



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

SPIRO GRUPLAR İÇEREN ISIL OLARAK DÜZENLENMİŞ
POLİMER MEMBRANLARIN SENTEZİ VE GELİŞTİRİLMESİ

Ayşe Gizem KIRIKCI

DANIŞMAN
Doç. Dr. Mehtap ŞAFAK BOROĞLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma 27.06.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Programı Yüksek Lisans
Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ



Doç. Dr. Mehtap ŞAFAK BOROĞLU
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



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



Dr. Öğr. Üyesi İrem FIRTINA ERTİŞ
Bahçeşehir Üniversitesi
Mühendislik ve Dođa Bilimleri Fakültesi



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

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 23717 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Bu tez, 115Z392 numaralı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu’nun (TÜBİTAK) projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince her türlü desteği ve yardımını yanımda hissettiğim değerli danışmanım Doç. Dr Mehtap ŞAFAK BOROĞLU'na, değerli bilgileri ile tez çalışmama katkılarından dolayı Prof. Dr. İsmail BOZ'a ve Doç. Dr. Nihal ONUL'a, her zaman desteğini ve sonsuz sevgisini üzerimde hissettiğim aileme, çalışmalarım sırasında yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarım Buse ÇOPUR'a, Büşra KAYA'ya, İlke ILICAK'a ve Emine Sedide SORUCUOĞLU'na,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2019

Ayşe Gizem KIRIKCI

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
TABLO LİSTESİ.....	x
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR.....	5
2.1. POLİMERİK GAZ AYIRMA MEMBRANLARI.....	5
2.2. METAL ORGANİK KAFES YAPILARI.....	12
2.2.1. Zeolitik İmidazolat Çerçevesel ve Zeolitik İmidazolat Yapı-8.....	13
2.3. YAPISINDA SPİRO HALKASI BULUNAN KENDİNDEN MİKROGÖZENELİ POLİMERLER-PİM.....	16
2.4. KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRANLAR.....	20
2.5. ISIL OLARAK YENİDEN DÜZENLENMİŞ POLİMER MEMBRANLAR.....	25
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	30
3.1. MALZEMELER.....	30
3.2. MONOMER SENTEZİ.....	33
3.2.1. 3,3,3',3'-Tetrametil-1,1'-spirobisindane-6,6'-diol (monomer-1).....	33
3.2.2. 3,3,3',3'-Tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-dinitro-6,6'-diol (monomer-2).....	33
3.2.3. 3,3,3',3'-Tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-diamin-6,6'-diol (monomer-3).....	33
3.3. PİM-6FDA-OH SPİRO HALKASI İÇEREN POLİİMİD SENTEZİ.....	33
3.4. ZIF-8 SENTEZİ.....	36
3.5. KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRAN HAZIRLAMA.....	36
3.6. ISIL OLARAK YENİDEN DÜZENLEME.....	37
3.7. ANALİZDE KULLANILAN CİHAZLAR VE YÖNTEMLER.....	39
3.7.1. Nükleer Manyetik Rezonans.....	39
3.7.2. Fourier Transform Infrared.....	39

3.7.3. Kütle Spektrometresi	39
3.7.4. X-Işınları Difraksiyonu	39
3.7.5. Termal Gravimetrik Analiz	40
3.7.6. Taramalı Elektron Mikroskobu	40
3.7.7. Yüzey Karakterizasyonu	41
3.7.8. Dinamik Işık Saçılımı.....	41
3.7.9. Gaz Geçirgenlik Ölçümleri.....	41
3.7.9.1. Membran Maskeleye.....	43
3.7.9.2. Tek Gaz Geçirgenlik Analizi.....	44
4. BULGULAR.....	46
4.1. MONOMER KARAKTERİZASYONU	46
4.1.1. NMR Analizi	46
4.1.2. MS Analizi.....	50
4.1.3. FT-IR Analizi	52
4.2. ZIF-8 KARAKTERİZASYONU	55
4.2.1. ZIF-8 Partiküllerine Ait XRD Analizi.....	55
4.2.2. ZIF-8 Partiküllerinin Partikül Boyut Analizi	57
4.2.3. ZIF-8 Partiküllerinin FTIR Analiz Sonuçları	58
4.2.4. ZIF-8 Partiküllerinin SEM Analiz Sonuçları	59
4.2.5. ZIF-8 Partiküllerinin TGA Analiz Sonuçları	60
4.2.6. ZIF-8 Partiküllerinin BET Analiz Sonuçları	61
4.3. POLİMER KARAKTERİZASYONU	63
4.3.1. PIM-6FDA-OH Polimerine Ait XRD Analizi.....	63
4.3.2. PIM-6FDA-OH Polimerine Ait FT-IR Analizi	66
4.3.3. PIM-6FDA-OH Polimerine Ait SEM Analizi.....	68
4.3.4. PIM-6FDA-OH Polimerine Ait TGA.....	72
4.3.5. PIM-6FDA-OH Membranlarına Ait Gaz Geçirgenlik Analiz Sonuçları	75
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	81
KAYNAKLAR.....	88
EKLER	94
ÖZGEÇMİŞ	95

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 1.1: İki halka arasında ortak kullanılan tetrahedral bağlama atomu ve spiro halkaları.	2
Şekil 2.1: Membran ayırma prosesi.	5
Şekil 2.2: CO ₂ /CH ₄ gaz çifti için Robeson üst sınır çizgisi.	7
Şekil 2.3: Sodalit yapılu ZIF-8 kristali (solda) ve moleküllerin geçtiği 6 üyeli halka açıklığı [24].	15
Şekil 2.4: PIM-1 fragmanının sert ve bükülmüş yapısını gösteren moleküler modeli [27].	17
Şekil 2.5: 6F segmenti ve spiro segmenti içeren TR polimerlerin yapısı ve boşluk hacmi ile mekanik özellik ilişkisi [65].	19
Şekil 2.6: Karışık matrisli membran yapısı.	21
Şekil 2.7: Hidroksil grubu içeren aromatik poliimidin ısı olarak yeniden düzenlenmesiyle polibenzoksazol yapısının genel reaksiyon mekanizması [6].	26
Şekil 2.8: Isıl olarak yeniden düzenleme işleminin reaksiyon mekanizması.	28
Şekil 3.1: Azeotropik imidizasyonla hazırlanan spiro halkası içeren PIM-6FDA-OH poliimidin molekül şekli ve ısı olarak düzenlenmiş polibenzoksazol reaksiyon mekanizması.	35
Şekil 3.2: ZIF-8 reaksiyon mekanizması.	36
Şekil 3.3: Isıl olarak yeniden düzenlenmiş PIM-6FDA-OH/ZIF-8 karışık matrisli membranların hazırlanma prosedürü.	38
Şekil 3.4: Gaz ayırma sistemi.	42
Şekil 3.5: Membran test hücresi görüntüsü.	43
Şekil 3.6: Maskelenmiş membran görüntüsü.	44
Şekil 4.1: 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-dinitro-6,6'-diol ¹³ C NMR grafiği.	47
Şekil 4.2: 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-dinitro-6,6'-diol ¹ H NMR grafiği.	48

Şekil 4.3: 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-diamino-6,6'-diol ¹³ C NMR grafiği.	49
Şekil 4.4: 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-damino-6,6'-diol ¹ H NMR grafiği.	50
Şekil 4.5: 3,3,3',3'-Tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-dinitro-6,6'-diol MS grafiği.	51
Şekil 4.6: 3,3,3',3'-Tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'- dinitro-6,6'-diol MS grafiği.	51
Şekil 4.7: 3,3,3',3'-Tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-diamino-6,6'-diol MS grafiği.	52
Şekil 4.8: 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-6,6'-diol (1) molekülüne ait IR spektrumu.	53
Şekil 4.9: 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-dinitro-6,6'-diol (2) molekülüne ait IR spektrumu.	54
Şekil 4.10: 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-diamino-6,6'-diol (3) molekülüne ait IR spektrumu.	55
Şekil 4.11: ZIF-8 kristallerine ait XRD grafiği.	57
Şekil 4.12: ZIF-8 kritallerine ait partikül boyut dağılımı grafiği.	58
Şekil 4.13: ZIF-8 kristallerinin FT-IR spektrumu.	59
Şekil 4.14: ZIF-8 kristallerinin SEM görüntüleri.	60
Şekil 4.15: ZIF-8 kristallerine ait termal gravimetrik analiz grafiği.	61
Şekil 4.16: ZIF-8 kristalinin 77 K'de N ₂ gazı adsorplama eğrisi.	62
Şekil 4.17: 300 °C'de işlem görmüş PIM-6FDA-OH polimerine ait XRD grafiği.	63
Şekil 4.18: 400 °C'de işlem görmüş PIM-6FDA-OH polimerine ait XRD grafiği.	64
Şekil 4.19: 300 °C'de ısıtılmış işlem görmüş PIM-6FDA-OH/%20ZIF-8 KMM'ye ait XRD grafiği.	65
Şekil 4.20: 400 °C'de ısıtılmış işlem görmüş PIM-6FDA-OH/%20ZIF-8 KMM'ye ait XRD grafiği.	65
Şekil 4.21: 3650 cm ⁻¹ - 2800 cm ⁻¹ absorpsiyon bandındaki PIM-6FDA-OH polimerine ait farklı sıcaklıklardaki FT-IR spektrumu.	66
Şekil 4.22: 1900 cm ⁻¹ - 800 cm ⁻¹ absorpsiyon bandındaki PIM-6FDA-OH polimerine ait farklı sıcaklıklardaki ATR-FTIR spektrumu.	67
Şekil 4.23: 250 °C, 300 °C ve 400 °C'de PIM-6FDA-OH/%20ZIF-8 KMM'lerine ait FT-IR spektrumu.	68

Şekil 4.24: 250 °C’de işlem görmüş %20’lik PIM-6FDA-OH/ZIF-8 KMM’ sine ait SEM görüntüsü.	69
Şekil 4.25: 300 °C’de işlem görmüş %20’lik PIM-6FDA-OH/ZIF-8 KMM’ sine ait SEM görüntüsü.	70
Şekil 4.26: 400 °C’de işlem görmüş %20’lik PIM-6FDA-OH/ZIF-8 KMM’ sine ait SEM görüntüsü.	71
Şekil 4.27: Farklı sıcaklıklarda işlem görmüş PIM-6FDA-OH polimerik membranına ait TGA eğrileri.	73
Şekil 4.28: Farklı sıcaklıklarda işlem görmüş PIM-6FDA-OH polimerik membranına ait dTG eğrisi.	73
Şekil 4.29: Farklı sıcaklıklarda işlem görmüş PIM-6FDA-OH/%20ZIF-8 KMM’lerine ait TGA eğrileri.	74
Şekil 4.30: 300 °C ve 400 °C sıcaklıklarında ısıl işlem gören PIM-6FDA-OH membranına ait H ₂ , CO ₂ ve CH ₄ gaz taşınım özellikleri.	79
Şekil 4.31: 300 °C ve 400 °C sıcaklıklarında ısıl işlem gören PIM-6FDA-OH membranına ait O ₂ , CO ₂ ve N ₂ gaz taşınım özellikleri.	79
Şekil 4.32: 300 °C ve 400 °C sıcaklıklarında ısıl işlem gören PIM-6FDA-OH membranına ait H ₂ gazı geçirgenlik ve H ₂ /CH ₄ seçicilik sonuçlarına göre Robeson eğrilerindeki konumları.	80
Şekil 4.33: 300 °C ve 400 °C sıcaklıklarında ısıl işlem gören PIM-6FDA-OH membranına ait CO ₂ gazı geçirgenlik ve CO ₂ /CH ₄ seçicilik sonuçlarına göre Robeson eğrilerindeki konumları.	80

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Polimerik gaz ayırma membranlarının endüstrideki uygulama alanları.	12
Tablo 2.2: Membranların avantajları ve dezavantajları.	22
Tablo 3.1: 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-diamino-6,6'-diol monomeri sentezinde kullanılan kimyasallar.	31
Tablo 3.2: PIM-6FDA-OH spiro halkası içeren poliimidi sentezinde kullanılan kimyasallar.	32
Tablo 3.3: ZIF-8 sentezinde kullanılan kimyasallar.	32
Tablo 4.1: CCDC (602542)'ye ait XRD pikleri ile sentezlenen ZIF-8 kristallerine ait piklerin karşılaştırılması.	56
Tablo 4.2: ZIF-8 kristaline ait yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri.	62
Tablo 4.3: 300 °C ve 400 °C'de işlem gören PIM-6FDA-OH membranının 35 °C ve 1 bar basınç altındaki gaz geçirgenlik değerleri.	78
Tablo 4.4: 300 °C ve 400 °C'de işlem gören PIM-6FDA-OH membranının 35 °C ve 1 bar basınç altındaki gaz seçicilik değerleri.	78

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
Å	: Angstrom
C	: Celcius
C_a	: Henry bölgesinde adsorplanan gaz miktarı
C_h	: Langmuir bölgesinde adsorplanan gaz miktarı
P	: Gaz Geçirgenlik Değeri
D	: Difüzyon Katsayısı
S	: Çözünürlük Katsayısı
V	: Alt akım hacmi
l	: Membran Kalınlığı
A	: Membran Alanı
α	: Seçimlilik
R	: İdeal gaz sabiti
T	: Sıcaklık
λ	: Dalgaboyu (nm)
μm	: Mikrometre
nm	: Nanometre

Kısaltmalar	Açıklama
BET	: Brauner-Emmett-Teller
BisAPAF	: 2,2-Bis(3-amino-4-hidroksifenil)heksafluoropropan
CCDC	: Cambridge Crystallographic Data Center
DLS	: Dinamik ışık saçılımı
FFV	: Serbest hacim oranı
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
HPAA	: Hidroksil içeren poliamik asit
HPI	: Hidroksil içeren poliimid
KMM	: Karışık Matrisli Membran
MeIm	: 2- metil imidazolat

MOF	: Metal organik çerçeve
NMP	: N-metil-2-pirolidon
PBO	: Polibenzoksazol
PI	: Poliimid
PIM	: Kendinden mikrogözenekli polimer
PIM-PI	: Kendinden mikrogözenekli poliimid
PIM-1	: Kendinden mikrogözenekli polimer-1
PIM-7	: Kendinden mikrogözenekli polimer-7
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
SpiroHPAA	: Spiro halkasi içeren hidroksil poliamik asir
SpiroHPI	: Spiro halkasi içeren hidroksil poliimid
SpiroTR-PBO	: Spiro halkasi içeren ısı olarak yeniden düzenlenmiş polibenzoksazol
TGA	: Termal gravimetrik analiz
TR	: Isıl olarak yeniden düzenleme
TR-PBO	: Isıl olarak yeniden düzenlenmiş polibenzoksazol
ZIF	: Zeolitik imidazol çerçeve
ZIF-8	: Zeolitik imidazol çerçeve-8

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SPIRO GRUPLAR İÇEREN ISIL OLARAK DÜZENLENMİŞ POLİMER MEMBRANLARIN SENTEZİ VE GELİŞTİRİLMESİ

Ayşe Gizem KIRIKCI

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mehtap ŞAFAK BOROĞLU

Son yıllarda, membran teknolojisi; büyük ölçekli endüstriyel ayırma, verimliliği artırma ve maliyet etkinliği açısından oldukça önemli hale gelmiştir. Yüksek performanslı polimerik gaz ayırma membranları, hidrojen geri kazanımı, doğal gaz arındırma, havadan azot üretimi ve karbon dioksit yakalama gibi önemli uygulama alanlarına sahiptir.

Isıl işlemle yapısı yeniden düzenlenmiş polimerler (thermally rearranged polymers-TR) ve yapısında mikrogözeneklilik olan polimerler (polymers of intrinsic microporosity-PIMs), son yıllarda keşfedilen yeni nesil mikro-gözenekli malzeme sınıfıdır. Bu çalışmada, gaz ayırma performansını artırmak için TR polimerlerin ve PIM'lerin yapısal özelliklerini birleştirmek amaçlanmıştır. Bu amaçla PIM-TR-PBO (veya spiro-TR-PBO) olarak adlandırılan termal olarak yeniden düzenlenmiş yeni spiro merkezleri içeren polibenzoksazol membranlar ve dolgu maddesi olarak seçilen ZIF-8 (Zeolitik imidazol çerçeve) ile yüklü karışık matrisli membranlar sentezlenmiştir. Poliimid sentezi için monomer olarak 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'diamino-6,6'-diol yapısı sentezlenmiş ve 6FDA dianhidriti ile PIM-6FDA-OH poliimidi sentezlenmiştir. Hidroksi diamin monomeri olarak sentezlenen 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5' diamino-6,6'-diol monomeri kütle spektroskopisi (MS), nükleer manyetik rezonans (^1H NMR ve ^{13}C -NMR) ve fourier dönüşümü kızıl ötesi spektroskopisi ile karakterize edildi.

ZIF-8 kristalleri oda sıcaklığında sentezlenmiştir. ZIF-8, X-ray difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), çoklu BET yüzey analizi, fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), dinamik ışık saçılması (DLS) ve termal gravimetrik analiz (TGA) yöntemleri ile karakterize edildi.

PIM-6FDA-OH içerisine ağırlıkça %20 ZIF-8 partikülleri eklenerek karışık matris membranları hazırlandı. PIM-6FDA-OH membranları ve PIM-6FDA-OH/ZIF-8 karışık matrisli membranları, 400 °C'de termal işlem ile ısıtılarak yeniden düzenlenmiş polimer membranlara dönüştürüldü. PIM-6FDA-OH membranı ve PIM-6FDA-OH/ZIF-8 membranı, X-ışını difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve termal gravimetrik analiz (TGA) ile karakterize edildi.

Saf ve karışık matrisli membranların gaz taşıma özellikleri, H₂, CO₂, O₂, N₂ ve CH₄ gazları için 1 bar besleme basıncı ve 35 °C analiz edildi., PIM-TR-PBO'nun gaz geçirgenliği H₂, CO₂, O₂, N₂, CH₄ için çarpıcı şekilde artarken, seçiciliği kısmen artmıştır.

Gaz ayırma uygulamaları için, yaklaşımımız -OH fonksiyonel grubu içeren polimerlere ve ZIF'lere dayalı olarak karışık matrisli membranların araştırılmasında umut vaat eden bir yol sunabilir.

Haziran 2019, 111 sayfa.

Anahtar kelimeler: Isıl olarak yeniden düzenlenmiş polimerler, kendinden mikro gözenekli polimerler, PIM'ler, karışık matrisli membranlar, gaz ayırma, zeolitik imidazolat çerçeve-8, ZIF-8

SUMMARY

M.Sc. THESIS

THE SYNTHESIS AND DEVELOPMENT OF SPIRO-CENTERS CONTAINING THERMALLY REARRANGED POLYMERS

Ayşe Gizem KIRIKCI

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Mehtap ŞAFAK BOROĞLU

In recent decades, membrane technology has become quite attractive in terms of large industrial scale separation, possibility to improve efficiency, and cost effectiveness. High-performance polymeric gas separation membranes have important application areas such as hydrogen recovery, natural gas purification, nitrogen production from air, and carbon dioxide capture.

Thermally rearranged polymers (TR) and polymers of intrinsic microporosity (PIM) are a new generation class of microporous material discovered during the recent years. In this study, it is aimed to combine the structural properties of TR polymers and PIMs to improve gas separation performance. Novel spiro-centers containing thermally rearranged polybenzoxazole called PIM-TR-PBO (PIM-6FDA-OH or spiro-TR-PBO) and spiro-centers containing thermally rearranged polybenzoxazole mixed matrix membrane loaded with 20 wt% of ZIF-8 as a filler were prepared by thermal treatment of newly synthesized spiro-centers containing hydroxyl-polyimide. Polyimide precursor containing an ortho-positioned hydroxyl group synthesized using a newly synthesized monomer, 3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindane-5,5' dimaino-6,6'-diol as hydroxy diamine. 6FDA was used as a dianhydride.

3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindane-5,5' diamino-6,6'-diol as hydroxy diamine monomer was synthesized. The hydroxy diamine monomer was characterized through mass spectroscopy

(MS), nuclear magnetic resonance (^1H NMR and ^{13}C -NMR) and fourier transform infrared spectroscopy.

ZIF-8 crystals were synthesized in room temperature. ZIF-8 were characterized by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscopy (SEM), multipoint BET surface analysis, fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), dynamic light scattering (DLS) and thermal gravimetric analysis (TGA).

Mixed matrix membranes were prepared by addition of 20 wt% ZIF-8 particles into PIM-6FDA-OH. PIM-6FDA-OH membrane and PIM-6FDA-OH/ZIF-8 membrane were converted into thermally rearranged polymer membranes by thermal treatments at 400 °C for 20 min. PIM-6FDA-OH membrane and PIM-6FDA-OH/ZIF-8 membrane were characterized through X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscopy (SEM), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermal gravimetric analysis (TGA).

Gas transport properties of the pure and mixed matrix membranes were analyzed 1 bar feed pressure and 35 °C for gases of H_2 , CO_2 , O_2 , N_2 and CH_4 . As a result of gas transport properties, the gas permeability of PIM-TR-PBO increased dramatically for H_2 , CO_2 , O_2 , N_2 , CH_4 whereas selectivity were increased relatively.

Our approach may provides a promising route for investigation of MMMs based on alternative OH-functionalized polymers and ZIFs for gas separation applications.

June 2019, 111. pages.

Keywords: Thermally rearranged polymers, polymers of intrinsic microporosity, PIMs, mixed matrix membranes, gas separation, zeolitic imidazolate framework-8, ZIF-8

1. GİRİŞ

Son yıllarda sınırlı doğal kaynakların ve fosil yakıtların yakılmasından kaynaklanan karbondioksit ve diğer sera gazlarının yüksek seviyelerde olması çevreye duyarlı yeni teknolojilerin araştırılmasını ve geliştirilmesini hızlandırmıştır [1].

Membran esaslı gaz ayırma, membran teknolojisinin en önemli alanlarından biridir. Gaz ayırmada kullanılan ana membran malzemelerinden biri polimerlerdir.

Polimer esaslı membranlar, düşük sermaye ve işletme maliyeti, minimum enerji gereksinimi, kullanım kolaylığı ve çevre dostu olma gibi avantajlarından dolayı oldukça önemli malzemelerdir.

Membranlar, kendi gözenek boyutundan daha büyük partiküller için mutlak bariyerlerdir. Membranların çalışma koşullarında dayanıklılık ve mekanik stabilite yanında mükemmel geçirgenlik ve seçicilikte olması istenir.

Polimerik gaz ayırma membranlarında, gaz ayırma performansı ampirik performans göstergesi olan Robeson üst sınırı ile temsil edilen geçirgenlik ve seçicilik arasındaki denge ile ölçülür [2].

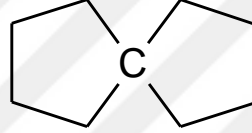
Gaz karışımının klasik polimerik membranlar ile ayrılması, her bir gaz türünün membran boyunca geçirgenlik hızlarındaki farka dayanmaktadır. Polimerik membranlarda gazların taşınması esas olarak çözelti-difüzyon modeline göre tanımlanır. Bu modele göre geçirgenlik, çözünürlük ve difüzyon katsayılarının bir ürünüdür. Polimerin seçiciliği, iki gazın geçirgenliği arasındaki orana eşittir.

Çözelti-difüzyon modelinde, gaz yüksek bir gaz basıncına maruz bırakılan membranın yüzünde çözülerek, polimer membran boyunca dağılmakta ve düşük basınca maruz kalan membranın diğer yüzünden desorbe edilerek membrandan taşınmaktadır [3].

Geçirgenlik ve seçiciliğin daha iyi kombinasyonları ile gaz ayırma malzemeleri üretmek için mikrogözenekli polimerler ile çalışılmaktadır. Literatürde, Robeson üst sınır çizgisini aşan mikrogözenekli polimerler daha iyi gaz ayırma performansına sahiptirler. Bu polimerler kendinden mikrogözenekli polimerler [4, 5] ve ısı olarak yeniden düzenlenmiş (TR)

polimerlerdir [6, 7]. Bu polimerler yüksek serbest hacim dağılımına sahiptirler. Mikrogözenekli polimerlerin serbest hacim boşluklarının ayarlanması doğrudan gaz taşıma özelliklerini etkiler [6].

Polimer zincirleri arasındaki serbest hacmi arttırmak için, birçok araştırmacı büyük hacimli yan gruplar oluşturmuş veya ana zincir yapısına kendinden gözenekli bir omurga eklemiştir [8, 9]. Polimer zincirlerine eşlenik olmayan bir yapının yerleştirilmesi zincir paketlenmesini engeller. Spiro-merkez eşlenik olmayan bir yapıdır. Spiro merkez bir tetrahedral bağlama atomu ile birbirine dik iki komşu halkadan oluşur [10]. Bu yapının bükülmüş 90° açısı, polimer zincirinin paketlenmesini ve zincirler arası etkileşimleri kısıtlar. Şekil 1.1’de ortak karbon kullanılan spiro atomu ve spiro halkaları gösterilmektedir.



Şekil 1.1: İki halka arasında ortak kullanılan tetrahedral bağlama atomu ve spiro halkaları.

Kendinden mikrogözenekli polimerler, camsı polimerlerin yüksek serbest hacimli yeni bir sınıfı olarak ortaya çıkmıştır. İlk olarak Budd ve McKeown tarafından, yinelenen bir birimde 90° döndürülmüş spiro-merkez ile merdiven tipi bir modelden oluşan kendinden mikro gözenekli polimeri (PIM) sentezlemişler [11]. Polimer zincirlerinin dönüşünü önleyebilen bükülmüş alanlara sahip özel merdiven yapısı PIM’lerin, yüksek serbest hacim ve yüksek yüzey alana sahip olmasını sağlar. Yüksek geçirgenlikleri ve orta seçicilikleri sayesinde PIM’ler permselectif özelliklere sahiptirler [12]. PIM’ler belirli gaz çiftleri için 2008 Robeson üst sınır çizgisini aşmışlardır. Bu başarı PIM’leri endüstri uygulamaları için önemli bir potansiyel haline getirmektedir [13].

Gaz ayırma için seçici membranlar oldukça önemli ve değerlidirler, çünkü moleküler boyutları birbirine çok benzer olan gaz karışımlarını saflaştırmak ve çevre sorunlarını çözmek için uygun yapılardır.

Son yıllarda mikrogözenekli polimerlerin yeni bir üyesi olan ısı olarak yeniden düzenlenmiş (TR) polimerler üzerine çalışılmaktadır. Katı haldeki orto-OH aromatik poliimidlerin kontrollü bir şekilde termal muamelesinin, orto-OH imid parçasını bir benzoksazol yapısına dönüştüğü bir kimyasal yeniden düzenleme ile TR polimerler sentezlenmektedir [14]. Katı ortamda TR

polimerlerin serbest hacmi optimize edilerek geçirgenlik ve seçicilik arasındaki istenilen dengeleme ilişkisinin sağlanması amaçlanmaktadır.

Klasik yollarla sentezlenen çapraz bağlanmış polibenzoksazollerin düşük çözünürlüğünden kaynaklı işlem zorluğu nedeniyle doğrudan sentezlemek yerine, hidroksil içeren poliimidler gerekli optimizasyonlar yapıldıktan sonra ısı işlem ile polibenzoksazollere dönüştürülür. TR polimerler, hidroksil içeren poliimidlerin, 350 ile 500 °C arasındaki sıcaklıklarda, önceden belirlenmiş bir süre boyunca katı halde termal olarak polibenzoksazollere dekarboksilasyonu ile oluşur. Polibenzoksazolleri çözecek uygun çözücü bulunması oldukça zordur.

TR polimerler, mikro gözenekli yapıları sayesinde mükemmel gaz ayırma performansı sergilemektedirler. TR polimerlerin boşluk boyutları ve dağılımlarının, spesifik polimer yapıları veya farklı yeniden düzenleme protokollerindeki değişiklikler yoluyla ayarlanabilmektedir [6, 15, 16].

Termal olarak yeniden düzenlenmiş polimer membranlar, yüksek ısı kararlılık ve katı polimer yapıları sayesinde yüksek sıcaklıklarda çalışabilmeyi mümkün kılmaktadır [17].

Karışık matrisli membranlar, gaz ayırma için umut verici adaylar arasında sayılan kompozit malzemelerdir [18]. Polimer matrisi içerisine inorganik dolgu malzemesinin ilavesiyle, membran matrisinin mikro yapısı değiştirilebilir, böylece serbest hacim dağılımı artar ve polimerik membranın gaz ayırma özellikleri iyileşir.

Karışık matrisli membranların gaz taşıma özellikleri, matris ve dolgu maddesinin karışımını kontrol ederek kolaylıkla kontrol edilebilir [19]. Karışık matrisli membranların yapısı, gaz moleküllerinin polimerin serbest hacmi boyunca nüfuz etmesinin yanı sıra, aynı zamanda geniş bir yüzey alanına sahip bir inorganik dolgu maddesinin gözenekleri boyunca nüfuz etmesini de sağlar [20]. Böylece gaz ayırma performansının artması beklenir. Birçok polimer-inorganik karışık matris membranı, saf polimer membranlar ile karşılaştırıldığında, gaz seçiciliğini kaybetmeden daha yüksek geçirgenliklere sahip olduğu görülmüştür.

Metal-organik çerçeveler (MOF), gaz ayırma uygulamaları için inorganik dolgu malzemesi olarak kullanılmaya aday gözenekli kristal katılardır [21]. Zeolitik imidazolat çerçeveler (ZIF'ler) olağanüstü ısı ve kimyasal kararlılığa sahip metal-organik çerçevelerin önemli bir alt sınıfıdır [22]. ZIF'lerin çerçeve yapısı anyonik imidazolat bağlayıcılarla köprülenmiş geçiş

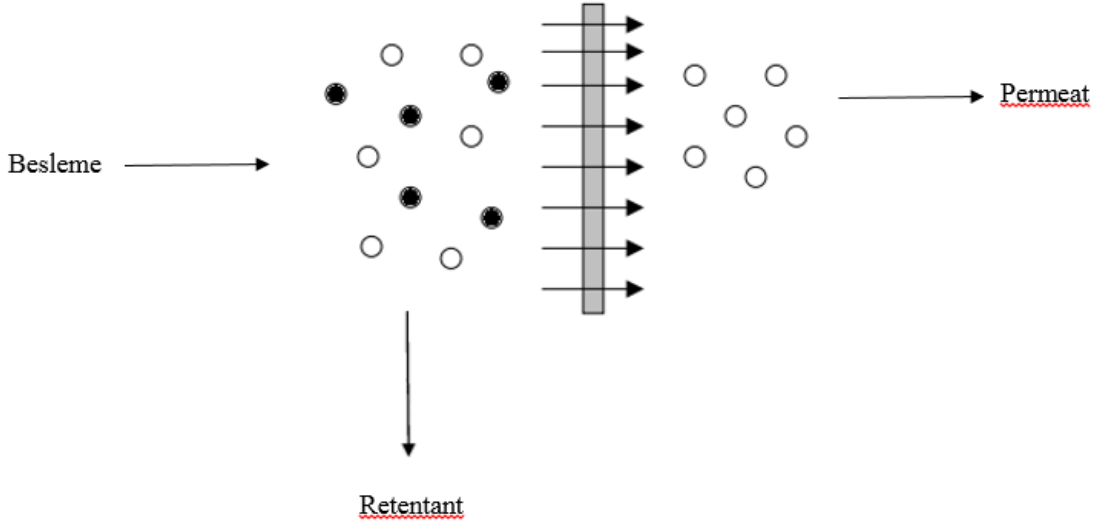
metali katyonlarından oluşur. Gözenek boyutu, anyonik imidazolat bağlayıcının değiştirilmesi veya kimyasal olarak modifiye edilmesi ile ayarlanabilir [23]. ZIF-8, en yaygın olarak incelenen zeolitik imidazolat çerçeve yapı arasındadır [24].

Bu tez çalışmasında, spiro gruplar içeren ZIF-8 katkılı ısıtılarak yeniden düzenlenmiş-TR polimerik membranların sentezi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda son yıllarda büyük önem kazanan gaz ayırma için iyi seçicilik ve geçirgenlik özelliğine sahip kendinden mikro gözenekli polimer olan PIM-6FDA-OH (spiro-HPI, PIM-PI, PIM-TR-PBO) poliimidi sentezlenmiştir. Bu amaçla poliimid sentezi için monomer olarak kullanılacak olan 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-diamino-6,6'-diol yapısı sentezlenmiş ve 6FDA dianhidriti ile PIM-6FDA-OH poliimidi sentezlenmiştir. Diamin monomer yapısının oluştuğunu doğrulamak için kütle spektroskopisi (MS), nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR) ve infrared spektroskopisi (IR) analizleri yapılmıştır. Polimer matrisine katılmak üzere dolgu maddesi olarak ZIF-8 sentezlenmiştir. ZIF-8 kristallerinin yapısı SEM, XRD, FTIR, TGA ve BET ile karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen ZIF-8, optimum şartlarda polimere katılarak karışık matrisli membranlar hazırlanmıştır. Saf ve katkılı membranlar tam imidizasyonu sağlamak için 300 °C'de 30 dakika tutulmuştur. Spiro hidroksil poliimidden (spiroHPI) spiropolibenzoksazol (spiroTR-PBO, PIM-TR-PBO) yapıyı oluşturmak için ısıtılarak yeniden düzenlemek için gaz ayırma membranları azot ortamında sıcaklık dakikada 5 °C arttırılacak şekilde tüp fırın içerisinde 400 °C'de 20 dakika tutulmuştur. Saf ve katkılı membranların SEM, XRD, FTIR, TGA karakterizasyonları yapılarak 1 bar ve 35 °C altında gaz ayırma performansları incelenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. POLİMERİK GAZ AYIRMA MEMBRANLARI

Membran iki fazı ayıran ve çeşitli gazların seçici bir şekilde taşınmasını sağlayan bir bariyer olarak tanımlanabilir [25]. Membranlar her iki fazdan fiziksel ve kimyasal olarak farklıdır. Membranların en önemli özelliği farklı türler arasındaki geçirgenlik (permeability) oranlarını kontrol edebilmesidir. Bu sayede ayırma işlemi gerçekleşir. Membran esaslı ayırmada itici güç basınç, sıcaklık, konsantrasyon, kimyasal ve elektrik potansiyeli farkı olabilir. Membran proseslerinin çoğunda itici güç, membran boyunca basınç veya konsantrasyon farkıdır. İtici güç vasıtası ile bir karışım içerisinde membrandan geçebilen kısma permeat, geçemeyen kısma ise retentant adı verilir. Membran ayırma prosesi Şekil 2.1’de gösterilmektedir.



