He/Hidrokarbon                   | Helyum geri kazanımı                     |

Belirli bir ayırma işlemi için membran olarak seçilecek malzemenin bazı kriterlere uygun olması istenilir. Bunlar, yüksek seçicilik, yüksek geçirgenlik, operasyon koşullarında mekanik bütünlük, kimyasal ve termal kararlılık, proseslenebilirlik ve düşük maliyet olarak sıralanabilir. Bunlar arasında seçicilik ve geçirgenlik membranın ayırma performansını belirlediğinden en önemli kriterlerdir.

Gaz ayırma uygulamalarında metal, seramik, zeolit membranlar kullanılabildiği gibi polimerler üstün mekanik özellikleri ve ekonomik işlenebilirlikleri nedeniyle en çok tercih edilen materyallerdir.

### 2.2.1. Membranlarda Gaz Taşınım Mekanizmaları

Gaz ayırma membranı olarak birbirinden tamamen farklı iki tipte olan gözenekli ve yoğun materyaller kullanılabilir [3]. Materyalin türüne göre membrandaki gaz taşınım mekanizması Şekil 2.2 ve 2.3’de gösterilmiştir.



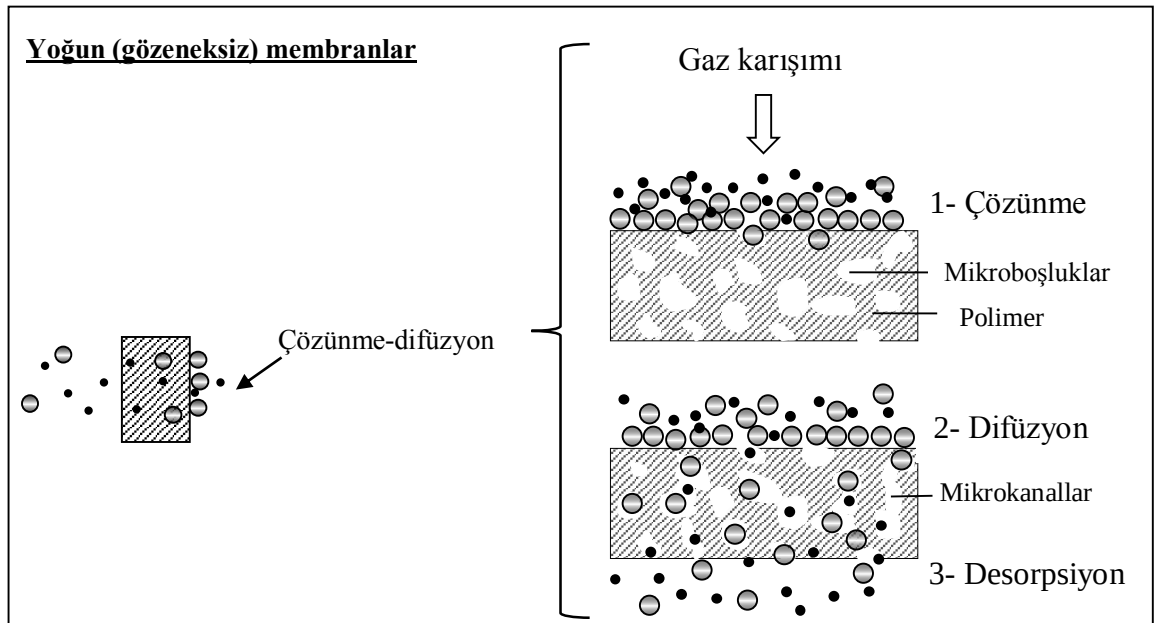
Şekil 2.2: Gözenekli membranlarda gazların taşınım mekanizması [2].

Mikro gözenekli membranlarda gazların taşınımını gözenek boyutuna ve gaz molekülünün ortalama serbest yoluna bağlıdır [10]. Ortalama serbest yol, bir gaz molekülünün iki çarpışma süresinde aldığı yoldur. Gözenek boyutu 10  $\mu\text{m}$  den büyük olduğu durumda gözenek boyutu ortalama serbest yoldan büyüktür ve gazlar membrandan konvektif akış ile nüfuz olur ve herhangi bir ayırım gerçekleşmez [2].

0,1  $\mu\text{m}$  den küçük gözenek boyutlarında ise gaz moleküllerinin serbest yolu gözenek çapından büyük olduğu için Knudsen difüzyonu gerçekleşir ve gazların membranda difüzlenme hızları molekül ağırlıklarının karekökü ile ters orantılıdır.

Son olarak membranın yapısındaki gözenekler çok küçük, 5-20 Å arasındaysa gazlar moleküler elek mekanizması ile ayrılırlar. Bu tür membranlarda gazların taşınımı daha karmaşıktır. Gazların hem gözenek yüzeylerine adsorpsiyonu (yüzey difüzyonu) hem de gaz fazında difüzyonu gerçekleşir.

Mikro gözenekli membranlar önemli araştırma alanlarından olmasına rağmen, sadece laboratuvar çalışmalarında kullanılmaktadır. Mevcut tüm ticari gaz ayırma uygulamalarında gaz taşınımı çözünme-difüzyon modeline dayanan yoğun polimerik membranlar kullanılır [2].



**Şekil 2.3:** Gözeneksiz (yoğun) membranlarda gazların taşınım mekanizması [2].

Bu modelde gaz önce yüksek basınç tarafında membran malzemesinde çözünür, bir başka deyişle membran malzemesi tarafından adsorplanır. Daha sonra adsorplanan gaz membrandan difüzlenir ve membranın düşük basınç tarafından desorplanır.

Membranın ara yüzünde gerçekleşen adsorpsiyonun ve desorpsiyonun, polimer içindeki difüzyondan daha hızlı olduğu kabul edilir [11].

Henry çözünürlük yasası ve Fick difüzyon yasasından yola çıkarak akı, 2.1 numaralı eşitlikte olduğu gibi ifade edilir ve basitleştirilirse 2.2 numaralı eşitlik elde edilir;

$$J = \frac{D \times S \times \Delta p}{l} \quad (2.1)$$

$$J = \frac{P \times \Delta p}{l} \quad (2.2)$$

$J$ , gazın membrandaki taşınım akısı ( $\text{g}/\text{cm}^2.\text{s}$ ),  $\Delta p$  membranın her iki tarafındaki basınç farkı,  $l$  membran kalınlığı,  $D$  difüzyon katsayısı ve  $S$  çözünürlük sabitidir ( $\text{g}/\text{cm}^3.\text{basınç}$ ). Membranın gaz geçirgenliği  $P$ , difüzyon ve çözünürlük sabitlerinin çarpımına eşittir. Gaz geçirgenliği genellikle Barrer birimi ile verilir.

$$P = D \times S \quad (2.3)$$

$$\text{Barrer} = 1 \times 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{STP}).\text{cm}}{\text{cm}^2.\text{s.cmHg}} \quad (2.4)$$

Membranın ayırma yeteneğini gösteren seçicilik, gaz geçirgenliklerinin oranına eşittir.  $i$  ve  $j$  gaz komponentleri için membranın seçiciliği Denklem 2.5'deki gibi ifade edilir;

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} = \left[ \frac{D_i}{D_j} \right] \left[ \frac{S_i}{S_j} \right] \quad (2.5)$$

Çözünme difüzyon modeline göre membran boyunca gaz geçirgenliği iki esas parametre ile kontrol edilir; bunlar difüzyon sabiti ( $D$ ) ve çözünürlük sabitidir ( $S$ ). Difüzyon sabiti, gazların membranda hareketinin ölçüsüdür ve gaz molekül boyutunun büyümesiyle azalır. Bu azalmanın ölçüsü genellikle polimer ana zincirinin esnekliğine bağlıdır. Belirli bir gaz çifti için daha sert malzemelerde difüzyon seçiciliği daha yüksektir. Yani camsı polimerlerde difüzyon seçiciliği daha baskındır. Bu nedenle küçük gaz moleküllerin ayrılmasında daha çok camsı polimerler tercih edilirler [12]. Tablo 2.3'de bazı ticari gazların boyutları verilmiştir.

**Tablo 2.3:** Yaygın kullanılan gaz moleküllerinin çapları [2].

| Gaz Molekülü  | Kinetik çapı (Å) | Lennard-Jones çapı (Å) |
|---------------|------------------|------------------------|
| Helyum        | 2,60             | 2,55                   |
| Hidrojen      | 2,89             | 2,83                   |
| Karbondioksit | 3,30             | 3,94                   |
| Argon         | 3,40             | 3,54                   |
| Oksijen       | 3,46             | 3,47                   |
| Azot          | 3,64             | 3,80                   |
| Metan         | 3,80             | 3,76                   |
| Etilen        | 3,90             | 4,16                   |
| Propilen      | 4,50             | 4,68                   |

Çözünürlük sabiti (S), gazların membran tarafından adsorbe edilen miktarlarının ölçüsüdür ve polimer-gaz arasındaki fizikokimyasal etkileşime bağlıdır [13]. Gaz molekül boyutu büyüdükçe polimer-gaz arasındaki moleküller arası kuvvetler arttığından, çözünürlük sabiti de artar. Birçok kauçuksu polimer düşük camsı geçiş sıcaklıkları nedeni ile oda şartlarında hareketli zincirsel yapıya sahiptir. Bu hareketli zincir yapısı nedeni ile bu polimerlerde düşük difüzyon seçiciliği görülür ve çözünürlük seçiciliği daha baskın hale gelir.

### 2.2.2. Polimerik Gaz Ayırma Membranları

Membran gaz ayırma teknolojisinde en önemli faktör şüphesiz membran malzemesi seçimidir. Ayrılmak istenen gaz ile membran arasındaki kimyasal etkileşim membranın ayırma performansını belirlediğinden malzeme seçimi belirli bazı özelliklere göre yapılır [14]. Bu özellikler; yüksek akıda yüksek ayırma verimi, iyi kimyasal dayanım, termal ve mekanik kararlılık, işlenebilirlik, tekrar edilebilirlik ve düşük maliyettir.

Günümüzde gaz ayırma uygulamalarında, polimer, metal, seramik ve zeolit membranlar kullanılmaktadır [2]. En çok kullanılan polimerler ve inorganik materyaller Tablo 2.4’de verilmiştir.

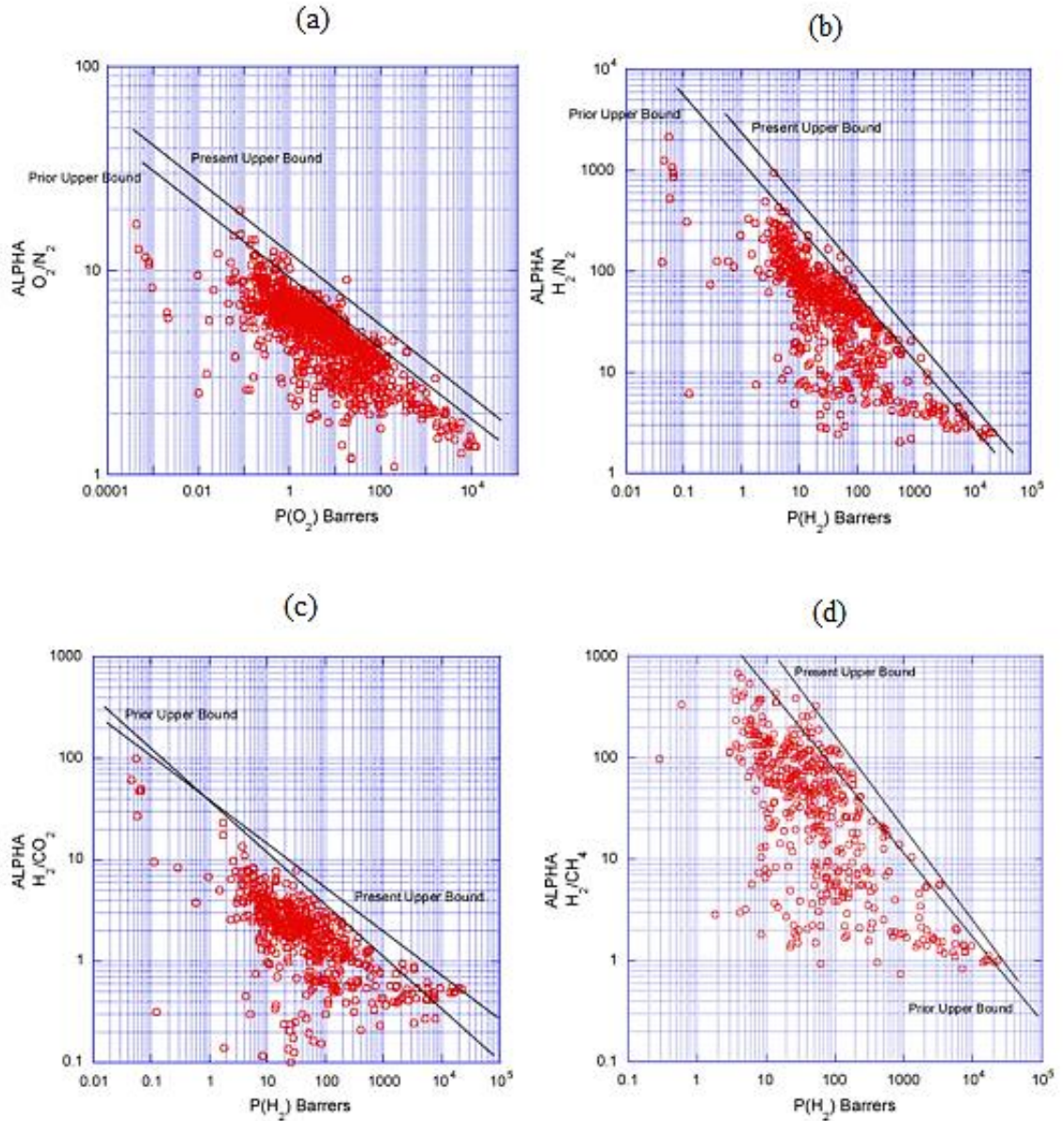
**Tablo 2.4:** Gaz ayırmada en çok kullanılan polimerler ve inorganik materyaller [12].

| Organik Polimerler         | İnorganik Materyaller             |
|----------------------------|-----------------------------------|
| Polisülfon, Polietersülfon | Zeolit                            |
| Selülozasetat              | Ultra mikrogözenekli amorf silika |
| Poliimid, Polieterimid     | Karbon moleküler elekler          |
| Polikarbonat (Bromlu)      | Nanogözenekli karbon              |
| Polifenilenoksit           | Paladyum alaşımları               |
| Polifenilpenten            | Karışık iletken perovskitler      |
| Polidimetilsiloksan        | Metal organik kafesler            |
| Polivinilmetilsilan        |                                   |

Gazların membrandaki adsorpsiyonu ve difüzyonu önemli ölçüde polimer zincirinin yapısından etkilenir. Birçok gaz için elastik polimerler, camsı polimerlere göre daha yüksek geçirgenlik gösterirler. Ancak bunlarda esnek polimer zincirlerinden dolayı difüzyon seçiciliği düşük olduğundan gaz ayırma verimi de düşüktür. Camsı polimerlerde ise sınırlı segmental hareketlilik, boyut ve şekil seçiciliğini arttırdığından, membranın seçiciliği esnek polimerlere göre daha yüksektir [15]. Bu nedenle membran gaz ayırma proseslerinde camsı polimerlere olan ilgi daha fazladır.

Robeson 1991’de kapsamlı bir literatür çalışması sonucu polimerik membranların gaz seçiciliği ve geçirgenliği arasında ters bir ilişki olduğunu ortaya koymuştur [16]. Genel olarak yüksek geçirgenlik gösteren polimerler düşük seçiciliklere sahipken, yüksek seçici polimerler yine aynı davranışı göstererek düşük geçirgenlik değerlerinde sahiptir. Polimerlerin gaz ayırma özelliklerini iyileştirmek için yapılan tüm çalışmalara rağmen güncel polimerik membranların seçicilik-geçirgenlikleri büyük oranda Robeson eğrisi ile sınırlıdır [17].

Ticari olarak ayrımı önemli olan bazı gaz çiftleri için gaz ayırma performansını gösteren ve üst sınır eğrisi olarak adlandırılan grafikler ilk defa 1991’de hazırlanmış, 2008’de tekrar Robeson tarafından revize edilmiştir [17]. Şekil 2.4’ de  $O_2/N_2$ ,  $H_2/N_2$ ,  $H_2/CO_2$  ve  $H_2/CH_4$  gaz çifti için Robeson üst sınır eğrisi gösterilmiştir.



Şekil 2.4: (a)  $O_2/N_2$ , (b)  $H_2/N_2$ , (c)  $H_2/CO_2$  ve (d)  $H_2/CH_4$  için Robeson üst sınır eğrileri [17].

### 2.2.3. İnorganik Gaz Ayırma Membranları

Polimerlerin gaz ayırma performansının Robeson eğrisi ile sınırlı olmasından dolayı yeni gaz ayırma malzemelerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuş ve son yıllarda mikro gözenekli silika, zeolit, nanogözenekli karbon ve karbon/silika gibi inorganik membranlar geliştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu bunların gaz ayırma uygulamaları için büyük bir potansiyele sahip olduğu görülmüştür [18].

Şekil ve boyut seçici olan zeolit, karbon moleküler elek gibi malzemeler gaz moleküllerini “moleküler elek mekanizması” prensibine göre ayırır ve yapıdaki dar gözenek dağılımı sonucu polimerlere göre üstün seçicilik gösterirler. Ayrıca bu inorganik malzemelerin termal ve kimyasal kararlılıkları oldukça yüksektir.

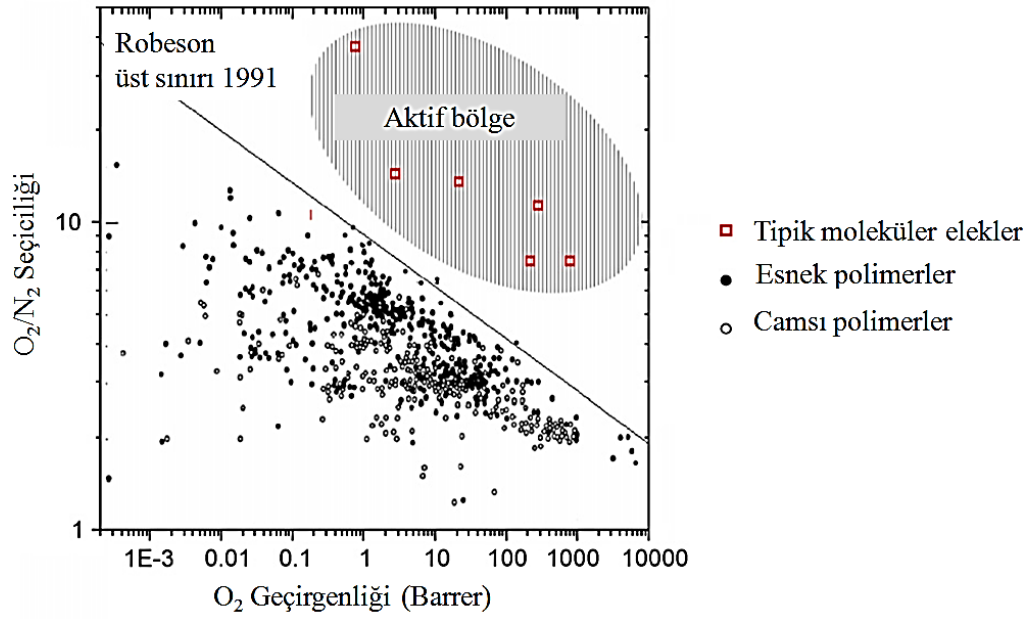
Tüm bu avantajlarına rağmen günümüz teknolojisinde inorganik malzemeler ile geniş yüzey alanlı membran yapımı zor, maliyeti oldukça yüksek ve işletim sırasında içsel kırılabilirlik gibi sorunlar yaşanabilmektedir [19]. Bu nedenle inorganik membranların endüstride kullanımı yüksek sıcaklıkta gerçekleşen gaz ayırma uygulamaları ve yakıt hücreleri için saf hidrojen eldesi ile sınırlıdır [2]. Günümüzde paladyum esaslı membranlar ultra saf hidrojen üretimi için kullanılan tek inorganik materyaldir [20]. Ancak maliyetinin çok fazla olması nedeniyle sınırlı kullanımları vardır.

#### **2.2.4. Karışık Matrisli Gaz Ayırma Membranları**

Polimerik ve inorganik materyallerin avantajlarını birleştirmek için alternatif bir yaklaşım karışık matrisli membran (KMM) üretimidir. Polimer fazına inorganik malzemelerin homojen olarak dağıtılması ile oluşturulan bu hibrit yapılar ile polimerik ve inorganik membranlarda yaşanan problemlerin aşılarak yüksek seçici-geçirgen, mekanik dayanımı yüksek ve düşük maliyetle membran üretimi amaçlanmaktadır. Zeolitler, karbon moleküler elekler, silikatlar, gözenekli karbonlar gibi uzun yıllardır çalışılan dolguların yanında son yıllarda mikrogözenekli kristal malzemelerin yeni bir sınıfı olan metal organik kafes yapılarda gaz ayırma uygulamalarında kullanılmaya başlanmıştır.

Karma matrisli membranlar ilk defa 1970’lerde polidimetil siloksan-zeolit 5A kompozitlerinin hazırlanıp CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> gazları için “zaman gecikmesi” etkisinin keşfiyle bildirilmiştir. Paul ve Kemp’in [21] bu çalışmasında polimere dolgu ilavesinin zaman gecikmesini önemli ölçüde arttırdığı ancak geçirgenliği çok fazla değiştirmediği görülmüştür.

1988 de UOP (Universal Oil Products) araştırma grubu ilk defa selüloz asetat/silikat hibrit membranı için gaz ayırma performansının saf polimerik membrana göre daha iyi olduğunu göstermiştir [22].

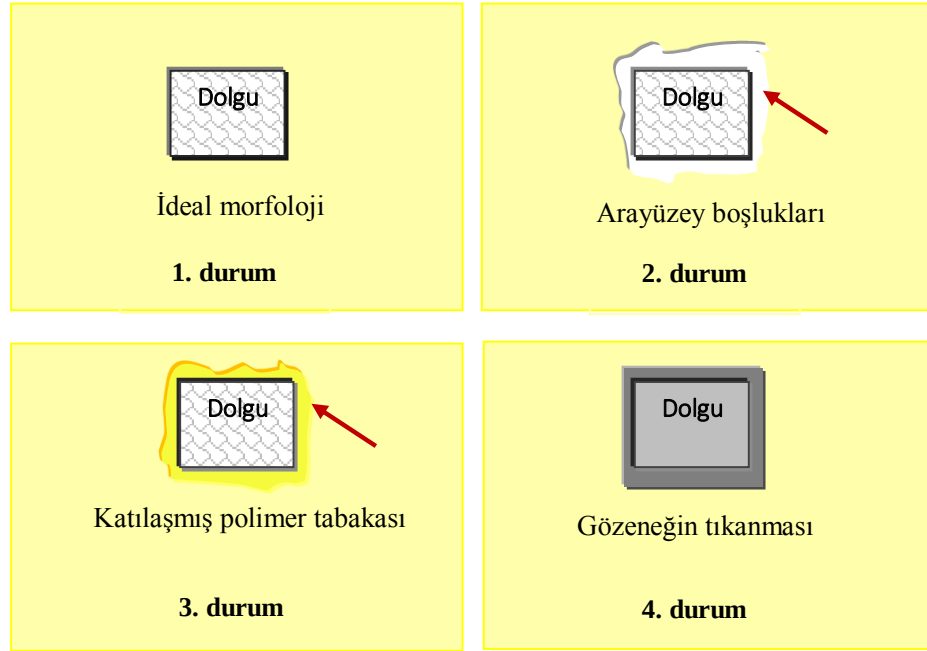


Şekil 2.5: Polimerik ve inorganik membranların  $O_2/N_2$  gaz çifti için Robeson üst sınır eğrisi [11].

Günümüze kadar polimer/inorganik hibrit membranlar üzerine birçok çalışma yapılmıştır ancak beklenilenin aksine literatürde çok az çalışmada inorganik dolgu kullanılması ile gaz ayırma performansının arttığı bildirilmiştir [23-28]. Bunun nedeni; polimerler ile inorganik malzemelerin yapısal özelliklerinin farklı olmasından dolayı inorganik fazın polimer fazı içinde homojen dağılmayıp yığılma halde bulunması ve polimer-partikül temasının zayıf olması gibi hibrit membran yapımında yaşanan zorluklardır. Yaşanan bu problemler nedeniyle polimer-inorganik faz arasında kusurlar bulunabilir. Arayüzeydeki bu kusurlar membranın özelliklerini tamamen değiştirir.

Moore ve Koros [29] yaptıkları çalışmada membranda arayüzeyde boşluk ve rijit polimer tabakası oluşmasına çözücünün buharlaşması ve ortamdan uzaklaşması sırasında oluşan stresin neden olduğunu bildirmişlerdir. Partikül-polimer arayüzeyinde rijit polimer tabakası oluşumu partikül etrafındaki uniform streten kaynaklanmaktadır ve bu durumda partikül etrafındaki polimer hareketliliği yığın polimer hareketliliğinden daha azdır. Eğer partikül etrafındaki stres yönlendirilmesi uniform değilse polimer-partikül arayüzeyinde boşluklar oluşabilmektedir [29]. Şekil 2.6'de gösterildiği gibi arayüzey kusurları temel olarak üç kategoride sınıflandırılabilir;

1. Arayüzeyde boşluk oluşması
2. Partikül etrafında rijit polimer tabakası oluşması
3. Partikül gözeneklerin tıkanması [19].



**Şekil 2.6:** Hibrit membranlarda oluşan arayüzey kusurları.

Birinci durum hibrit membranlar için ideal morfolojiyi temsil eder ve bu durumda hem seçimliliğin hem de geçirgenliğin artması beklenir. İkinci durum, inorganik partikül ile polimer arasında etkileşimin yetersiz olduğu durumlarda gözlenir ve arayüzeyde boşluklar oluşur. Gaz molekülleri partikül gözenekleri yerine yapıdaki seçici olmayan boşluklardan difüze olduğu için gazların geçirgenliği yükselirken seçicilik düşer [19,30-35]. Hibshman ve diğ. [30] poliimid-organosilikat hibrit membranları hazırlamış ve gaz ayırma performansını arttırmak amacıyla tavlamışlardır. Aynı şartlarda tavlama öncesi ve sonrasını He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> gaz geçirgenliklerini ölçmüşlerdir. Tavlama işleminden sonra gaz geçirgenliklerinin %200-500 arttığını ve seçiciliğin % 0-50 düştüğünü raporlamışlardır.

Üçüncü durumda ise partikül etrafındaki polimer tabakasının katılaşması ve polimer zincir hareketinin bu bölgelerde azalmasıdır. Bu durumda gazların geçirgenliğinde düşme, seçiciliğinde ise artma beklenmektedir [36]. Yapılan bir çalışmada polietersülfon-zeolit 4A hibrit membranları hazırlanmış ve polimer matrisindeki zeolit

miktarı arttıkça H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> gaz geçirgenliklerinin düştüğü gözlenmiştir. Bu durum polimer tabakasının partikül etrafında katılaşmasıyla açıklanmıştır [27]. Son olarak dördüncü durum olan inorganik partiküllerin gözeneklerinin tıkanması, çözücü, sorbent, polimer zincirleri, besleme gazındaki küçük komponentler vb. ile kapanması durumunda gerçekleşir. Burada geçirgenlik düşerken, seçicilik gözenegin kısmen kapandığı durumda artabilir, tamamen kapandığı durumda ise düşer [11].

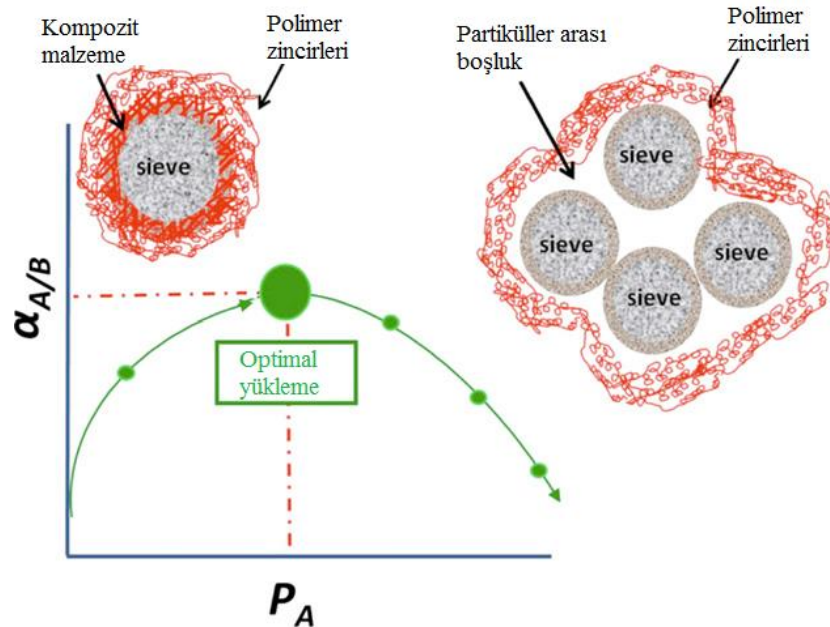
Yaşanan bu sorunların aşılması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir;

- Polimer ve dolgu arasındaki arayüzey etkileşimini iyileştirmek için dolgu dış yüzeyinin silan bağlayıcı ajanı ile modifikasyonu literatürde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [30-32,37-42]. Yapılan bir çalışmada (3 -aminopropil)-dietoksimetil silan (APDEMS) bağlayıcı ile zeolit yüzeyi modifiye edilmiş ve polietersülfon (PES)-zeolit 3A, 4A ve 5A ile KMM'ler hazırlanmıştır [31]. Kompozitlerin SEM görüntüleri incelendiğinde modifiye edilmiş zeolitler ile hazırlanan KMM'lerde polimer-dolgu arayüzey etkileşimi modifiye edilmemiş zeolitler ile hazırlanan membranlardan daha iyi olduğunu ve zeolitlerin APDEMS ile modifikasyonu sonucu kısmi gözenek tıkanması azaldığından gaz geçirgenlik ve seçiciliklerin arttığını bildirmişlerdir.
- Çözücünün yapıdan uzaklaşması sırasında oluşan stresi azaltmak için membranın polimerin camsı geçiş sıcaklığının (T<sub>g</sub>) üstünde tavlama diğer bir iyileştirici yöntemdir [27,31,34,37,43,44]. Lie ve diğ. [27] polietersülfon-zeolit A kompozit membranlarda arayüzey problemlerini gidermek için polimerin T<sub>g</sub>'sinin 30 °C üstünde membranları tavlamıştır. Aynı tavlama süresinin ardından doğal ve ani soğutma olmak üzere iki farklı yöntemle membranlar soğutulmuştur. Gaz ayırma özellikleri incelendiğinde doğal olarak soğutulan membranın daha iyi ayırma performansı gösterdiği görülmüştür. Nedeni, hızlı soğuma sırasında polimer ve dolgu fazlarının termal genleşmelerinin farklılığı nedeniyle boşluklar oluşmasından kaynaklandığı şeklinde açıklanmıştır.

Literatürde tavlama işleminin gaz ayırma performansını değiştirmedığı ya da daha da düşürdüğünü bildiren çalışmalar da mevcuttur [30,34,45].

- Polimer zincir esnekliğini arttırmak için yapıya üçüncü bileşen olarak Resorsinol bis (difenil fosfat) Fyroflex, dibütil-ftalat ve 4-hidroksi-benzofenon gibi plastifiyan eklenebilmektedir [46]. Plastifiyan polimerin  $T_g$ 'sini düşürmekte ve bunun sonucunda membran hazırlama sırasında polimer zincirleri daha esnek ve hareketli hale gelmektedirler. Plastifiyan polimer-dolgu arasındaki uyumu arttırmakta ancak gaz ayırma performansını iyileştirememektedir.
- Literatürde birçok çalışmada partikül yığılımlarının en aza indirilmesi için, polimer ile karıştırma işleminden önce inorganik partikül seyreltik polimer çözeltisi (ağırlıkça % 5-10) ile muamele edilmektedir. Bu işlem “priming” olarak adlandırılmaktadır.

Hibrit membranlarda kullanılacak dolgu miktarının belirlenmesi için optimizasyon çalışması yapılmalıdır. Yapıdaki dolgu miktarının artışı geçirgenliği arttırırken belli bir miktarın üstüne çıkıldığında, partiküllerin yığılımları ve buna bağlı olarak yapıda zayıf polimer-partikül etkileşiminden dolayı boşluklar oluşabilir. Bu da seçiciliğin düşmesine neden olur. Şekil 2.7’de de görüldüğü gibi yapıdaki dolgu miktarı optimal yükleme oranını aştığında membranın gaz ayırma performansı düşer.



Şekil 2.7: Karma matrisli membranlarda dolgu miktarının artmasıyla gaz geçirgenliği ve seçiciliğinin değişimi [47].

### **2.2.5. Kompozit Membran Hazırlama Yöntemleri**

Kompozit membran üretiminde çözeltiden döküm, eş-anlı polimerizasyon ve sol-jel en yaygın kullanılan yöntemlerdir [48]. Bunlara ek olarak kompozit membranlar endüstride kullanılan eriyik harmanlama yöntemi ile de hazırlanabilir.

#### **2.2.5.1. Çözeltiden Döküm Yöntemi**

Kompozit membranların hazırlanmasında en çok kullanılan ve en basit yöntem çözeltiden döküm yöntemidir. Bu yöntemde polimer uygun bir çözücüde çözülür ve ardından dolgu polimer çözeltisine ilave edilir. Karıştırma işleminden sonra elde edilen homojen karışım cam tabaka yüzeyi üzerine yayıldıktan sonra çözücünün buharlaştırılmasıyla membranlar elde edilirler.

Çözeltiden döküm yönteminde çözücü seçimi oldukça önemlidir ve genellikle aseton, etil asetat, kloroform gibi düşük kaynama/buharlaşma sıcaklığına sahip çözücüler tercih edilir. Bu çözücüler ile hazırlanan filmlerden çözücünün uzaklaştırılması daha kısa sürede gerçekleşirken dimetil formamid, N-metil pirolidon gibi yüksek kaynama noktalı çözücülerin kullanılmasında süre çok uzundur.

Metilen klorür gibi kolay buharlaşabilen çözücülerin kullanılması da bazı problemlere neden olmaktadır. Çözücünün hızlı buharlaşması çözeltinin soğumasına bu da polimerde jelleşmeye neden olabilmektedir [2]. Sonuç olarak elde edilen filmin yüzeyi portakal kabuğu görünümünde olmaktadır. Bu çözücüler ile hazırlanan polimer-dolgu karışımlarından pürüzsüz film, çözücü uzaklaştırma işlemi sırasında cam tabaka yüzeyinin 1-2 cm üzerinden kapatılması ile elde edilebilir.

Bu yöntem ile bütün inorganik malzeme çeşitleri için uygun ve polimer ve inorganik konsantrasyonunun kontrolü oldukça kolaydır [49]. Ancak inorganik dolguların membran içinde yığılması olası bir problemdir [48].

