

**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜLFONLANMIŞ POLİSÜLFON VE POLİ(LAKTİK ASİT)/POLİSÜLFON  
KARIŞIMLARININ MEMBRAN ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Reyhan ÖZDOĞAN**

**Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Polimer Mühendisliği Programı**

**HAZİRAN 2016**



**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜLFONLANMIŞ POLİSÜLFON VE POLİ(LAKTİK ASİT)/POLİSÜLFON  
KARIŞIMLARININ MEMBRAN ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Reyhan ÖZDOĞAN  
145101012**

**Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Polimer Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Mithat ÇELEBİ**

**HAZİRAN 2016**

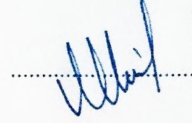


YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 145101012 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Reyhan ÖZDOĞAN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**SÜLFONLANMIŞ POLİSÜLFON VE POLİ(LAKTİK ASİT)/POLİSÜLFON KARIŞIM MEMBRANLARININ ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

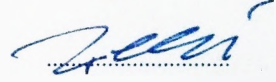
**Tez Danışmanı :** Yrd. Doç. Dr. Mithat ÇELEBİ  
Yalova Üniversitesi



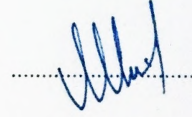
**Eş Danışman :** Yrd. Doç. Dr. Mehmet Arif KAYA  
Yalova Üniversitesi



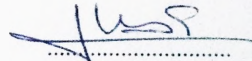
**Jüri Üyeleri :** Yrd. Doç. Dr. Mithat ÇELEBİ  
Yalova Üniversitesi



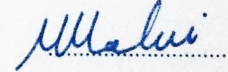
Yrd. Doç. Dr. Mehmet Arif KAYA  
Yalova Üniversitesi



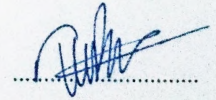
Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN  
Yalova Üniversitesi



Doç. Dr. Muhammed U. KAHVECİ  
Yıldız Teknik Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. Tezcan PARALI  
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi



**Teslim Tarihi :** 12 Mayıs 2016

**Savunma Tarihi :** 13 Haziran 2016



*Ailem'e...*





## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca ihtiyaç duyduğum her zaman maddi ve manevi desteğini eksik etmeyip çalışmalarım boyunca geniş bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli Danışman Hocam Yrd. Doç. Dr. Mithat ÇELEBİ'ye,

Zor zamanlarımda cesaretlendirip çalışmalarımı odaklanmamı sağlayan, ve tez çalışmam boyuncaengin bilgi ve tecrübeleriyle yeni ufuklar açan, kıymetli Eş Danışman Hocam Yrd. Doç. Dr. Mehmet Arif KAYA'ya,

Laboratuvardaki çalışmalar sırasında sık sık moral verip motive olmamızı sağlayan, bilgisi ve deneyimleriyle bizlere ışık tutan ve GPC analizlerimde yardımını esirgemeyen Sayın Hocam Doç. Dr. İsmail Gökhan TEMEL'e,

Çekme-Kopma testlerinde ve tez çalışmam başlamamda yardımlarını esirgemeyip, bilgisini ve tecrübelerini paylaşan Sayın Hocam Uzman Özgür CEYLAN'a ,

Çalışmamdaki numunelerin DSC ve TGA ölçümlerini yapan Sayın Uzman Dr. Nurcan KARACA'ya,

Yüksek lisans ve lisans eğitimim boyunca çalışmalarımı sağladıkları olanaklar için Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümü'ne,

Yüksek lisans çalışmam süresince sağladıkları burs ile çalışmalarımı daha rahat ilerletebilmemi sağlayan TÜBİTAK Araştırma Destek Programları Başkanlığı'na,

Çalışmamdaki saf su geçirgenliği ve temas açısı ölçümleri için bana kapılarını açan İTÜ Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkez Müdürü Sayın Prof. Dr. İsmail KOYUNCU'ya, İTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Sayın Doç.Dr. Derya KÖSEOĞLU İMER'e ve İTÜ MEM-TEK'te çalışan başta Türkan ORMANCI ACAR ve Başak KESKİN olmak üzere orada alın teri döken tüm arkadaşlara,

Ayrıca laboratuvardaki çalışmalarım boyunca gerek maddi gerek manevi her türlü desteklerini tüm samimiyetleriyle yanımda hissettiğim başta Seçil BABAĞLU olmak üzere çalışma arkadaşlarım Tolga YİRMİBEŞOĞLU, Merve ÜN, H. Çağdaş ASLAN, Hamdi SEVİM'e ve Polimer Mühendisliği EABD'de okuyan arkadaşlarıma,

Tüm hayatım boyunca aldığım her kararın arkasında durarak ve ilerlediğim bu yolda beni hep destekleyerek yalnız bırakmayan, hayat tecrübeleriyle beni her zaman aydınlatan, gösterdikleri anlayış, sevgi ve sabır için sevgili Annem, Babam ve Abim'e,

Derin minnet duygularıyla şükranlarımı sunuyorum...

Mayıs, 2016

Reyhan ÖZDOĞAN  
Polimer Mühendisi

Bu yüksek lisans tezi TÜBİTAK 1003 kapsamında 113Y370 nolu ve Yalova Üniversitesi BAP 2015/YL/058 nolu projeler tarafından desteklenmiştir.



# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	ix
KISALTMALAR .....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY .....	xix
<b>1 GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1 Tezin Amacı .....	4
<b>2 GENEL BİLGİLER.....</b>	<b>5</b>
2.1 Membranla Ayırımın Temelleri .....	5
2.1.1 Membran prosesi .....	5
2.1.2 Membran taşınımı .....	6
2.1.3 Membran seçiciliği .....	8
2.1.4 Konsantrasyon polarizasyonu .....	9
2.1.5 Membran kirliliği .....	12
2.2 Membranların Sınıflandırılması .....	13
2.2.1 Sürücü Güçlerine Göre Sınıflandırma.....	14
2.2.1.1 Basınç Farkına Göre Sınıflandırma.....	14
Mikrofiltrasyon (MF) prosesi.....	14
Ultrafiltrasyon (UF) prosesi .....	15
Nanofiltrasyon (NF) prosesi.....	16
Ters osmoz (TO) prosesi .....	18
Diğer membran prosesleri .....	20
2.2.1.2 Konsantrasyon farkına göre sınıflandırma.....	21
2.2.1.3 Elektriksel potansiyel farkına göre sınıflandırma .....	22
2.2.1.4 Sıcaklık farkı itici gücüne göre sınıflandırma.....	23
2.2.2 Morfolojilerine göre sınıflandırma.....	24
2.2.2.1 Simetrik yapılı membranlar.....	24
2.2.2.2 Asimetrik yapılı membranlar .....	25
2.2.2.3 Kompozit membranlar .....	26
2.2.3 Membran modül tiplerine göre sınıflandırma .....	27
2.2.3.1 Levha Tipi Membranlar .....	28
2.2.3.2 Spiral sargılı membran modülü.....	28
2.2.3.3 İnce boşluklu fiber membran modülü .....	29
2.2.3.4 Tubüler membran modülü.....	30
2.3 Membran hazırlama yöntemleri .....	31
2.4 Polimerik membran malzemeleri .....	33
2.4.1 Polisülfon .....	34
2.4.1.1 PSf'nin sülfonasyon reaksiyonu.....	35
2.4.2 Poli(laktik asit) (PLA).....	37

<b>3</b>	<b>DENEYSEL YÖNTEM</b>	<b>41</b>
3.1	Kullanılan kimyasallar	41
3.2	Kullanılan Cihazlar	44
3.2.1	Fourier dönüşümlü infrared (FT-IR)	44
3.2.2	Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)	44
3.2.3	Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	45
3.2.4	Termogravimetrik analiz (TGA)	45
3.2.5	Temas açısı mikroskobu	45
3.2.6	Optik mikroskop	45
3.2.7	Çekme kopma cihazı	46
3.2.8	Sterlitech karıştırma hücresi	46
3.2.9	Film aplikatörü	46
3.2.10	Düzlemsel bıçaksız karıştırıcı	47
3.2.11	Masaüstü buharlı sterilizator otoklav	47
3.3	Karakterizasyonlar	48
3.3.1	Su tutuma kapasitesi	48
3.3.2	Saf su geçirgenliği	48
3.3.3	Ulaşılan sülfonasyon yüzdesinin hesaplanması	49
3.3.4	Petri kabında gözlemeleme metoduyla mikroorganizmalara karşı direnç testi	49
3.4	Sülfonasyon reaksiyonu için reaktif seçimi	50
3.4.1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile %20 sülfonlama yüzdeli polisülfonun hazırlanması	50
3.4.2	ClSO <sub>3</sub> H ile %20 sülfonlama yüzdeli polisülfonun hazırlanması	52
3.4.3	TMSCS ile %20 sülfonlama yüzdeli polisülfonun hazırlanması	53
3.5	Polisülfonun farklı yüzdelerde TMSCS ile sülfonasyonu	54
3.6	PSf/PLA karışım membranlarının hazırlanması	55
<b>4</b>	<b>DENEYSEL SONUÇLAR</b>	<b>57</b>
4.1	FT-IR Sonuçları	57
4.2	Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) sonuçları	60
4.3	Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları	62
4.4	Diferansiyel taramalı kromatografi (DSC) analizleri	63
4.5	Çekme-Kopma Testi Sonuçları	64
4.6	Su tutma kapasitesi sonuçları	65
4.7	Temas Açısı sonuçları	67
4.8	Saf su geçirgenliği	68
4.9	Petri kabı gözlemeleme metoduyla PLA/PSf karışımların mikroorganizmaya karşı direnç özelliklerinin analizi	69
<b>5</b>	<b>SONUÇLAR</b>	<b>73</b>
	<b>KAYNAKLAR</b>	<b>75</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>79</b>

## KISALTMALAR

<b>ASTM</b>	:Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
<b>BSA</b>	:Bovın Serum Albumin
<b>CA</b>	:Selüloz Asetat
<b>CEC</b>	:Kasyon değişim kapasitesi
<b>CTA</b>	:Selüloz triasetat
<b>DCM</b>	:Diklorometan
<b>DSC</b>	:Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
<b>FT-IR</b>	:Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
<b>GPC</b>	:Jel Geçirgenlik Kromatografisi
<b>GS</b>	:Gaz ayrımı
<b>HI</b>	:Heterojenlik indeksi
<b>J</b>	:Akı
<b>MF</b>	:Mikrofiltrasyon
<b>M<sub>n</sub></b>	:Sayıca ortalama molekül ağırlığı
<b>MPa</b>	:Mega paskal
<b>M<sub>w</sub></b>	:Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
<b>MWCO</b>	:Moleküler ağırlık cut off
<b>NF</b>	:Nanofiltrasyon
<b>PE</b>	:Polietilen
<b>PLA</b>	:Poli(laktik asit)
<b>PMMA</b>	:Poli(metil metakrilat)
<b>PP</b>	:Polipropilen
<b>PSf</b>	:Polisülfon
<b>PTFE</b>	:Politetrafloroetilen
<b>PVDF</b>	:Poli(viniliden florür)
<b>R</b>	:Membran tutma kapasitesi
<b>SEM</b>	:Taramalı elektron mikroskobu
<b>SPSf</b>	: Sülfonlanmış polisülfon
<b>TGA</b>	:Termogravimetrik analiz
<b>THF</b>	:Tetrahidrafuran
<b>TMSCS</b>	:Trimetilsilil klorosülfonat
<b>TO</b>	:Ters osmoz
<b>UF</b>	:Ultrafiltrasyon



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 2.1:</b> MF, UF ve NF membranların karakteristik özelliklerinin karşılaştırması .....	18
<b>Çizelge 2.2:</b> Çeşitli polimerik malzemeden yapılmış kompozit membranların performansları .....	27
<b>Çizelge 2.3:</b> Çeşitli polisülfonların fiziksel ve termal özellikleri .....	35
<b>Çizelge 2.4:</b> PLA'nın mekanik özellikleri .....	39
<b>Çizelge 3.1:</b> PSf'nin farklı oranlarda sülfonasyon için hesaplanan TMSCS miktarları .....	55
<b>Çizelge 4.1:</b> Farklı reaktiflerle sülfonlanmış PSf'lerin hedeflenen sülfonasyon yüzdesine ulaşma verimleri .....	58
<b>Çizelge 4.2:</b> TMSCS ile farklı oranlarda sülfonlanmış PSf'lerin hedeflenen sülfonasyon yüzdesine ulaşma verimleri .....	59
<b>Çizelge 4.3:</b> Farklı reaktiflerle sülfonlanmış PSf'lerin GPC analiz sonuçları .....	61
<b>Çizelge 4.4:</b> TMSCS ile farklı yüzdelerde sülfonlanmış PSf'lerin GPC sonuçları ...	61
<b>Çizelge 4.5:</b> Farklı reaktiflerle sülfonlanmış PSf'lerin TGA analiz sonuçları .....	62
<b>Çizelge 4.6:</b> TMSCS ile farklı yüzdelerde sülfonlanmış PSf'lerin TGA sonuçları ...	62
<b>Çizelge 4.7:</b> Farklı reaktiflerle sülfonlanmış PSf'lerin DSC analiz sonuçları .....	63
<b>Çizelge 4.8 :</b> TMSCS reaktifi ile farklı yüzdelerde sülfonlanmış PSf'lerin DSC analiz sonuçları .....	64
<b>Çizelge 4.9:</b> Sülfonasyon reaktif türüne göre SPSf'lerin çekme-kopma testi sonuçları .....	64
<b>Çizelge 4.10:</b> PLA/PSf karışım membranlarının çekme-kopma testi sonuçları .....	65
<b>Çizelge 4.11:</b> TMSCS ile farklı yüzdelerde sülfonlanmış PSf'lerin su tutma kapasitesi sonuçları .....	65
<b>Çizelge 4.12:</b> PLA/PSf karışım membranlarının su tutma kapasitesi .....	66
<b>Çizelge 4.14:</b> PLA/PSf karışım membranlarının ve %20 sülfonasyon yüzdeli PSf membranının farklı basınçlar altındaki saf su akısı değerleri .....	69
<b>Çizelge 4.15:</b> ISO 846'ya göre plastiklerin fungal ataklarını görsel olarak değerlendirme .....	70





## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1: Gözenek boyutlarına göre membran tipleri .....	2
Şekil 2.1: Çözelti akılarına karşı partikül boyutu ve çözelti tipinin çeşitli membran prosesleri için karşılaştırması .....	7
Şekil 2.2: Farklı firmalardan temin edile ters osmoz membranların seyreltik NaCl çözeltisinin kullanımıyla olan ilişkisi .....	9
Şekil 2.3: Ultrafiltrasyon membranlarında basıncın akıya etkisi ve ikincil jel tabakası oluşumu .....	10
Şekil 2.4: Konsantrasyon/Jel polarizasyon modelinin şematik gösterimi .....	11
Şekil 2.5: Akı ile basınç arasındaki ilişki .....	12
Şekil 2.6: Ultrafiltrasyon membranlarının temel ayırım mekanizması .....	16
Şekil 2.7: Partikül boyutlarına göre membran türlerinin tutma işlevinin şematizasyonu .....	20
Şekil 2.8: Elektriksel potansiyel farkıyla çalışan membran sistemlerinin temel mekanizması .....	23
Şekil 2.9: Membran destilasyonunun mekanizmasının şematik gösterimi .....	24
Şekil 2.10: Simetrik yapıli membranların SEM görüntüsü .....	25
Şekil 2.11: Asimetrik yapıli membranların SEM görüntüleri .....	26
Şekil 2.12: Levha tipi modülün şematik gösterimi .....	28
Şekil 2.13: Spiral sargılı membran modülü mekanizması .....	29
Şekil 2.14: İnce boşluklu fiber membranların süzme mekanizması tipleri .....	29
Şekil 2.15: İnce boşluklu fiber membran modülü .....	30
Şekil 2.16: Tubüler membran modülleri .....	30
Şekil 2.17: Film çekme düzeneği .....	31
Şekil 2.18: Ters faz tekniği .....	32
Şekil 2.19: Laktik asit izomerleri .....	38
Şekil 2.20: PLA 'nın halka açılması polimeriasyonu .....	38
Şekil 3.1: Polisülfon'un kimyasal yapısı .....	41
Şekil 3.2: Poli(laktik asit)'in kimyasal yapısı .....	41
Şekil 3.3: 1-2 diklorometan'ın kimyasal yapısı .....	42
Şekil 3.4: Tetrahidrofuran'ın kimyasal yapısı .....	42
Şekil 3.5: Sülfürik asit kimyasal yapısı .....	42
Şekil 3.6: Klorosülfonik asit'in kimyasal yapısı .....	43
Şekil 3.7: TMSCS'nin kimyasal yapısı .....	43
Şekil 3.8: Metanol'ün kimyasal yapısı .....	43
Şekil 3.9: Temas açısıyla hidrofilitenin belirlenmesinin şematik gösterimi .....	45
Şekil 3.10: Sterlitech karıştırma hücresi .....	46
Şekil 3.11: 4 köşeli film çekme aplikatörü .....	46
Şekil 3.12: Düzlemsel bıçaksız karıştırıcı .....	47
Şekil 3.13: Sterilizatör .....	47
Şekil 3.14: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile PSf'nin sülfonasyon reaksiyonu .....	51
Şekil 3.15: ClSO <sub>3</sub> H ile PSf'nin sülfonasyon reaksiyonu .....	52

<b>Şekil 3.16:</b> TMSCS ile PSf'nin sülfonasyon reaksiyonu .....	54
<b>Şekil 4.1:</b> PSf ile Sülfonlanmış PSf'nin FT-IR grafikleri .....	57
<b>Şekil 4.2:</b> Farklı reaktiflerle sülfonlanmış PSf 'lerin FT-IR grafiklerinin karşılaştırılması .....	59
<b>Şekil 4.3:</b> TMSCS ile farklı yüzdelerde sülfonlanmış PSf'lerin FT-IR grafiklerinin karşılaştırması.....	60
<b>Şekil 4.4:</b> PLA/PSf karışımlarını, PLA ve PSf membranlarının temas açısı sonuçları .....	67
<b>Şekil 4.5:</b> <i>Aspergillus niger</i> ekimi yapılmış membranların 28 günün sonundaki optik mikroskobu görüntüleri .....	71

# SÜLFONLANMIŞ POLİSÜLFON VE POLİ(LAKTİK ASİT)/POLİSÜLFON KARIŞIMLARININ MEMBRAN ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

## ÖZET

Nüfusun artması ve çevrenin kirlenmesi ile birlikte sanayileşme ve bilinçsiz tüketim su kaynaklarının kirlenmesine sebep olmuştur. Son zamanlarda, kaynakların sınırlı oluşu ile birlikte endüstriyel atık suların arıtımı ve tekrar kullanımı gündeme gelmiştir. Membranlar ile arıtımın kullanıldığı başlıca alanlar içerisinde kimya, petrokimya, çevre, eczacılık, ilaç, gıda, günlük gıdalar, meyve konsantresi, kağıt, tekstil, elektronik endüstrisi ve benzeri endüstriler yer almaktadır.

Polisülfon (PSf), özellikle membran üretiminde kullanılan ve yeniden üretilebilirlik, membranlarda gözenek büyüklüğünün kontrol edilebilirliği, yüksek termal kararlılık, kimyasal kararlılık ve mükemmel mekanik performans gibi özelliklere sahip bir polimerik malzemedir. PSf esaslı membranlar, hemodiyaliz, atık su arıtımı ve geridönüşümü, yiyecek ve içecek işlemlerinde, gaz ayırmada kullanılmaktadır. Bunun yanında polisülfonun yüksek hammadde fiyatı, yüksek işleme sıcaklıkları gibi sebeplerinden dolayı maliyetli üretim dezavantajı vardır. PSf'nin bu dezavantajlarını azaltabilmek için biyopolimerlerle karışımları geliştirilmektedir. Poli(laktik asit)'in (PLA) maliyetinin düşük olması, hidrofobik özelliğinin PSf'ye nazaran düşük, film oluşturabilme özelliklerinin iyi olması ve biyobozunurluğu sebebiyle tercih edilen bir polimerdir.

Bu çalışmada üretilen membran malzemesinin hidrofilitasını artırmak için iki farklı yol takip edilmiştir. İlk olarak, PSf'nun poli(laktik asit) ile farklı oranlarda karışımları yapılarak daha ucuz ve daha hidrofilik membran malzemesi elde etmek amaçlandı. Karışım filmleri çözeltiden dökme yöntemiyle çekildi. Ters faz dönüşüm metoduyla ise membranları elde edildi. Bu membranların mekanik özellikleri ve membran özellikleri incelendi.

İkinci yol olarak da polisülfonun hidrofilikliğini geliştirmek amacıyla  $H_2SO_4$ ,  $ClSO_3H$  ve trimetilsililklorosülfonat (TMSCS) reaktifleriyle sülfonasyon modifikasyonunun yapılmasıdır. Sülfonlanmış polisülfonların (SPSf) termal ve mekanik özellikleri incelendi. İncelemeler sonucu ideal reaktifin TMSCS olduğu sonucuna varıldı. PSf'nin TMSCS ile sülfonasyon reaksiyonunda sülfonasyon yüzdeleri artırılarak hidrofilikliği geliştirilmeye çalışıldı. Farklı oranlarda sülfonasyon yüzdesine sahip SPSf'lerin termal ve mekanik özellikleri incelendikten sonra en ideal sülfonasyon oranına sahip SPSf ile çözeltiden dökme yöntemi aracılığıyla filmler çekilip ters faz dönüşüm yöntemiyle membranları elde edildi. Sülfonlanmış polisülfondan elde edilen membranların membran ve mekanik özellikleri incelendi.



## **COMPARISON OF MEMBRANE PROPERTIES OF SULFONATED POLYSULFONE AND POLY(LACTIC ACID)/POLYSULFONE BLENDS**

### **SUMMARY**

Unconscious consumption, increasing population and environmental pollution with the industrialization has led to contamination of water resources. Nowadays, treatment and reuse of industrial wastewater has become a current issue due to the limited resources. Chemical, petrochemical, environmental, pharmaceuticals, medicine, food, daily food, fruit concentrate, paper, textiles, electronics industry and other industries are located in main areas of treatment processing with membranes.

Polysulfone, is used especially at membrane industry, has superior properties such as reproducibility, controlling pore size at membranes, high thermal stability, chemical stability, excellent mechanical performance. PSf based membranes are used at hemodialysis, wastewater treatment and recycling, food and beverage processing and gas separation processing. Besides, polysulfone has some disadvantages such as expensive raw material prices and cost of production due to the high processing temperatures. PSf/ biopolymer blends are developed to reduce these disadvantages. Poly(lactic acid) (PLA) is a preferable biopolymer due to having low cost, low hydrophobicity, good film forming properties and biodegradability.