Şekil 2.1: Membran ayırma prosesi.

Bir gaz ayırma membranının performansını tanımlayan en önemli iki özellik seçicilik ve geçirgenlik kabiliyetidir. Gaz ayırma için bir membranın seçicilik ve geçirgenliği gaz ayırma prosesinin etkinliğini belirler [26]. Geçirgenlik (P) membranı geçebilen component sayısı iken seçicilik ($\alpha_{A/B} = P_A/P_B$) ise bu componentlerin geçirgenliklerinin oranıdır. [27]. Her bir polimer, her gaz için farklı geçirgenlik katsayısına sahiptir ve bazı gazların diğerlerine göre daha hızlı nüfuz etmesi, gaz karışımlarını ayırmak için polimerik membranların kullanılmasına olanak sağlar [3]. Gaz çifti içinde P_A daha yüksek gaz geçirgenliğine sahip iken, P_B ise daha az gaz geçirgenliğine sahiptir. Geçirgenlik, gaz akımının membran kalınlığı ile çarpımının membran

boyunca basınç farkına bölünmesine denir (Denklem 2.1). Denklem 2.2’de verilen seçicilik, A gazının geçirgenliğinin, B gazının geçirgenliğine oranıdır. Denklem 2.3’de gösterilen barrer geçirgenliğin birimidir.

$$P \text{ (Barrer)} = \frac{J \times l}{\Delta p} \quad (2.1)$$

$$\alpha = P_A / P_B \quad (2.2)$$

P, membran geçirgenliği, (Barrer),

α , A gazının B gazına seçiciliği,

J, membran içerisindeki gaz akısı ($\text{cm}^3 / \text{cm}^2$)

l, membran kalınlığı (cm) ,

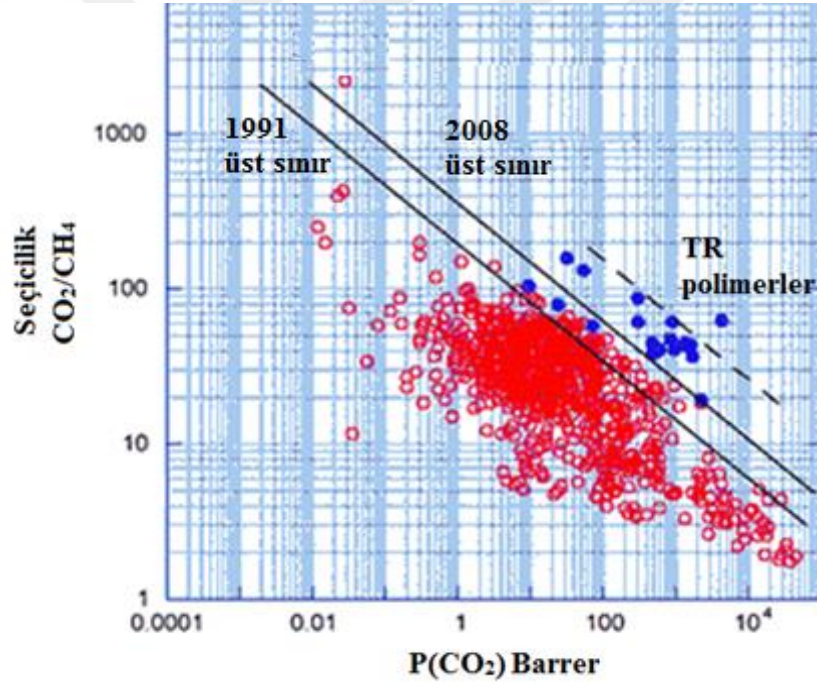
Δp , besleme ve permeat kısmi basınçlarının farkıdır (atm).

$$1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} (\text{cm}^3 \text{ (STP).cm}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{s. cmHg}) \quad (2.3)$$

İdeal gaz ayırma membranlarında yüksek seçicilik ve geçirgenlik arzu edilir. Yüksek geçirgenlik belirli miktardaki gaz karışımının işlenmesi için gerekli alan miktarını azaltır. Böylece sermaye maliyeti azalır. Yüksek seçicilik ise daha yüksek saflıkta ürün alabilmek için istenilen diğer bir parametredir. Son yıllarda birçok endüstri ve üniversite laboratuvarlarında polimerik membranların ilk polimer membranlara göre daha yüksek geçirgenlik ve seçiciliğe sahip olduğu kaydedilmiştir. Ancak polimer membranlar daha yüksek geçirgenliğe sahip olmalarına karşın daha az seçicidirler ya da tam tersi şekilde yüksek seçici bir membran daha az geçirendir. Bu yüzden polimer membranların büyük ölçeklerde endüstri uygulamaları oldukça sınırlıdır.

Seçicilik ve geçirgenlik arasındaki ilişki 1991 yılında Robeson tarafından incelenmiştir ve Robeson farklı ikili gaz çiftleri için (O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , H_2/N_2) polimerik membranların seçiciliğe karşılık gelen geçirgenlik değerlerini hesaplayarak bir grafik çizmiştir ve bu değerler ile doğrusal bir üst sınır çizgisi belirlemiştir [28]. Yapılan bilimsel çalışmalarda Robeson grafiğinde üst sınır çizgisinin üzerine çıkılması amaçlanmaktadır. Robeson grafiğine göre kauçuk polimerler yüksek geçirgenlik göstermelerine rağmen, yüksek zincir hareketliliğinden

dolayı düşük seçicilik gösterirler. Camsı polimerler ise bunun tersi olarak yüksek seçicilik göstermelerinin aksine daha az geçirgendirler. Yapılan çalışmalar ile üst sınır çizgisinin üzerine çıkabilmek için zeolit katkılı karışık matrisli polimer membranlar üretilmiştir. Gaz ayırma için yeni malzemeler ile yapılan çalışmalar sonucunda Robeson grafiği 2008 yılında yeniden güncellenmiştir [27]. Kendinden mikrogözenekli polimerler olan PIM'ler (PIM-1 ve PIM-7) için Robeson grafiğinde ticari açıdan önemli olan O_2/N_2 ve CO_2/CH_4 gaz çiftleri için üst sınır çizgisi üzerinde önemli bir ilerleme kaydedilmiştir. PIM-1 ve PIM-7'nin haricinde PIM-PI polimeride literatüre kazandırılmıştır. Ancak diğer PIM'ler hala PIM-1 kadar yüksek seçiciliğe sahip değildir. Termal olarak yeniden düzenlenmiş polibenzoksazol polimerler, CO_2/CH_4 gaz çifti için üst sınır çizgisini aşmaktadır [29].



Şekil 2.2: CO_2/CH_4 gaz çifti için Robeson üst sınır çizgisi.

Polimer membranlarda gaz taşınımı, polimerin morfolojisine dayanır. Gaz taşınımı için kullanılan malzemeler amorf polimerik membranlardır. Amorf polimerik membranlar camsı ve kauçuk olmak üzere iki alt sınıfa ayrılırlar. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g), polimerin genleşme katsayısının değiştiği nokta olarak tanımlanır. Camsı geçiş sıcaklığını altında polimerler camsı, üzerindeki sıcaklıklarda kauçuksu haldedirler. Camsı polimerler sert ve cam benzeri olup camsı geçiş sıcaklıklarının altında çalışırlar. Düşük zincir hareketliliği ve uzun gevşeme sürelerine sahiptirler. Diğer yandan kauçuk polimerler esnek ve yumuşaktır ve T_g 'nin üstünde çalışırlar.

Yüksek zincir segment (intrasegmental) hareketliliği ve kısa gevşeme süreleri gibi ters özellikler gösterirler

Thomas Graham'ın önerdiği gibi, yoğun polimerik membranlarda gaz taşınımı çözelti-difüzyon modeline göre gerçekleşir. Bir membranda basınç farkı itici gücü altında penetrant molekülleri membranın önyüzündeki akışta (yüksek basınçta) çözülür. Daha sonra membran boyunca dağılır (difüzenir). Ardından membranın diğer yüzündeki akışta (düşük basınçta) desorbe olur [30]. Çözelti-difüzyon modeline göre, moleküllerin membran içerisindeki geçirgenliği için iki ana parametre ile kontrol edilir: Difüzyon katsayısı (D) ve çözünürlük katsayısı (S). Difüzyon katsayısı, bir membran materyalindeki polimerik zincirler arasındaki boşluklardan geçen moleküllerin hareket kabiliyetinin bir ölçüsüdür. Çözünürlük katsayısı ise membranın ön yüzündeki akışta çözülmüş penetrant konsantrasyonunun, penetrantın kısmi basıncına oranına eşittir.

Bu mekanizmanın temelini dayanarak, bir polimerik membranın Denklem 2.4'de gösterilen A gazına geçirgenlik katsayısı (P_A) şu şekilde yazılabilir,

$$P_A = S_A \cdot D_A \quad (2.4)$$

A gazının S_A , çözünürlük katsayısı ve D_A difüzyon katsayısıdır. Difüzyon katsayısı penetrantın membran boyunca taşınma hızıyla ilgilidir.

Tek gaz sistemlerinde, B gazı üzerinde A gazı için bir membranın Denklem 2.5'te verilen seçiciliği şu şekilde yazılır,

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} = \frac{S_A \cdot D_A}{S_B \cdot D_B} = \alpha_{AB}^D \cdot \alpha_{AB}^S \quad (2.5)$$

Küçük moleküllerin difüzyonu aktifleştirilmiş bir prostestir ve polimerdeki ısı geçişlerden uzak sıcaklıklarda (camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı, vb.), Arrhenius denkleminin uyar.

Karışık gaz sistemlerinde ise, B gazı üzerinde A gazı için bir membranın Denklem 2.6'da verilen seçiciliği şu şekilde yazılır,

$$\alpha = \frac{N_A/N_B}{X_A/X_B} \quad (2.6)$$

Karışık gaz seçiciliği, besleme gazı karışımının mol fraksiyonundan etkilenir. Permeat gaz bileşiminin, besleme gaz bileşimine oranı olarak tanımlanmaktadır. Endüstride kullanılacak gaz ayırma prosesleri için karışık gaz seçiciliğini kullanmak çok daha uygundur.

Gaz molekülleri, hareketli polimer zincirleri arasındaki boşluklardan geçerek bir membrandan geçer. Bu boşlukların toplamına serbest hacim denir. Fraksiyonel serbest hacim (FFV) Denklem 2.7 ile gösterilir [3].

$$FFV = \frac{V - V_0}{V} \quad (2.7)$$

V , membranın toplam hacmi

V_0 , polimer zincirlerinin hacmi

Serbest hacim, tek tek polimer zincirlerinin sürekli titreşimi ve bu zincirlerin birbirine dolaşması ve çözülme eğilimi ile oluşur. Dolayısıyla, gaz moleküllerinin difüzyonu, molekülün büyüklüğü, membran içindeki serbest hacim miktarı ve dağılımı ve polimer zincirlerinin hareketliliği tarafından kontrol edilir [31]. Gaz moleküllerinin membran boyunca difüzyonu ile serbest hacim arasındaki ilişki Denklem 2.8'de gösterilmektedir.

$$D = A \cdot \exp\left(-\frac{\gamma \cdot v}{FFV}\right) \quad (2.8)$$

FFV, fraksiyonlu serbest hacim

A , geometrik faktör

γ , hacim elemanlarının örtüşme faktörü

v , gaz molekülünün boyut faktörü

Serbest hacmi ölçmek için Positron Ömür spektroskopisi (PALS) kullanılır. Ortopozitronyum (o-Ps) polimer matrisine yerleştirilir ve o-P'lerin bozunması için geçen süre kaydedilir. O-Ps bozulması, matrisin serbest uzaylarında daha hızlı gerçekleşir, böylece bozunma süresi matristeki serbest hacim miktarı ile orantılıdır [32].

Her ne kadar PALS bir membranın serbest hacmi hakkında oldukça doğru bir fikir verirse de, tam olarak doğru değildir. Gaz moleküllerinin polimer matrisine girmesi polimer zincirlerinin

konumlarını ve dolayısıyla serbest hacim miktarını ve dağılımını etkilediğinden, gerçek difüzyon işlemi sırasında serbest hacme ne olacağının kesin bir gösterimini üretmenin hiçbir yolu yoktur [31].

Membran ayırma proseslerinde seçicilik ve geçirgenlik arasındaki ilişkiden ziyade araştırmacıların karşılaştığı membranların endüstride kullanımını sınırlayan diğer sorunlar membranda oluşan plastizasyon ve fiziksel yaşlanmadır.

Polimer zincirleri, serbest hacmi minimize etmek üzere hareket ederler. Bu da polimerin yoğunluğunun artmasına yol açar. Bu, yeterli miktarda serbest hacim gerektiren gaz ayırmayı optimize etmek için uygun değildir

Fiziksel yaşlanmanın, gaz ayırma için uygun camsı polimerlerde meydana geldiği birçok çalışmada rapor edilmiştir. Fiziksel yaşlanma camsı polimerin denge durumuna gelme eğiliminden kaynaklanmaktadır. Polimer içermeyen hacmin simültane bir şekilde azalması ve yeniden düzenlenmesiyle, gaz geçirgenliği zamanla azalmaktadır [33].

Membranlarda fiziksel yaşlanma metodu olarak kabul edilen şu anda iki mekanizma bulunmaktadır. Birinci mekanizma, serbest hacmin atmosfere kaybolduğu membran yüzeyine difüzyonunu gerektirir. Serbest hacimdeki bu difüzyon membranın kalınlığına bağlıdır. Membranı terketmek için daha kısa mesafe kat etmeleri nedeniyle ince membranlar daha çok serbest hacim kaybına sahiptirler. İkinci mekanizma kafesin daralmasını içerir; burada tüm polimer matrisi içindeki serbest hacim elemanları daralır ve sıkışır. Serbest hacim difüzyonunun aksine, kafesin daralması, membranın farklı kalınlıkları için aynı oranda gerçekleşir [34]. Çoğu zaman, bu iki mekanizma, membranda bir basınç farkı yaratarak polimerin serbest hacim difüzyonunu hızlandıran kafes daralması ile birleştirilmektedir.

Bu mekanizmalar, daha serbest hacimli ve daha az verimli zincir paketli membranların, daha iyi zincir paketli membranlardan daha yüksek bir oranda serbest hacim kaybedeceği sonucuna varmaktadır.

Fiziksel yaşlanma, geçirgenlikte azalmaya neden olur. Bu, polimer membranların, endüstride etkili olarak kullanılmamasının nedenlerinden biridir. Fiziksel yaşlanmadan dolayı membranın gaz moleküllerini ayırma yeteneği zamanla azalacaktır [31].

Bir gaz, bir polimer membranında difüze olduğunda, gaz molekülleri, polimerin diğer tarafından hemen çıkmaz. Bir süre polimerin yapısında kalır. Membran içindeki gaz konsantrasyonu yeterince yükselirse, polimer şişer ve plastizasyon meydana gelebilir.

Plastizasyon, serbest hacimdeki artış ve zincirleri birbirinden uzaklaştıran fazla moleküllerden kaynaklanan polimer içindeki zincir hareketidir. Her bir molekül türü için geçirgenlikte artışa neden olur ve dolayısıyla seçicilik azalır [33].

Gaz ayırma için kullanılan camsı polimerlerde sıklıkla gözlemlenen önemli bir sorun olan plastizasyonun ortaya çıkmasıdır. Özellikle CO₂ gazında artan basınç ile sorpsiyon-çözünürlük katsayısı artarken, difüzyon katsayısı azalır. Bu yüzden karbondioksitin geçirgenliğini bu iki unsur belirler. Belirli karbondioksit basıncında geçirgenliği minimum olur. Plastizasyon noktası olarak bilinen bu minimum oluşumda, her zaman polimer matrisinin yumuşaması gerçekleşmesede, membran seçiciliğinin kaybedilmesine neden olabilir. Bu sorunu incelemek için, plastikleştirici basıncı tanımlamak ve gerçek uygulamalarda bu sınırın altında çalışmak için polimerin CO₂ taşıma özelliklerini çeşitli basınçlarda ölçmek gerekir [33].

Polimerik gaz ayırma membranları endüstride havadan azot zenginleştirilmesi, petrokimya endüstrisinde, inert gazlardan hidrojen geri kazanımı ve doğal gazdan karbondioksit ayırma gibi çeşitli uygulama alanlarına sahiptir [35]. Asidik bir gaz olan karbondioksit gaz karışımları içerisindeki ana safsızlıklardan biridir. Doğalgaz içerisindeki karbondioksiti ayırmak için kullanılan polimerik membranlar endüstrideki önemli uygulama alanlardan bir tanesidir. Bunun başlıca sebebi doğal gazın taşınması esnasında lojistik maliyetinden tasarruf etmek ve de asidik bir gaz olmasından dolayı borulardaki tahribatı önlemektir. Sera gazı içerisindeki karbondioksiti ayırmak diğer bir uygulama alanıdır. Küresel ısınma karbondioksit gibi sera etkisi yaratan gazların atmosfere salınması sonucunda kara, deniz ve havanın ortalama sıcaklığını artması sonucu meydana gelmektedir. Küresel ısınma dünyanın en büyük çevresel sorunudur [36].

Robeson tarafından belirlenen ikili gaz çiftleri için endüstrideki uygulama alanları Tablo 2.1'de gösterilmektedir [2].

Tablo 2.1: Polimerik gaz ayırma membranlarının endüstrideki uygulama alanları.

İKİLİ GAZ KARIŞIMLARI	UYGULAMA ALANI
O_2/N_2	Oksijen üretimi, havadan azot üretimi
CO_2/CH_4	Doğalgazdan CO_2 uzaklaştırma
H_2/N_2	Hidrojen geri kazanımı
He/N_2	Helyum geri kazanımı
H_2/CH_4	Rafineride hidrojen saflaştırma
He/CH_4	Helyum ayırma
H_2/CO_2	Hidrojen saflaştırma
CO_2/N_2	Baca gazı saflaştırma (küresel ısınma)
H_2/CO	Hidrojen saflaştırma

2.2. METAL ORGANİK KAFES YAPILARI

Metal-organik çerçeveler (MOF) son on yılın en çok tartışılan malzemelerden biridir. Metal-organik kafes yapıları, temelde metal kümeler ve organik ligandlardan oluşan yeni gözenekli malzemelerdir. MOF'lar, diğer gözenekli malzemelere (silisler, aktif karbonlar ve zeolitler) kıyasla iyi tasarlanmış ağ yapıları, düzgün gözenek boyutları, yüksek gözeneklilik, ve spesifik olarak geniş iç yüzey alanlarına sahip olmaları gibi birçok avantajlara sahiptirler [37]. İnorganik parçacıkların bağlanmasını ve organik bağlayıcıların yapısını değiştirilmesiyle gözenek boyutunun ve şeklinin mikrodan mezoya kadar kolayca ayarlanabilmesi, bu malzemeleri özel

kılar. Dahası polimerler gibi diğer uygun materyaller ile birleştirilerek geliştirilmiş kararlılık, hazırlanma kolaylığı ve işlem seçiciliği için MOF'ların özellikleri iyileştirilebilir [38]. Metal organik çerçevelerin sentezi, gözenekli malzemelerin kullanıldığı uygulamalar için büyük ve geniş bir yelpazede yeni gözenekli malzeme elde etme olasılığı sağladığı için araştırmacılar tarafından oldukça ilgi çekici hale gelmiştir. MOF'lar 20.000'den fazla çeşitte sentezlenmiş ve performans özellikleri birçok uygulamada değerlendirilmiştir [39]. Ancak bu gözenekli malzemelerin büyük ölçekli üretimi şaşırtıcı bir şekilde azdır. CO₂ yakalama, hidrojen depolama, sıvı adsorpsiyonu, membran ayırma, ilaç endüstrisi ve diğer uygulamalar, MOF'ların potansiyel uygulama alanlarıdır.

2.2.1. Zeolitik İmidazolat Çerçeveler ve Zeolitik İmidazolat Yapı-8

Gaz ayırma uygulamaları için MOF'ların en önemli alt sınıfı zeolitik imidazolat kafes yapılarıdır. Zeolitik imidazolat çerçeveler seçici ayırmalara izin veren küçük pencereler ile birbirine bağlanmış büyük ağlardan oluşan gözenekli yapılardır. Zeolitik imidazolat kafesler, iki değerlikli geçiş metali katyonları ile organik imidazol bağlayıcıları içeren mikro gözenekli metal organik çerçevelerin bir alt grubudur. Zeolitik imidazolat çerçeveler (ZIF), metal iyonları olarak çoğunlukla Zn(II) veya Co(II) ve imidazol türevli ligandlardan oluşur. ZIF'lerdeki metal iyonları ve imidazolatlar arasındaki bağ açısı, zeolit içindeki Si (veya Al) ve O atomları arasındaki bağ açısına benzer olduğu için, genellikle zeolit benzeri yapılara sahiptirler [40]. Bu açı yaklaşık 145°'dir. Zeolitik imidazolat çerçeveler, benzersiz gözenek yapıları ve ayarlanabilir yüzey özellikleri sayesinde gaz ve sıvı ayırma membranlarında kullanılan yeni nesil nano-gözenekli malzemelerdir [41]. ZIF'ler, metal organik çerçevelerin avantajlı özelliklerine sahip olmanın dışında aynı zamanda Zn(II) / Co(II) ve imidazolat arasındaki kuvvetli etkileşime bağlı olarak olağanüstü ısı, kimyasal ve mekanik kararlılığa sahiptirler. Zn ve Co metal iyonları, tetrahedral yapı taşlarını ortaya çıkaran imidazol türevlerinin dört azot atomunu birbirine bağlar [42]. İmidazol bağlayıcıların kullanımı ZIF'lere hem yüksek ısı kararlılık (500-600 °C'ye kadar) sağlamakta hem de ZIF yapısına alüminasilikat zeolitlerden daha fazla hidrofobik karakter sağlayarak ZIF ve polimer matriks arasında iyi bir ara yüzey özelliği sağlamaktadır.

Metal iyonlarının farklı anyonik imidazolat bağlayıcılar ile bileşimi sayesinde farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip çeşitli zeolit topolojisinde ZIF yapıları oluşturulmuştur. Birbirinden farklı gözenek boyutlarına sahip ZIF'lerin H₂ ve CO₂ gibi küçük gaz molekülleri

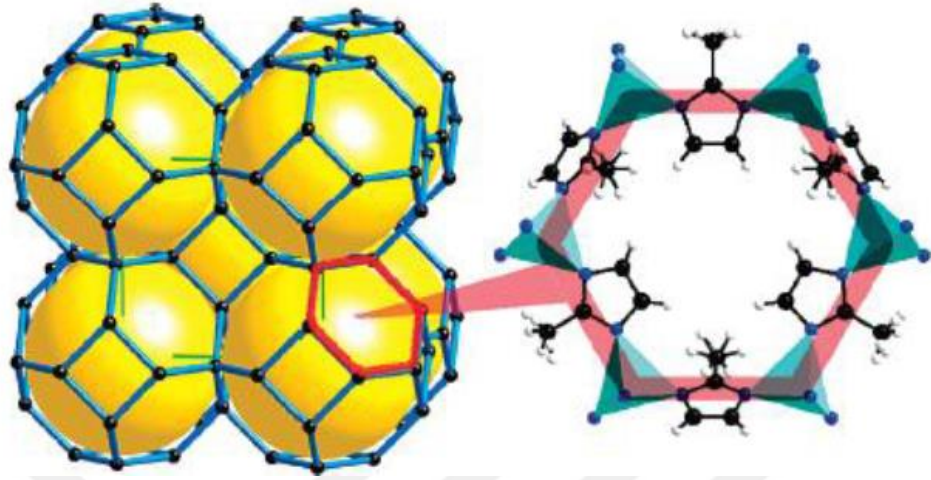
için moleküler elekler olması onları gaz ayırma işlemlerinde önemli malzemelerden biri yapmaktadır.

Zeolitik imidazolat yapısından olan ZIF-8, en çok çalışılan prototipik ZIF bileşiklerinden biridir. Zn(II) ve 2-metilimidazol ligandlarından oluşan ZIF-8, sodalit (SOD) topolojisine sahiptir [22].

ZIF-8, 11,6 Å'luk geniş gözeneklere ve bunları birbirine bağlayan 3,4 Å'luk küçük açıklıklara sahiptir. Ayrıca 16,32 Å birim hücre boyutlarına sahip bir kübik alan grubuna (I-43m) sahiptir [43]. ZIF-8 (3,4 Å), H₂ (2,89 Å) ve CO₂ (3,3 Å)'den daha büyük kinetik çapta bir gözenek açıklığı vardır. Bunun tersi olarak N₂ (3,64 Å) ve CH₄ (3,8 Å), ZIF-8 kristaline göre daha büyük bir kinetik çapa sahiptir. Dolayısıyla ZIF-8 H₂ saflaştırma ve diğer gazlardan CO₂ ayırma gibi önemli gaz ayırma uygulamaları için büyük bir potansiyel göstermektedir.

ZIF-8 partikülleri yapısındaki mikro gözeneklilikten dolayı 1500 m² g⁻¹'den fazla yüzey alanıyla birlikte üstün kimyasal ve ısıl kararlılığa sahiptir.

ZIF-8 hava ortamında yaklaşık 400 °C'ye, azot ortamında ise 550 °C'ye kadar yüksek ısıl kararlılık göstermektedir [44]. ZIF-8, doğal gazın tipik safsızlıkları olan su ve bazı aromatik hidrokarbonların varlığında kimyasal olarak kararlıdır [22] ve bu ZIF-8 bileşiminin CO₂'nin CH₄'den veya N₂'den ayrılması için potansiyel olarak yararlı olmasını sağlamaktadır. Çok gözenekli açık çerçeve yapısından dolayı, ZIF-8 gaz ayırma uygulamaları için oldukça ilgi çekicidir. Şekil 2.3'te sodalit yapılı ZIF-8 kristali ve ZIF-8'e ait moleküllerin geçtiği 6 üyeli halka açıklığı görülmektedir.



Şekil 2.3: Sodalit yapıları ZIF-8 kristali (solda) ve moleküllerin geçtiği 6 üyeli halka açıklığı [24].

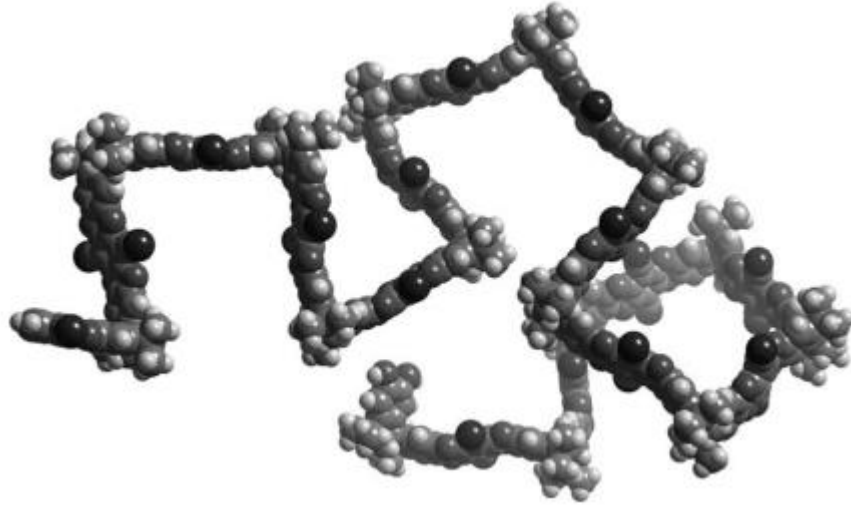
ZIF-8 materyalleri farklı boyutlu molekülleri ayırma potansiyeline sahiptir. Dolayısıyla gaz ayırma için geliştirilen ZIF-8 esaslı membranlar ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır. Bux ve arkadaşları hidrojen/metan eş molar karışımı için, 1,2 ayırım faktörü ile ilk moleküler elek ZIF-8 membranını hazırladı [24]. Ardından McCarthy ve arkadaşları hidrojen/metan için ideal ayırma faktörü 13,0 olduğunu rapor etmiştir.

Karışık matrisli membranlarda ZIF-8 kristalleri dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır. Ordonez ve arkadaşları farklı katlı oranlarına sahip Matrimid/ZIF-8 karışık matrisli membranlarını rapor etmiştir [45]. ZIF-8 fazının eklenmesi, membranın geçirgenliğini büyük ölçüde arttırmıştır. Ancak daha fazla ZIF-8 ilavesinde yayınlanmış SEM görüntüleri ile membranda aglomerasiyona sebep olduğu görülmüştür. ZIF-8/polimer ara yüzündeki bu kusurlar yüksek geçirgenliğe ancak düşük seçiciliğe yol açmıştır.

Shahid ve arkadaşları partikül füzyon tekniği kullanılarak yüzeyi modifiye edilmiş Matrimid parçacıklarındaki ZIF-8 kristallerinin in-situ büyümesi ile sentezlenmiş ve karışık matrisli membranları sentezlenmiştir. ZIF-8'in mükemmel dispersiyonu ve mükemmel bir ZIF-8-polimer ara yüzey yapışması ile membran performansında belirgin bir iyileşme gözlenmiştir. Karışık matrisli membranların CO₂ geçirgenliği %200 artmış ve CO₂/CH₄ seçiciliği katkılı olmayan polimer ile karşılaştırıldığında %65 artmıştır [46].

2.3. YAPISINDA SPIRO HALKASI BULUNAN KENDİNDEN MİKROGÖZENEKLİ POLİMERLER-PIM

Endüstriyel önemi olan mikro gözenekli malzemeler çoğunlukla doğal inorganik malzemelerden oluşmasına rağmen organik mikro gözenekli malzemeler, yüzey işlevselliğini kontrol edebilme gibi avantajlar sunmaktadır [47]. PIM'ler organik mikro gözenekli polimerlerdir. Son on yılda PIM'ler, kendinden mikro gözenekli olmasından dolayı yapılan bilimsel çalışmalarda odak noktası haline gelmiştir. Bu camısı polimerler 2 nm'den daha küçük gözenek çapına sahip olan bir mikro gözenekli malzemelerin özelliklerine sahiptir [48]. Bileşendeki makromoleküllerin şekli ve katılığı sentez sırasında birbirine bağlı moleküller arası boşlukların kesintisiz bir ağ oluşumuna neden olur, bu da mikro gözenekliliğe yol açar [5]. PIM'lerin bu özelliği onu diğer polimerlerden ayırır. PIM mikro gözenekliği polimer omurgası boyunca serbest dönmeyi engelleyen kaynaşmış halka yapılarından dolayıdır. Dolayısıyla PIM'ler sert ve bükülmüş sabit bir yapı halindedirler. Şekil 2.4'de PIM-1 molekülünün sert ve bükülmüş yapısı gösterilmektedir. Spiro merkez etrafındaki polimer omurgasının bükülmesinden dolayı PIM'ler yüksek serbest iç moleküler hacme sahiptirler. PIM'ler polimerlerin avantajlarını geleneksel mikro gözenekli malzemelerin avantajlarıyla birleştirir. Organik polimerlerin sentetik çeşitliliğinden ve geleneksel mikro gözenekli malzemelerin yüksek iç yüzey alanlarından aynı anda faydalanırlar [49].



Şekil 2.4: PIM-1 fragmanının sert ve bükülmüş yapısını gösteren moleküler modeli [27].