#### **2.2.5.2. Eş-anlı (In-situ) Polimerizasyon**

Bu yöntemde monomer ve/veya monomerler belirli koşullar altında dolgu ile karıştırılarak iyi bir dağılım sağlanır. Daha sonra uygun başlatıcı etkisi ile polimerizasyon gerçekleştirilir. Literatürde bu yöntem ile hazırlanmış çalışmaları incelediğimizde, Liu [50] TiO<sub>2</sub> nanopartikül/ metakrilik asit dispersiyonunu mikrodalga

radasyon altında polimerleştirmiş ve polimetaklilik asit/TiO<sub>2</sub> nanokompozit membranlarını hazırlamıştır. Patel ve diğ. [51] 2,2-azobisizobütironitril (AIBN) başlatıcı kullanılarak polietilen glikol/silika ve polipropilen glikol/silika çapraz-bağlı nanokompozit membranları hazırlamışlardır. Başka bir çalışmada polieterimid/SiO<sub>2</sub> kompozit membranları Nunes ve diğ. [52] tarafından es-anlı polimerizasyon ile hazırlanmıştır. Eş-anlı polimerizasyon yönteminde inorganik partiküllerin fonksiyonel grupları ile polimer zincirine kovalent bağ ile katılabilirler. Bu yöntemde de membranın yapısındaki inorganik partiküllerin yığılmasını engellemek oldukça zordur [48].

#### **2.2.5.3. Sol-Jel**

Sol-jel yöntemi kompozit membran hazırlamada kullanılan oldukça yaygın bir diğer yöntemdir. Bu yöntemde organik monomer, oligomer ya da polimerler ve inorganik partikül taşıyıcılar çözelti içinde birbirleri ile karıştırılırlar. İnorganik taşıyıcılar ardından polimer matrisinde dağılmış nanopartiküller içinde hidroliz olur ve yoğunlaşırlar. Bu yöntemde reaksiyon şartlarının ayarlanabilmesi çok önemli bir avantajdır. Ayrıca organik ve inorganik bileşenlerin membran içinde moleküler ya da nanometre boyutunda dağıtılabilmesi homojen membran oluşumunu sağlar [53]. Iwata ve diğ. [54] tarafından isli-silika poliakrilonitril (PAN) ile tetraetoksilanın (TEOS) sol-jel reaksiyonu ile hibrit membranlar hazırlanmış ve ile O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gaz ayırımında yüksek performans gösterdiği bildirilmiştir.

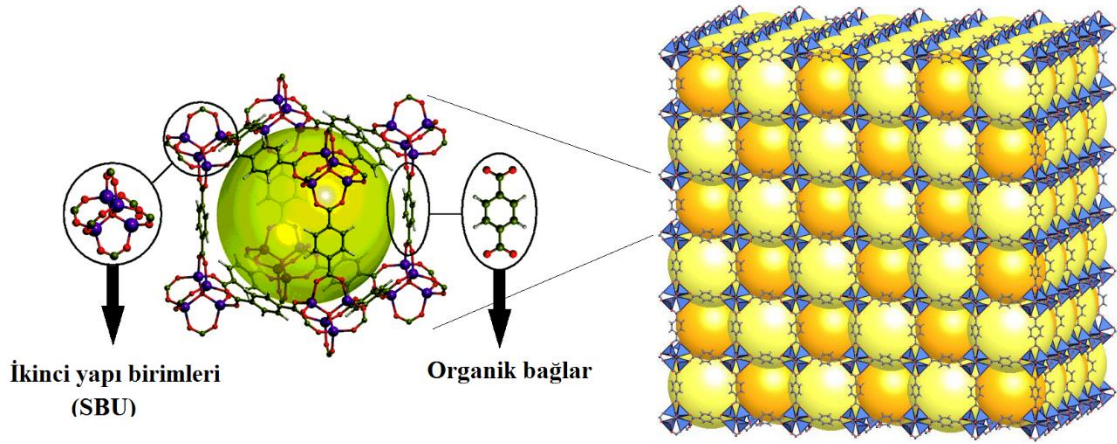
#### **2.2.5.4. Eriyik Harmanlama**

Endüstride kompozit malzemelerin hazırlanmasında sıklıkla kullanılan bu yöntemde genellikle ekstruder ile karıştırma ve şekillendirme yapılır. Ancak ekstruderde dolgunun kalma süresi genellikle şekillendirme proseslerinde kısa olduğundan, bu sürede dolgunun etkin olarak dağılmaması sonucu homojen bir polimer kompozit karışımı elde edilemeyebilir. Zeolit katkılı polisülfon membranların eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlandığı bir çalışmada membranların CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> gazları için geçirgenlik ve seçicilikleri incelenmiştir [55]. %10 ve % 20 zeolit 13X katkılı membranlarda, belirtilen gazlar için geçirgenlik ve seçicilik değerlerinde katkısız membrana oranla o ciddi farklar olmadığı gözlenmiştir.

### 2.3. METAL ORGANİK KAFESLER

Metal-organik kafesler (metal-organic framework, MOF) olarak bilinen hibrit yapılar organik ve inorganik malzemelerin avantajlarını birleştirmek amacıyla ilk defa 1990'lı yılların sonunda Prof. Omar M. Yaghi tarafından sentezlenmiştir [56]. Bu yapıların diğer mikrogözenekli malzemelere göre en önemli avantajları istenilen gözenek boyutuna ve yüzey alanına sahip olacak şekilde hazırlanabilmeleridir. Yüksek yüzey alanı, gözeneklilik ve fonksiyonelleştirilme yeteneği nedeniyle MOF'ların gaz depolama (doğalgaz, hidrojen vb.) gaz ayırma, katalizör, ilaç salınımı ve kromatografi uygulamalarını da içine alan geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır [57].

MOF'lar, metal iyonları ya da metal kümelerinin birbirine organik moleküller ile bağlanması sonucu oluşan ağ yapılar olarak da tanımlanırlar. MOF'lar membran uygulamalarında yüksek gaz ayırma potansiyeline sahiptir. MOF-5'in yapısı Şekil 2.8'de gösterilmiştir [57].



Şekil 2.8: MOF-5'in yapısı.

MOF'lar son on yıl içerisinde önemli araştırma alanlarından biri haline gelmiş ve farklı yapılarda MOF'lar sentezlenmiştir. MOF'un yapısındaki organik bağların kimyasal fonksiyonizasyonu, gözenek boyutunun, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin ayarlanmasında kolaylık sağlar. Bu da günümüz membran teknolojisinin yanında geleneksel membran sistem ve operasyonlarında yaşanan sınırlamaların aşılmasında MOF'ları cazip hale getirir [58,59].

Bakır esaslı HKUST (Hong-Kong Bilim ve Teknoloji Üniversitesi)-1 literatürde yaygın olarak çalışılan MOF'ların bir türüdür [59,60-63]. Bakır ile 1,3,5-benzen trikarboksilat (BTC)'den oluşan bu üç boyutlu (3D) kafes yapıların oldukça büyük boyutlarda (9x9 Å) küp şeklinde olan gözeneklerine 6 Å boyutunda kanallarla bağlıdır [60,64].

MOF esaslı membranlar ile ilgili ilk çalışmaları Arnold ve diğ. [65] ve Gascon ve diğ. [62] tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu iki çalışmada sırası ile gözenekli grafit destekli  $Mn(HCO_2)_2$  ve gözenekli alümina destekli Cu-BTC membranlar hazırlanmıştır. Daha sonra Lai ve diğ. [66,67] MOF-5 membranları geleneksel eş-anlı sentez yöntemi ve mikrodalga-uyarılmış hızlı tohumlama yöntemi ile hazırlamışlardır.

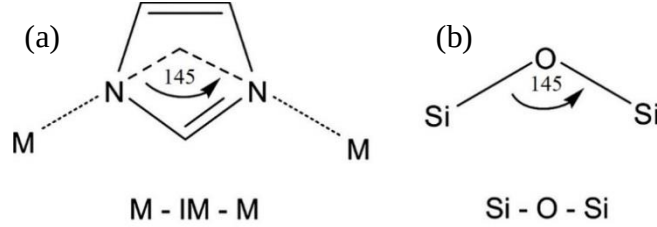
Guo ve diğ. [63] tarafından “çift bakır kaynağı” tekniği ile bakır destek üzerine  $Cu_3(BTC)_2$  membranlar hazırlanmış ve  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  ve  $CH_4$  gaz geçirgenliklerinin ve  $H_2/CO_2$ ,  $H_2/CH_4$  ve  $H_2/N_2$  gaz çiftleri için seçiciliklerin yüksek olduğu görülmüştür. Geleneksel zeolit membranlarla karşılaştırıldığında bakır destekli  $Cu_3(BTC)_2$  membranlar gazların saflaştırılmasında daha yüksek gaz geçirgenliğine sahip olduğu ve yüksek gaz ayırma performansı gösteren bu membranların  $H_2$ 'nin doğal gazdan ayırımında kullanılabileceği bildirilmiştir.

Zhao ve diğ. [68] tohum büyüme yöntemine göre gözenekli  $\alpha$ -alümina destekli MOF-5 membranları hazırlamışlardır. 25-100 °C sıcaklık aralığında  $H_2$ , He, CO,  $N_2$ ,  $CO_2$  ve  $SF_6$  gaz geçirgenliklerini ölçmüşler ve bu membranlar için difüzyonun gaz geçirgenliğinde adsorpsiyondan daha baskın olduğunu, gaz molekül boyutunun artmasıyla geçirgenliğin azaldığını bildirmişlerdir.

### 2.3.1. Zeolitik İmidazolat Kafes Yapılar

MOF'ların bir alt sınıfı olan zeolitik imidazolat kafes yapılar (Zeolitic Imidazole Frameworks, ZIFs) küçük gaz molekülleri boyutunda ultra-mikro gözeneklerinin yanı sıra yüksek termal ve kimyasal dayanımları nedeniyle gaz ayırma uygulamalarında yüksek potansiyele sahiptir [69]. ZIF'lerde metal düğümler (genellikle çinko ya da kobalt) imidazolitler ile bağlıdır. Metaller arası bağlar zeolitlerde olduğu gibi yaklaşık 145° açı yapar ve bu kristaller sodalit (SOD), zeolite-A (LTA) ya da zeolite-Rho (RHO) gibi zeolit yapısı gösterirler. Şekil 2.9'de ZIF ve zeolitlerdeki bağ açıları gösterilmiştir.

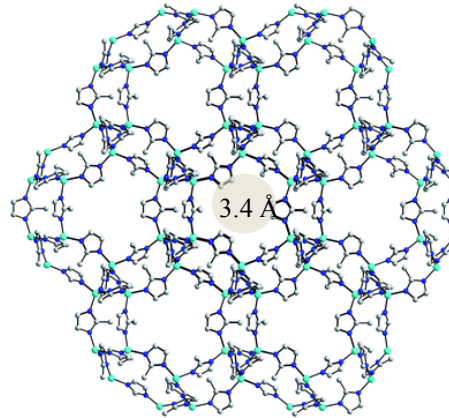
Konu ile ilgili yayınlarda, zeolitlerden farklı olarak, oldukça düzenli gözenek yapısına sahip olan ZIF'lerin (birçok MOF gibi) gaz adsorpsiyonu ve gaz ayırımında büyük avantajlar sağladıkları belirtilmektedir.



**Şekil 2.9:** a) ZIF'lerdeki b) Zeolitlerdeki bağ açısı.

ZIF'lerde metal iyonlarının birbirlerine imidazolit bağlar ile bağlanması nedeniyle bu yapılar çok yüksek termal kararlılık (400 °C'nin üstünde) gösterirler [47]. Ayrıca bu bağlar partiküllere yüksek hidrofobisite kazandırdığından polimer/dolgu arayüzey adezyonu zeolitlere göre daha kuvvetlidir [70].

ZIF-8 (Zeolitik imidazolat kafes-8) sodalit topolojisinde ZIF'lerin özel bir türüdür. SOD-zeolitlerden yaklaşık iki kat daha büyük, 11.6 Å boyutunda gözenekliliğe sahiptir. Bu gözeneklere 3.4 Å boyutunda küçük kanallar ile erişilir. ZIF-8'in kristal yapısı Şekil 2.10'da gösterilmiştir.



**Şekil 2.10:** ZIF-8'in kristal yapısı [71].

Literatürde, yüksek moleküler elek performansı gösteren ZIF-8 ile membran gaz ayırma çalışmaları giderek artmaktadır. Venna ve diğ. [72] eş-anlı kristalizasyon ile tüp şeklinde gözenekli  $\alpha$ -alümina destekli ZIF-8 membranları hazırlamışlardır. Yapılan çalışmada CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gaz ayırma performansını incelenmiş ve en yüksek performansın 8

tabakalı membranda elde edilmiş olup CO<sub>2</sub> geçirgenliğinin 1,69 mol/m<sup>2</sup>.s.Pa, seçiciliğin 7 olduğu bildirilmiştir.

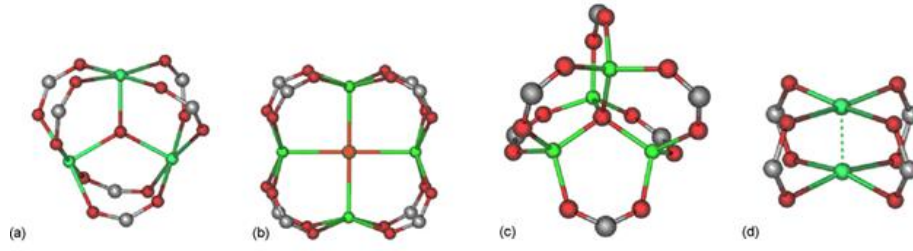
Shah ve diğ. [73] tarafından tek basamaklı eş-anlı büyüme metodu ile destekli ZIF-8 membranlar hazırlanmış ve N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> tekli gaz geçirgenlikleri ölçülmüştür. Hazırlanan membranların moleküler elek davranışı sergilediği görülmüştür. Başka bir çalışmada hidrotermal tohum büyüme yöntemine göre gözenekli  $\alpha$ -alümina destekli ZIF-8 membranların propilen/propan ayırımında üst sınır eğrisinin üzerinde yüksek ayırım performansı gösterdiği bildirilmiştir [74]. Hazırlanan membranların propilen geçirgenliği 200 barrer, propilen/propan ayırma faktörü 50 olarak ölçülmüştür. Ayrıca ZIF-8 membranların uzun ömürlü ve termal olarak kararlı olduğu görülmüştür.

### 2.3.2. MOF'ların Sentezlenme Yöntemleri

MOF'lar genellikle göreceli olarak düşük sıcaklıklarda (300 °C altında) metal tuzları ile organik ligandların solvothermal reaksiyonu ile hazırlanır. Bu yöntemde en önemli parametreler, sıcaklık, metal iyonu ve organik ligand konsantrasyonu, reaktanların çözücüde çözünürlüğü ve karışımın pH'dır [57]. Solvothermal yöntemde ek olarak MOF sentezinde elektrokimyasal ve mikrodalga radyasyon yöntemleri de kullanılmaktadır. Mikrodalga radyasyon yöntemi, yüzey morfolojisinin ve partikül boyut dağılımının kontrollü bir şekilde, geniş sıcaklık aralığında ve daha kısa kristalizasyon süresinde yapılmasını sağlayan alternatif bir yöntemdir.

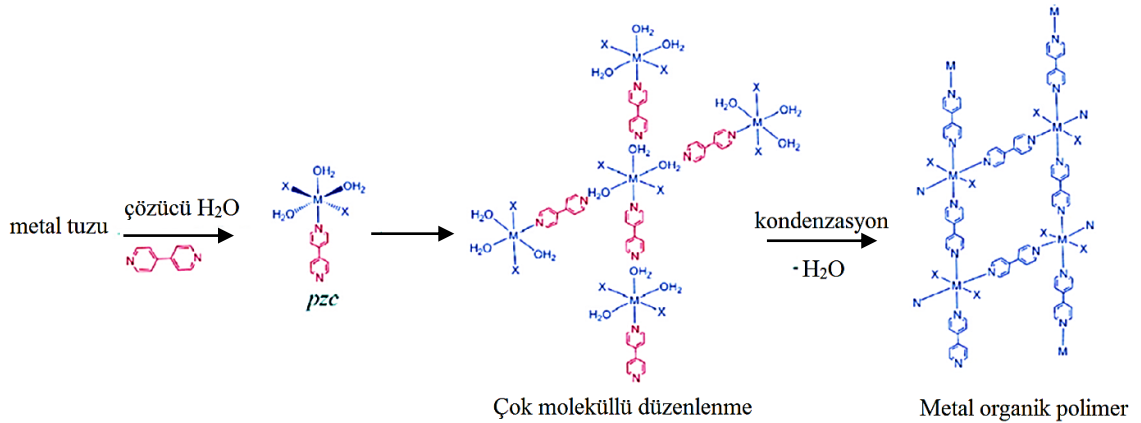
MOF sentezindeki kimyasal basamaklar kesin olmamakla birlikte iki farklı mekanizma ile açıklanmaktadır. Bunlardan ilki ikincil yapı birimi olarak adlandırılan (secondary building units, SBUs) molekül bloklarının düzenli bir yapı oluşturacak şekilde bir araya gelmesi şeklindedir [75,76]. Metal demetinden oluşan ikinci yapı birimlerini, metal iyonları ve organik ligandlar arasında oluşan ilk bağlar meydana getirir [75]. Birkaç SBU'nun yapısal gösterimi Şekil 2.11'de verilmiştir.

Bu mekanizma ile ilgili fazla kanıt olmamakla birlikte MIL-89 kristalizasyonu sırasında demir-oksit ikinci yapı birimlerinin X-ışını soğurma inceyapı spektroskopisi (EXAFS) ile belirlenmesi bildirilmiştir [77].



**Şekil 2.11:** Bazı SBU'ların yapısal gösterimi (a) üç köşeli düzlem, (b) kare düzlem, (c) dörtyüzlü, (d) dörtgen çarklı [57].

İkinci mekanizma MOF'ların metal tuz çözeltisi ve organik ligandların çözücü içerisinde birbirleriyle hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ile oluşması şeklinde açıklanır (Şekil 2.12). Çözücü içinde çözünmüş metal tuzu sıfır yüklü (point of zero charge, pzc) molekül formdadır. Bu metal kompleksleri izoelektrik noktalarında çok moleküllü yapı oluşturacak şekilde düzenlenirler ve ardından kondenzasyon ve hidroliz ile kristal yapıda MOF formunu oluşturur [78].



**Şekil 2.12:** Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ile MOF kristal oluşumu [78].

Mekanizmaya bakılmaksızın MOF'un yapısındaki metaller ile organikler arasındaki bağlar zeolitteki kovalent ve iyonik bağlardan kinetik olarak daha zayıf olan koordinasyon bağlardır. Bu bağlar MOF membran üretiminde yaşanan zorlukların nedenlerinden biridir. Koordine kovalent bağlar Lewis bazından (MOF'daki organik bağlarından) Lewis asidine (MOF'daki metal düğümlerine) verilen bir çift elektronun paylaşımından oluşmuştur. Bu özel kovalent bağlar termodinamik olarak diğer kovalent bağlar kadar kararlıyken kinetik olarak diğerleri kadar kararlı değildir. Örneğin bu bağlar diğer ligandlar ya da su gibi moleküller ile yer değiştirebilir.

Birçok uygulama öncesi MOF'ların gözeneklerine adsorplanan su ve diğer çözücülerin uzaklaştırılması gereklidir. Bu amaçla MOF'un yapısı bozunmayacak sıcaklıklarda ve vakum ortamında aktivasyonu gerçekleştirilir [79].

### 2.3.3. Polimer/MOF Karma Matrisli Membranlar

Polimerler ile MOF'ların avantajlarını birleştiren MOF/polimer kompozit membranları yeni bir çalışma alanıdır. Gaz ayırma uygulamalarında uzun yıllardır çalışılan zeolit, karbon esaslı moleküler elekler, silikatlar gibi partiküller ile hazırlanan KMM'de membranın seçiciliğini düşüren kusurlar oluşmaktadır. MOF esaslı hibrit membranlarda ise MOF'ların yapısında bulunan organik bağlar sayesinde bu problemler aşılabılır [80]. Aynı zamanda MOF'ların yüzey modifikasyonu ile polimer/dolgu arayüzey etkileşimi artırılabilir. [81]. MOF'lar zeolit gibi diğer dolgulardan daha yüksek gözenek hacmine ve yüzey alanına sahip olduğundan ağırlıkça düşük oranlarda bile membranın özelliklerini belirgin bir şekilde değiştirir.

MOF esaslı hibrit gaz ayırma membranı ilk defa Yehie ve diğ. tarafından çalışılmıştır [82]. Bu çalışmada poli(3-asetoksietitiofen)-bakır(II)-bifenil dikarboksilat trietilendiamin hibrit membranın CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> geçirgenlikleri incelenmiş ve kullanılan MOF miktarı arttıkça her iki gaz içinde geçirgenliğin arttığı ancak CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçiciliğinin düştüğü gözlenmiştir.

Aromatik poliimid yapısındaki 6FDA-durane diamin ile ZIF-8 kompozit membranların N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> gaz geçirgenliklerini 2 ve 6 bar olmak üzere iki farklı basınçta inceleyen Nafisi ve diğ. [83] her iki basınçta da dolgu oranının artmasıyla tüm gaz geçirgenliklerinin, özellikle CO<sub>2</sub> geçirgenliğinin belirgin bir şekilde arttığını görmüşlerdir. 1468 barrer olan polimerin CO<sub>2</sub> gaz geçirgenliğinin %30 ZIF-8 dolgu oranında 2185 barrer olarak ölçülmüş, bunun yanında CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçiciliklerinde ise düşme gözlenmiştir. Ayrıca yapıdaki ZIF-8 oranı arttıkça hazırlanan membranların camsı geçiş sıcaklıklarının (T<sub>g</sub>) arttığı görülmüştür.

ZIF-8/Matrimid hibrit membranların H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ve C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> tekli gaz geçirgenliğini Ordonez ve diğ. [84] tarafından incelenmiştir. Yapılan çalışmada ağırlıkça % 20, 30 ve 40 ZIF-8 oranlarında yapıda serbest hacmin artması nedeniyle tüm gazlar için membranın geçirgenlik değerinin arttığı belirtilmiştir. H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>,

CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ve O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> seçiciliklerinin % 20 dolgu oranında polimerin geçirgenliğine göre çok az arttığı ancak % 30 ve 40 dolgu oranlarında seçiciliklerin düştüğü görülmektedir. ZIF-8 ağırlıkça % 50'nin üstüne çıktığında ise tüm gaz geçirgenlik değerleri düşmüş, gaz seçicilikleri ise artmıştır. Bunun nedeni yüksek dolgu oranlarına çıkıldığında ZIF-8 kristallerinin moleküler elek mekanizmasının daha belirgin olduğu şeklinde açıklanmıştır.

Car ve diğ. [85] Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>/polisülfon hibrit membranlarının H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> geçirgenliklerini incelemiş ve MOF miktarı ile tüm gazlar için geçirgenliklerin arttığını belirtmiştir. %5 MOF kullanıldığında H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçiciliklerinin saf polisülfon membrana göre daha yüksek olduğunu ancak % 10 MOF kullanıldığında seçiciliğin düştüğünü göstermiştir.

Perez ve diğ. [86] dolgu olarak 100 nm boyutunda ve geniş yüzey alanına sahip (3000 m<sup>2</sup>/g) MOF-5 kullanarak farklı dolgu oranlarında Matrimid/MOF-5 KMM'ler hazırlamışlardır. %30 MOF-5 dolgu oranında gazların geçirgenliği yaklaşık %120 artış gösterirken seçicilikler saf Matrimid membrana göre değişim göstermemiştir.

Ticari adı Ultem® 1000 olan polieterimid ile Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> hibrit membranlarının gaz ayırma özellikleri Duan ve diğ. [87] tarafından incelenmiştir. Yapılan bu çalışmada %35 dolgu oranına kadar polimer-dolgu adezyonunun iyi olduğu ve O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> geçirgenliklerinin yapıdaki MOF oranının artmasıyla arttığı, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçiciliklerin ise çok fazla değişmediği görülmüştür. %35 dolgu oranından sonra ise yapıda hafif arayüzey boşluklarının olduğu ve gaz geçirgenliklerinde çok fazla bir artış, seçiciliklerinde ise belirgin bir düşüş meydana geldiği bildirilmiştir.

Duan ve diğ. [88] yaptıkları çalışmada poliimid (ODPA–TMPDA) ile farklı dolgu oranlarında (%0-50) Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> hibrit membranları hazırlamış ve O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> gaz geçirgenliklerinin dolgu oranı ve tavlama sıcaklığına bağlı değişimini incelemişlerdir. Hazırlanan membranlarda dolgu oranının artmasıyla birlikte gaz geçirgenliklerinde de artış meydana gelmiş, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ve O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> seçiciliklerinde ise çok fazla bir değişim olmamıştır. Örneğin saf poliimid membranın CO<sub>2</sub> geçirgenliği 47,7 barer iken yapısında %40 Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> içeren poliimid membranın CO<sub>2</sub> geçirgenliği yaklaşık 4.5 kat artış göstermiş ve 270,7 barrer olarak ölçülmüştür. %50 dolgu oranında

ise membranda arayüzey kusurları oluşmuş ve gaz geçirgenliklerinde çok fazla artış olurken seçicilikler çok azalmıştır. Yapılan bu çalışmada hazırlanan membranlar 150-220 °C aralığında 24 saat tavlanaarak, sıcaklığının gaz geçirgenliğine etkisi incelenmiştir. Membranlarda tavlama sıcaklığı arttıkça gaz geçirgenliklerinde artış olduğu görülmüştür. Özellikle tavlama sıcaklığı 150 °C ‘den 180 °C’e çıkarıldığında membranların gaz geçirgenliğindeki artış çok fazla olmuştur. Tavlama sıcaklığı 180 °C’den 200 °C’e arttırıldığında ise gaz geçirgenliğinde daha az artış olmuştur. 200 °C’den daha yüksek tavlama sıcaklığında ise geçirgenlik fazla bir değişim göstermemiştir. Tavlama sıcaklığının gaz seçiciliklerine etkisi incelendiğinde ise 165 °C’e kadar tavlama sıcaklığı arttıkça seçicilikler artmış ancak bu sıcaklıktan sonra, tavlama sıcaklığının seçiciliğe fazla bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Literatürde aynı oranda MOF/Polimer kompozitleri hazırlanarak farklı gaz ayırma performansları raporlanan çalışmalar mevcuttur. Örneğin ZIF-8/Matrimid® 5218 kompozit membranları Ordonez ve diğ. [84] ile Song ve diğ. [89] tarafından hazırlanmıştır. Ağırlıkça %30 ZIF-8 dolgu oranında Song ve diğ. O<sub>2</sub> geçirgenliğinin %250 arttığını bildirirken ve diğ. sadece %170 arttığını raporlamıştır. MOF-5/Matrimid® 5218 membranları da Perez ve diğ. ile McCulloch ve diğ. tarafından hazırlanmış, CO<sub>2</sub> geçirgenliği Perez ve diğ. [86] çalışmasında %30 MOF-5 dolgu oranında %120 artarken, Liu ve diğ. [90] çalışmasında %20 MOF-5 oranında CO<sub>2</sub> geçirgenliğinin %288 arttığı bildirilmiştir. Bileşimi tamamen aynı olan bu kompozit membranların gaz ayırma özelliklerinin farklı olmasının nedeni membran hazırlama prosesi ve uygulanan termal işlemler olarak düşünülmekte fakat tam olarak bilinmemektedir.

**Tablo 2.5:** Literatürde MOF’lar ile yapılmış kompozit membranların gaz ayırma özellikleri.

| Polimer  | MOF/Oranı (%)                          | Yöntem Basınç ve Sıcaklık | Gaz Geçirgenlikleri (Barrer) |                |                 |                 |                |                                 |                                | Seçicilik ( $\alpha$ )          |                                  |                                | Yıl [Ref.] |
|----------|----------------------------------------|---------------------------|------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|------------|
|          |                                        |                           | O <sub>2</sub>               | N <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> | O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> |            |
| PSF      | -                                      | Tekli gaz                 | 1,7                          | 0,33           | 6,5             | 0,36            | 9,8            | 27,5                            | 29,7                           | 1,5                             | 18                               | 1,9                            | 2006 [85]  |
| PSF      | Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> %10 |                           | 2,5                          | 0,97           | 7,8             | 1,08            | 14,8           | 13,5                            | 15,2                           | 1,9                             | 7,2                              | 2,6                            |            |
| Matrimid | -                                      | Tekli gaz 4 bar 35 °C     | 1,46                         | 0,22           | 7,29            | 0,21            | 17,5           | 83,3                            | 79,5                           | 2,4                             | 34,7                             | 6,6                            | 2008 [91]  |
| Matrimid | Cu-BPY-HFS %40                         |                           | 3,06                         | 0,49           | 15,06           | 0,59            | 26,74          | 45,4                            | 54,8                           | 1,77                            | 25,5                             | 6,3                            |            |
| Ultem    | -                                      | Tekli gaz 6.9 bar 50 °C   | -                            | -              | 1,95            | 0,06            | -              | -                               | -                              | -                               | 30,3                             | -                              | 2009 [90]  |
| Ultem    | IRMOF-1 %20                            |                           | -                            | -              | 2,97            | 0,11            | -              | -                               | -                              | -                               | 26,3                             | -                              |            |
| Matrimid | -                                      | Tekli gaz 2 bar 35 °C     | 1,90                         | 0,25           | 9,00            | 0,22            | 24,40          | 113,0                           | 97,6                           | 2,7                             | 41,7                             | 7,6                            | 2009 [86]  |
| Matrimid | MOF-5 %30                              |                           | 4,12                         | 0,52           | 20,2            | 0,45            | 53,8           | 120,0                           | 103,5                          | 2,66                            | 44,7                             | 7,9                            |            |
| PVAc     | -                                      | Tekli gaz 4.5 bar 35 °C   | 0,51                         | 0,08           | 2,44            | 0,07            | -              | -                               | -                              | -                               | 34,9                             | 6,6                            | 2010 [92]  |
| PVAc     | CuTPA %15                              |                           | 0,62                         | 0,09           | 3,26            | 0,08            | -              | -                               | -                              | -                               | 40,4                             | 6,8                            |            |
| Matrimid | -                                      | Tekli gaz 2.7 bar 35 °C   | 2,18                         | 0,31           | 9,52            | 0,24            | 28,88          | 120,3                           | 93,2                           | 3,0                             | 39,7                             | 7,0                            | 2010 [84]  |
| Matrimid | ZIF-8 %40                              |                           | 5,88                         | 1,05           | 24,55           | 0,89            | 71,22          | 80,0                            | 67,8                           | 2,9                             | 27,6                             | 5,6                            |            |

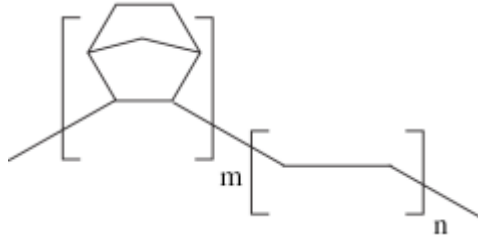
**Tablo 2.5 (devam):** Literatürde MOF’lar ile yapılmış kompozit membranların gaz ayırma özellikleri.

|             |                                           |                              |                   |                   |                   |                  |                   |      |      |      |      |      |              |
|-------------|-------------------------------------------|------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|------|------|------|------|------|--------------|
| PI          | -                                         | Tekli gaz                    | 53,7 <sup>1</sup> | 10,1 <sup>1</sup> | 87,6 <sup>1</sup> | 6,8 <sup>1</sup> | 876 <sup>1</sup>  | 128  | 86,3 | 10   | 12,8 | 5,3  | 2010<br>[93] |
| PI          | Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub><br>%6  | 10 bar<br>25 °C              | 30,4 <sup>1</sup> | 7,8 <sup>1</sup>  | 37,2 <sup>1</sup> | 5,3 <sup>1</sup> | 1270 <sup>1</sup> | 240  | 163  | 34,2 | 7,0  | 3,9  |              |
| PBI         | -                                         | Tekli gaz                    | -                 | -                 | 0,4               | -                | 3,7               | -    | -    | 8,7  | -    | -    | 2011<br>[94] |
| PBI         | ZIF-7<br>%50                              | 3.5 bar<br>35 °C             | -                 | -                 | 1,8               | -                | 26,2              | -    | -    | 14,9 | -    | -    |              |
| PPEES       | -                                         | Tekli gaz                    | 1,03              | 0,19              | 5,73              | 0,25             | 7,9               | 31,6 | 41,6 | 1,38 | 22,9 | 5,4  | 2011<br>[95] |
| PPEES       | ZIF-8<br>%30                              | 1 bar<br>30 °C               | 10,66             | 2,04              | 49,9              | 2,4              | 92,3              | 38,5 | 45,3 | 1,84 | 20,8 | 5,2  |              |
| 6FDA-ODA    | -                                         | Tekli gaz<br>10 bar<br>35 °C | -                 | -                 | 14,4              | 0,33             | -                 | -    | -    | -    | 44,1 | -    | 2012<br>[96] |
| 6FDA-ODA    | UiO-66<br>%25                             |                              | -                 | -                 | 50,4              | 1,1              | -                 | -    | -    | -    | 46,1 | -    |              |
| 6FDA-ODA    | MOF-199<br>%25                            |                              | -                 | -                 | 21,8              | 0,43             | -                 | -    | -    | -    | 51,2 | -    |              |
| PIM-1       | -                                         | Tekli gaz                    | 580               | 180               | 4390              | 310              | 1630              | 5,3  | 9,1  | -    | 14,2 | 3,2  | 2013<br>[97] |
| PIM-1       | ZIF-8<br>%43                              | 3.5 bar<br>35 °C             | 1680              | 350               | 6300              | 430              | 6680              | 15,5 | 19,1 | -    | 14,7 | 4,8  |              |
| 6FDA-durene | -                                         | Tekli gaz                    | 207,1             | 57,9              | 1468,3            | 65,0             | -                 | -    | -    | -    | 22,6 | 3,58 | 2014<br>[83] |
| 6FDA-durene | ZIF-8<br>%30                              | 2 bar<br>25 °C               | 469,5             | 128,7             | 2185,5            | 127,7            | -                 | -    | -    | -    | 17,1 | 3,64 |              |
| Ultem       | -                                         | Tekli gaz                    | 0,31              | 0,04              | 1,14              | 0,03             | -                 | -    | -    | -    | 36,7 | 7,6  | 2014<br>[87] |
| Ultem       | Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub><br>%40 | 3.5 bar<br>35 °C             | 2,6               | 0,54              | 10,8              | 0,55             | -                 | -    | -    | -    | 19,6 | 4,8  |              |

<sup>1</sup> GPU= 1 × 10<sup>-6</sup> cm<sup>3</sup> (STP)/(cm<sup>2</sup> · s · cmHg)

## 2.4. SİKLOOLEFİN KOPOLİMER (COC)

Sikloolefin kopolimer (COC) olefinler ile halkalı yapıdaki norbornen monomerinin kopolimerizasyonu ile üretilmiş ve yeni nesil olefin kopolimerleri sınıfında değerlendirilen yüksek oranda amorf polimerlerdir. COC yüksek termal ve mekanik dayanıklılık, düşük su buharı ve gaz geçirgenliği gibi özellikler göstermektedir. Bu yapıların fiziksel özellikleri yapıdaki norbornen ve olefin oranına göre değişir. Örneğin; yapıdaki norbornen oranına bağlı olarak COC'lerin camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 78 ile 180 °C arasında değişebilmektedir [98].



**Şekil 2.13:** Sikloolefin kopolimerin kimyasal yapısı.

COC'ler yapılarındaki norbornen miktarına bağlı olarak amorf ya da yarı-kristalin yapıları polimerlerdir. COC'ler, bilinen ticari poliolefin homopolimer (HDPE, LDPE, LLDPE, PP, PEX vs.) ve kopolimerlerde (PPRc, aşılı poliolefinler vs.) görülmeyen; mükemmel şeffaflık, düşük nem içeriği ve dayanımı, üstün mekanik dayanım ve boyutsal kararlılık, yüksek camsı geçiş sıcaklığı ve yüksek ısıl bozunma sıcaklığı gibi birçok üstün fiziksel özelliğe sahiptir.