In this study, two methods were performed to increase hydrophilicity of membrane materials. In the first method, PLA/PSf blends were prepared at different ratio to increase hydrophilicity and decrease cost of membrane material. Blend films were obtained by phase inversion method and solution casting method. These membrane materials of mechanical and membrane properties were investigated.

In the second method, PSf was sulfonated with  $H_2SO_4$ ,  $ClSO_3H$  and trimethylsilylchlorosulfonate (TMSCS) reactives to increase hydrophilicity. Thermal and mechanical properties of sulfonated polysulfones were investigated. TMSCS reactive was preferred for sulfonation of PSf according to analysis results. In sulfonation reaction of PSf with TMSCS, hydrophilicity was carried out to improve by increasing of sulfonation rate. Sulfonated polysulfones with different rate were investigated mechanical and thermal properties. Membrane of SPSf having the optimum sulfonation rate was casted by solution casting method. Membranes were obtained using phase inversion method and investigated membrane and mechanical properties.



## 1 GİRİŞ

Membranlar, iki homojen faz arasındaki seçici bariyer olarak tanımlanmaktadır. Temelde membranlar ayırma proseslerin bir çoğunu gerçekleştirebilmekle birlikte destilasyon, ekstraksiyon ve adsorpsiyon gibi kimyasal prosesler için alternatif oluşturabilirler. Membran filtrasyonlarının düşük enerji tüketimi, sürekli ayırma imkanı ve kolay ölçek büyütme gibi bazı avantajları göze çarpmaktadır (Koyuncu ve diğ. 2015).

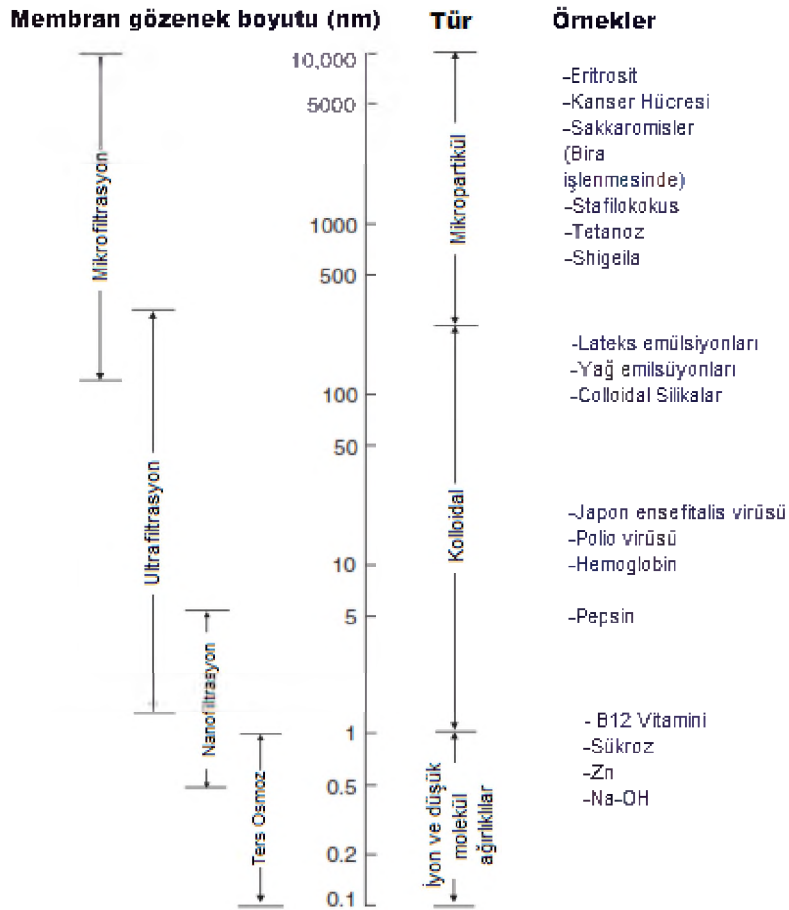
Membranlar kimyasal teknolojide önemli bir yer tutmaktadır ve çok geniş uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Kullanılan anahtar özelliği ise kimyasal türlerin geçirgenliğini kontrol edebilmeleridir. Kontrollü ilaç salınım sistemlerinde amaç ilacın haznesinden vücuda geçişini düzenlemektir. Ayırma uygulamalarının amacı bir karışımdaki bileşenin geçişine izin verirken diğer bileşenlerin geçişini engellemesini sağlamaktır (Baker 2004).

Geçtiğimiz yıllarda, membranlar ve membran ayırma teknikleri basit laboratuvar araçlarından ticari ve teknik açıdan büyük etkisi olan bir endüstriyel procese dönüşmüştür. Günümüzde, ters osmoz ile deniz suyundan içilebilir su üreten büyük ölçekli membranlar kullanılmaktadır. Elektrodializ ile endüstriyel akıntular temizlenebilmekte ve değerlendirilebilen bileşenler geri kazanılabilmektedir. Ultrafiltrasyon aracılığıyla ilaç ve gıda endüstrisindeki makromoleküllü çözeltiler damıtılabilmektedir. Diyaliz aracılığıyla kandaki üre ve diğer toksik bileşenler yapay bir böbrek gibi uzaklaştırılabilmektedir. Ayrıca membranlar, ilaç salınım sistemlerinde de oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Baker 2004).

Her ne kadar membranlar yapı itibarıyla ayırma bariyeri olarak kullanılsa da proseslerinde ve değişik kimyasal bileşenleri taşımak için sürücü güçlerde farklılıklar olabilir. Membranların ayırma aracı olarak kullanılması için pek çok özelliği mevcuttur. Geleneksel ayırma işlemlerine göre membran prosesleri daha hızlı, verimli ve ekonomiktir. Membranlarla ayırma işlemleri genellikle oda sıcaklığında yapılır fakat sıcaklığa duyarlı çözeltilerde bu durum farklıdır. Sıcaklığa duyarlı

çözeltiler için membranlarda herhangi bir bileşenle işlemeden ya da kimyasal bir değişim uygulamadan proses edilebilmesine imkan sağlayabilmektedir. Bu durum özellikle ilaç ve gıda endüstrisindeki ürünlerin prosesinde önemli yer tutmaktadır (Baker 2004).

Sentetik membran prosesleri, ürün ile besleme ara yüzünde bariyer gibi davranan membranla farklı fonksiyonlar gerçekleştirir. Örneğin, bahsedilen bu prosesler sıvıların filtrasyonunda büyüklüklerine göre çözülmüş iyonlardan bakterilere kadar parçacık ayırımında kullanılabilir. Şekil 1.1’de gözenek boyutlarına göre membran tipleri ve bu membran tiplerinin örnek olarak hangi partikül türlerini tuttuğu gösterilmiştir. Gerçekte tüm membran prosesleri basınç sürücü kuvvetiyle çalışırlar ve diğer proseslere göre daha az enerji tüketimi sağlarlar (Singh 2015).



**Şekil 1.1:** Gözenek boyutlarına göre membran tipleri (Singh 2015)

1960’dan beri membran teknolojisi laboratuvarından endüstriyel uygulamalara gelişimi sağlanmıştır. Bu uygulamaların %95’inden fazlası sıvı ayırımı içindir. Membranlar deniz sularının ve acı suların desalinasyonunda, içilebilir su üretiminde, endüstriyel



atık suların işlenmesinde, suların iyileştirilmesinde ve geri kazandırılması uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Ayrıca membranlar, gıda ve ilaçların saflaştırılmasında ve konsantre edilmesinde, temel kimyasal ürünlerin üretiminde ve enerji tasarrufu için cihazlarda pil hücresi gibi uygulamalarda da kullanılmaktadır. Membranlar, hemodiyaliz, kan oksijenaratörleri ve kontrollü ilaç salınım ürünleri gibi medikal alanda da yaygın olarak kullanılmaktadır. Enerji tüketiminin ve çevresel etkilerinin minimize edilmesi için membranla ayırma prosesleri geleneksel teknolojilerle birleştirilerek kullanımı giderek artmaktadır.

Membran biliminin laboratuvardan ticarileşmesine geçişinde 4 gelişme önemli derecede etki sahibi olmuştur:

1. Yüksek verimli membran modüllerinin geliştirilmesi (daha geniş yüzey alanı)
2. Moleküler olarak benzer bileşenlerin kontrollü ayırımını sağlayabilen ileri düzey malzemelerin bulunuşu
3. Membran morfolojisini, kontrollü mikroskobik geçiş fenomeneni için uygun hale getirilebilmesi
4. Membran parçalarının güvenli ve ekonomik olarak bakımının yapılabilmesi

Devam eden ileri düzey yeni membranların daha iyi termal, kimyasal ve geçirgenlik özellikleriyle beraber geliştirilmesi yeni uygulamalara yol açmaktadır (Singh 2015).

Membran malzemeleri arasında polimerik esaslı membranlar düşük maliyetleri, kolay şekillendirilebilmeleri, düşük hacimde yüksek giderme verimine sahip olmaları ve sahip olduğu çok yönlülükleri nedeniyle öne çıkmaktadır. Polimerik membran malzemeleri arasında polisülfonlar üstün özellikler sergilemeleri nedeniyle tercih edilmektedir. Polisülfonun (PSf) kimyasallara karşı gösterdiği dayanım, geniş pH değerlerinde çalışabilmesi, membran uygulamalarındaki farklı sıcaklık değerlerinde sergilediği yüksek mekanik özellikleri, membran malzemesi olarak tercih edilmesi için önemli parametrelerdendir. Bununla birlikte polisülfonun aromatik yapısı hidrofobik bir karakter sergilemesine ve filtrasyon sırasında akının düşmesine neden olması en önemli dezavantajıdır.

Polisülfon ve türevi membranlar özellikle hemodiyaliz, atık su arıtımı ve geridönüşümü, yiyecek ve içecek işlemlerinde, gaz ayırmada kullanılmaktadır. Polisülfon membranlar, naylon ve polipropilen ile karşılaştırıldığında, çok düşük

basınç farklarıyla son derece yüksek akı oranları sunmaktadır (Kumar, Isloor ve Ismail 2014).

Bunun yanında polisülfonun yüksek hammadde fiyatı yüksek işleme sıcaklıkları gibi sebeplerinden dolayı maliyetli üretimi söz konusudur. Polisülfonun maliyetini düşürmek için çeşitli polimerler ile karışımları hazırlanmaktadır. Bu karışımların hazırlanmasında yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polimerlerde kullanılabilir. Polisülfon ile yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polimer karışımları membranın gözenek büyüklüğünün ayarlanmasına, akı geçirgenliğine, morfolojisine, mekanik özelliklere ve tıkanma özelliklerine kadar birçok karakteristik özelliğinde değişim yapmaya imkân tanımaktadır. Polimer karışımları ile yeni membranların hazırlanmasıyla, ekonomik avantajların yanında geniş özellik çeşitliliğinin sağlanması ve yeni tip membran malzemesi elde edilmesi imkânı doğmaktadır (Sivakumar, Mohan ve Rangarajan 2006)

### **1.1 Tezin Amacı**

Atık su arıtım sistemlerinde kullanılan polimerik membran malzemelerinden üstün özellikleriyle ön plana çıkan mühendislik polimerleri sınıfındaki polisülfonun performansını daha da artırmak amacıyla pek çok modifikasyonu ve farklı polimerlerle karışımları yapılmıştır. Bu çalışmada daha önce literatürde olmayan PSf/ PLA karışım filmlerinin membran özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Polisülfonun maliyetinin yüksek olduğu göz önüne alındığında PLA gibi düşük maliyetli bir polimerle karışımı yapılarak maliyeti düşürülmeye çalışılmıştır. PLA'nın hidrofobik özelliklerinin PSf'den daha düşük olduğu göz önüne alındığında PSf'nin hidrofobik özelliklerinde azalma sağlanmaya çalışılmıştır. Bununla birlikte hidrofobik yapıdaki polisülfonun hidrofilikliğini artırıp membran performansını geliştirmek amacıyla sülfonasyon reaksiyonlarıyla modifikasyon yapılmıştır. Ayrıca sülfonlanmış polisülfon ile PLA/PSf karışım filminin membran özelliklerinin karşılaştırılarak incelenmesi amaçlanmıştır.

## **2 GENEL BİLGİLER**

### **2.1 Membranla Ayırımın Temelleri**

#### **2.1.1 Membran prosesi**

Membran, iki homojen faz arasındaki yarı geçirgen bariyer olarak tanımlanır. Membran prosesleri üç farklı akı içeren kararlı haldeki proseslerdir. Membran proseslerindeki bu üç akı besleme (feed), süzüntü (permeate), tutulan kısım (konsantre, retentat) olarak adlandırılır. Yarı geçirgen bariyer olan membran, bazı bileşenlerin geçişine olanak verirken diğer bileşenleri tutar ya da bazı bileşenleri hızlıca geçebilirken diğerlerinde bu hızlı geçiş görülmez (Singh 2015).

Örneğin, ters osmoz (TO) membranlarda besleme kısmındaki konsantre tuzlu suyun artımında, suyun geçişine izin varken nerdeyse diğer tüm iyonlar ve tuzlar tutulur. Böylece tutulan kısımda su miktarı en azken, süzüntü kısmında su en fazladır (Singh 2015).

Her sıvı akımına her membran prosesi uygun değildir. Sıvı akımının besleme yapısı ve ürün için gereklilikler hem membran prosesinin yapısını hem de membran dizaynını etkiler. Çeşitli besleme tipine bağlı olarak aynı membran prosesi farklı performanslar sergiler. Örneğin, ultrafiltrasyon (UF) membranlarıyla su ve meyve püresi gibi konsantre viskoz bir sıvı aynı proses koşulları altında işlenirse farklı geçirgenlik performansı sergiler. Meyve püresi sudan %70- 80 oranında daha az geçirgenlik performansı sergilemektedir (Singh 2015).

### 2.1.2 Membran taşınımı

Membran prosesleri çözelti geçiş oranları ve işleme dereceleriyle ilişkilidir. Membrandan geçen çözünen akım ürünü kalitesini belirler. Bileşenlerin membrandan hareketi viskoz ve/veya difüzyon olarak adlandırılan iki mekanizmayla gerçekleşir. Çözeltinin membrandan geçiş özellikleri, sürücü kuvveti ve membranın geçirgenliği ile tanımlanır. Yarı geçirgen membranlar etkin bir sürücü kuvvet altında seçici geçirgenlikle belirli bileşenlerin geçişine izin verirler. Sürücü kuvvetler genellikle, besleme ve süzüntü taraf arasındaki basınç farkı, konsantrasyon farkı ve elektriksel potansiyel farkıdır (Singh 2015).

Çözeltinin aksel difüzyonu, geleneksel dikey konveksiyonu, membran yüzeyinde parçacık sürüklenme, etkili akış gibi akım faktörleri membran boyunca taşınımı etkileyen faktörlerdir (Singh 2015).

Membran, besleme çözeltisi ve ürün arasındaki kütle transferini kontrol eder. Dışarıdan bir kuvvet uygulanmadığı takdirde sistem, potansiyel farkı sıfır olduğunda dengeye ulaşacaktır. Membran prosesleri denge prosesleri (destilasyon, evaporasyon ve kristalizasyon gibi) değil kinetik prosesler olduğundan, sürücü kuvvet sabitlendiğinde kararlı hal kurulmuş olduğu için membrandan geçen akım sabit olacaktır (Singh 2015).

Geçen akım ile akı ( $J$ ) ve sürücü kuvvet ( $X$ ) arasında ilişki  $J = k \cdot X$  olarak verilmiştir. Formüldeki  $k$  orantı sabiti,  $X$  ise birim membran kalınlığındaki potansiyel gradyandır (Singh 2015).

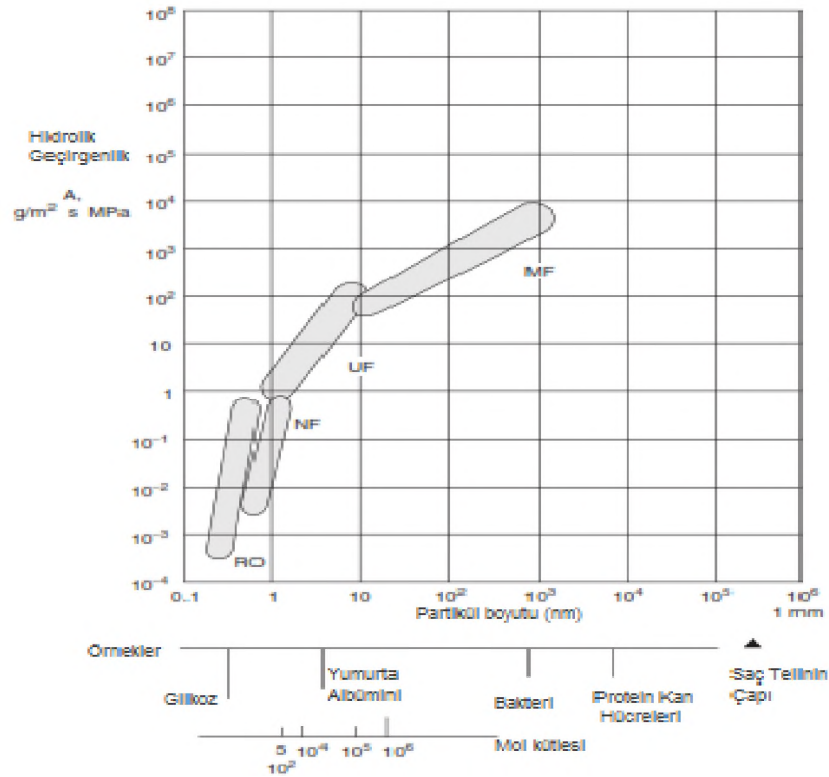
Membrandan geçen kütle transferi bazı matematiksel modellemelerle tanımlanmıştır. Bu modellemeler, Fick'in, Hagen-Poiseuille'nin ve Ohm'un kanunlarını içermektedir. Basınç sürücü kuvveti ile ayırma prosesi yapan membranlarda (RO, NF, UF, MF, GS);

$$J = K \cdot \Delta P / t \quad (2.1)$$

Burada  $J$ , membran taşınım akısı;  $K$ , membran geçirgenlik sabiti;  $\Delta P$ , basınç farkı;  $t$ , membran kalınlığıdır. Sürücü güç ise  $\Delta P - \Delta \pi$ 'dir.  $\Delta \pi$ , membran boyunca osmotik basınç farkıdır. Formüle göre membran kalınlığı arttıkça akı azalacaktır (Singh 2015).

Loeb-Sourirajan, ters osmoz (TO) membranlarını faz-dönüşüm tekniğiyle üreterek 0.1-0.2  $\mu\text{m}$  gibi çok ince etkin bir kalınlıkta, makul besleme basınçlarında (30-60 bar) kabul edilebilir akı değerlerine (2-20  $\text{l/m}^2\text{h}$ ) ulaşmışlardır. UF membranları daha az sıkı fakat aynı kalınlıkta bir yüzey yapısına sahiptirler (UF'de gözenek boyutları 1-50 nm, TO'da ise  $\sim 0,6$  nm) 1-5 bar basınçlarında 15-150  $\text{l/m}^2\text{h}$  akı değerlerine ulaşabilmektedirler. Yüzeyde zarar vermeden kalınlığı indirgeme olanağı üretim sırasında membranın morfolojisinin kontrolünü sağlar (Singh 2015).

Ayrıca akı, membranın fiziksel yapısına ve gözenek boyutuna bağlıdır. Saf su akısının hidrolik basınç farkına olan grafiğin eğrisi lineerdir. Şekil 2.1'de membran proseslerindeki sıvı akısı gösterilmektedir. Grafikteki veriler göstermektedir ki, geçirgenlik oranı süzülecek türlerin boyutlarına ve gözenek boyutlarına göre değişkenlik göstermektedir. Ordinat birim basınç gradyanındaki saf su akısını ifade etmektedir. TO membranındaki gözenek çapı yaklaşık 0.6 nm olduğundan su molekülünün çapı 0.1 nm civarındadır ve membrandan rahatlıkla geçirebilirken su içinde çözülmüş iyonlar ve organik çözünenler (örn. sükröz) geçemez (Singh 2015).



**Şekil 2.1:** Çözelti akılarına karşı partikül boyutu ve çözelti tipinin çeşitli membran prosesleri için karşılaştırması (Singh 2015)

### 2.1.3 Membran seçiciliği

Membran ayırımı membran malzemesinin fiziksel ve kimyasal yapısı tarafından yönetilir. Ayırılmış olan malzemenin boyutu ve şekli, kimyasal özellikleri ya da elektriksel yükü ayırımı gerçekleştirir. Örneğin, mikrogözenekli membranlar boyuta göre ayırımı kontrol ederler. Gözenekli membranlarda, gözeneklerden geçebilen yeterince küçük türler konvektif akış ile taşınırlarken gözeneksiz membranlarda bu akış emilim ve difüzyonla gerçekleşir. Ayrıca membranlar, tutulacak türler arasında keskin bir ayırım yapmamaktadırlar. UF membranları için bir örnek verecek olursak, moleküler ağırlık “cut off” (MWCO) derecelendirmesi belirli molekül ağırlığı aralığındaki çözeltiyi geçirirken o aralığın üstündeki değerleri tutar (Singh 2015).

Membranın tutma katsayısı R, bir membran prosesinin ayırma kabiliyetinin göstergesidir.

$$\% \text{ Tutma } , R = \frac{\text{Besleme çöz. kons.} - \text{süzüntü çöz. kons.}}{\text{besleme çözeltisi kons.}} \times 100 \quad (2.2)$$

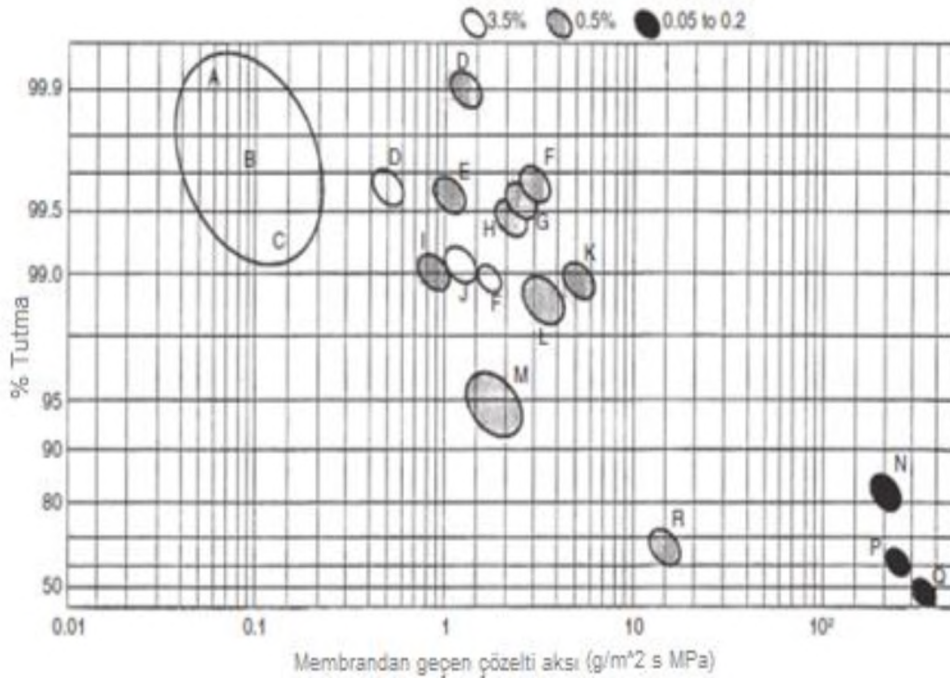
Mükemmel seçici ideal membran için R=%100'dür. UF ve MF proseslerinde membran üstünde kalanlar için tutma katsayısı; çözelti, membrandan geçerken çözelti içersindeki partiküller membran yüzeyinde birikme yaptığında jel tabakası ya da konsantrasyon polarizasyonu sebebiyle seçiciliğin ölçümünün Denklem (2.3) ile hesaplanması daha uygundur (Singh 2015).

$$\% \text{ Tutma } , R = \frac{\text{Membran yüzeyindeki Çöz. kons.} - \text{geçen Çöz. kons.}}{\text{Membran yüzeyindeki Çöz. kons.}} \times 100 \quad (2.3)$$

Daha yüksek seçicilik için daha düşük geçme akısı ya da daha düşük ürün elde etme hızı değerleri gerekir (Singh 2015).