İki halka arasında ortak kullanılan tek bir atom varsa bu tip bileşiklere spiro bileşikler, ortak kullanılan atoma da spiro atom denilir. Yapısında mikro gözeneklilik olan polimerler alt birim olarak 1,1-spirobisindane yapı bloklarına sahiptir. Polimere kendiliğinden mikro gözenekli olma özelliği sağlayan yapıda bulunan spiro halkalarıdır. PIM'ler yapısındaki esnek dioksan yapısı ile oldukça katı, merdiven benzeri alanları ile mikro-gözenekli polimerler olarak geliştirilmiştir. İlk olarak 2002 yılında McKeown ve arkadaşları [50, 51] yüksek yüzey alanlı PIM'leri rapor etmişlerdir ve daha sonrasında mikro-gözeneklilik, sorption ve difüzyon özellikleri üzerine birçok çalışma yapılmıştır [52]. İlk yayınlanan PIM, 680 m²/gr yüzey alanına sahip PIM-7'nin geleneksel mikro-gözenekli zeolitler gibi benzer mikro-gözeneklilik gösterdiği belirtilmiştir [53]. İlk sentezlenen PIM, tetrahidroksil monomerleri ve tetrafloro monomerlerinin (ya da tetrakloro monomerleri) kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. PIM'leri sentezlemek için kullanılan monomerlerin çeşitliliğinden dolayı farklı ağ yapılarında PIM'lerin sentezi mümkün olmaktadır. Monomerlerdeki bükülmeler genellikle spiro merkezleri tarafından (iki halka tarafından paylaşılan tetrahedral karbon vs.) ya da diğer sert düzlemsel-olmayan yapısal birimlerden kaynaklanmaktadır. Sentezlenen polimerlerden film dökme ile şeffaf ve esnek polimerlerin sentezi mümkündür. Isıl ve kimyasal dayanımları, yüksek sıcaklıklara ve ağır kimyasal şartlara dayanıklıdır. Ayrıca antiplastikleşme özellikleri iyi sonuçlar vermiştir. PIM'lerin PALS analizi ile ölçülen mikro-kavitelemi 6.0-8.0 Å aralığında ölçülmüştür ve bu oran yüksek gaz ayırma özelliği göstermesine olanak sağlamaktadır [54]. Çözünür PIM'ler (PIM-1 ve PIM-7 vs.) oldukça yüksek seçicilik ve geçirgenlik

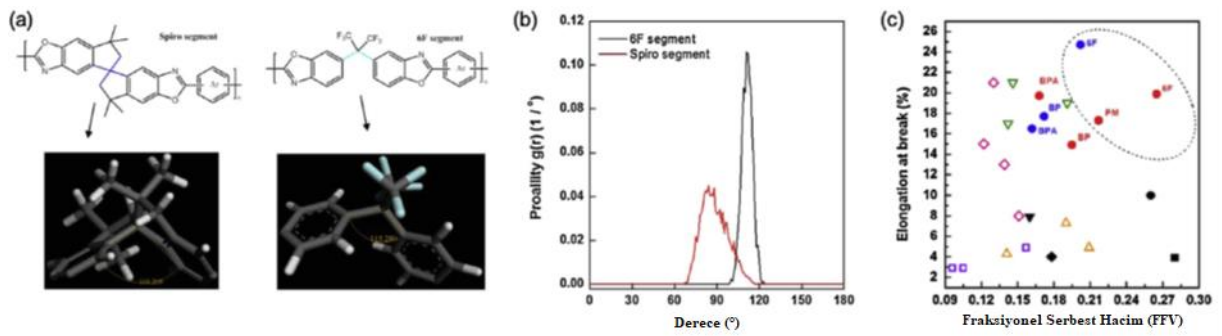
sergilemişlerdir. PIM-1 için CO₂ geçirgenliği 2.300-13.600 Barrer gibi oldukça yüksek değerler göstermiştir. PIM membranların gaz ayırma özellikleri çözücü seçimi, monomer saflığı ve metanol uygulama gibi faktörlere bağlıdır. Özellikle membran oluşumu sürecinde ya da sonrasında metanol uygulamasının (gaz ayırma denemelerinden önce) gaz geçirgenliğini 3 mertebe arttırdığı gözlemlenmiştir. Bu uygulama ile PIM-1 ve PIM-7 membranları yüksek CO₂/CH₄ seçiciliği ile yüksek CO₂ geçirgenliği göstererek Robeson eğrisini aşmıştır.

PIM'lerin gaz ayırma özelliklerini geliştirmek için PIM'ler üzerine yapılan son çalışmalar PIM'lerin rijiditelerini arttırmak için esnek olmayan birimlerin (ethanoan-thracene (EA) ve Tröger's base (TB) gibi) yapıya katılması üzerinedir. Ayrıca rijit spirobisindane (SBI) birimleri içeren PIM-1 polimeri sentezlenmiştir. PIM-EA-TB ve PIM-SBI-TB ile çalışmalar yapılmış ve yapıya rijit birimlerin katılması ile gaz geçirgenlik ve seçicilik özelliklerinde gelişmeler kaydedilmiştir [55, 56]. PIM sentezi üzerine yapılan bir diğer çalışmada termal enerji ve UV irradiation kullanarak çapraz bağlama yapılmıştır. PIM-1 üzerindeki nitril gruplarının ısı olarak çapraz bağlanması ile hacimli triazin halkalarının oluşumu sağlanmaktadır ve böylelikle seçiciliğin artması hedeflenmiştir [57]. PIM membranlar üzerine yapılan bir diğer çalışma ise PIM'lerin fonksiyonelleştirilmesidir. PIM'de bulunan nitril (-CN) siteleri üzerine çeşitli pendent (sulfon, triflorometil, fenilsülfon vs.) grupların ilavesi ile gaz seçiciliğinde iyileşme görülmüştür [58]. PIM'lerin modifikasyonu için yapılan bir diğer çalışma ise başka polimer ya da anorganik bir malzeme ile polimer blendi hazırlamak üzerinedir. Ticari olarak bulunan Matrimid polimeri ile PIM-1/Matrimid polimer karışımı hazırlanmış ve saf PIM-1 ile kıyaslandığında T_g'nin ve ısı özelliklerinin arttığı, PIM-1/Matrimid (70:30) membran için CO₂ geçirgenliğinin 558 Barrer, CO₂/CH₄ seçiciliğinin ise 25 bulunduğu belirtilmiştir [59]. Ayrıca silika, zeolit imidazolat kafesler (ZIFs), carbon nanotüpler (CNTs), ve silicalit-1 gibi anorganik malzemeler kullanılarak karışık matris membranlar hazırlanmıştır [60, 61]. PIM-1'e ZIF-8 ilavesi ile ZIF-8'in 3,4 Å olan gözenek boyutundan dolayı bu membranların iyi seçicilik göstererek gaz geçirgenliklerinin arttığı belirtilmiştir (CO₂ geçirgenliği 4270 Barrer, CO₂/CH₄ seçiciliği 18,6) [62].

PIM membranların özelliklerini geliştirmek için uygulanan bir diğer yöntem PIM-poliimid membranların hazırlanmasıdır. PIM-PI membranlar benzodioksan içeren dianhidrit ve hacimli diaminler ile hazırlanarak hem PIM'lerin mikro gözenekliliği hem de PI'lerin üstün fiziksel özellikleri bir araya getirilmiştir. Geleneksel PI membranlar ile karşılaştırıldığında hem

kimyasal ve ısıl yönden hem de gaz geçirgenliği bakımından daha iyi sonuçlar vermiştir [63, 64]. Bir diğer çalışmada polimer omurgasında hidroksil grubu bulunan PIM-PI-OH membranlar hazırlanmış ve CO₂ geçirgenliği 263 Barrer, CO₂/CH₄ seçiciliği 29 olarak bulunmuştur. Ayrıca PIM-PI-OH membranların yüksek CO₂ kısmi basınç değerinde plastikleşme direncinin oldukça yüksek olduğunu belirtmişlerdir [63].

Literatürde gaz ayırma performansını geliştirmek için yapılan son çalışmalar ise TR polimerler ile PIM'lerin yapısal özelliklerini kombine etmek üzerine kuruludur. PIM-TR-PBO ya da spiroTR-PBO olarak adlandırılan bu yeni polimerler hidroksil fonksiyonel grupları ve spiro merkezleri içeren diammin monomerleri ile hazırlanmaktadır [63, 65, 66]. Başlangıçta PIM-PI-OH hazırlanır ardından ısıl yeniden düzenleme işlemi ile PIM-TR-PBO yapısı elde edilir. Hidroksil grubu içeren PIM-PI-OH kullanılmasının sebebi halka kapanması ısıl reaksiyonu ile PI'dan PBO'ya dönüşümü sağlamaktır. Yapılan çalışmada boşluk hacmi elementlerinin ve gaz geçirgenlik değerlerinin başlangıç polimeri olan PIM-PI-OH'a göre artış gösterdiği belirtilmiştir. PIM-TR-PBO membranların CO₂ geçirgenliği 675 Barrer, CO₂/CH₄ seçiciliği ise 20 bulunmuştur [65]. Karışım gaz ölçümleri CO₂/CH₄ karışımı için yapılmış ve CO₂ geçirgenliği 557 Barrer, seçicilik 15 olarak belirtilmiştir. Ayrıca TR polimer ve PIM'lerin sahip olduğu güçlü mekaniksel özelliklerinin bir araya getirilmesi endüstriyel alanda uygulanmasını kolaylaştırmaktadır. Şekil 2.5'de 6F segmenti ve spiro segmenti içeren TR polimerlerin yapısı ve boşluk hacmi ile mekanik özellik ilişkisi verilmiştir.

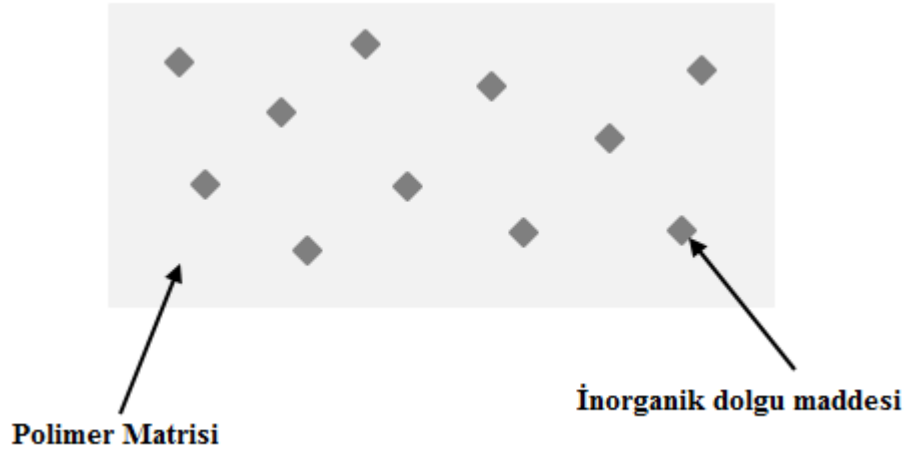


Şekil 2.5: 6F segmenti ve spiro segmenti içeren TR polimerlerin yapısı ve boşluk hacmi ile mekanik özellik ilişkisi [65].

Yüksek performanslı membranları geliştirmek için yapılan son çalışmalar polimer rijiditesini (sertliğini) geliştirmek üzerinedir. Bu nedenle mikrogözenekli polimerler yüksek porosite ve yüksek yüzey alanından dolayı hem gaz ayırma için hem de gaz depolama materyalleri olarak ilgi çeken materyallerdir. Rijit yapıları ile yüksek porositeye (gözenekliliğe) sahip olanlar ise gaz ayırma uygulamalarında yüksek potansiyele sahiptirler. Mikrogözenekli organik malzemelerin çözünürlüğü çapraz bağlanmanın ya da dallanmış ağ yapısının azaltılması ile sağlanabilir. Son zamanlarda sentezlenen TR polimer ve PIM membranların (ve MOF membranlar) hafif gazlara karşı olağandışı gaz geçirgenliklerinden dolayı bu membranlar üzerine çalışılmaktadır. Şekil 2.5’de gösterildiği gibi gaz ayırma performansları üst limit eğrisine yakındır. Bu yeni mikrogözenekli polimer membranların hem ekonomik hem de performans yönünden ihtiyaçları karşılayacak nitelikte olduğu düşünülmektedir.

2.4. KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRANLAR

Polimerik membranlar iyi mekanik özelliklerinden ve kolay sürdürülebilir bir proses olmalarından dolayı membran endüstrisine oldukça hakimdirler. Polimerik gaz ayırma membranlarında seçicilik ve geçirgenlik arasında çizilen Robeson grafiğinde üst sınır çizgisi üzerine çıkılması arzu edilir. Ancak çoğu polimerik membranın temel sorunu, aynı anda seçicilik ve geçirgenlikte artışı sağlayamamalarıdır ya da bu durumun sınırlı olmasıdır. Polimerik membranlarda gaz ayırma özelliklerini arttırmak ve iyileştirmek için çeşitli yöntemler kullanılır [67]. Gaz ayırma özelliklerinin iyileştirilmesi için geliştirilen stratejilerden bir tanesi polimer fazı içerisine dağılmış seçilmiş dolgu maddelerinden oluşan karışık matrisli membranların hazırlanmasıdır [68]. Polimer matrisi içerisindeki dolgu malzemesi seçici moleküler elek gibi davranan parçacıklardır [69]. Şekil 2.7’de karışık matrisli membran yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.6: Karışık matrisli membran yapısı.

İstenen özelliklere sahip moleküler eleklerin üstün gaz taşıma özellikleri ve ısı direnci ile polimerlerin düşük maliyet ve kolay işlenebilirliği, avantajlarının bir araya getirilmesi amaçlanmaktadır. Tablo 2.2’de polimerik membran, inorganik membran ve karışık matrisli membranların avantaj ve dezavantajları gösterilmektedir.

Tablo 2.2: Membranların avantajları ve dezavantajları.

MEMBRANLAR	AVANTAJLARI	DEZEVENTAJLARI
Polimerik membranlar	<ul style="list-style-type: none"> • Kolay sentez ve üretim • Düşük üretim maliyeti • İyi mekanik kararlılık • Kolay ölçeklendirme • Ayırma mekanizması: Çözelti difüzyonu 	<ul style="list-style-type: none"> • Düşük kimyasal ve ısı kararlılık • Plastizasyon • Gözenek boyutu kontrol edilememe • Geçirgenlik ve seçicilik arasındaki denge takibinin zor olması
İnorganik membranlar	<ul style="list-style-type: none"> • Üstün kimyasal, mekaniksel ve ısı kararlılık • Ayarlanabilir gözenek boyutu • Geçirgenlik ve seçicilik arasındaki dengeyi orta seviyeye getirme • Sert şartlarda işletme • Ayırma mekanizması: Moleküler eleme (<6 Å), yüzey difüzyonu (<10-20 Å), kılcal yoğunlaşma (<30 Å) ve Knudsen difüzyonu (<0.1 İm) 	<ul style="list-style-type: none"> • Kırılgan • Pahalı • Zor ölçeklendirme
Karışık matrisli membranlar	<ul style="list-style-type: none"> • Geliştirilmiş mekanik ve ısı kararlılık • Azaltılmış plastizasyon • Daha düşük enerji ihtiyacı • Yüksek basınçta sıkıştırılabilme • Geçirgenlik ve seçicilik arasındaki dengeyi üst seviyeye taşıma • Polimerik membranlara kıyasla gelişmiş ayırma performansı • Ayırma mekanizması: Ardından polimerik ve inorganik membran ilkesinin kombine edilmesiyle 	<ul style="list-style-type: none"> • Polimer matrisi içerisindeki dolgu maddesinin yüksek fraksiyonlarında kırılganlık • Kimyasal ve ısı kararlılığın polimer matrisine bağlı olması

Hem polimer fazı hem de inorganik faz için uygun malzeme seçimi, karışık matrisli membranların gelişiminde oldukça önemlidir. İnorganik faz özelliklerinin yanı sıra polimer fazının özellikleride, karışık matrisli membranın morfolojisini ve ayırma performansını etkilemektedir [70]. Uygun polimer ve moleküler elek seçimi ile karışık matrisli membranlar saf polimerik membranlara göre Robeson grafiğinde üst sınır çizgisini aşabileceği ve çekici hale gelebileceği düşünülmektedir. Polimer ve dolgu malzemesinin birbirine iyi yapışması şartıyla endüstri uygulamalarında kullanım alanı bulabilirler [68]. Bu doğrultuda birçok bilimsel çalışma yapılmıştır.

Karışık matrisli membranların yapısı heterojen olduğu için, gaz seçiciliği ve membran bütünlüğünün bozulmasına neden olabilecek polimer fazı ve inorganik dolgu malzemesi arasında kusurlar görülebilir. İyi bir ara yüz morfolojisi elde etmek için; aşağıdakilerin göz önüne alınması gerekir,

- Polimer ve dolgu malzemesinin mükemmel uyumu,
- Aglomerasyonu önlemek için inorganik fazın polimer faz içerisinde homojen dağılımı,
- İnorganik faz ile sürekli faz arasındaki ara yüzey etkileşiminin artırılması [19].

Karışık matrisli membran olarak daha iyi gaz ayırma performansına sahip olduklarından dolayı yüksek seçiciliğe sahip olan camsı polimerler tercih edilmektedirler [71]. Bu yüzden üstün seçiciliğe sahip camsı polimerler, daha geçirgen ancak daha az seçici kauçuk polimerlere tercih edilirler. Camsı polimerler arasında yüksek serbest hacimli poliasetilenler ve perflorlu malzemeler kapsamlı olarak çalışılmıştır. Poli(amid), poliimidler, polibenzimidazol, polikarbonat, polisülfon, polistiren, poliakrilonitril ve kendiliğinden mikro gözenekli olan PIM-1'de araştırılmıştır. Ayrıca kauçuk polimerler karışık matrisli membranlarda sürekli matris olarak dikkat çekmiştir [62]. Camsı polimerler katı yapısından dolayı kauçuk polimerlerden daha iyi olsa da karışık matris membranların hazırlanmasında polimer faz ile partiküllerin dış yüzeyi arasındaki yapışma, camsı polimerler kullanıldığında büyük bir sorundur. Bu durumlarda, organik-inorganik faz arasındaki zayıf etkileşim, polimer dolgu ara yüzünde boşluklara neden olur [72]. Bu nedenle, matris fazının seçilmesinde, gaz ayırma özellikleri ve iki faz arasındaki yapışma dikkate alınmalıdır.

Polimer ve partikül ara yüzünde herhangi bir kusur bulunmayan ideal karışık matrisli membran hazırlamak oldukça zordur. Polimer-inorganik ara yüzdeki kusurların oluşması, zayıf polimer partikül yapışması yüzünden meydana gelmektedir. Arayüz arasında oluşan kusurlar üç kategoriye ayrılabilir. Bunlar;

- Partikülleri çevreleyen seçici olmayan boşluklar,
- Partiküllerin etrafındaki polimer zincirlerinin sertleşmesi,
- Partiküllerin gözeneklerinin tıkanmasıdır.

Ara yüzeyde seçici olmayan boşlukların oluşması, gaz moleküllerinin taşınmasına izin verir ve dolayısıyla geçirgenlik artar. Ancak aynı zamanda karışık matrisli membranın seçiciliği azalır.

Partikül ile polimer arasındaki moleküller arası kuvvetler arasındaki farklar, partiküllerin etrafındaki polimer zincirlerin sertleşmesine neden olur [73]. Sertleşmiş polimer zincir tabakası, sürekli faza kıyasla daha düşük hareket kabiliyetine sahip olduğu için, düşük geçirgenlik ve daha yüksek seçicilik göstermektedir [74-76].

İnorganik partiküllerin gözeneklerinin tıkanması geçirgenliğin azalmasına neden olurken seçicilik üzerindeki etkisi gözenek tıkanmasının derecesine ve gaz moleküllerinin çapına bağlıdır. Bu durumda, tıkanmadan sonraki gözenek boyutu, gaz moleküllerinin boyutu ile karşılaştırılmalıdır. Tıkanma öncesi parçacıkların gözenek boyutunun gaz molekül çapı aralığında olduğu durumlarda, seçicilik büyük ölçüde azalır. Öte yandan, gaz moleküllerinin çapından daha büyük gözenek boyutuna sahip parçacıklar için tıkanıklık, seçiciliğin artmasına neden olur [77, 78].

Karışık matrisli membranlardaki partiküllerin varlığı, partiküllerin polimer matrisi içerisinde düzensiz dağılımına ve birikmesine neden olur.

Karışık matrisli membranlarda;

- Karbon moleküler elekler,
- Zeolitler,
- Mezo-gözenekli malzemeler,
- Aktif karbonlar,
- Karbon nanotüpler,

- Gözenekli ve gözeneksiz silika,
- Metal-organik çerçeveler,

gibi inorganik malzemeler moleküler elek gibi davranan dolgu malzemesi olarak seçilmişlerdir. Farklı birçok polimer ile çeşitli varyasyonları oluşturularak karışık matrisli membranlar sentezlenmiştir.

Bushell ve arkadaşları, yapısında mikro gözeneklilik bulunan PIM-1 polimerine farklı oranlarda ZIF-8 partikülleri katarak karışık matrisli membranlar hazırlamışlardır. Karışık matrisli membranlarında, ZIF-8 partikülleri ile PIM-1 matrisi arasındaki sınırdaki bulunan katkı boşluklarının ve daha gevşek biçimde paketlenmiş polimer zincirlerinin bir kombinasyonundan ortaya çıktığı düşünülen serbest hacimde bir artışa yol açtığı gözlemlenmiştir [62].

2.5. ISIL OLARAK YENİDEN DÜZENLENMİŞ POLİMER MEMBRANLAR

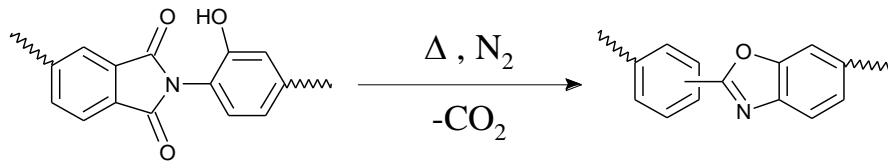
Membran esaslı gaz ayırma, birçok endüstriyel uygulama için mükemmel bir yöntemdir. Alternatiflerine göre çok daha ucuz ve uygulanması çok daha kolaydır. Son zamanlarda, spesifik bir pozisyonda hidroksil grupları içeren poliimidlerin ısı olarak poli-benzoksazol yapıya yeniden düzenlenebileceği keşfedilmiştir. Polibenzoksazoller, gözenek boyutundan ve serbest hacim elemanlarının dağılımından dolayı poliimidden daha iyi ayırma özelliklerine sahip olan mikro gözenekli camsı polimerlerdir. Isıl dayanımı yüksek bu polimerlere ısı olarak yeniden düzenlenmiş polimer denilmektedir.

Çeşitli membran uygulamalarında, polimer membranlarda termal ve kimyasal kararlılık gibi özelliklerin daha mükemmel olmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Ne yazık ki endüstride oldukça tercih edilen camsı polimerlerin yüksek sıcaklıklarda kullanılması zordur. Çünkü camsı polimerler oda sıcaklığında genellikle denge dışı bir haldedir ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g) civarında veya daha yüksek sıcaklıklarda denge süreci kısalmaya başlar ve zincir hareketliliği artar. Ancak bazı uygulamalarda, yüksek sıcaklık dayanımına sahip polimerik membranlar ile çalışılması gerekmektedir. Bu amaçla kullanım için oldukça sınırlı membran malzemesi vardır [79]. Bunlar aromatik polibenzoksazoller, poliimidler, polibenzimidazoller, polisülfonlar ve polietereeterketonlardır.

Aromatik polibenzoksazoller (PBO), yüksek sıcaklık dayanımına sahip polimerler arasında en ilgi çekici olanıdır. Diğer mühendislik plastiklerine göre üstün termal ve kimyasal özelliklere sahiptir. Bu malzemeler ile yüksek sıcaklıklarda çalışılabilir. Polibenzoksazoller (PBO) gibi heterosiklik halkalarla birbirine bağlanmış aromatik polimerler, iki ayrı fenilen-heterosiklik halka arasında dönme için yüksek torsiyonlu enerji bariyerlerine sahip katı bir çubuk yapısına sahiptirler [80].

Polibenzoksazollerin seçkin seçici özelliklerine rağmen, membran ayırma uygulamalarında kullanımı, onları çözecek ve ince filmlerin imal edilmesine izin verecek uygun organik çözücülerin yokluğundan dolayı oldukça sınırlıdır [81]. Elde edilmesi zor olan polibenzoksazol filmleri, lifleri ve kompozitler üretmek için, hidroksi içeren poliimidlerin polibenzoksazollere termal olarak dönüştürülmesi, alternatif bir yöntemdir.

Heterosiklik imid azota ortopent hidroksil grupları içeren bir aromatik poliimidin (HPI), inert atmosferde 400 °C üzerinde ısıtıldığında nicel olarak karbondioksit kaybederek polibenzoksazol (PBO) yapıya dönüştüğü 1999 yılında Tullos ve arkadaşları tarafından bulunmuştur [14]. Şekil 2.7'de genel reaksiyon mekanizması gösterilmektedir.



Şekil 2.7: Hidroksil grubu içeren aromatik poliimidin ısı olarak yeniden düzenlenmesiyle polibenzoksazol yapısının genel reaksiyon mekanizması [6].

Membran esaslı gaz ayırma sistemleri hem yüksek gaz geçirgenliği hem de yüksek seçicilik elde etmelidirler. Polimer membranlar için, ayrılmalar nano ölçeğinde gözenekliliğe yol açan boşlukların boyutuna bağlıdır. Serbest hacim elemanları (FFV) olarak adlandırılan bu boşluklar genellikle geniş bir ölçekte dağılım gösterirler. Isıl olarak yeniden düzenlenerek hazırlanmış polibenzoksazol (TR-PBO) membranlar, küçük gaz molekülleri için moleküler etkisinin yanı sıra, olağanüstü hızlı molekül taşıma özelliğine sahip yeni bir mikro gözenekli organik materyal sınıfı olarak ortaya çıkmıştır [82].

Hidroksi grubu ihtiva eden aromatik poliimidlerin ısı işlem ile yeniden düzenlenerek çubuk benzeri polimerler sentezlenmiştir. Bu polimerlerin daha eşit boşluk boyutlarına sahip olduğu görülmektedir. TR membranlar, küçük gaz molekülleri ve iyonlar için olağanüstü taşıma ve ayırma özelliklerine sahiptir. TR polimerlerde, PALS analizi ile yeniden düzenlenmeden sonra serbest hacim veya gözenek yapısının dar bir dağılım gösterdiği analiz edilmiştir [83].

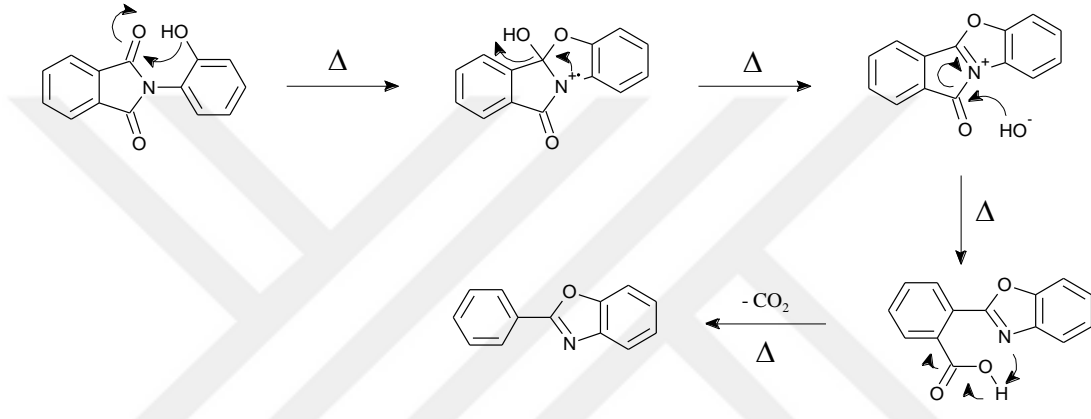
TR-polimer, Robeson'un 1991 yılında çizdiği üst sınır çizgisini aşmıştır ve 2008 yılında grafiğin revize edilmesine katkıda bulunmuştur [2]. Termal olarak yeniden düzenlenmiş polimer membranların gaz geçirgenliği, prekürsör poliimid membranlardan yaklaşık yüz kat daha yüksektir ve ultra-yüksek serbest hacim ve yüksek CO₂ geçirgenliğe sahip mikro gözenekli polimerlere benzer davranış gösterir

Serbest hacim unsurları ve bunların boyut dağılımı, poliimidlerin monomer yapılarını değiştirerek ve farklı ısı işlem prosedürlerini kullanarak kolayca ayarlanabilir. TR polimerik membranların çoğu olağanüstü bir gaz ayırma performansı göstermiştir. Gaz ayırma performansını geliştirmek ve Robeson üst sınır çizgisinin üzerine çıkmak, poliimidlerin kimyasal yapısına ve termal yeniden düzenlenme işlemine bağlıdır [85].

TR işlemi, PBO'ya termal dönüşümden sonra yüksek serbest hacime ulaşılmasından dolayı gaz geçirgenliğinde büyük bir artışa neden olur; buna seçicilikte hafif bir azalma da eşlik eder. Isıl olarak yeniden düzenlemenin diğer bir avantajı ise, ısı kararlılığı artıran çapraz bağların oluşmasıdır. TR polimer membranların en büyük dezavantajı ise elde edilmeleri için yüksek sıcaklık gerektirmeleri ve bu yüksek sıcaklıkta membranın dekompoze olma sıcaklığına yakın olmasıdır.

Hidroksil grubu içeren aromatik poliimidin termal dönüşümü onun camsı geçiş sıcaklığına (T_g) bağlıdır [7]. TR dönüşüm sıcaklığı, poli(hidroksi)imidin camsı geçiş sıcaklığının çok üzerindedir. Moleküler termal yeniden düzenlenme, bir imid halkasının karbonil grupları üzerindeki ortopozisyon hidroksi gruplarının nükleofilik saldırısı, ardından dekarboksilasyon yoluyla oluşur. Reaksiyon, orto-hidroksi oksijen üzerindeki elektron çifti tarafından karbonil karbona yapılan saldırı ile başlar, bu karbonil bağlarından birini orto-hidroksil'den gelen hidrojen ile tepkimeye sokar. Ardından, azottan gelen elektron çifti önceden karbonil karbon olan karbon ile çift bağ yapar ve bu yapıdaki hidroksili ayırır. Hareket eden hidroksil grubu karşıt karbonil karbona çekilir. Karbonil karbon ve azot arasındaki bağ, azot üzerinde elektron

çiftinin geri çekilmesi için zorlanır. Reaksiyon son adımı orjinal karbonil karbonu ve yer değiştirmiş karbonil grubu içeren kimera molekülünün karbon dioksit olarak yeniden düzenlenmesi ve ayrılması ile son bulur. Şekil 2.8’de ısıl işlem ile hidroksil grubu ihtiva eden poliimidin yeniden düzenlenerek polibenzoksazol yapısına dönüştürülmesinin reaksiyon mekanizması gösterilmektedir. Bu yeniden düzenleme işlemi, fraksiyonel serbest hacmi artırır, serbest hacim dağılımını azaltır ve daha homojen bir membran oluşturur.



Şekil 2.8: Isıl olarak yeniden düzenleme işleminin reaksiyon mekanizması.

2007 yılında Park ve arkadaşları, 4,4- (heksafloroizopropiliden) diftalik anhidrid (6FDA) ve 2,2-bis (3-amino-4-hidroksi-fenil) heksafluoropropan (bisAPAF) monomerlerini kullanarak sentzedikleri hidroksil grubu içeren polimeri ısıl olarak yeniden düzenlenmiş polibenzoksazol membranların ilk defa CO₂/CH₄ için gaz ayırma performanslarını incelemişlerdir. Sentzelenen bu TR-membran yüksek CO₂ geçirgenliği, iyi CO₂/CH₄ seçiciliği göstermiştir. Aynı zamanda CO₂ kaynaklı plastikleşmeye karşı mükemmel dayanıklılık sergilemiştir. Florlu diamin ve dianhidrit monomerinden sentzelenen TR polimeri yaklaşık 2000 barrer CO₂ geçirgenliğine ve 40 CO₂/CH₄ seçiciliğine sahiptir. Ayrıca 15,2 bar’a kadar plastizasyona rastlanmamıştır [6].

Son yıllarda TR polimer esaslı gaz ayırma membranları üzerine yapılan araştırmalar, endüstriyel uygulamalar için mükemmel gaz taşıma ve üstün mekanik özelliklere sahip membran üretmek üzerine odaklanmıştır. İlk yayınların ardından, TR polimerlerin yapısını ve gaz taşıma özelliklerini araştırmaya devam eden ek çalışmalar yapılmıştır [86]. Yüksek seçici ve geçirgen aynı zamanda da iyi bir mekanik dayanıma sahip membran üretmek oldukça zordur. Bu nedenle son araştırmalar için en büyük zorluk her ikisinin de optimizasyonunu sağlamaktır.

İmid yapısından benzoksazol yapısına dönüştürme ile ilgili daha önceki bazı temel çalışmalar, iyi ayrılma özelliklerine sahip PBO'lar üretmek için yüksek sıcaklık işlemleri gerektirmektedir. Ancak termal bozulma, uzun süre uygulanan TR işlemi ile çakışabilir ve TR membranların zayıf mekanik özellikleri sahip olmasına neden olabilir [87]. Yüksek derecedeki sıcaklıkları TR polimerlerin yapısal özelliklerini bozabilir. Bozunma sıcaklığı ile çakışmayı önlemek için TR sıcaklığının düşürülmesi mekanik dayanımı artırmak için bir çözüm olabileceği düşünülmüştür.

Guo ve arkadaşları, başlangıç malzemesi olarak kullanılan poliimidlerin T_g 'sini düşürmek için esnek bir bisfenol A tipi dianhidrid (BisADA) kullanmıştır. Bu yaklaşımı kullanarak dönüşüm sıcaklığının 100 °C'ye kadar düştüğü bildirilmiştir [88].

Bu çalışmaya ek olarak, orta derecedeki gaz taşıma özellikleri ile üstün mekanik mukavemet için rasyonel tasarımlar yoluyla daha iyi TR polimer materyalleri elde etmek için birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar, yapısında spiro halkası bulunan termal olarak yeniden düzenlenmiş polibenzoksazol (spiroTR-PBO), hidroksil kopoliimitten türetilmiş termal olarak yeniden düzenlenmiş polibenzoksazol (TR-PBOI) ve hidroksil kopoliimitten türetilmiş termal olarak yeniden düzenlenmiş polibenzoksazol (TR-PBOA) yapılarıdır [65, 89, 90]. Bununla birlikte, bu TR membranların gaz taşıma özellikleri, CO₂/CH₄, CO₂/N₂ ve O₂/N₂ gibi gaz çiftleri için elde edilen Robeson üst sınırının biraz altındadır. Ancak bazı gaz ayırma çiftleri için, bazı TR polimerlerin gaz taşıma özellikleri, Robeson üst sınırına yakın veya üzerindedir [6, 82, 91, 92].

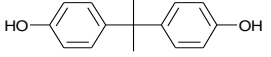
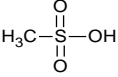
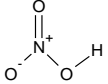
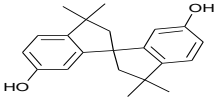
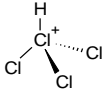

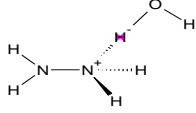
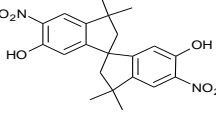
TR polimerleri, gaz ayırma işlemleri için yüksek performanslı membran malzemeleri için umut vadeden adaylardır. Dönüşüm sıcaklığı enerji açısından daha verimli bir seviyeye indirilebiliyorsa ve ticari monomerler kullanılabiliriyorsa pratik uygulamaları önemli ölçüde artabilir [3].