Sikloolefin kopolimerlerin; amorf yapıları ve oldukça şeffaf olmaları, ayrıca yoğunluğunun cam yoğunluğunun yaklaşık yarısı olması ve yine cama oranla yüksek kırılma dayanımı nedeniyle optik amaçlı kullanımları oldukça yaygındır. Örneğin; lenslerde, veri depolama araçları (CD, VCD) üretiminde, LCD (liquid crystal display) ekranların dijital ışıklı pano/panellerinde, optik filmlerde vs. özel kullanıma sahiptir. Ayrıca, gıda ambalaj malzemelerinde, medikal ve diğer elektronik cihazların bazı parçalarında da kullanılmaktadır. Yüksek ısıl dayanımları nedeniyle, COC'den üretilen parçalara, ısı (otoklavlama) ve radyasyon ile sterilizasyon yapılabilmektedir [99,100].



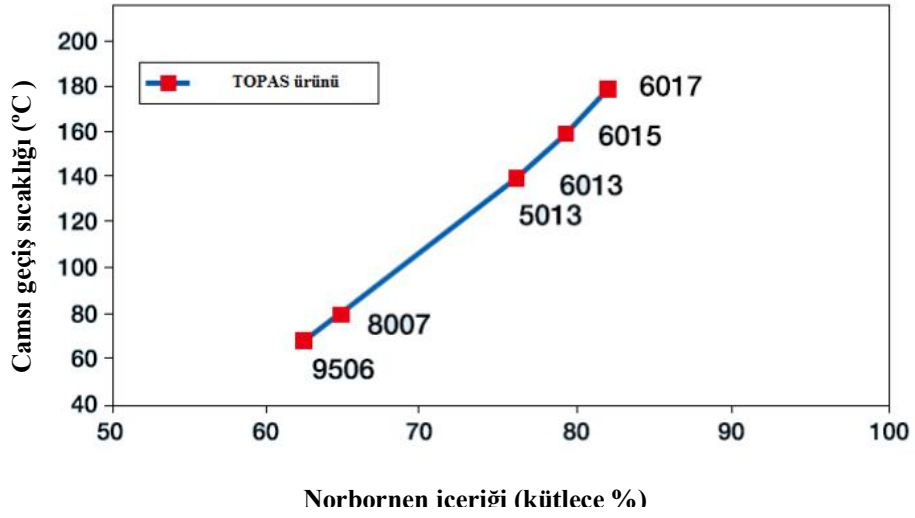
**Şekil 2.14:** Ticari TOPAS COC örnekleri.

Sikloolefin kopolimerleri, poliolefin sentezinde, özellikle metallocene katalizörlerin kullanımıyla üretilen moleküler yapısı düzenlenmiş yeni nesil poliolefinlerin üretim teknolojisi ile birlikte geliştirilmiş yeni polimerlerdendir. COC sentezi ilk olarak Kaminsky tarafından çalışılmış ve yayınlanmıştır [101]. Sikloolefin teknolojisi konusundaki öncü çalışmalarda, polinorbornen yapısında, yani tamamen sikloolefin gruplarından oluşan bir poliolefinin erime sıcaklığının 600 °C'nin üzerinde olduğu belirtilmiştir [102]. Fakat yeni nesil bu malzemeler, işlenebilirlik özelliğine de sahip olmaları amacıyla sikloolefin homopolimer yapıdan çok etilen, propilen gibi monomerlerle birlikte kopolimerler olarak üretilmekte ve kullanılmaktadır.

#### **2.4.1. COC'lerin Özellikleri**

##### **2.4.1.1. Fiziksel Özellikleri**

Farklı yapıda sikloolefin monomerlerinin kullanımı ve bu monomerlerin kopolimerdeki oranlarının değişimi ile değişik camsı geçiş sıcaklıklarına (T<sub>g</sub>) sahip COC'lerin üretimi mümkündür. Şekil 2.14'de TOPAS marka ticari COC'lerin yapılarındaki norbornen oranına bağlı olarak camsı geçiş sıcaklıklarının değişimleri verilmiştir [100].



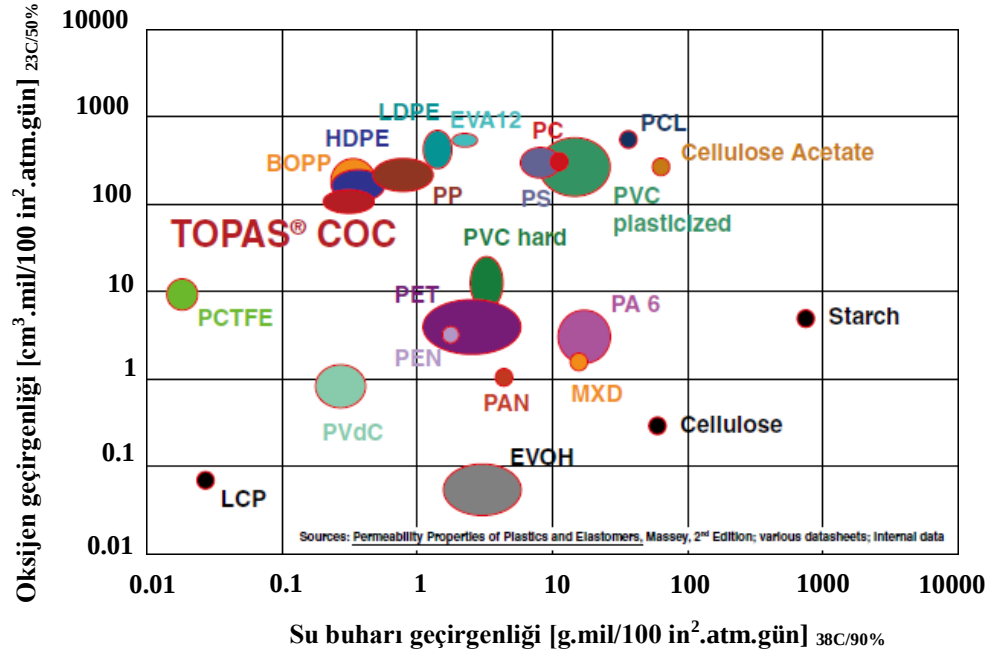
Şekil 2.15: TOPAS ürünü farklı tip ticari COC'lerin norbornen içeriğine göre camsı geçiş sıcaklığının değişimi.

#### 2.4.1.2. Mekanik Özellikleri

COC'lerin mekanik özellikleri kopolimerin yapısına göre oldukça değişiklik gösterir. Yapıdaki halkalı grupların oranları ve dallanma miktarı gibi yapısal parametreler kopolimerin kopma uzaması, çekme ve darbe dayanımları gibi önemli mekanik özellikler üzerinde etkilidir. Yapıdaki halkalı grupların miktarı ve dallanmanın artmasıyla kopma uzaması ve darbe dayanımı düşerken, çekme dayanımı ve modül değerleri artış gösterir [103].

#### 2.4.1.3. Gaz Geçirgenlik ve Su Buharı Özellikleri

COC'lerde gaz geçirgenlikleri yapılarındaki norbornen oranına bağlı olarak değişim göstermektedir. Yapıdaki norbornen oranı arttıkça serbest hacim artmakta ve gaz geçirgenlikleri de genel olarak artmaktadır [104]. Ayrıca bu yapılar çok yüksek su buharı bariyer özelliğine sahiptir ve medikal ve paketlenme alanlarında bariyer özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla çalışmalar devam etmektedir. Şekil 2.15'de TOPAS ürünü COC'lerin ve endüstride kullanılan diğer polimerlerin O<sub>2</sub> ve su buharı geçirgenlikleri verilmiştir.



Şekil 2.16: TOPAS ürünü COC'lerin Oksijen ve Su buharı geçirgenlikleri.

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

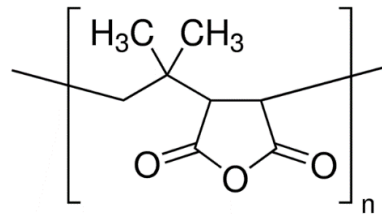
#### 3.1. MALZEMELER

Bu tez çalışmasında polimer matris olarak TOPAS® 5013 (Thermoplastic Olefin Polymer of Amorphous Structure) ticari adı ile üretilen siklo-olefin kopolimer (COC) kullanılmıştır. Kullanılan polimerin bazı fiziksel özellikleri Tablo 3.1 de verilmiştir.

**Tablo 3.1:** TOPAS 5013 marka COC'nin bazı fiziksel özellikleri.

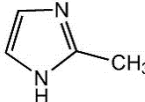
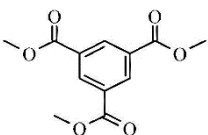
|                                                             |       |
|-------------------------------------------------------------|-------|
| T <sub>g</sub> (°C) (DSC)                                   | 138   |
| MVR (ml/10 dak)(260 °C, 2.16 kg)                            | 14    |
| Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )                               | 1.02  |
| Su absorpsiyonu (%) (23 °C,24 saat) ISO 62                  | <0,01 |
| Çekme modülü (MPa)                                          | 2900  |
| Çekme dayanımı (MPa) ISO 527-2/1A                           | 60    |
| 0.45 MPa yük altında ısıl deformasyon sıcaklığı (°C) ISO 75 | 150   |
| Charpy kırılma dayanımı (kJ/m <sup>2</sup> ), ISO179/1eU    | 15    |

Proje çalışmalarında kullanılan MOF'lar; ZIF-8 (Basolite® Z1200, Sigma Aldrich), HKUST-1'dir (Basolite® C300, Sigma Aldrich). ZIF-8 kullanım öncesinde 100 °C'de, HKUST-1 ise 200 °C'de 0,2 bar basınçta 48 saat bekletilerek aktive edilmişlerdir. Çalışmada kullanılan MOF'ların bazı özellikleri Tablo 3.2'de verilmiştir. Uyumlaştırıcı olarak daha önceki çalışmalarda COC-dolgu arasında uyumlaştırıcı etkisi yüksek olan poli(isobütilen-alt-maleik anhidrit) (Aldrich, 531278) kullanılmıştır [105]. Poli(isobütilen-alt-maleik anhidrit)'in (PIBMA) yapısı Şekil 3.1'de verilmiştir. Çözücü olarak kloroform (Sigma Aldrich) kullanılmıştır.



**Şekil 3.1:** Poli(isobütilen-alt-maleik anhidrit) kimyasal yapısı.

**Tablo 3.2:** Çalışmada kullanılan MOF ve ZIF'lerin bazı fiziksel özellikleri.

| Adı             | Metal              | Organik bağlayıcı                                                                                          | Gözenek boyutu Å | Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g) | Partikül boyutu (µm) | Aktivasyon sıcaklığı °C |
|-----------------|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|---------------------------------|----------------------|-------------------------|
| ZIF-8<br>[106]  | Zn <sup>2+</sup> , | Metil imidazol<br>        | 3,4              | 1300-1800                       | 4.9                  | 100                     |
| HKUST-1<br>[64] | Cu <sup>2+</sup>   | Benzen trikarboksilat<br> | 6                | 1500-2100                       | 15,96                | 200                     |

## 3.2. YÖNTEMLER

### 3.2.1. Kompozitlerin Hazırlanması

MOF/COC hibrit membranlar çözeltiden döküm ve eriyik harmanlama yöntemleri ile hazırlanmıştır.

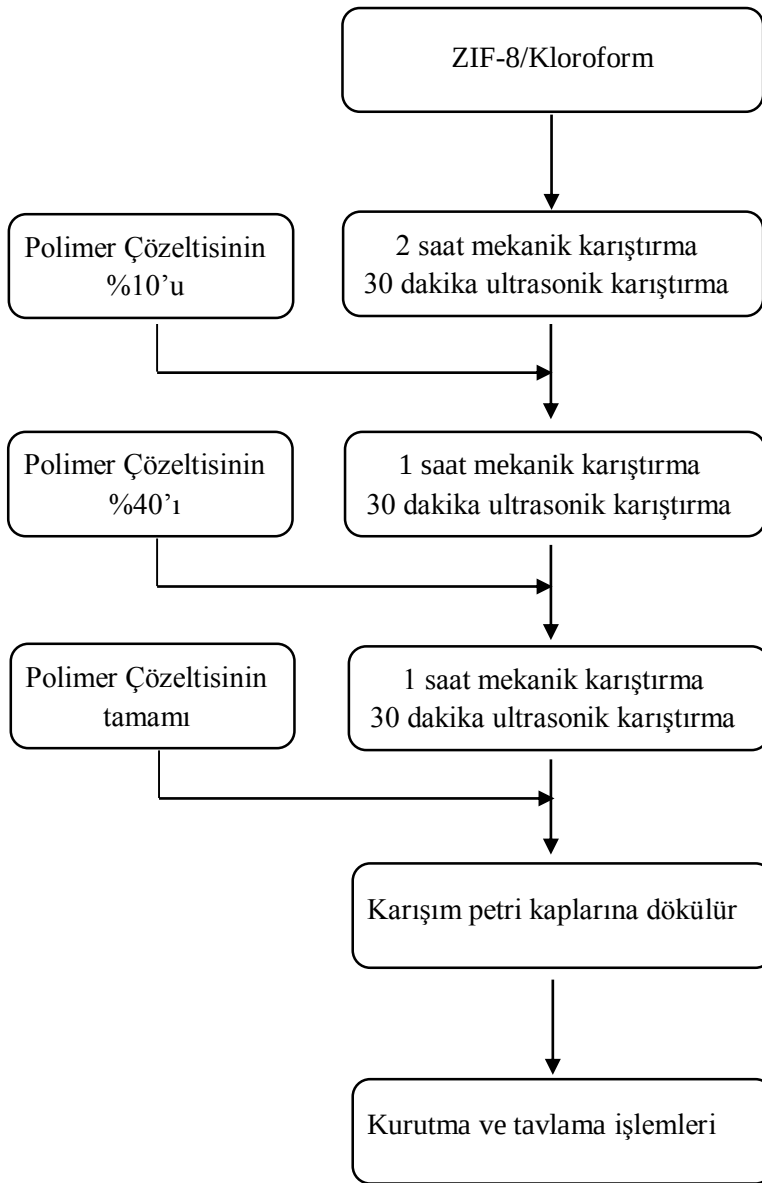
#### 3.2.1.1. Çözeltiden Döküm Yöntemi

Çözeltiden döküm yönteminde (ÇD), oda sıcaklığında polimer kloroformda tamamen çözünmüş, ayrı bir yerde farklı oranlardaki dolgu kloroformda öncelikle 2 saat mekanik karıştırıcıda daha sonra, 30 dakika ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Dolgu dispersiyonu içine polimer çözeltisinin yaklaşık %10'u ilave edilip 1 saat mekanik, yarım saat ultrasonik karıştırıcı ile karıştırmıştır, daha sonra bu karışıma kalan polimer çözeltisinin %40'ı ilave edilmiş yine aynı karıştırma işleminden sonra kalan polimer çözeltisi ilave edilerek ultrasonik karıştırıcıda 1 saat daha karıştırılmıştır. Elde edilen polimer-dolgu çözeltileri petri kaplarına dökülmüştür.

Çözeltiden döküm yöntemi ile membranların hazırlanmasının şematik gösterimi Şekil 3.2'de verilmiştir.

Oda sıcaklığında iki gün bekletilen örnekler, etüvde her gün sıcaklık 10 °C arttırılarak 40 °C'den 120 °C'e kadar sıcaklık artırılarak kurutulmuştur. Elde edilen filmler, kullanılan polimerin camsı geçiş sıcaklığının üstünde 140 °C'de 1 gün boyunca tavllanmış daha sonra desikatöre alınmıştır.

Uyumlaştırıcı kullanılan membranlarda, uyumlaştırıcı polimer çözeltisine eklenmiş ve aynı prosedürde membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozitlerinin örnek tanımlama kodları ve bileşimleri Tablo 3.3'de verilmiştir.

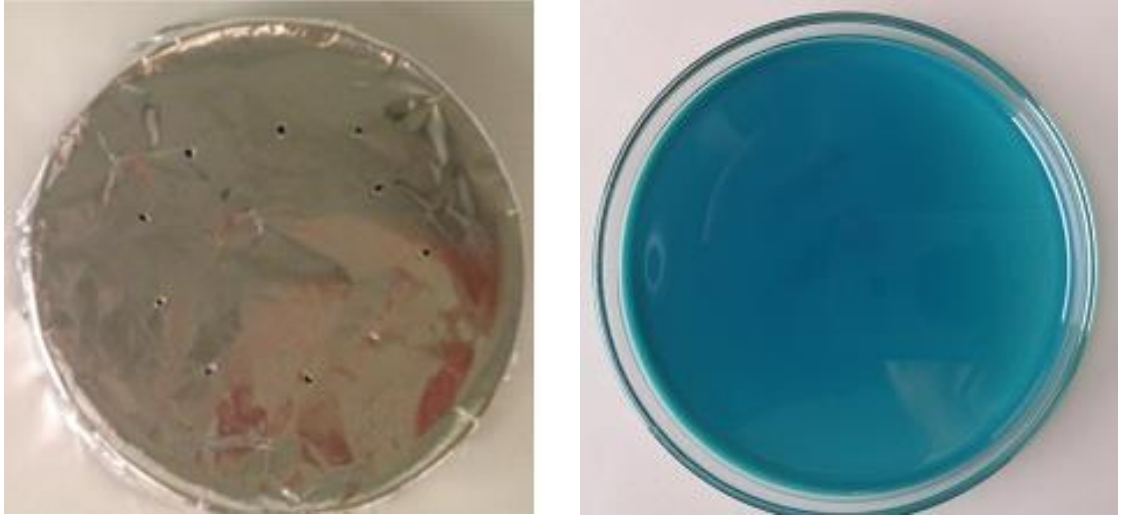


**Şekil 3.2:** Membran hazırlanma şeması.

**Tablo 3.3:** Çözeltiden döküm yöntemi ile hazırlanan örnekler.

| Kodu                     | COC   | Dolgu | Uyumlaştırıcı |
|--------------------------|-------|-------|---------------|
|                          | Ağ. % |       | Phr.          |
| 5_ZIF-8 (ÇD)             | 95    | 5     | -             |
| 10_ZIF-8 (ÇD)            | 90    | 10    | -             |
| 20_ZIF-8 (ÇD)            | 80    | 20    | -             |
| 30_ZIF-8 (ÇD)            | 70    | 30    | -             |
| 40_ZIF-8 (ÇD)            | 60    | 40    | -             |
| 20_ZIF-8/10_PIBMA (ÇD)   | 80    | 20    | 10            |
| 30_ZIF-8/15_PIBMA (ÇD)   | 70    | 30    | 15            |
| 40_ZIF-8/20_PIBMA (ÇD)   | 60    | 40    | 20            |
| 20_HKUST-1 (ÇD)          | 80    | 20    | -             |
| 30_HKUST-1 (ÇD)          | 70    | 30    | -             |
| 40_HKUST-1 (ÇD)          | 60    | 40    | -             |
| 20_HKUST-1/10_PIBMA (ÇD) | 80    | 20    | 10            |
| 40_HKUST-1/20_PIBMA (ÇD) | 60    | 40    | 20            |

Şekil 3.3'te ÇD yöntemi ile hazırlanan membranların kurutma sırasında ve kurumuş son halleri görülmektedir.

**Şekil 3.3:** ÇD yöntemi ile hazırlanan filmlerin kurutma sırasında ve kurutulmuş son halleri.

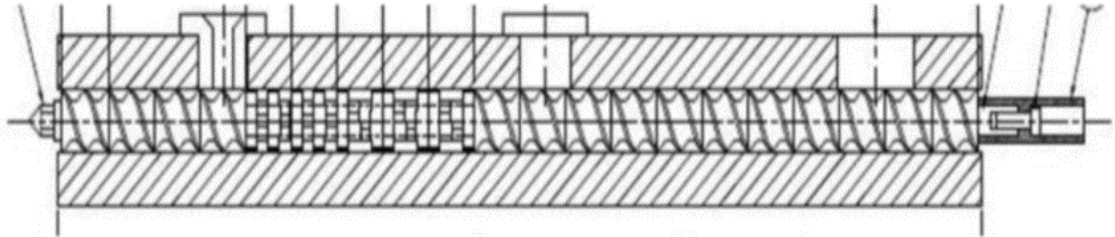
### 3.2.1.1. Eriyik Harmanlama Yöntemi

Eriyik harmanlama (EH) yöntemine göre kompozitler Rondol marka, 10 mm vida çaplı, 200 mm vida uzunluğunda ( $L/D=20$ ), vida konfigürasyonu ayarlanabilir (segmented screw) eş yönlü (co-rotating) ve iç-içe dönen (intermeshing) çift vidalı ekstruderde hazırlanmıştır. Şekil 3.4’de çift vidalı ekstruder hattı fotoğrafları görülmektedir.



Şekil 3.4: Çift vidalı ekstruder hattına ait fotoğrafları.

Şekil 3.5’de vida parçalarının dizilimi görülmektedir. Vidalar, polimerin kararlı bir eriyik oluşturduğu kovan bölgesinde etkin bir dolgu dağılımı sağlayabilmek amacıyla, kafa çıkış bölgesine yakın kısımda 3 adet 4 parçalı ve 60° açılı hemen ardından da 2 adet 4 parçalı ve 90° açılı karıştırma segmentleri, diğer bölgelerde ise taşıyıcı parçalar diziliminde kullanılmıştır.



Şekil 3.5: Ekstruderin vida parçalarının dizilimi.

Örnekler hazırlanmadan önce dolgular Tablo 3.2’de verilen sıcaklıklarda ısıtılma tabi tutulmuştur. Daha sonra “polimer-dolgu” kuru karışımı olarak belirlenen bileşim oranına göre tartılan örnekler ekstruderden geçirilerek kesicide granül haline getirilmiştir. Ekstruder kovan sıcaklıkları girişten kafa çıkış bölgesine (die) doğru 110-180-200-230-230 °C olarak ayarlanmış ve 45 devir/dakika vida hızında çalışılmıştır.

Granül haline getirilmiş ürünlerden gaz geçirgenlik testleri için Şekil 3.5(a)'da görülen Qulitest marka sıcak preste test numuneleri hazırlanmıştır. Paslanmaz çelik plakalı sıcak preste 500  $\mu$  kalınlığında teflon tabakalar arasına konulan numuneler 220°C de ilk olarak 10 dakika basınçsız, sonra 2 dakika 5 kg/cm<sup>2</sup>, 1 dakika 40 kg/cm<sup>2</sup>, 1 dakika 100 kg/cm<sup>2</sup> basınçla sıkıştırılarak film haline getirilmiştir. Daha sonra filmler Şekil 3.6(b)'de görülen soğuk preste (25-30°C) 5 dakika 50 kg/cm<sup>2</sup> basınç altında soğutulmuştur. Hazırlanan kompozitlerinin örnek tanımlama kodları ve bileşimleri Tablo 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.6: (a) Sıcak pres (b) soğuk pres.

Tablo 3.4: Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan örnekler.

| Kodu            | COC   | Dolgu |
|-----------------|-------|-------|
|                 | Ağ. % |       |
| 20_ZIF-8 (EH)   | 80    | 20    |
| 30_ZIF-8 (EH)   | 70    | 30    |
| 40_ZIF-8 (EH)   | 60    | 40    |
| 20_HKUST-1 (EH) | 80    | 20    |
| 30_HKUST-1 (EH) | 70    | 30    |

### 3.2.2. Test ve Analiz Çalışmaları

#### 3.2.2.1. Taramalı Elektrom Mikroskopisi (SEM)

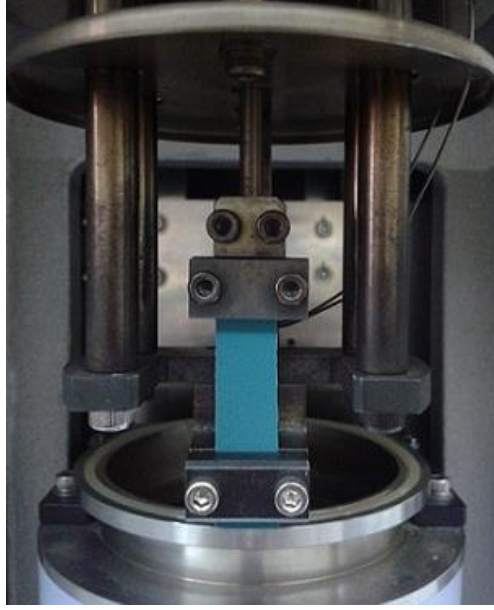
Kullanılan MOF'ların ve hazırlanan kompozit filmlerin mikroyapı özelliklerinin belirlenmesi ve morfolojik analizleri emisyon taramalı elektron mikroskopunda (FE-SEM, FEI Quanta FEG 450) gerçekleştirilen görüntü çekimleri ile yapılmıştır. Görüntü çekimi yapılacak film numuneleri sıvı azot içinde kırılmış ve morfolojik incelemeler kırılan kesit yüzeylerinin altın ile kaplanmasından sonra yapılmıştır.

#### 3.2.2.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Tez çalışması kapsamında kullanılan dolguların termal özellikleri SII Nanotechnology marka ExStar 6000 TG/DTA termogravimetrik analiz (TGA) cihazında gerçekleştirilen testlerle belirlenmiştir. Uygun sıcaklıkta vakum altında aktive edilen dolguların sıcaklığa bağlı olarak kütle değişimi 30-750 °C'ler arası, 10 °C/dak. ısıtma hızı ve hava ortamında ölçülmüştür.

#### 3.2.2.3. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Hazırlanan kompozit örneklerinin mekanik ve katı-hal viskoelastik özellikleri SII Nanotechnology marka ExStar 6200 DMS model dinamik mekanik analiz (DMA) test cihazında gerçekleştirilen testlerle belirlenmiştir. Çözeltiden döküm yöntemi ile elde edilen filmler ve eriyik harmanlama yönteminde sıcak preste film şeklinde basılan örnekler, cihazın çekme (tension) aparatında 22-210 °C'ler arası, 2 °C/dak. ısıtma hızı ve 1 Hz frekans uygulanarak, saklanan modül ( $E'$ ), kayıp modül ( $E''$ ) ve faz farkı ( $\tan \delta$ ) değerleri sıcaklığa bağlı olarak ölçülmüştür. Şekil 3.7'de DMA cihazı görülmektedir.



**Şekil 3.7:** MOF dolgulu COC'lerin mekanik analizinde kullanılan DMA cihazı.

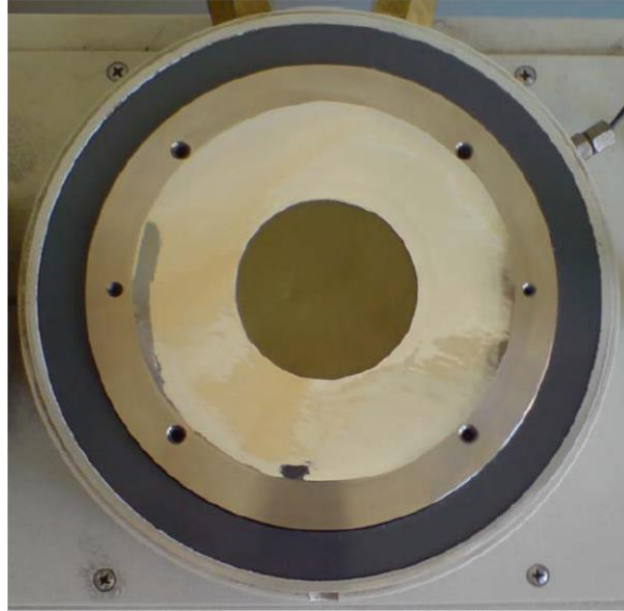
#### **3.2.2.4. Gaz Geçirgenlik Ölçümleri**

Eriyik harmanlama ve çözeltiden dökme yöntemleri ile hazırlanan filmlerin  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  ve  $H_2$  gaz geçirgenlikleri Brugger GDP C-2000 cihazıyla ölçülmüştür. Cihaz “sabit hacim - değişken basınç” prensibine göre (ASTM D1434) çalışmakta ve gaz geçirgenlik (P) değerini hesaplamaktadır.



**Şekil 3.8:** ASTM D1434 yöntemine göre ölçüm yapan gaz geçirgenlik test sistemi.

Tüm gaz geçirgenlik ölçümleri %99,8 saflıkta O<sub>2</sub>, %99,9 saflıkta N<sub>2</sub>, %99,8 saflıkta CO<sub>2</sub>, %99,5 saflıkta CH<sub>4</sub> ve % 99,9 saflıkta H<sub>2</sub> kullanılarak oda sıcaklığında (25±2 °C,%50 RH) ve test hücresi etrafındaki ısıtma soğutma ceketinden devrettirmeli banyo ile su dolaştırılarak sabit sıcaklıkta yapılmıştır. Test numunelerinin kalınlıkları numune üzerindeki farklı yerlerden ölçülerek ortalama değer alınarak belirlenmiştir. Testlerde kalınlık farklanması ±%5 sınırı içinde olduğu numuneler kullanılmıştır. Ayrıca tek bir numunedeki kalınlık farklanmasını en aza indirmek için ters örneğinin yüzey alanı yapışkanlı alüminyum (P=0) folyo ile maskelenerek uygun alana küçültülmüştür. Şekil 3.9'da maskelenen bir test örneğinin test hücresi üzerindeki görüntüsü yer almaktadır.



**Şekil 3.9:** Maskelenmiş membranın test hücresindeki görüntüsü.

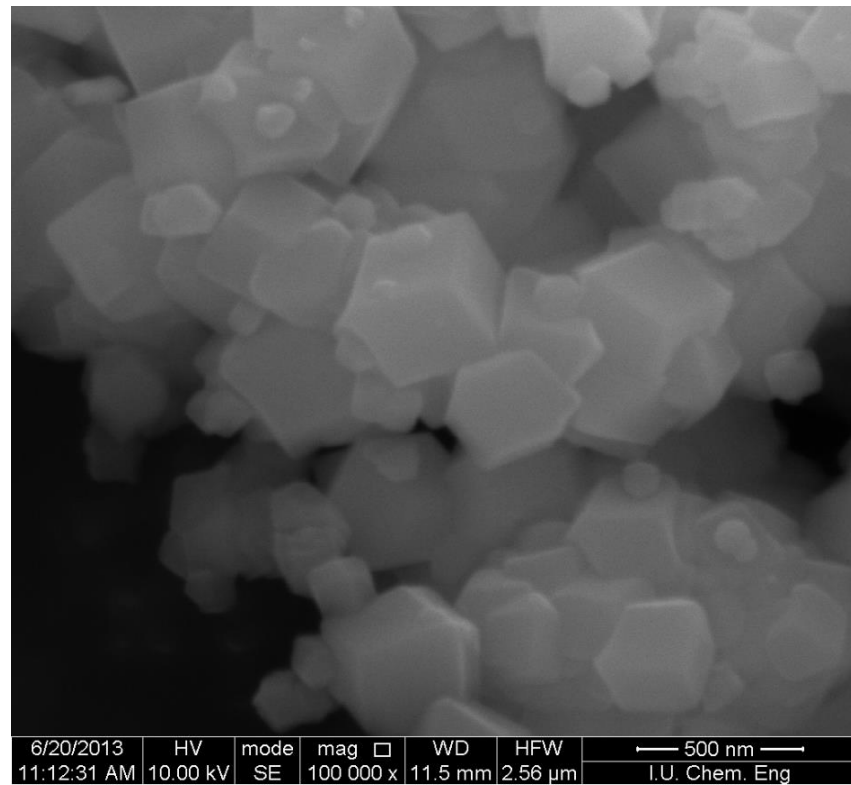
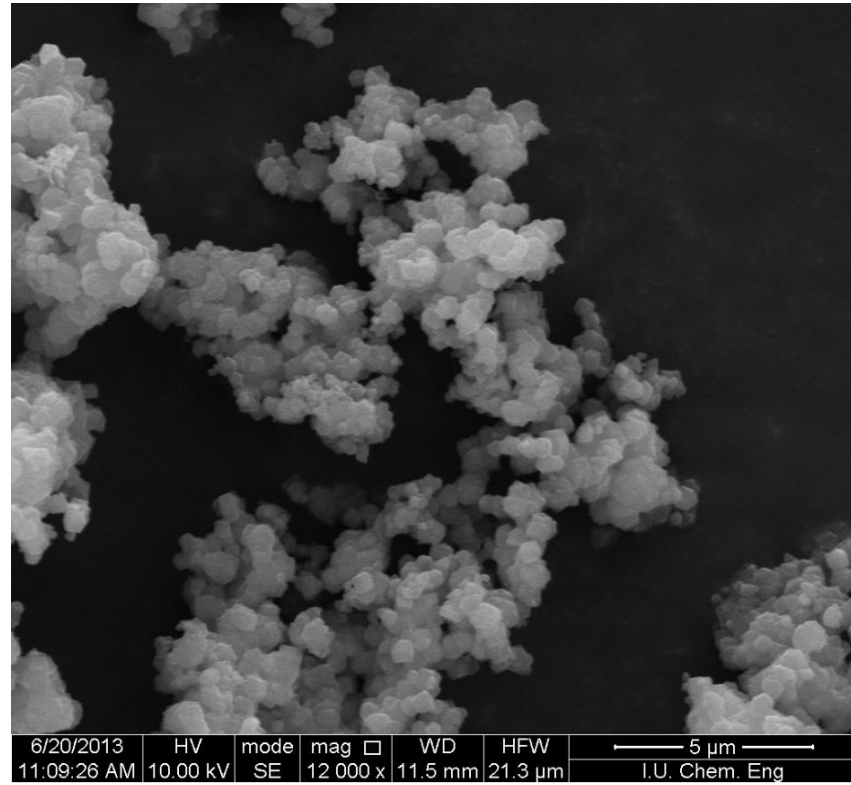
## 4. BULGULAR

### 4.1. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM)

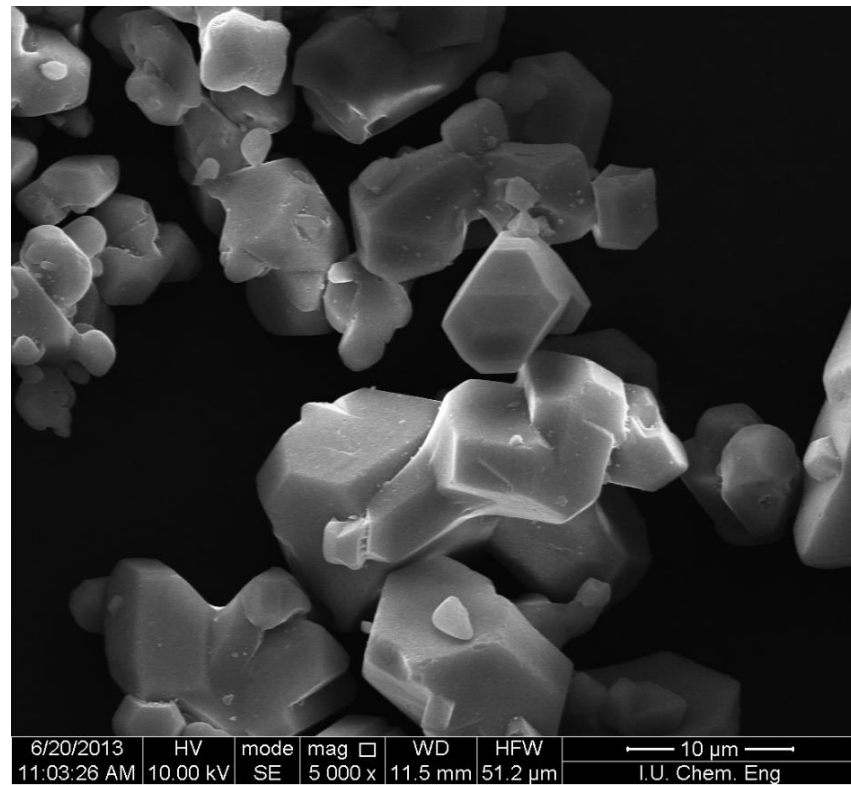
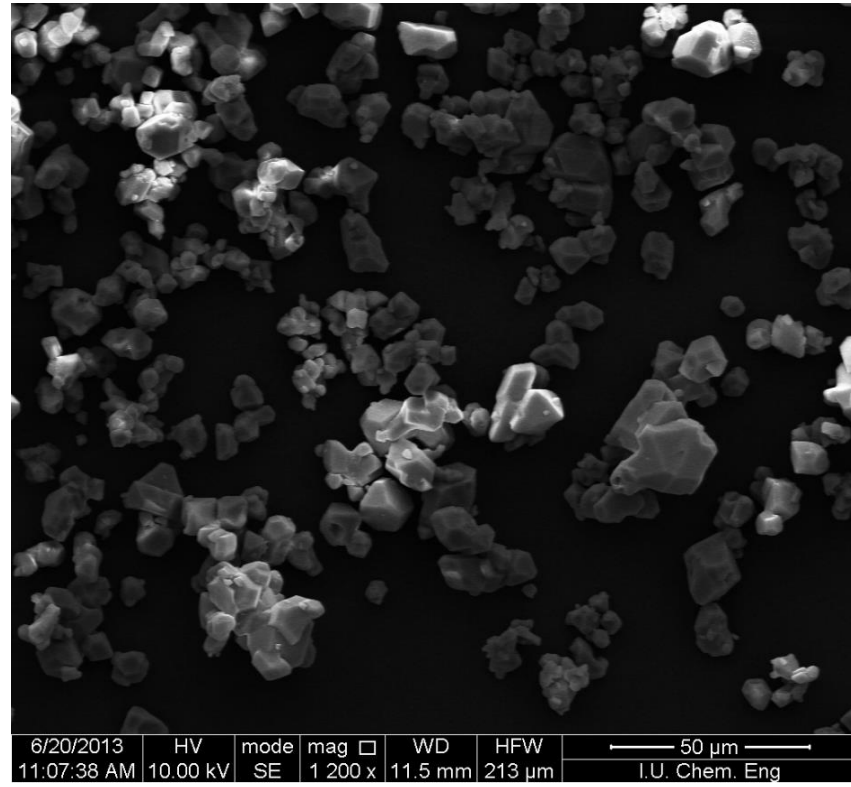
#### 4.1.1. Hammaddelerin morfolojileri

Tez çalışmasında kullanılan farklı tip MOF'ların SEM fotoğrafları Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de verilmiştir. ZIF-8'in (Basolite Z1200) farklı büyütme oranlarında taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.2'de gösterilmektedir. Sınırları belirgin hegzagonal kristal yapıdaki ZIF-8 partiküllerinin 0,5  $\mu\text{m}$ 'den daha küçük kristallitlerden meydana gelen yaklaşık 5  $\mu\text{m}$  büyüklüğündeki yığılımlardan (agregat ve aglomerat) oluştuğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.2'de kullanılan HKUST-1'in (Basolite C300) farklı büyütme oranlarında taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde HKUST-1'in oldukça belirgin kübik kristal yapıda olduğu ve küçük partiküllerin yanısıra yaklaşık 15-25  $\mu\text{m}$  arasında boyuta sahip partikülleri (agregat ve aglomerat) de içerdiği görülmektedir.