Şekil 2.2'de farklı firmalardan temin edilen membranların NaCl çözeltisindeki performansı gösterilmiştir. Şekil 2.2'deki grafikte; A, Hollosep-selüloz triasetat ince boşluklu membran (Toyobo); B, sülfonlanmış polisülfon kompozit ince boşluklu fiber membran (Abane International); C, B10-aromatik poliamid ince boşluklu fiber membran (Du Pont); D, PEC-1000- kompozit düzlem membran (Film Tec/DOW); G, NTR-7199 –kompozit poliamid/poliüre düzlem membran (Nitto Denko); H, TFC-803 (PA-300)- kompozit poli(eter amid) düzlem membran (Fluid Systems/Signal); I, NS-100 –kompozit poliüre düzlem membran; J, TFC-801 (RC-100) –kompozit poli(eter üre) düzlem membran (fluid systems/Signal); K, NTR-7197-kompozit

poliamid (poliüre düzlem membran (Nitto Denko); L, B-15 asimetrik poliamid düzlem membran (Du Pont); M, asimetrik selüloz asetat düzlem membran (Film Tec/DOW); P, TO membran Su-kompozit poliamid düzlem membran (Toray); Q, NF-50 kompozit düzlem membran (Film Tec/Dow); and R, NTR-7250 kompozit poli(vinil alkol) düzlem membran (Nitto Denko) membranını temsil etmektedir. Çözelti olarak 25°C' de NaCl sulu çözeltisi kullanılmıştır (Singh 2015).



**Şekil 2.2:** Farklı firmalardan temin edile ters osmoz membranların seyreltik NaCl çözeltisinin kullanımıyla olan ilişkisi (Singh 2015)

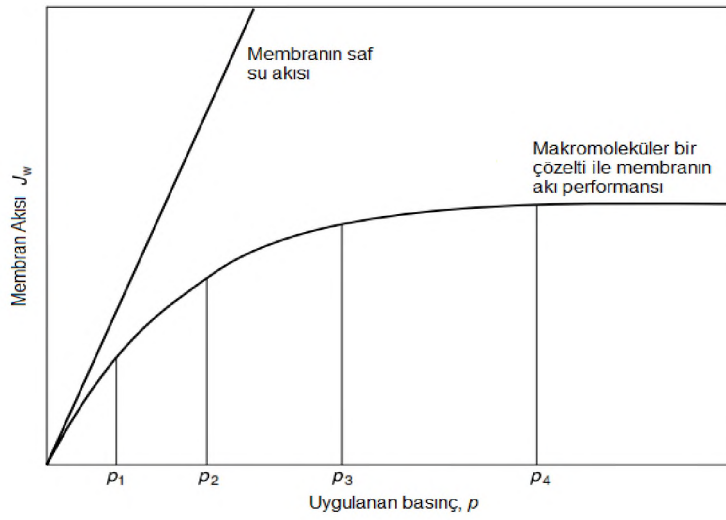
Koyu bölgeler farklı besleme konsantrasyonlarını ve farklı membran tiplerini ifade etmektedir. Dataların besleme konsantrasyonlarıyla net bir şekilde ilişkisinin olmadığı görülürken, membranların fiziksel ve kimyasal özellikleriyle yakından bağlantılıdır (Singh 2015).

#### 2.1.4 Konsantrasyon polarizasyonu

Membran yüzeyinde çözeltinin konveksiyonu ile çözelti birikmesi durumuna konsantrasyon polarizasyonu adı verilmektedir (Singh 2015). Membran ayırma proseslerinde gaz ya da sıvı karışımları membranın besleme tarafına temas eder ve karışımın bileşenlerinden biriyle zenginleşen süzüntü, membranın akış yönü tarafına çekilir (Baker 2004).

Konsantrasyon polarizasyonu jel tabakası oluşumuyla meydana gelmektedir. Jel tabakası, membrana giden akışa ikinci bir bariyer gibi davranarak besleme akısını

düşürür. Besleme çözeltisinin bileşimi ve akışkanın hidrodinamiği bu akı düşüşünü belirlemektedir. Akının düşüşü saatler içinde gerçekleşebildiği gibi bu periyot haftalar boyu da sürebilir. Düşüş periyodu belirleyen temel faktör ise besleme çözeltisi içeriğidir. Jel tabakasının oluşması membran kirliliği olarak adlandırılır ve kontrolü zordur. Düzenli membran temizliği, ters yıkama ya da adhezyonu azaltan yüzey özelliğine sahip membran kullanımı membran kirliliğinin kontrolünü sağlamaktadır. Ayrıca düşük işleme basınçlarında çalışılması jel tabakası oluşumunu geciktirir (Baker 2004).



Şekil 2.3: Ultrafiltrasyon membranlarında basıncın akıya etkisi ve ikincil jel tabakası oluşumu (Baker 2004)

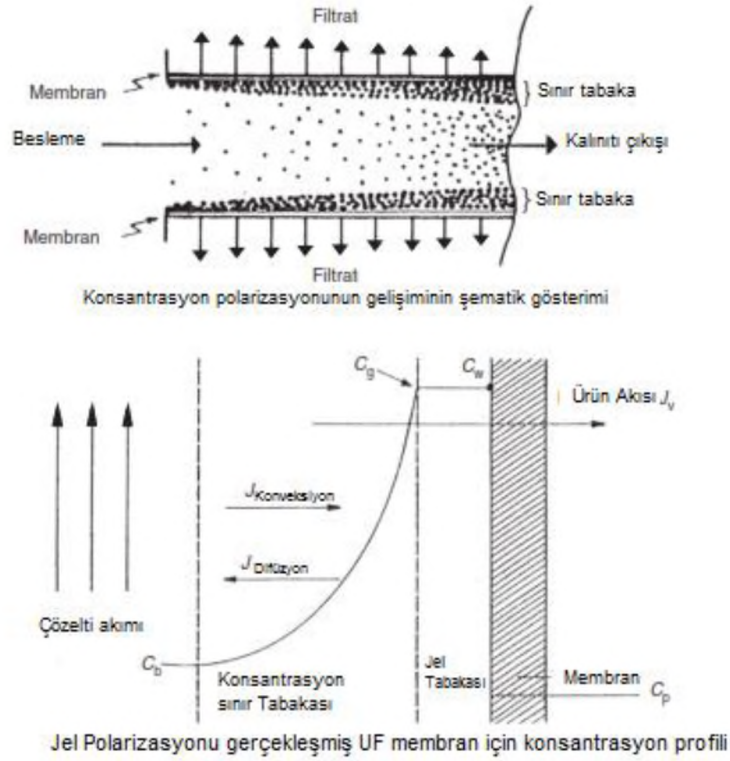
Konsantrasyon gradyanı Şekil 2.4’de gösterildiği gibidir.

Kararlı halde çözeltinin denge hali film teorisi modeliyle ifade edilmektedir;

$$J_C = D \cdot \frac{dc}{dx} + J \cdot C_p \quad (2.4)$$

$$\text{Membrana konveksiyon oranı} = \text{Çözelti içine geri difüzyon oranı} + \text{Süzüntü oranı} \quad (2.5)$$





**Şekil 2.4:** Konsantrasyon/Jel polarizasyon modelinin şematik gösterimi (Singh 2015)

$J$  çözelti akısı,  $C$  besleme çözeltisi konsantrasyonu,  $C_p$  süzülen çözelti konsantrasyonu,  $D$  çözelti difüzyon katsayısı ve  $x$  bir koordinat uzunluğunu;  $\delta$ , konsantrasyon sınır tabakası mesafesini ifade etmektedir. Sınır tabakası üzerinden integrasyon ( $x=0$ 'dan  $\delta$ 'a,  $C=C_w$ 'den  $C_b$ 'ye) %100 tutma değerini verir ( $C_p=0$ ) (Singh 2015).

$$J = k \cdot \ln\left(\frac{C_w}{C_b}\right) \quad (2.6)$$

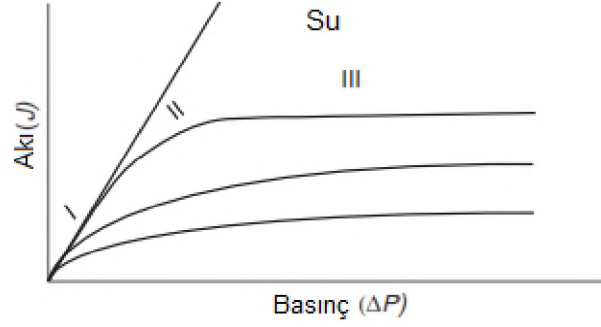
Burada  $k$  kütle transfer katsayısı,  $C_w$  ve  $C_b$  ise membran yüzeyindeki çözeltinin konsantrasyonu ve ana çözeltinin konsantrasyonudur.  $R < \%100$  olması durumunda eşitlik Denklem (2.7) formunu almaktadır (Singh 2015).

$$\frac{C_w}{C_b} = \exp\left(\frac{J}{k}\right) = C_M \quad (2.7)$$

$C_M$  polarizasyon modülünü ifade etmektedir. Polarizasyon modülü  $J$  ile doğru orantılı ve  $k$  ile de ters orantılı olduğu eşitlikte görülmektedir.  $C_M$ 'nin büyüklüğü çözelti difüzyon katsayısına ( $D$ ) dayanır. Tipik akımlar ve tuz gibi düşük molekül ağırlıklı bileşenler için  $C_M < 2.0$ , humik asit gibi büyük organik moleküllerin  $C_M$  değeri  $> 5.0$ , proteinler için ise  $C_M > 10$  olabilmektedir.  $\delta$  azaltmak için türbülansla  $C_w$  azaltılarak

difüzyon geri akışı azaltılır ve daha yüksek çözelti akısı değerleri sağlanır (Singh 2015).

Sürücü kuvveti basınç olan membran prosesleri uygulanan hidrolik basınçla doğrudan ilişkilidir.



**Şekil 2.5:** Akı ile basınç arasındaki ilişki (Singh 2015)

Şekil 2.5’de grafikteki eğri, süzülecek besleme çözeltisi için;  $\Delta P$  ‘nin artışı akıyı yükseltir daha sonrasında bir platoya (III) ulaştırır bu noktadan sonra akı basınçtan bağımsız hale gelir. Bu kararlı haldeki akışa sınırlı akı  $J_{lm}$  ya da jel tabakası sınırlı akısı adı verilir ve Denklem (2.8) ile ifade edilir (Singh 2015).

$$J_{lm} = k \cdot \ln \left( \frac{C_g}{C_b} \right) \quad (2.8)$$

### 2.1.5 Membran kirliliği

Membranlarda kirlenmenin temel sebebi çözelti ve çözelti-membran arasında etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Besleme akımındaki bileşenlerin membranla güçlü etkileşimleri sonucu kolloidal partiküller, metal vb. içerikler membran yüzeyine tutunurlar. Bu tutunma oranı arttıkça kirlenme derecesi de artar.

Birçok kirlenmeye sebep olan malzeme, hidrofobiktir ve bir yüzey yükü taşır. Örneğin; Bovin serum albumin (BSA) gibi proteinler, hidrofobik membranlarda hidrofobik etkileşimlerden dolayı hidrofilik dextran çözeltisinden daha çok yüzeye adsorbe olurlar. Sadece 10 mg/L BSA çözeltisinin adsorpsiyonu sonucu %25 akı kaybına yol açabilmektedir. Hidrofobik membranlarda, adsorbe edile tabakanın uzaklaştırılması hidrofilik membranlara nazaran daha zordur (Singh 2015).

Hidrofilik yüzeye sahip membranlarda hidrojen bağı alıcılarının bulunması protein adhezyonlarına dirençli hale getirir. Bu durum yüzeye ince bir su tabakasının

bağlanmasına sebebiyet verir ve bu tabaka adhezyona engellemekte yardımcı olur (Singh 2015).

Ayrıca yüzey pürüzlülüğü membran yüzeyinde adhezyonu artırıcı etkiye sahiptir. Örneğin; CA membranlar, PA membranlardan daha pürüzsüz yüzeye sahip olduklarından kirlenmeye eğiliminin daha az olduğu gözlenmiştir (Singh 2015).

Besleme çözeltisinin tipi kirlenme şiddetini belirleyen temel faktördür. Örneğin, deniz suyu ters osmoz membranları, yalnızca iyonlardan kaynaklı değil, organik bileşenler ve partiküller tarafından da kirlenmeye maruz kalabilmektedirler (Porter 1990).

## 2.2 Membranların Sınıflandırılması

Membranların tutma kapasitesi, membranın gözenek boyutuyla bağlantılı olan MWCO ile ilişkilendirilir. Membran gözenek boyutları 0,1 nm'den 5000 nm'ye kadar değişkenlik gösterebilirler. Partikül filtrasyonu 1µm ya da daha geniş partiküllerin membrandan geçişini engeller. Mikrofiltrasyon (MF) 50 nm ya da daha büyük partiküllerin, ultrafiltrasyon (UF) yaklaşık 3 nm ve daha büyük partiküllerin, nanofiltrasyon (NF) 1 nm ve daha büyük partiküllerin ve ters osmoz membranları 0.1 nm'den büyük partiküllerin tutulmasında kullanılmaktadır (Basile ve Nunes 2011).

Polimerik ve inorganik malzemelerin her ikisi de farklı gözenekliliğe sahip yoğun (dense) ve kabuk (skin) tabakaların her ikisiyle yapılmış kompozit yapılı ya da homojen membranların üretiminde kullanılmaktadırlar. Ayrıca yoğun ya da gözenekli membranlar kullanım ve uygulama alanlarına bağlı olarak da üretilebilirler (Basile ve Nunes 2011).

Sentetik membranların ve ayrılacak partiküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri ve sürücü gücün seçimi belirli bir membran prosesini tanımlar. Membran proseslerini;

- Basınç farkı
- Konsantrasyon farkı
- Elektriksel potansiyel farkı
- Sıcaklık farkı olarak ayırma mümkündür (Basile ve Nunes 2011).

## 2.2.1 Sürücü Güçlerine Göre Sınıflandırma

### 2.2.1.1 Basınç Farkına Göre Sınıflandırma

#### Mikrofiltrasyon (MF) prosesi

Mikrofiltrasyonun başlangıcı Schoenbein tarafından 1845 yılında nitroselülozun sentezine kadar geri gitmektedir. Daha sonra Fick, 1855 yılında alkol çözeltisinde kullanmak üzere nitroselüloz membranlardan faydalanır. Bugün bile MF membranlar için kullanılan polimerler, selüloz ve selüloz nitrat karışımları içeren esterleridir. 20. yüzyılın başlarında Bechhold membranlarda kademeli gözenek boyutuna sahip membranlar üretmiştir. 20. yüzyılın ilk çeyreğinde Bigelow, Gemberling, Schoep, Brown, Zsigmondy ve Bachman gibi araştırmacılar, gözenek boyutlarının düzenlenmesinde ve döküm tekniğinin metodolojisinde önemli ilerlemeler kaydetmişlerdir (Porter 1990).

MF ve UF prosesleri genellikle su işleme sistemlerinde kullanılırlar. Yer altı suları ve yüzey suları kum filtre ve kartuş filtrelerden geçirildikten sonra MF prosesi uygulanabilmektedir. Ters osmoz sistemlerinde genellikle mikrofiltrasyon ön işleme sistemi olarak kullanılmaktadır (Koyuncu ve diğ. 2015).

MF membranlarının gözenek boyutları 0.1'den 10µm'ye kadar değişkenlik gösterebilmektedir. MF membranlarından geçen akışın hacmi Darcy'nin kanunu ile tanımlanır (Koyuncu ve diğ. 2015).

$$J = A \cdot \Delta P \quad (2.9)$$

Yukarıdaki eşitlikte J membrandan geçen akı ve  $\Delta P$  uygulanan basınç, A ise gözenekliliği ve gözenek boyutu dağılımı gibi faktörleri içeren bir geçirgenlik sabitini ifade etmektedir (Koyuncu ve diğ. 2015).

MF membranlar, 0.1µm'den büyük boyuta sahip partiküllerin membran yüzeyinde biriktiği, çok çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılır. En önemli uygulamalar ise kartuş kullanılan "dead-end" denilen sonlu akış filtrasyon temellidir. Bununla birlikte geniş ölçekli uygulamalarda dead-end filtrasyonun yerini çapraz akışlı ("cross flow") filtrasyon uygulaması almaya başlamıştır. MF sistemleri en çok içecek ve ilaç endüstrisinde sterilizasyon ve berraklaştırma uygulamalarında kullanılmaktadır. Diğer uygulamalar ise içme suyunun işlenmesi, meyve suyu, şarap ve biralaların berraklaştırılması, atık suların işlenmesi ve ön işleme olarak özetlenebilir (Koyuncu ve diğ. 2015).

Düşük enerji tüketimi ve kolay temizlenebilirliği ile MF sistemleri diğer membranlara göre daha ekonomik hale gelmektedir. Membran temizleme, membranın yerini değiştirmek için gereken maliyeti düşürdüğü için kritik öneme sahiptir (Basile ve Nunes 2011).

### **Ultrafiltrasyon (UF) prosesi**

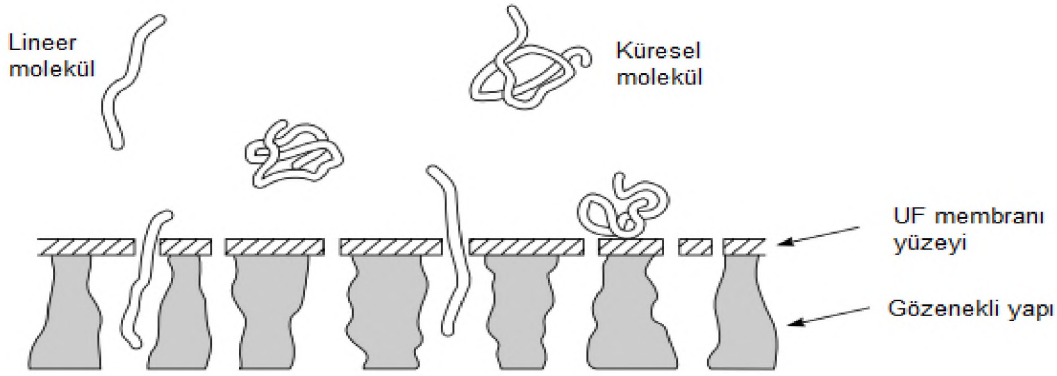
Ultrafiltrasyon sistemlerinde mikro partikülleri makromoleküllerden ve kolloidlerden ayırmak için hassas gözenekli membranlar kullanılır. Ultrafiltrasyon membranlarında ortalama gözenek çapı 1-100 nm arasında değişmektedir. İlk sentetik ultrafiltrasyon membranları Bechhol tarafından selüloz nitrat (kolloidon)'dan üretilmiştir. Diğer önemli çalışmacılar ise mikrofiltrasyonda olduğu gibi Zsigmondy ve Bachmann'dır. Ayrıca Ferry ve Elford da diğer önemli araştırmacılarıdır. 1920'lerin ortasında nitro selüloz ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon membranlar laboratuvar ölçeğinde yaygındı. 1960'lara kadar kolloidon membranlar endüstriyellememiş sadece laboratuvar ölçeğinde kalmıştır (Copper 2013).

1963 yılında önemli kırılma noktası olan anizotropik selüloz asetat membranlar Loeb ve Sourirajan tarafından geliştirilmiştir. Amaçları ise yüksek akıllı ters osmoz membranları üretmektir. Michaels ve diğer çalışma arkadaşları, selüloz asetat ve poliakrilonitril kopolimerleri, aromatik poliamidler, polisülfon ve poli(viniliden florür) gibi pek çok polimerle ultrafiltrasyon membranları geliştirmeyi başarmışlardır. Bu polimerler hala ultrafiltrasyon membranlarında kullanımı geniş yaygınlık göstermektedir (Ramakrishna, Ma, ve Matsuura 2011; Copper 2013).

Ultrafiltrasyon membranları genellikle anizotropik yapıda olurlar ve küçük gözenekli yüzeyleri mevcuttur. UF membranları genellikle daha büyük ve açık gözeneklere sahip bir malzemeye desteklenmektedirler. Bu destek tabakası mekanik özelliklerini daha iyi hale getirip performansını yükseltmeye yardımcı olmaktadır. Membranlarda genellikle ayırım çözünmüş makromoleküllerin farklı boyutlarına göre gerçekleşir ve karakterizasyonu moleküler ağırlık cut off ile yapılır. Membran tarafından tutulan küresel proteinlerin %90'nın moleküler ağırlığı daha önce tanımlanmış MWCO terimine örnektir. UF ve MF birbirlerine benzer proseslerdir ve aralarındaki temel fark gözenek boyutudur (Basile ve Nunes 2011).

Ultrafiltrasyon deneyleri genellikle 100 psi (= 6,8 atm) basıncın altında yapılmaktadır. UF membranlarının MWCO değeri genellikle moleküler ağırlık

çözeltileriyle karakterize edilirler fakat diğer birkaç faktörün etkisinden dolayı membran geçirgenliğinin ölçümü zor olmaktadır. En önemli örnek ise tutulan moleküllerin şeklidir. Membranın tutma ölçümleri lineer yapıldığında, suda çözülebilen polidekstran, poli(etilen glikol) ya da poli(vinil piroldon) gibi moleküllerin tutma ölçümü, aynı molekül ağırlığına sahip proteinlerin tutma ölçümlerinden çok daha düşüktür. Şekil 2.6'da olduğu gibi suda çözülebilen polimerler membran gözeneklerinden yılan gibi geçebildiği düşünülmektedir (Singh 2015).