3. MALZEME VE YÖNTEM

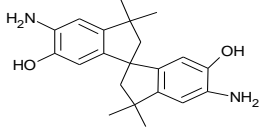
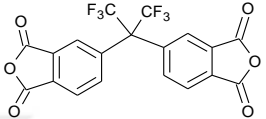

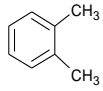
3.1. MALZEMELER

Bisfenol-A, metan sülfonik asit, nitrik asit (%60), silika jel, kloroform ve etanol Sigma Aldrich'ten, %10 karbon aktive edilmiş paladyum ve 4,4'-hexafluoroisopropiliden diftalik anhidrid (6FDA) Alfa Aesar'dan, hidrazin mono hidrat (%80), N-metil-2-pirrolidon, o-ksilen Merck'ten satın alınmıştır. Kullanılan kimyasallar saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır. 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-diamino-6,6'-diol monomeri laboratuvarında sentezlenmiştir. Monomerler kullanılmadan önce 12 saat vakumlu fırında 100 °C'de kurutulmuştur. Monomer, polimer ve ZIF-8 sentezinde kullanılan kimyasalların özellikleri ve kimyasal yapıları Tablo 3.1, Tablo 3.2 ve Tablo 3.3'de gösterilmektedir.

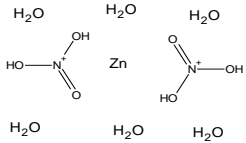
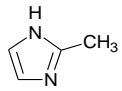
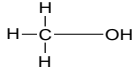
Tablo 3.1: 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-diamino-6,6'-diol monomeri sentezinde kullanılan kimyasallar.

KİMYASAL ADI	MOLEKÜL AĞIRLIĞI (g/mol)	KİMYASAL YAPI
Bisfenol-A	228,29	
Metasülfonik Asit	96,10	
Nitrik Asit (%45)	63,01	
3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-6,6'-diol	336,14	
Kloroform	119,38	
Silika Jel	60,08	
Etanol	46,07	H_3C-CH_2-OH
Pd/C	106,42	Pd^{2+}/C
Hidrazin Mono Hidrat (%80)	32,05	
3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-dinitro-6,6'-diol	398,15	

Tablo 3.2: PIM-6FDA-OH spiro halkası içeren poliimidi sentezinde kullanılan kimyasallar.

KİMYASAL ADI	MOLEKÜL AĞIRLIĞI (g/mol)	KİMYASAL YAPI
3,3,3',3'-Tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-diamino-6,6'-diol	338,20	
4,4'-hexafluoroisopropiliden difitalik anhidrid (6FDA)	444,24	
N-Metil-2-Pirrolidon (NMP)	99,13	
O-ksilen	106,60	

Tablo 3.3: ZIF-8 sentezinde kullanılan kimyasallar.

KİMYASAL ADI	MOLEKÜL AĞIRLIĞI (g/mol)	KİMYASAL YAPI
Çinkonitrat hekzahidrat (Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O)	297,47	
2-metilimidazol (2-Melm)	82,11	
Metanol	32,04	

3.2. MONOMER SENTEZİ

3.2.1. 3,3,3',3'-Tetrametil-1,1'-spirobisindane-6,6'-diol (monomer-1)

Bisfenol-A (100 g) ve metasülfonik asit (10 ml) karışımı ile 140 °C'de 5 saat erime reaksiyonu gerçekleştirilir. Reaksiyon sonunda karışım sabit karışma altında 2 lt deiyonize su içine dökülür. Çökelti filtrelendir ve deiyonize su ile durulanır. Ham malzeme kurutulur ve etanol de kristallendirilir.

3.2.2. 3,3,3',3'-Tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-dinitro-6,6'-diol (monomer-2)

2 gram kristalize edilmiş 3,3,3',3'-Tetrametil-1,1'-spirobisindane-6,6'-diol monomerine 0 °C'de %45 HNO₃ damla damla ilave edilir. Yarı katı sarı karışım tüm gece karıştırılır. Su eklenir, karışım filtre edilir ve bu işlem birkaç kez tekrar edilir. Nitrolama işlemi uygulanan malzeme kurutulur ve kolon kromatografisi ile saflaştırılır.

3.2.3. 3,3,3',3'-Tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'diamin-6,6'-diol (monomer-3)

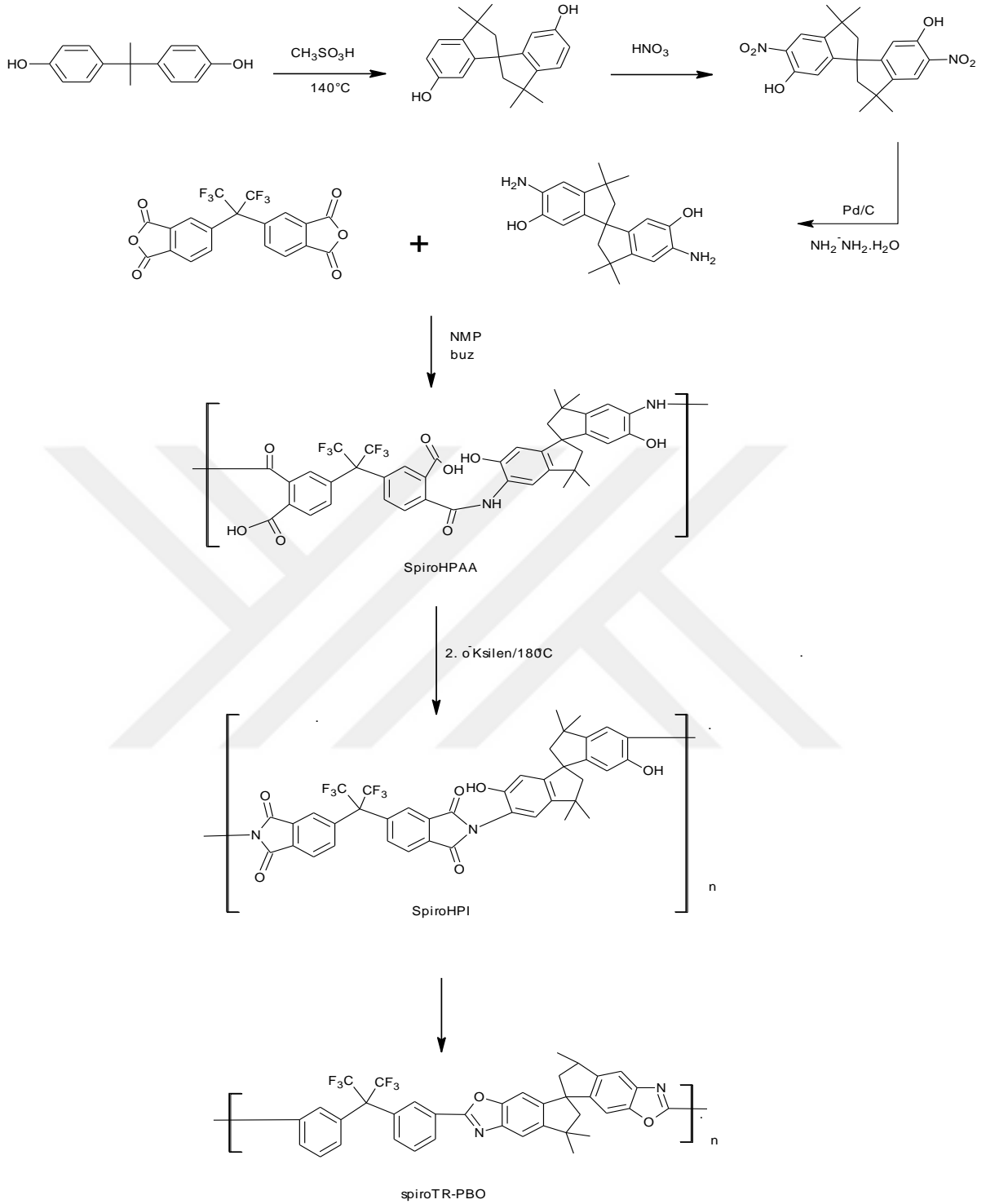
10 gram 3,3,3',3'-Tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'dinitro-6,6'-diol, etanol (200 ml) içerisinde dağıtılır ve Pd/C (%5, 0,8g) ile karıştırılır. Reflüks altında ısıtılır. N₂H₄.H₂O (%80, 20 ml) damla damla sıcak çözeltiliye eklenir. 8 saat reflüksten sonra çökelti filtrasyon ile alınır ve 20 ml etanol ile yıkanır. Oda sıcaklığına soğutulmuş çözeltiliye 200 ml deiyonize su ilave edilir. Ardından beyaz çökeltiler toplanır ve vakum altında kurutulur.

3.3. PIM-6FDA-OH SPIRO HALKASI İÇEREN POLİİMİD SENTEZİ

Monomerlerden nemi uzaklaştırılmak için 100 °C'de bir gece kurutuldu. 10 mmol diamin 250 ml'lik reaktör içerisinde N-metil-2-pirolidon ile azot atmosferi altında 1 saat mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyona 0 °C'de 10 mmol 6FDA kısım kısım eklendi. Takiben buz banyosu altında 3 saat karıştırıldı. Bu işlem sürecinde diamin ile dianhidrit halka açılma reaksiyonu verir. Bu işlemde spiro halkası içeren hidroksi poliamik asit (spiroHPAA) oluşur. Oluşan poliamik asidi spiro halkası içeren hidroksi poliimide (spiroHPI) dönüştürme reaksiyonu yine aynı reaktör içerisinde gerçekleştirildi. Düzenek sıcaklık kontrolü için yağ banyosuna taşındı ve bir reflüks ile bağlantılı olan Dean Stark reaktöre bağlandı. 30 ml o-ksilen reaktöre ilave edildi ve hızlıca karıştırıldı. Yağ banyosu yavaşça 180 °C'ye ısıtıldı. 6 saat bu

sıcaklıkta tutuldu ve reaksiyon oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı. Oda sıcaklığına gelen kahverengi çözelti destile su içerisine dökülerek çöktürüldü. Elde edilen polimer 150 °C’de 12 saat kurutuldu. Şekil 3.1’de 3,3,3',3'-Tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-diamino-6,6'-diol monomerinin ve spiro halkası içeren PIM-6FDA-OH (spiroHPI) poliimidinin reaksiyon mekanizması gösterilmektedir.

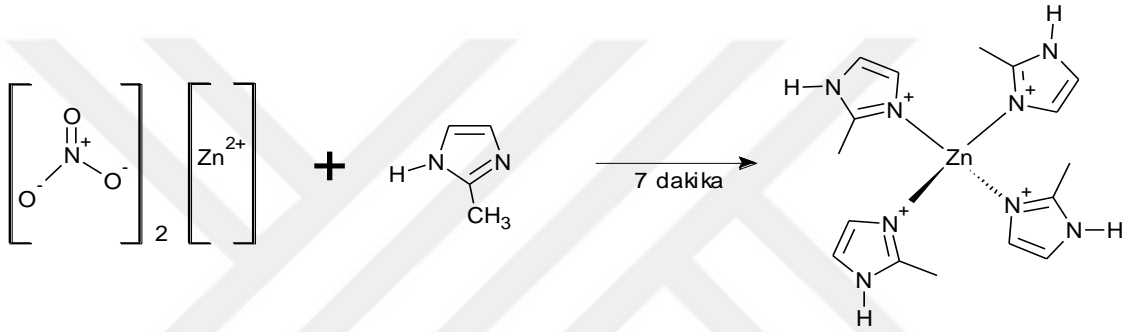




Şekil 3.1: Azeotropik imidizasyonla hazırlanan spiro halkası içeren PIM-6FDA-OH poliimidin molekül şekli ve ısıl olarak düzenlenmiş polibenzoksazol reaksiyon mekanizması.

3.4. ZIF-8 SENTEZİ

ZIF-8 partikülleri 1:5:1000 mol oranı olacak şekilde $Zn(NO_3)_2 \cdot 2\text{-Melm} \cdot CH_3OH$ kimyasalları ile sentezlenmiştir. 0,77 gram 2-metilimidazolat, 37,50 ml metanol içerisinde çözülerek ligand çözeltisi hazırlandı. 37,5 ml metanol içerisinde çözülen 0,56 gram çinkonitrat heksahidrat hızlıca ligand çözeltisi üzerine dökülerek 7 dakika reaksiyon gerçekleştirildi. Ardından sentezlenen ZIF-8 partiküllerini toplamak için santrifüj yapıldı. ZIF-8 partiküllerini reaksiyon süresince oluşan safsızlıklardan arındırmak için 2 defa metanol içerisinde yıkama yapıldı. Şekil 3.2’de ZIF-8 reaksiyon mekanizması gösterilmektedir



Şekil 3.2: ZIF-8 reaksiyon mekanizması.

3.5. KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRAN HAZIRLAMA

İdeal karışık yapılı membran, iyi dispersiyonlanmış ve mümkün olduğunca fazla miktarda yüzeyi ıslanmış partiküller ile dolu olan membrandır. Polimer ve dolgu maddelerinin arasındaki etkileşim oldukça önemli bir konudur. Karışık yapılı membranların morfolojisi; üretiminde kullanılan polimer, dolgu maddesi, çözücü ve ek ilavelerin türüne oldukça bağlıdır. Bu çalışmada ZIF-8 partikülleri PIM-6FDA-OH polimerine katılmıştır. Membran hazırlarken çözücü buharlaştırma yöntemi kullanılmıştır. Her bir tür polimer için farklı miktarlarda ZIF-8 içeren karışık matrisli membranlar hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Denklem 3.1’e göre polimere katılacak ZIF-8 miktarı hesaplanmıştır.

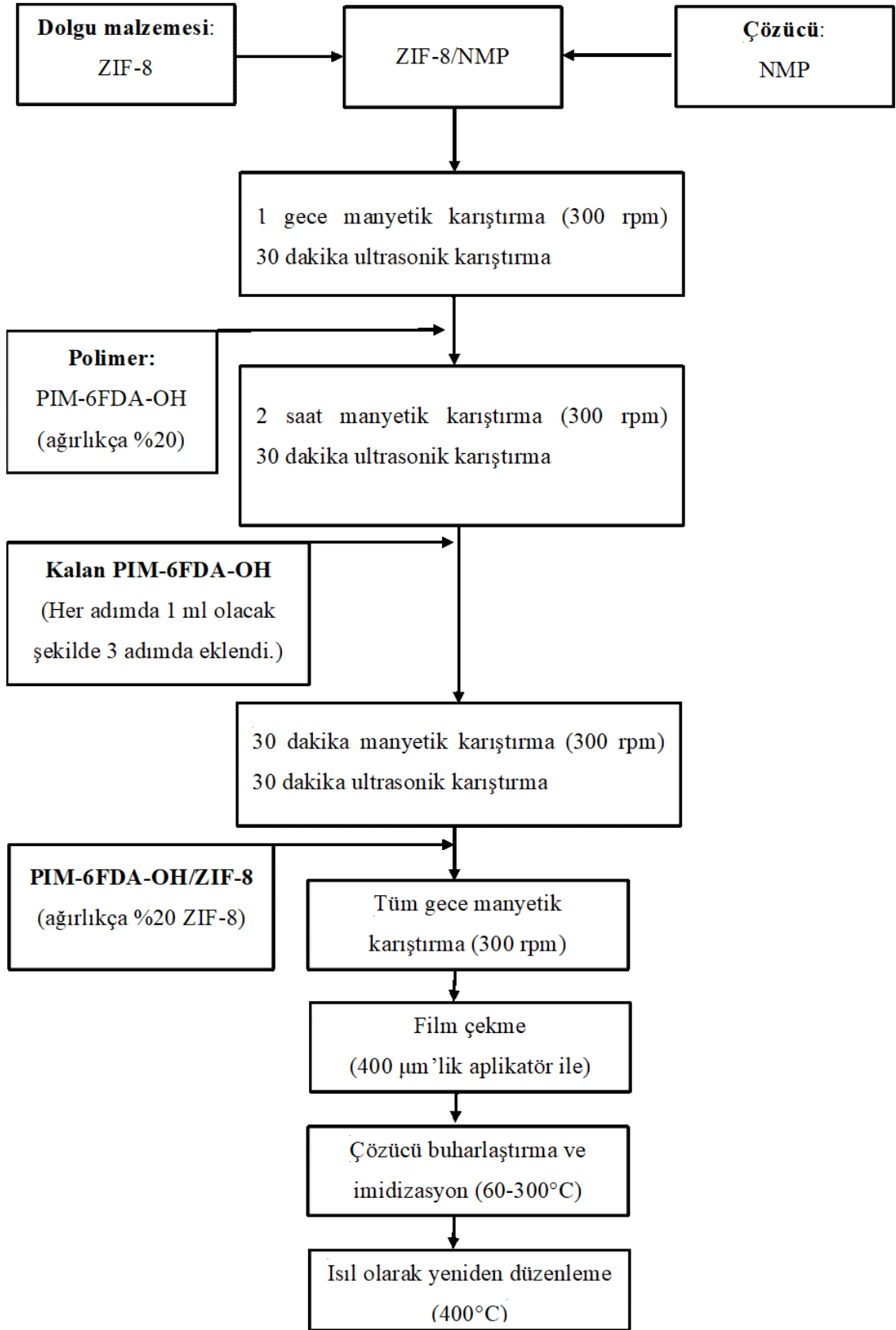
$$\% \text{ ZIF-8 içeriği} = \left(\frac{\text{Ağırlıkça ZIF-8}}{\text{Ağırlıkça ZIF-8} + \text{Ağırlıkça Polimer}} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

Laboratuvarda sentezlenen ve kurutulan PIM-6FDA-OH fiberleri ağırlıkça %20 polimer olacak şekilde N-metil-2-pirrolidon (NMP) içerisinde çözüldü. Dolgu malzemesi olarak seçilen ZIF-8 partikülleri 1 ml NMP içerisinde bir gece karıştırıldı ve ardından 30 dakika ultrasonik karışmaya bırakıldı. Karışma işleminden sonra 1 ml ağırlıkça %20'lik PIM-6FDA-OH çözeltisi eklenmesiyle ilkleme işlemi gerçekleştirildi. İlkleme işleminden sonra PIM-6FDA-OH/ZIF-8 çözeltisine 300 rpm'de 2 saat manyetik karıştırma ve 30 dakika ultrasonik karıştırma yapıldı. Geri kalan polimer çözeltisi, adımlar arasında 30 dakika manyetik karıştırma, 30 dakika ultrasonik banyoda bekletme işlemleri olacak şekilde 3 adımda ilave edildi. Dispersiyon işlemini kolaylaştırmak ve aglomerasyonu önlemek için membran çözeltisi 1 gece karışmaya bırakıldı. PIM-6FDA-OH/ZIF-8 çözeltisi 400 µm'lik aplikatör ile cam yüzey üzerine film çekildi. Filmler vakumlu fırında 60 °C'den 250°C'ye yavaşça kademeli bir şekilde ısıtıldı. 100, 150, 200 ve 250 °C'lerde bir saat tutularak çözücü buharlaştırıldı. Sıcak su banyosu ile cam yüzeyindeki mebranlar kaldırıldı ve destile su ile yıkandı. 120°C'de 12 saat kurutuldu.

3.6. ISIL OLARAK YENİDEN DÜZENLEME

Polimer membranların tamamen imidizasyonlarını (spiroHPI) sağlamak için tüp fırında azot ortamında dakikada 5 °C sıcaklık artışı olacak şekilde 300 °C'de 30 dk. tutuldu. Polimer membranlar ısı olarak yeniden düzenlenerek polibenzoksazol (spiroTR-PBO) yapıya dönüştürmek için 400 °C'de 20 dk. tutuldu.

Şekil 3.3'te ısı olarak yeniden düzenlenmiş PIM-6FDA-OH/ZIF-8 karışık matrisli membranların hazırlanma prosedürü gösterilmektedir.



Şekil 3.3: Isıl olarak yeniden düzenlenmiş PIM-6FDA-OH/ZIF-8 karışık matrisli membranların hazırlanma prosedürü.

3.7. ANALİZDE KULLANILAN CİHAZLAR VE YÖNTEMLER

3.7.1. Nükleer Manyetik Rezonans

Laboratuvar ortamında sentezlenen monomerin ve PIM-6FDA-OH polimerinin yapısı Varian UNITY INOVA marka 500MHz NMR spektrometresi ile DMSO içerisinde çözülerek ¹H NMR ve ¹³C-NMR analizleri yapılmıştır.

3.7.2. Fourier Transform Infrared

Laboratuvar ortamında sentezlenen 3,3,3',3'-Tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'diamin-6,6'-diol monomerinin ve PIM-6FDA-OH polimerinin FTIR spektrumları ThermoNicolet 380 FTIR-ATR marka spektrometre cihazında, 4000-400 cm⁻¹ aralığında kaydedilmiştir

3.7.3. Kütle Spektrometresi

Thermo Finnigan LCQ Advantage MAX marka cihaz ile 3,3,3',3'-Tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'diamin-6,6'-diol monomerinin molekül ağırlığı 50-2000 (m/z) aralığında tarama yapılarak ölçülmüştür.

3.7.4. X-Işınları Difraksiyonu

XRD analizi Cu/Kα radyasyonu üreten Rigaku Ultima+ markalı cihazda 1°/dk tarama hızıyla 2° ile 40° açıları arasında yapılmıştır.

ZIF-8 kristaline ait partikül boyutu, X-ışını difraksiyon verileri ile Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplama teorik olarak malzemelerin partikül boyutu hakkında bilgiler vermektedir.

Denklem 3.2'de gösterilen Scherrer Denklemi,

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{1/2} \cdot \cos \theta} \quad (3.2)$$

D = kristalit boyutu

K = scherrer sabiti = 0,94

λ = dalga boyu = 1,5418 Å

β = yarı yükseklikteki pik genişliği

θ = Bragg açısı

X-ray spektrumu ile Denklem 3.3'de gösterilen Bragg Denklemi kullanılarak d-spacing değeri hesaplanabilmektedir.

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

d = zincirler arası boşluk

θ = Bragg açısı

$\lambda_{Cu} = 1.5418 \text{ \AA}$

n = kırınım mertebesi

3.7.5. Termal Gravimetrik Analiz

ZIF-8, PIM-6FDA-OH ve katkılı polimerik membranların ısıl kararlılıklarını analiz etmek için Shimadzu marka DTG-60H model TGA cihazı kullanılmıştır. 5-10 mg tartılan numuneler, platinyum kroze içerisinde oda sıcaklığından 800 °C'ye kademeli olarak dakikada 10 °C sıcaklık artışı ile azot ortamı altında analiz edilmişlerdir.

3.7.6. Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltajla hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli etkileşimlerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilmektedirler.

Numuneler argon atmosferi altından yüksek vakumda altın ile nanometre kalınlıkta kaplanmıştır. ZIF-8 kristalleri ve ZIF-8 katkılı karışık matrisli membranların SEM analizleri numunelerden farklı bölge ve büyütme oranlarında görüntü alınarak JEOL-JSM 6335F marka cihaz ile yapılmıştır.

3.7.7. Yüzey Karakterizasyonu

ZIF-8 partiküllerinin BET analizi Quantachrome marka Quadrosorb SI model cihaz ile 200 °C'de 48 saat ön işleme tabi tutulmasından sonra N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon denemeleri 77 K'de gerçekleştirilmiştir.

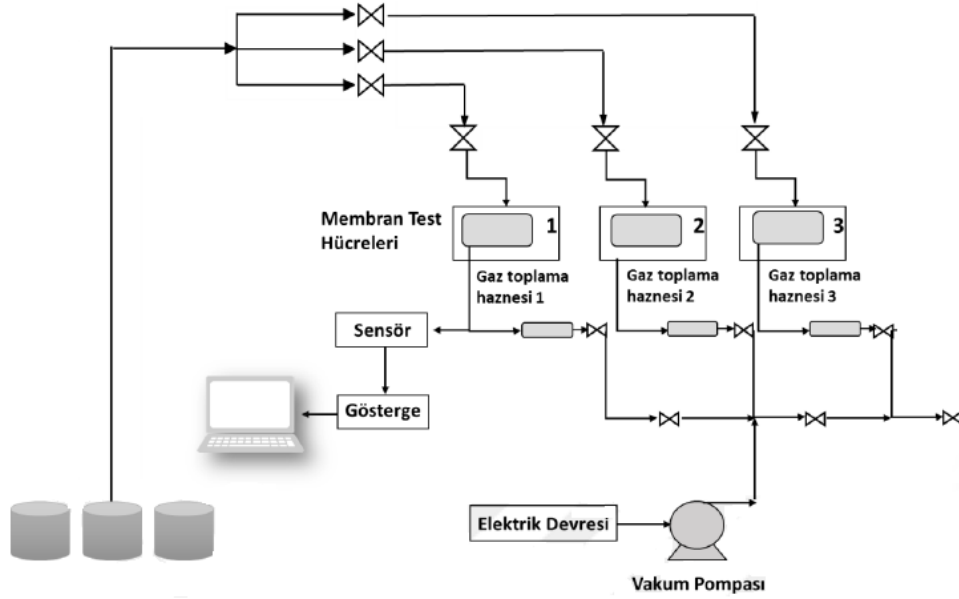
3.7.8. Dinamik Işık Saçılımı

Sentezlenen ZIF-8 partiküllerinin boyutları 20 ml metanol içerisinde 7 mg katı madde olacak şekilde süspansiyonu hazırlanarak 2 dakika sonik karıştırmanın ardından Brookhaven 90 Plus Nano Particle Size Analyzer cihazı ile analiz edilmiştir.

3.7.9. Gaz Geçirgenlik Ölçümleri

Polimer membranların gaz geçirgenlik ölçümleri sabit hacim-değişken basınç yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Sabit hacim-değişken basınç yöntemi, gaz geçirgenlik testinde güvenilir ve uygulanabilir ölçüm yöntemlerindedir. Bu metot ile geçirgenlik katsayısı, yatışkın hal ve yatışkın olmayan hal olarak iki şekilde hesaplanır. Bu tezde, gaz geçirgenlik ölçümleri yatışkın halde hesaplanmıştır. Membran hücresine yerleştirilmiş membranın iki tarafı arasındaki basınç farkı ile sabit hacimli hazne içerisinde gaz geçişi gerçekleşir. Kalibrasyonu yapılmış sabit hacimli haznede toplanan gaz, basınç artışına sebep olmasından dolayı zamanla doğrusal olarak değişir. Basınç-zaman ilişkisinden hesaplanan eğim ile geçirgenlik katsayısı hesaplanır.

Membranların tek gaz geçirgenlik deneyleri daha önceden tasarlanmış olan sabit hacim değişken basınçlı bir sistemde yapılmıştır. Şekil 3.4'te gaz ayırma akış şeması gösterilmektedir. Tüm gaz geçirgenlik ölçümleri %99,8 saflıkta O₂, %99,8 saflıkta N₂, %99,8 saflıkta CO₂, %99,8 saflıkta CH₄ ve %99,8 saflıkta H₂ gazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4: Gaz ayırma sistemi.

Gaz ayırma sistemi bir membran hücresi, gaz toplama tankı, basınç ölçer, sıcaklık ölçer, ısıtıcı, vakum pompası ve basınç değerlerinin kaydedildiği bir veri toplama sisteminin bütünüdür. ¼ inch'lik paslanmaz çelik borular kullanılan cihazda vakum pompası olarak Leybold marka pompa kullanılmıştır. Sistemde kaçakların en az seviyeye indirilmesi için vana olarak 68,9 Bar basınca dayanımı olan ve He sızıntı testi 4×10^{-9} cc/sec olan Swagelok Bellows vanalar kullanıldı. Basınç ölçer olarak Leybold marka transduser ve bilgisayara aktarmak için displayer kullanılmıştır. Membran hücresi üzerinde çift o-ring (Viton, DuPont) olacak şekilde üretilmiş ve yüzeyi pürüzsüzleştirilmiştir. Membran hücresine alt kısımdan destek olması için sinterlenmiş metal kullanılmıştır.

Ölçüm sistemlerinde kullanılan membran hücresi membranlara zarar vermeyecek şekilde tasarlanmıştır. Filmin sabit hacim tarafındaki basınç, 35 °C altında vakum uygulanarak düşürülür ve sonrasında gaz geçirgenlik ölçümleri yapılır. Gaz toplama tankından membran hücresine ölçümü yapılacak gaz beslenir. Geçirgenlik hücresine beslenen gaz membran üzerinden basınç farkı ile membranın alt tarafına geçer. Basınç ölçerler ile alt ve üst membran arasındaki basınç değişimleri kaydedilir. Sıcaklığı sabit ve homojen tutmak için sistemde ısıtıcı ve fan yer almaktadır. Membran hücresi iki parçadan oluşmaktadır. Bu iki membran hücresi arasında gaz ölçümü alınacak membranlar yerleştirilir. Gaz kaçaklarının engellemek için alt ve üst parçalarda o-ringler kullanılmaktadır. Daha sonra iki parça birleştirilerek vidalar yardımıyla

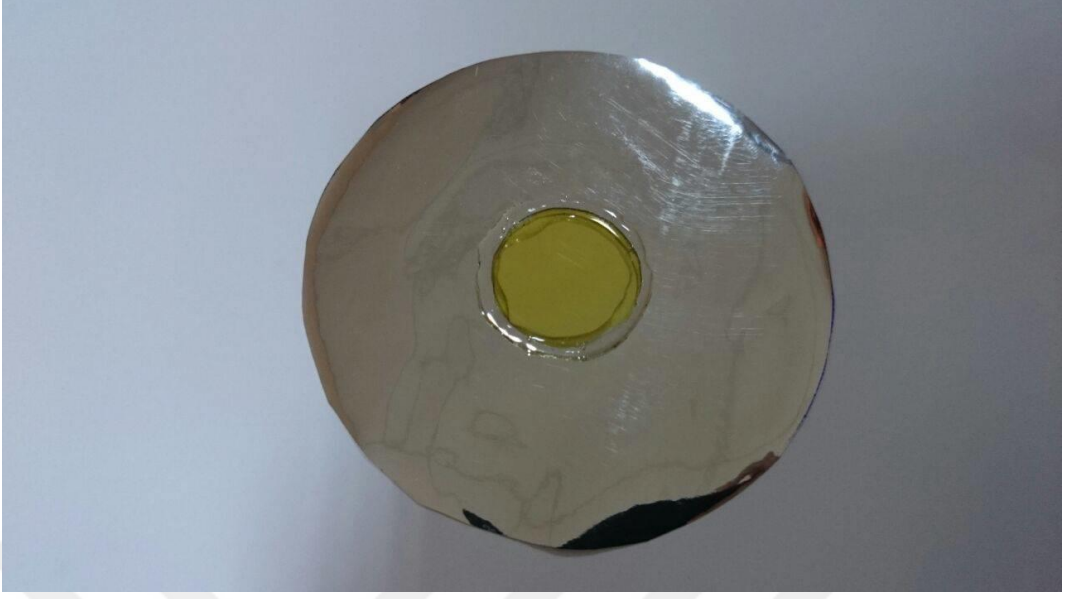
sıkıştırılır. Hücrenin üst kısmında iki tane bağlantı, alt kısmında ise bir tane bağlantı vardır. Şekil 3.5'te membran test hücresi görülmektedir.



Şekil 3.5: Membran test hücresi görüntüsü.

3.7.9.1. Membran Maskeleme

Gaz geçirgenlik ölçümleri yapılacak olan membrana maskeleme işlemi uygulanır. Gaz geçirgenlik ölçümleri için membrandan çapı 1,5-2,00 cm olacak şekilde daire şeklinde bir parça kesilmiştir. Maskeleme malzemesi olarak bir tarafı yapışkanlı alüminyum folyo kullanılmıştır. Her bir membran için iki adet 7 cm çapında daire kesilmiş ve membranın çapında ortasından daire şeklinde çıkarılmıştır. Membran birinci folyonun yapışkanlı kısmına yapıştırılır. İkinci folyo aynı şekilde membranın üzerine yapıştırılır. Gaz sızıntısını önlemek için membranın üst kısmı epoksi yapıştırıcı ile sabitlenmiştir. Epoksi yapıştırıcının kuruması için membranlar 24 saat bekletilmiştir. Şekil 3.6'de maskelenmiş membran görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.6: Maskelenmiş membran görüntüsü.

3.7.9.2. Tek Gaz Geçirgenlik Analizi

Gaz geçirgenlik ölçümleri sabit hacim değişken basınç altında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan membran, membran hücrelerine yerleştirilir. Her bir ölçüm ve sızıntı testinden önce permeat kısmındaki sabit hacim yani gaz toplama tankının basıncı, basınç ölçer ile takip edilerek yaklaşık 1,5-2 saat olacak şekilde vakum yapılarak basınç düşürülür. Gaz beslemeden yapılan sızıntı testi yaklaşık 7 saat boyunca 35 °C’de olacak şekilde gerçekleştirilir ve gaz geçirgenlik ölçümlerinde hesaba katılır. Her bir membran için sızıntı testi yapılmaktadır. Her bir membran için gaz geçirgenlik ölçümünde gaz yaklaşık 1 barda beslenir. Ölçüme başlamadan önce sistemin sıcaklığı 35 °C’de sabitlenir. Ardından membran hücresi gaz ile doldurulur ve basınç değişimi basınç ölçer tarafından kaydedilir. Tüm ölçümler en az üçer kez tekrarlanmış ve ortalamalar alınarak geçirgenlikleri hesaplanmıştır.

Sabit hacim-değişken basınç yöntemine göre yapılan deneylerde elde edilen basıncın zamana göre değişimi membrandan geçen gaz akısını hesaplamada kullanılmıştır. Denklem 3.4’de gösterilmektedir.

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

P , geçirgenlik (Barrer),

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

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

V , alt akım hacmi (m^3),

l , membranın kalınlığı (m),

A , membranın alanı (m^2),

R , ideal gaz sabiti ($(m^3 Pa)/(K mol)$),

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

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

Δp , Basınç farkı

cinsinden gazın membrandan geçirgenliğini göstermektedir. Eğim değerleri veri toplama programı sayesinde bilgisayara kaydedilerek basınç-zaman grafiğinden hesaplanmıştır. Hesaplanan tek gaz geçirgenlik katsayılarının birbirlerine oranı ile ideal seçicilik değerleri hesaplanmıştır. Denklem 3.5'te ideal seçicilik gösterilmektedir.