Şekil 4.1: ZIF-8'in farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.



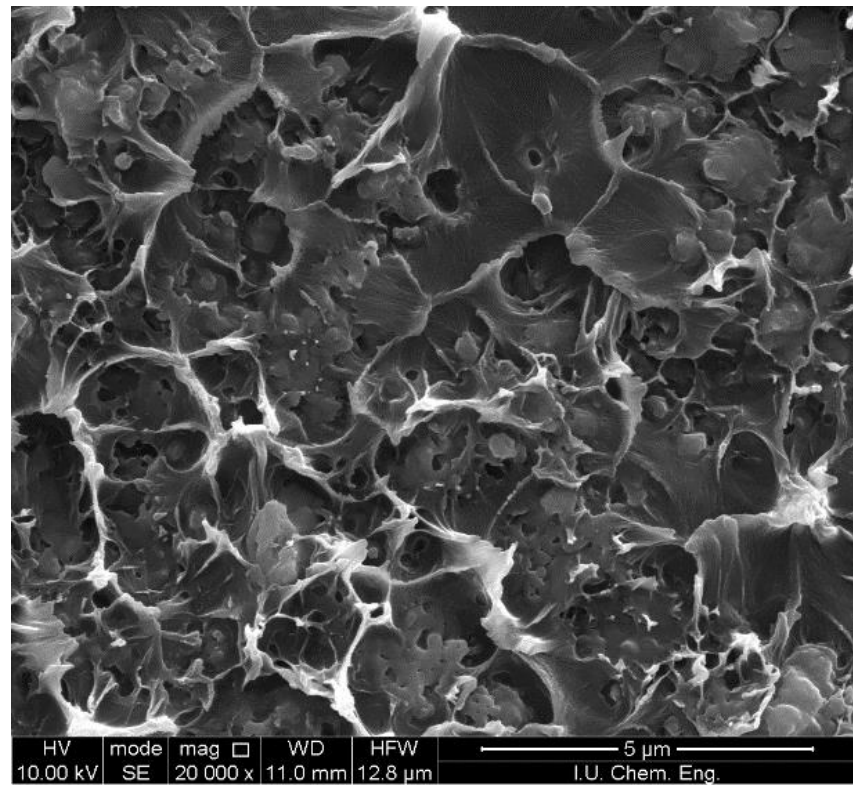
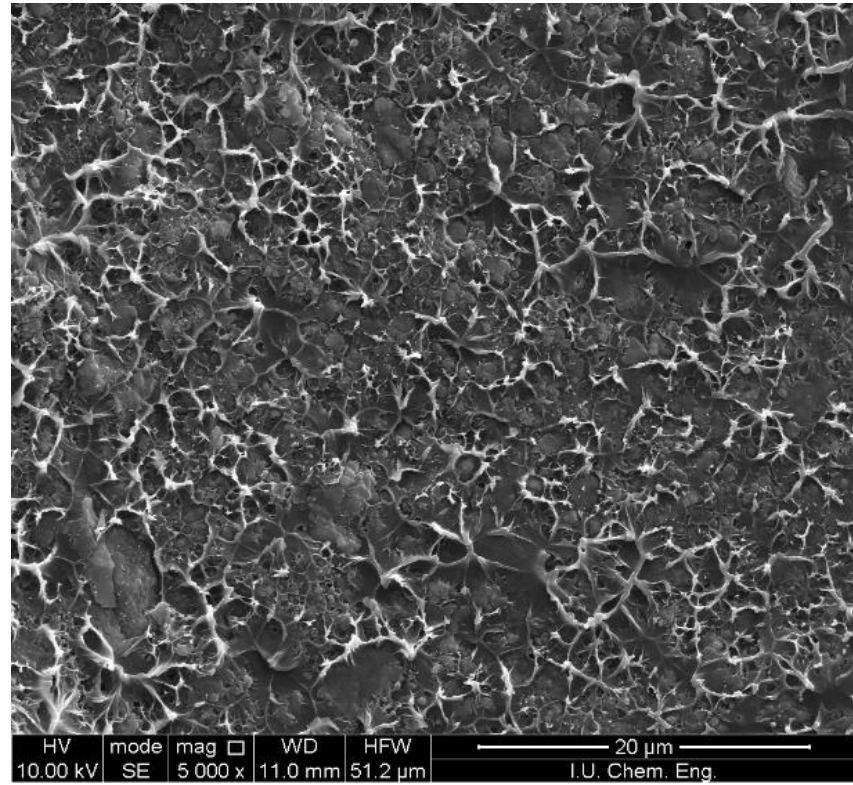
Şekil 4.2: HKUST-1'in farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.

#### 4.1.2. Hazırlanan kompozitlerin morfolojileri

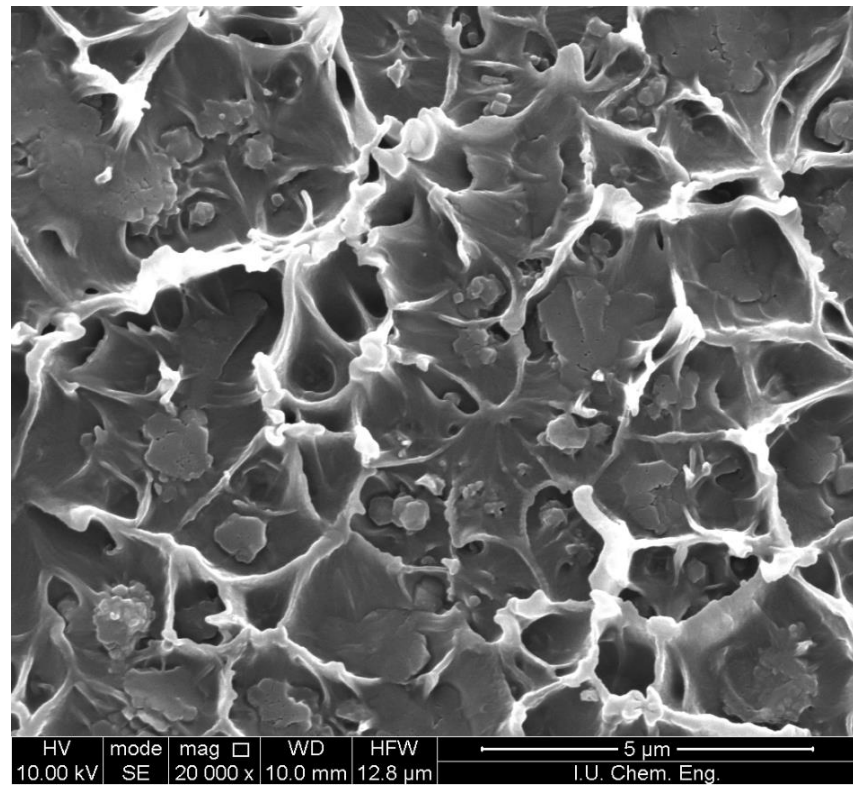
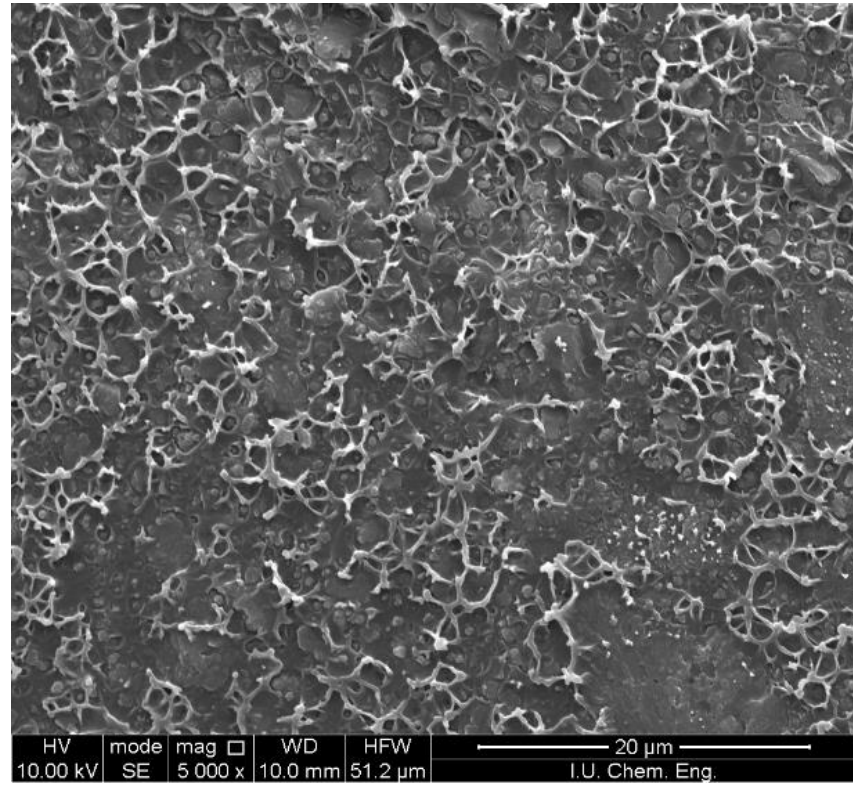
Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de ağ. %30 oranında ZIF-8 içeren çözeltiden döküm ve eriyik harmanlama yöntemleri ile hazırlanmış filmlerin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.5’de ise ağ. %30 oranında ZIF-8 ile birlikte 15 phr uyumlaştırıcı (PIBMA) içeren çözeltiden döküm yöntemi ile hazırlanmış filmin SEM görüntüsü verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, ZIF-8 partiküllerinin polimer yapı içinde homojen bir şekilde dağıldıkları görülmektedir. Yaklaşık 5  $\mu\text{m}$  boyutunda olan ZIF-8 aglomeratlarının (Şekil 4.1) uygulanan fiziksel işlemler sonucu membranda dağıldığı ve tane boyutunun da 1  $\mu\text{m}$ ’den daha küçük boyutlara düştüğü görülmektedir.

Her iki yöntemle de hazırlanmış ve ağırlıkça % 30 MOF içeren filmlerin SEM görüntüleri (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4) karşılaştırıldığında, MOF ile polimer arayüzeyinde göze çarpan önemli bir boşluk bulunmadığı görülmektedir. Ancak eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanan örnekte partikül yığılımları bir miktar daha büyüktür. Çözeltiden döküm yönteminde ultrasonik karıştırmanın etkisiyle partiküllerin parçalanarak küçüldüğü ve tüm işlemler boyunca da önemli bir topaklanma olmadığı görülmüştür.

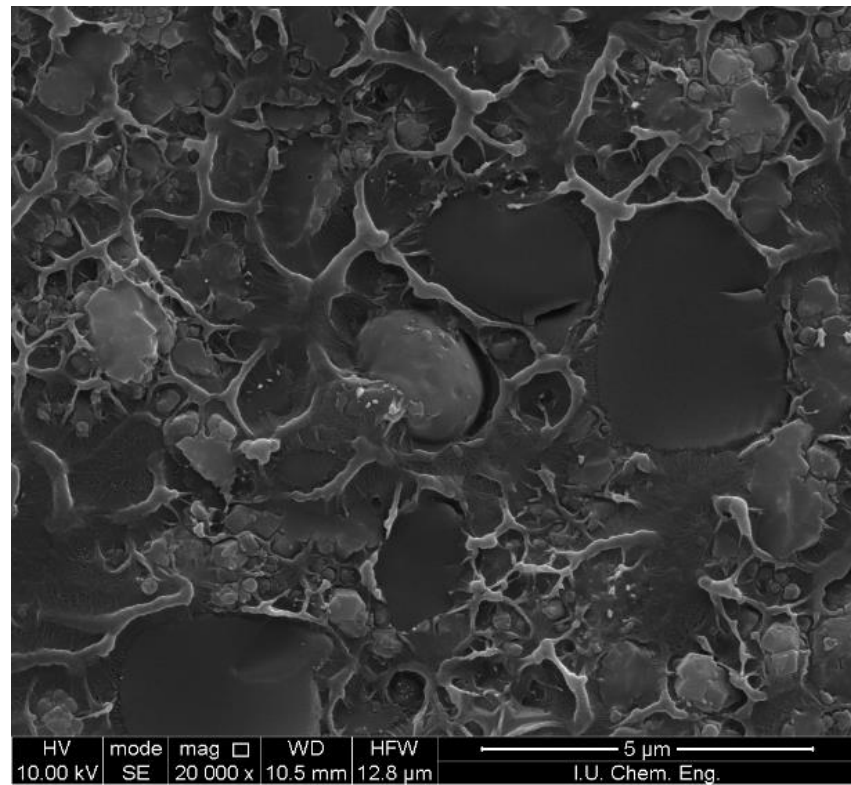
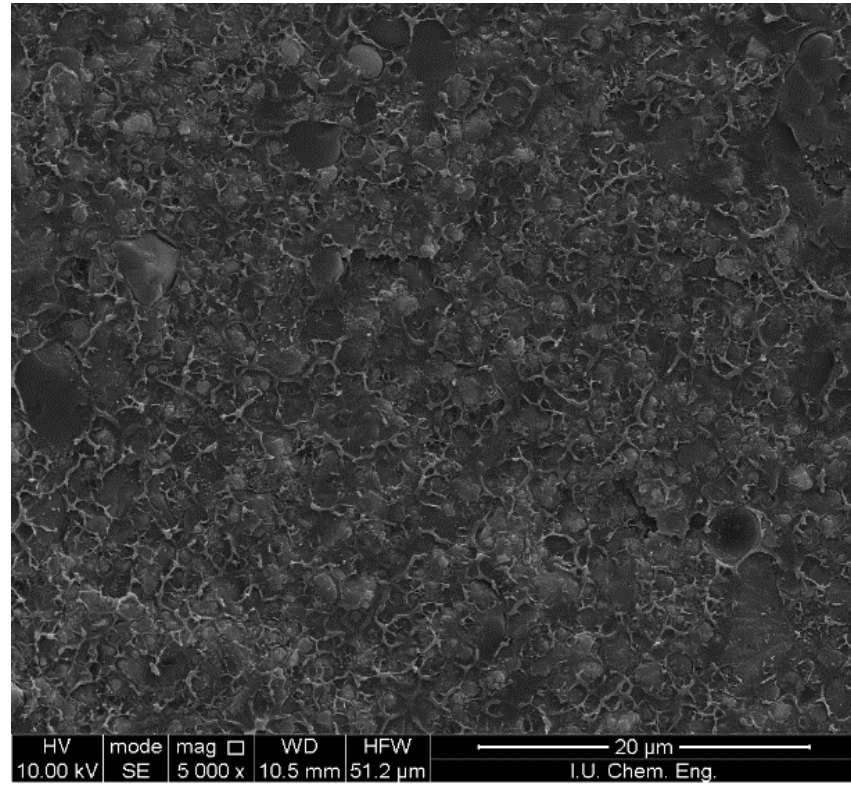
Deneysel çalışmalarda, filmlerin seçiciliklerini yükseltmek amacıyla belli oranda uyumlaştırıcı polimer kullanımı da denenmiştir. Uyumlaştırıcı kullanılan filmlerin SEM görüntüsü (Şekil 4.5) incelendiğinde polimer/partikül ara yüzeyi yanısıra polimer/polimer arayüzey etkileşiminin oldukça iyi olduğu ancak uyumlaştırıcı polimerin dağılımının çok ince damlacıklar şeklinde olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 4.3: 30\_ZIF-8 (ÇD) kodlu kompozitin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.



**Şekil 4.4:** 30\_ZIF-8 (EH) kodlu kompozitin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.

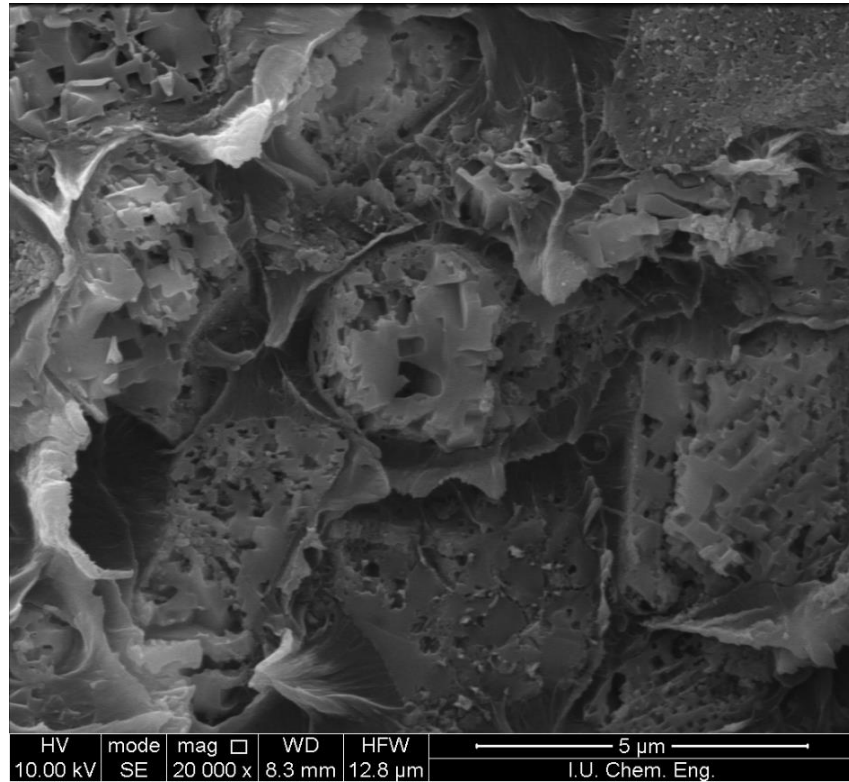
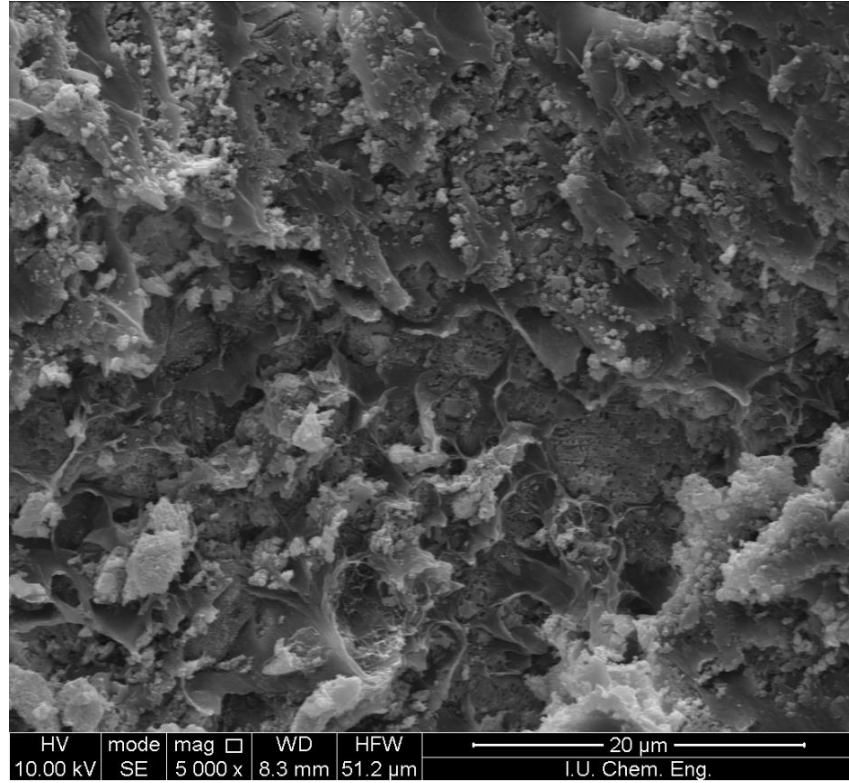


Şekil 4.5: 30\_ZIF-8/15\_PIBMA (ÇD) kodlu kompozitin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.

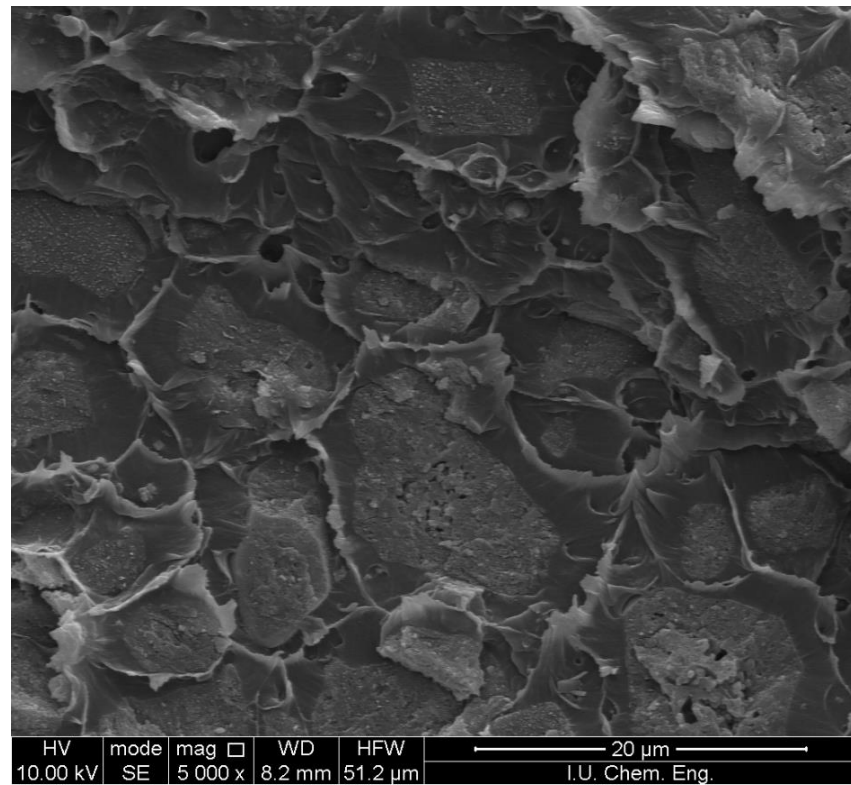
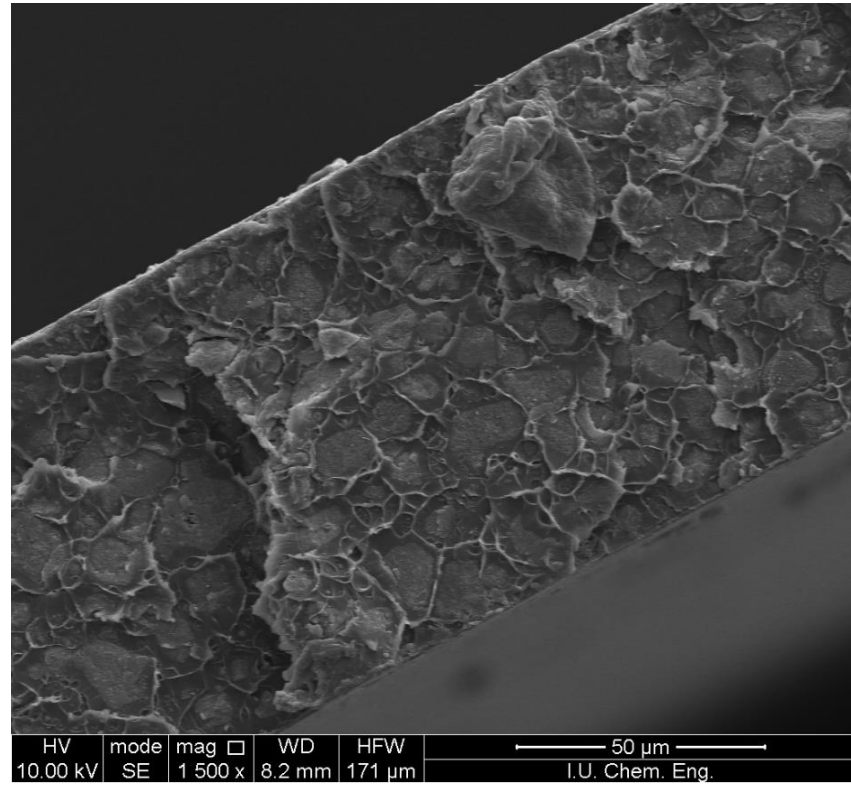
Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de ağ. %30 oranında HKUST-1 içeren çözeltiden döküm ve eriyik harmanlama yöntemleri ile hazırlanmış filmlerin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.8’de ise ağ. %20 oranında HKUST-1 ile birlikte 10 phr uyumlaştırıcı (PIBMA) içeren çözeltiden döküm yöntemi ile hazırlanmış filmin SEM görüntüsü verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, HKUST-1 partiküllerinin polimer yapı içinde homojen bir şekilde dağıldıkları görülmektedir.

Çözeltiden döküm yöntemi ile hazırlanan filmlerin SEM görüntülerini incelediğimizde yaklaşık 15-25  $\mu\text{m}$  boyutunda olan HKUST-1 partiküllerinin (Şekil 4.2) uygulanan ultrasonik karıştırma sonucu membran içinde dağıldığı ve yaklaşık olarak 5  $\mu\text{m}$  civarında bir boyuta sahip olduğu görülmektedir. Eriyik harmanlama yöntemin ise çözeltiden döküm yöntemine göre membranındaki partikül boyutunun bir miktar daha büyük olduğu görülmektedir. Her iki yöntemle de hazırlanmış membranlarda MOF ile polimer arayüzeyinde göze çarpan önemli bir boşluk bulunmadığı görülmektedir.

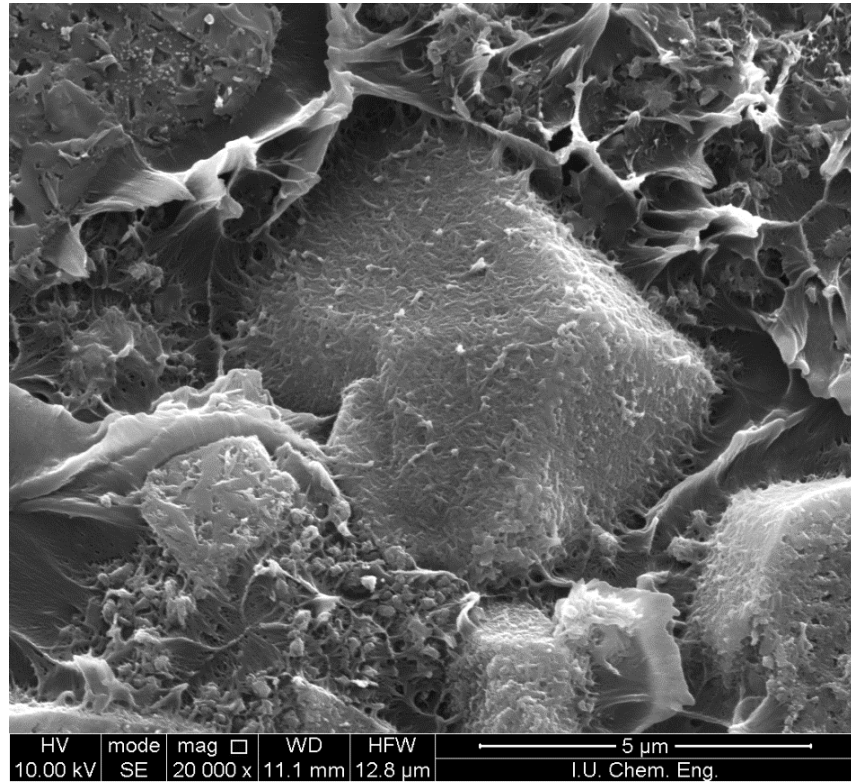
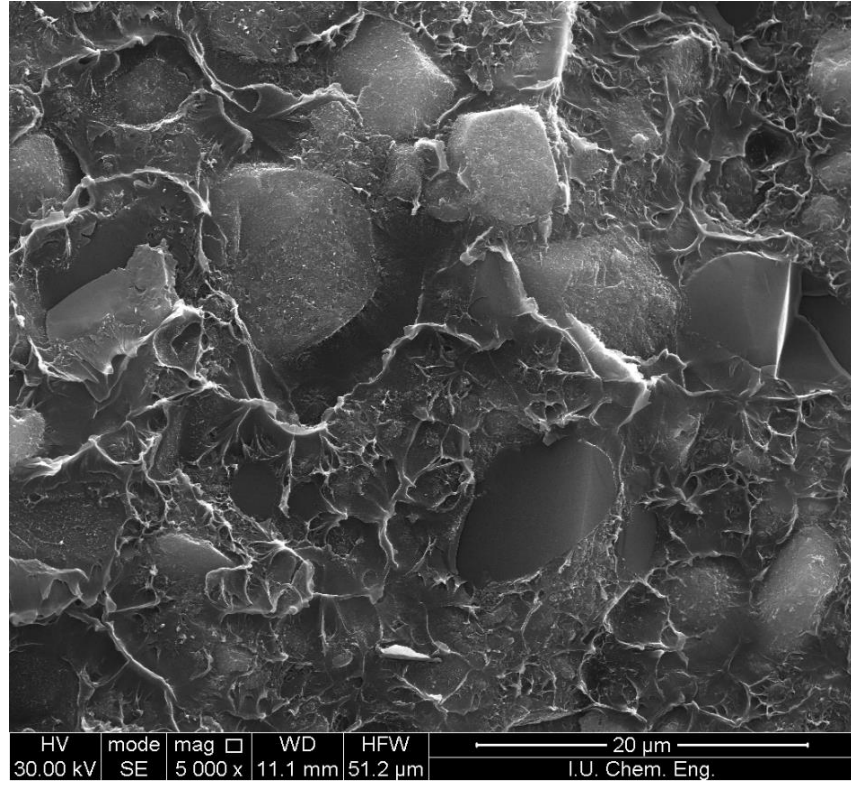
Uyumlaştırıcı kullanılan filmin SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.8) dolgu yüzeylerinin polimer tabakası ile büyük oranda kaplandığı ve polimer-dolgu arayüzeylerinde daha az boşluk olduğu, arayüzey etkileşiminin daha iyi olduğu görülmektedir. Ancak uyumlaştırıcı polimerin dağılımının çok ince damlacıklar şeklinde olmadığı gözlenmiştir.



**Şekil 4.6:** 30\_HKUST-1 (ÇD) kodlu kompozitin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.



Şekil 4.7: 30\_HKUST-1 (EH) kodlu kompozitin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.



**Şekil 4.8:** 20\_HKUST-1/10\_PIBMA (ÇD) kodlu kompozitin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri

## 4.2. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TGA)

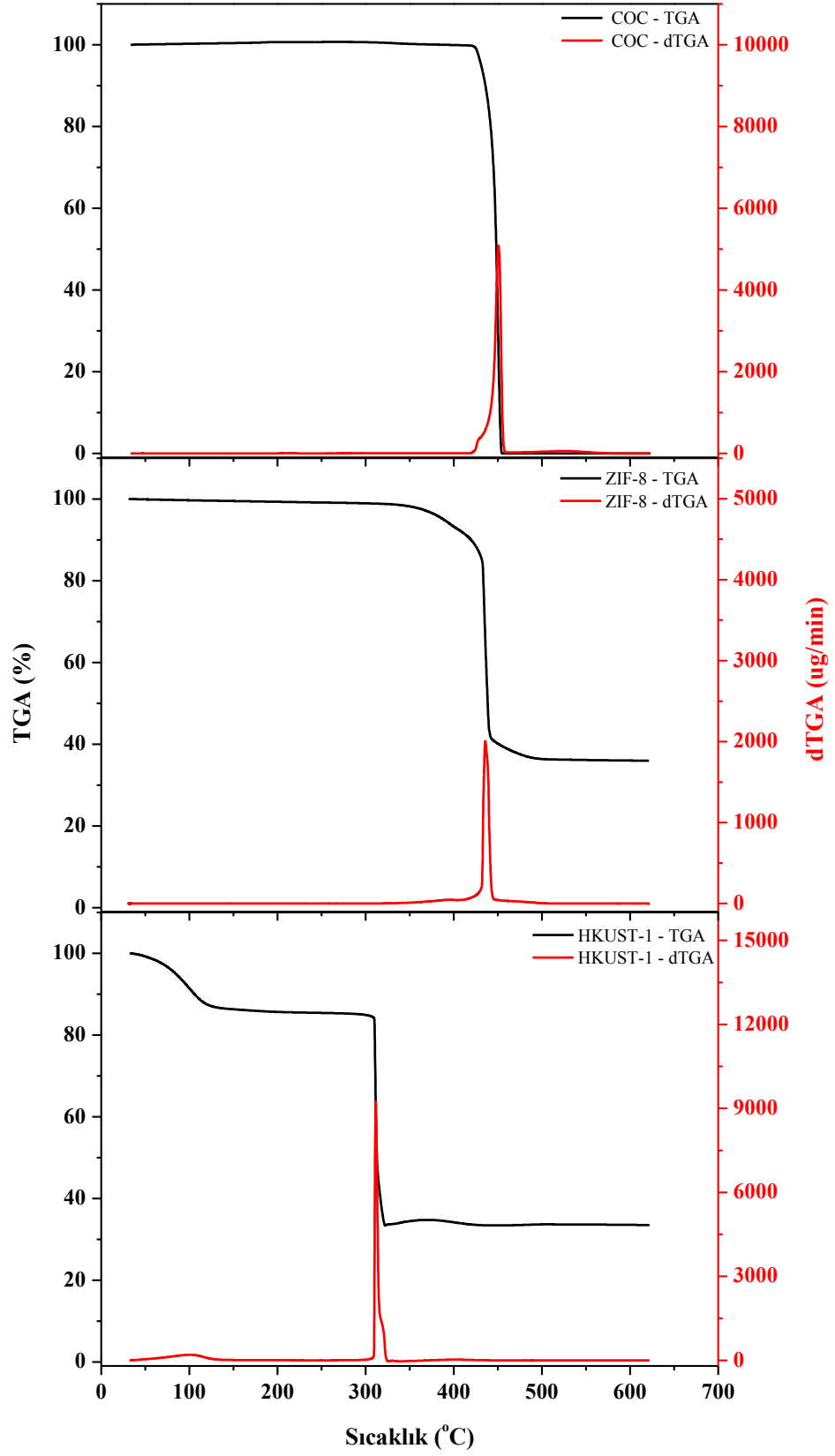
### 4.2.1. Hammeddelerin Termogravimetrik Analizi

Tez çalışmasında kullanılan COC'nin ve aktive edilen MOF'ların ısı kararlılıkları termogravimetrik analiz ile hava ortamında incelenmiş ve sıcaklığa bağlı kütle değişimleri ve kütle değişiminin zamana bağlı türevi (dTGA) Şekil 4.9'de verilmiştir.