**Şekil 2.6:** Ultrafiltrasyon membranlarının temel ayırım mekanizması

Ultrafiltrasyon membranlarının performansındaki en önemli faktör konsantrasyon polarizasyonu olarak tanımlanır. Konsantrasyon polarizasyonu membran yüzeyinde biriken koloidal ve makromoleküler bileşenlerin kirlilik oluşturmasıyla meydana gelir. UF membranlar saf su akısında  $1\text{cm}^3/\text{cm}^2.\text{dk}$ 'dan çok daha yüksek değerler veririrken, makromoleküler ve koloidal bileşenlerin ayırımında bu değer  $0.1\text{cm}^3/\text{cm}^2.\text{dk}$ 'ları düşmektedir. Bu düşüşün temel nedeni membran yüzeyinde tutulan çözeltinin jel tabakası oluşturarak konsantrasyon polarizasyonuna sebebiyet vermesidir (Scott 1996).

### **Nanofiltrasyon (NF) prosesi**

Nanofiltrasyon (NF) membranları içme suyu üretiminde kullanıldığı kadar atık suların işlenmesi ve tekrar kullanılabilir hale getirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. NF membranları, yer altı sularının, yüzey sularının ve atık suların işlenmesinde ve desalinasyonda ön işlemede da kullanımları mevcuttur. NF

membranları desalinasyon proseslerinde önemli bir adım olarak tanımlanmaktadır (Cakmakci ve diğ. 2009).

NF membranları bulanıklığı, mikroorganizmaları, sertliği ve çözünmüş tuzları uzaklaştırabilme özelliği su arıtımında gözde hale getirmiştir. Özellikle düşük işleme basınçlarında çalışabilmesi ters osmoz membranlarından daha çok enerji tasarrufu sağlamaktadır (Koyuncu ve diğ. 2015).

Genellikle NF membranlar %20-80 arasında sodyum klorür tutma kapasitesine sahiptirler ve MWCO değerleri 200-1000 Da arasında değişkenlik göstermektedir. Birçok araştırmacı yer altı sularının yumuşatılması konusunda çalışmıştır. Farklı NF membranları kullanılarak çok değerlikli iyon %60-70 oranında tutma değerleri gözlemlenmiştir (Schaep ve diğ. 1998).

Başka bir çalışmada aktif karbonlar ile NF membranları karşılaştırılmıştır ve iki prosesinde iyi performans göstermiştir fakat NF kurulum maliyeti açısından avantaj sağlamıştır (Sombekke, Voorhoeve ve Hiemstra 1997).

NF membranları özellikle iyon seçiciliğinden ötürü kullanılırlar fakat tek değerlikli iyonlar (Cl<sup>-</sup>) membrandan doğrudan geçerler sadece çok değerlikli iyonları (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) tutabilme özelliğine sahiptirler.

NF'nun geçirgenlik, membrandan geçen akı, bileşenleri tutma ve verim gibi diğer önemli parametreler basınç sürücü kuvvetiyle çalışan diğer membran sistemleriyle aynı şekildedir (Koyuncu ve diğ. 2015).

Çizelge 2.1'de MF, UF ve NF karşılaştırmalı özellikleri verilmiştir.

**Çizelge 2.1:** MF, UF ve NF membranların karakteristik özelliklerinin karşılaştırması (Koyuncu ve diğ. 2015)

	<b>Mikrofiltrasyon (MF)</b>	<b>Ultrafiltrasyon (UF)</b>	<b>Nanofiltrasyon (NF)</b>
<b>İşleme Modu</b>	Çapraz akış ve sonlu akış	Çapraz akış ve sonlu akış	Çapraz akış
<b>İşleme basıncı</b>	0,1-3 bar	0,5-10 bar	2-40 bar
<b>Ayırma Mekanizması</b>	Partikül boyutuna göre ayırım	Partikül boyutuna göre ayırım	Çözünürlük ve difüzyon hızına göre ayırım
<b>Membran Tipi</b>	Ağırlıklı olarak Simetrik Polimer ve seramik membranlar ya da seramik membranlar	Asimetrik polimer, kompozit ya da seramik membranlar	Asimetrik polimer ya da kompozit membranlar
<b>Modül Tipi</b>	Spiral sargılı, İnce boşluklu fiber, düzlem modülleri	Spiral sargılı, İnce boşluklu fiber, düzlem modülleri	Spiral sargılı, Tüp modüller
<b>Osmotik basıncın gözardı edilebilirliği</b>	Osmotik basınç göz ardı edilir	Osmotik basınç göz ardı edilir	Osmotik basınç yüksek (1-25 bar)
<b>Ayırma tabakasının kalınlığı</b>	Simetrik = 10-150 $\mu\text{m}$ Asimetrik = 1 $\mu\text{m}$	0,1-1.0 $\mu\text{m}$	0,1-1.0 $\mu\text{m}$

### **Ters osmoz (TO) prosesi**

İlk endüstriyel ters osmoz uygulaması 1970’de Dallas Teksas’taki Teksas Elektronik cihazlar fabrikasında kuruldu. Uygulamada Dallas belediye suyunun iyon değişim reçineleriyle ultra saf işleme suyuna dönüşümü gerçekleştirilmiştir. 1970’den bu yana ters osmoz membranların kullanımı yaygınlaşmaktadır (Khulbe, Feng, ve Matsuura 2008).



Termal, mekaniksel ve kimyasal olarak kararlılıkları sınırlı olmasına rağmen ilk TO membranlar selüloz asetattan yapılmıştır. Günümüzde genellikle selüloz esterler, CA ve selüloz triasetat (CTA) karışımları halinde kullanılmaktadır. Bu membranlar biyobozunur olduklarında pH:4-6 değerlerinde çalıştırıldığında hidrolize uğurlar. CA membranlar suda yavaşça hidroliz olurlar ve asetil içeriği giderek düşüş gösterir. Bu düşüş performansında olumsuz etki oluşturur. Selüloz polimerleri hidrofilik olmalarına rağmen oldukça kristalin olduklarından ve hidroksil grupları arasındaki kuvvetli hidrojen bağlarından dolayı suda çözünmezler (Khulbe, Feng ve Matsuura 2008).

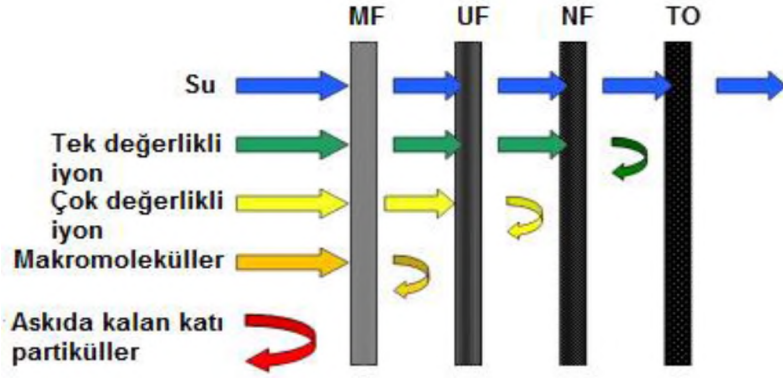
Membran malzemesi olarak genellikle CA, CTA, poliamid (PA), diğer aromatik PA türleri ve poliüretan gibi malzemeler kullanılmaktadır (Khulbe, Feng ve Matsuura 2008). Tipik ters osmoz membran kalınlığı 0.1 mm olmasına karşın seçici olan tabaka sadece 0.1 ile 1 µm arasında bir kalınlığa sahiptir. Oluşturulan ozmotik basınç 5-25 bar gibi çok yüksek basınç değerlerindedir (Ramakrishna, Ma ve Matsuura 2011).

Ters osmoz membranlarında ayrıca aromatik poliamid gibi sentetik polimerler de kullanılmaktadır. Bu sentetik polimerlerin suda çözünme gibi dezavantajları olmaması avantaj iken hidrofobik özelliğinin olması dezavantajı olarak sayılmaktadır. Hidrofobikliği azaltmak için ise çeşitli modifikasyonlara gidilmiştir.

Ters osmoz membranların yaygın olarak kullanıldığı alanlar:

- Endüstriyel işleme sularının hazırlanması
- Tarımda kullanılan suların kalitesini yükseltilmesinde
- İyileştirilmiş suların içme suyu haline getirilmesinde
- Elektriksel güç istasyonlarındaki işleme sularının hazırlanması olarak sıralanabilir (Porter 1990).

Şekil 2.7'de partikül boyutlarına göre membran tiplerinin tutma özellikleri şematize edilerek gösterilmiştir.



**Şekil 2.7:** Partikül boyutlarına göre membran türlerinin tutma işlevinin sematizasyonu (Ramakrishna, Ma ve Matsuura 2011)

### **Diğer membran prosesleri**

Son 25 yıldır gelişimini devam ettiren gaz ayırma prosesi, gözeneksiz membrandan doğrudan basınç yardımıyla ya da konsantrasyon farkıyla gaz difüzyonunun sağlanması temellidir. Gaz ayırma prosesi bir ya da daha fazla bileşenin diğerlerine göre daha hızlı ayrılmasıyla gerçekleşir (Mulder 1996; Singh 2015).

Gaz ayırma membranları çok büyük membran alanlarına gerek duymadan yüksek akı performansı sergilemektedirler. Yüksek saflıkta gaz süzütüsü elde etmek için yüksek seçiciliğe sahip membranlar kullanılması gereklidir (Porter 1990).

Gaz ayırma membranlarında silikon kauçuğu, doğal kauçuk ve poli(4-metil-1-pentan) gibi kauçuğumsu polimerlerden yapılan membranların orta derecede seçiciliğine rağmen yüksek geçirgenlik avantajları mevcuttur (Khulbe, Feng, ve Matsuura 2008).

CA ve türevleri, PC, aromatik PA, aromatik poliimid (PI) ve poli(fenilenoksit) gibi camsı polimerlerden yapılmış asimetrik membranlardır. Membran üzerindeki seçici yoğun tabaka çok ince yapılmaya müsait olduğundan akı artırılabilir. Endüstriyel gaz ayırma proseslerinde oldukça yaygın kullanılmaktadır. Çeşitli kimyasal reaksiyonlarda hidrojen dönüşümü, havanın nitrojenle zenginleştirilmesi, doğal gazdan asitli gazların uzaklaştırılması gibi örnekler verilebilir (Khulbe, Feng ve Matsuura 2008).

Başka bir proses ise pervaporasyondur. Bu proseste sıvı karışımı seçici geçirgen ince bir membran yüzeyi ile doğrudan temas halinde tutulmakta ve uygulanan vakumla

membranın diğerk yüzeyinde buhar halinde çıkmakta, yoğunlaştırıldıktan sonra sistemden alınmaktadır (Khulbe, Feng, ve Matsuura 2008).

Pervaporasyon, genellikle etanolün dehidrasyonu ve diğerk organik çözeltilerle geliştirilmiştir. Yoğun seçici tabaka PVA'dan yapılmıştır ve çok hidrofiliktir. Su içinde polimerin aşırı şişmesini engellemek için glutraldehit gibi dialdehitte çapraz bağlanır (Khulbe, Feng ve Matsuura 2008).

Yoğun PVA tabakası gözenekli poli(akrilonitril) membran tabakasıyla desteklenir. Polielektrolit malzeme ve kitosan, pervaporasyon aracılığıyla dehidrasyon için potansiyel olarak kullanışlıdır. Silikon kauçuk membranlarıyla havadan organik bileşenleri pervaporasyon yoluyla ayırım yapılmaktadır. Ayrıca sudan uçucu organik bileşenlerin ayırımı da yapılabilmektedir (Khulbe, Feng ve Matsuura 2008).

### **2.2.1.2 Konsantrasyon farkına göre sınıflandırma**

Doğadaki olaylarda dahil olmak üzere bir çok taşınım prosesi konveksiyon yerine difüzyon aracılığıyla gerçekleşir. Maddeler yüksek kimyasal potansiyelden düşük kimyasal potansiyele sahip kısma doğru kendiliğinden difüze olurlar. Bir itici güç olarak konsantrasyon farkı; diyaliz, difüzif diyaliz, kısmı olarak pervaporasyon ve gaz ayırma proselerinde kullanılmaktadır (Mulder 1996).

Basınç farkı itici gücüyle çalışan mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz gibi prosesler, diyaliz, pervaporasyon, gaz ayırma prosesleriyle az çok benzerlikler gösterse de temelde büyük farklılıklar vardır. En temel fark ise konsantrasyon farkı ile çalışan membranların gözeneksiz olmasıdır. Belirli türlerin geçirgenliğiyle ilgili bilgi vermemekle birlikte elastomerik ve cam malzemelerin her ikisi de gözeneksiz olmasına rağmen gaz geçirgenliğinde beşten fazla farklı büyüklüklerde sınıflandırma gözlemlenmiştir. Bu farklılık, camsı ve elastomerik malzemelerideki kristalinitenin varlığı hareketliliği azaltmaktadır. Düşük moleköl ağırlıklı türlerin geçişi segmental hareketleri ve zincir hareketliliğini sağlar. Gaz ya da sıvı besleme çözeltilsinin konsantrasyonu artırılması polimerik membranın içinde hareketliliğin artmasına ve dolayısıyla geçirgenliğin artışına sebebiyet verir (Mulder 1996).

Konsantrasyon farkı itici gücüyle çalışan en yaygın proses diyalizdir. Deneysel olarak ilk hemodiyaliz uygulaması 1913 yılında köpekler üzerinde yapılmıştır. İnsanda ilk hemodiyaliz uygulaması ise 1944'de Hollandalı bir doktor olan Kolff

tarafından gerçekleştirilmiştir. Diyaliz makinesinin mucidi Dr. Williem J. Kolff, hastanın böbreklerinde kan üreden arındıran diyaliz makinesiyle, böbrekleri iflas etmeye yüz tutmuş hastaların yüzde 90'lık ölüm riskini tersine çevirerek, milyonlarca kişinin hayatını kurtarmıştır (Nissenson ve Fine 2007).

Diyaliz sektörü bütün membran proseslerinde en geniş pazara sahip segment olarak da adlandırılabilir. Hemodiyaliz, böbrek yetmezliği çeken hastaların tedavisinde kan dolaşımından biyo zehirli metabolitleri kaldırmak için yapay böbreklerde kullanılan bir diyaliz prosesidir. Kan hastadan çekilip içi boş fiber destesinden geçirilirken dış kısmında su geçirilerek kan temizlenir (Singh 2015).

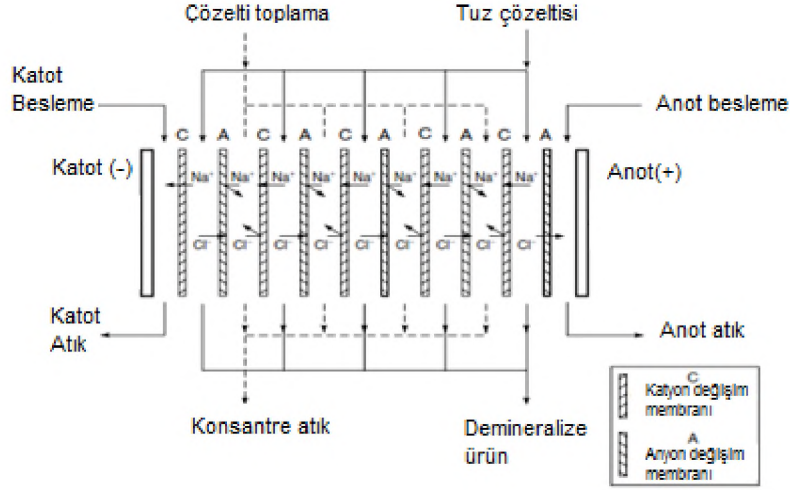
Diyalizer yapay böbrek olarak da adlandırılan, içinden binlerce yarı geçirgen membranın bulunduğu ve membranların iç kısmından kan geçen sistemdir. Diyalizerin dizaynı ve malzemesi performansını etkileyen temel faktörlerdendir. Diyalizer için seçilecek polimerik malzeme diyalizerde çok önemli sorunlara yol açabilir. Polimerik malzemelerin bir çoğu diyalizerde komplimanlara sebep olduğundan genellikle modifikasyon yapılarak kullanılırlar. Bu modifikasyonlar membran yüzeyine ve gözeneklere protein vb. yapıların yapışmasını engelleyip akı artışını sağlar (Mahlıçlı 2007).

### **2.2.1.3 Elektriksel potansiyel farkına göre sınıflandırma**

Elektriksel potansiyel farkı ile çalışan membran proseslerin temeli besleme çözeltisi içindeki çözünmüş iyonları geçirirken suyu ve diğer maddeleri geçirmemek üzerinedir. Membranların dış kısmında anot ve katot elektrotları bulunur. Bu elektrotlara akım verildiğinde bir elektriksel bir alan oluşarak anyonları ve katyonları harekete geçirir. Çözelti içindeki anyon ve katyonlar sırasıyla katota ve anota doğru membranların içinden geçerler (Kitiş ve Yiğit 2009).

Elektrodiyaliz sistemleri, anyonik ve katyonik membranlar düz levha modülü prensibine göre 100'lü hücre çiftleri şeklinde istiflenerek çoklu hücre düzenlenmesiyle oluşturulurlar. Anyon ve katyon değişim membranları anot ve katot arasında değişken bir desenle düzenlenirler. Her anyon ve katyon membran bir hücre çifti şeklindedir. Tuz çözeltisi bu hücreler doğru pompalandığın elektrotlara elektriksel potansiyel verilir. Şekil 2.8'de görüldüğü gibi pozitif yüklü katyonlar çözelti içinde katyonlara doğru çekilirken, negatif yüklü anyonlar anoda doğru giderler. Katyonlar negatif yüklü katyon membranlarından kolayca geçerken

anyonlar katyon membranı tarafından tutulurlar ve aynı şekilde anyonlar pozitif yüklü anyon membranlarından kolayca geçerken katyonlar katyon membranları tarafından tutulurlar (Baker 2004).

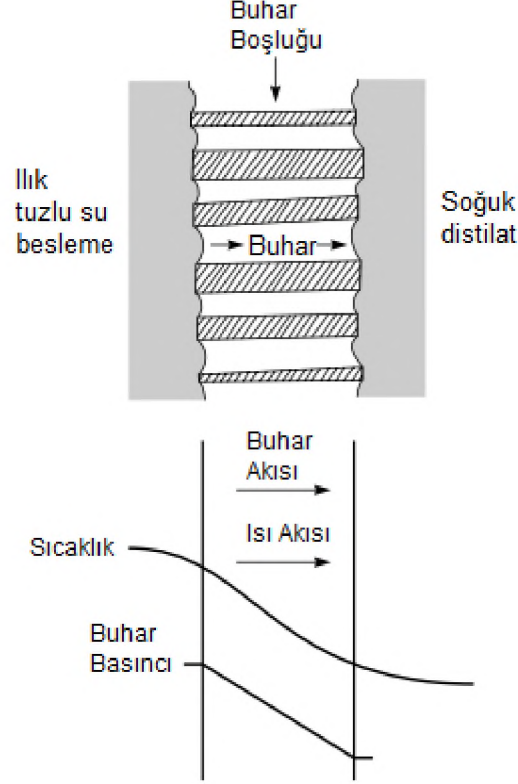


**Şekil 2.8:** Elektriksel potansiyel farkıyla çalışan membran sistemlerinin temel mekanizması (Baker 2004)

#### 2.2.1.4 Sıcaklık farkı itici gücüne göre sınıflandırma

Bir çok membran prosesi, konsantrasyon, basınç ya da elektriksel potansiyel farkının sürücü gücü olduğu izotermal proseslerdir. Membran ayırımlarında iki faz farklı sıcaklıklarda tutulduğunda, ısı yüksek sıcaklık tarafından düşük sıcaklık tarafına akacaktır. Ayrıca ısı akışı bir kütle akışını da oluşturur. Bu proses termo-osmoz yada termo-difüzyon olarak adlandırılmaktadır.

Membran distilasyonu prosesi ise bu sisteme verilecek en yaygın örnektir. Membran distilasyonu, yüksek sıcaklıkta gaz fazı ve daha düşük sıcaklıkta sıvı bir faz gözenekli bir membran ile ayrılması temellidir. Sıcaklık transferi sonucu sıvı fazdan buharlaşan çözelti membranın diğer tarafındaki gaz faza geçiş yapar. Membranları simetrik ya da asimetrik yapılabirler. Bu prosesdeki temel gereklilik sıvıların ya da çözeltilerin çok ıslak olmamalarıdır aksi takdirde membran gözenekler, kapiler kuvvet sebebiyle hemen dolmaktadırlar. Bu yüzden sulu çözeltilerin ayırımı için kullanılan membranlar ıslanmayan hidrofobik özelliktedirler. PTFE, PVDF ya da PP gibi hidrofobik polimerlerin kombinasyonları kullanılarak su gibi sıvılarla yüksek yüzey gerilimi oluşturulabilmektedir. Membran distilasyonunda kullanılan ortalama membran kalınlıkları 20-100 µm arasındadır (Ramakrishna, Ma ve Matsuura 2011).



**Şekil 2.9:** Membran destilasyonunun mekanizmasının şematik gösterimi (Baker 2004)

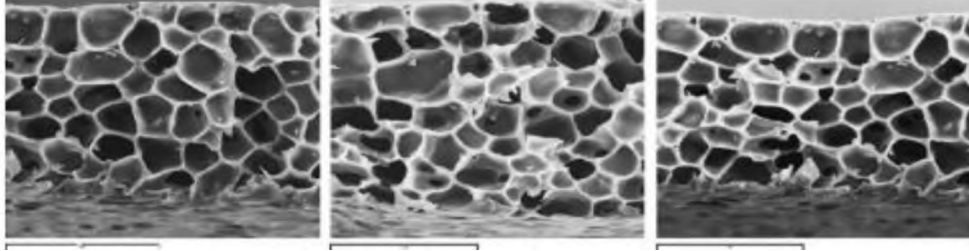
## 2.2.2 Morfolojilerine göre sınıflandırma

Membran yapısının ayırma ve süzme mekanizması performansı üzerinde hayati derecede önemli etkisi vardır. Membran proseslerinde en yaygın olarak kullanılan membran morfolojileri simetrik ve asimetrik yapılardır. Bu yapılardan ayrı tutulan diğer bir membran yapısında, aslında asimetrik membran grubundan sayılabilecek kompozit membranlardır. Kompozit membranlar çok tabakalı ve birden fazla malzemeden oluşan membran yapısıdır (Basile ve Nunes 2011; Singh 2015; Scott 1996).

### 2.2.2.1 Simetrik yapıli membranlar

Simetrik membranlar kesit görüntüsünde tek tip yapıya sahip olan membranlardır. Toplam membran kalınlıkları 20-100  $\mu\text{m}$  arasında değişmektedir. Kütle transferi dayanımı toplam membran kalınlığıyla tanımlanır. Membran kalınlığı düştükçe geçirgenlik oranı artmaktadır (Ramakrishna, Ma ve Matsuura 2011).