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

α , A gazının B gazına göre seçiciliği,

P_A ve P_B : A ve B gazlarının geçirgenlikleri.

4. BULGULAR

4.1. MONOMER KARAKTERİZASYONU

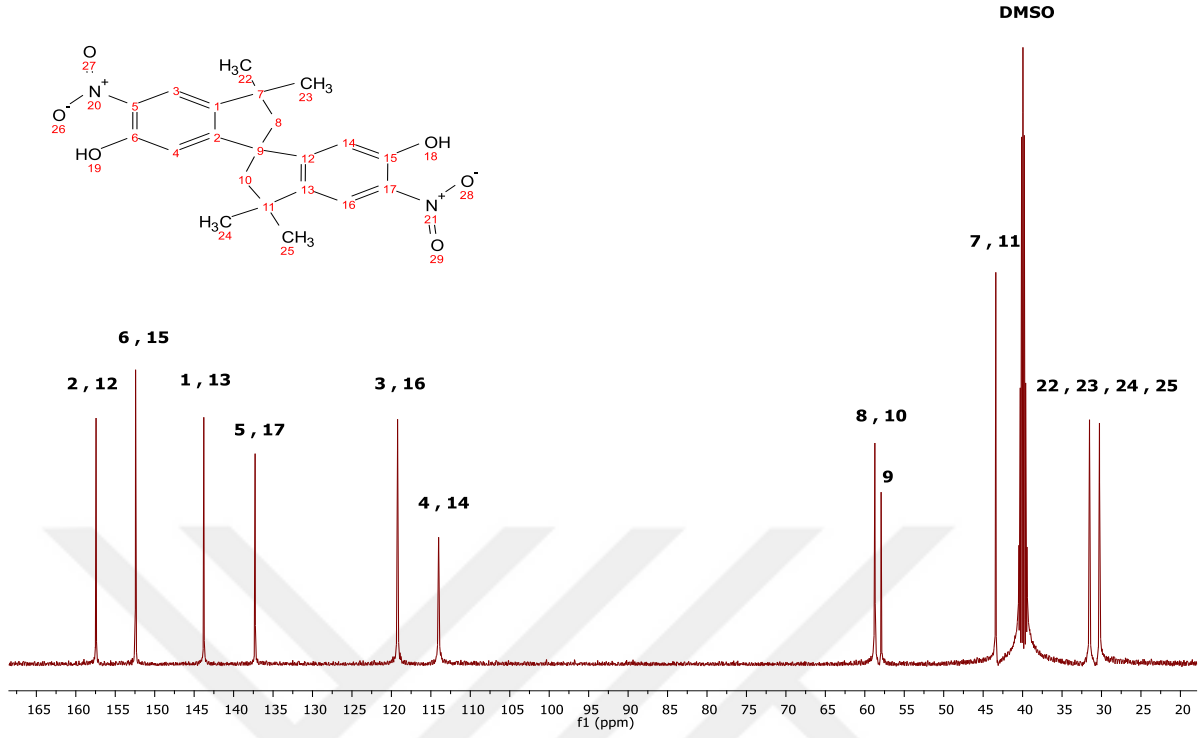
Polimer sentezinde kullanılan diamin monomeri üç adımda sentezlenmiştir. Diamin monomerini karakterize etmek için kütle spektroskopisi, nükleer manyetik rezonans spektroskopisi ve infrared spektroskopisi analizleri yapılmıştır.

4.1.1. NMR Analizi

3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'dinitro-6,6'-diol molekülüne ait ^{13}C NMR ve ^1H NMR grafiği Şekil 4.1 ve 4.2'de gösterilmektedir. NMR analizi sonucunda karbon ve proton pikleri ile yapının oluştuğu doğrulanmıştır.

157,4 ppm'de spiro halkasındaki ortak karbona bağlı kuarterner karbonlar pik vermiştir. 152,4 ppm'de OH atomuna bağlı aromatik kuarterner karbonlar gözlemlenmiştir. 57,9 ppm'de ise spiro halkasında ortak kuarterner karbon pik vermiştir.

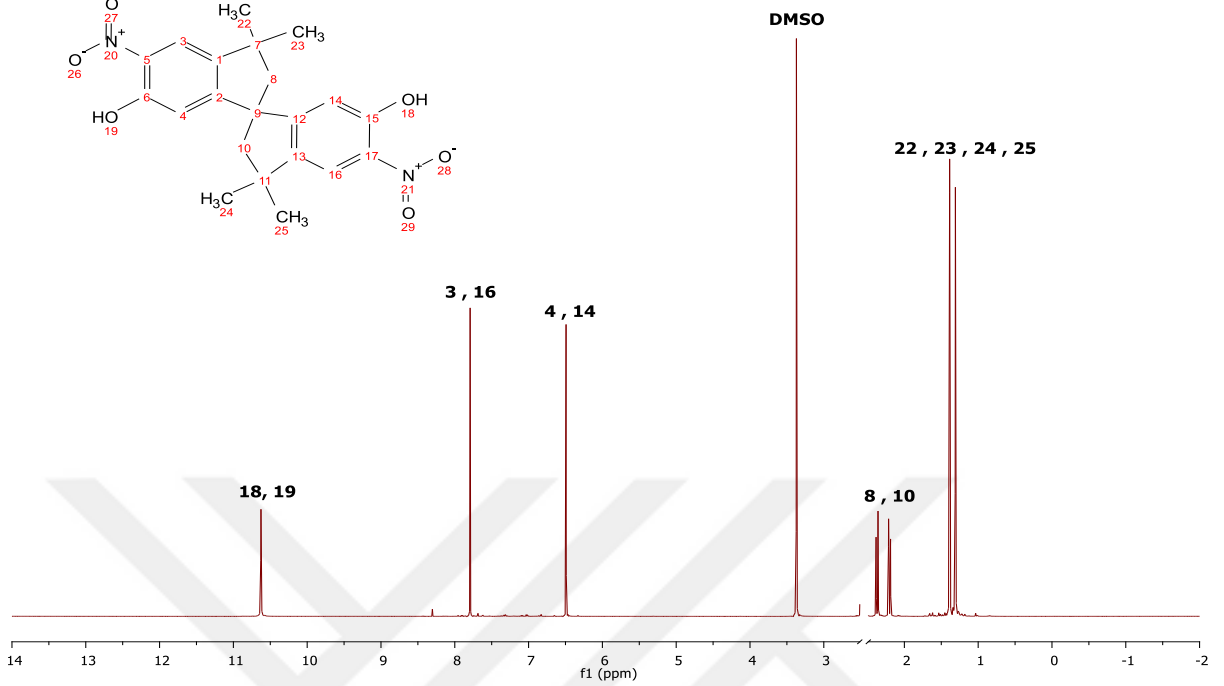
^{13}C NMR (500 MHz, DMSO) δ 30.26, 31.51, 43.4, 57.9, 58.7, 114.1, 119.2, 137.3, 143.8, 152.4, 157.4.



Şekil 4.1: 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-dinitro-6,6'-diol ^{13}C NMR grafiği.

3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-dinitro-6,6'-diol molekülünde bulunan aromatik hidrojenler 6,49 ve 7,79 ppm'de singlet vermiştir. 1,31-1,39 ppm'de metil protonları dublet vermiştir. 10,63 ppm'de ise OH protonu gözlemlenmiştir.

^1H NMR (500 MHz, DMSO) δ 1.31 (s, 6H, iki CH_3), 1.39 (s, 6H, iki CH_3), 2.21 (d, 2H, CH_2) 2.36 (d, 2H, CH_2), 6.49 (s, 2H, aromatik), 7.79 (s, 2H, aromatik), 10.63 (s, 2H, OH).

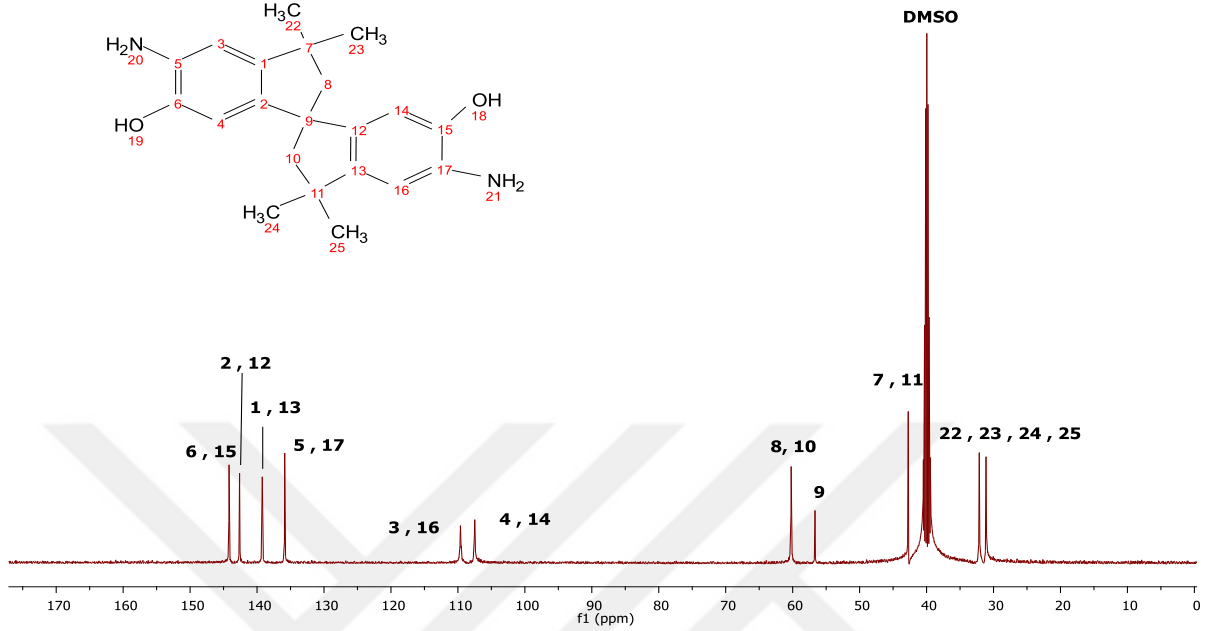


Şekil 4.2: 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-dinitro-6,6'-diol ^1H NMR grafiği.

3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-diamino-6,6'-diol molekülüne ait ^{13}C NMR ve ^1H NMR grafiği Şekil 4.3 ve 4.4'de gösterilmektedir. NMR analizi sonucunda karbon ve proton pikleri ile yapının oluştuğu doğrulanmıştır.

144,2 ppm'de OH'a bağlı aromatik katerner karbonlar gözlemlenmiştir. 56,7 ppm'de spiro halkaları tarafından ortak kullanılan karbon pik vermiştir. 31,1 ve 32,1 ppm'de metilen karbonları gözlemlenmiştir.

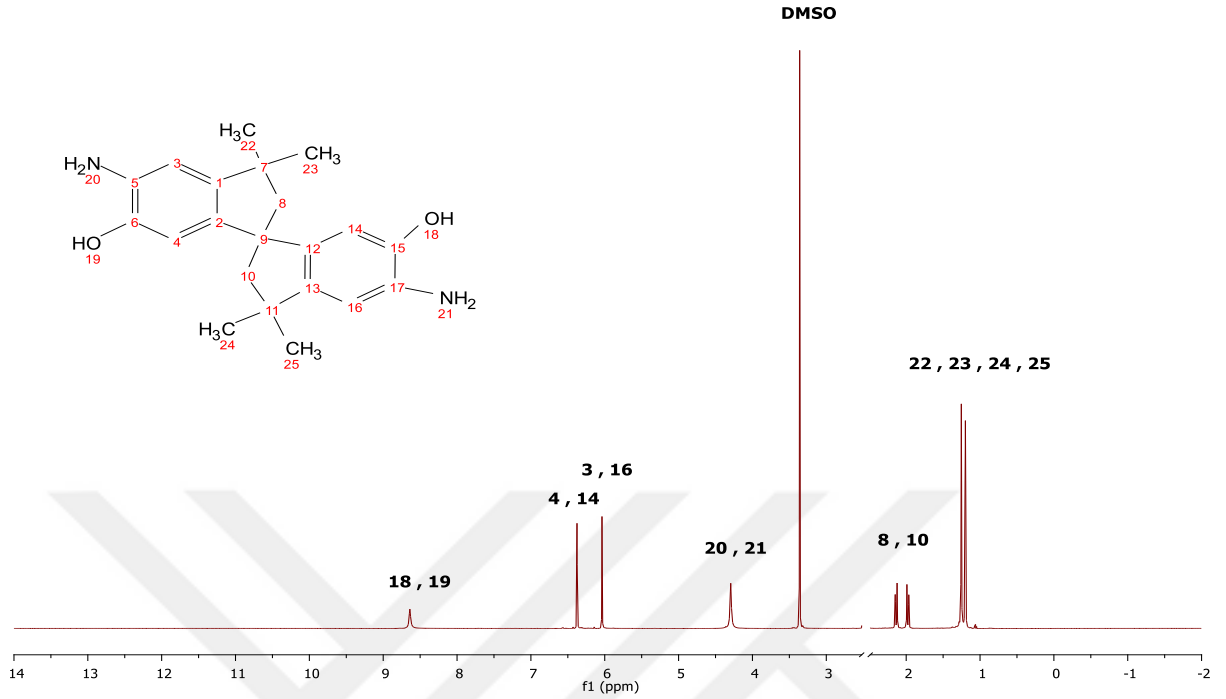
^{13}C NMR (500 MHz, DMSO) δ 31.1, 32.1, 42.7, 56.7, 60.2, 107.5, 109.6, 135.8, 139.2, 142.6, 144.2.



Şekil 4.3: 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-diamino-6,6'-diol ^{13}C NMR grafiği.

6,04 ve 6,38 ppm'de aromatik hidrojenler, 4,29 ppm'de ise NH_2 protonu singlet vermişlerdir. 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-diamino-6,6'-diol molekülünde 8,64 ppm'de hidrojen bağı olmadığından dolayı daha küçük bir ppm'de OH protonu gözlenmiştir.

^1H NMR (500 MHz, DMSO) δ 1.19 (s, 6H, iki CH_3), 1.25 (s, 6H, iki CH_3), 1.99 (d, 2H, CH_2) 2.12 (d, 2H, CH_2), 4.29 (s, 4H, NH_2), 6.04 (s, 2H, aromatik), 6.38 (s, 2H, aromatik), 8.64 (s 2H, OH).



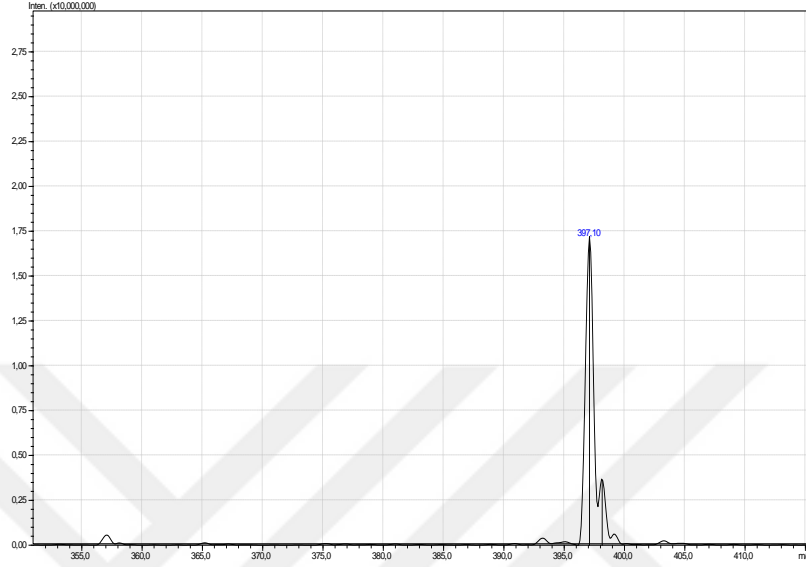
Şekil 4.4: 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-damino-6,6'-diol ¹H NMR grafiği.

4.1.2. MS Analizi

3,3,3',3'-Tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-dinitro-6,6'-diol molekülüne ait MS analizi sonuçları Şekil 4.5 ve 4.6'da gösterilmektedir. Molekül ağırlığı 398,1 g/mol olan 3,3,3',3'-Tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-dinitro-6,6'-diol bileşiğinin ESI (-) spektrumunda $m/z=397,1$ [M-H] moleküler iyonu ve $m/z=365,1$ [M-2OH], $m/z=321,1$ [M-2OH-NO₂] ve $m/z=276,2$ [M-2OH-2NO₂] parçalanma iyonları gözlenmiştir.

Negative ESI (-) $[M-H]^-$:397.1m/z MW:398.1

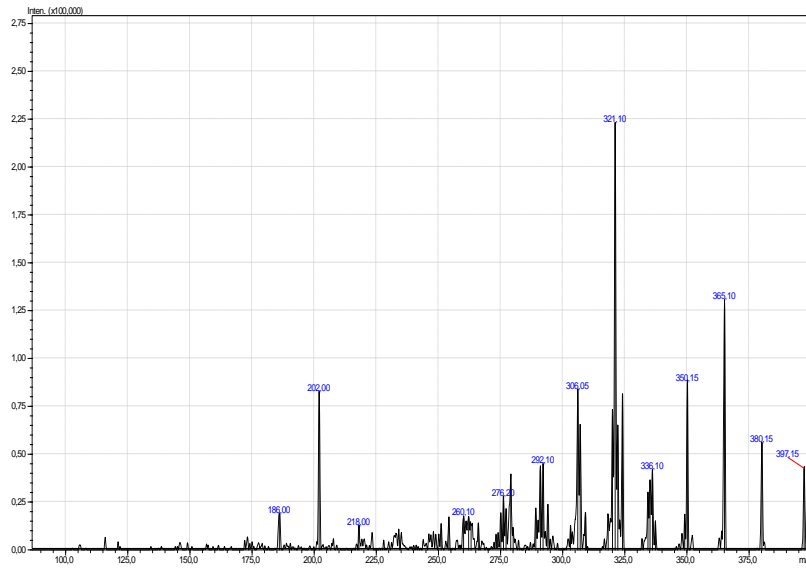
Q1 scan molecular Ion: 397.1 m/z



Şekil 4.5: 3,3,3',3'-Tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-dinitro-6,6'-diol MS grafiği.

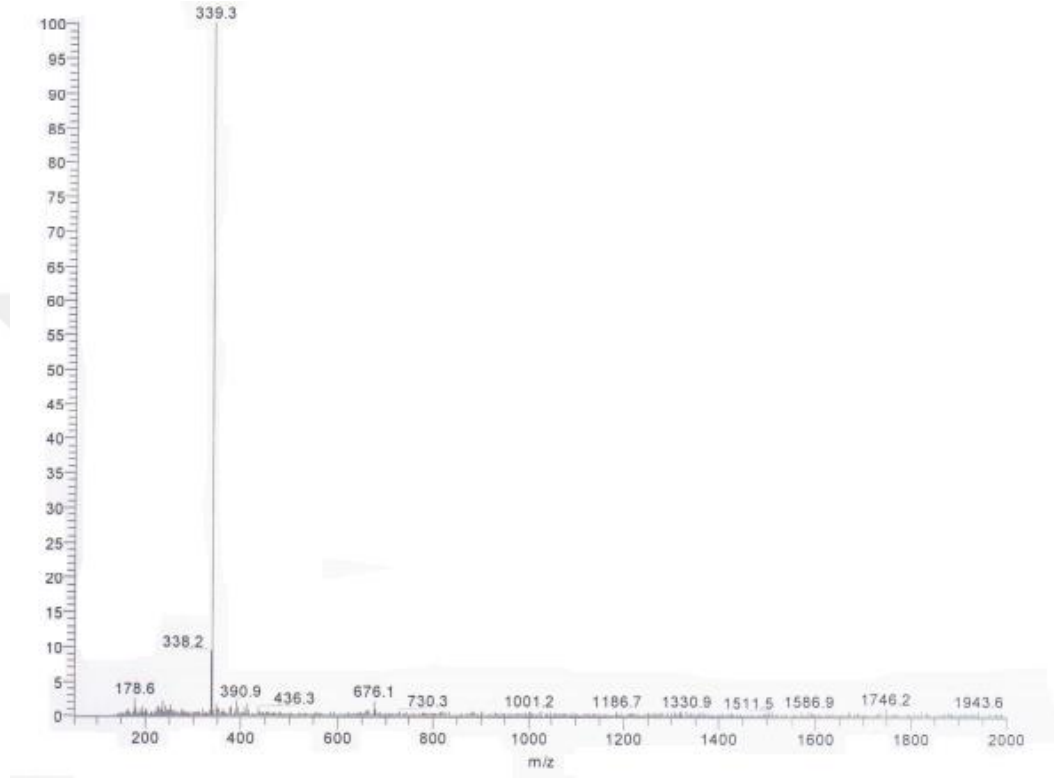
Product Ion Scan

CE:45V Fragments: 380.5, 365.1,350.1, 321.1 m/z



Şekil 4.6: 3,3,3',3'-Tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'- dinitro-6,6'-diol MS grafiği.

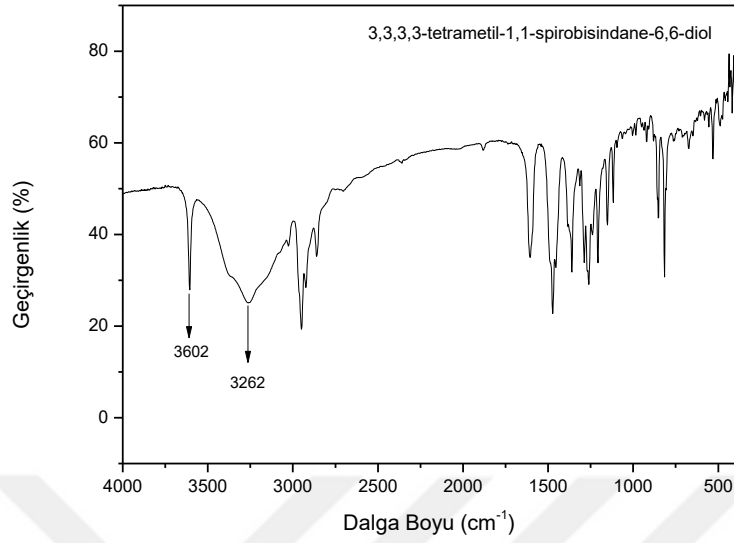
3,3,3',3'-Tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-amino-6,6'-diol molekülüne ait MS analizi sonuçları Şekil 4.7'de gösterilmektedir. 3,3,3',3'-Tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-amino-6,6'-diol beklenen molekül ağırlığı 338,2 g/mol'dur. Analiz sonucunda $[M+H]^+ = 339,3$ m/z temel piki gözlenmiştir.



Şekil 4.7: 3,3,3',3'-Tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-diamino-6,6'-diol MS grafiği.

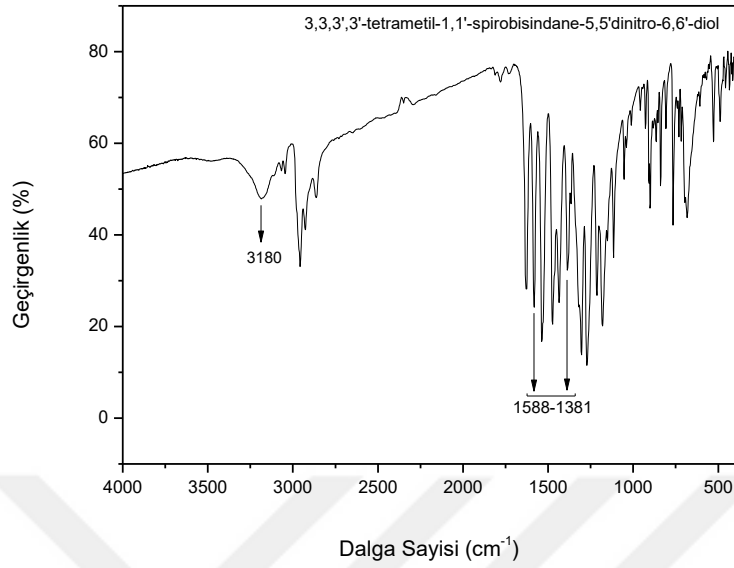
4.1.3. FT-IR Analizi

3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-6,6'-diol (1) molekülüne ait spektrumda 3262 cm^{-1} 'de gözlenen geniş pik hidrojen bağı yapmış O-H gerilme titreşimine aittir. Serbest O-H gerilmesi 3602 cm^{-1} 'de keskin bir pik vermektedir. Spektrumda gözlenen 3000 cm^{-1} - 2800 cm^{-1} arasındaki çoklu pik aromatik halkalardaki C-H bağlarını gösterir. 1500 cm^{-1} – 1300 cm^{-1} arasındaki çoklu pikler ise yapıdaki C=C bağlarını göstermektedir. Şekil 4.8'de 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-6,6'-diol (1) molekülüne ait FT-IR grafiği görülmektedir.



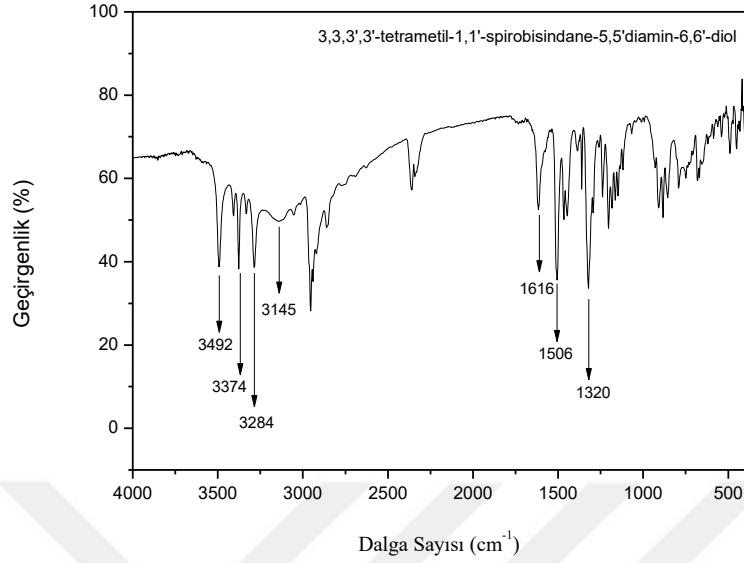
Şekil 4.8: 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-6,6'-diol (1) molekülüne ait IR spektrumu.

Şekil 4.9'da verilen 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-dinitro-6,6'-diol molekülüne ait spektrumda 3180 cm^{-1} 'de görülen geniş pik hidrojen bağı yapmış O-H gerilme titreşimine aittir. Hidrojen bağı oluşumu piklerin daha genişlemesine ve daha düşük dalga sayısına kaymasına sebep olur. Yapıdaki OH ve NO_2 fonksiyonel grupları arasında hidrojen bağı oluşmuştur. Spektrumda gözlenen 3000 cm^{-1} - 2800 cm^{-1} arasındaki çoklu pik aromatik halkalardaki C-H bağlarını gösterir. 1500 cm^{-1} – 1300 cm^{-1} arasındaki çoklu pikler ise yapıdaki C=C bağlarını göstermektedir. 1588 cm^{-1} ve 1381 cm^{-1} 'deki pikler molekülün yapısındaki NO_2 grubuna ait piklerdir. NO_2 grubuna ait iki tane keskin pik vardır.



Şekil 4.9: 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-dinitro-6,6'-diol (2) molekülüne ait IR spektrumu.

Şekil 4.10'da 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-diamino-6,6'-diol (3) molekülüne ait FT-IR grafiği görülmektedir. 3500 cm⁻¹ ve 3300 cm⁻¹ arasında görülen pikler yapıda amin -NH₂ gruplarının varlığını göstermektedir. 3145 cm⁻¹'de gözlenen geniş pik hidrojen bağı yapmış O-H gerilme titreşimine aittir. Yapıdaki hidrojen bağından dolayı O-H gerilme piki genişlemiş ve daha düşük dalga sayısına kaydığı gözlenmektedir. Spektrumda gözlenen 3000 cm⁻¹- 2800 cm⁻¹ arasındaki çoklu pik aromatik halkalardaki C-H bağlarını gösterir. Primer aminlerde 1616 cm⁻¹ gözlemlene pik N-H bendine aittir 1506 cm⁻¹'de gözlemlenen pik yapıdaki C=C bağlarını göstermektedir. 1320 cm⁻¹'de gözlemlenen pik aromatik halkalardaki C-N bağlarını gösterir.



Şekil 4.10: 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-diamino-6,6'-diol (3) molekülüne ait IR spektrumu.

4.2. ZIF-8 KARAKTERİZASYONU

İnorganik dolgu malzemesi olarak kullanılan ZIF-8 partiküllerini karakterize etmek için X-ışınları difraksiyonu, dinamik ışık saçılımı, infrared spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu, termal gravimetrik analiz ve yüzey alanı analizleri uygulanmıştır.

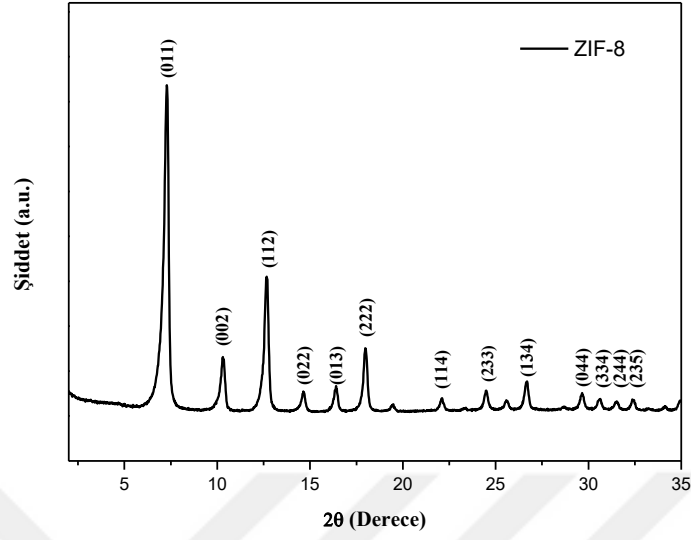
4.2.1. ZIF-8 Partiküllerine Ait XRD Analizi

Oda sıcaklığında sentezlenen ZIF-8 kristallerinin faz tanımlama ve yarı-kantitatif analizi için XRD analizi yapılmıştır. ZIF-8 partiküllerine ait X-ışını kırınım diyagramı Şekil 4.11'de gösterilmektedir. Tablo 4.1'de Cambridge Crystallographic Data (CCDC-602542)'den alınan ZIF-8 kristallerine ait XRD pikleri ile oda sıcaklığında laboratuvar ortamında sentezlenen ZIF-8 partiküllerine ait XRD pikleri karşılaştırılmıştır. Tablo 4.1'e göre sentezlenen ZIF-8 kristallerinin iyi bir kristaliniteye ve doğru faz yapısına sahip olduğu ve görülmektedir. Keskin ve yoğun pikler, yüksek düzeyde kristalliğe sahip ZIF-8 kristallerinin başarıyla sentezlendiğini kanıtlamıştır. ZIF-8 partiküllerine ait karakteristik yüksek şiddetli ve keskin pik değeri $2\theta: 7,29^\circ$ da ölçülmüştür. ZIF-8 kristallerinin kristal boyutu Denklem 3.2'de verilen Scherrer eşitliğine göre hesaplanmıştır. (011) düzlemine ait pikin yarı yükseklikteki genişliği (beta)

alınarak oda sıcaklığında sentezlenen ZIF-8 kristalleri için kristal boyutu 27,17 nm olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.1: CCDC (602542)'ye ait XRD pikleri ile sentezlenen ZIF-8 kristallerine ait piklerin karşılaştırılması.

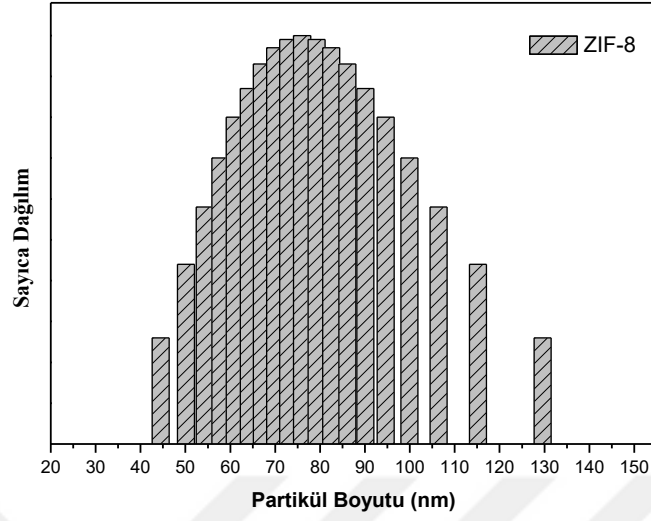
Elde Edilen XRD pikleri (2θ)	Simüle edilmiş XRD pikleri (2θ)	Hkl indisleri
7.29	7.35	011
10.21	10.40	002
12.62	12.75	112
14.65	14.73	022
16.43	16.48	013
17.95	18.07	222
22.13	22.18	114
24.48	24.55	233
26.70	26.73	134
29.68	29.72	044
30.57	30.65	334
31.59	31.57	244
32.41	32.46	235



Şekil 4.11: ZIF-8 kristallerine ait XRD grafiği.