ÇD yöntemi ile hazırlanan COC membranının TGA grafiği Şekil 4.9(a)'da verilmiştir. Bu polimer membran, kompozit membranlarla aynı yöntem kullanılarak hazırlanmıştır. Grafik incelendiğinde 440 °C'ye kadar kütlede değişim olmadığı, ağırlık kaybının bu sıcaklıkta başlayıp 455 °C'de son bulduğu ve analiz sonucunda herhangi bir kalıntı kalmadığı görülmektedir. Yüksek sıcaklıklara kadar kütlede belirgin bir değişimin olmaması yapıda kloroform kalmadığını göstermektedir.

Şekil 4.9(b)'de verilen ZIF-8'in TGA eğrisi incelendiğinde ağırlık kaybı 350 °C'de başlamış, bu sıcaklığa kadar kütlede sadece % 1,6 kayıp olmuştur. Bu durum ZIF-8'in hidrofilitesinin düşük olmasından dolayı gözeneklerinde çok az nem adsorpladığını göstermektedir. Yapı 500 °C'de tamamen bozunmuş olup bakiye miktarı %35,95'dir. Analiz sonucu oluşan bu ZnO kalıntısı %28,87 Zn'ye karşılık gelmekte olup bu ise ZIF-8 için hesaplanan %28,48 değeri ile oldukça uyumludur.

HKUST-1'in TGA grafiği incelendiğinde kütle kaybının iki kademedede gerçekleştiği görülmektedir. Oda sıcaklığında başlayıp 130 °C'e kadar devam eden ilk kademedede % 13,2'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. Birinci kademedede gerçekleşen kütle kaybında HKUST-1'in gözeneklerine absorplanan su uzaklaşmaktadır. İkinci kademedede ise kafes yapının bozunması meydana gelip ağırlık kaybı 305 °C'de başlayarak 318 °C'ye kadar devam etmektedir. 30-700 °C arasındaki toplam ağırlık kaybı % 66,5'dir. Adsorplanan sudan kaynaklandığı düşünülen miktar dikkate alınarak yapılan hesaplamada HKUST-1'in analiz sonucunda %38,95 CuO kalıntısı bıraktığı bunun ise %31,12 Cu'a eşdeğer olduğu ve bu sonucun teorik Cu içeriği olan %31,51 değerine oldukça yakın olduğu belirlenmiştir. TGA sonuçları değerlendirildiğinde tez çalışması kapsamında eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan kompozitlerde kullanılan dolguların ekstruderde işlenme sıcaklığı olan 220 °C'de kararlı oldukları ve herhangi bir bozunmaya uğramadıkları görülmüştür.



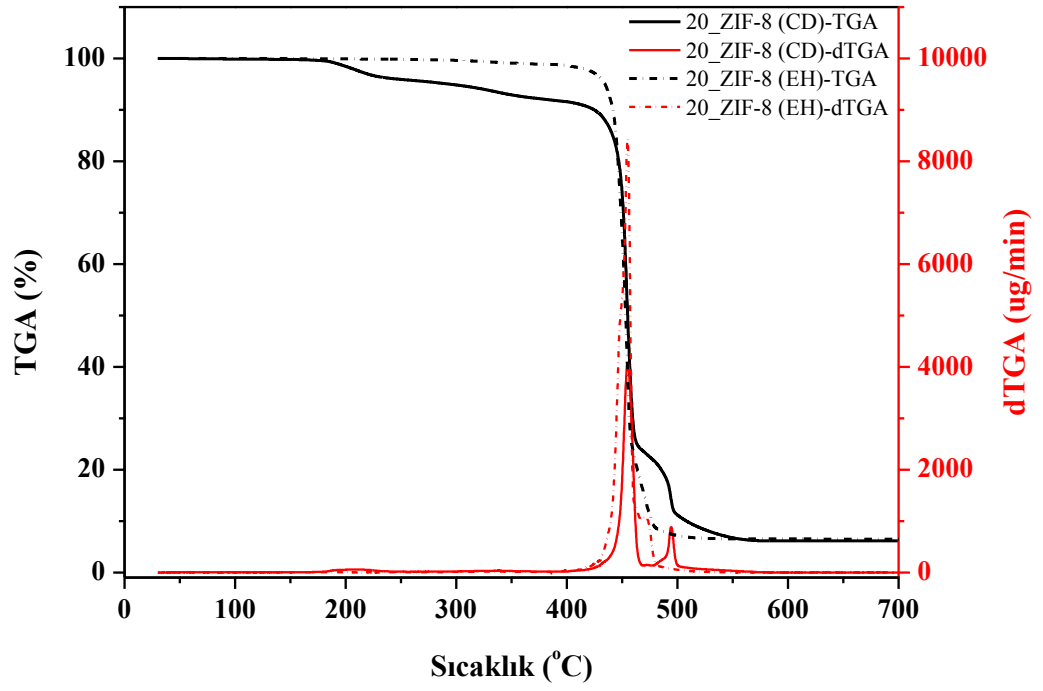
Şekil 4.9: (a) COC , (b) ZIF-8 ve (c) HKUST-1'in TGA ve dTGA eğrileri.

#### 4.2.2. Kompozit Membranların Termogravimetrik Analizi

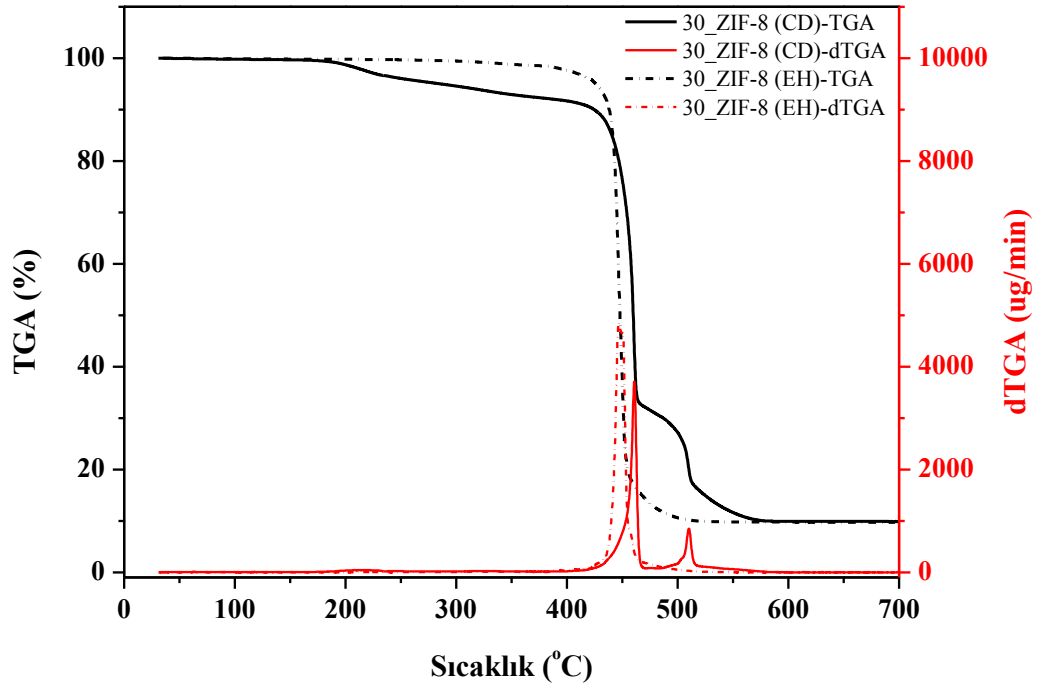
Hazırlanan COC/MOF kompozit membranların ısı kararlılıkları ve dolgu oranlarının kontrolü TGA ile yapılmıştır. 30-700 °C arasında hava ortamında 10 °C/dakika ısıtma hızı ile gerçekleştirilen analiz sonucunda yapıdaki polimer tamamen bozunmuştur. Daha sonra yapılan hesaplamalarda kalıntıların tamamen MOF'ların yapısında bulunan metallerden gelen metal oksit olduğu kabul edilmiştir.

Şekil 10, Şekil 11 ve Şekil 12'de sırası ile yapıda ağırlıkça % 20, 30 ve 40 oranlarında ZIF-8 içeren ÇD ve EH yöntemi ile hazırlanan membranların TGA- dTGA grafikleri verilmiştir. EH yöntemi ile hazırlanan membranların TGA grafiği incelendiğinde ZIF-8'in bozunmaya başladığı sıcaklık olan 350 °C'ye kadar kütlede ağırlık kaybının çok az olduğu görülmektedir. ÇD yöntemiyle hazırlanan membranlarda ise kütle kaybı polimerin camsı geçiş sıcaklığının (138 °C) yaklaşık 40 °C üstünde başlamakta ve 350 °C'ye kadar kademeli olarak devam etmektedir. Şekil 4.9'da görüldüğü gibi hem COC hem de ZIF-8'in 350 °C'ye kadar kararlı olması ve eriyik harmanlama ile hazırlanan kompozitlerde de bu sıcaklığa kadar önemli bir ağırlık kaybının olmaması nedeni ile ÇD yöntemiyle hazırlanan kompozitlerdeki bu ağırlık kaybının kurutma ve tavlama işlemleri sonucunda membranda kalan kloroformdan kaynaklandığı düşünülmektedir.

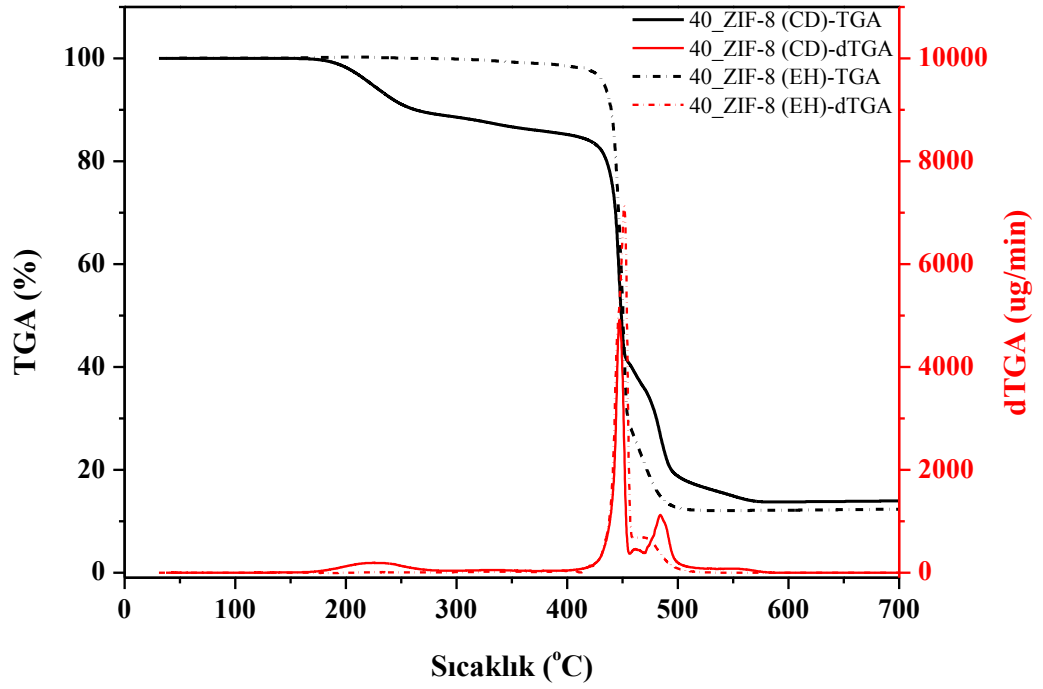
Şekil 4.9(a)'da verilen ÇD yöntemiyle ve kompozit membranlarla aynı şekilde hazırlanan saf COC membranın TGA grafiğinde 350 °C'ye kadar bir ağırlık kaybının olmaması kloroformun matris yapıyı oluşturan polimerde değil MOF'da adsorplandığını göstermektedir. Ayrıca dolgu oranı arttıkça membranda adsorplanan kloroform miktarının artması (bu sıcaklık aralığındaki ağırlık kaybı artışı) da bunu destekler niteliktedir.



Şekil 4.10: 20\_ZIF-8 (ÇD) ve 20\_ZIF-8 (EH) kodlu membranların TGA ve dTGA eğrileri.



Şekil 4.11: 30\_ZIF-8 (ÇD) ve 30\_ZIF-8 (EH) kodlu membranların TGA ve dTGA eğrileri.



**Şekil 4.12:** 40\_ ZIF-8 (ÇD) ve 40\_ ZIF-8 (EH) kodlu membranların TGA ve dTGA eğrileri.

Tablo 4.1’de farklı dolgu oranlarında COC/ZIF-8 kompozit membranların farklı sıcaklık aralıklarındaki kütle kayıpları ve 700 °C’de kalıntı olarak kalan ZnO miktarından hesaplanan yüzde dolgu oranları verilmiştir. Kalıntının tamamının ZnO olduğu kabul edilmiştir. ÇD yöntemi ile hazırlanan membranlarda ZIF-8 oranları 350 °C’ye kadar olan kütle kaybının kloroformdan kaynaklandığı kabul edilip bu sıcaklıktan sonraki ağırlık ve ağırlık kaybı dikkate alınarak hesaplanmıştır.

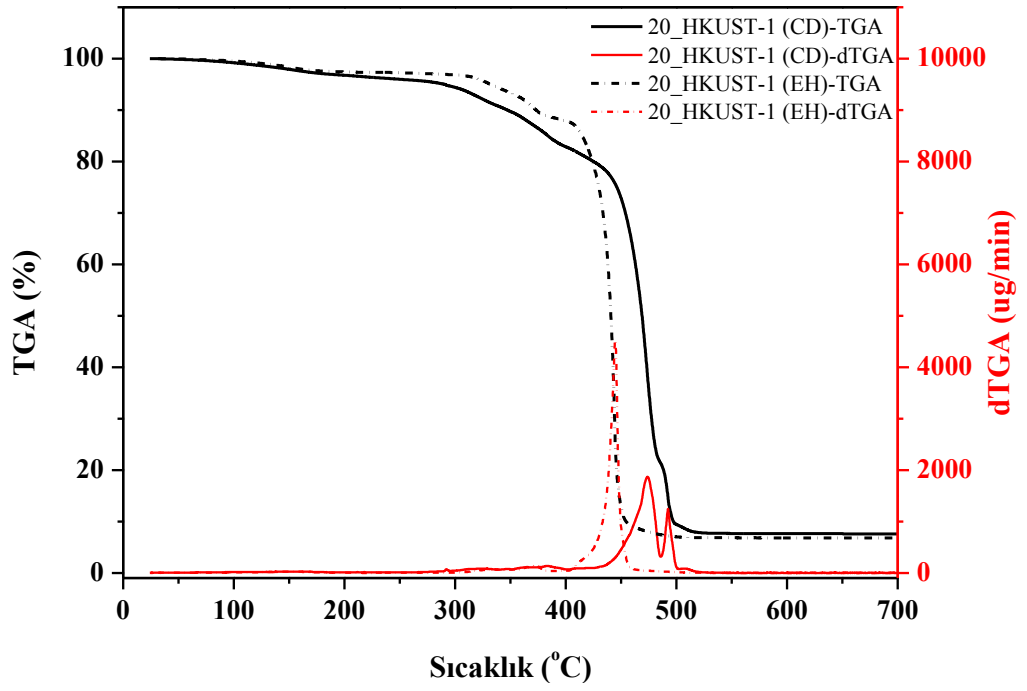
**Tablo 4.1:** ZIF-8 kullanılarak hazırlanmış bazı kompozit membranların kütle kayıpları ve hesaplanan ZIF-8 dolgu oranları.

| Membran       | 180 °C’e kadar kütle kaybı (%) | 180-350 °C arası kütle kaybı (%) | 350-700 °C arası kütle kaybı (%) | Toplam kütle kaybı (%) | ZIF-8 oranı % ağı. |
|---------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------|--------------------|
| 20_ZIF-8 (CD) | 0,46                           | 6,84                             | 86,57                            | 93,87                  | 18,5               |
| 20_ZIF-8 (EH) | 0,07                           | 0,91                             | 92,59                            | 93,57                  | 17,9               |
| 30_ZIF-8 (CD) | 0,51                           | 6,89                             | 82,73                            | 90,13                  | 30,2               |
| 30_ZIF-8 (EH) | 0,18                           | 1,19                             | 88,93                            | 90,30                  | 26,9               |
| 40_ZIF-8 (CD) | 0,42                           | 13,30                            | 72,37                            | 86,09                  | 42,2               |
| 40_ZIF-8 (EH) | 0,09                           | 1,13                             | 86,26                            | 87,48                  | 35,1               |

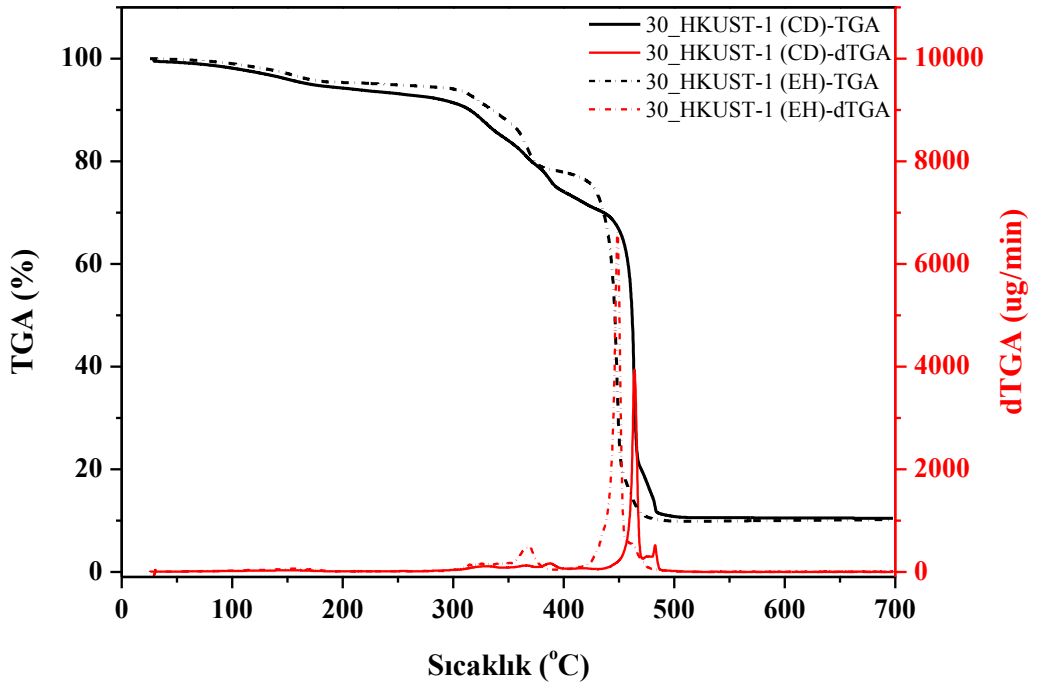
Tablo 4.1 incelendiğinde EH yöntemi ile hazırlanan farklı dolgu oranlarındaki membranlarda 350 °C'ye kadar kütle kaybının çok az olduğu görülmektedir. ÇD yöntemi ile hazırlanan membranda ise bu sıcaklığa kadar kütlede belirgin bir kayıp yaşanmaktadır. Kurutma ve tavlama işlemleri sonucunda yapıdan uzaklaştırılamayan çözücünden kaynaklandığı düşünülen kütledeki bu kayıp yapıdaki dolgu oranı arttıkça artmaktadır.

Kalıntı olarak kalan ZnO miktarından hesaplanan yüzde dolgu oranları incelendiğinde hazırlama işlemi sırasında yaşanan kayıplar nedeniyle EH yöntemi ile hazırlanan membranlarda ZIF-8 oranı beklenen orandan daha düşüktür. Özellikle 40\_ZIF-8 (EH) kodlu örnekte beklenen ile hesaplanan dolgu oranları arasında %10 civarında bir sapma olduğu görülmektedir. ÇD yöntemi ile hazırlanan membranlarda ise hazırlama işlemi sırasında bileşimin daha kolay kontrol edilebilmesi nedeniyle beklenen ile hesaplanan dolgu oranları arasındaki sapma daha azdır ve bu sapma %2-5 arasındadır.

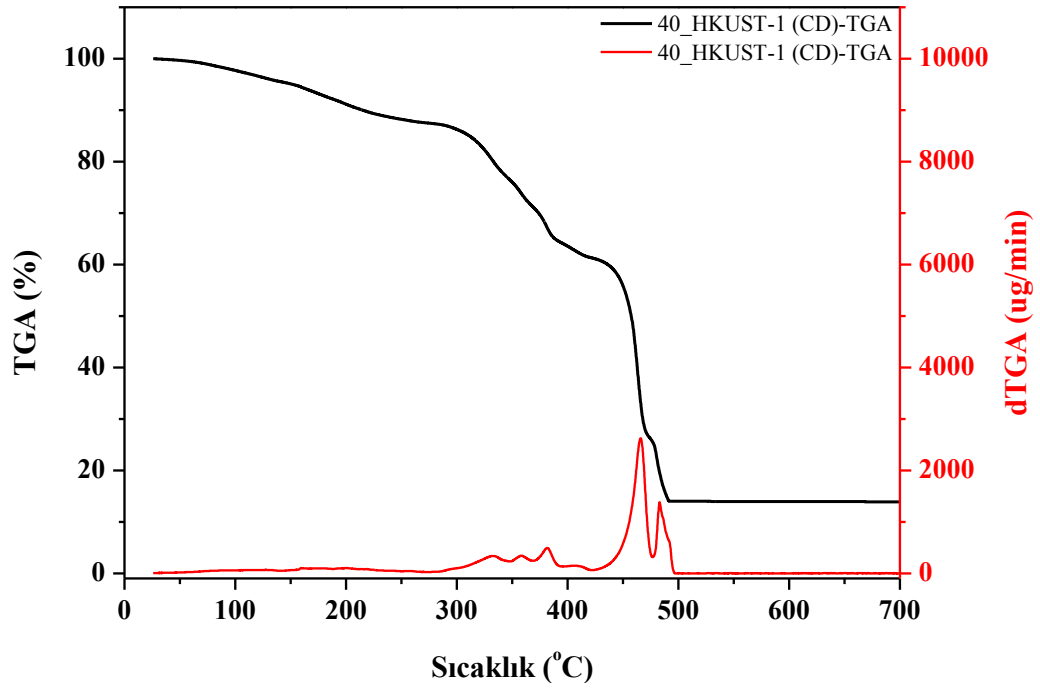
Şekil 13, Şekil 14 ve Şekil 15'de sırası ile yapıda ağırlıkça % 20, 30 ve 40 oranlarında HKUST-1 içeren ÇD ve EH yöntemi ile hazırlanan membranların TGA-dTGA grafikleri verilmiştir. Grafikler incelendiğinde hem ÇD hem de EH yöntemi ile hazırlanan kompozitlerde düşük sıcaklıklarda ağırlık kaybı olmaktadır. Yüksek hidrofiliteye sahip HKUST-1'in bozunma sıcaklığı olan 305 °C'ye kadar olan kaybın EH yöntemi ile hazırlanan kompozitlerde membrana adsorplanan nemden kaynaklı olduğu, ÇD yöntemi ile hazırlanan kompozitlerde ise hem membrana adsorplanan nemden hem de kurutma işlemleri ile yapıdan uzaklaştırılamayan çözücünden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. 305-520 °C arasında önce HKUST-1 ve sonra da COC'nin bozunması nedeniyle kütle kaybı yaşanmış ve 520 C'de yapı tamamen bozunmuştur. Yukarıda belirtilen ve 3 kademede gerçekleşen ağırlık kayıpları oranlarının bileşime bağlı olarak değişimi ve daha önceki TGA analizi verileri (Şekil 9) de bu görüşü destekler niteliktedir. Analiz sonucunda HKUST-1'in yapısında bulunan bakır, bakır II oksit (CuO) yapısında kalıntı oluşturmaktadır.



Şekil 4.13: 20\_HKUST-1 (ÇD) ve 20\_HKUST-1 (EH) kodlu membranların TGA ve dTGA eğrileri.



Şekil 4.14: 30\_HKUST-1 (ÇD) ve 30\_HKUST-1 (EH) kodlu membranların TGA ve dTGA eğrileri.



Şekil 4.15: 40\_HKUST-1 (ÇD) kodlu membranın TGA ve dTGA eğrileri.

Tablo 4.2’de farklı dolgu oranlarında COC/HKUST-1 kompozit membranların farklı sıcaklık aralıklarındaki kütle kayıpları ve 700 °C’de kalıntı olarak kalan CuO miktarından hesaplanan yüzde dolgu oranları verilmiştir. Kalıntının tamamının CuO olduğu kabul edilmiştir. Her iki yöntemle hazırlanan membranlarda 305 °C’ye kadar olan kütle kaybının membrana absorplanan nemden ve yapıdan uzaklaştırılamayan kloroformdan kaynaklandığı kabul edilip bu sıcaklıktan sonraki ağırlık ve ağırlık kaybı dikkate alınarak hesaplanmıştır.

**Tablo 4.2:** HKUST-1 kullanılarak hazırlanmış bazı kompozit membranların kütle kayıpları ve hesaplanan HKUST-1 dolgu oranları.

| Membran         | 305 °C’e kadar kütle kaybı (%) | 305-700 °C arası kütle kaybı (%) | Toplam kütle kaybı (%) | HKUST-1 oranı % ağı. |
|-----------------|--------------------------------|----------------------------------|------------------------|----------------------|
| 20_HKUST-1 (CD) | 5,92                           | 86,56                            | 92,48                  | 20,5                 |
| 20_HKUST-1 (EH) | 3,22                           | 90,01                            | 93,23                  | 18,0                 |
| 30_HKUST-1 (CD) | 8,97                           | 80,6                             | 89,57                  | 29,4                 |
| 30_HKUST-1 (EH) | 6,15                           | 83,34                            | 89,49                  | 28,8                 |
| 40_HKUST-1 (CD) | 14,22                          | 71,95                            | 86,17                  | 40,8                 |

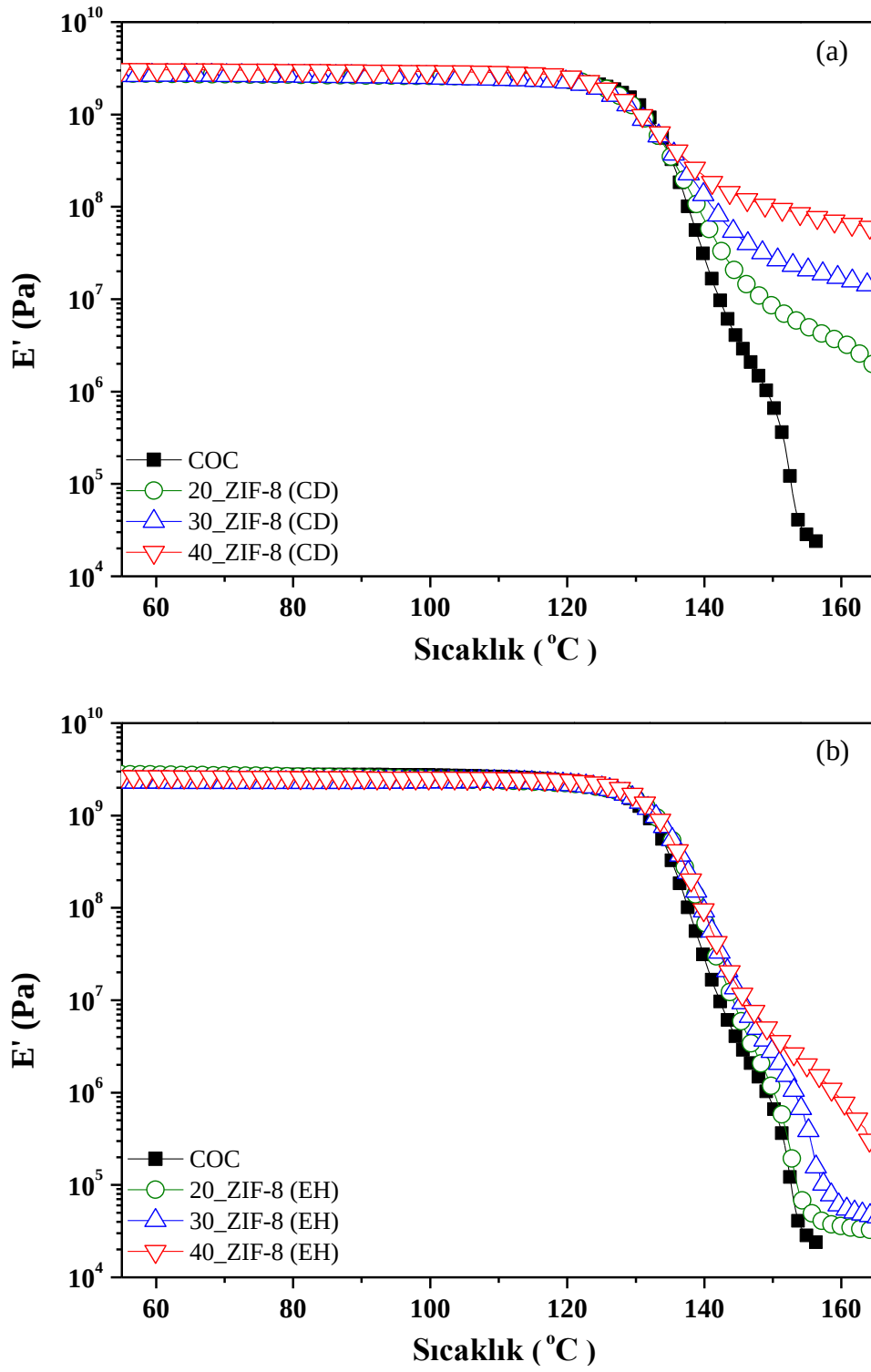
Tablo 4.2 incelendiğinde her iki yöntemle de hazırlanan kompozitlerde 305 °C'e kadar kütlede kayıpların olduğu ancak ÇD yöntemi ile hazırlanan membranlarda kayıpların diğer yöntem ile hazırlanan membrandan daha fazla olduğu görülmektedir. Bu fark çözücünün membrandan kurutma ve tavlama işlemleri sonucunda tamamen uzaklaştırılamamasından kaynaklanmaktadır.

Kalıntı olarak kalan CuO miktarından hesaplanan yüzde dolgu oranları incelendiğinde EH yöntemi ile hazırlanan membranların dolgu oranlarının beklenen değerden düşük olduğu görülmektedir. Bu durum kompozit hazırlama işlemi sırasında yaşanan kayıplardan kaynaklandığı düşünülmektedir. ÇD yöntemi ile hazırlanan membranlarda ise hazırlama işlemi sırasında bileşimin daha kolay kontrol edilebilmesi nedeniyle beklenen ile hesaplanan dolgu oranları arasındaki sapma daha azdır ve bu sapma %2-3 arasındadır.

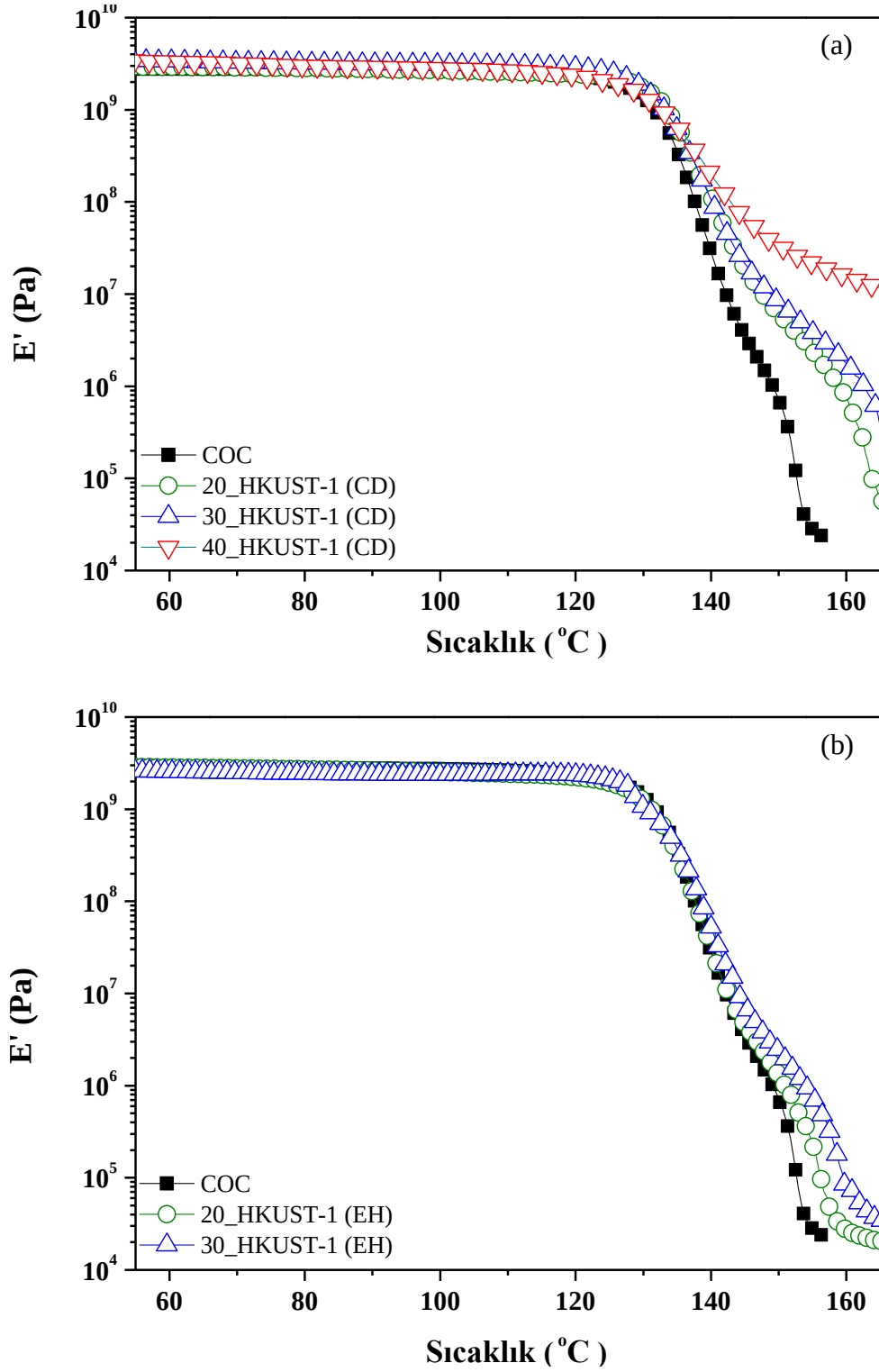
### **4.3. DİNAMİK MEKANİK ANALİZ (DMA)**

#### **4.3.1. Elastik modül (E')-Sıcaklık (°C) eğrileri**

Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de çözültiden döküm (a) ve eriyik harmanlama (b) yöntemleri ile hazırlanmış sırasıyla farklı oranlarda ZIF-8 ve HKUST-1 içeren kompozitlerin elastik modül (E') değerlerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir.