Simetrik membranlarda genellikle, mikro gözenekli membranlar elde etmek için sinterleme-gerdirme yöntemi; iyon değişim membranları elde etmek için dökme yöntemi; MF,UF ve diyaliz membranları eldesi için ters faz yöntemi; gaz ayırma, pervaporasyon gibi difüzyon membranları içinse ekstrüzyon yöntemi kullanılmaktadır (Scott 1996).



**Şekil 2.10:** Simetrik yapıli membranların SEM görüntüsü (Torras ve Garcia-Valls 2004)

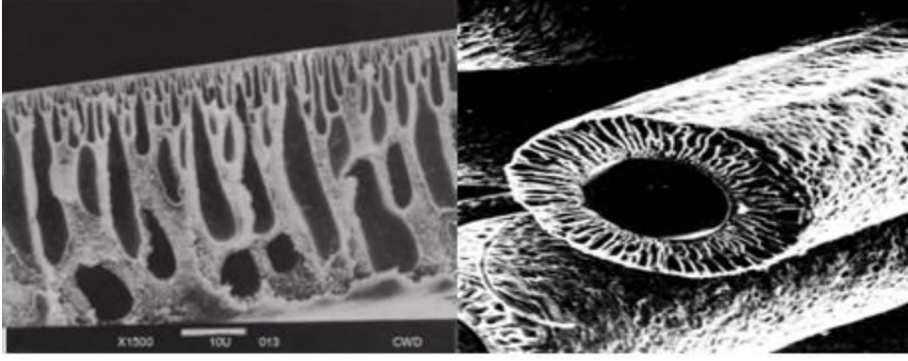
#### **2.2.2.2 Asimetrik yapıli membranlar**

Asimetrik membranların kesitindeki yapısı farklı kimyasal ve fiziksel yapılarla sahiptir. Membran üzerindeki küçük gözenek boyutlarına sahip ve 0.1-0.5  $\mu\text{m}$  arasında kalınlıklarda ince tabakayla karakterizasyonu yapılır. Bu yoğun ince tabaka daha büyük gözenekli kalınlığı ise 50-150  $\mu\text{m}$  arasında değişen tabakayla desteklenir.

Asimetrik membranlar, ince üst tabakasının çok ince olması sebebiyle akı özellikleri simetrik membranlara kıyasla daha üstün özelliklere sahiptirler. Bu ince tabakadan dolayı tutuma sadece yüzeyde gerçekleşir ve besleme çözeltisi içindeki partiküller membranın iç kısımlarına nüfuz edemez.

Asimetrik membranlar endüstriyel uygulamaların gelişiminde bir eşğin atlanmasına sebeptir. Asimetrik membranların yoğun ince tabakasının hazırlanma parametrelerinin değiştirilmesi yoluyla membran ayırma özelliklerinin optimizasyonunu sağlayabilmektedirler.

Polimerik asimetrik membranların her iki tabakasında genelde faz inversiyon yoluyla yapılmaktadırlar. Polimerik asimetrik membranlarda polisülfon, poli(eter eter keton) ve poli(imid) en yaygın kullanılan polimer çeşitleridir (Ramakrishna, Ma, ve Matsuura 2011).



**Şekil 2.11:** Asimetrik yapılı membranların SEM görüntüleri (Singh 2015)

### **2.2.2.3 Kompozit membranlar**

Kompozit malzemeler yukarıda da bahsedildiği gibi birden fazla malzemeden oluşan bir yapısı mevcuttur. Bu tür membranlar genellikle çok adımlı metodlarla hazırlanmaktadır. Üst ve alt katmanları farklı polimerik malzemelerden düzenlenirler. Bu katmanlar farklı yapılarda ve birbirinden bağımsız olarak optimize edilirler. Genellikle üst tabaka yoğun ince bir polimerdir ve bu tabakanın altında mikro gözenekli destek vardır. Üst tabaka çözeltinin ayırımında aktif rol almakla birlikte yüksek performansa sahiptir.

Bu tabaka 0.15-1  $\mu\text{m}$  kalınlığındadır ve tek başına mekanik özellikleri yetersizdir dolayısıyla mekanik mukavemetini artırmak için katkı ya da destek ihtiyacı mevcuttur. Destek tabakası sadece mekanik mukavemeti artırmakla beraber maliyeti de düşürmektedir (Ramakrishna, Ma ve Matsuura 2011).

Çizelge 2.2’de asimetrik ve ince film kompozit membranların farklı proses şartlarında performanslarıyla birlikte ticari isimleri hakkında bilgi verilmiştir.



**Çizelge 2.2:** Çeşitli polimerik malzemeden yapılmış kompozit membranların performansları (Singh 2015)

Polimerik membran malzemesi	Ticari isim	Membran performansı
<i>Asimetrik</i>		
Selüloz asetat	-	15 l <sub>m</sub> h* akı 100 bar'da %4 NaCl çözeltisinin %99 R**
Aromatik poliamid-poliamid-hidrazid	-	28 l <sub>m</sub> h akı 100 bar 30°C'de %3,5 NaCl çözeltisi %99,5R
Poli(iperzin-amid)	-	28 l <sub>m</sub> h akı 80 bar'da %97,2 R %0,36 NaCl çözeltisi
Poli(benzimidazol)	-	5 l <sub>m</sub> h akı 6 bar'da %0.1 NaCl çözeltisi %95 R
Polioksadiazol	-	3 l <sub>m</sub> h akı, 45 bar da %0,5 NaCl çözeltisi %92 R
<i>İnce film kompozit (TFC)</i>		
Polifuran	NS-200	33 l <sub>m</sub> h akı 100 bar'da %3,5 NaCl çözeltisi %99,8 R
Polieter-Polifuran	PEC-1000	21 l <sub>m</sub> h akı 69 bar'da %3,5 NaCl çözeltisi %99,9 R
Sülfonlanmış polisülfon	Hi-Flux CP	2,5 l <sub>m</sub> h akı, 69 bar'da %3,5 NaCl çözeltisi %99,9 R
Poliamid-polietilenimin	NS-100	29 l <sub>m</sub> h akı 100 bar'da %3,5 NaCl çözeltisi %99 R
Poliamid-poliepamin	PA-300, RC-100	42 l <sub>m</sub> h akı 69 bar'da %3,5 NaCl çözeltisi %99,4 R
Polivinilamin	WFX-X006	83 l <sub>m</sub> h akı 40 bar'da %0,25 NaCl çözeltisi %98,7 R
Polipirolidon	-	33 l <sub>m</sub> h akı 40 bar'da %0,5 NaCl çözeltisi %99,7 R
Polipiperazin-amid	NS-300	138 l <sub>m</sub> h akı 100 bar'da %3,5 NaCl çözeltisi %68 R
Poliamid-çapraz bağlı tamamı aromatik	FT-30	42 l <sub>m</sub> h akı 15 bar'da %0,2 NaCl çözeltisi %99 R
Poliamid-2 aprazbağlı tamamı aromatik	UTC serisi	33 l <sub>m</sub> h 15 bar'da %0,5 NaCl çözeltisi %98,5 R
Poliamid-3 çapraz bağlı tamamı aromatik	X-20	42 l <sub>m</sub> h 15 bar'da %0,2 NaCl çözeltisi %99,3 R
L <sub>m</sub> h*: Saf su akışı birimi R** : Tutma kapasitesi		

### 2.2.3 Membran modül tiplerine göre sınıflandırma

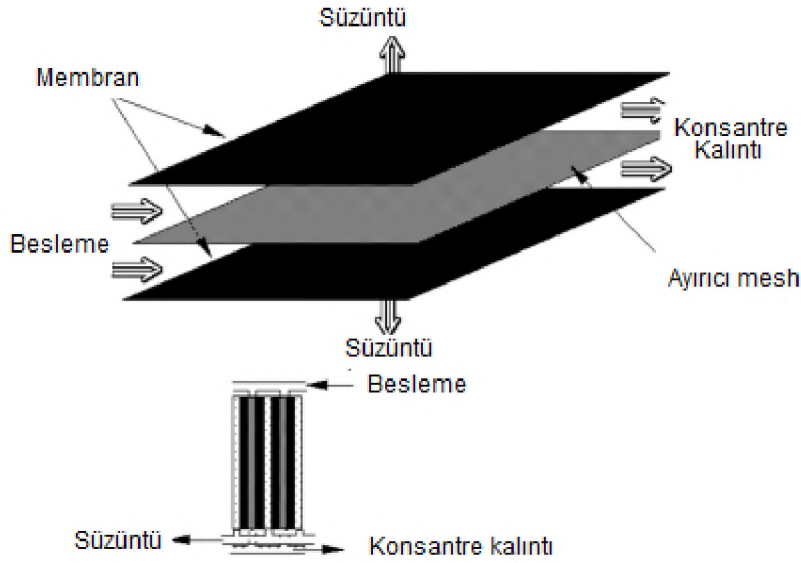
Bir membran işlemeye başlatılmadan evvel belirli bir düzende paketlenmesi gerekir. Bu yüzden membranlar modüller halinde birleştirilir. En küçük paketlenmiş membran alanına modül adı verilir. Modüllerin ve sistemlerin dizaynında en önemli faktör ekonomik olmasıdır (Ramakrishna, Ma ve Matsuura 2011).

Membran modüllerinde genellikle iki farklı akış tipi kullanılır. Bunlar, sonlu akış ve tanjantal akış denilen çapraz akıştır. Sonlu akış tipi membranın yüzeyinde kirlenmeyi

çok hızlı gerçekleştirir fakat çapraz akış kirlenmeyi diğerine göre daha minimize eder. Kirlenme az olduğundan temizleme maliyetini düşürmektedir bunun yanında yüksek süzme oranları ve yüksek ürün geri kazanımı sağlamaktadır. Çapraz akışta kullanılan en yaygın modül tipleri ise levha tipi, hollow fiber modül tipi, tubular membran modülü ve spiral sargılı modül tipidir (Ramakrishna, Ma ve Matsuura 2011).

### 2.2.3.1 Levha Tipi Membranlar

Levha tipi membranlar herhangi bir uygulamada çok fazla yönlülük sunmalarına karşın çok maliyetlidirler. Membranların değişim maliyeti düşük olmasına rağmen iş gücünde dolayı maliyetli hale gelmektedir. Bir membranda sızıntı meydana geldiğinde tüm modül sökmeden görsel olarak yeri tespit edilebilmektedir (Ramakrishna, Ma ve Matsuura 2011). Şekil 2.12’de levha tipi membranların çalışma prensibi şematize edilmiştir.



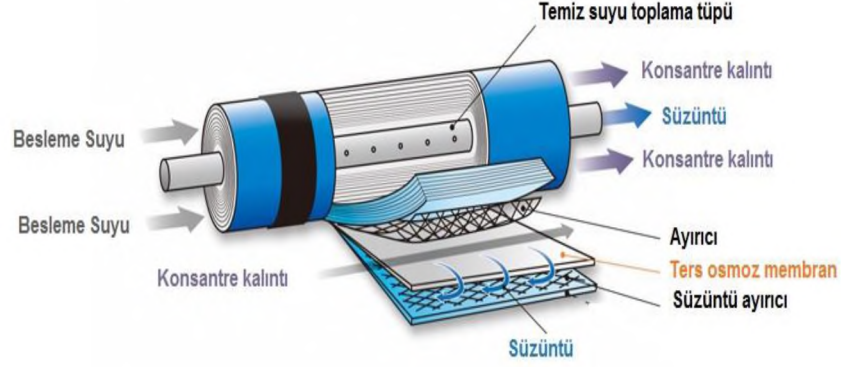
Şekil 2.12: Levha tipi modülün şematik gösterimi

### 2.2.3.2 Spiral sargılı membran modülü

Spiral sargılı membran modülleri günümüzde kullanılan ucuz ve en toplu membran modülüdür. Prensip olarak levha tipi membran modülünün kıvrılmış hali olarak da düşünülebilir.

Spiral sargılı modüller ilk olarak ters osmoz membranlar için geliştirilmişlerdir fakat daha sonraları UF membranların pazarının artmasıyla UF proseslerinde de

kullanılmaya başlanmıştır. İki membran arasında sandviç misali “spacer” denilen boşluk oluşturuvcu gözenekli elekler konulur. Şekil 2.13’de görüldüğü gibi ayırıcının temel görevi iki membranın birbirine yapışmasını önleyerek performanslarında azalma olmamasını sağlamaktır (Porter 1990).

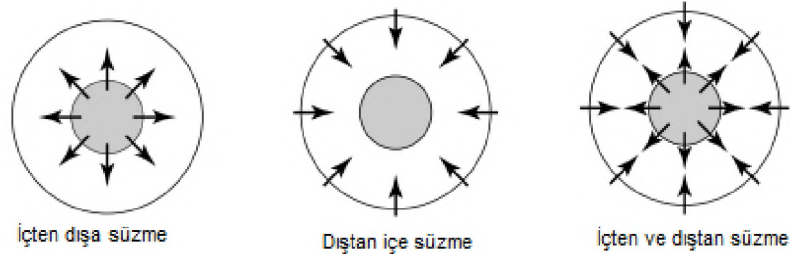


**Şekil 2.13:** Spiral sargılı membran modülü mekanizması

### 2.2.3.3 İnce boşluklu fiber membran modülü

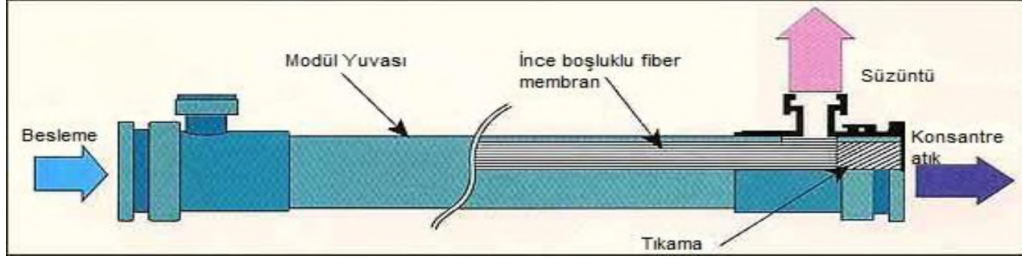
İnce boşluklu fiber membran modülleri konsept olarak ideal membran konfigürasyonuna sahiptirler. Hollow fiber modülleri en yüksek paketlenme yoğunluğuna sahip modüllerdir. Paketlenme yoğunluğu  $30000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  değerlerine ulaşabilmektedir (Mulder 1996). İnce boşluklu membran modülleri ekonomik açıdan en uygun modüllerdir (Porter 1990).

Hollow fiber modüllerinde, besleme çözeltisi fiber içinden geçip dış tarafına süzüntüyü bırakıyorsa bu akışa “içten dışa (inside-out)” denilmektedir. Eğer besleme çözeltisi dışarıdan verilip süzüntüyü içe bırakıyorsa bu akışa “dıştan içe (outside-in)” adı verilmektedir.



**Şekil 2.14:** İnce boşluklu fiber membranların süzme mekanizması tipleri (Baker 2004)

Hollow fiber modülleri gaz ayırma, pervaporasyon, deniz suyu desalinasyonu gibi göreceli temiz besleme akışlı uygulamalarda kullanılmaktadır (Mulder 1996). Şekil 2.15'deki resimde ince boşluklu fiber membran modülünün ayrıntılı resmi verilmektedir.



Şekil 2.15: İnce boşluklu fiber membran modülü

#### 2.2.3.4 Tubüler membran modülü

Farklı sayılarda tüp içeren tubülar membran modüllerinin uzunlukları 6 m'ye kadar çıkabilmektedir. Polimer çözeltisinin paslanmaz çelik ya da plastik tüplere dökülmesiyle tubülar membran modülleri hazırlanmaktadır. Şekil 2.16'daki gibi tasarımların çoğunda tüpler birbirlerine seri bağlanmayla entegredir (Kitiş ve Yiğit 2009).

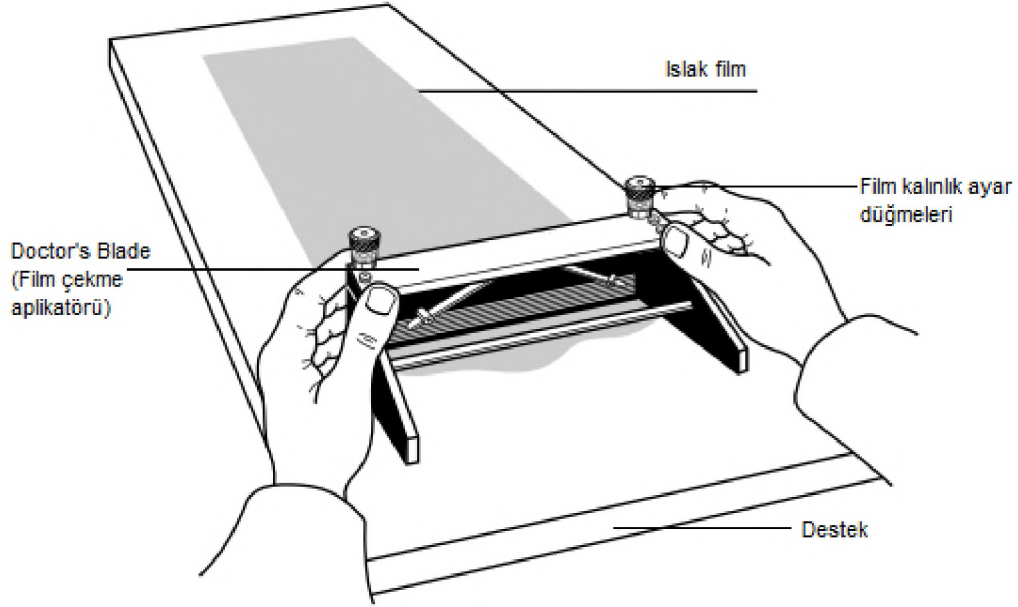


Şekil 2.16: Tubüler membran modülleri

Tüplerin çapı genelde 5-25 mm arasında değişmektedir fakat genellikle kullanılan çap 12,5 mm'dir. Tübular membran modüllerinde akış hızı üzerinde değişiklik yapılabilmesi, kanalların rahat bir şekilde temizlenebilmesi ve gıda endüstrisi için uygun olması en büyük avantajlarıdır (Scott 1996).

### 2.3 Membran hazırlama yöntemleri

Membran hazırlama yöntemlerinden en yaygın olanı çözelti döküm (solution casting)'dir. Çözelti döküm yöntemi kısaca polimer çözeltisinin uygun dökme bıçağıyla düz bir yüzeye yayılması olarak açıklanabilir. Dökme bıçağının ana malzemesi paslanmaz çeliktir. Bu bıçak iki ray üzerinde sabitlenmiştir. Düzgün yüzey ile bıçak arasında istenildiği gibi belirlenebilen bir boşluk mevcuttur. Şekil 2.17'de de belirtildiği gibi polimer çözeltisi bıçak ile düz yüzey arasındaki boşluğa dökülür ve sabit hızla düzlem boyunca çekilir. Döküm işleminden sonra çözelti içinde çözücünün uzaklaşp sadece polimer film kalıncaya kadar bekletilir (Baker 2004).

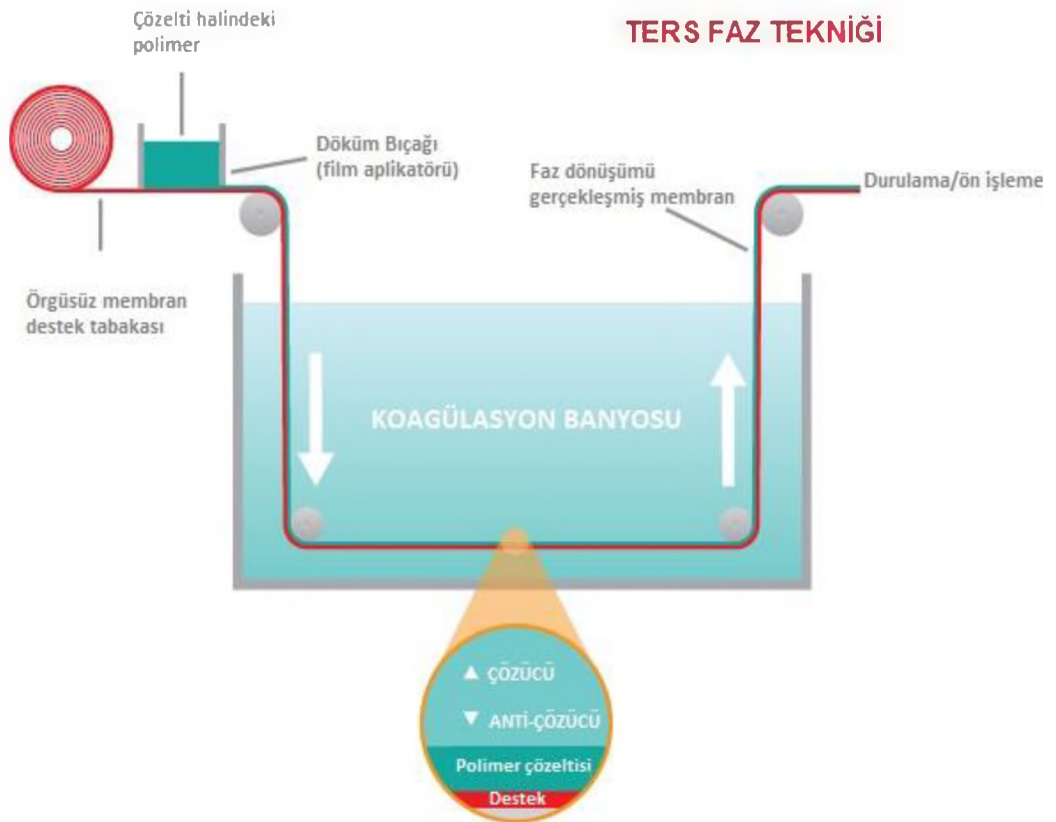


Şekil 2.17: Film çekme düzeneği (Baker 2004)

Bunun yanında ekstrüzyon ile membran filmi eldesi de yaygın olarak kullanılmaktadır. PE, PP ve naylon gibi oda sıcaklığında uygun çözücülerde çözünmeyen bir çok polimer için ideal yöntem olarak görülmektedir. Genel olarak, iki sıcak düzlem arasında polimerin preslenmesi işlemidir. Bu işlem 13-35 MPa arasında ve 1-5 dk arasında değişen zamanlarda polimerin erime sıcaklığının hemen altındaki plakalarda gerçekleştirilir (Baker 2004).

Çok yaygın olarak kullanılan ters faz dönüşümü metodu ise polimerik membranlarda revaçtadır. Bu yöntem ortalama derişimdeki polimer çözeltisinin faz ayrımını içerir; ortam, polimerin sürekli fazı ve çözücünün ise bir araya toplanarak küçük kümeler oluşturduğu jel biçimindedir. Bu küçük kümelere çözücünün uzaklaştırılmasıyla makrogözenekli boşluklar meydana gelir (Salt ve Dinçer 2006).