4.2.2. ZIF-8 Partiküllerinin Partikül Boyut Analizi

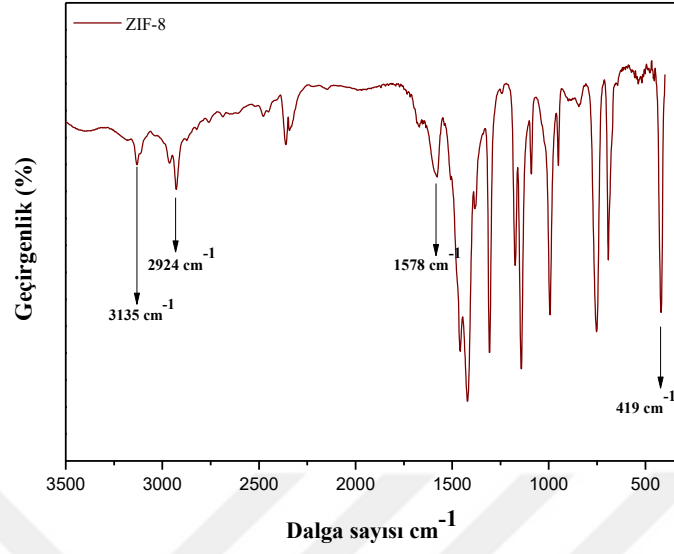
Dinamik ışık saçılımı analizi ile oda sıcaklığında laboratuvar ortamında sentezlenen ZIF-8 kristallerinin ortalama partikül boyutu hesaplanmıştır. ZIF-8 kristallerine ait partikül boyut dağılım grafiği Şekil 4.12’de verilmektedir. Yapılan analiz sonucunda partiküllerin homojen bir dağılım sergilediği görülmüş ve ortalama partikül boyutu ~ 74 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.12: ZIF-8 kristallerine ait partikül boyut dağılımı grafiği.

4.2.3. ZIF-8 Partiküllerinin FTIR Analiz Sonuçları

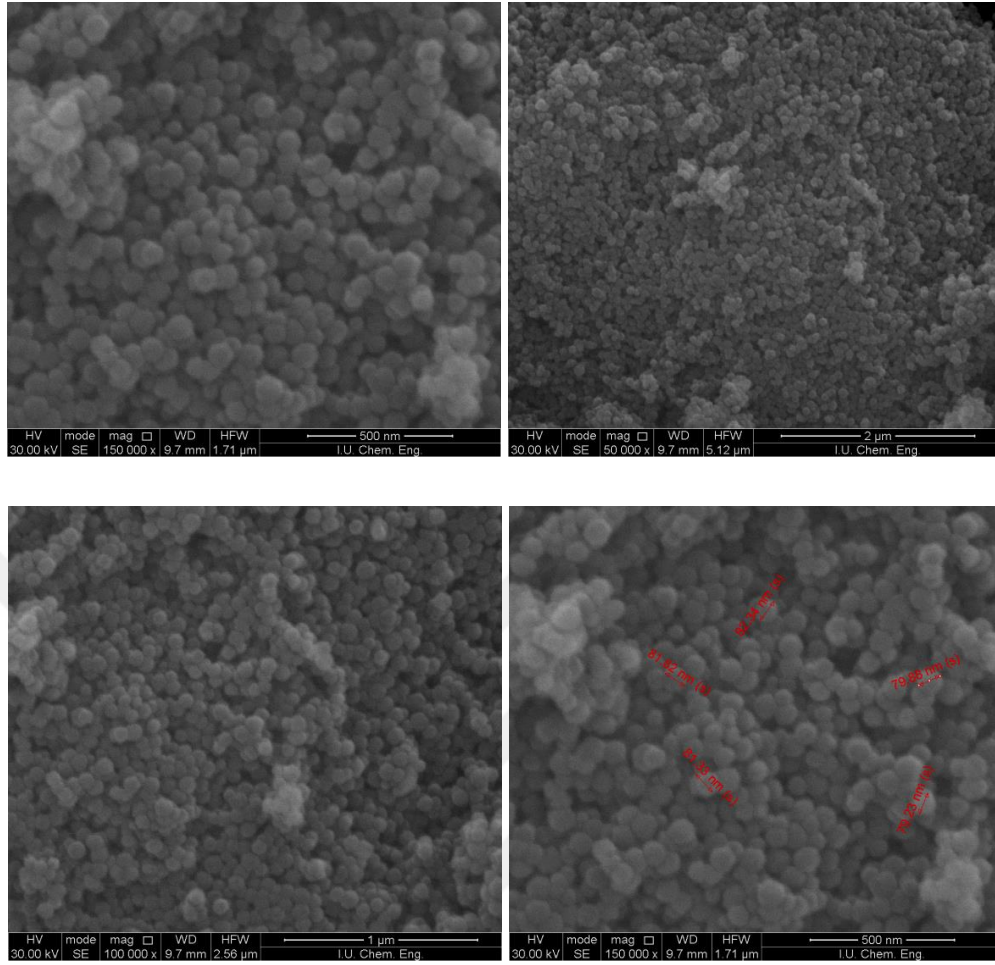
ZIF-8 kristallerinin $400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ absorpsiyon bandı üzerindeki FT-IR spektrumu Şekil 4.13’de gösterilmektedir. Sırasıyla, 3135 cm^{-1} ve 2924 cm^{-1} absorpsiyon bantları imidazol yapısının üzerindeki alifatik ve aromatik C-H gerilmesine aittir. 1578 cm^{-1} ’de gözlenen pik C=N arasındaki ikili bağı göstermektedir. $1100\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ arasındaki absorpsiyon bandında C-N tekli bağı bulunur. ZIF-8 kristallerinde karakteristik pik 420 cm^{-1} ’de görülen Zn-N’ye ait olan imidazol bağıdır.



Şekil 4.13: ZIF-8 kristallerinin FT-IR spektrumu.

4.2.4. ZIF-8 Partiküllerinin SEM Analiz Sonuçları

ZIF-8 kristallerinin boyut dağılımı ve morfolojisini incelemek için SEM analizinden yararlanılmıştır. ZIF-8 kristallerinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri Şekil 4.14'de görülmektedir. ZIF-8 partiküllerinin homojen olarak dağıldığı, hegzagonal yapıda ve literatürle uyumlu olduğu farklı noktalardan çekilen SEM görüntüleri ile başarılı bir şekilde sentezlendiği doğrulanmıştır [93]. ZIF-8 kristallerinin aglomerasyona uğramadığı ayrıca SEM görüntülerinden görülmektedir. SEM görüntülerine bakılarak ortalama partikül boyut dağılımı ~80 nm olarak ölçülmüştür.

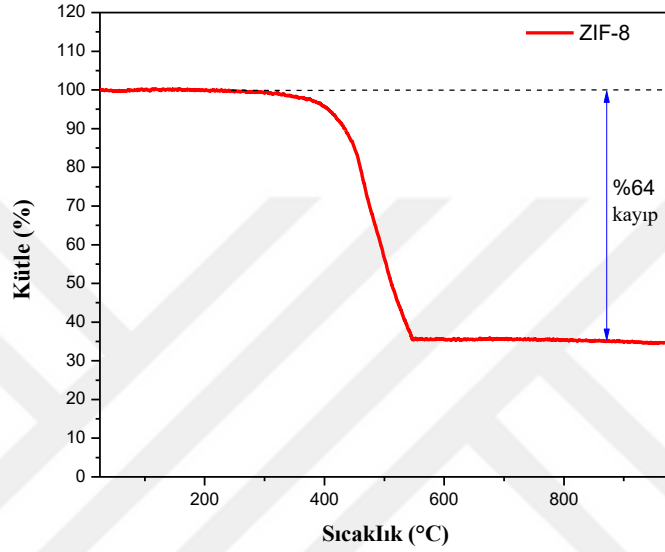


Şekil 4.14: ZIF-8 kristallerinin SEM görüntüleri

4.2.5. ZIF-8 Partiküllerinin TGA Analiz Sonuçları

ZIF-8 nano kristallerinin ısıl kararlılığı azot ortamı altında termogravimetrik analiz ile incelenmiştir. Şekil 4.15'te sıcaklığa bağlı kütle değişim grafiği gösterilmektedir. 20 ile 250 °C arasındaki TGA eğrisinde ZIF-8 arasındaki kavitelere bulunan metanol ya da 2-metilimidazol'ün % 0,5'ten daha az bir kütle kaybı meydana getirdiği görülmektedir. ZIF-8 kristallerinde 400 °C'ye kadar ani bir kütle kaybı görülmemektedir. TGA eğrisinde 400 °C'ye kadar olan uzun platoda % 4,5'lik bir kütle kaybı vardır ve bu da üç boyutlu ZIF-8 kristallerinin 400 °C'ye kadar ısıl kararlılığa sahip olduğunu işaret etmektedir. 400-550 °C arasında ZIF-8 kristallerinin dekompozisyonu meydana gelmektedir ve ani bir kütle kaybı görülmektedir. Yapılan termal gravimetrik analiz sonucu literatür ile benzer sonuçlar vermiştir [22]. 550 °C'den sonra malzemenin % 35,8'i kalmıştır. Toplam kütlede Şekil 4.15'te görüldüğü üzere

%64'lük bir kayıp yaşanmıştır. Kalan kütleinin tamamının ZnO olduğu kabul edilmektedir. Bu malzeme için hesaplanmış teorik çinko oksit miktarı ile aynı sonucu vermiştir. (ZnO, MA = 81; Zn(mim)2, MA = 229)

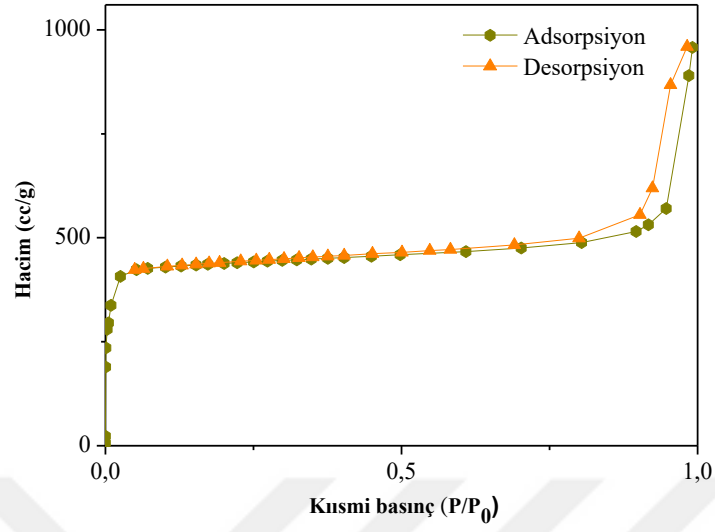


Şekil 4.15: ZIF-8 kristallerine ait termal gravimetrik analiz grafiği.

4.2.6. ZIF-8 Partiküllerinin BET Analiz Sonuçları

ZIF-8 kristalinin izoterm ve BET yüzey alanları azot gazı adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerinden yararlanılarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.16'da azot gazı adsorplama eğrisine göre basınç arttıkça adsorplama kapasitesi azalmıştır. $P/P_0 \ll 1$ ve $C \gg 1$ olduğundan Tip I adsorpsiyon izotermi incelenmiştir. Bu grafik tek tabakalı adsorpsiyonu göstermektedir.



Şekil 4.16: ZIF-8 kristalinin 77 K'de N₂ gazı adsorplama eğrisi.

Tablo 4.2'de ZIF-8 kristallerine ait BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi değerleri bulunmaktadır. ZIF-8 kristaline ait BET yüzey alanı 1768,33 m²/g ve toplam gözenek hacmi 1,31 cm³/g olarak hesaplanmıştır.

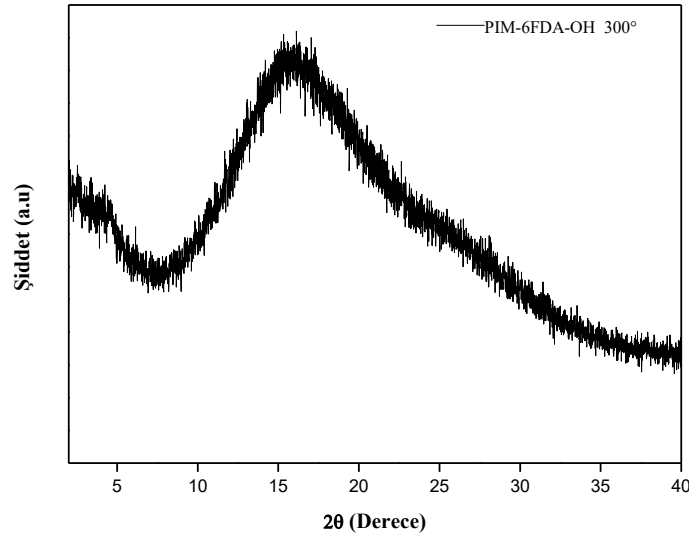
Tablo 4.2: ZIF-8 kristaline ait yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri.

BET yüzey alanı (m ² /g)	Gözenek genişliği (nm)	Toplam gözenek hacmi (cm ³ /g)
1768,33	1,49	1,32

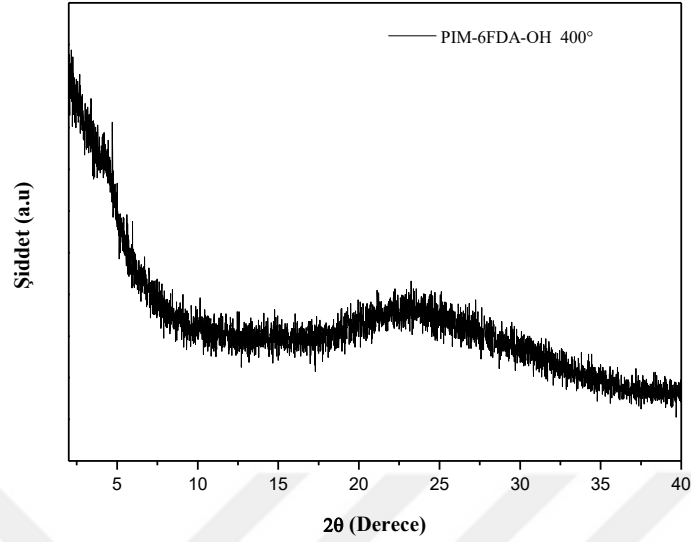
4.3. POLİMER KARAKTERİZASYONU

4.3.1. PIM-6FDA-OH Polimerine Ait XRD Analizi

PIM-6FDA-OH polimerik membranına ait 300 ve 400 °C'deki X-ışını kırınım diyagramları Şekil 4.17 ve 4.18'de gösterilmektedir. 300 °C'de poliimid yapıdaki PIM-6FDA-OH polimerik membranı, geniş açılı X ışını saçılım modellerinde, iki tane fonksiyonel hidroksil PIM-PI polimerik membranı, $d \approx 6.34 \text{ \AA}$ merkezli geniş bir halo sergilemektedir. d-spacing, bir polimerin serbest hacmi ve gaz geçirgenliği ile ilişkili olan farklı zincirlerin segmentleri arasındaki uzaklığı temsil etmektedir. PIM-6FDA-OH polimerik membranı 10° ve 35° arasında geniş ve keskin bir pik verdiği grafikte görülmektedir. 400 °C'deki ısıtma işlemi sonucunda 300 °C'deki poliimid, polibenzoksazol yapıya dönüşerek diğer sıcaklıktaki membrandan farklı bir X-ışını kırınım diyagramı vermiştir. 400 °C'de oluşan polibenzoksazol, yapısındaki iki tane fonksiyonel hidroksil grubunu kaybederek $d \approx 6.42 \text{ \AA}$ merkezli geniş bir halo sergilemektedir [65]. PIM-6FDA-OH polimerik membranının 300° ve 400°C'de amorf yapısını koruduğu gözlemlenmiştir.

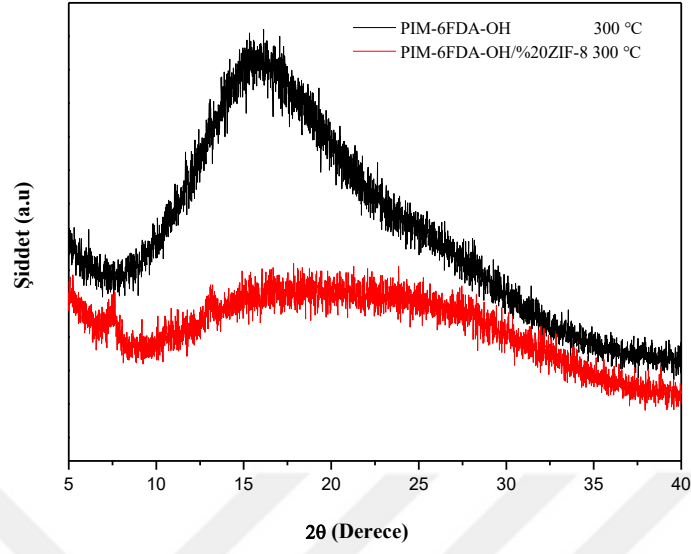


Şekil 4.17: 300 °C'de işlem görmüş PIM-6FDA-OH polimerine ait XRD grafiği.

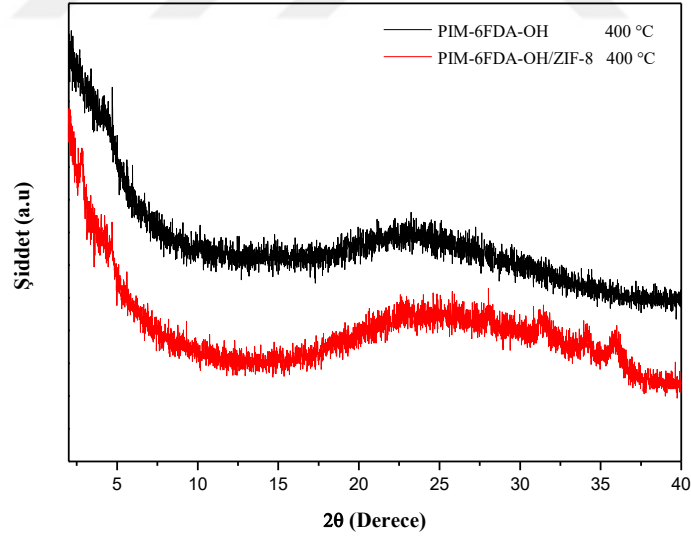


Şekil 4.18: 400 °C’de işlem görmüş PIM-6FDA-OH polimerine ait XRD grafiği.

300 °C ve 400 °C’de ZIF-8 katkılı PIM-6FDA-OH/%20ZIF-8 karışık matrisli membranların X-ışını kırınım diyagramları Şekil 4.19 ve 4.20’de gösterilmektedir. 300 °C’de ısıl işlem görmüş ZIF-8 katkılı karışık matrisli membranın ZIF-8 kafes örgüsüne ait en keskin pik değeri olan saçılma 2θ : 7,58°’de görülmektedir. 300 °C’de membran içerisindeki kristal yapı XRD bulguları ile doğrulanmıştır. 400 °C’de PIM-6FDA-OH/%20ZIF-8 karışık matrisli membran, saf PIM-6FDA-OH membranından farklı olarak belirli bir kristal yapıya sahip olduğu görülmüştür.



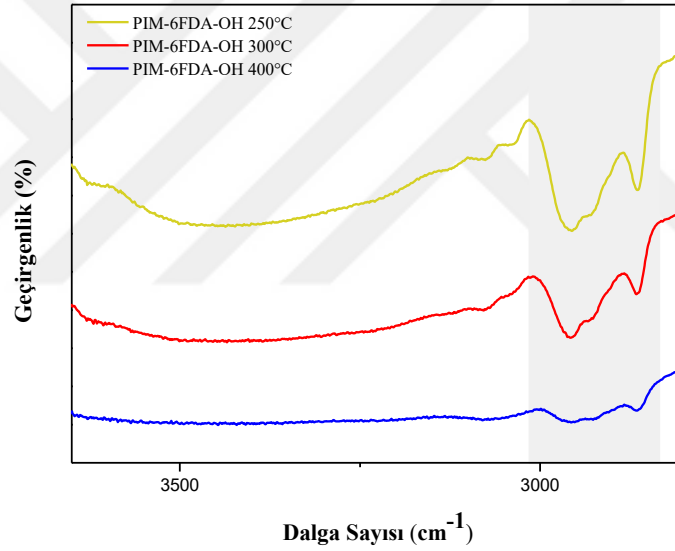
Şekil 4.19: 300 °C’de ısıtılmış PIM-6FDA-OH/%20ZIF-8 KMM’ye ait XRD grafiği.



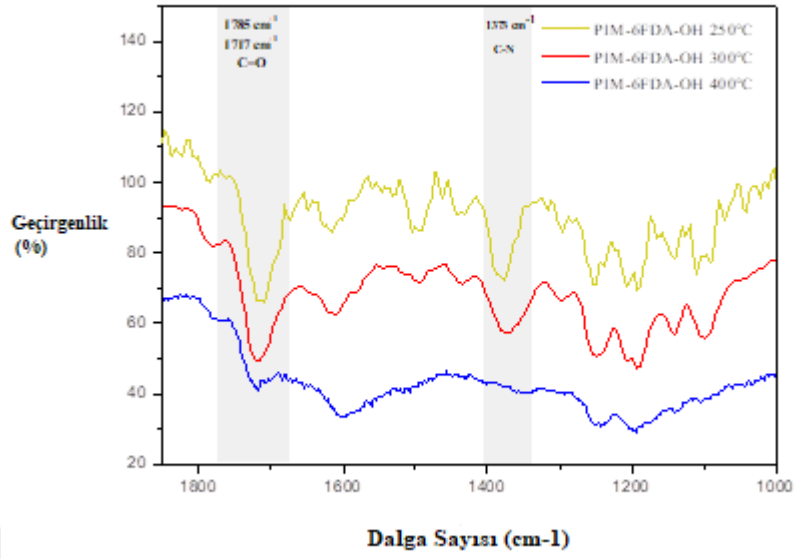
Şekil 4.20: 400 °C’de ısıtılmış PIM-6FDA-OH/%20ZIF-8 KMM’ye ait XRD grafiği.

4.3.2. PIM-6FDA-OH Polimerine Ait FT-IR Analizi

PIM-6FDA-OH polimerine ait farklı sıcaklıklardaki FT-IR spektrumları Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de görülmektedir. 250 °C ve 300 °C’de ısıl işlem görmüş polimer yapılarında 3200 cm^{-1} ve 3600 cm^{-1} arasında gözlemlenen geniş pik OH gerilme titreşime aittir. 400 °C’de ise ısıl olarak yeniden düzenleme işleminden dolayı polibenzoksazol yapıya dönüşerek poliimid yapıdaki OH fonksiyonel grubu gözlenmemektedir. Spektrumda görülen 3000-2800 cm^{-1} arasındaki çoklu pik aromatik halkalardaki C-H bağlarını gösterir. Absorpsiyon bandında gözlenen 1788 cm^{-1} ve 1718 cm^{-1} ’deki pikler C=O bağına aittir. 250 °C ve 300 °C’de 1369 cm^{-1} ’de C-N bağı gözlenmektedir.

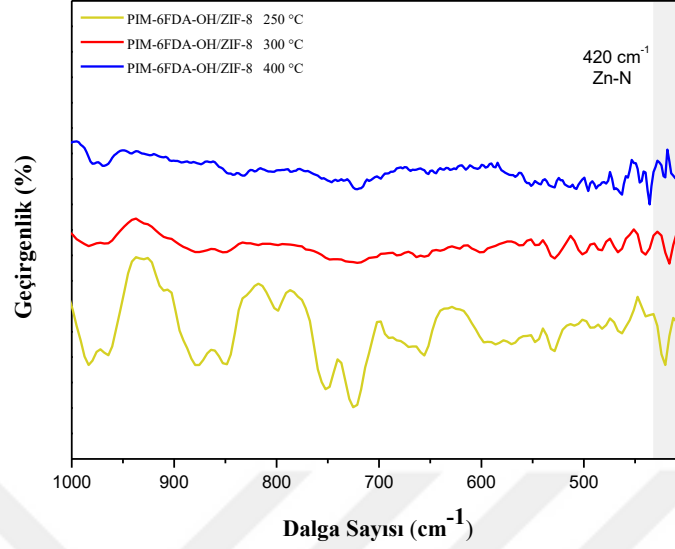


Şekil 4.21: 3650 cm^{-1} - 2800 cm^{-1} absorpsiyon bandındaki PIM-6FDA-OH polimerine ait farklı sıcaklıklardaki FT-IR spektrumu.



Şekil 4.22: 1900 cm^{-1} - 800 cm^{-1} absorpsiyon bandındaki PIM-6FDA-OH polimerine ait farklı sıcaklıklardaki ATR-FTIR spektrumu.

250 °C, 300 °C ve 400 °C’de 1000 cm^{-1} ve 400 cm^{-1} absorpsiyon bandında PIM-6FDA-OH/%20ZIF-8 katkılı karışık matrisli membranlarının FT-IR spektrumları Şekil 4.23’te gösterilmektedir. FT-IR spektrumunda ZIF-8’in karakteristik piki olan 420 cm^{-1} her üç FT-IR spektrumunda da görülmektedir.



Şekil 4.23: 250 °C, 300 °C ve 400 °C’de PIM-6FDA-OH/%20ZIF-8 KMM’lerine ait FT-IR spektrumu.

4.3.3. PIM-6FDA-OH Polimerine Ait SEM Analizi

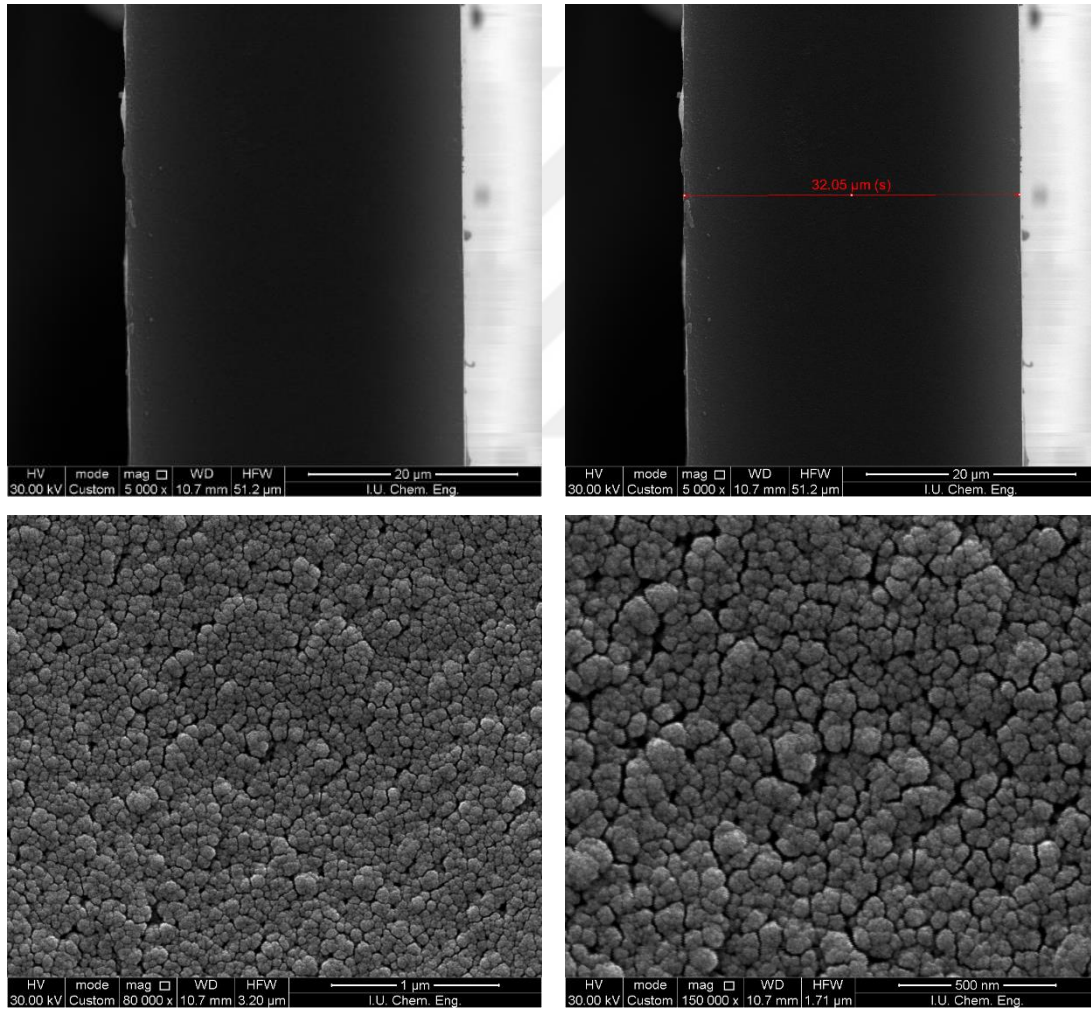
PIM-6FDA-OH polimerine kendi yapısından bulunan mikro gözeneklere ek olarak ZIF-8 nano kristalleri ilave edilerek daha seçici ve geçirgen hale getirilmesi amaçlanmıştır. Karışık matrisli membrandaki gözenekleri düzenlemek için membran 250 °C, 300 °C ve 400 °C’de ısıtılma tabi tutulmuştur. ZIF-8 partiküllerinin polimer fazı içerisindeki varlığını kanıtlamak için SEM analizi yapılmıştır. %20 ZIF-8 katkılı PIM-6FDA-OH polimerik membranın farklı sıcaklıklarda SEM analizi ile morfolojisi incelenmiştir.

Şekil 4.24’de 250’de işlem görmüş %20 ZIF-8 içeren membranın SEM görüntüleri bulunmaktadır. 250 °C’de karışık matrisli membranda ZIF-8 partiküllerinin PIM-6FDA-OH polimer fazı içerisinde oldukça homojen bir şekilde dağıldığı ve aglomerasyona uğramadığı görülmüştür. SEM analizindeki kesit alanı görüntülerinde polimer fazının ile ZIF-8 partikülleri arasındaki yapışmanın iyi olmasında dolayı gözle görülür bir kusura rastlanmamıştır [45]. 250 °C’de film kalınlığı 32,05 µm olarak ölçülmüştür.

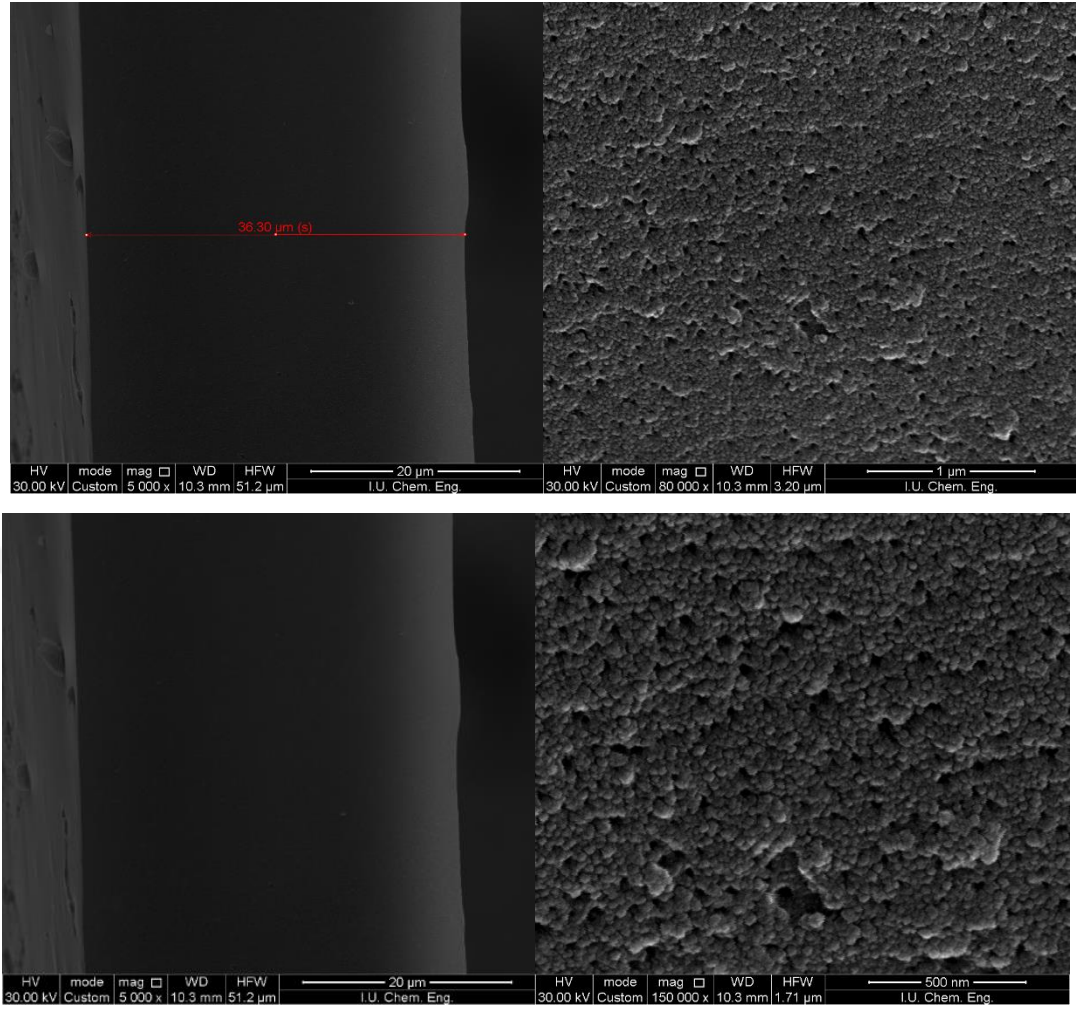
Şekil 4.25’de %20 ZIF-8 katkılı polimerik membranın 300 °C’de kesit alanının SEM görüntüleri bulunmaktadır. 300 °C’de film kalınlığı 36,30 µm ölçülmüştür. ZIF-8 kristalleri homojen olarak dağılmış ve aglomerasyon oluşmamıştır. ZIF-8 partiküllerini, 300 °C’de ısıtılma nedeniyle dolayı

oluşan rijitlikten dolayı tabakalar sıkışmış bir görüntü sergilemiş ve arayüz boşlukların oluşmadığı gözlemlenmiştir [94].