**Şekil 4.16:** Çözeltiden döküm (a) ve eriyik harmanlama (b) yöntemleri ile hazırlanan farklı oranlarda ZIF-8 içeren kompozitlerin elastik modül ( $E'$ ) değerlerinin- sıcaklıkla değişimi.



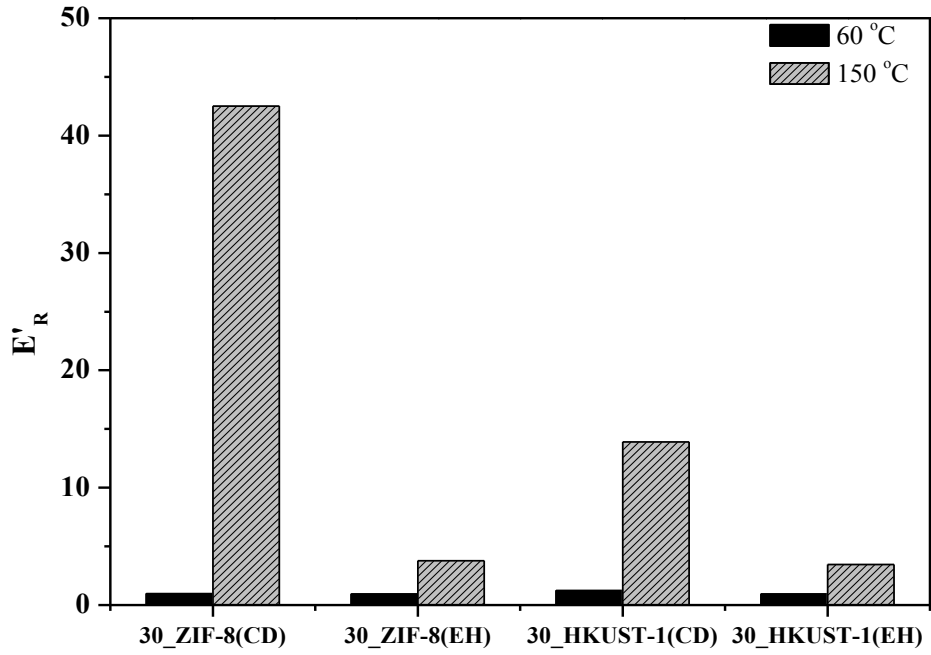
Şekil 4.17: Çözeltiden döküm (a) ve eriyik harmanlama (b) yöntemleri ile hazırlanan farklı HKUST-1 içeren kompozitlerin elastik modül ( $E'$ ) değerlerinin - sıcaklıkla değişimi.

Farklı dolgular ile hazırlanan membranların elastik modül-sıcaklık değişimleri incelendiğinde, polimer fazın camsı geçiş sıcaklığı olan 130-140 °C'nin altında ve üstünde iki farklı davranış görülmektedir. Kullanılan polimerin camsı geçiş sıcaklığının altında zincirsel hareketliliğin olmaması, dolayısıyla malzemenin katı halde olması nedeniyle kompozitler 130 °C'nin altında yüksek ve kararlı bir modül değerine sahiptir. Hazırlanan kompozitlerde bu bölgede dolgunun etkisi net olarak görülememektedir.

Amorf polimerlerin dinamik mekanik özelliklerinin araştırıldığı çalışmalardan da görüleceği üzere dolgu polimer etkileşimini daha net ortaya koyan camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki kauçuksu bölgede ( $>135$  °C), değişen dolgu miktarı ile  $E'$  değerlerindeki değişim belirginleşmekte ve camsı haldeki polimerin yumuşaması ile dolguların destekleyici etkisi (stiffening effect) ortaya çıkmaktadır [107-109].

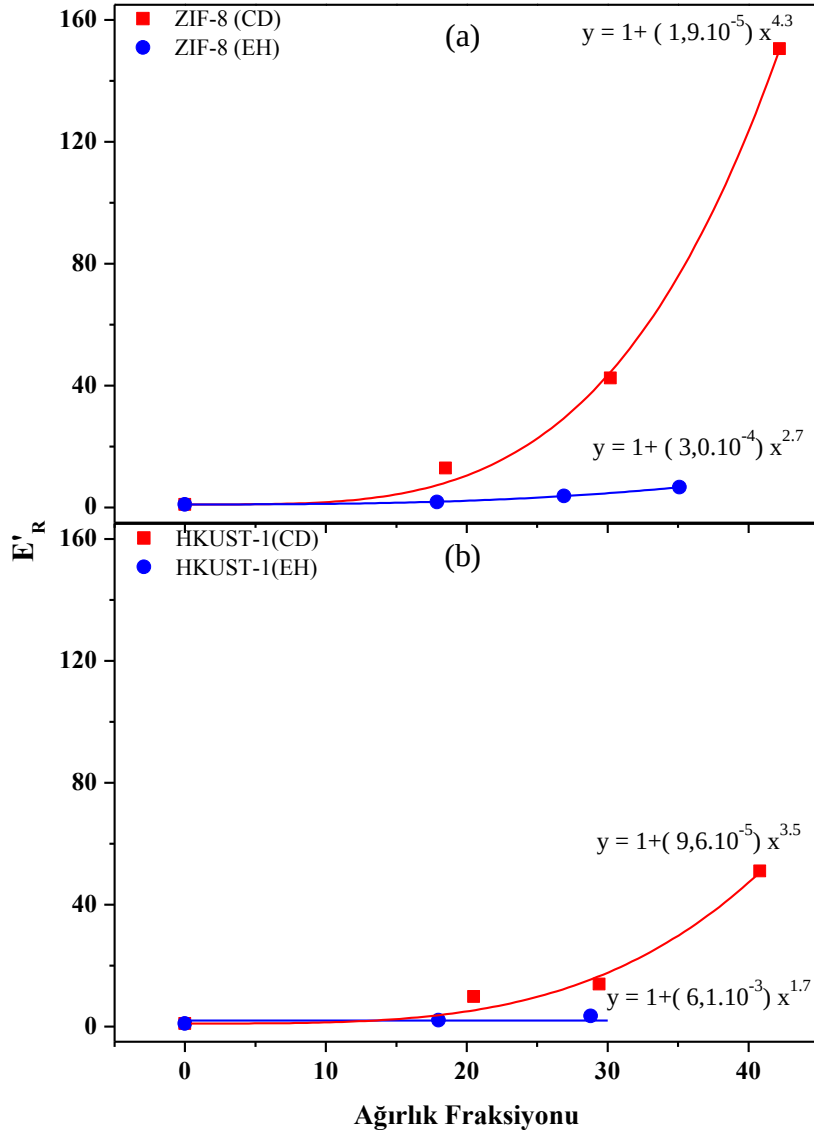
Şekil 4.16 ve Şekil 4.17 incelendiğinde kullanılan her iki dolgu için de kauçuksu bölgede artan dolgu miktarına bağlı olarak  $E'$  değerlerinin arttığı görülmektedir. Hazırlama yöntemleri karşılaştırıldığında, ÇD yöntemi ile hazırlanan filmlerin  $E'$  değerlerinin aynı dolgu oranındaki EH yöntemi ile hazırlanan filmlerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun termogravimetrik analiz ile bulunan dolgu oranının ÇD yöntemi ile hazırlanan membranlarda EH yöntemiyle hazırlananlara göre daha yüksek olmasından ve membranların mikroyapı bulgularında tartışıldığı gibi, ÇD yöntemiyle hazırlanan membranlarda polimer matrisinde MOF partikül yığılımlarının bir miktar daha küçük olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Şekil 4.18'de polimerin  $T_g$  değerinin altındaki ve üstündeki sıcaklıklarda dolguların destekleyici etkisinin daha açık olarak görülebilmesi amacı ile farklı yöntemlerle hazırlanmış aynı bileşimdeki örneklerin bağıl elastik modül değerleri ( $E'_R$ ) verilmiştir. Bağıl elastik modül aynı sıcaklıktaki kompozitin elastik modülünün ( $E'_c$ ) polimer fazın ( $E'_p$ ) elastik modüle oranıdır.



**Şekil 4.18:** Farklı yöntemlerle hazırlanan aynı bileşimdeki örneklerin bağlı modül değerleri.

Şekil 4.18’de camsı  $T_g$ ’nin altında elastik modül değerleri ÇD ve EH yöntemleri ile hazırlanan bütün kompozitler için yaklaşık olarak aynı olmasına rağmen, camsı geçiş sıcaklığının üzerinde dolgu çeşidine ve hazırlama yöntemine göre önemli farklanmaların olduğu görülmektedir. ÇD yöntemi ile hazırlanan aynı bileşimdeki kompozitlerde kauçuksu bölgede dolgunun destekleyici etkisinin diğer yönteme göre çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca ÇD yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin 150 °C’deki modül değerleri karşılaştırıldığında ZIF-8 kullanılan kompozitlerde HKUST-1 ile hazırlanan kompozitlere göre çok daha yüksek değerlere ulaşıldığı görülmüştür. Aynı oranda dolgu kullanılan kompozitlerde ZIF-8’in modül değerinin daha yüksek olmasının nedeninin, ZIF-8 taneciklerinin polimer fazında HKUST-1’e göre daha küçük boyutlarda dağılmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

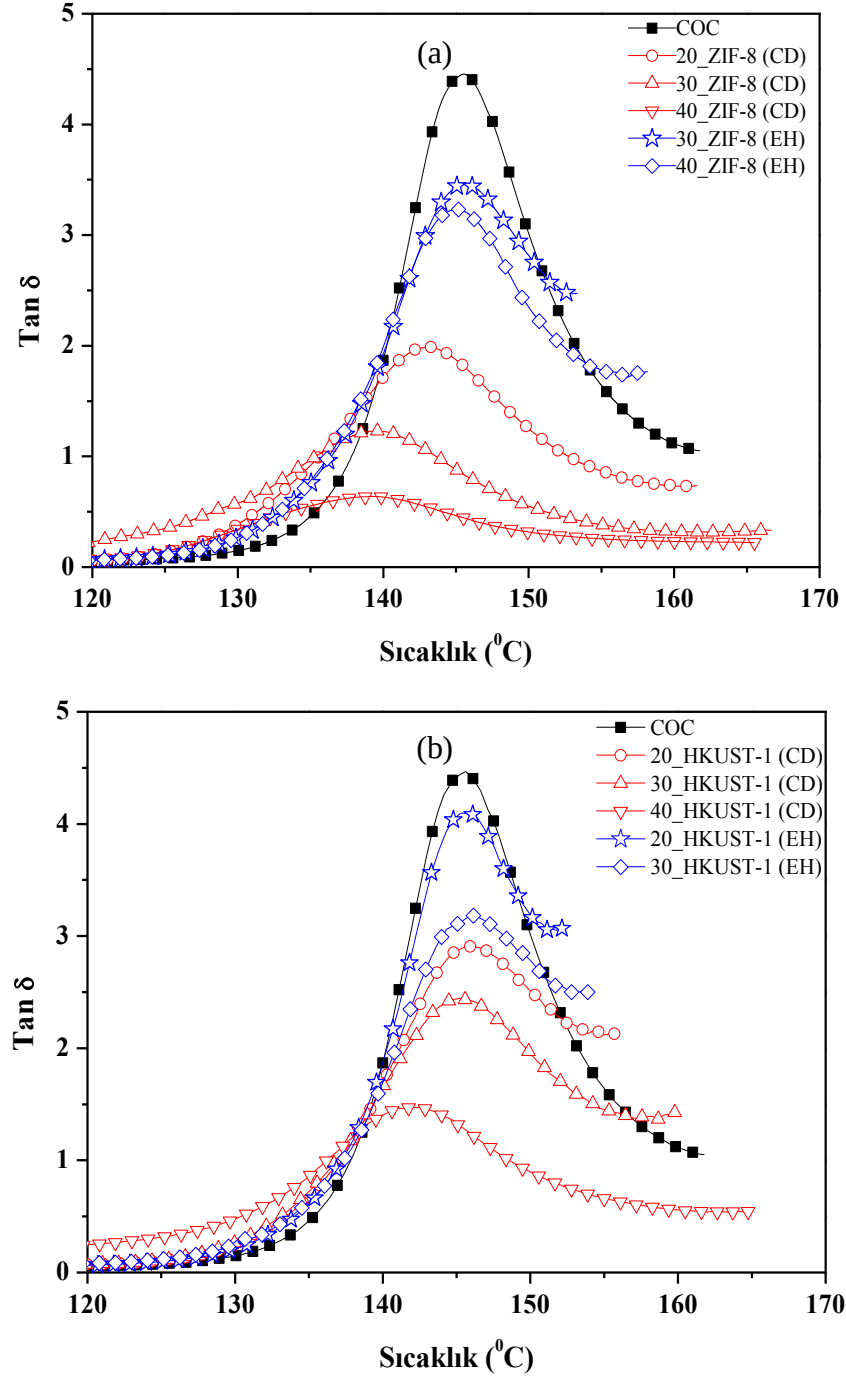


**Şekil 4.19:** (a) ZIF-8/COC ve (b) HKUST-1/COC kompozitlerin kauçuksu bölgedeki (150°C) dolgu oranıyla elastik modül değişimleri.

Her iki dolgu ile hazırlanan kompozitlerin kauçuksu bölgedeki (150 °C) bağıl elastik modül değerlerinin ( $E'_R$ ) ağırlık fraksiyonuna bağlı değişimi Şekil 4.19'da verilmiştir. Kompozitteki yüzde dolgu oranı ile  $E'_R$  arasındaki ilişki basit üstel-fonksiyon ile ifade edilmiştir. ZIF-8 ile hazırlanan kompozitlerde ÇD ve EH yöntemleri ile hazırlanan örnekler için üstel sabitler sırası ile 4,3 ve 2,7 olarak, HKUST-1 ile hazırlanan kompozitlerde ise 3,5 ve 1,7 olarak belirlenmiştir. ÇD yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin üstel sabitlerinin diğer yöntem ile hazırlananlardan daha yüksek olması, dolgu dağılımının ve partikül sayısındaki artışa paralel olarak toplam arayüzeyinin artması, özellikle dolgu-polimer etkileşiminin yanı sıra dolgu-dolgu etkileşiminin ortaya çıkması ve belirginleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

#### 4.3.2. Tan $\delta$ - Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ ) eğrileri

Şekil 4.20’de hazırlanan kompozitlerin Tan  $\delta$  değerlerinin sıcaklık artışı ile değişimini gösteren grafikler verilmiştir. Tan  $\delta$  kayıp modülün ( $E''$ ) elastik modüle ( $E'$ ) oranı olarak tanımlanır.



Şekil 4.20: (a) COC/ZIF-8 ve (b) COC/HKUST-1 kompozitlerinin Tan  $\delta$ - sıcaklık eğrileri.

Tan  $\delta$  - sıcaklık grafiklerinden malzemenin yaklaşık olarak camsı geçiş sıcaklığını belirlemek mümkündür. Tan  $\delta$  - sıcaklık grafiklerinde tan  $\delta$  değerinin maksimuma ulaştığı noktadaki sıcaklık camsı geçiş sıcaklığıdır. Malzeme bu noktadan önce camsı davranış sonra ise kauçuksu davranış gösterir. Şekil 4.20’de verilen maksimum Tan  $\delta$  değerlerinden belirlenen  $T_g$  değerleri Tablo 4.3’de verilmiştir.

**Tablo 4.3:** Tan  $\delta$  - sıcaklık grafiklerinden belirlenen  $T_g$  değerleri.

| Membran Kodu    | $T_g$ |
|-----------------|-------|
| COC             | 145,6 |
| 20_ZIF-8 (ÇD)   | 143,3 |
| 30_ZIF-8 (ÇD)   | 139,6 |
| 40_ZIF-8 (ÇD)   | 139,4 |
| 30_ZIF-8 (EH)   | 145,4 |
| 40_ZIF-8 (EH)   | 145,2 |
| 20_HKUST-1 (ÇD) | 145,5 |
| 30_HKUST-1 (ÇD) | 145,2 |
| 40_HKUST-1 (ÇD) | 142,1 |
| 20_HKUST-1 (EH) | 145,7 |
| 30_HKUST-1 (EH) | 146,4 |

Tablo 4.3 incelendiğinde EH yöntemi ile hazırlanan COC/ZIF-8 kompozit membranların  $T_g$  değerlerinin yapıdaki dolgu miktarıyla fazla değişmediği görülmektedir. Polimer esaslı kompozitlerde  $T_g$  değerinin yapıdaki inorganik partikül miktarı ile değişmemesi, polimer matrisi ile inorganik dolgu arasındaki moleküler düzeydeki etkileşimin zayıflığından kaynaklı olduğu bilinmektedir [110,111]. EH yöntemi ile hazırlanan COC/HKUST-1 kompozit membranların  $T_g$  değerleri incelendiğinde COC membrana göre dolgu miktarının artmasıyla  $T_g$  değerinin bir miktar arttığı belirlenmiştir. Elde edilen bu verilerden COC ile HKUST-1’in birbirleriyle daha uyumlu olduğunu söylemek mümkündür. ÇD yöntemi ile hazırlanan membranlarda ise  $T_g$  değerlerinin saf polimerin  $T_g$  değerine göre daha düşük olduğu ve dolgu oranının artmasıyla beklenenin aksine  $T_g$ ’nin daha da düştüğü görülmektedir.  $T_g$  değerindeki bu düşmenin ÇD yöntemi ile hazırlanan membranlarda TGA bulgularında da belirlendiği gibi dolgu gözeneklerinde kalan ve kurutma işlemleri ile yapıdan uzaklaştırılamayan rutubet ve/veya kloroformdan kaynaklandığı ve özellikle organik çözücünün plastikleştirici etki yaptığı düşünülmektedir.

#### 4.4. GAZ GEÇİRGENLİĞİ

Polimerik membranlarda gaz geçirgenliği difüzyon ve çözünürlük katsayısı ile belirlenir. Camsı polimerlerde sınırlı segmental hareketlilik nedeniyle gazların membrandaki difüzyonu membranın gaz geçirgenliğini belirleyen en önemli parametredir. Gazların membrandaki difüzyonu genel olarak moleküllerin kinetik çapları ile ters orantılı olup, kinetik çap arttıkça difüzyon hızları azalmaktadır. Bu nedenle Tablo 2.3’de verilen gazların kinetik çapları incelendiğinde tez çalışmasında kullanılan COC esaslı membranların gaz geçirgenliğinin  $H_2$  (2,89 Å) >  $CO_2$  (3,30 Å) >  $O_2$  (3,46 Å) >  $N_2$  (3,64 Å) >  $CH_4$  (3,80Å) olması beklenmektedir.

Tez çalışmasında dolgu olarak kullanılan MOF’lar incelendiğinde gözenek boyutu 3,4 Å olan ZIF-8’in gözenekleri teorik olarak  $H_2$  ve  $CO_2$  gazlarının difüzlenebileceği boyutlardadır. HKUST-1’in gözenekleri ise kullanılan tüm gazların kinetik çapından baha büyüktür ve tüm gazlar teorik olarak bu gözeneklerden difüzlenebilir.

Polimer matris olarak COC, dolgu olarak ZIF-8 (Basolite Z-1200) kullanımıyla çözeltiden döküm ve eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan farklı dolgu oranlarındaki membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri Tablo 4.3 ve Tablo 4.4’de verilmiştir.

**Tablo 4.4:** ZIF-8 kullanılarak ÇD yöntemi ile hazırlana farklı bileşimlerdeki membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri.

| Membran Kodu           | Geçirgenlik (Barrer) |       |        |       |        | Seçicilik ( $\alpha$ ) |             |            |           |            |
|------------------------|----------------------|-------|--------|-------|--------|------------------------|-------------|------------|-----------|------------|
|                        | $N_2$                | $O_2$ | $CO_2$ | $H_2$ | $CH_4$ | $O_2/N_2$              | $CO_2/CH_4$ | $H_2/CH_4$ | $H_2/N_2$ | $H_2/CO_2$ |
| COC (ÇD)               | 0,08                 | 0,43  | 0,41   | 10,3  | 0,06   | 5,2                    | 7,4         | 184,7      | 126,1     | 25,2       |
| 5_ZIF-8 (ÇD)           | 0,12                 | 0,73  | 0,78   | 12,5  | 0,08   | 5,9                    | 9,2         | 147,8      | 101,1     | 16,0       |
| 10_ZIF-8 (ÇD)          | 0,20                 | 1,27  | 1,30   | 17,3  | 0,12   | 6,3                    | 10,4        | 139,0      | 86,7      | 13,3       |
| 20_ZIF-8 (ÇD)          | 0,29                 | 1,88  | 1,98   | 27,8  | 0,22   | 6,5                    | 8,9         | 124,2      | 96,0      | 14,0       |
| 30_ZIF-8 (ÇD)          | 0,39                 | 2,12  | 2,28   | 39,8  | 0,28   | 5,4                    | 8,2         | 143,5      | 101,2     | 17,5       |
| 40_ZIF-8 (ÇD)          | 1,01                 | 5,03  | 5,37   | 83,9  | 0,73   | 5,0                    | 7,3         | 114,2      | 82,9      | 15,6       |
| 20_ZIF-8/10_PIBMA (ÇD) | 0,18                 | 0,94  | 1,00   | 16,6  | 0,15   | 5,1                    | 6,6         | 110,4      | 89,8      | 16,6       |
| 30_ZIF-8/15_PIBMA (ÇD) | 0,23                 | 1,32  | 1,39   | 22,0  | 0,17   | 5,7                    | 8,2         | 130,6      | 95,1      | 15,8       |
| 40_ZIF-8/20_PIBMA (ÇD) | 0,25                 | 1,16  | 1,34   | 26,6  | 0,23   | 4,7                    | 5,9         | 117,1      | 107,9     | 19,9       |

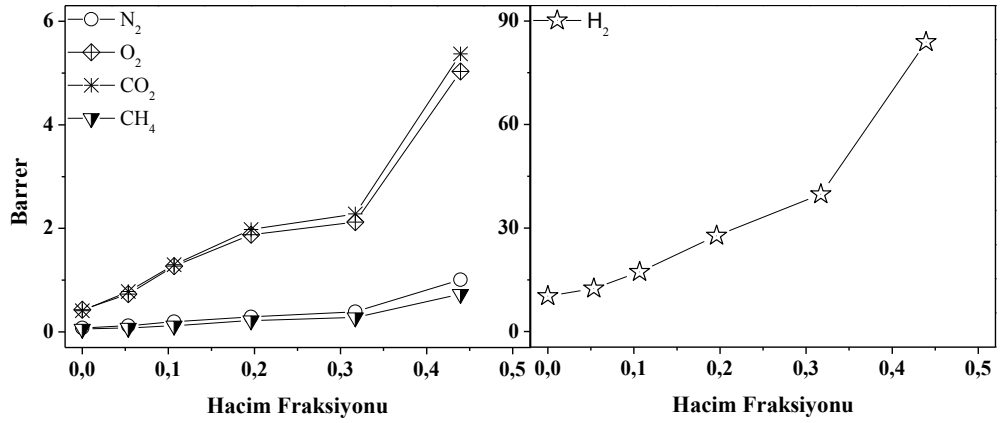
**Tablo 4.5:** ZIF-8 kullanılarak EH yöntemi ile hazırlanan farklı bileşimlerdeki membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri.

| Membran Kodu  | Geçirgenlik (Barrer) |                |                 |                |                 | Seçicilik ( $\alpha$ )         |                                  |                                 |                                |                                 |
|---------------|----------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
|               | N <sub>2</sub>       | O <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> |
| COC (EH)      | 0,08                 | 0,44           | 0,43            | 10,5           | 0,06            | 5,2                            | 7,3                              | 177,6                           | 124,7                          | 24,5                            |
| 20_ZIF-8 (EH) | 0,16                 | 0,72           | 0,84            | 19,4           | 0,11            | 4,6                            | 7,8                              | 172,2                           | 117,4                          | 22,0                            |
| 30_ZIF-8 (EH) | 0,23                 | 1,21           | 1,48            | 24,9           | 0,15            | 5,2                            | 9,4                              | 160,7                           | 107,8                          | 17,1                            |
| 40_ZIF-8 (EH) | 0,32                 | 1,64           | 1,93            | 31,6           | 0,21            | 5,2                            | 9,0                              | 147,5                           | 99,3                           | 16,3                            |

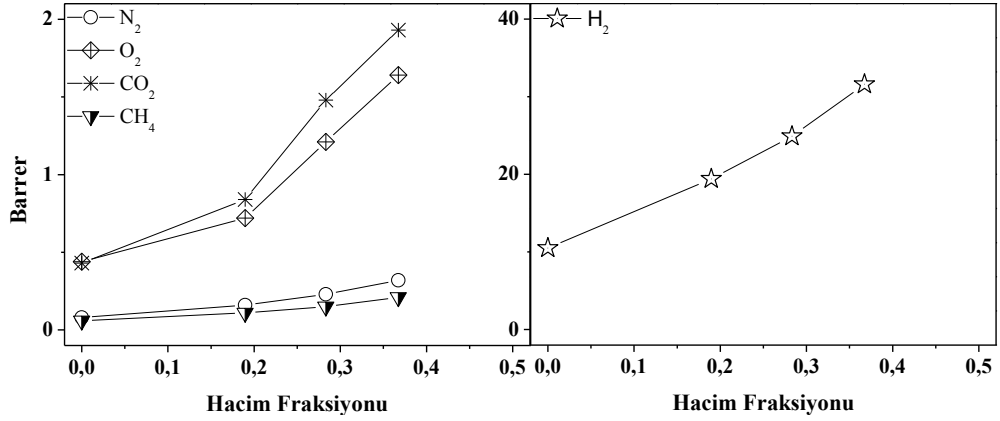
Tablo 4.4 ve Tablo 4.5 incelendiğinde hazırlanan COC membranların gaz geçirgenlik değerleri tüm dolgulu membranlarda gazların kinetik çapı arttıkça azalmaktadır.

Her iki yöntemle hazırlanan COC membranların gaz geçirgenlik değerleri arasında çok fazla bir fark olmamakla beraber EH yöntemi ile hazırlanan membranda gaz geçirgenlik değeri genel anlamda biraz daha yüksektir. Seçicilik değerleri incelendiğinde ise EH yöntemi ile hazırlanan dolgusuz COC membranın gaz seçicilik değerlerinin diğer yöntemle hazırlanan membrandan bir miktar daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu fark deneysel hata çerçevesinde değerlendirilebilecek düzeyde olmakla beraber farklı yöntemlerle hazırlanan membranlarda polimer zincir oryantasyonundaki (yönelim) farklılıktan ve uygulanan farklı termal işlemlerden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Dolgulu membranlarda ise dolgu oranındaki artışa paralel olarak özellikle Hidrojen gazı geçirgenliğinde ÇD yöntemi ile hazırlanan membranlardaki önemli artışa paralel olarak bu gazı içeren gaz çiftlerinin seçicilikleri aynı dolgu oranları için EH yöntemi ile hazırlanan membranlardan daha yüksek bulunmuştur.

ÇD ve EH yöntemleri ile hazırlanan kompozit membranlarda dolgunun etkisinin daha açık görülmesi amacıyla yapıdaki hacimce ZIF-8 fraksiyonuna göre gaz geçirgenlik değerlerinin değişimi Şekil 4.21 ve 4.22’de gösterilmiştir ( $d_{ZIF-8} = 0.95$ ,  $d_{COC} = 1.02$  g/cm<sup>2</sup>).



Şekil 4.21: ÇD yöntemi ile hazırlanan membranlarda gaz geçirgenlik değerlerinin yapıdaki hacimce ZIF-8 fraksiyonuna göre değişimi.



Şekil 4.22: EH yöntemi ile hazırlanan membranlarda gaz geçirgenlik değerlerinin yapıdaki hacimce ZIF-8 fraksiyonuna göre değişimi.

Her iki yöntemle hazırlanan COC/ZIF-8 (gözenek boyutu 3.4 Å) kompozit membranlarında tüm gazların geçirgenlik değerlerinin yapıdaki dolgu miktarının artmasıyla arttığı görülmektedir. Bu membranlarda kinetik çapı 3.4 Å'dan daha büyük olan O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> gazlarının geçirgenliğinin de COC membrana göre yüksek olması, polimer/dolgu arayüzeyinde mikro boyutlarda boşlukların oluştuğunu göstermektedir. Özellikle ÇD yöntemi ile hazırlanan membranlarda dolgunun % 40'a çıkarılması gaz geçirgenliklerinde saf COC membrana göre yaklaşık 8-13 kat artışa neden olmuştur. Bu ani artışın nedeni, ağırlık % 40 ZIF-8 dolgu oranında gaz geçişi için perkolasyon noktasının üstüne çıkılması ve dolgu oranındaki artış ile oluşan arayüzey kusurlarından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.

Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'de verilen seçicilik değerleri incelendiğinde dolgu miktarının artmasıyla H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> gaz çiftleri için COC/ZIF-8 kompozit membranların seçiciliklerinin azaldığı ve COC membrana göre daha düşük olduğu

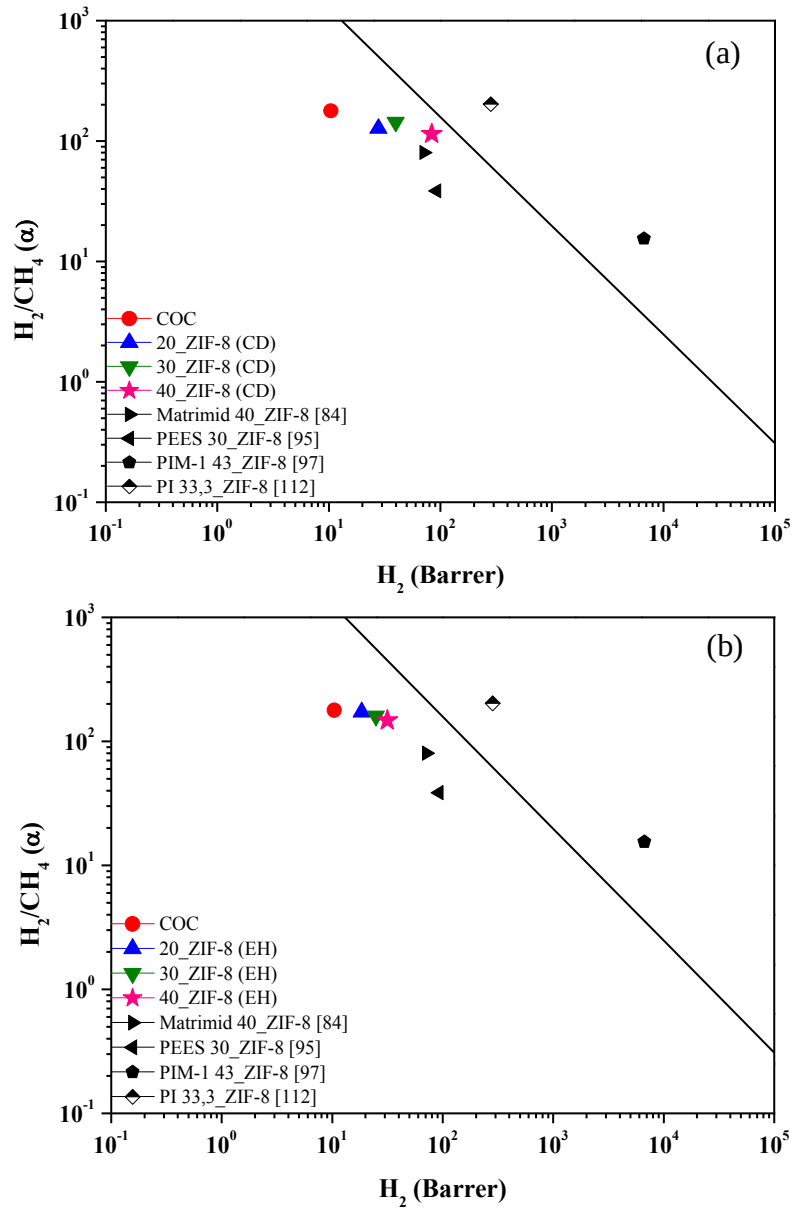
görülmüştür. Bu durumun polimer ile ZIF-8 kristalleri arasındaki boşlukların gaz geçirgenliğini arttırırken membranın boyut seçiciliğini azaltmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.  $O_2/N_2$  ve  $CO_2/CH_4$  gaz çiftleri için ise kompozit membranların seçicilik değerleri COC membran ile aynı ya da biraz daha yüksek olduğu görülmektedir.

ZIF-8/Matrimid hibrit membranların  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$  ve  $C_3H_8$  tekli gaz geçirgenlik ve  $H_2/N_2$ ,  $H_2/CH_4$ ,  $CO_2/CH_4$  ve  $O_2/H_2$  seçicilik özellikleri Ordenez ve diğ. [84] tarafından incelenmiştir. Yapılan bu çalışmada benzer şekilde ağırlıkça % 20, 30 ve 40 ZIF-8 dolgu oranlarında tüm gazlar için membranın geçirgenlik değerinin arttığı seçiciliklerinin ise azaldığı görülmüştür. Bu durum yapıya dolgu ilavesinin membranın serbest hacmini arttırmasından kaynaklandığı şeklinde açıklanmıştır.

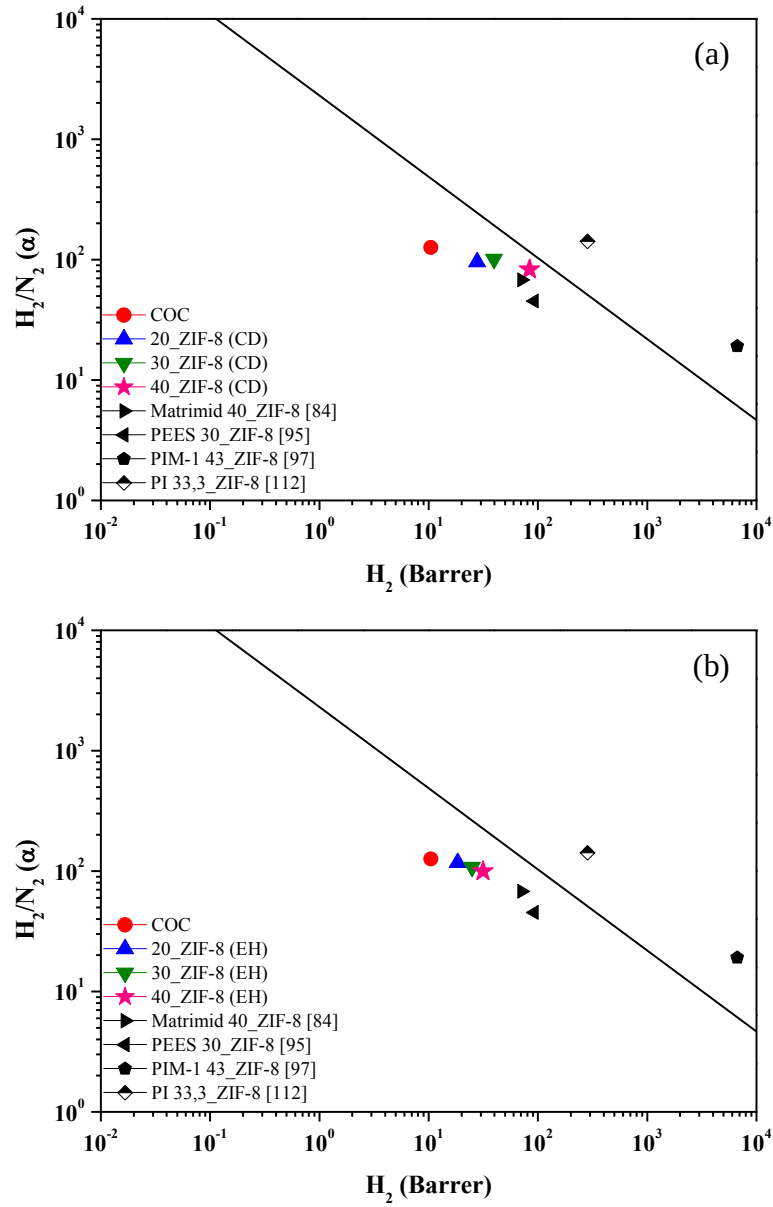
Seçicilik değerlerini arttırmak için uyumlaştırıcı olarak poli(isobütilen-alt-maleik anhidrit) (PIBMA) ilave edilmiştir. ÇD yöntemi ile uyumlaştırıcı kullanılarak hazırlanan membranların aynı bileşimdeki COC/ZIF-8 kompozit membrana göre hem gaz geçirgenliklerini hem de seçiciliklerini düşürdüğü tespit edilmiştir. Bu durumun uyumlaştırıcı polimerin dağılımının SEM analizi ile de belirlendiği gibi iri damlacıklar şeklinde olması ve COC/ZIF-8 arayüzey etkileşimine önemli bir katkı sağlamaması nedeni ile olduğu düşünülmektedir.