Şekil 2.18’de gösterildiği gibi ters faz dönüşümünde biraz önce yukarıda anlatıldığı gibi çözelti istenilen kalınlıkta Doctor’s blade denilen film çekme aparatıyla düz bir yüzeye çekildikten sonra çözelti içerisindeki çözücü alabilecek bir koagülasyon banyosuna daldırılır ve gözenekli membran oluşturulur (Ulbricht 2004; Baker 2004).



**Şekil 2.18:** Ters faz tekniği

Diğer bir yöntem ise “track-etch” denilen film yüzeyinin partiküllerle aşındırılıp daha sonra filmi, aşınmayı devam ettirecek kimyasallara daldırılarak gözenek oluşturulması yöntemidir. Ağır partiküller filmden geçerek polimer zincirlerini kırar ve ardında aşındırıcı kimyasallara duyarlı polimer molekülleri bırakır.

Diğer kullanılan metodlar ise gerdirerek filmi çatlatıp gözeneklerin oluşmasını sağlayan gerdirme metodu, sinterleme metodu, kaplama, boşluk oluşturma ve benzeri türetilmiş metodlar mevcuttur.

#### **2.4 Polimerik membran malzemeleri**

Genel olarak membranlarda kullanılan malzemelerin seçiminde;

- Yüksek pH aralığında çalışabilme
- Bakımının kolay olması
- Mekanik özelliklerinin iyi olması
- Düşük maliyet
- Bakımının kolay olması
- Kirlenme dayanımının yüksek olması

gibi kriterler göz önünde bulundurulmaktadır (Sivakumar, Mohan ve Rangarajan 2006; Merdaw, Sharif ve Derwish 2010; Ramakrishna, Ma ve Matsuura 2011). Her polimerik malzeme membran prosesleri için tercih edilmemektedir. Tercih edilenlerin başında selüloz ve türevleri gelmektedir ve kloro karşı dirençli olmalarından dolayı su arıtımında avantajlıdır. Sıcaklığa, biyolojik ayrışmayı asit ve alkali hidrolize karşı hassas olmalarına rağmen, tuzsuzlaştırma, yumuşatma, dezenfeksiyon ve durulama işlemlerinde geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Tercih edilen diğer bir polimer ise poliamidlerdir. Poliamidler CA'dan daha geniş pH aralığında çalışabilmektedirler fakat klorlu atıklara karşı hassasiyeti vardır ve çabuk kirlenme eğilimi göstermektedirler (Şenol 2011)

Membran proseslerinde yaygın olarak kullanılan diğer bir polimer ise Polisülfon ve Poli(eter sülfon)'dur. PSf ve türevlerinin mükemmel mekanik özellikleri ve kimyasal dayanımının çok yüksek olması ve pH toleransının 1-13 arasında olması kendisini ön plana çıkarmaktadır. PSf membranlar genellikle MF ve UF membranlarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Copper 2013). İlerleyen başlıklarda PSf daha ayrıntılı işlenecektir.

Ayrıca, PVDF, PP, PMMA, PTFE, PC, PVC gibi pek çok polimerik malzemede membran yapımında kullanılmaktadır (Baker 2004).

### 2.4.1 Polisülfon

Polisülfon (PSf), bisfenol A ve 4,4'-diklorodifenilsülfon monomerlerinden hazırlanan saydam bir termoplastiktir. İlk ticari polisülfon Udel (Union carbide) tarafından ve ardında da Astrel 360 (3M) şirketleri tarafından üretilmiştir. Carborundum ve BASF ise diğer önemli ticari Psf üreticileridir. Ticari polisülfonlar lineerdirler ve Tg değerleri 180-250 °C arasındadır. Sürekli kullanım sıcaklığı olarak 150-200 °C belirtilmektedir. PSf işleme sıcaklığı 300 °C civarındadır. PSf polimeri polar olmasına rağmen, iyi elektriksel izolasyon özelliklere sahiptir ayrıca yüksek termal ve iyonizasyon radyasyonuna karşı dirençlidir (Baker ve Mead 2004).

Birçok sulu asitlere ve alkaline karşı dayanımı fazladır fakat konsantre sülfürik asit polimere atak edebilmektedir (Baker ve Mead 2004). Polisülfonun ana zincir yapısı doğrudan fiziksel özelliklerini belirlemekle beraber farklı uygulamalarda gerekli olan performans için uygunluğu belirler. Doğrusal polimerin ana zincirinde yer alan para konumundaki aril grupları termoplastik şekillendirme için gerekli olan akış özelliklerini, iyi mekanik özellikleri ve tokluğu yapıya sağlamaktan birinci derecede sorumludur (Kaya 2012).

PSf'nin yapısının neredeyse tamamının amorf yapıda olması şeffaflık kazandırırken ticari PSf'de açık sarı renk kendini belli etmektedir. Bu açık sarı renk polimerin sentezlenirken maruz kaldığı yüksek sıcaklık sebebiyle oluşmaktadır (Kaya 2012).

PSf'nin yapısının amorf olması sebebiyle son ürün kullanım sırasında yüksek sıcaklıklara çıktığında boyutsal kararlılığını korur. PSf bu özelliği sayesinde pek çok mühendislik ve elektronik teçhizatlarında kullanıma elverişli hale gelmektedir (Kaya 2012). Çeşitli polisülfon türlerinin fiziksel, termal ve optik özellikleri Çizelge 2.3'de belirtilmiştir. Polisülfon saf haliyle bile çok yüksek rijitlik ve tokluk gösteren bir polimerdir. Polisülfonların oda sıcaklığındaki mekanik dayanım ve tokluk değerleri geleneksel alifatik ana zincire sahip amorf plastiklere kıyasla oldukça yüksektir. Oldukça geniş bir sıcaklık ve çekme hızı aralığı için yük altında polisülfonlar plastik akma özelliği sergilerler (Kaya 2012).

Polisülfonlar kaynayan su, yüksek basınçlı buhar, mineral asitler, bazlar ve tuzların yüksek sıcaklıktaki sulu çözeltilerine oldukça yüksek dirence sahiptirler. Bu direnç



polikarbonatlar, poliesterler, poliamidler ve polieterimidler gibi diğer yüksek performanslı mühendislik polimerlerinde bulunmadığından bu şartları içeren uygulamalarda polisülfon ön plana çıkmaktadır (Kaya 2012).

**Çizelge 2.3:** Çeşitli polisülfonların fiziksel ve termal özellikleri (Kaya, 2012)

Özellik	ASTM Test Yöntemi	Polisülfon	Poli(eter sülfon)	Poli(fenil sülfon)
Renk	-	Açık sarı	Açık kehribar	Açık kehribar
Bulanıklık(%)	-	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf
Işık geçirgenliği(%)	-	80	70	70
Refraktif İndeks	D1505	1,63	1,65	1,67
Yoğunluk (g/mL)	D1505	1,24	1,37	1,29
Camsı geçiş sıcaklığı(°C)	-	185	220	220
Deformasyon sıcaklığı(°C)	D 648	174	204	207
Devamlı çalışma sıcaklığı (°C)	-	160	180	180
Isısal Genleşme Katsayısı	D96	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$
Termal İletkenlik (W/mK)	C177	0,26	0,18	0,35
Su absorpsiyon(%) 24 saat	D570	0,22	0,61	0,37
Su absorpsiyonu (%)denge	D570	0,62	2,1	1,1
Kalıp çekme (cm/cm)	D955	0,005	0,006	0,006
TGA da %10 luk kütle kaybı sıcaklığı havada	-	507	515	550
TGA da %10 luk kütle kaybı sıcaklığı azot atmosferinde	-	512	547	550

#### 2.4.1.1 PSf'nin sülfonasyon reaksiyonu

Membranlar polimerlerin uygulama alanlarında oldukça önemli bir yere sahiptirler. Membranlarda yeni uygulamaların gelişimi için dikkat çeken polimerlere ihtiyaç duyulmaktadır. Yüksek performanslı mühendislik plastiği olarak polisülfonlar yüksek camsı geçiş sıcaklığı, iyi mekanik özellikleri, mükemmel termal ve kimyasal kararlılık özelliklerine sahiptirler. Bu özellikleriyle membran uygulamalarında tercih edilmektedirler (Guan ve diğ. 2005).

PSf gibi malzemeler membranlar için ihtiyaç duyulan tüm özelliklere sahip değildirler. PSf'ların membran uygulamalarında ki en önemli sorunu hidrofobik karakterde olmalarından kaynaklanmaktadır. Bu istenmeyen özellikler belirli modifikasyonlarla giderilerek PSf'nun performansı artırılabilir. Sülfonasyon reaksiyonları PSf'nin hidrofiliğini geliştirmek amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır (Guan ve diğ. 2005).

Sülfonasyon, tipik bir elektrofilik yer değiştirme reaksiyonudur. Elektronegativitesi daha yüksek olan oksijen atomları, kükürten elektron yoğunluğunu çektikleri için bir elektrofilik merkez oluşur. Bu elektrofilik merkez, en yüksek elektron yoğunluklu pozisyondaki aromatik halkanın delokalize elektronları ile reaksiyona girebilir. Aromatik halkadaki en yüksek elektron yoğunluğunu halkanın çevresine yerleşmiş bulunan diğer grupların cinsleri ve pozisyonları belirler. Cl-, NH<sub>2</sub>-, OH-, SH- gibi gruplar elektron yoğunluğunu artırarak sülfonasyon reaksiyonunun kolayca ilerlemesini sağlarken, =NR<sub>2</sub>, =O gibi elektron yoğunluğunu azaltan gruplar reaksiyonun daha yavaş ilerlemesine sebep olur (Ekmekyapar Torun 2011).

Sülfonasyon reaksiyonları polimerizasyondan önce (pre-sülfonasyon) monomerlerle gerçekleştirilebildiği gibi, polimer halindeki malzemelerle de sülfonasyon (post-sülfonasyon) yapılabilir. Pre-sülfonasyon genellikle sülfonlanmamış monomerle kopolimerizasyonun farklılığına bağlıdır. Post sülfonasyonda ise sülfonasyon derecesi, reaktifin tipiyle, yan gruplarla, reaksiyon zamanıyla ve sıcaklıkla yakından ilişkilidir (Meyer ve Schrickel 2013).

Araştırmacıların çalışmaları incelediğinde polisülfonun sülfonasyonu için çok çeşitli reaktif kullanıldığı gözlemlenmiştir. Bunları sıralamak gerekirse;

- Klorosülfonik asit
- SO<sub>3</sub>
- SO<sub>3</sub> – trietilfosfat kompleksi
- Derişik sülfürük asit
- Asetil sülfat

ilk olarak göze çarpmaktadır. Bu reaktiflerle yüksek sülfonlama derecelerine ulaşılabilir, etkin ve hızlı sonuçlar alınabilmektedir (Kaya 2012).

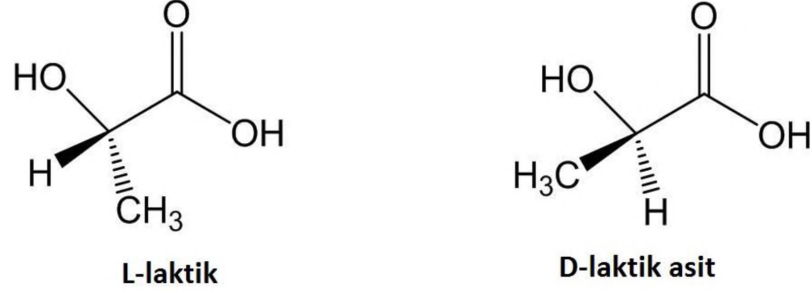
Polimerlerin sülfonasyon reaksiyonları heterojen ya da çözelti halinde homojen fazda gerçekleştirilebilmektedir. Heterojen fazda yapılan sülfonasyonda, düşük kontrol edilebilirlik, reaktifin sadece polimerin yüzeyi ile reaksiyon vermesi, tüm yapıya etki edememesi gibi istenmeyen durumlar gerçekleştiğinden pek istenilen bir yöntem değildir. Homojen çözelti fazında yapılan sülfonasyon reaksiyonlarında çözücünün polimeri tamamen çözmesi ve sülfonasyon reaktiflerinden etkilenmemesi beklenir. Bahsedilen faktörler göz önüne alındığında klorlu aromatik ya da alifatik hidrokarbon çözümlerin tercih edildiği görülmektedir (Kaya 2012).

Kloroform, diklorometan, dikloroetan ve triklorobenzen bu çözücülere en iyi örnek teşkil etmektedir. Bu çözümlerle hazırlanan çözeltideki polimerin ve çözücünün yüksek hidrofobik karakteri sülfonasyon reaktiflerinin hidrofilik karakteriyle zıtlık gösterdiğinden bir uyumsuzluk ortaya çıkmaktadır. Bu uyumsuzluk ise reaksiyon sırasında yüksek karıştırma ile telafi edilebilmektedir. Yüksek sülfonasyon dereceli reaksiyonlarda ise uyumsuzluktan daha ziyade büyük sorunlarla karşılaşmaktadır. Sülfon gruplarının polisülfonun yapısına dahil oldukça çözünme ve diğer özelliklerinde değişimlere sebep olmaktadır. Çözündüğü çözücü içinde çökmeler meydana gelmeye başladığından yan reaksiyonlar ve zincir kırılmaları gibi sorunlar oluşmaktadır (Kaya 2012).

#### **2.4.2 Poli(laktik asit) (PLA)**

Ticari PLA, PLLA ve PDLA'nın karışımıdır ya da LLA ve DLLA'nın polimerizasyonundan elde edilen kopolimer PDLLA'dır. PLA'nın birçok özelliği D- ve L- enantiyomerlerinin oranlarının kontrol edilmesiyle ve polimerdeki enantiyomerlerin düzenlenmesiyle değiştirilebilir. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen laktik asit monomeri genellikle LLA şeklinde mevcuttur. Laktik asit monomeri genellikle karbonhidrat fermentasyonu ya da kimyasal sentezler yoluyla elde edilmektedirler. Süt asiti olarak da bilinen laktik asit, asimetric karbon ve optik açıdan aktif iki konfigürasyonu ile D-, L- ve meso izomerleri olarak doğada bulunan basit hidroksilli asittir. Şekil 2.19'da bu izomerlerin kimyasal yapısı gösterilmektedir (Lee, Rahmat ve Rahman 2012).

PLA'nın yüksek moleküler ağırlıklı ( $M_w > 100.000$ ) polimeri istendiğinde genellikle laktik asitin halka açılması polimerizasyonu yoluna başvurulmaktadır. Bu polimerizasyon yöntemi, çözelti, yığın, eriyik ve süspansiyon polimerizasyonu yöntemleriyle başarılı şekilde gerçekleştirilmektedir.



**Şekil 2.19:** Laktik asit izomerleri

PLA'nın özellikleri, moleküler karakteristiğe bağlı olduğu kadar kristalinite, kürecik boyutu, morfoloji, zincir dolaşıklığı derecesi gibi düzenli yapıların varlığıyla da doğrudan bağlantılıdır. PLA'nın fiziksel özellikleri laktik asitin stereo-kopolimerlerinin enantiyomerik saflığıyla ilişkilidir. PLA tamamen amorf olabildiği gibi %40'a kadar da kristaliniteye sahip olabilmektedir. LLA içeriği %90'dan yüksek olan PLA'lar kristalin olmaya meyillidir. PLLA oranı azaldıkça PLA'nın erime sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığı ve kristalitesi düşüş gösterir (Avérous 2008; Lee, Rahmat ve Rahman 2012).



**Şekil 2.20:** PLA'nın halka açılması polimerizasyonu

PLA'nın termal dayanıklılık ve darbe dayanımı gibi özellikleri tercih edilen geleneksel polimerden daha zayıf değerler göstermesine rağmen PLA'nın mekanik özellikleri yüksek modülüne sahip polimerlerin özellikleriyle karşılaştırılabilir

durumdadır (Perego ve Cella 2010). Çizelge 2.4’de PLA’nın mekanik özellikleri verilmiştir.

**Çizelge 2.4:** PLA’nın mekanik özellikleri

<b>Özellik</b>	<b>Değer</b>	<b>Birim</b>
Young modülü	350-2800	MPa
Gerilim direnci	10-60	MPa
Uzama	1,5-380	%
Eğilme dayanımı	0,89-1,03	MPa
Darbe dayanımı	0,16-1,35	J/cm

Amorf olan PDLA genellikle biyomedikal cihazlarda ve özellikle yavaş salımlı ilaç sistemlerinde kullanılırken, yarı kristalin PLLA ise yüksek mekanik ve termomekanik özellikler gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadır. PLA genellikle iyi mekanik özelliklere sahip olarak anılırlar ve elastik modülü 3000-4000 MPa değerleri arasında değişim göstermektedirler ve gerilme dayanımı 50-70 MPa değerlerindedir. PLA’nın Tg sıcaklığı 60-70°C sıcaklıkları arasındadır ve oda sıcaklığında kırılma mekanizması yoluyla kırılabilirler. Uzama oranları ise %2-10 arasında değişmektedir ve eğilme modülü yaklaşık 100 MPa değerindedir. Zincir yapısı yönlendirilmemiş PLA oldukça kırılma eğilimindedir fakat iyi mekanik mukavemete ve sertliğe sahiptir. Zincir yapısı yönlendirilmiş PLA’da ise yönlendirilmiş polistirenden daha yüksek performans sergilemekle birlikte PET’e yakın değerlere ulaşır (Perego ve Cella 2010).

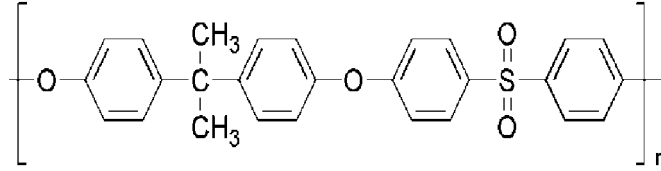


### 3 DENEYSEL YÖNTEM

#### 3.1 Kullanılan kimyasallar

##### *Polisülfon*

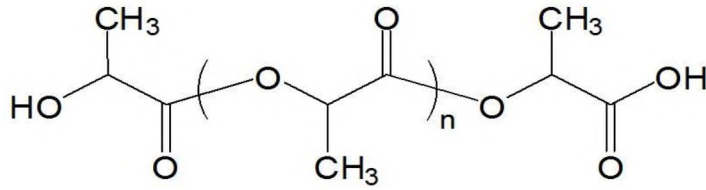
Udel® Solvay marka P-1700 kodlu polisülfon sülfonasyon reaksiyonuyla modifikasyon için kullanılmıştır. Moleküler ağırlığı (Mn) 35000 g/mol'dür. Şekil 3.1'de kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Polisülfon'un kimyasal yapısı

##### *Poli(laktik asit)*

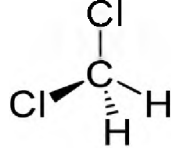
Natureworks Ingeo marka 4000 serisi Poli(laktik asit) PSf ile karışımı yapılmak üzere hiçbir işlem yapılmadan kullanıldı. Şekil 3.2'de kimyasal yapısı gösterilmiştir. Molekül ağırlığı : 140.000 g/mol'dür.



Şekil 3.2 Poli(laktik asit)'in kimyasal yapısı

##### *1,2-Diklorometan (DCM)*

Sigma-Aldrich firmasından temin edilen bu organik çözücü %99 saflıktadır ve üzerinde hiçbir işlem uygulanmadan kullanılmıştır. Şekil 3.3'de kimyasal yapısı gösterilmiştir.



**Şekil 3.3:** 1-2 diklorometan'ın kimyasal yapısı

### ***Tetrahidrofuran (THF)***

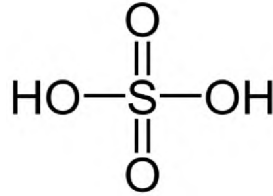
Merck firmasından temin edilmiştir. %99 saflıktadır ve moleküler ağırlık tayini için kullanılmıştır. Şekil 3.4’de kimyasal yapısı gösterilmiştir.



**Şekil 3.4:** Tetrahidrofuran'ın kimyasal yapısı

### ***Sülfirik Asit***

Fluka firmasından temin edilmiştir. %98 saflıktadır. Sülfonasyon reaksiyonunda reaktif olarak kullanılmıştır. Şekil 3.5’de kimyasal yapısı gösterilmiştir.

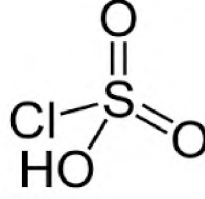


**Şekil 3.5:** Sülfirik asit kimyasal yapısı

### ***Klorosülfonik asit***

Fluka firmasından temin edildi. %98 saflıktadır. Sülfonasyon reaksiyonunda reaktif olarak kullanılmıştır. Şekil 3.6’da klorosülfonik asit’in kimyasal yapısı gösterilmiştir.

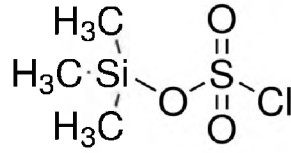




**Şekil 3.6:** Klorosülfonik asit'in kimyasal yapısı

***Trimetilsiliklorosülfonat (TMSCS)***

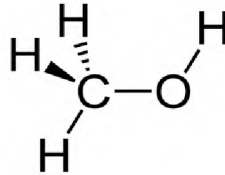
Sigma-aldrich firmasından temin edildi. %99 saflıktadır. Sülfonasyon reaksiyonunda reaktif olarak kullanılmıştır. Şekil 3.7' de kimyasal yapısı gösterilmiştir.



**Şekil 3.7:** TMSCS'nin kimyasal yapısı

***Metanol***

Diklorometan- metanol karışımının destilasyonundan elde edildi. Sülfonlanmış polisülfonun çöktürülmesinde kullanıldı. Şekil 3.8' de kimyasal yapısı gösterilmiştir.



**Şekil 3.8:** Metanol'ün kimyasal yapısı

***Etanol***

Sülfonlanmış polisülfon numunelerini, PLA/PSf karışım membran numunelerini yıkamak için ve bakteri ekimi sırasında sterilizasyon için kullanılmıştır. Teknik sınıfındadır.

### ***Sodyum Hidroksit***

NaOH

Merck firmasından temin edilmiştir. Sülfonlanmış PSf'da FT-IR analizi için iyon değişiminde kullanıldı.

### ***Agar***

Biyobozunma deneyinde bakterilerin büyüme ortamının oluşturulmasında kullanıldı. Granüle edilmiş, saflaştırılmış Merck marka Agar-Agar kullanılmıştır.

### ***Aspergillus niger***

TUBİTAK Marmara Araştırma Merkezinden temin edilen *Aspergillus niger* biyobozunma deneyinde kullanılmıştır.