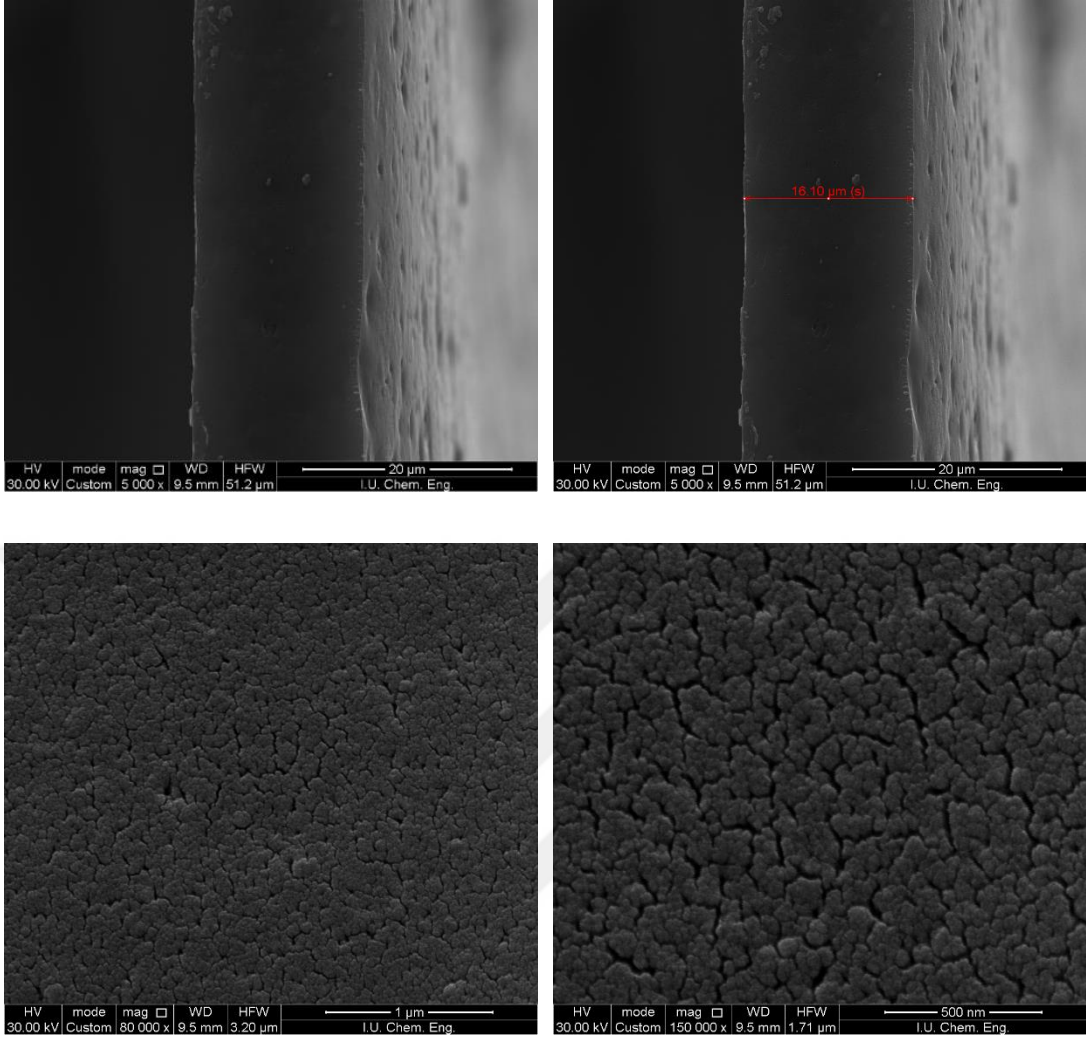
400 °C’de ısıl olarak yeniden düzenleme işleminden dolayı yapı sertleştiğinden dolayı film kalınlığı 16 µm olarak ölçülmüştür. Şekil 4.26’da %20 ZIF-8 katkılı polimerik membranın 400 °C’de kesit alanın SEM görüntüleri bulunmaktadır. SEM görüntülerinden sıcaklık artışı ile membran yapısının değiştiği gözlemlenebilmektedir.



Şekil 4.24: 250 °C’de işlem görmüş %20’lik PIM-6FDA-OH/ZIF-8 KMM’ sine ait SEM görüntüsü.



Şekil 4.25: 300 °C’de işlem görmüş %20’lik PIM-6FDA-OH/ZIF-8 KMM’ sine ait SEM görüntüsü.



Şekil 4.26: 400 °C’de işlem görmüş %20’lik PIM-6FDA-OH/ZIF-8 KMM’ sine ait SEM görüntüsü.

4.3.4. PIM-6FDA-OH Polimerine Ait TGA

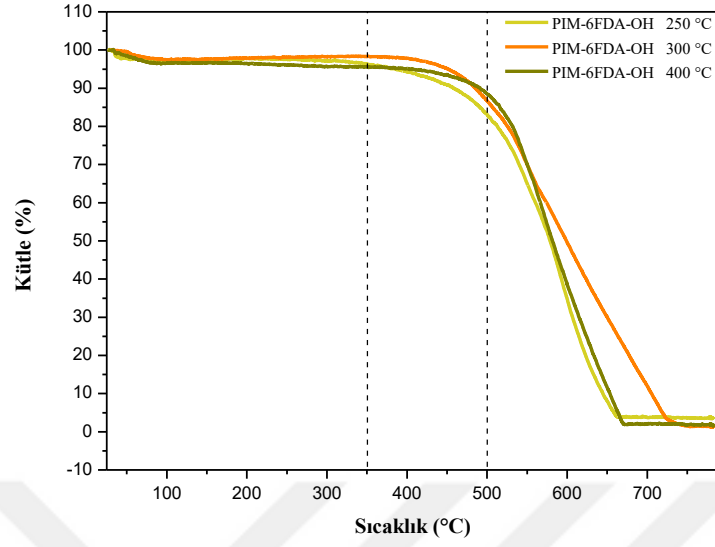
Farklı sıcaklıklarda işlem görmüş PIM-6FDA-OH polimerik membranlarının ısı kararlılığı termal gravimetrik analiz ile test edilmiştir. 250, 300 ve 400 °C’de PIM-6FDA-OH polimerik membranına ait TGA eğrileri Şekil 4.27’de verilmektedir. Her üç TGA eğrisinde 250 °C’ye kadar olan %3’ten daha az kütle kaybı nem ve çözücüden ileri geldiği düşünülmektedir.

250 °C’de ısı işlem görmüş PIM-6FDA-OH polimerik membranına ait TGA eğrisinde 350 °C’ye kadar olan %1,21’lik kütle kaybı poliimid (spiroHPI) yapısına tam dönüşümün sağlandığını göstermektedir. Yan ürün olarak su açığa çıkmaktadır. Poliimid yapısının ısı işlem ile polibenzoksazol yapıya dönüştüğü sıcaklık 350 ile 500 °C arasında olmaktadır [14]. TR işlemi sırasında halka kapanması esnasında dekarboksilasyon sonucu CO₂ salınımı 350 °C’de başlamaktadır ve % 13,18’lik bir kütle kaybı görülmektedir [65]. 500 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda polimer yapısının bozunmaya başladığı gözlenmektedir. Su çıkışı ile %78,89’luk ani bir kütle kaybı ile polimer yapısının parçalanmasından kaynaklanmaktadır.

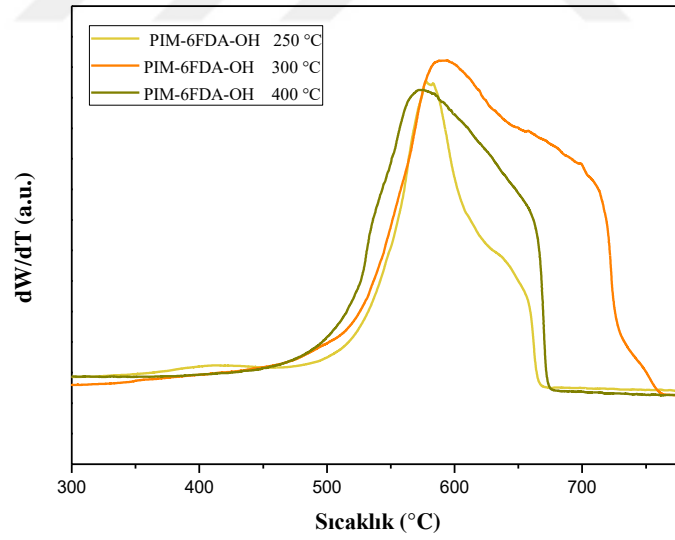
300 °C’de ısı işlem görmüş PIM-6FDA-OH (spiroHPI) polimerik membranın tamamen poliimid yapısında olduğu varsayılmaktadır ve spiroHPI yapısındaki polimerik membranda TR dönüşümünün yaklaşık olarak 390 °C civarında başladığı TGA eğrisinde açıkça görülmektedir. 390-500 °C arasında termal olarak poliimidin polibenzoksazol yapısına siklizasyonu esnasında CO₂ salınımı ile %11,29’luk bir kütle kaybı sonucunda yapı dekarboksilasyona uğramıştır. 500 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda polimer yapısı bozulmuştur.

400 °C’de ısı işlem görmüş PIM-6FDA-OH (spiroTR-PBO) polimerik membranın kavite boyutunun ve serbest hacim üzerine yeniden düzenleme için gerekli ısı işlem sıcaklığının etkisini incelemek için termal gravimetrik analizi yapılmıştır. 400 °C’deki spiroTR-PBO yapısı 410 °C’ye kadar ısı kararlılığını korumaktadır. 410-500 °C arasında %6,68’lik bir kütle kaybı vardır. Bu kütle kaybı hala var olan poliimid yapısının polibenzoksazol yapısına dönüşürken gerçekleşen halka kapanmasında salınan CO₂’den ileri gelmektedir.

Genel olarak üç TGA eğrisi kıyaslandığında ısı işlem sayesinde ısı kararlılıklarının arttığı gözlenmektedir.



Şekil 4.27: Farklı sıcaklıklarda işlem görmüş PIM-6FDA-OH polimerik membranına ait TGA eğrileri.



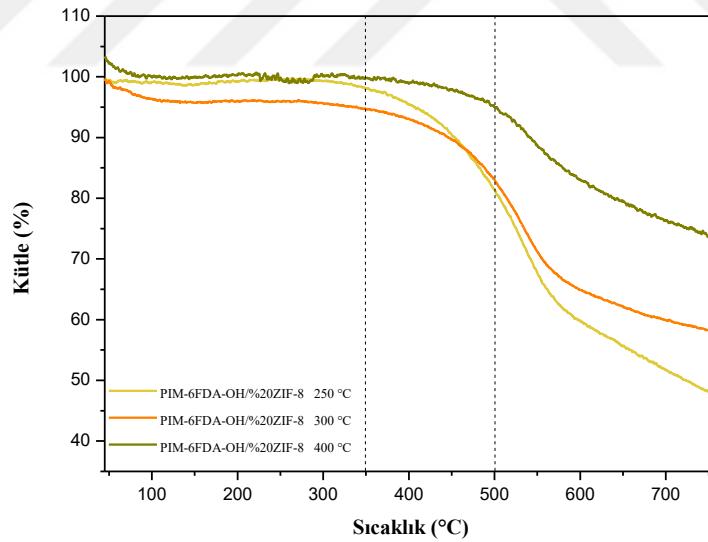
Şekil 4.28: Farklı sıcaklıklarda işlem görmüş PIM-6FDA-OH polimerik membranına ait dTG eğrisi.

Şekil 4.29'da farklı sıcaklıklarda işlem görmüş %20 ZIF-8 katkılı PIM-6FDA-OH karışık matrisli membranların TGA eğrileri ile ısıl kararlılıkları verilmiştir. 200 °C'de ısıl işlem görmüş spiroHPI yapısındaki membranın tam dönüşümü sağlanmadığı için 350 °C'ye kadar %1,51'lik

kütle kaybı yapıdan su ayrıldığını göstermektedir. 350-500 °C arasında TR işlemi gerçekleşmektedir. SpiroHPI membranların spiroTR-PBO yapısına dönüşümü sırasında CO₂ salınımı olmaktadır. Bu sıcaklık aralığındaki kütle kaybı %16,72'dir. 500 °C'nin üzerinde polimer omurgası ve yapıda bulunan ZIF-8 bozunmuştur. Kalan kütlenin ZnO olduğu kabul edilmektedir.

300 °C' deki spiroHPI membranlarının 350 °C'ye kadar ısı kararlılıklarını koruduğu görülmektedir. Bu da poliimide tam dönüşümün sağlandığını göstermektedir. 300 °C'deki spiroHPI, 250 °C'ye göre ısı kararlılığının bir miktar arttığı TGA eğrisine bakılarak açıkça görülebilir. 350 ve 500 °C arasında TR işlemi esnasında %11,62'lik bir CO₂ salınımı vardır.

250 ve 300 °C'deki ZIF-8 katkılı spiroHPI membranlara göre ısı kararlılığı artmıştır. 350 ve 500 °C arasında %4,84'lük bir kütle kaybı vardır.



Şekil 4.29: Farklı sıcaklıklarda işlem görmüş PIM-6FDA-OH/%20ZIF-8 KMM'lerine ait TGA eğrileri.

4.3.5. PIM-6FDA-OH Membranlarına Ait Gaz Geçirgenlik Analiz Sonuçları

PIM-6FDA-OH polimer membranların gaz geçirgenlik ölçümleri %99,8 saflıkta H₂, O₂, N₂, CH₄ ve CO₂ gazları kullanılarak sabit hacim-değişken basınç gaz geçirgenlik sisteminde gaz geçirgenlik ve ideal seçicilik değerleri 35 °C sıcaklık ve 1 bar basınç altında yapılmıştır. Gaz ölçümleri sonucunda geçirgenlik ve ikili gaz çiftleri için ideal seçicilikler hesaplanmıştır.

Geçirgenlik sonuçlarının tekrarlanabilirliği, membran hazırlama ve metodolojisinin sağlamlığı hakkında bilgi vermektedir. Herbir gaz için ölçüm değerleri 3 kez tekrarlanmıştır.

PIM-6FDA-OH membranlarına ait gaz geçirgenlik değerleri ve CO₂/CH₄, H₂/CH₄, O₂/N₂, CO₂/N₂ gaz çiftleri için ideal seçicilik değerleri Tablo 4.3 ve Tablo 4.4'te gösterilmiştir.

Gazların difüzyon hızları, kinetik çaplarıyla ters orantılı olarak değişiklik göstermektedir. Gazların kinetik çapları H₂ (0,29 nm) < CO₂ (0,33 nm) < O₂ (0,35 nm) < N₂ (0,36 nm) < CH₄ (0,38 nm) arttıkça difüzyon hızları ters orantılı bir şekilde azalmaktadır [65].

Gaz ayırma sonuçlarına incelendiğinde elde edilen verilere göre en küçük kinetik çapa sahip olan H₂ gazı geçirgenliğinin, diğer gaz geçirgenliklerinden büyük ve CH₄ gazı geçirgenliğinin de en küçük değere sahip olduğu görülmüştür.

400 °C'de PIM-6FDA-OH membranının, 300 °C'deki PIM-6FDA-OH membranına kıyasla H₂ gazı geçirgenliği 128,00 Barrer'den 382 Barrer'e %200 artış, CO₂ gazı geçirgenliği 97,70 Barrer'den 312,23 Barrer'e %220 artış, O₂ gazı geçirgenliği 52,70 Barrer'den 110,00 Barrer'e %109 artış, N₂ gazı geçirgenliği 12,70 Barrer'den 35,00 Barrer'e %176 artış, CH₄ gazı geçirgenliği 5,78 Barrer'den 29,00 Barrer'e %402 artış göstermiştir. Seçicilikler ise H₂/CH₄ seçiciliği 22,15'den 13,20'ye %67,80 azalış, CO₂/CH₄ seçiciliği 16,90'dan 10,76'ya %57 azalış, O₂/N₂ seçiciliği 4,15'den 3,14'e %32 azalış, CO₂/N₂ seçiciliği 7,69'dan 8,92'ye %16 artış göstermiştir.

Farklı sıcaklıklar işlem görmüş PIM-6FDA-OH membranlarının H₂, CO₂, O₂, N₂ ve CH₄ gazları için gaz ayırma sonuçlarına bakıldığında geçirgenlik değerlerinin sıcaklık artışı ile önemli ölçüde arttığı, seçiciliklerin ise azaldığı gözlenmiştir.

En dikkat çekici gaz ayırma sonuçları 400°C işlem görmüş polibenzoksazol yapıdaki PIM-6FDA-OH membranından elde edilmiştir. CO₂ geçirgenliği 98 Barrer'den 312 Barrer'e

yükselmiştir ve ayrıca CO₂/N₂ ideal seçiciliği 7,7'den 9,0'a yükselmiştir. 400 °C'de ısıtılma işlemi görmüş PIM-6FDA-OH membranının CO₂ gazı geçirgenliğinin artışı termal olarak yeniden düzenleme sırasında serbest hacmin artışından kaynaklanmaktadır. 400 °C'de PIM-6FDA-OH membranının, 300 °C'deki PIM-6FDA-OH membranına kıyasla CO₂/CH₄ ideal seçiciliği muhtemelen membrandaki fraksiyonel serbest hacmin genişlemesiyle CH₄ gazının difüzyon katsayısının artışından kaynaklanmaktadır. Yapıdaki spiro merkezinin varlığından kaynaklı daha büyük serbest hacim elemanları, incelenen gaz çiftleri için seçicilik kaybına sebep olduğu görülmüştür.

Tablo 4.3'e göre en düşük gaz geçirgenlik değerleri 300 °C'de ısıtılma işlemi görmüş katkısız PIM-6FDA-OH membranına aittir. TR işlem sıcaklığı arttıkça serbest hacim boşluğu artmış, polimer zincirleri arasındaki mesafe (d-spacing) artmış ve tüm gaz geçirgenliklerinde artış görülmüştür. TR işlemi sayesinde polimer ağı içerisinde boşluk boyutu ve serbest hacim artmaktadır. Daha dar ve bimodal boşluk dağılımı göstermektedir. Termal olarak yeniden düzenlenmiş polimer membranlar, karakteristik bir bimodal boşluk boyutu dağılımına bağlı olarak mükemmel gaz geçirgenlik özelliklerine sahiptirler [84]. Böylece en yüksek gaz geçirgenlik değerleri 400 °C'de TR işlemi uygulanmış PIM-6FDA-OH membranlarında görülmüştür. Katkısız membranların gaz geçirgenlik değerlerinin literatürde verilen değerler ile uyumlu olduğu görülmüştür.

400 °C'de tüm gazların gaz geçirgenliklerini sıraladığımızda H₂>CO₂>O₂>N₂>CH₄ şeklinde olduğu gözlemlenmiştir. 400°C'de işlem görmüş PIM-6FDA-OH membranının gaz geçirgenlik sonuçları PIM-1'in gaz geçirgenlik sonuçlarına benzer olduğu görülmüştür. PIM-1 membranı yüksek CO₂ gazı geçirgenliği ve iyi CO₂/N₂ seçiciliği göstermiştir [65]. PIM-1 membranının CO₂ gazı geçirgenliği 2300 Barrer, CO₂/CH₄ seçiciliği 18, CO₂/N₂ seçiciliği ise 25 bulunmuştur [63].

2012 yılında Ma ve arkadaşları polimer membranların gaz ayırma performanslarını geliştirmek amacıyla PIM ve PI polimerlerin özelliklerini birleştirerek PIM-6FDA-OH polimerini sentezlemiştir. Yapılan çalışmada sentezlenen PIM-6FDA-OH membranı CO₂ gazı geçirgenliği 263 Barrer, CO₂/CH₄ seçiciliği 29, CO₂/N₂ seçiciliği ise 24 bulunmuştur. PIM-6FDA-OH membranının PIM-1'e göre CO₂/CH₄ seçiciliğinden 1,6 kat artış olduğu gözlemlenmiştir [63].

2013 yılında Li ve arkadaşları polimer membranların gaz ayırma performanslarını geliştirmek amacıyla PIM ve TR polimerlerin özelliklerini birleştirerek PIM-6FDA-OH polimerini sentezlemiş ve ısı işleme tabi tutmuştur. Yapılan çalışmada boşluk hacmi elementlerinin ve gaz geçirgenlik değerlerinin başlangıç polimeri membranına göre artış gösterdiği belirtilmiştir. Isıl işlem görmüş PIM-6FDA-OH membranı, başlangıç membranına göre CO₂ geçirgenliği 102 Barrer'den 675 Barrer'e artış, CO₂/CH₄ seçiciliği 23'den 20'ye azalış, CO₂/N₂ seçiciliği ise 19'dan 22'e artış göstermiştir [65]. Bu tezden elde edilen veriler literatür ile aynı doğrultuda olduğu gözlenmiştir.

2013 yılında Swaidan ve arkadaşları PIM-6FDA-OH membranını hazırlamış ve termal muameleye tabi tutmuşlardır. TR membranı CO₂ gaz geçirgenliği 635 Barrer ve CO₂/CH₄ seçiciliği 13 bulunmuştur [66].

Şekil 4.32 ve Şekil 4.33'de verilen farklı sıcaklıklarda hazırlanmış PIM-6FDA-OH membranların H₂/CH₄ ve CO₂/CH₄ gaz çiftleri için geçirgenlik ve seçicilik değerleri Robeson eğrisine yerleştirilmiş ve Robeson eğrisinin 1991 ve 2008 yıllarında çizilen üst sınırları ile karşılaştırılmıştır.

Şekil 4.32'de H₂ gazı geçirgenliğine karşı H₂/CH₄ seçicilik grafiklerinde 300 °C ve 400 °C'lerde işlem görmüş PIM-6FDA-OH membranının 1991 ve 2008 yılında çizilen Robeson üst sınırlarına yaklaştığı gözlemlenmiştir.

Şekil 4.33'de CO₂ gazı geçirgenliğine karşı CO₂/CH₄ seçicilik grafiklerinde farklı sıcaklıklarda işlem görmüş PIM-6FDA-OH membranının 1991 ve 2008 yılında çizilen Robeson üst sınırlarına yaklaştığı gözlenmiştir.

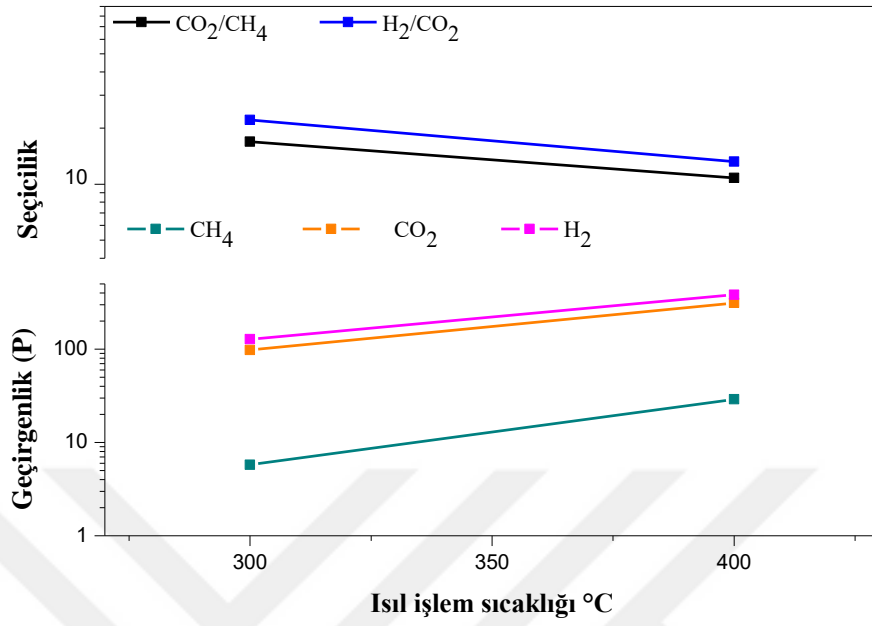
300 °C ve 400 °C'de %20 ZIF-8 katkılı PIM-6FDA-OH/ZIF-8 karışık matrisli membranlar yüksek sıcaklıktaki ısı işleminde dolayı oldukça kırılabilir oldukları tespit edilmiştir. Bu nedenle gaz geçirgenlik sisteminde uygulanan vakuma dayanıklılık gösterememesinden ölçüm alınamamıştır.

Tablo 4.3: 300 °C ve 400 °C’de işlem gören PIM-6FDA-OH membranının 35 °C ve 1 bar basınç altındaki gaz geçirgenlik değerleri.

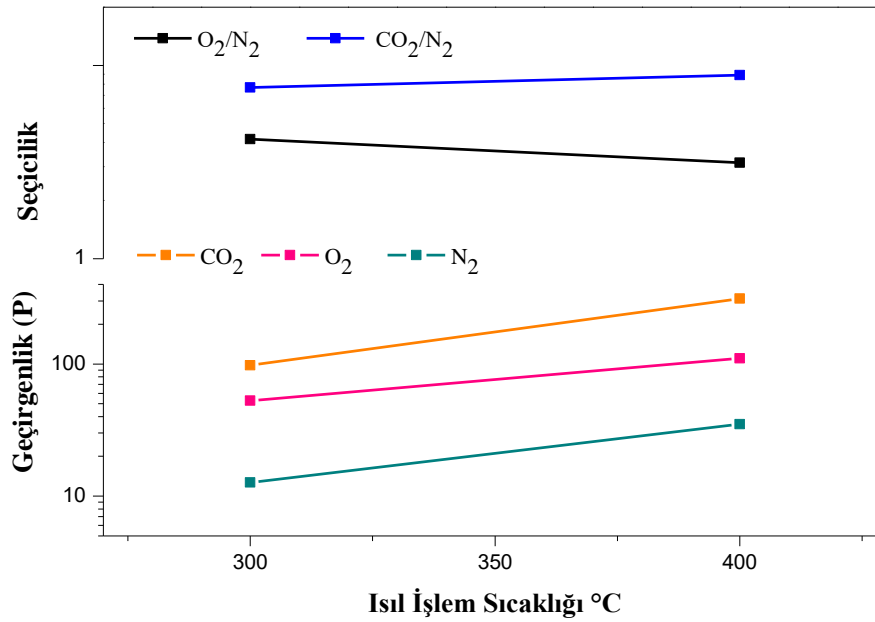
Membran	Geçirgenlik (Barrer)				
	H ₂	CO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂
PIM-6FDA-OH -300	128,00	97,70	5,78	52,70	12,70
PIM-6FDA-OH -400	382,00	312,23	29,00	110,00	35,00

Tablo 4.4: 300 °C ve 400 °C’de işlem gören PIM-6FDA-OH membranının 35 °C ve 1 bar basınç altındaki gaz seçicilik değerleri.

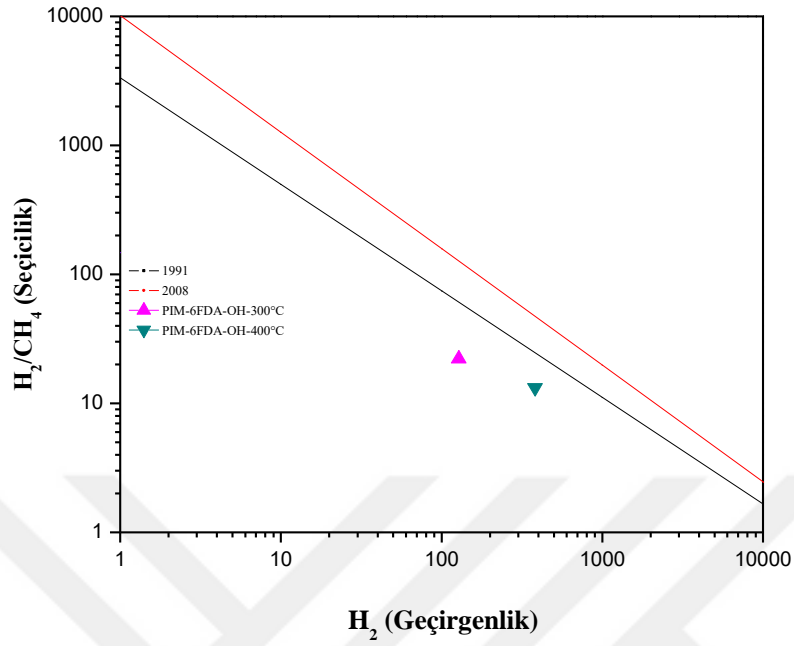
Membran	İdeal Seçicilik			
	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂
PIM-6FDA-OH -300	16,90	22,15	4,15	7,69
PIM-6FDA-OH -400	10,76	13,20	3,14	8,92



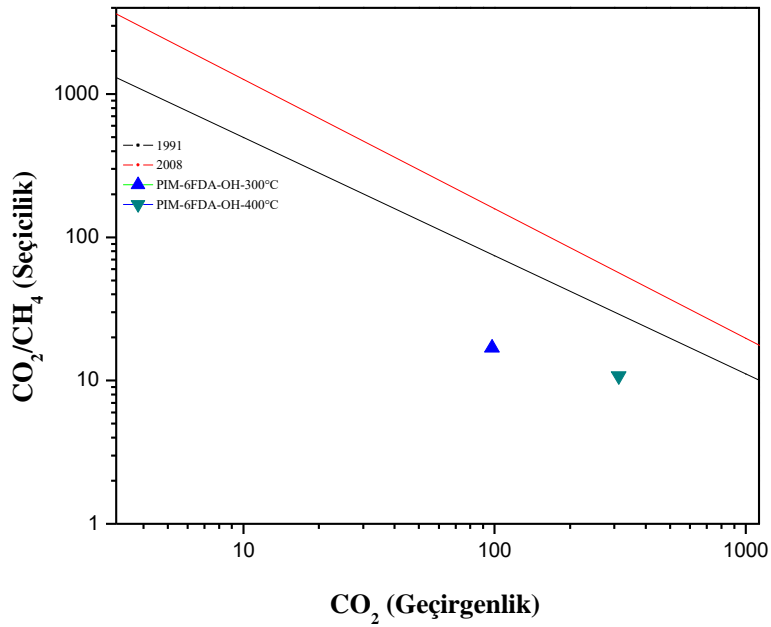
Şekil 4.30: 300 °C ve 400 °C sıcaklıklarında ısıl işlem gören PIM-6FDA-OH membranına ait H₂, CO₂ ve CH₄ gaz taşınım özellikleri.



Şekil 4.31: 300 °C ve 400 °C sıcaklıklarında ısıl işlem gören PIM-6FDA-OH membranına ait O₂, CO₂ ve N₂ gaz taşınım özellikleri.



Şekil 4.32: 300 °C ve 400 °C sıcaklıklarında ısıtılmış PIM-6FDA-OH membranına ait H₂ gazı geçirgenlik ve H₂/CH₄ seçicilik sonuçlarına göre Robeson eğrilerindeki konumları.



Şekil 4.33: 300 °C ve 400 °C sıcaklıklarında ısıtılmış PIM-6FDA-OH membranına ait CO₂ gazı geçirgenlik ve CO₂/CH₄ seçicilik sonuçlarına göre Robeson eğrilerindeki konumları.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında mikro gözenekli (<2 nm) polimer sınıfına dahil PIM ve TR polimerin özelliklerini taşıyan PIM-6FDA-OH polimerine ZIF-8 ilavesi ile hazırlanan karışık matrisli membranların yapısal ve termal özellikleri ile H₂, O₂, N₂, CH₄ ve CO₂ tekli gazları için gaz ayırma performansları incelenmiştir.

ZIF-8'in üstün gaz taşıma özellikleri ve ısıl direnci ile PIM-6FDA-OH polimerlerin düşük maliyet ve kolay proses edilebilirliği avantajlarının bir araya getirilmesi amaçlanmıştır.

Tez çalışmasının ilk aşamasında diamin monomeri olarak son yıllarda yeni sentezlenmeye başlanan ve oldukça değerli bir monomer olan 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-diamino-6,6'-diol molekülü laboratuvar ortamında 3 adımda başarıyla sentezlenmiştir. İlk adımda bisfenol-A'nın metasülfonik asit ile reaksiyonu sonucunda yapıya spiro halkaları katılmıştır. İkinci adımda HNO₃ ile yapıya nitro grupları eklenerek sarı renkli monomer-2 elde edilmiştir. Üçüncü adımda ise monomer-2'nin yapısındaki nitro gruplarını indirgemek için %80'lik hidrazin kullanılarak kendinden mikro gözenekli polimere sentezlemek için gerekli olan diamin monomeri sentezlenebilmiştir. 3,3,3',3'-Tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-diamino-6,6'-diol (monomer-3) yapısının oluştuğu kütle spektroskopisi, nükleer manyetik rezonans spektroskopisi ve infrared spektroskopisi analizleri ile doğrulanmıştır.

Karışık matrisli membranları hazırlamak için dolgu maddesi olarak seçilen ZIF-8 seçilmiştir. Dolgu malzemesi olarak seçilen ZIF-8'in 3,4 Å olan gözenek açıklığı birçok gazın moleküler büyüklüğüne uygundur ve aynı zamanda diğer zeolitlere oranla ZIF-8 yapısının esneklik göstermesi ve bu sayede 3,4 Å'dan büyük olan moleküllerin de adsorpsiyonuna olanak sağlamıştır.

ZIF-8 partikülleri 1:5:1000 mol oranı olacak şekilde Zn(NO₃)₂:2-Melm:CH₃OH kimyasalları ile sentezlenmiştir. 2-metilimidazolat ve çinkonitrat heksahidrat metanol içerisinde çözülerek 7 dakikalık bir reaksiyon ile sentezlenebilmiştir. ZIF-8 partiküllerini reaksiyon süresince oluşan safsızlıklardan arındırmak için 2 defa metanol içerisinde yıkama yapılmıştır. Laboratuvar ortamında sentezlenen ZIF-8 partiküllerinin yapısını doğruluğu analizler ile gösterilmiştir.

XRD analizi ile ZIF-8 kristallerinin iyi bir kristaliniteye ve doğru faz yapısına sahip olduğu keskin ve yoğun piklerin varlığı ile kanıtlanmıştır. ZIF-8 partiküllerine ait karakteristik pik değeri 2θ : 7,29'da oluşmuştur.