Farklı iki yöntem ile hazırlanan aynı kodlu membranların gaz geçirgenlik özellikleri incelendiğinde ÇD yöntemi ile hazırlanan membranların geçirgenlik değerlerinin daha yüksek, seçiciliklerinin ise daha düşük olduğu görülmektedir. TGA ile belirlenen dolgu oranları dikkate alınarak hazırlama yöntemlerini karşılaştırmak amacıyla 30\_ZIF-8 (EH) (ağ. % 26,9) ile daha düşük dolgu oranına sahip 20\_ZIF-8 (ÇD) (ağ. % 18,5) ya da 40\_ZIF-8 (EH) (ağ. % 35,1) ile 30\_ZIF-8 (ÇD) (ağ. % 30,2) kıyaslandığında benzer şekilde ÇD yöntemi ile hazırlanan membranların gaz geçirgenlik değerlerinin daha yüksek, seçiciliklerinin ise daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durumun mikroyapı bulgularında da tartışıldığı gibi ÇD yöntemi ile hazırlanan membranlarda ZIF-8'in yapıda daha homojen dağılması ve dolgu yığılımlarının biraz daha küçük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca dinamik mekanik analiz ile yapılan ölçümler, ÇD yöntemi ile hazırlanan membralarda ZIF-8 dolgu dağılımının diğer yöntemle hazırlanan membranlardan daha iyi olduğu sonucunu desteklemektedir.

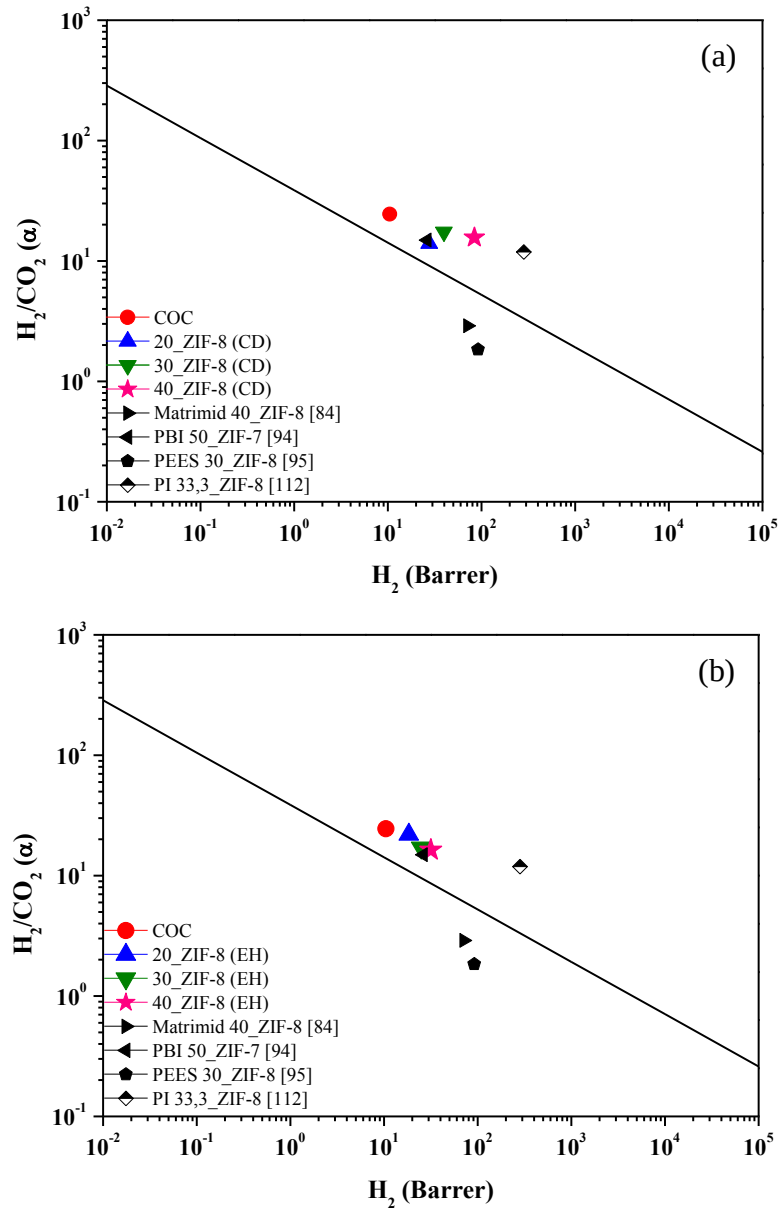
Her iki yöntemle de hazırlanan kompozit membranlarda gaz geçirgenlik değerleri dolgu miktarı ile artarken seçicilik değerlerinin saf COC membrana göre azalması, polimer-dolgu arayüzeyinde SEM analizi ile görüntülenemeyen boyutlarda boşlukların oluştuğunu göstermektedir. COC/ZIF-8 kompozit membranların gaz ayırma performanslarının saf COC membrana göre  $H_2/CH_4$  ve  $H_2/N_2$  ve  $H_2/CO_2$  gaz çiftleri için daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. ZIF-8 dolgu içeren membranların  $H_2/CH_4$ ,  $H_2/N_2$  ve  $H_2/CH_4$  seçicilik-geçirgenlik değerleri Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te literatürde benzer bileşime sahip bazı membranların değerleri ile karşılaştırılmaktadır.



**Şekil 4.23:** (a) ÇD, (b) EH yöntemleri ile farklı dolgu oranlarında hazırlanan COC/ZIF-8 kompozit membranların ve literatürdeki benzer çalışmaların  $H_2/CH_4$  gaz çifti Robeson üst sınır eğrisi grafiği.



**Şekil 4.24:** (a) ÇD, (b) EH yöntemleri ile farklı dolgu oranlarında hazırlanan COC/ZIF-8 kompozit membranların ve literatürdeki benzer çalışmaların  $H_2/N_2$  gaz çifti için Robeson üst sınır eğrisi grafiği.



**Şekil 4.25:** (a) ÇD, (b) EH yöntemleri ile farklı dolgu oranlarında hazırlanan COC/ZIF-8 kompozit membranların ve literatürdeki benzer çalışmaların  $H_2/CO_2$  gaz çifti için Robeson üst sınır eğrisi grafiği.

Şekil 4.23 ve Şekil 4.24 incelendiğinde ÇD yöntemi ile hazırlanan membranların  $H_2/CH_4$  ve  $H_2/N_2$  seçiciliği EH yöntemi ile hazırlanan membranlardan düşük olmasına rağmen  $H_2$  geçirgenliğindeki artışın çok daha fazla olmasından dolayı ÇD yöntemi ile hazırlanan membranların Robeson üst sınır eğrisine önemli oranda yaklaştığı görülmektedir. Literatürde yayınlanan, ZIF-8'in polimer esaslı gaz ayırma membranlarında dolgu olarak kullanılmasıyla hazırlanan membranlar ile tez kapsamında hazırlanan örneklerin değerleri karşılaştırıldığında COC esaslı membranların gaz ayırma

performanslarının (seçicilik ve geçirgenlik açısından) bu örneklerle mukayese edilebilir düzeyde olduğu ve hatta bazılarının daha yüksek değerlere sahip olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.25'te verilen  $H_2/CO_2$  gaz çifti için seçicilik değerlerine bakıldığında ise, saf polimer de dahil olmak üzere her iki yöntemle hazırlanan kompozit membranların seçicilik ve geçirgenlik değerleri Robeson üst sınır eğrisi üzerindedir. EH yöntemi ile hazırlanan membranlar dolgu oranının artmasıyla Robeson eğrisine paralel bir değişim gösterirken, ÇD yöntemi ile hazırlanan membranlar üst sınırın daha üstünde ayırma performansı göstermektedir.

Sonuç olarak membran hazırlama yöntemi ve ZIF-8 oranına bağlı olarak hem seçicilik hem de gaz geçirgenlik değerleri belirgin bir şekilde değişmiştir. Eriyik harmanlama yöntemi uygulandığı zaman gaz geçirgenlik değerleri ZIF-8 oranına paralel olarak polimerin gaz geçirgenlik değerlerinin yaklaşık 2-4.5 katı civarında artmakta iken bu değerler çözeltiden döküm yöntemi için yine ZIF-8 oranına bağlı olarak ve özellikle %40 ZIF-8 oranı için çok belirgin olmak kaydıyla yaklaşık 8-13 kat artmaktadır. Membranların seçicilik değerlerinin ise aynı oranda etkilenmediği, buna paralel olarak özellikle çözeltiden döküm yöntemi ile hazırlanan örneklerin belirli gaz çiftleri için geçirgenlik/seçicilik değerleri (membran performansı) Robeson üst sınır eğrisi dikkate alındığında daha da iyileşmiştir. Dolgu olarak HKUST-1 kullanımıyla çözeltiden döküm ve eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri Tablo 4.6 ve 4.7'de verilmiştir.

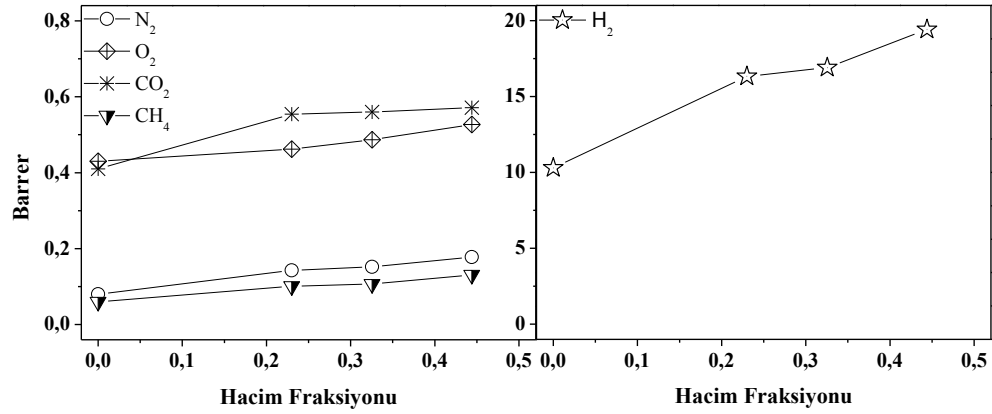
**Tablo 4.6:** ÇD yöntemi ile hazırlana farklı bileşimlerdeki membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri.

| Membran Kodu             | Geçirgenlik (Barrer) |       |        |       |        | Seçicilik ( $\alpha$ ) |             |            |           |            |
|--------------------------|----------------------|-------|--------|-------|--------|------------------------|-------------|------------|-----------|------------|
|                          | $N_2$                | $O_2$ | $CO_2$ | $H_2$ | $CH_4$ | $O_2/N_2$              | $CO_2/CH_4$ | $H_2/CH_4$ | $H_2/N_2$ | $H_2/CO_2$ |
| COC (ÇD)                 | 0,08                 | 0,43  | 0,41   | 10,3  | 0,06   | 5,2                    | 7,4         | 184,7      | 126,1     | 25,2       |
| 20_HKUST-1 (ÇD)          | 0,14                 | 0,46  | 0,55   | 16,3  | 0,10   | 3,2                    | 5,5         | 161,3      | 114,3     | 29,5       |
| 30_HKUST-1 (ÇD)          | 0,15                 | 0,49  | 0,56   | 16,9  | 0,11   | 3,2                    | 5,2         | 158,2      | 111,5     | 30,4       |
| 40_HKUST-1 (ÇD)          | 0,18                 | 0,53  | 0,57   | 19,4  | 0,13   | 3,0                    | 4,3         | 147,6      | 109,3     | 34,0       |
| 20_HKUST-1_10 PIBMA (ÇD) | 0,11                 | 0,40  | 0,48   | 13,7  | 0,08   | 3,5                    | 5,8         | 166,4      | 121,1     | 28,6       |
| 40_HKUST-1_20 PIBMA (ÇD) | 0,11                 | 0,36  | 0,47   | 12,8  | 0,08   | 3,3                    | 5,9         | 161,1      | 114,2     | 27,2       |

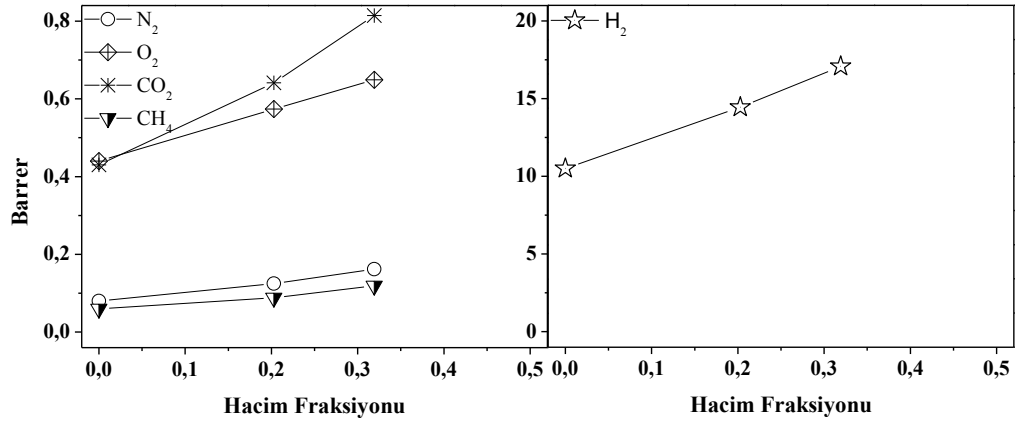
**Tablo 4.7:** EH yöntemi ile hazırlana farklı bileşimlerdeki membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri

| HKUST-1         | Geçirgenlik (Barrer) |                |                 |                |                 | Seçicilik ( $\alpha$ )         |                                  |                                 |                                |                                 |
|-----------------|----------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
|                 | N <sub>2</sub>       | O <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> |
| COC (EH)        | 0,08                 | 0,44           | 0,43            | 10,5           | 0,06            | 5,2                            | 7,3                              | 177,6                           | 124,7                          | 24,5                            |
| 20_HKUST-1 (EH) | 0,12                 | 0,57           | 0,64            | 14,4           | 0,09            | 4,6                            | 7,3                              | 164,2                           | 115,6                          | 22,5                            |
| 30_HKUST-1 (EH) | 0,16                 | 0,65           | 0,81            | 17,1           | 0,12            | 4,0                            | 6,8                              | 143,5                           | 105,4                          | 20,9                            |

ÇD ve EH yöntemleri ile hazırlanan kompozit membranlarda dolgunun etkisinin daha açık görülmesi amacıyla yapıdaki hacimce HKUST-1 fraksiyonuna göre gaz geçirgenlik değerlerinin değişimi Şekil 4.26 ve 4.27’de gösterilmiştir ( $d_{\text{HKUST-1}}=0.88$ ).



**Şekil 4.26:** ÇD yöntemi ile hazırlanan membranlarda gaz geçirgenlik değerlerinin yapıdaki hacimce HKUST-1 fraksiyonuna göre değişimi.



**Şekil 4.27:** EH yöntemi ile hazırlanan membranlarda gaz geçirgenlik değerlerinin yapıdaki hacimce HKUST-1 fraksiyonuna göre değişimi.

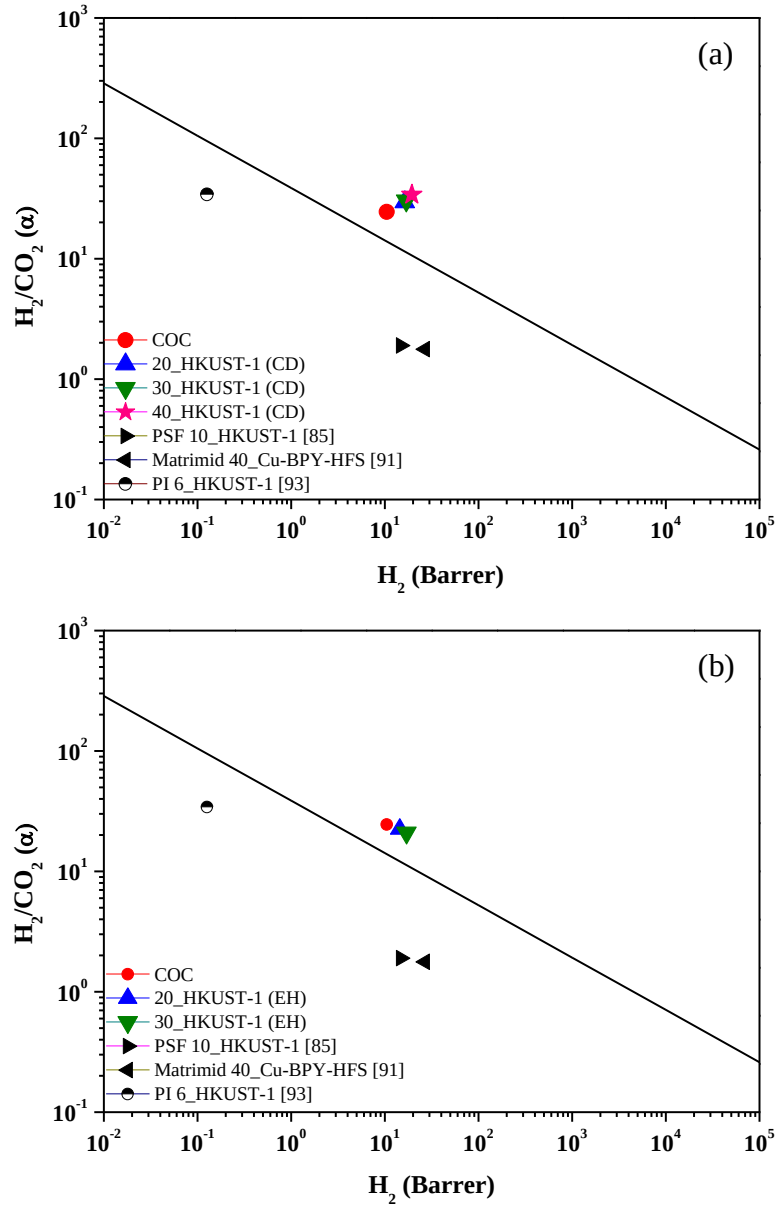
Tablo 4.6 ve 4.7 incelendiğinde her iki yöntemle de hazırlanan COC/HKUST-1 kompozit membranlarda dolgu miktarının artmasıyla tüm gazların geçirgenlik değerlerinin arttığı, seçiciliklerinin ise ÇD yöntemi ile hazırlanmış membranların  $H_2/CO_2$  seçiciliği dışında verilen diğer gaz çiftleri için dolgu miktarının artmasıyla azaldığı ve COC membrana göre daha düşük olduğu görülmektedir. Seçicilik değerlerini arttırmak için uyumlaştırıcı olarak poli(isobütilen-alt-maleik anhidrit) (PIBMA) ilave edilmiştir. ÇD yöntemi ile uyumlaştırıcı kullanılarak hazırlanan membranların aynı bileşimdeki COC/HKUST-1 kompozit membrana göre gaz geçirgenlik değerlerinin daha düşük olduğu, seçiciliklerinin ise çok fazla değişmediği tespit edilmiştir. Bu durumun uyumlaştırıcı polimerin dağılımının SEM analizi ile de belirlendiği gibi iri damlacıklar şeklinde olması nedeniyle yapıya önemli bir olumlu katkı sağlamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Aynı oranda HKUST-1 ve ZIF-8 ile hazırlanan kompozit membranların gaz geçirgenlik değerleri incelendiğinde, gözenek boyutu daha büyük olmasına rağmen HKUST-1 (6 Å) içeren membranlarının geçirgenlik değerlerinin ZIF-8 (3.4 Å) içeren membrandan daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun 6 Å boyutunda gözeneklere sahip HKUST-1 partiküllerinin gözeneklerinin polimer molekülleri ve yapıda bulunan safsızlıklarla tıkanmasından (pore blockage) kaynaklandığı düşünülmektedir.

Hu ve diğ. [93] PI/HKUST-1 kompozit membranlarının gaz ayırma özelliklerini inceledikleri çalışmada, HKUST-1'in yapısında bulunan hidrofobik organik bağların polimer zincirlerini absorpladığı ve bu nedenle dolgunun polimer içinde arayüzeyde boşluk kalmayacak şekilde gömüldüğünü belirtmişlerdir. PI'in HKUST-1'in gözeneklerinin tıkanması ve dolgu etrafında katılaşmış polimer tabakası oluşması nedeniyle gaz geçirgenlik değerlerinin dolgu ilavesiyle azaldığını bildirmişlerdir.

ÇD ve EH yöntemleriyle hazırlanmış membranların gaz ayırma özellikleri karşılaştırıldığında, gaz geçirgenlik değerleri arasında büyük bir fark olmamakla beraber ÇD yöntemi ile hazırlanan membranların gaz geçirgenlik değerlerinin EH yöntemi ile hazırlanan membrandan biraz daha düşük olduğu görülmektedir. Gazların seçicilik değerleri incelendiğinde ise genel olarak her iki yöntem arasında önemli bir farklılığın olmadığı belirlenmiştir. Yapılan değerlendirmeler sonucu HKUST-1 dolgu oranının artmasıyla kompozitlerin gaz geçirgenlik değerlerinin arttığı,  $O_2/N_2$ ,  $CO_2/CH_4$ ,  $H_2/CH_4$

ve  $H_2/N_2$  seçiciliklerinin düştüğü tespit edilmiştir. Bu gaz çiftleri için kompozit membranların gaz ayırım performanslarında saf COC membrana göre önemli bir değişim görülmemiştir.  $H_2/CO_2$  gaz çifti için ise hem  $H_2$  gaz geçirgenliği hem de  $H_2/CO_2$  seçiciliği artış göstermiştir. Şekil 4.28'de ÇD ve EH yöntemleri ile farklı dolgu oranlarında hazırlanan COC/HKUST-1 kompozit membranların ve literatürdeki benzer çalışmaların  $H_2/CO_2$  gaz çifti için Robeson üst sınır grafiği gösterilmektedir.



**Şekil 4.28:** (a) ÇD, (b) EH yöntemleri ile farklı dolgu oranlarında hazırlanan COC/HKUST-1 kompozit membranların ve literatürdeki benzer çalışmaların  $H_2/CO_2$  gaz çifti için Robeson üst sınır eğrisi grafiği.

Şekil 4.28 incelendiğinde, saf polimer de dahil olmak üzere her iki yöntemle hazırlanan kompozit membranların seçicilik ve geçirgenlik değerlerinin Robeson üst sınır eğrisinin üzerinde olduğu görülmektedir. EH yöntemi ile hazırlanan membranlar dolgu oranının artmasıyla Robeson eğrisine paralel bir değişim gösterirken, ÇD yöntemi ile hazırlanan membranların hem seçiciliklerinin hem de geçirgenliklerinin artması nedeniyle saf COC membrana göre daha iyi ayırma performansı göstermektedir.

Özet olarak; HKUST-1 oranına bağlı olarak gaz geçirgenlik değerleri orijinal polimere göre en fazla 2.25 kat civarında artmıştır. Bu artışta membran hazırlama yönteminin, ZIF-8 kullanımı durumunda belirlenenin aksine, önemli bir etkisinin olmadığı ayrıca dolgu oranındaki artışın da çalışılan aralıkta önemli bir katkı sağlamadığı görülmüştür.

Gaz geçirgenlik ve seçicilik sonuçlarından elde edilen verilere göre, membran formülasyonundaki dolgu miktarının artmasıyla gaz geçirgenlik değerlerinin arttığı, seçiciliklerin ise genel olarak azaldığı görülmüştür. Dolguların gaz ayırma performansına olan etkisi incelendiğinde ZIF-8 kullanılan membranların gaz geçirgenlik değerlerinin aynı oranda HKUST-1 içeren membranlardan çok daha yüksek olduğu, seçicilik değerlerinin ise genel olarak daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, çözeltiden döküm ve eriyik harmanlama yöntemleriyle dolgu olarak ZIF-8 ve HKUST-1 içeren siklo-olefin kopolimer (COC) esaslı kompozit membranlar hazırlanmıştır. Elde edilen kompozit membranların mikro-yapı, termal ve mekanik özellikleri ile gaz ayırma performansları incelenmiştir.

Hazırlanan kompozitlerin morfolojik özelliklerinin incelendiği taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmalarında her iki yöntemle hazırlanan COC/ZIF-8 ve COC/HKUST-1 kompozitlerinde dolgu ile polimer arayüzeyinde göze çarpan önemli boşlukların bulunmadığı ve partiküllerin polimer yapı içinde homojen bir şekilde dağıldıkları görülmektedir. Yaklaşık 5  $\mu\text{m}$  olduğu belirlenen ZIF-8 aglomeratlarının uygulanan fiziksel işlemler sonucu dağıldığı ve membran içinde 1  $\mu\text{m}$ 'den daha küçük boyutlarda olduğu tespit edilmiştir. Yaklaşık 15-25  $\mu\text{m}$  boyutunda olan HKUST-1 partiküllerinin de benzer şekilde membran içince dağıldığı ve daha küçük boyutlarda olduğu belirlenmiştir. Ancak kompozit membranlarda ZIF-8 partiküllerinin boyutlarının HKUST-1 partiküllerinin boyutlarının yaklaşık olarak 1/10 kadardır. Hazırlama yöntemleri karşılaştırıldığında ise çözeltiden döküm yöntemiyle hazırlanan kompozitlerde partikül yığılımlarının eriyik harmanlamadan bir miktar daha küçük olduğu görülmektedir.

Kompozitlerde polimer matris olarak kullanılan COC, aktive edilen MOF'lar ve bunlardan hazırlanan kompozitlerin ısı kararlılıklarının incelenmesi ve kompozitlerdeki dolgu oranlarının kontrolü termogravimetrik analiz (TGA) ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler ile COC'nin 440  $^{\circ}\text{C}$ , ZIF-8'in 350  $^{\circ}\text{C}$  ve HKUST-1'in 305  $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar herhangi bir bozunmaya uğramadıkları saptanmıştır. Farklı orarlarda ZIF-8 içeren ÇD ve EH yöntemleriyle hazırlanan kompozitlerin TGA eğrileri incelendiğinde, EH yöntemi ile hazırlanan kompozitlerde ZIF-8'i bozunma sıcaklığına kadar ağırlık kaybının çok az olduğu belirlenmiştir. ÇD yöntemi ile hazırlanan kompozitlerde ise küttelede bu sıcaklığa kadar yapıda kalan kloroformun uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülen ve dolgu oranının artmasıyla artan bir kaybın olduğu gözlenmiştir. 700  $^{\circ}\text{C}$ 'de kalıntı olarak

bulunan ZnO miktarından hesaplanan ağırlıkça yüzde dolgu oranları incelendiğinde EH yöntemi ile hazırlanan membranlarda ZIF-8 oranının beklenilenden daha düşük olduğu saptanmıştır. ÇD yöntemi ile hazırlanan membranlarda ise beklenen ile hesaplanan dolgu oranları arasındaki fark daha azdır.

Farklı dolgu oranlarında HKUST-1 ile hazırlanan membranların TGA eğrileri incelendiğinde, hem ÇD hem de EH yöntemleriyle hazırlanan kompozitlerde dolgunun bozunma sıcaklığı olan 305 °C'e kadar yapıya adsorplanan nem ve kloroformun uzaklaşmasından kaynaklanan belirgin ağırlık kayıplarının olduğu gözlenmiştir. 700 °C'de kalıntı olarak bulunan CuO miktarından hesaplanan ağırlıkça yüzde dolgu oranları incelendiğinde EH yöntemi ile hazırlanan membranlar için hesaplanan dolgu oranının beklenilenden biraz daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Hazırlanan kompozitlerin dinamik mekanik analizinden, kompozitlerin elastik modülleri (E) ve faz açıları ( $\tan \delta$ ) gibi parametreler belirlenmiştir. Kompozitlerde dolgu miktarının artmasıyla birlikte camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda elastik modül değerinin polimer malzemeye oranla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Hazırlama yöntemleri karşılaştırıldığında ÇD yöntemiyle hazırlanan aynı bileşimdeki kompozitlerin elastik modül değerinin EH yöntemi ile hazırlananlardan daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durumun ÇD yöntemiyle membran hazırlama işlemi sırasında ultrasonik karıştırmanın etkisiyle partikül yığılımlarının bir miktar daha küçük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.  $\tan \delta$  değerlerinden belirlenen kompozitlerin camsı geçiş sıcaklıkları incelendiğinde EH yöntemi ile hazırlanan membranların  $T_g$  değerlerinin COC membrana göre çok değişmediği, ÇD yöntemi ile hazırlananların  $T_g$  değerlerinin ise yapıdan uzaklaştırılamayan organik çözücünün plastikleştirici etki yapmasından dolayı biraz daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu partiküller ile dolgu arasında güçlü bir etkileşimin olmadığını göstermektedir.

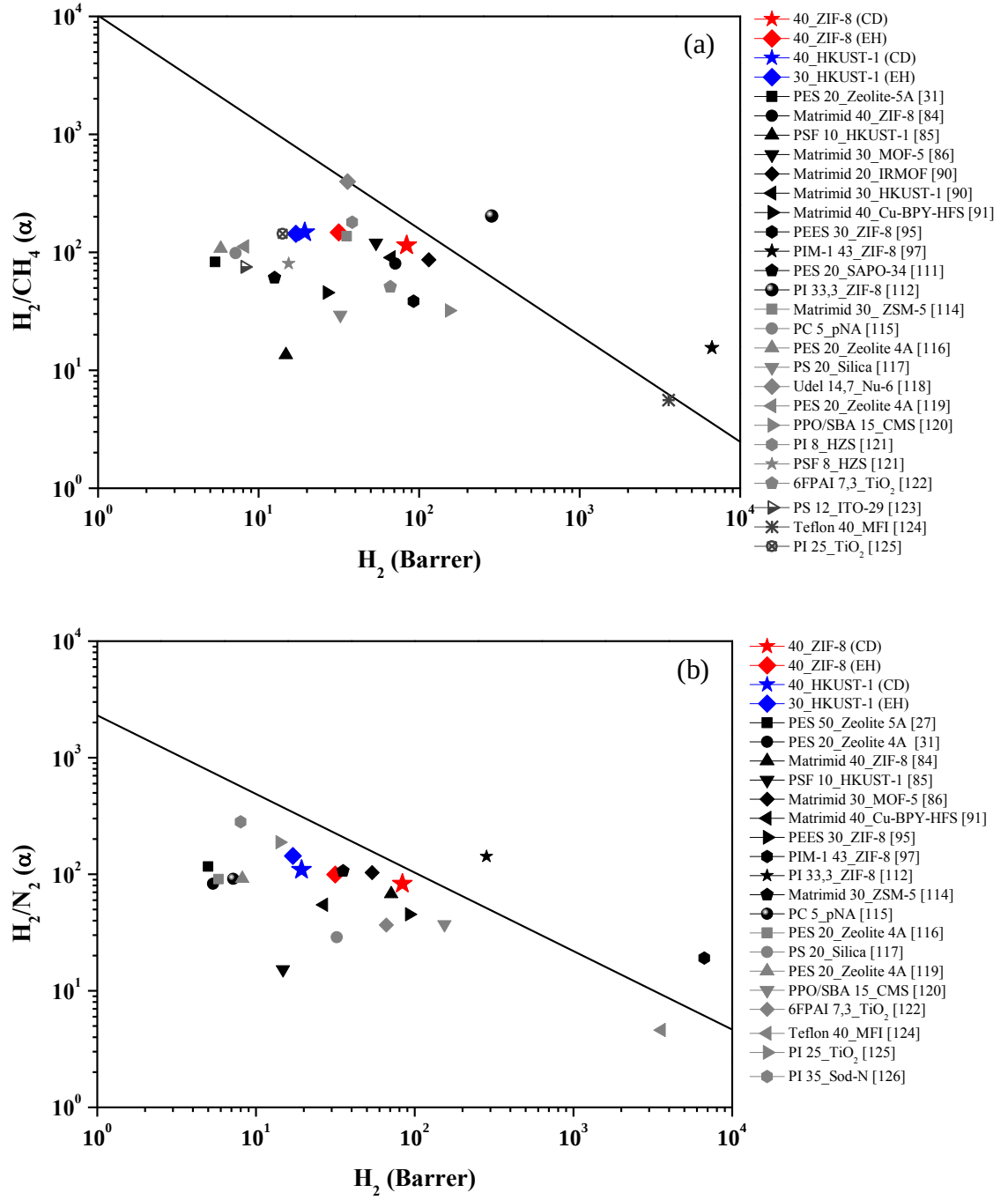
Kompozitlerin gaz ayırma özellikleri incelendiğinde,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  ve  $CH_4$  gaz geçirgenlik değerlerinin membran formülasyonundaki ZIF-8 ve HKUST-1 dolgu miktarlarının artmasıyla arttığı görülmektedir. Seçicilik değerlerinin  $O_2/N_2$  ve  $CO_2/CH_4$  gaz çiftleri için değişmediği ya da çok az arttığı ancak  $H_2/CH_4$ ,  $H_2/N_2$  ve  $H_2/CO_2$  gaz çiftleri için seçiciliklerin genel olarak azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca ZIF-8 ile hazırlanan kompozit membranların gaz geçirgenlik değerlerinin aynı oranda HKUST-1

ile hazırlananlara kıyasla çok daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun ZIF-8 partiküllerinin boyutlarının çok daha düşük olması ve ZIF-8'e göre daha büyük olan HKUST-1'in gözeneklerinin polimer molekülleri ve yapıda bulunan safsızlıklarla tıkanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

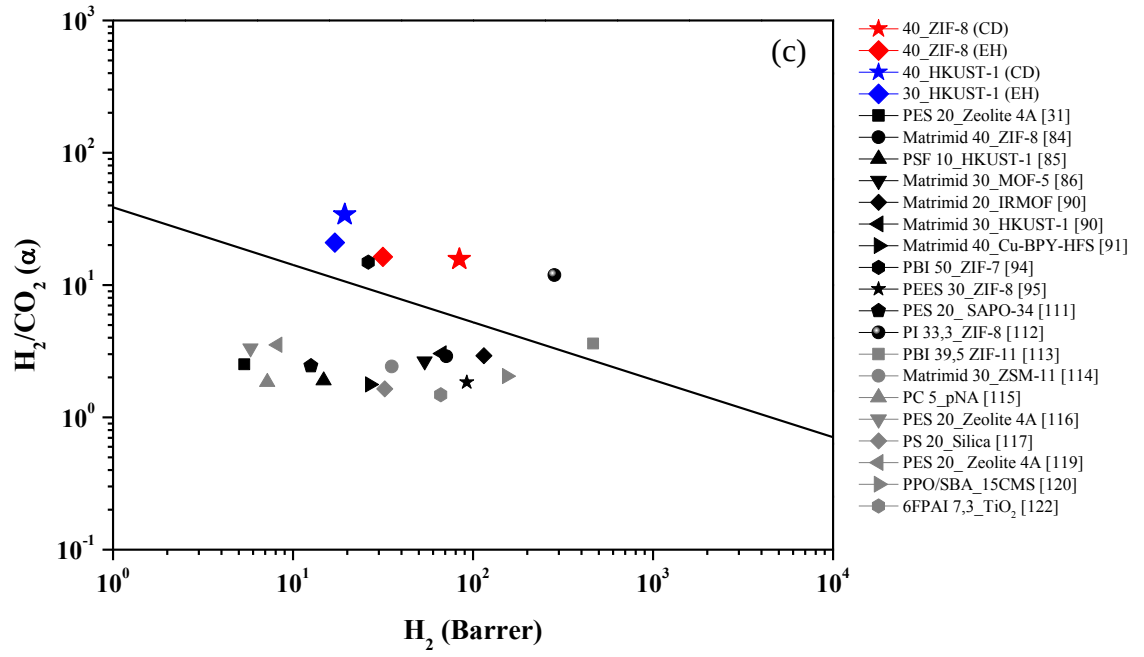
Hazırlama yöntemleri karşılaştırıldığında çözeltiden döküm yöntemi ile hazırlanan COC/ZIF-8 kompozitlerinde gaz geçirgenliğinin aynı oranda dolgu içeren eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlananlardan çok daha yüksek olduğu, seçiciliklerinin ise bir miktar daha düşük olduğu belirlenmiştir. COC/HKUST-1 kompozitlerinde ise ZIF-8 kullanımı durumunda belirlenenin aksine, hazırlama yönteminin gaz ayırma özelliklerinde önemli bir etkisinin olmadığı ayrıca dolgu oranındaki artışın da önemli bir katkı sağlamadığı görülmüştür.