### ***Bovin serum albümin (BSA)***

Elde edilen membran numunelerinin verimini analiz etmek amacıyla kullanılan Bovin Serum Albumin Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir.  $\geq 98\%$  saflığa sahiptir.

## **3.2 Kullanılan Cihazlar**

### **3.2.1 Fourier dönüşümlü infrared (FT-IR)**

FT-IR spektrumları ATR aparatına sahip PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR cihazında  $4000-650\text{ cm}^{-1}$  aralığında  $4\text{ cm}^{-1}$  çözünürlükte 16 kez taranarak elde edildi.

### **3.2.2 Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)**

Sülfonlanmış polisülfonların (SPSf) molekül ağırlıkları Viscotek marka GPC ile ölçülmüştür. Cihaz, Viscotek GPCmaxAutosampler sistemli bir pompadan (GPCmax, Viscotek Corp., Houston, TX), ışık saçılım dedektörü (Model 270 dual detector, Viscotek Corp.) ve kırılma indeksi (RI) dedektörü (VE 3580, Viscotek Corp.) oluşmaktadır.  $7.8 \times 300\text{ mm}$ , (LT5000L, mixed, Medium Org and LT3000L, Mixed, Ultra-Low Org) ve bir ön kolondan  $4.6 \times 10\text{ mm}$  (Viscotek, TGuard) iki adet kolonu mevcuttur. Kolonlardan  $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  hızında  $35^\circ\text{C}$ 'de tetrahidrofurana geçmektedir. Veriler Viscotek OmniSEC omni-01 programı kullanılarak alınmıştır.

### 3.2.3 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

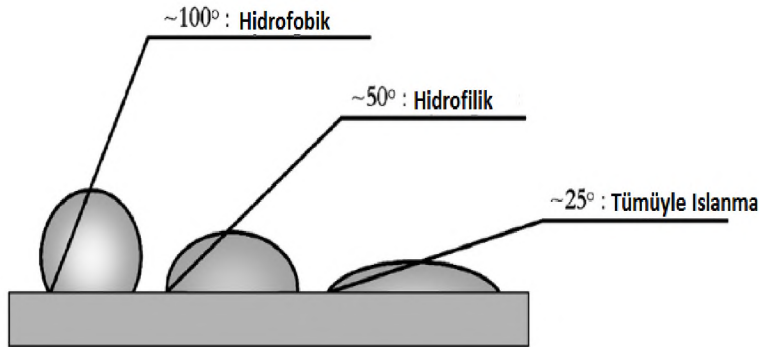
SPSf ve PSf/PLA numunelerinin ısısal geçişleri EXSTAR SII DSC 7020 cihazında, N<sub>2</sub> ortamında 10 °C/dk ısıtma oranıyla 20 °C'den 300 °C'ye kadar çıkılarak gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.4 Termogravimetrik analiz (TGA)

SPSf ve PSf/PLA numunelerinin termal dayanımları EXSTAR S II 6300 TG/DTA cihazında, N<sub>2</sub> ortamında 10 °C/dk ısıtma oranıyla 20 °C'den 700 °C'ye çıkarılarak analiz edildi.

### 3.2.5 Temas açısı mikroskobu

Malzemenin temas açısının belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Modifikasyonlar sonrasında temas açısı ölçme cihazı ile malzemelerin temas açılarındaki düşme belirlenecektir (Goddard and Hotchkiss 2007). Membranların temas açıları Attension Theta Lite marka temas açısı mikroskobuyla ölçülmüştür. Temas açısının belirlenmesi basitçe şematik olarak Şekil 3.9'da gösterilmektedir.



Şekil 3.9: Temas açısıyla hidrofilitenin belirlenmesinin şematik gösterimi

### 3.2.6 Optik mikroskop

OLYMPUS BX51M marka optik mikroskop, membran numunelerinin petri kabı gözlemlene metoduyla gerçekleştirilen biyobozunma deneylerinde *Aspergillus niger* büyümesinin gözlemlenmesi amacıyla kullanılmıştır. 10x ve 20x merceklerle görüntüler alınmıştır.

### 3.2.7 Çekme kopma cihazı

Polimerik bir malzemenin en önemli mekanik bilgileri onun 'çekme gerilmesi-gerinim' eğrisi ile elde edilir. Bu işlem, malzemenin sabit hızla gerdirilmesi sırasında açığa çıkan kuvvetin sürekli olarak ölçülmesi ile yapılmaktadır. Üretilen membranların en düşük ve en yüksek gerilme dayanımları, kopma uzaması, çekme modülü ve çekme dayanımları Yalova Üniversitesi Merkez Araştırma laboratuvarlarımızda bulunan Zwick Roell Z1.0 model statik malzeme test cihazı ile belirlenecektir.

### 3.2.8 Sterlitech karıştırma hücresi

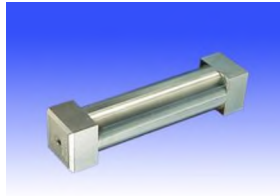
PLA/PSf karışım membranlarının, saf PLA ve PSf membranlarının ve SPSf membranlarının saf su geçirgenliği ve BSA tutma analizleri Sterlitech marka HP4750 karıştırma hücresi ile gerçekleştirildi. Sıkıştırma basınçları 5 bar olarak belirlendi ve 3-6-9 bar basınçlarında analizler gerçekleştirildi. Sıkıştırma için azot gazı kullanıldı.



Şekil 3.10: Sterlitech karıştırma hücresi

### 3.2.9 Film aplikatörü

Polimer çözeltisinin düz yüzeye homojen ve eş kalınlıkta yayılması için 30-60-90-120 µm boşluklu aplikatör ile PLA/PSf karışımlarının filmleri çekildi.



Şekil 3.11: 4 köşeli film çekme aplikatörü

### 3.2.10 Düzlemsel bıçaksız karıştırıcı

Mazerustar marka, KK-250S kodlu maximum 250 g numune karıştırabilen cihaz bıçaksız zıt eksenlerde döndürme yaparak karıştırmayı sağlamaktadır. Çok etkili bir karıştırma etkisi olan bu cihaz PLA/PSf çözelti karışımını hazırlanırken kullanıldı. karışımlar hazırlanırken 90 sn boyunca 9000 devirde 7000 dönüş yaparak karışma sağlanmıştır.



Şekil 3.12: Düzlemsel bıçaksız karıştırıcı

### 3.2.11 Masaüstü buharlı sterilizatör otoklav

Nüve OT 012 masa üstü buharlı otoklavlar, paketsiz malzemelerin ve laboratuvarlarda kullanılan çeşitli malzemelerin basınçlı buhar ile sterilizasyonunun yapılabilmesi için tasarlanmıştır. Cihazın basit yapısı, bir su kaynağına ya da giderine bağlantı ihtiyacı duyulmadan çalışma imkânı sunar.

Biyobozunma deneyleri için yapılacak bakteri ekimi sırasında gerekli cam eşyaların ve spatüllerin 121°C'de 15 dk sterilizasyonu için kullanılmıştır.



Şekil 3.13: Sterilizatör

### 3.3 Karakterizasyonlar

#### 3.3.1 Su tutuma kapasitesi

Numunelerin su tutma kapasiteleri gravimetrik yöntem ile tespit edilmiştir. Sülfonlanmış PSf'ler, farklı beherlerde hassas tartıda tartılarak 105 °C'deki etüvde kütleleri sabitlenene kadar bekletildi. PLA/PSf karışım membranları ise 1x1 cm<sup>2</sup> boyunda kesilip tartıldıktan sonra 75 °C'deki etüvde 48 saat bekletildi. Tüm numuneler daha sonra oda sıcaklığında saf suda 24 saat bekletildikten sonra süzgeç kağıdıyla fazla su alınarak numunelerin tartımı gerçekleştirilmiştir.

Aşağıdaki eşitlikte gösterildiği gibi kuru ve ıslak numunelerin kütleleri farkının, kuru numunelerin ağırlıklarına bölünerek su tutma oranları hesaplanmıştır.

$$\% WU = \frac{W_{Islak} - W_{kuru}}{W_{kuru}} \times 100 \quad (3.1)$$

% WU= Su tutma kapasitesi (% water uptake)

W<sub>Islak</sub>= Islak numunenin ağırlığı

W<sub>kuru</sub>= Kuru numunenin ağırlığı

#### 3.3.2 Saf su geçirgenliği

PLA/PSf , PLA ve PSf membranların saf su geçirgenliği Sterlitech HP4750 karıştırma hücresi ile ölçülmüştür. Örnekler karıştırma hücresine yerleştirilecek boyutlarda kesildikten sonra hücre içerisine yerleştirilip içine 100 mL saf su konulmuştur. Karıştırma sağlaması için karıştırma hücresine özel balıklardan yerleştirilip üst kapağı vidalar yardımıyla sıkılarak kapatılmıştır.

Membranın gözeneklerinin ideal akıya ulaşması için öncesinde 5 bar basınçta azot gazıyla basınç uygulanmıştır. Daha sonra 3,6 ve 9 bar basınç değerlerinde membrandan geçen saf su miktarı 2 dakika arayla kayda alınmıştır. Bu sonuçlara göre denklem (3.2) yardımıyla saf su akısı değerlerine ulaşılmıştır.

$$J = \frac{V}{S \times t} \quad (3.2)$$

Denklem 3.2 'deki J, Akı (L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>) ; V (L), membrandan geçen çözeltinin hacmini; S (cm<sup>2</sup>) membranın aktif yüzey alanını; t (saat) filtrasyon zamanını göstermektedir.

### 3.3.3 Ulaşılan sülfonasyon yüzdesinin hesaplanması

(Iojoiu et al. 2006), sülfonasyon derecesinin hesaplanmasının FT-IR spektroskopisiyle sağlanabileceğini bildirmiştir. PSf spektrumunda SPSf (asidik form) SO<sub>3</sub><sup>-</sup> gerilme bandında gizlenmiş durumdadır fakat SPSf, Na ile işlendiğinde SPSf-Na (Sodyum formu) açık bir şekilde görülmektedir. Bu yüzden birçok analizde alkalın form kullanılmaya yönelindiğini bildirmişlerdir.

Sülfolanmış PSf daki -SO<sub>3</sub>H gruplarındaki H<sup>+</sup> yerine Na<sup>+</sup> değişimi sağlanarak spektrumda daha net görülme sağlanmaya çalışılmıştır.

Sülfolanmış polisülfonun Na ile işlenmesi iki farklı şekilde yapılmıştır. İlki, NaOH ile 0,1 N'deki sulu çözelti hazırlanmıştır ve 0,1 gr SPSf'lar bu çözeltilere eklenerek 2 gün süreyle değişime tabi tutulmuşlardır. İkincisi ise, NaCl ile 0,25 N'deki sulu çözeltisi hazırlanarak aynı işlemler gerçekleştirilmiştir.

FT-IR spektrumunda 1028cm<sup>-1</sup> ve 1014 cm<sup>-1</sup> dalga boylarındaki absorbands değerleri oranlanarak CEC (kasyonik değişim kapasitesi) değeri bulunmuştur. Genellikle sülfon grubunun içeriği sülfonasyon derecesiyle (*f*) ifade edilir. Sülfonasyon derecesi ile CEC arasındaki ilişki;

*f*: (mol H<sup>+</sup> /birim ünite)deki monomer)

$$CEC = \frac{A_{1028 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1014 \text{ cm}^{-1}}} \quad (3.4)$$

$$CEC = \frac{f \times 1000}{442 + f \times 80} \text{ mol } \frac{H^+}{kg} \quad (3.5)$$

Bu formüllere göre sülfonasyon derecesi nicel olarak tespit edilmiştir.

### 3.3.4 Petri kabında gözlemlenebilirlik yöntemiyle mikroorganizmalara karşı direnç testi

Testi yapılacak malzemeden 2.5 cm<sup>2</sup> x 2.5 cm<sup>2</sup> ebatlarında en az üç'er adet kesildi. Kesilen test malzemelerin ağırlıkları sabit kalana kadar her iki saatte bir okundu ve 6 saatin sonunda değerler sabit kalana dek 40 °C'de kurutmaya devam edildi. Sabit kalan değerleri başlangıç değerleri olarak kayıt altına alındı. Çalışmada kullanılanlara kadar desikatörde bekletildi.

Sterilizasyon amaçlı çalışmada kullanılacak cam malzemeler, ince 1 cm düz uçlu spatüller ve petri kapları çalışmaya başlamadan önce otoklavda 121 °C’de 15 dakika süresince sterilize edildi.

Katı besiyeri hazırlanmasında kullanılacak agar’ın % 2’lik çözeltisi destile su ile hazırlandı ve otoklavda sterilize edildi. Hazırlanacak agar çözeltisi miktarı kullanılacak petri kabının hacmine ve sayısına göre belirlendi. Otoklavdan agar alındıktan sonra 40°C ‘ye kadar soğutuldu. Ve daha önceden sterilize edilmiş cam petri kaplarına alev altında ilave edildi. Agarlı petri kapları bir gece bekletildi.

Ertesi gün steril küçük düz kenarlı (1 cm) spatül kullanılarak 1cm<sup>2</sup> ebatlarında *Aspergillus niger* bakterisi alındı ve petri kabında agar’a ekim yapıldı. Daha sonra önceden hazırlanmış olan test numuneleri iki ayrı beherde hazırlanmış etanol çözeltilerine ve en sonunda destile su çözeltisine daldırıldıktan sonra peçete ile kurutuldu ve ekimin üzerine dikkatli bir şekilde yerleştirildi. Sıcaklığı ayarlanmış etüve dikkatlice yerleştirildi.

28 gün sonunda test numuneleri alındı ve gözlem yapıldı. İlk önce gözle gözlem yapıldıktan sonra mikroskop ile gözlem yapıldı.

İki ayrı beherde hazırlanmış etanol çözeltilerine ve en sonunda destile su çözeltisine daldırıldıktan sonra peçete ile kurutuldu. Ağırlıkları sabit kalana kadar etüvde bekletildi. Ağırlıkları sabitlendiğinde tartımları alındı. Sonuçlar kalitatif ve kantitatif olarak değerlendirildi.

### **3.4 Sülfonasyon reaksiyonu için reaktif seçimi**

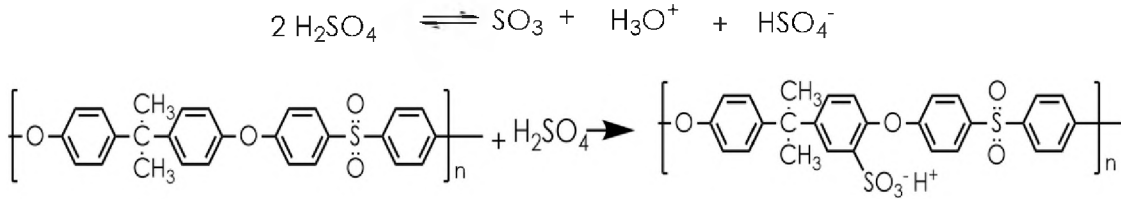
#### **3.4.1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile %20 sülfonlama yüzdeli polisülfonun hazırlanması**

Reaktif olarak, fluka marka %98 saflıkta H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Udell® Solvay P-1700 ticari amaçlı polisülfon, çözücü olarak 1,2 diklorometan (DCM) (Sigma-Aldrich %99,5) kullanıldı.

100 gr polisülfon hassas terazide tartıldı. 680 mL (900 gr) DCM 3 boyunlu 2 L’lik cam balona alınıp IKA C-MAG HS7 dijital mekanik karıştırıcıdaki su banyosuna yerleştirildi. Çözücünün içine oval 35x16 mm manyetik balık atılıp 350 rpm’de karıştırılmaya başlandı. Daha sonra 100 gr polisülfon yavaş yavaş cam balona



eklendi. Polisülfon-diklorometan homojen bir şekilde karıştıktan sonra sıcaklık 35°C'ye sabitlenip çözelti argon gazından geçirildi. 100 gr polisülfonun zincirleri içindeki polisülfon ünitesinin molünün %20'sinin sülfonlanması için gereken reaktif miktarı hesaplandı. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1-2 diklorometan ile 1:1 oranında seyreltildikten sonra çözeltiye damla damla eklendi. Şekil 3.14'de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile PSf'nin sülfonasyon reaksiyonunun kimyaal gösterimi mevcuttur.



**Şekil 3.14:** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile PSf'nin sülfonasyon reaksiyonu

Birim üitedeki polisülfonun molekül ağırlığı:

$$M_A = 442 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Bu polisülfon zincirinde ortalama 90 birimin mevcut olduğu varsayıldı.

$$90 \times \text{Birim } M_A = \text{Ortalama zincir } M_A \quad (3.6)$$

$$90 \text{ birim} \times 442 \text{ g/mol} = 39780 \text{ g/mol}$$

Udell® P-1700 polisülfonun Molekül Ağırlığı ( $M_w$ )  $\cong 40000 \text{ g/mol}$

$$\frac{m_{\text{polimer}}}{M_A \text{ polimer}} = n_{\text{polimer}} \quad (3.7)$$

$$\frac{100}{40000} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol PSf}$$

$$n_{\text{polimer}} \times \text{Ortalama birim sayısı}_{\text{Bir polimer zinciri}} = n_{\text{polimer birimi}} \quad (3.8)$$

$$2,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 90 = 0,225 \text{ mol}$$

$$n_{\text{polimer birimini}} \times \% \text{ sülfonlanacak birim} = n_{\text{sülfonasyon reaktifi}} \quad (3.9)$$

$$0,225 \text{ mol} \times \frac{20}{100} = 0,045 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4\text{nin } M_A = 98,079 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$n \times M_A = m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \quad (3.10)$$

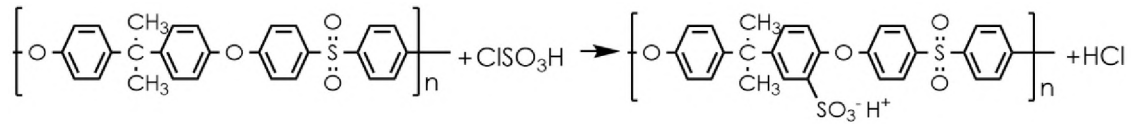
$$0,045 \text{ mol} \times 98,079 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 4,4135 \text{ gr } H_2SO_4$$

Cam balonun girişleri kapatıldı. Reaksiyon 4 gün boyunca aynı sıcaklıkta sürdürüldü. 96 saat sonunda sülfolanmış PSf 1:10 oranında teknik metanol'de WiseStir HS-30D karıştırıcıda çöktürüldü. Çöken polimer süzülüp etüvde 55 °C'de 48 saat kurutuldu.

### 3.4.2 ClSO<sub>3</sub>H ile %20 sülfonlama yüzdeli polisülfonun hazırlanması

Reaktif olarak, fluka marka %99 saflıkta ClSO<sub>3</sub>H, Udell® Solvay P-1700 ticari amaçlı polisülfon, çözücü olarak 1,2 diklorometan (DCM) (Sigma-Aldrich %99,5) kullanıldı.

100 gr polisülfon hassas terazide tartıldı. 680 mL (900 gr) DCM 3 boyunlu 2 L'lik cam balona alınıp IKA C-MAG HS7 dijital mekanik karıştırıcıdaki su banyosuna yerleştirildi. Çözücünün içine oval 35x16 mm manyetik balık atılıp 350 rpm'de karıştırılmaya başlandı. Daha sonra 100 gr polisülfon yavaş yavaş cam balona eklendi. Polisülfon-diklorometan homojen bir şekilde karıştıktan sonra sıcaklık 35°C'ye sabitlenip çözelti argon gazından geçirildi. 100 gr polisülfonun zincirleri içindeki polisülfon ünitesinin molünün %20'sini sülfonlayacak reaktif miktarı hesaplandı. ClSO<sub>3</sub>H, 1-2 diklorometan ile 1:1 oranında seyreltikten sonra şırınga ile damla damla çözeltiye eklendi. Şekil 3.15'de ClSO<sub>3</sub>H ile PSf'nin sülfonasyon reaksiyonunun kimyasal gösterimi mevcuttur.



**Şekil 3.15:** ClSO<sub>3</sub>H ile PSf'nin sülfonasyon reaksiyonu

Birim ünitedeki polisülfonun molekül ağırlığı

$$M_A = 442 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Bu polisülfon zincirinde ortalama 90 birimin mevcut olduğu varsayıldı.

$$90 \text{ birim} \times 442 \text{ g/mol} = 39780 \text{ g/mol}$$

Udell® P-1700 polisülfonun Molekül Ağırlığı ( $M_w$ )  $\cong 40000 \text{ g/mol}$

$$\frac{100}{40000} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol PSf}$$

$$2,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 90 = 0,225 \text{ mol}$$

$$0,225 \text{ mol} \times \frac{20}{100} = 0,045 \text{ mol ClSO}_3\text{H}$$

$$\text{ClSO}_3\text{H nun } M_A = 116,52 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$0,045 \text{ mol} \times 116,52 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 5,2434 \text{ gr ClSO}_3\text{H}$$

Cam balonun girişleri kapatıldı. Reaksiyon 4 gün boyunca aynı sıcaklıkta sürdürüldü. 96 saat sonunda sülfolanmış PSf 1:10 oranında teknik metanol'de WiseStir HS-30D karıştırıcıda çöktürüldü. Çöken polimer süzülüp etüvde 55 °C'de 48 saat kurutuldu.

### 3.4.3 TMSCS ile %20 sülfonlama yüzdeli polisülfonun hazırlanması

Reaktif olarak, Trimetilsiliklorosülfonat (Sigma-Aldrich %99), Udell® Solvay P-1700 ticari amaçlı polisülfon, çözücü olarak diklorometan (DCM) (Sigma-Aldrich %99,5) kullanıldı.

100 gr polisülfon hassas terazide tartıldı. 680 mL (900 gr) DCM 3 boyunlu 2 L'lik cam balona alınıp IKA C-MAG HS7 dijital mekanik karıştırıcıdaki su banyosuna yerleştirildi. Çözücünün içine oval 35x16 mm manyetik balık atılıp 350 rpm'de karıştırılmaya başlandı. Daha sonra 100 gr polisülfon yavaş yavaş cam balona eklendi. Polisülfon-diklorometan homojen bir şekilde karıştıktan sonra sıcaklık 35 °C'ye sabitlenip çözelti argon gazından geçirildi. 100 gr polisülfonun zincirleri içindeki polisülfon ünitesinin molünün %20'sini sülfolayacak reaktif miktarı hesaplandı.