Dinamik ışık saçılımı analizi ile ZIF-8 kristallerinin ortalama partikül boyutu hesaplanmış ve yapılan analiz sonucunda partiküllerin homojen bir dağılım sergilediği görülmüş ve ortalama partikül boyutu 74 nm olarak bulunmuştur.

ZIF-8 kristallerine ait yapı FTIR analizi ile doğrulanmıştır. FTIR spektrumunda 420 cm^{-1} 'de görülen titreşim piki Zn-N'ye ait olan karakteristik imidazol bağının varlığını kanıtlamaktadır.

ZIF-8 partiküllerinin boyut dağılımı ve morfolojisini incelemek için SEM analizinden yararlanılmıştır ve DLS analizi ile hesaplanan ortama partikül boyutu SEM görüntüleri ile doğrulanmıştır. SEM görüntülerine bakılarak ortalama partikül boyut dağılımı ~80 nm olarak ölçülmüştür.

ZIF-8 nano kristallerinin ısıl kararlılığı azot ortamı altında termogravimetrik analiz edilmiş ve ZIF-8 kristallerinde $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ani bir kütle kaybı görülmemiştir ve bu durum üç boyutlu ZIF-8 kristallerinin $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıl kararlılığa sahip olduğunu işaret etmektedir. $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den sonra malzemenin %35,8'i kalmıştır. Kalan kütlenin tamamının ZnO olduğu kabul edilmektedir. TGA analizi ile yapının $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıl kararlılığını koruduğu görülmüş ve $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ısıl olarak yeniden düzenleme işlemi için inorganik faz olarak kullanılması uygunluğu saptanmıştır.

ZIF-8 kristalinin izoterm ve BET yüzey alanları azot gazı adsorpsiyon ve desorpsiyon verileri kullanılmıştır. ZIF-8 kristaline ait BET yüzey alanı $1768,33\text{ m}^2/\text{g}$ ve toplam gözenek hacmi $1,31\text{ cm}^3/\text{g}$ olarak bulunmuştur.

Karışık matrisli membranin organik fazını sentezlemek için spiro halkası içeren dihidrosildiamin (3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-dimamino-6,6'-diol) ve 6FDA, hidroksil ihtiva eden poliimidin (spiro-HPI, PIM-PI) hazırlanması için kullanılmıştır. Bu monomerler kullanılarak iki adımda gerçekleşen azeotropik imidizasyon ile yüksek molekül ağırlığına sahip yapısında spiro halkası bulunan PIM-6FDA-OH (spiroHPI) polimeri başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.

Organik faz ile inorganik faz arasındaki yapışmayı daha etkin kılmak için ilkleme yöntemi kullanılarak ZIF-8 ağırlıkça %20 olacak şekilde spiroHPI öncülüne ilave edilmiştir. Dolgu malzemesi olarak seçilen ZIF-8 partikülleri 1 ml NMP içerisinde bir gece karıştırılmıştır ve ardından 30 dakika ultrasonik karışmaya bırakılmıştır. Karışma işleminden sonra 1 ml ağırlıkça %20'lik PIM-6FDA-OH çözeltisi eklenmesiyle ilkleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Polimer çözeltisi, adımlar arasında 30 dakika manyetik karıştırma, 30 dakika ultrasonik banyoda bekletme işlemleri olacak şekilde 3 adımda ilave edilmiştir. Dispersiyon işlemini kolaylaştırmak ve aglomerasyonu önlemek için membran çözeltisi 1 gece karışmaya bırakılmıştır. PIM-6FDA-OH/ZIF-8 çözeltisi 400 µm'lik aplikatör ile cam yüzey üzerine film olarak çekilmiştir. Filmler vakumlu fırında 60 °C'den 250°C'ye yavaşça kademeli bir şekilde ısıtılmıştır ve 100, 150, 200 ve 250 °C'lerde bir saat tutularak çözücü buharlaştırılmıştır.

Isıl olarak yeniden düzenlenme, bir imid halkasının karbonil grupları üzerindeki ortopozisyon hidroksi gruplarının nükleofilik saldırısı ve ardından dekarboksilasyonyoluyla oluşur. Saf ve %20 ZIF-8 katkılı karışık matrisli membranların tamamen imidizasyonlarını (spiroHPI) sağlamak için tüp fırında azot ortamında dakikada 5 °C sıcaklık artışı olacak şekilde 300 °C'de 30 dakika tutulmuştur. Polimer membranlar ısı olarak yeniden düzenlenerek polibenzoksazol (spiroTR-PBO) yapıya dönüştürmek için 400 °C'de 20 dakika tutulmuştur.

PIM-6FDA-OH polimerik membranına ait X-ışını kırınım diyagramları 300 °C'de geniş açılı $d \approx 6.34 \text{ \AA}$ merkezli geniş bir halo sergilemiştir. Literatür ile uyumlu olduğu XRD analizi ile kanıtlanmıştır. 400 °C'de ısı işlem gören PIM-6FDA-OH, 400 °C'de oluşan iki fonksiyonel hidroksil grubunu kaybederek $d \approx 6.42 \text{ \AA}$ merkezli geniş bir pik görülmüştür. PIM-6FDA-OH polimerik membranının 300° ve 400°C'de amorf yapısını koruduğu gözlemlenmiştir.

300 °C'de ısı işlem görmüş ZIF-8 katkılı karışık matrisli membranın ZIF-8 kafes örgüsüne ait en keskin pik değeri olan saçılma $2\theta: 7,58^\circ$ de görülmektedir. 300 °C'de membran içerisindeki kristal yapı XRD bulguları ile doğrulanmıştır. 400 °C'de PIM-6FDA-OH/%20ZIF-8 karışık matrisli membran, saf PIM-6FDA-OH membranından farklı olarak belirli bir kristal yapıya sahip olduğu görülmüştür.

PIM-6FDA-OH polimerinin 250 °C, 300 °C ve 400 °C'de sıcaklıklarında FTIR spektrumlarına bakıldığında 250 °C ve 300 °C'de ısı işlem görmüş polimer yapılarında 3200 cm^{-1} ve 3600 cm^{-1} arasında gözlemlenen geniş pik OH grubunun varlığını göstermiştir. 400 °C'de ise ısı olarak

yeniden düzenleme işleminden dolayı polibenzoksazol yapıya dönüşerek poliimid yapıdaki OH fonksiyonel grubu gözlenmemiştir.

250 °C, 300 °C ve 400 °C'deki sıcaklıklarda 1000 cm⁻¹ ve 400 cm⁻¹ absorpsiyon bandında PIM-6FDA-OH/%20ZIF-8 katkılı karışık matrisli membranlarının FT-IR spektrumunda ZIF-8'in karakteristik piki olan 420 cm⁻¹ her üç FT-IR spektrumunda gözlenmiştir.

ZIF-8 kristallerinin polimer matrisi içerisinde ki varlığı SEM görüntüleri ile kanıtlanmıştır. ZIF katkılı KMM'lerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiz sonuçlarına göre yapıda ZIF-8 partiküllerinin varlığı ve homojen dağılımı doğrulanmıştır.

250, 300 ve 400 °C'deki sıcaklıklarda işlem görmüş PIM-6FDA-OH polimerik membranlarının ısı kararlılığı termal gravimetrik analiz ile test edilmiştir. Her üç TGA eğrisinde 250 °C'ye kadar olan %3'ten daha az kütle kaybı nem, çözücü ve ortamdaki hafif gazların salınmasından dolayı olmuştur

250 °C'de ısı işlem görmüş PIM-6FDA-OH polimerik membranına ait TGA eğrisinde 350 °C'ye kadar olan kütle kaybı poliimid (spiroHPI) yapısına tam dönüşümün sağlandığını göstermektedir. Yan ürün olarak su açığa çıkmaktadır. 350 ile 500 °C arasında poliimid yapısının dekarboksilasyonu ile polibenzoksazol yapı oluşmaktadır. TR işlemi sırasında halka kapanması esnasında dekarboksilasyon sonucu CO₂ salınımı 350 °C'de başladığı gözlemlenmiştir. 500 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda polimer yapısının bozunmaya başladığı gözlenmektedir. Polimer yapısının bozulmasında dolayı ani bir kütle kaybı yaşanmıştır.

300 °C'de ısı işlem görmüş PIM-6FDA-OH (spiroHPI) polimerik membranın tamamen poliimid yapısında olduğu varsayılmaktadır ve spiroHPI yapısındaki polimerik membranda TR dönüşümünün yaklaşık olarak 390 °C civarında başladığı TGA eğrisinde açıkça görülmüştür. 390-500 °C arasında termal olarak poliimidin polibenzoksazol yapısına siklizasyonu esnasında CO₂ salınımı ile bir kütle kaybı sonucunda yapı dekarboksilasyona uğramıştır. 500 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda polimer yapısı bozulmuştur.

400 °C'de ısı işlem görmüş PIM-6FDA-OH (spiroTR-PBO) polimerik membranın kavite boyutunun ve serbest hacim üzerine yeniden düzenleme için gerekli ısı işlem sıcaklığının etkisini incelemek için termal gravimetrik analizi yapılmıştır. 400 °C'deki spiroTR-PBO yapısı 410 °C'ye kadar ısı kararlılığını korumaktadır. 410-500 °C arasında %6,68'lik bir kütle kaybı

vardır. Bu kütle kaybı hala var olan poliimid yapısının polibenzoksazol yapısına dönüşürken gerçekleşen halka kapanmasında salınan CO₂'den ileri geldiği düşünülmüştür.

Genel olarak üç TGA eğrisi kıyaslandığında ısıl işlem sayesinde ısıl kararlılıklarının arttığı gözlenmektedir.

250, 300 ve 400 °C'deki sıcaklıklarda işlem görmüş %20 ZIF-8 katkılı PIM-6FDA-OH karışık matrisli membranların TGA eğrileri ile ısıl kararlılıkları incelenerek, 200 °C'de ısıl işlem görmüş spiroHPI yapısındaki membranın tam dönüşümü sağlamak için 350 °C'ye kadar yapıdan su ayrılmıştır. 350-500 °C arasındaki kütle kaybı hidrosil-imid grubunun polibenzoksazol yapısına dönüşümünden gerçekleşmektedir. 500 °C'nin üzerinde polimer omurgası ve yapıda bulunan ZIF-8 bozunmuştur.

300 °C'deki spiroHPI, 250 °C'ye göre ısıl kararlılığının bir miktar arttığı TGA eğrisinde görülmüştür. 350 ve 500 °C arasında TR işlemi esnasında CO₂ salınımından dolayı kütle kaybı yaşanmıştır. 500 °C kütle kaybı ise polimer omurgasının bozunmasından kaynaklanmıştır.

400 °C'de ZIF-8 katkılı spiroTR-PBO membranlarının termo gravimetrik analiz ile termal dönüşümleri ve ısıl kararlılıkları incelenmiştir. 250 ve 300 °C'deki ZIF-8 katkılı spiroHPI membranlara göre ısıl kararlılığı artmıştır ve 500 °C kadar mükemmel ısıl kararlılık göstermiştir. Her üç sıcaklıkta kalan kütlenin ZnO olduğu kabul edilmiştir.

Farklı sıcaklıklarda işlem görmüş PIM-6FDA-OH membranların gaz geçirgenlik ölçümleri %99,8 saflıkta H₂, O₂, N₂, CH₄ ve CO₂ gazları kullanılarak sabit hacim-değişken basınç gaz geçirgenlik sisteminde gaz geçirgenlik ve ideal seçicilik değerleri 35 °C sıcaklık ve 1 bar basınç altında yapılmıştır. Denemeler sonucunda geçirgenlik değerleri ve CO₂/CH₄, H₂/CH₄, O₂/N₂, CO₂/N₂ gaz çiftleri için ideal seçicilik değerleri hesaplanmıştır.

Gaz ayırma sonuçlarına incelendiğinde en küçük kinetik çapa sahip olan H gazı geçirgenliğinin, diğer gaz geçirgenliklerinden büyük ve CH₄ gazı geçirgenliğinde en küçük değere sahip olduğu görülmüştür.

400 °C'de PIM-6FDA-OH membranının, 300 °C'deki PIM-6FDA-OH membranına kıyasla H₂ gazı geçirgenliği 128,00 Barrer'den 382 Barrer'e %200 artış, CO₂ gazı geçirgenliği 97,70 Barrer'den 312,23 Barrer'e %220 artış, O₂ gazı geçirgenliği 52,70 Barrer'den 110,00 Barrer'e

%109 artış, N₂ gazı geçirgenliği 12,70 Barrer'den 35,00 Barrer'e %176 artış, CH₄ gazı geçirgenliği 5,78 Barrer'den 29,00 Barrer'e %402 artış göstermiştir. Seçicilikler ise H₂/CH₄ seçiciliği 22,15'den 13,20'ye %67,80 azalış, CO₂/CH₄ seçiciliği 16,90'dan 10,76'ya %57 azalış, O₂/N₂ seçiciliği 4,15'den 3,14'e %32 azalış, CO₂/N₂ seçiciliği 7,69'dan 8,92'ye %16 artış göstermiştir.

Farklı sıcaklıklar işlem görmüş PIM-6FDA-OH membranlarının H₂, CO₂, O₂ ve CH₄ gazları için gaz ayırma sonuçlarına bakıldığında geçirgenlik değerlerinin sıcaklık artışı ile önemli ölçüde arttığını, seçiciliklerin ise azaldığı gözlemlenmiştir. Ancak CO₂/N₂ seçiciliğinde sıcaklık ile orantılı bir şekilde artışı gözlemlenmiştir.

H₂ gazı geçirgenliğine karşı H₂/CH₄ seçicilik grafiklerinde 300 °C ve 400 °C'lerde işlem görmüş PIM-6FDA-OH membranının 1991 ve 2008 yılında çizilen Robeson üst sınırlarına yaklaştığı gözlemlenmiştir.

CO₂ gazı geçirgenliğine karşı CO₂/CH₄ seçicilik grafiklerinde farklı sıcaklıklarda işlem görmüş PIM-6FDA-OH membranının 1991 ve 2008 yılında çizilen Robeson üst sınırlarına yaklaştığı gözlemlenmiştir.

300 °C ve 400 °C'de %20 ZIF-8 katkılı PIM-6FDA-OH/ZIF-8 karışık matrisli membranlar yüksek sıcaklıktaki ısı işlemde dolayı oldukça kırılabilir oldukları tespit edilmiştir. Bu nedenle gaz geçirgenlik sisteminde uygulanan vakuma dayanıklılık gösterememesinden ölçüm alınamamıştır.

Bu tez çalışmasında yakın zamanda tasarlanan 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindane-5,5'-diamino-6,6'-diol (3) ile 6FDA monomerleri kullanılarak yapısında iki tane OH fonksiyonel grubu ihtiva eden PIM-6FDA-OH polimer başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. OH fonksiyonel grubu içeren PIM segmentleri tarafından oluşturulan iç mikroporoz yapı sayesinde daha geçirgen olduğu gösterilmiştir. En dikkat çekici gaz ayırma sonuçları 400°C işlem görmüş polibenzoksazol yapıdaki PIM-6FDA-OH membranından elde edilmiştir. CO₂ geçirgenliği 98 Barrer'den 312 Barrer'e yükselmiştir. Yapıdaki spiro merkezinin varlığından kaynaklı daha büyük serbest hacim elemanları, incelen gaz çiftleri için seçicilik kaybına sebep olduğu görülmüştür. Farklı sıcaklıklarda uygulanan ısı yeniden düzenleme işlemi ile hazırlanan membranların gaz ayırma performansları gelişme göstererek gaz ayırma uygulamaları için farklı alternatifler oluşturabilir ve yaklaşımımız OH fonksiyonel grubu içeren polimerlere ve

ZIF'lere dayalı olarak karışık matrisli membranların araştırılmasında umut vaat eden bir yol sunabilir. Özellikle CO_2/N_2 seçiciliğindeki artış sayesinde karbon yakalama gaz ayırma uygulamalarında kullanılabileceği gösterilmiştir.



KAYNAKLAR

1. Ramimoghadam, D., E.M. Gray, and C.J. Webb, *Review of polymers of intrinsic microporosity for hydrogen storage applications*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(38): p. 16944-16965.
2. Robeson, L.M., *The upper bound revisited*. Journal of Membrane Science, 2008. **320**(1-2): p. 390-400.
3. Sanders, D.E., et al., *Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review*. Polymer, 2013. **54**(18): p. 4729-4761.
4. Weber, J., et al., *Exploring polymers of intrinsic microporosity-microporous, soluble polyamide and Polyimide*. Macromolecular Rapid Communications, 2007. **28**(18-19): p. 1871-1876.
5. Budd, P.M., et al., *Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): robust, solution-processable, organic nanoporous materials*. Chemical Communications, 2004(2): p. 230-231.
6. Park, H.B., et al., *Polymers with cavities tuned for fast selective transport of small molecules and ions*. Science, 2007. **318**(5848): p. 254-258.
7. Calle, M., et al., *The relationship between the chemical structure and thermal conversion temperatures of thermally rearranged (TR) polymers*. Polymer, 2012. **53**(13): p. 2783-2791.
8. de Abajo, J., et al., *Designing aromatic polyamides and polyimides for gas separation membranes*. Macromolecular Symposia, 2003. **199**: p. 293-305.
9. Calle, M., et al., *Design of gas separation membranes derived of rigid aromatic polyimides. 1. Polymers from diamines containing di-tert-butyl side groups*. Journal of Membrane Science, 2010. **365**(1-2): p. 145-153.
10. Ghosh, A., et al., *Solubility improvements in aromatic polyimides by macromolecular engineering*. Rsc Advances, 2012. **2**(14): p. 5900-5926.
11. Budd, P.M., et al., *Solution-processed, organophilic membrane derived from a polymer of intrinsic microporosity*. Advanced Materials, 2004. **16**(5): p. 456-+.
12. McKeown, N.B., et al., *Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs): Bridging the Void between Microporous and Polymeric Materials*. Chemistry-a European Journal, 2005. **11**(9): p. 2610-2620.
13. Tocci, E., et al., *Molecular Modeling and Gas Permeation Properties of a Polymer of Intrinsic Microporosity Composed of Ethanoanthracene and Troger's Base Units*. Macromolecules, 2014. **47**(22): p. 7900-7916.
14. Tullios, G.L. and L.J. Mathias, *Unexpected thermal conversion of hydroxy-containing polyimides to polybenzoxazoles*. Polymer, 1999. **40**(12): p. 3463-3468.
15. Kim, S. and Y.M. Lee, *Rigid and microporous polymers for gas separation membranes*. Progress in Polymer Science, 2015. **43**: p. 1-32.
16. Gleason, K.L., et al., *Pure- and mixed-gas permeation of CO₂ and CH₄ in thermally rearranged polymers based on 3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl (HAB) and 2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA)*. Journal of Membrane Science, 2015. **475**: p. 204-214.
17. Han, S.H., et al., *Tuning microcavities in thermally rearranged polymer membranes for CO₂ capture*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012. **14**(13): p. 4365-4373.
18. Favvas, E.P., et al., *Mixed Matrix Hollow Fiber Membranes with enhanced gas permeation properties*. Separation and Purification Technology, 2014. **132**: p. 336-345.

19. Lin, R.J., et al., *Mixed Matrix Membranes with Strengthened MOFs/Polymer Interfacial Interaction and Improved Membrane Performance*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014. **6**(8): p. 5609-5618.
20. Shin, H., et al., *High-performance thin PVC-POEM/ZIF-8 mixed matrix membranes on alumina supports for CO₂/CH₄ separation*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017. **53**: p. 127-133.
21. Betard, A. and R.A. Fischer, *Metal-Organic Framework Thin Films: From Fundamentals to Applications*. *Chemical Reviews*, 2012. **112**(2): p. 1055-1083.
22. Park, K.S., et al., *Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006. **103**(27): p. 10186-10191.
23. Morris, W., et al., *Crystals as molecules: Postsynthesis covalent functionalization of zeolitic imidazolate frameworks*. *Journal of the American Chemical Society*, 2008. **130**(38): p. 12626-+.
24. Bux, H., et al., *Zeolitic Imidazolate Framework Membrane with Molecular Sieving Properties by Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis*. *Journal of the American Chemical Society*, 2009. **131**(44): p. 16000-+.
25. Ravanchi, M.T., T. Kaghazchi, and A. Kargari, *Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review*. *Desalination*, 2009. **235**(1-3): p. 199-244.
26. Baker, R.W., *Future directions of membrane gas separation technology*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002. **41**(6): p. 1393-1411.
27. Budd, P.M., et al., *Gas separation membranes from polymers of intrinsic microporosity*. *Journal of Membrane Science*, 2005. **251**(1-2): p. 263-269.
28. Freeman, B.D., *Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes*. *Macromolecules*, 1999. **32**(2): p. 375-380.
29. Kim, S.J., H.J. Jo, and Y.M. Lee, *Sorption and transport of small gas molecules in thermally rearranged (TR) polybenzoxazole membranes based on 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)-hexafluoropropane (bisAPAF) and 4,4'-hexafluoroisopropylidene diphthalic anhydride (6FDA)*. *Journal of Membrane Science*, 2013. **441**: p. 1-8.
30. Wijmans, J.G. and R.W. Baker, *The Solution-Diffusion Model - a Review*. *Journal of Membrane Science*, 1995. **107**(1-2): p. 1-21.
31. Xiao, Y.C., et al., *The strategies of molecular architecture and modification of polyimide-based membranes for CO₂ removal from natural gas-A review*. *Progress in Polymer Science*, 2009. **34**(6): p. 561-580.
32. Nagel, C., et al., *Free volume and transport properties in highly selective polymer membranes*. *Macromolecules*, 2002. **35**(6): p. 2071-2077.
33. Comesana-Gandara, B., et al., *Sorption, diffusion, and permeability of humid gases and aging of thermally rearranged (TR) polymer membranes from a novel ortho-hydroxypolyimide*. *Journal of Membrane Science*, 2017. **542**: p. 439-455.
34. Curro, J.G., R.R. Lagasse, and R. Simha, *Diffusion-Model for Volume Recovery in Glasses*. *Macromolecules*, 1982. **15**(6): p. 1621-1626.
35. Thomas, S., et al., *Pure- and mixed-gas permeation properties of a microporous spirobisindane-based ladder polymer (PIM-1)*. *Journal of Membrane Science*, 2009. **333**(1-2): p. 125-131.
36. Powell, C.E. and G.G. Qiao, *Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases*. *Journal of Membrane Science*, 2006. **279**(1-2): p. 1-49.

37. Stock, N. and S. Biswas, *Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites*. Chemical Reviews, 2012. **112**(2): p. 933-969.
38. Ahmed, I. and S.H. Jung, *Composites of metal-organic frameworks: Preparation and application in adsorption*. Materials Today, 2014. **17**(3): p. 136-146.
39. Aljundi, I.H., *Desalination characteristics of TFN-RO membrane incorporated with ZIF-8 nanoparticles*. Desalination, 2017. **420**: p. 12-20.
40. Phan, A., et al., *Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks*. Accounts of Chemical Research, 2010. **43**(1): p. 58-67.
41. Zhang, H.F., et al., *Improving hydrostability of ZIF-8 membranes via surface ligand exchange*. Journal of Membrane Science, 2017. **532**: p. 1-8.
42. Timon, V., M.L. Senent, and M. Hochlaf, *Structural single and multiple molecular adsorption of CO₂ and H₂O in zeolitic imidazolate framework (ZIF) crystals*. Microporous and Mesoporous Materials, 2015. **218**: p. 33-41.
43. Venna, S.R. and M.A. Carreon, *Highly Permeable Zeolite Imidazolate Framework-8 Membranes for CO₂/CH₄ Separation*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(1): p. 76-+.
44. Huang, X.C., et al., *Ligand-directed strategy for zeolite-type metal-organic frameworks: Zinc(II) imidazolates with unusual zeolitic topologies*. Angewandte Chemie-International Edition, 2006. **45**(10): p. 1557-1559.
45. Ordonez, M.J.C., et al., *Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid (R) mixed-matrix membranes*. Journal of Membrane Science, 2010. **361**(1-2): p. 28-37.
46. Shahid, S., et al., *MOF-mixed matrix membranes: Precise dispersion of MOF particles with better compatibility via a particle fusion approach for enhanced gas separation properties*. Journal of Membrane Science, 2015. **492**: p. 21-31.
47. Wu, D.C., et al., *Design and Preparation of Porous Polymers*. Chemical Reviews, 2012. **112**(7): p. 3959-4015.
48. Mason, C.R., et al., *Enhancement of CO₂ Affinity in a Polymer of Intrinsic Microporosity by Amine Modification*. Macromolecules, 2014. **47**(3): p. 1021-1029.
49. McKeown, N.B., P.M. Budd, and D. Book, *Microporous polymers as potential hydrogen storage materials*. Macromolecular Rapid Communications, 2007. **28**(9): p. 995-1002.
50. McKeown, N.B., S. Makhseed, and P.M. Budd, *Phthalocyanine-based nanoporous network polymers*. Chemical Communications, 2002(23): p. 2780-2781.
51. McKeown, N.B., et al., *Porphyrim-based nanoporous network polymers*. Chemical Communications, 2002(23): p. 2782-2783.
52. Budd, P.M., N.B. McKeown, and D. Fritsch, *Free volume and intrinsic microporosity in polymers*. Journal of Materials Chemistry, 2005. **15**(20): p. 1977-1986.
53. Ghanem, B.S., et al., *Polymers of intrinsic microporosity derived from bis(phenazyl) monomers*. Macromolecules, 2008. **41**(5): p. 1640-1646.
54. Staiger, C.L., et al., *Gas separation, free volume distribution, and physical aging of a highly microporous spirobisindane polymer*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(8): p. 2606-2608.
55. Guiver, M.D. and Y.M. Lee, *Polymer Rigidity Improves Microporous Membranes*. Science, 2013. **339**(6117): p. 284-285.
56. Ghanem, B.S., et al., *A triptycene-based polymer of intrinsic microporosity that displays enhanced surface area and hydrogen adsorption*. Chemical Communications, 2007(1): p. 67-69.

57. Li, F.Y., et al., *High-Performance Thermally Self-Cross-Linked Polymer of Intrinsic Microporosity (PIM-1) Membranes for Energy Development*. *Macromolecules*, 2012. **45**(3): p. 1427-1437.
58. Du, N.Y., et al., *Polymers of Intrinsic Microporosity Containing Trifluoromethyl and Phenylsulfone Groups as Materials for Membrane Gas Separation*. *Macromolecules*, 2008. **41**(24): p. 9656-9662.
59. Yong, W.F., et al., *Molecular engineering of PIM-1/Matrimid blend membranes for gas separation*. *Journal of Membrane Science*, 2012. **407**: p. 47-57.
60. Khan, M.M., et al., *Enhanced gas permeability by fabricating mixed matrix membranes of functionalized multiwalled carbon nanotubes and polymers of intrinsic microporosity (PIM)*. *Journal of Membrane Science*, 2013. **436**: p. 109-120.
61. Ahn, J., et al., *Gas transport behavior of mixed-matrix membranes composed of silica nanoparticles in a polymer of intrinsic microporosity (PIM-1)*. *Journal of Membrane Science*, 2010. **346**(2): p. 280-287.
62. Bushell, A.F., et al., *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*, 2013. **427**: p. 48-62.
63. Ma, X.H., et al., *Synthesis and Gas Transport Properties of Hydroxyl-Functionalized Polyimides with Intrinsic Microporosity*. *Macromolecules*, 2012. **45**(9): p. 3841-3849.
64. Rogan, Y., et al., *Synthesis and gas permeation properties of novel spirobisindane-based polyimides of intrinsic microporosity*. *Polymer Chemistry*, 2013. **4**(13): p. 3813-3820.
65. Li, S., et al., *Mechanically robust thermally rearranged (TR) polymer membranes with spirobisindane for gas separation*. *Journal of Membrane Science*, 2013. **434**: p. 137-147.
66. Swaidan, R., et al., *High pressure pure- and mixed-gas separation of CO₂/CH₄ by thermally-rearranged and carbon molecular sieve membranes derived from a polyimide of intrinsic microporosity*. *Journal of Membrane Science*, 2013. **447**: p. 387-394.
67. Amedi, H.R. and M. Aghajani, *Aminosilane-functionalized ZIF-8/PEBA mixed matrix membrane for gas separation application*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017. **247**: p. 124-135.
68. Zhang, C., et al., *High performance ZIF-8/6FDA-DAM mixed matrix membrane for propylene/propane separations*. *Journal of Membrane Science*, 2012. **389**: p. 34-42.
69. Moore, T.T., et al., *Hybrid membrane materials comprising organic polymers with rigid dispersed phases*. *Aiche Journal*, 2004. **50**(2): p. 311-321.
70. Chung, T.S., et al., *Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation*. *Progress in Polymer Science*, 2007. **32**(4): p. 483-507.
71. Mahajan, R. and W.J. Koros, *Mixed matrix membrane materials with glassy polymers. Part 2*. *Polymer Engineering and Science*, 2002. **42**(7): p. 1432-1441.
72. Anson, M., et al., *ABS copolymer-activated carbon mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation*. *Journal of Membrane Science*, 2004. **243**(1-2): p. 19-28.
73. Aroon, M.A., et al., *Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review*. *Separation and Purification Technology*, 2010. **75**(3): p. 229-242.
74. Hoang, V.T. and S. Kaliaguine, *Predictive Models for Mixed-Matrix Membrane Performance: A Review*. *Chemical Reviews*, 2013. **113**(7): p. 4980-5028.
75. Moore, T.T. and W.J. Koros, *Non-ideal effects in organic-inorganic materials for gas separation membranes*. *Journal of Molecular Structure*, 2005. **739**(1-3): p. 87-98.

76. Li, Y., et al., *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, 2006. **275**(1-2): p. 17-28.
77. Li, Y., et al., *The effects of polymer chain rigidification, zeolite pore size and pore blockage on polyethersulfone (PES)-zeolite A mixed matrix membranes*. Journal of Membrane Science, 2005. **260**(1-2): p. 45-55.
78. Hashemifard, S.A., A.F. Ismail, and T. Matsuura, *Mixed matrix membrane incorporated with large pore size halloysite nanotubes (HNTs) as filler for gas separation: Morphological diagram*. Chemical Engineering Journal, 2011. **172**(1): p. 581-590.
79. Pesiri, D.R., B. Jorgensen, and R.C. Dye, *Thermal optimization of polybenzimidazole meniscus membranes for the separation of hydrogen, methane, and carbon dioxide*. Journal of Membrane Science, 2003. **218**(1-2): p. 11-18.
80. Hu, X.D., et al., *Rigid-rod polymers: Synthesis, processing, simulation, structure, and properties*. Macromolecular Materials and Engineering, 2003. **288**(11): p. 823-843.
81. Guo, R.L., et al., *Synthesis and characterization of Thermally Rearranged (TR) polymers: influence of ortho-positioned functional groups of polyimide precursors on TR process and gas transport properties*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(2): p. 262-272.
82. Park, H.B., et al., *Thermally rearranged (TR) polymer membranes for CO₂ separation*. Journal of Membrane Science, 2010. **359**(1-2): p. 11-24.
83. Du, N.Y., et al., *Advances in high permeability polymeric membrane materials for CO₂ separations*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(6): p. 7306-7322.
84. Do, Y.S., et al., *Thermally rearranged (TR) bismaleimide-based network polymers for gas separation membranes*. Chemical Communications, 2016. **52**(93): p. 13556-13559.
85. Calle, M. and Y.M. Lee, *Thermally Rearranged (TR) Poly(ether-benzoxazole) Membranes for Gas Separation*. Macromolecules, 2011. **44**(5): p. 1156-1165.
86. Han, S.H., et al., *Thermally Rearranged (TR) Polybenzoxazole: Effects of Diverse Imidization Routes on Physical Properties and Gas Transport Behaviors*. Macromolecules, 2010. **43**(18): p. 7657-7667.
87. Sanders, D.F., et al., *Gas permeability, diffusivity, and free volume of thermally rearranged polymers based on 3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl (HAB) and 2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA)*. Journal of Membrane Science, 2012. **409**: p. 232-241.
88. Guo, R.L., et al., *Synthesis and characterization of thermally rearranged (TR) polymers: effect of glass transition temperature of aromatic poly(hydroxyimide) precursors on TR process and gas permeation properties*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(19): p. 6063-6072.
89. Jo, H.J., et al., *Thermally Rearranged Poly(benzoxazole-co-imide) Membranes with Superior Mechanical Strength for Gas Separation Obtained by Tuning Chain Rigidity*. Macromolecules, 2015. **48**(7): p. 2194-2202.
90. Do, Y.S., et al., *Thermally rearranged (TR) poly(benzoxazole-co-amide) membranes for hydrogen separation derived from 3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl (HAB), 4,4'-oxydianiline (ODA) and isophthaloyl chloride (IPCl)*. Journal of Membrane Science, 2013. **446**: p. 294-302.
91. Han, S.H., et al., *Highly gas permeable and microporous polybenzimidazole membrane by thermal rearrangement*. Journal of Membrane Science, 2010. **357**(1-2): p. 143-151.
92. Robeson, L.M., *Correlation of Separation Factor Versus Permeability for Polymeric Membranes*. Journal of Membrane Science, 1991. **62**(2): p. 165-185.

93. Venna, S.R., J.B. Jasinski, and M.A. Carreon, *Structural Evolution of Zeolitic Imidazolate Framework-8*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(51): p. 18030-18033.
94. Ma, X.H., et al., *Highly Compatible Hydroxyl-Functionalized Microporous Polyimide-ZIF-8 Mixed Matrix Membranes for Energy Efficient Propylene/Propane Separation*. ACS Applied Nano Materials, 2018. **1** (7): p. 3541–3547.



EKLER



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Ayşe Gizem Kırıkçı
Doğum Yeri	Adana
Doğum Tarihi	16.07.1990
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	00905433645914
E-Posta Adresi	gizemkirikci@hotmail.com
Web Adresi	https://www.linkedin.com/in/gizemkirikci/



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	18.06.2014

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Proses ve Reaktör Tasarımı

Makale ve Bildiriler	