ZIF-8 ve HKUST-1 ile hazırlanan kompozit membranların gaz ayırma özelliklerinin Robeson grafiğiyle değerlendirilmesi sonucunda bu membranların  $H_2$ 'nin  $CH_4$ ,  $N_2$  ve  $CO_2$ 'den ayırımında yüksek performans gösterdiği belirlenmiştir. Çözeltiden döküm yöntemi ile hazırlanan COC/ZIF-8 kompozit membranlarında formülasyondaki dolgu miktarının artmasıyla genel olarak seçicilik değerlerinde azalma olmasına rağmen gaz geçirgenliklerindeki artışın çok fazla olması nedeniyle gaz ayırma performansı artmaktadır. Bu nedenlerden dolayı en yüksek ZIF-8 oranına sahip 40\_ZIF-8 (ÇD) kodlu membranın en iyi gaz ayırma performansı gösterdiği tespit edilmiştir. HKUST-1 ile hazırlanan kompozit membranlarda da benzer şekilde en yüksek dolgu oranına sahip 40\_HKUST-1 (ÇD) kodlu membranın en iyi gaz ayırma performansı gösterdiği belirlenmiştir.

Yapılan bu çalışmada farklı gaz çiftleri için en iyi gaz ayırma performansı gösteren membranlar ile günümüze kadar farklı tipte inorganik dolgularla hazırlanan bazı hibrit membranların gaz geçirgenlik ve seçicilikleri Şekil 5.1'de Robeson üst sınır grafiğinde gösterilmiştir. Şekil 5.1 incelendiğinde 40\_ZIF-8 (ÇD) kodlu membranın  $H_2/CH_4$  ve  $H_2/N_2$  gaz çiftleri için literatürde verilen farklı tipte inorganik dolgu içeren hibrit membranların bir çoğundan daha iyi gaz ayırma performansına sahip ve Robeson üst sınırına oldukça yakın olduğu görülmektedir.  $H_2/CO_2$  gaz çifti için ise her iki farklı MOF'la hazırlanan membranların Robeson üst sınırının üstünde ve literatürde verilen hibrit membranların birkaçı ile benzer birçoğundan da daha iyi gaz ayırma performansı gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 5.1: (a)  $H_2/CH_4$ , (b)  $H_2/N_2$  ve (c)  $H_2/CO_2$  gaz çifti için Robeson üst sınır eğrisi grafiği.



Şekil 5.2 (devam): (a)  $H_2/CH_4$ , (b)  $H_2/N_2$  ve (c)  $H_2/CO_2$  gaz çifti için Robeson üst sınır eğrisi grafiği.

## KAYNAKLAR

- [1]. Seader, J.D. and Henley, E.J., 2005, *Seperation process principles*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley and Sons, United State of America, ISBN: 978-0471464808.
- [2]. Baker, R.W., 2004, *Membrane technology and applications*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley and Sons, England, ISBN: 0-470-85445-6.
- [3]. Mulder, M., 1996, *Basic principles of membrane technology*, 2<sup>nd</sup> ed., Kluwer Academic Publisher, London, ISBN 0-7923-4248-8.
- [4]. Pinto, C.G., Laespada, M.E.F., Pavon, J.L.P. and Cordero, B.M., 1999, Analytical applications of separation techniques through membranes, *Laboratory automation and information management*, 34 (2), 115-130.
- [5]. Fried, J.R., 2003, *Polymer science and technology*, 2<sup>nd</sup> ed., Prentice-Hall, Richmond, ISBN: 0130181684.
- [6]. Noble, R.D. and Stern, S.A., 1995, *Membranes separation technology: principles and applications*, Elsevier , Amsterdam, ISBN: 978-0-444-81633-7.
- [7]. Salt, Y. and Dinçer, S., 2006, An option for special saparation operations: membrane processes, *Journal of engineering and natural sciences*, 4, 1-23.
- [8]. Baker, R.W., 2002, Future directions of membrane gas separatin technology, *Industrial and engineering chemistry research*, 41 (6), 1393-1411.
- [9]. Spillman, R.W., 1989, Economics of gas separation membranes, *Chemical engineering progress*, 85 (1), 41-62.
- [10]. Fritzsche, A.K. and Kurz, J.E., 1990, *Handbook of industrial membrane technology*, Noyes Publications, New Jersey.
- [11]. Chung, T.S., Jiang, L.Y. and Kulprathipanja, S., 2007, Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation, *Progress polymer science*, 32 (4), 483-507.
- [12]. Nunes, S.P., and Peinemann, V., 2006, *Membrane technology: in the chemical industry*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley, Weinheim, ISBN: 978-3-527-31316-7.
- [13]. Bickel, C.S. and Koros, W.J., 1999, Improvement of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation characteristics of polyimide by chemical crosslinking, *Journal of membrane science*, 155 (1), 145-154.
- [14]. Aoki, T., 1999, Macromolecular design of permselective membranes, *Progress in polymer science*, 24 (7), 951-993.

- [15]. Freeman, B.D., 1999, Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes, *Macromolecules*, 32 (2), 375-380.
- [16]. Robeson, L.M., 1991, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, *Journal of membrane science*, 62 (2), 165-185.
- [17]. Robeson, L.M., 2008, The upper bound revisited, *Journal of membrane science*, 320 (1), 390-400.
- [18]. Liu, Q., Wand, T., Liang, C., Zhang, B., Liu, S., Cao, Y. and Qiu, J., 2006, Zeolite married to carbon: a new family of membrane materials with excellent gas separation performance, *Chemistry of materials*, 18 (26), 6283-6288.
- [19]. Aroon, M.A., Ismail, A.F., Matsuura, T. and Rahmeti, M.M., 2010, Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation, *Separation and purification technology*, 75 (3), 229-242.
- [20]. Paglieri, S.N. and Way, J.D., 2002, Innovations in palladium membrane research, *Separation and purification reviews*, 31 (1), 1-169.
- [21]. Paul, D.R. and Kemp, D.R., 1973, The diffusion time lag in polymer membranes containing adsorptive fillers, *Journal and polymer science*, 41 (1), 79-93.
- [22]. Kulprathipanja, S., Neuzil, R.W. and Li N.N., 1992, Gas separation by means of mixed matrix membranes, US Patent 5,127,925.
- [23]. Vu, D.Q., Koros, W.J. and Miller, S.J., 2003, Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves I. preparation and experimental results, *Journal of membrane science*, 211 (2), 311-334.
- [24]. Anson, M., Marchese, J., Garis, E., Ochoa, N. and Pagliero, C., 2004, ABS copolymer-activated carbon mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation, *Journal of membrane science*, 243 (1-2), 18-29.
- [25]. Jeong, H.K., Krych, W., Ramanan, H., Nair, S., Marand, E. and Tsapatsis M., 2004, Fabrication of polymer/selective-flake nanocomposite membranes and their use in gas separation, *Chemistry of materials*, 16 (20), 3838-3845.
- [26]. Rojey, A.R., Deschamps, A., Grehier, A. and Robert E., 1990, Process for separation of the constituents of mixture in the gas pase using a composite membrane, US Patent 4,925,459.
- [27]. Li, Y., Chung, T.S., Cao, C. and Kulprathipanja, S., 2005, The effects of polymer chain rigidification, zeolite pore size and pore blockage on polyethersulfone (PES)-zeolite A mixed matrix membranes, *Journal of membrane science*, 260 (1-2), 45-55.
- [28]. Zhang, Y., Musselman, I.H., Ferraris, J.P. and Balkus, K.J., 2008, Gas permeability properties of mixed-matrix matrimid membranes containig a carbon aerogel: a material with both micropores and mesopores, *Industrial and engineering chemistry research*, 47 (8), 2794-2802.

- [29]. Moore, T.T. and Koros, W.J., 2005, Non-ideal effects in organic-inorganic materials for gas separation membranes, *Journal of molecular structure*, 739 (1-3), 87-98.
- [30]. Hibshman, C., Cornelius, C.J. and Marand, E., 2003, The gas separation effects of annealing polyimide organosilicate hybrid membranes, *Journal of membrane science*, 211 (1), 25-40.
- [31]. Li, Y., Guan, H.M., Chung, T.S. and Kulprathipanja, S., 2006, Effects of novel silane modification of zeolite surface on polymer chain rigidification and partial pore blockage in polyethersulfone (PES)-zeolite A mixed matrix membranes, *Journal of membrane science*, 275 (1-2), 17-28.
- [32]. Pechar, T.W., Kim, S., Vaughan, B., Marand, E., Tsapatsis, M., Jeong, H.K. and Cornelius, C.J., 2006, Fabrication and characterization of polyimide-zeolite mixed matrix membranes for gas separations, *Journal of membrane science*, 277 (1-2), 195-202.
- [33]. Mahajan, R. and Koros, W.J., 2000, Factors controlling successful formation of mixedmatrix gas separation materials, *Industrial engineering chemistry research*, 39 (8), 2692-2696.
- [34]. Mahajan, R., Burns, R., Schaeffer, M. and Koros W.J., 2002, Challenges in forming successful mixed matrix membranes with rigid polymeric materials, *Journal of applied polymer science*, 86 (4), 881-890.
- [35]. Hacırlıoğlu, P., Toppare, L. and Yılmaz, L., 2003, Polycarbonate-polypyrrole mixed matrix gas separation membranes, *Journal of membrane science*, 225 (1-2), 51-62.
- [36]. Moore, T.T., Mahajan, R., Vu, D.Q. and Koros, W.J., 2004, Hybrid membrane materials comprising organic polymers with rigid dispersed phases, *American institute of chemical engineers*, 50 (2), 311-321.
- [37]. Duval, J.M., Kemperman, A.J.B., Folkers, B., Mulder, M.H.V., Desgrandchamps, G. and Smolders, C.A., 1994, Preparation of zeolite filled glassy polymer membrane, *Journal of application polymer science*, 54 (4), 409-418.
- [38]. Mahajan, R. and Koros, W.J., 2002, Mixed matrix membrane materials with glassy polymer, part 1, *Polymer engineering and science*, 42 (7), 1420-1431.
- [39]. Hillock, A.M.W., Miller, S.J. and Koros, W.J., 2008, Crosslinked mixed matrix membranes for the purification of natural gas: effects of sieve surface modification, *Journal of membrane science*, 314 (1-2), 193-199.
- [40]. Vankelecom, I.F.J., Broeck, S.V., Merckx, E., Geerts, H., Grobet, P. and Uytterhoeven, J.B., 1996, Silylation to improve incorporation of zeolites in polyimide films, *The journal physical chemistry*, 100 (9), 3753-3758.

- [41]. Ismail, A.F., Kusworo, T.D. and Mustafa, A., 2008, Enhanced gas permeation performance of polyethersulfone mixed matrix hollow fiber membranes using novel dynasylan ameo silane agent, *Journal of membrane science*, 319 (1-2), 306-312.
- [42]. Husain, S. and Koros, W.J., 2007, Mixed matrix hollow fiber membranes made with modified HSSZ-13 zeolite in polyetherimide polymer matrix for gas separation, *Journal of membrane science*, 288 (1-2), 195-207.
- [43]. Jiang, L.Y., Chung, T.S. and Kulprathipanja, S., 2006, An investigation to revitalize the separation performance of hollow fibers with a thin mixed matrix composite skin for gas separation, *Journal of membrane science*, 276 (1-2), 113-125.
- [44]. Mahajan, R. and Koros, W.J., 2002, Mixed matrix membrane materials with glassy polymers, part 2, *Polymer engineering and science*, 42 (7), 1432-1441.
- [45]. Ismail, A.F., Rahim, R.A. and Rahman, W.A.W.A., 2008, Characterization of polyethersulfone/Matrimid 5218 miscible blend mixed matrix membranes for O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas separation, *Separation and purification technology*, 63 (1), 200-206.
- [46]. Duval, J.M., Folkers, B., Mulder, M.H.V., Desgrandchamps, G. and Smolders, C.A., 1993, Adsorbent-filled membranes for gas separation part 1. Improvement of the gas separation properties of polymeric membranes by incorporation of microporous adsorbents, *Journal of membrane science*, 80 (1), 189-198.
- [47]. Zornoza, B., Tellez, C., Coronas, J., Gascon, J. and Kapteijn, F., 2013, Metal organic framework based mixed matrix membranes: an increasingly important field of research with a large application potential, *Microporous and mesoporous materials*, 166, 67-78.
- [48]. Cong, H., Radosz, M., Towler, B.F. and Shen, Y., 2007, Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas separation, *Separation and purification technology*, 55 (3), 281-291.
- [49]. Stephen, R., Ranganathaiah, C., Varghese, S., Joseph, K. and Thomas, S., 2006, Gas transport through nano and micro composites of natural rubber (NR) and their blends with carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR) latex membranes, *Polymer*, 47 (3), 858-870.
- [50]. Liu, H., 1997, Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanopowder enwrapped by organic membrane with microwave induced plasma method, *Huaxue tongbao*, 10, 44-46.
- [51]. Patel, N.P., Miller, A.C. and Spontak, R.J., 2003, Highly CO<sub>2</sub>-permeable and selective polymer nanocomposite membranes, *Advanced materials*, 15 (9), 729-733.
- [52]. Nunes, S.P., Peinenmann, K.V., Ohlrogge, K., Alpers, A., Keller, M. and Pires, A.T.N., 1999, Membranes of poly(ether imide) and nanodispersed silica, *Journal of membrane science*, 157 (2), 219-226.
- [53]. Livage, J. and Sanchez, C., 1992, Sol-gel chemistry, *Journal of non-crystalline solids*, 145, 11-19.

- [54]. Iwata, M., Adachi, T., Tomidokoro, M., Ohta, M. and Kobayashi, T., 2003, Hybrid sol-gel membranes of polyacrylonitrile-tetraethoxysilane composites for gas permselectivity, *Journal applied polymer science*, 88 (7), 1752-1759.
- [55]. Gür, T.M., 1994, Permselectivity of zeolite filled polysulfone gas separation membranes, *Journal of membrane science*, 93 (3), 283-289.
- [56]. Li, H., Eddaoudi, M., Keefte, M.O. and Yaghi, O.M., 1999, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Letters to nature*, 402, 276-279.
- [57]. Kuppler, R.J., Timmons, D.J., Fang, Q.R., Li, J.R., Makal, T.A., Young, M.D., Yuan, D., Zhao, D., Zhuang, W. and Zhou, H.C., 2009, Potential applications of metal-organic framework, *Coordination chemistry reviews*, 253 (23), 3042-3066.
- [58]. Haldoupis, E., Nair, S. and Sholl, D.S., 2010, Efficient calculation of diffusion limitations in metal organic framework materials: A tool for identifying materials for kinetic separations, *American institute of chemical engineers*, 132 (21), 7528-7539.
- [59]. Zacher, D., Liu, J.N., Huber, K. and Fischer, R.A., 2009, Nanocrystals of [Cu<sub>3</sub>(btc)<sub>2</sub>] (HKUST-1): a combined time-resolved light scattering and scanning electron microscopy study, *Chemical communication*, 9, 1031-1033.
- [60]. Chui, S.S.Y., Lo, S.M.F., Charmant, J.P.H., Orpen, A.G. and Williams, I.D., 1999, A chemically functionalizable nanoporous material [Cu<sub>3</sub>(TMA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>], *Science*, 283 (5405), 1148-1150.
- [61]. Prestipino, C., Regli, L., Vitillo, J.G., Bonino, F., Damin, A., Lamberti, C., Zecchina, A., Solari, P.L., Kongshaug, K.O. and Bordiga, S., 2006, Local structure of framework Cu(II) in HKUST-1 metallorganic framework: spectroscopic characterization upon activation and interaction with adsorbates, *Chemistry of materials*, 18 (15), 1337-1346.
- [62]. Gascon, J., Aguado, S. and Kapteijn, F., 2008, Manufacture of dense coatings of Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> (HKUST-1) on  $\alpha$ -alumina, *Microporous mesoporous materials*, 113 (1-3), 132-138.
- [63]. Guo, H., Zhu, G., Hewitt, I.J. and Qiu, S., 2009, Twin copper source growth of metal-organic framework membrane: Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> with high permeability and selectivity for recycling H<sub>2</sub>, *American institute of chemical engineers*, 131 (5), 1646-1647.
- [64]. Gascon, J., Aguado, S. and Kapteijn, F., 2008, Manufacture of dense coatings of Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> (HKUST-1) on  $\alpha$ -alumina, *Microporous and Mesoporous Materials*, 113 (1-2), 132-138.
- [65]. Arnold, M., Kortunov, P., Jones, D.J., Nedellec, Y., Karger, J., and Caro, J., 2007, Oriented crystallization on supports and anisotropic mass transport of the metal-organic framework manganese formate, *European journal inorganic chemistry*, 2007 (1), 60-64.

- [66]. Liu, Y., Ng, Z., Khan, E.A., Jeong, H.K., Ching, C.B. and Lai, Z.P., 2009, Synthesis of continuous MOF-5 membranes on porous  $\alpha$ -alumina substrates, *Microporous mesoporous materials*, 118 (1-3), 296-301.
- [67]. Yoo, Y., Lai, Z. and Jeong, H.K., 2009, Fabrication of MOF-5 membranes using microwave-induced rapid seeding and solvothermal secondary growth, *Microporous mesoporous materials*, 123 (1-3), 100-106.
- [68]. Zhao, Z., Ma, X., Li, Z. and Lin, Y.S., 2011, Synthesis, characterization and gas transport properties of MOF-5 membranes, *Journal of membrane science*, 382 (1-2), 82-90.
- [69]. Park, K.S., Ni, Z., Cote, A.P., Choi, J.Y., Huang, R.D., Uribe-Romo, F.J., Chae, H.K., O'Keeffe, M. and Yaghi, O.M., 2006, Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Proceeding of the national academy sciences of the United States of America*, 103 (27), 10186-10191.
- [70]. Zhang, C., Dai, Y., Johnson, J.R., Karvan, O. and Koros, W.J., 2012, High performance ZIF-8/6FDA/AM mixed matrix membrane for propylene/propane separations, *Journal of membrane science*, 389 (1), 34-42.
- [71]. Demessence, A., Boissiere, C., Grosso, D., Horcajada, P., Serre, C., Ferey, G., Soler-Illia, G.J.A.A. and Sanchez, C., 2010, Adsorption properties in high optical quality nano ZIF-8 thin films with tunable thickness, *Journal of materials chemistry*, 20 (36), 7676-7681.
- [72]. Venna, S.R. and Carreon, M.A., 2010, Highly permeable zeolite imidazolate framework-8 membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation, *American institute of chemical engineers*, 132 (1), 76-78.
- [73]. Shah, M., Kwon, H.K., Tran, V., Sachdeva, S. and Jeong H.K., 2013, One step in situ synthesis of supported zeolitic imidazolate framework ZIF-8 membranes: role of sodium formate, *Microporous and mesoporous materials*, 165 (1), 63-69.
- [74]. Pan, Y., Li, T., Lestari, G. and Lai, Z., 2012, Effective separation of propylene/propane binary mixtures by ZIF-8 membranes, *Journal of membrane science*, 390-391, 93-98.
- [75]. Hermes, S., Zacher, D., Baunemann, A., Woll, C. and Fischer, R.A., 2007, Selective growth and MOCVD loading of small single crystals of MOF-5 at alumina and silica surfaces modified with organic self-assembled monolayers, *Chemistry of materials*, 19 (9), 2168-2173.
- [76]. Yaghi, O.M. and Li, H.L., 1995, Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels, *American institute of chemical engineers*, 117 (41), 10401-10402.
- [77]. Surble, S., Millange, F., Serre, C., Ferey, G. and Walton, R.I., 2006, An EXAFS study of the formation of a nanoporous metal-organic framework: evidence for the retention of secondary building units during synthesis, *Chemical communications*, 14, 1518-1520.

- [78]. Shah, M., McCarty, M.C., Sachdeva, S., Lee, A.K. and Jeong, H.K., 2011, Current status of metal-organic framework membranes for gas separation: promises and challenges, *Industrial and engineering chemistry research*, 51 (5), 2179-2199.
- [79]. Mondloch, J.E., Karagiari, O., Farha, O.K. and Hupp, J.T., 2013, Activation of metal organic framework materials, *Design and understanding of solid-state and crystalline materials*, 15 (45), 9258-9264.
- [80]. Li, J.R., Sculley, J. and Zhou, H.C., 2012, Metal-organic framework for separations. *Chemical reviews*, 112 (2), 869-932.
- [81]. Wang, Z. and Cohen, S.M., 2009, Postsynthetic modification of metalorganic frameworks, *Chemical society reviews*, 38 (5), 1315-1329.
- [82]. Yehia, H., Pisklak, T.J., Ferraris, J.P., Balkus, K.J. and Musselman I.H., 2004, Methane facilitated transport using copper(II) biphenyl dicarboxylate-triethylenediamine/poly(3-hexylthiophene) mixed matrix membranes, *Polymer preprints*, 45, 35-36.
- [83]. Nafisi, V. and Hagg, M.B., 2014, Gas separation properties of ZIF-8/6FDA-durane daimine mixed matrix membrane, *Separation purification technology*, 128 (13), 31-38.
- [84]. Ordonez, M.J.C., Balkus K.J., Ferraris, J.P. and Musselman, I.H., 2010, Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid mixed-matrix membranes, *Journal of membrane science*, 361 (1-2), 28-37.
- [85]. Car, A., Stropnik, C. and Peinemann, K.V., 2006, Hybrid membrane material with different metal-organic framework (MOFs) for gas separation, *Desalination*, 200 (1), 424-426.
- [86]. Perez, E.V., Balkus, K.J., Ferraris, J.P. and Musselman, I.H., 2009, Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations, *Journal of membrane science*, 328 (1-2), 165-173.
- [87]. Duan, C., Kang, G., Liu, D., Wang, L., Jiang, C., Cao, Y. and Yuan, Q., 2014, Enhanced gas separation properties of metal organic frameworks/polyetherimide mixed matrix membranes, *Journal of applied polymer science*, 131 (17), 40719-40729.
- [88]. Duan, C., Jie, X., Liu, D., Cao, Y. and Yuan, Q., 2014, Post-treatment effect on gas separation property of mixed matrix membranes containing metal organic frameworks, *Journal of membrane science*, 466 (1-2), 92-102.
- [89]. Song, Q.L., Nataraj, S.K., Roussanova, M.V., Tan, J.C., Hughes, D.J., Li, W., Bourgoin, P., Alam, M.A., Cheetham, A.K., Al-Muhtaseb, S.A. and Sivaniah, E., 2012, Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) based polymer nanocomposite membranes for gas separation, *Energy environmental science*, 5 (8), 8359-8369.
- [90]. Liu, C., McCulloch, B., Wilson, S.T., Benin, A.I. and Schott M.E., 2009, Metal organic framework-polymer mixed matrix membranes, US 7637983.

- [91]. Zhang, Y.F., Musseman, I.H., Ferraris, J.P. and Balkus, K.J., 2008, Gas permeability properties of Matrimid membranes containing the metal-organic framework Cu-BPY-HFS, *Journal of membrane science*, 313 (1-2), 170-181.
- [92]. Adams, R., Carson, C., Ward, J., Tannenbaum, R. and Koros, W., 2010, Metal organic framework mixed matrix membranes for gas separations, *Microporous and mesoporous materials*, 131 (1-3), 13-20.
- [93]. Hu, J., Cai, H.P., Ren, H.Q., Wei, Y.M., Xu, Z.L., Liu, H.L. and Hu, Y., 2010, Mixed-matrix membrane hollow fibers of  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  MOF and polyimide for gas separation and adsorption, *American institute of chemical engineers*, 49 (24), 12605-12612.
- [94]. Yang, T., Xiao, Y. and Chung, T.S., 2011, Poly-/metal-benzimidazole nano-composite membranes for hydrogen purification, *Energy and environmental science*, 4 (10), 4171-4180.
- [95]. Diaz, K., Gonzalez, L.M., Castillo, L.F. and Riande, E., 2011, Effect of zeolitic imidazolate frameworks on the gas transport performance of ZIF8-poly(1,4-phenylene ether-ether-sulfone) hybrid membranes, *Journal of membrane science*, 383 (1-2), 206-213.
- [96]. Nik, O.G., Chen, X.Y. and Kaliaguine, S., 2012, Functionalized metal organic framework- polyimide mixed matrix membranes for  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  separation, *Journal of membrane science*, 413-412, 48-61.
- [97]. Bushell, A.F., Attfield, M.P., Mason, C.R., Budd, P.M., Yampolskii, Y., Starannikova, L., Rebrov, A., Bazzarelli, F., Bernardo, P., Jansen, J.C., Lanc, M., Friess, K., Shantarovich, V., Gustov, V. and Isaeva, V., 2013, Gas permeation parameters of mixed matrix membranes based on the polymer of intrinsic microporosity PIM-1 and the zeolitic imidazolate framework ZIF-8, *Journal of membrane science*, 427, 48-62.
- [98]. Kaşgöz, A., 2012, *Karbon dolgulu siklo-olefin kopolimer (COC) kompozitlerinin reolojik davranışlarının incelenmesi*, Thesis (M.Sc.), İstanbul Üniversitesi.
- [99]. Rische, T., Waddon, A.J., Dickinson, L.C. and MacKnight, W.J., 1998, Microstructure and morphology of cycloolefin copolymers, *Macromolecules*, 31, (6), 1871-1874.
- [100]. Topas Advanced Polymers, 2011, *Cyclic olefin copolymers (COC) brochure*, [http://www.topas.com/sites/default/files/files/TOPAS\\_Brochure\\_E\\_2014\\_06\(1\).pdf](http://www.topas.com/sites/default/files/files/TOPAS_Brochure_E_2014_06(1).pdf), [Ziyaret tarihi: 16 Aralık 2014].
- [101]. Kaminsky, W., Bark, A. and Arndt, M., 1991, New polymers by homogenous zirconocene/ aluminoxane catalysts, *Macromolecular symposia*, 47 (1), 83-93.
- [102]. Henschke, O., Kollle, F. and Arnold, M., 1997, Polyolefins with high glass transition temperatures, *Macromolecular rapid communications*, 18 (7), 617-623.
- [103]. Akın, D., 2013, *Karbon dolgulu siklo-olefin kopolimer (coc) kompozitlerin elektriksel ve mekanik özelliklerinin incelenmesi*, Thesis (M.Sc.), İstanbul Üniversitesi.

- [104]. Hu, C.C., Lee, K.R., Ruaan, R.C., Jean, Y.C. and Lai, J.Y., 2006, Gas separation properties in cyclic olefin copolymer membrane studied by positron annihilation, sorption, and gas permeation, *Journal of membrane science*, 274 (1-2), 192-199.
- [105]. Kaşgöz, A., Akın, D., Durmuş, A., Ercan, N., Öksüzömer, F. and Kaşgöz A., 2013, Effects of various polyolefin copolymers on the interfacial interaction, microstructure and physical properties of cyclicolefin copolymer(COC)/graphite composites, *Journal of polymer research*, 20 (7), 194-206.
- [106]. Bux, H., Feldhoff, A., Cravillon, J., Wiebcke, M., Li, Y.S. and Caro, J., 2011, Oriented zeolitic imidazolate framework-8 membrane with sharp  $H_2/C_3H_8$  molecular sieve separation, *Chemistry of materials*, 23 (8), 2262-2269.
- [107]. Chazeau, L., Cavaille, J. Y., Canova, G., Dendiavel, R. and Boutherin, B., 1999, Viscoelastic properties of plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers, *Journal of applied polymer science*, 71 (11), 1797-1808.
- [108]. Valentini, L., Biagiotti, J., Kenny, J.M. and Manchado, M.A.L., 2003, Physical and mechanical behavior of single-walled carbon nanotube/polypropylene/ethylene-propylene-diene rubber nanocomposites, *Journal of applied polymer science* 89 (10), 2657-2663.
- [109]. Jin, Z., Pramoda, K.P., Xu, G. and Goh S.H., 2001, Dynamic mechanical behavior of melt-processed multi-walled carbon nanotube/poly (methyl methacrylate) composites, *Chemical physics letters*, 337 (1-3), 43-47.
- [110]. Şen, D., 2008, *Polycarbonate based zeolite 4A filled mixed matrix membranes: preparation, characterization, and gas separation performances*, Thesis (Ph.D.), Middle East Technical University.
- [111]. Karatay, E., Kalıpcılar, H. and Yılmaz, L., 2010, Preparation and performance assessment of binary and ternary PES-SAPO 34-HMA based gas separation membranes, *Journal of membrane science*, 364 (1), 75-81.
- [112]. Wijenayake, S.N., Panapitiya, N.P., Versteeg, S.H., Nguyen, C.N., Goel, S., Balkus, K.J., Musselman, I.H., and Ferraris, J.P., 2013, Surface cross-linking of ZIF-8/polyimide mixed matrix membranes (MMMs) for gas separation, *American institute of chemical engineers*, 52 (21), 6991-7001.
- [113]. Li, L., Yao, J., Wang, X., Cheng, Y.B. and Wang, H., 2014, ZIF-11/polybenzimidazole composite membrane with improved hydrogen separation performance, *Journal of applied polymer science*, 131 (22), 41056-41062.
- [114]. Zhang, Y., Balkus, K.J., Musselman, I.H. and Ferraris, J.P., 2008, Mixed-matrix membranes composed of matrimid and mesoporous ZSM-5 nanoparticles, *Journal of membrane science*, 325 (1), 28-39.
- [115]. Sen, D., , Kalıpcılar H. and Yılmaz, Y., 2007, Development of polycarbonate based zeolite 4A filled mixed matrix gas separation membranes, *Journal of membrane science*, 303 (1), 194-203.

- [116]. Li, Y., Krantz, W.B., and Chung, T.S., 2007, A novel primer to prevent nanoparticle agglomeration in mixed matrix membranes, *American institute of chemical engineers*, 53 (9), 2470-2475.
- [117]. Ahn, J., Chung, W.J., Pinnau, I. and Guiver, M.D., 2008, Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation, *Journal of membrane science*, 314 (1), 123-133.
- [118]. Gorgojo, P., Uriel, S., Tellez, C. and Coronas, J., 2008, Development of mixed matrix membranes based on zeolite Nu-6(2) for gas separation, *Microporous and mesoporous materials*, 115 (1), 85-92.
- [119]. Huang, Z., Li, Y., Wen, R., Teoh, M.M. and Kulprathipanja, S., 2005, Enhanced gas separation properties by using nanostructured PES-zeolite 4A mixed matrix membranes, *Journal of applied polymer science*, 101 (6), 3800-3805.
- [120]. Wenga, T.H., Tseng, H.H. and Wey M.Y., 2010, Fabrication and characterization of poly(phenylene oxide)/SBA-15/carbon molecule sieve multilayer mixed matrix membrane for gas separation, *International journal of hydrogen energy*, 35 (13), 6971-6983.
- [121]. Zornoza, B., Esekile, O., Koros, W.J., Telleza, C. and Coronas, J., 2011, Hollow silicalite-1 sphere-polymer mixed matrix membranes for gas separation, *Separation and purification technology*, 77 (1), 137-145.
- [122]. Hu, Q., Marand, E., Dhingra S., Fritsch, D., Wen, J. and Wilkes G., 1997, Poly(amide-imide)/TiO<sub>2</sub> nano-composite gas separation membranes: fabrication and characterization, *Journal of membrane science*, 135 (1), 65-79.
- [123]. Coterillo, C.C., Soto, J., Jimare, M.T., Valencia, S., Corma, A., Tellez, C. and Coronas, J., 2012, Preparation and characterization of ITQ-29/polysulfone mixed-matrix membranes for gas separation: effect of zeolite composition and crystal size, *Chemical engineering science*, 73, 116-122.
- [124]. Golemme, G., Bruno, A., Manes, R. and Muoio, A., 2006, Preparation and properties of superglassy polymers-zeolite mixed matrix membranes, *Desalination*, 200 (1), 440-442.
- [125]. Kong, Y., Du, H., Yang, J., Shi, D., Wang, Y., Zhang, Y. and Xin, W., 2002, Study on polyimide/TiO<sub>2</sub> nanocomposite membranes for gas separation, *Desalination*, 146 (1), 49-55.
- [126]. Li, D., Zhu, H.Y., Ratinac, K.R., Ringer, S.P. and Wang, H., 2009, Synthesis and characterization of sodalite-polyimide nanocomposite membranes, *Microporous and mesoporous materials*, 126 (1), 14-19.

## ÖZGEÇMİŞ



### Kişisel Bilgiler

|                    |                          |
|--------------------|--------------------------|
| Adı Soyadı         | Çiler KOÇYİĞİT           |
| Uyruğu             | T.C.                     |
| Doğum tarihi, Yeri | 16.12.1989, İstanbul     |
| Telefon            | 0554 5457299             |
| E-mail             | ciler.kocyigit@gmail.com |

### Eğitim

| Derece        | Kurum/Anabilim Dalı/Programı                                                                   | Yılı |
|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Yüksek Lisans | İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı/ Kimyasal Teknolojiler Programı | 2015 |
| Lisans        | Kimya Mühendisliği Bölümü                                                                      | 2012 |
| Lise          | Gebze Lisesi                                                                                   | 2007 |

### Makaleler / Bildiriler

Koçyigit, Ç., Ercan, N., Durmuş, A. and Kaşgöz, A., 2013, MOF/sikloolefin kopolimer kompozit membranlarının gaz ayırma özelliklerinin incelenmesi, 11. Ulusal kimya mühendisliği kongresi, 2-5 Eylül 2013, Eskişehir, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Basımevi, ISBN: 978-605-9975-02-5, 276-277.