Birim üitedeki polisülfonun molekül ağırlığı:

$$M_A = 442 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Bu polisülfon zincirinde ortalama 90 birimin mevcut olduğu varsayıldı.

$$90 \text{ birim} \times 442 \text{ g/mol} = 39780 \text{ g/mol}$$

Udell® P-1700 polisülfonun Molekül Ağırlığı ( $M_w$ )  $\cong$  40000 g/mol

$$\frac{100}{40000} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol PSf}$$

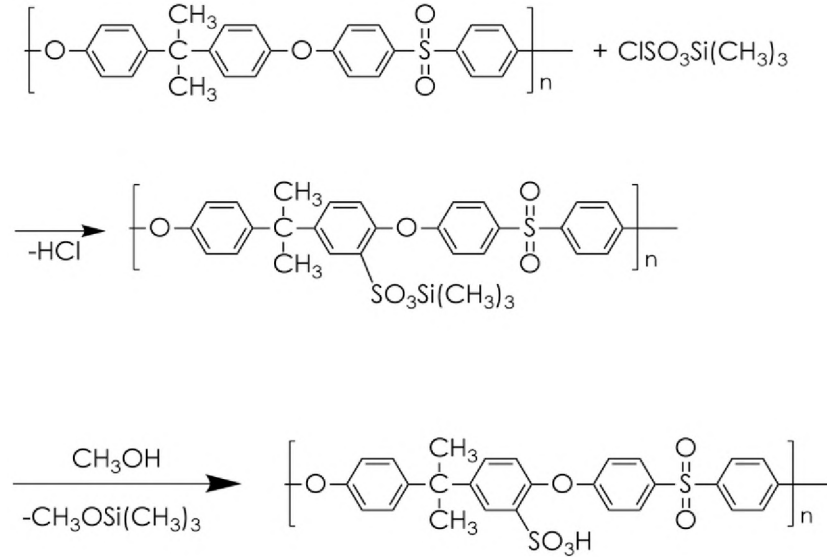
$$2,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 90 = 0,225 \text{ mol}$$

$$0,225 \text{ mol} \times \frac{20}{100} = 0,045 \text{ mol TMSCS}$$

$$\text{TMSCS'nin } M_A = 188,72 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$0,045 \text{ mol} \times 188,72 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 8,49 \text{ gr TMSCS}$$

8,49 gr TMSCS reaktifi argon gazı altındaki polimer çözeltisine damla damla eklendi. Reaksiyon 96 saat sürdürüldü. 96 saat sonunda sülfolanmış PSf 1:10 oranında Düzeyleb'dan temin edilen teknik metanol'de WiseStir HS-30D karıştırıcıda çöktürüldü. Çöken polimer süzülüp etüvde 55 °C'de 48 saat kurutuldu. Şekil 3.16'da TMSCS ile PSf'nin sülfonasyon reaksiyonunun kimyasal gösterimi mevcuttur.



**Şekil 3.16:** TMSCS ile PSf'nin sülfonasyon reaksiyonu

### 3.5 Polisülfonun farklı yüzdelerde TMSCS ile sülfonasyonu

Polisülfon farklı reaktiflerle sülfonlandıktan sonra TMSCS ile %25, %30, %35, %40 oranlarında sülfonasyon reaksiyonları gerçekleştirildi.

%20 sülfonlama reaksiyonunda kullanılan polisülfon türünden burada da aynı miktarda kullanıldı. Çözücü olarak aynı miktarda diklorometan, %20 sülfonlama reaksiyonundaki gibi aynı miktarda tartılıp devamındaki diğer işlemler uygulandı. Polisülfon zincirleri içindeki polisülfon ünitesinin molünün %25, %30, %35 ve

%40'nı sülfonlayacak reaktif miktarı sırasıyla denklem (3.6), (3.7), (3.8) , (3.9) ve (3.10)'da yapılan işlemler ile hesaplandı.

**Çizelge 3.1:** PSF'nin farklı yüzdelerde sülfonasyon için hesaplanan TMSCS miktarları

Hedeflenen Sülfonasyon Yüzdesi	Reaktifin molü	Reaktifin Ağırlığı
%25	0,056	10,56 gr
%30	0,0675	12,94 gr
%35	0,079	14,9 gr
%40	0,09	16,98 gr

### 3.6 PSf/PLA karışım membranlarının hazırlanması

Karışım membranları hazırlanırken çözeltilerden dökme (solution casting) yöntemi uygulanmıştır. Karışımları ve membranlarının hazırlanması adım adım aşağıda belirtilmiştir.

1. Ağırlıkça %15'lik PLA/1,2- diklorometan ve PSf/1,2- diklorometan çözeltilerinin hazırlandı
2. Ağırlıkça 10/90, 30/70, 50/50 oranlarında PLA/PSf çözeltilerinin karıştırma kabına konuldu
3. Film aplikatörü pürüzsüz cam yüzeyine yerleştirildi. Cam yüzeyinin lekesiz ve tozdan arındırılmış olmasına dikkat edildi.
4. Karıştırma kabına konulan çözeltiler düzlemsel bıçaksız karıştırıcı sahip karıştırıcı ile 1,5 dk 9000 rpm/7000 rpm'de zıt eksenlerde karıştırıldı.
5. Karıştırmanın hemen akabinde karışımdan 3 mL şırınga yardımıyla alınıp film aplikatörünün önüne homojen bir şekilde döküldü.
6. Çözelti sabit hızla düzlem üzerinde aplikatör yardımıyla çekildi.

7. Düzlem yüzeyine yayılan çözeltilerin çözücülerinin uçması için aspiratör altında 45 dk bekletildi.



8. Açık havada bekletilen filmler 25°C 'deki saf su banyosuda 10 dk bekletildi.



9. Saf sudan çıkarılan membranlar +4°C deki saf su banyosunda 1 hafta bekletildi.

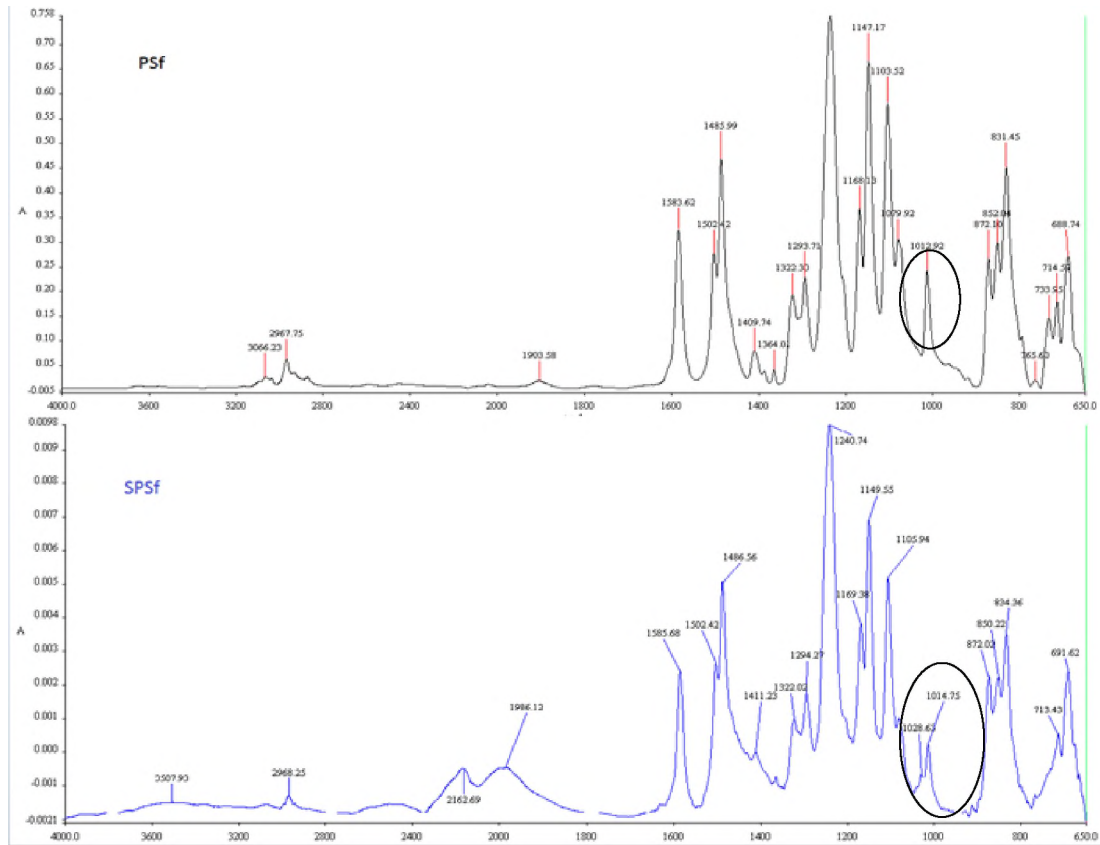


10. 1 haftanın sonunda gerekli testler için numuler hazırlandı.

## 4 DENEYSEL SONUÇLAR

### 4.1 FT-IR Sonuçları

Iojoiu ve diğ. , çalışmasında, PSf ile SPSf-Na arasındaki FT-IR grafiklerinin kapsamlı karşılaştırmaları sonucu saf PSf 'nun FT-IR grafiğindeki  $875\text{ cm}^{-1}$  bandının sülfonasyon reaksiyonuyla modifiye edilen kısma denk geldiği tespit edilmiştir. PSf'nin sülfonasyon yüzdesi arttıkça bu bandın düştüğü gözlemlenmiştir. Aslında bu absorpsiyon, aromatik halkada bir takım düzlem deformasyonuna tekabül etmektedir ve bu aromatik halkaya 1,2 ve 4 pozisyonlarına sübtütüsyon yapıldığında absorpsiyon düşmektedir.



Şekil 4.1: PSf ile Sülfonlanmış PSf'nin FT-IR grafikleri

$A_{875 \text{ cm}^{-1}} / A_{1014 \text{ cm}^{-1}}$  oranını ile hesaplanan CEC (kasyon değişim kapasitesi) sonuçlarının doğruluk payı,  $A_{1028 \text{ cm}^{-1}} / A_{1014 \text{ cm}^{-1}}$  ile hesaplanan CEC sonuçlarının doğruluk payından daha düşük olduğu gözlemlenmiştir (Iojoiu et al. 2006). Şekil 4.1’de de görüldüğü gibi saf polisülfon grafiğinden Ph-O-Ph grubu  $1012 \text{ cm}^{-1}$ ’de tek pik şeklinde görülürken sülfonasyon reaksiyonu sonucu sülfonlanmış PSf grafiğinde bu pik  $1028 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1014 \text{ cm}^{-1}$  olarak ikiye ayrılmıştır.  $1028 \text{ cm}^{-1}$ ’deki pik Ph-O-Ph grubuna takılan  $-\text{SO}_3\text{H}$  grubunu,  $1014 \text{ cm}^{-1}$ ’deki pik ise Ph-O-Ph grubunu göstermektedir.

Bu çalışma ışığında gerekli hesaplamalar yapıldığında Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’deki sonuçlara ulaşıldı.

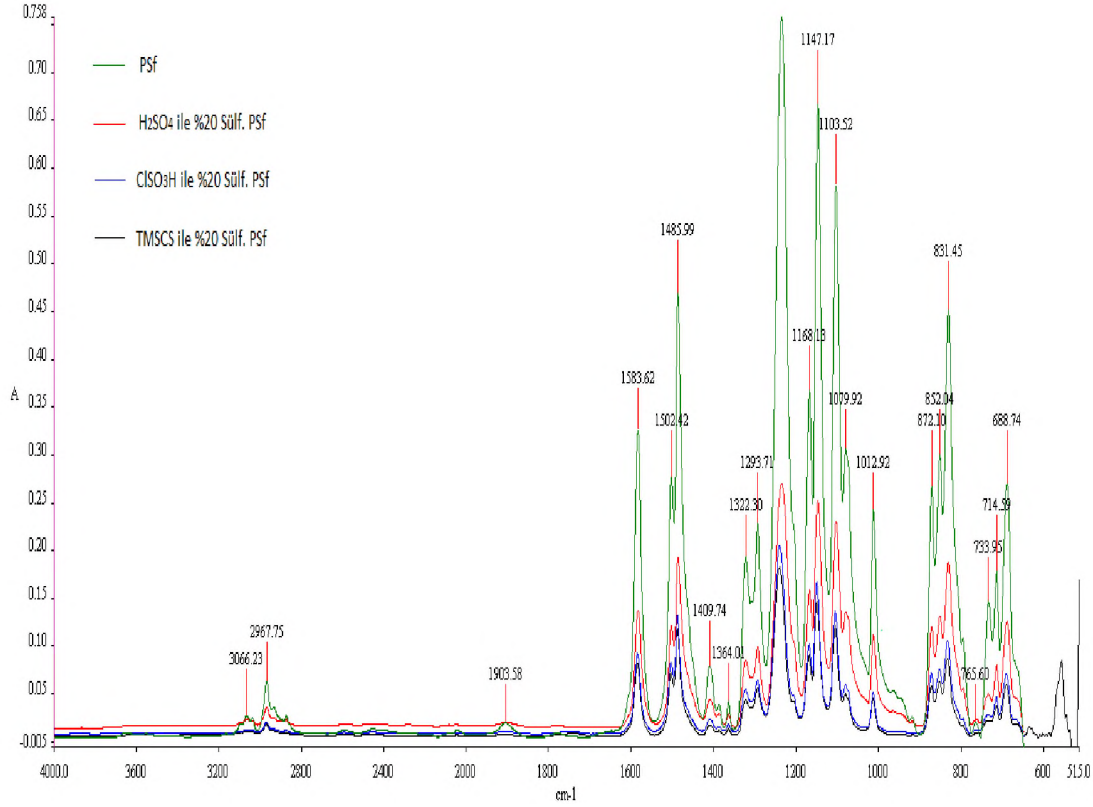
**Çizelge 4.1:** Farklı reaktiflerle sülfonlanmış PSf’lerin hedeflenen sülfonasyon yüzdesine ulaşma verimleri

Polisülfon sülfonasyon reaktif tipleri (%20 Sülfonasyon dereceli)	FT-IR Dalga Boylarındaki Absorbans Değerleri		FT-IR Sonuçlarına Göre Ulaşılan Sülfonasyon Yüzdesi	Hedeflenen sülfonasyona ulaşma verimi (%)
	$1028 \text{ cm}^{-1}$	$1014 \text{ cm}^{-1}$		
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	0,012135	0,033755	14,6	73
<b>ClSO<sub>3</sub>H</b>	0,004880	0,014152	16,1	80,5
<b>TMSCS</b>	0,013968	0,045094	18,1	91,5

TMSCS reaktifinin etkinliğinin yüksek olması nedeniyle %20 sülfonasyon yüzdesinden farklı olarak %25, %30, %35 ve %40 sülfonasyon yüzdeleri de denendi. Sonuçlar Çizelge 4.2’de gösterildiği gibidir.

Şekil 4.2’de görüldüğü üzere saf PSf’nin pikleri en yüksek şiddette görülürken, ClSO<sub>3</sub>H, TMSCS ile sülfonasyonu yapılmış SPSf’nin pikleri düşük şiddette görülmektedir. Bu durumun sebebi, HCl çıkışı gerçekleşmesi sebebiyle zincir kırılmaları meydana gelmesinden kaynaklıdır. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile sülfonasyon reaksiyonu sonucu, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ‘nun korozif yapıya sahip olmasından dolayı, zincir kırılmaları gözlemlendiğinden saf PSf’ye göre daha düşük pik şiddetine sahip olduğu görüldü.





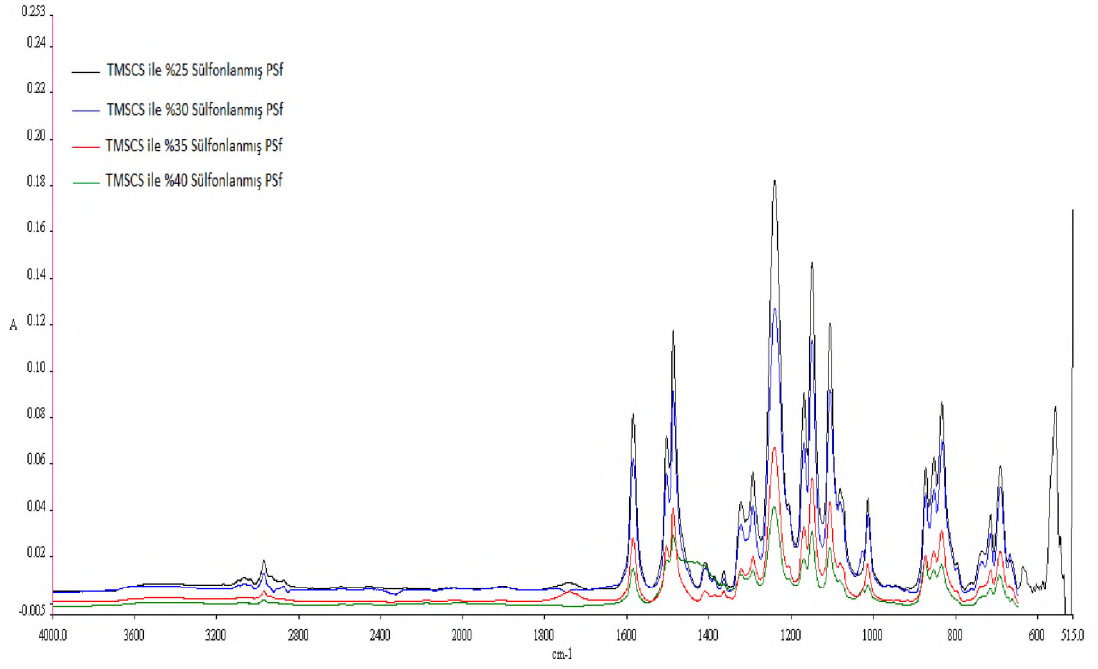
**Şekil 4.2:** Farklı reaktiflerle sülfonlanmış PSF 'lerin FT-IR grafiklerinin karşılaştırılması

**Çizelge 4.2:** TMSCS ile farklı yüzdelerde sülfonlanmış PSF'lerin hedeflenen sülfonasyon yüzdesine ulaşma verimleri

Polisülfonun TMSCS ile hedeflenen sülfonasyon yüzdeleri	FT-IR dalga boylarındaki absorbands değerleri		FT-IR sonuçlarına göre ulaşılan sülfonasyon yüzdesi	Hedeflenen sülfonasyon yüzdesine ulaşma verimi (%)
	$1028\text{ cm}^{-1}$	$1014\text{ cm}^{-1}$		
<b>%25</b>	0,01604	0,03155	%23,42	93,68
<b>%30</b>	0,05426	0,08993	%28,02	93,4
<b>%35</b>	0,01597	0,02185	%34,31	98,02
<b>%40</b>	0,062643	0,078962	%37,44	93,6

Sonuçlara göre en yüksek verimin TMSCS reaktifiyle sağlandığı görülmektedir. TMSCS reaktifi diğer kullandığımız reaktiflere göre daha hidrofobik karakterdedir bununla birlikte bu reaktifinin kimyasal yapısı polisülfonun yapısına benzediğinden sülfonasyon reaksiyonu daha homojen bir fazda gerçekleşmektedir. Bundan dolayı

hedeflenen sülfonasyon yüzdesine daha yakın değerler çıkmaktadır (Iojoiu et al. 2005).



**Şekil 4.3:** TMSCS ile farklı yüzdelerde sülfonlanmış PSF'lerin FT-IR grafiklerinin karşılaştırması

Şekil 4.3'de TMSCS ile farklı yüzdelerde sülfonlanmış PSF'lerin FT-IR grafiklerinin karşılaştırması görülmektedir. Sülfonasyon yüzdesi arttıkça reaktif miktarına bağlı olarak HCl miktarı da arttığından zincir kırılmaları daha çok meydana gelmektedir. Bu zincir kırılmaları arttıkça piklerin şiddetinde düşüşler görülmektedir.

#### 4.2 Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) sonuçları

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ClSO<sub>3</sub>H, ve TMSCS reaktifleri ile sülfonasyonu yapılan polisülfon numunelerinin molekül ağırlıkları, THF de çözülerek GPC ile tayin edildi. SPSf polimerlerinin molekül ağırlıkları dağılımı Çizelge 4.3'de verilmektedir.

**Çizelge 4.3:** Farklı reaktiflerle sülfonlanmış PSf'lerin GPC analiz sonuçları

<b>Sülfonasyon reaktif türüne göre (%20 Sülfonasyon yüzdeli SPSf)</b>	<b>Mw</b>	<b>Mn</b>	<b>HI</b>
<b>Saf PSf</b>	63.939	38.915	1,643
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	58.415	31.500	1,854
<b>ClSO<sub>3</sub>H</b>	36.250	22.670	1,660
<b>TMSCS</b>	34.500	23.783	1,450

Çizelge 4.3'e göre en az zincir kırılması gerçekleşen reaksiyonun H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile sülfonasyon reaksiyonu olduğu sonucuna varılmıştır. TMSCS ve ClSO<sub>3</sub>H reaktifi ile yapılan reaksiyonlar sonucu HCl yan ürünü çıktığından, zincir kırılmaları daha fazla görülmüştür buna bağlı olarak molekül ağırlıkları H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile sülfonlanmış PSf'ye göre daha düşük çıkmıştır.

Farklı oranlarda TMSCS ile sülfonasyonu yapılan polisülfon numuneleri THF'te çözülerek molekül ağırlıkları tayini yapıldı. Sülfonasyon yüzdesi arttıkça reaktifin miktarına bağlı olarak HCl çıkışı da artacağından zincir kırılmaları da orantılı olarak artmıştır. GPC analizleri Çizelge 4.4'de gösterildiği gibidir.

**Çizelge 4.4:** TMSCS ile farklı yüzdelerde sülfonlanmış PSf 'lerin GPC sonuçları

<b>PSF'nun TMSCS ile sülfonasyon yüzdeleri</b>	<b>Mw</b>	<b>Mn</b>	<b>HI</b>
<b>%20</b>	34.500	23.783	1,450
<b>%25</b>	20.850	16.650	1,252
<b>%30</b>	14.614	10.650	1,375
<b>%35</b>	15.248	11.409	1,336
<b>%40</b>	11.768	8.677	1,360

### 4.3 Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları

Termogravimetrik analiz, malzemelerin sıcaklığa bağlı olarak kütle kaybını ölçerken, malzemenin saflığı, bozunma davranışı ve kimyasal kinetiği izlenebilmektedir. Sülfonlanmış polisülfonların %5 ve %10 kütle kaybının hangi sıcaklıklarda gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6 'da verilmiştir.

**Çizelge 4.5:** Farklı reaktiflerle sülfonlanmış PSf'lerin TGA analiz sonuçları

Sülfonasyon reaktif türüne göre (%20 Sülfonasyon yüzdeli SPSf)	%5 Ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklık (°C)	%10 Ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklık (°C)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	505,80	515,47
ClSO <sub>3</sub> H	506,61	515,6
TMSCS	486,05	509,00

Sonuçlara göre farklı reaktiflerle sülfonlanmış PSf'lerin bozunma sıcaklıkları arasında belirgin bir fark olmadığı gözlemlenmiştir. %5 ve %10 ağırlık kaybının olduğu sıcaklıklarda TMSCS ile sülfonlanmış PSf'nin diğer reaktiflere göre dayanımının daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. FT-IR sonuçlarında da görüldüğü üzere reaksiyon veriminin en yüksek TMSCS reaktifi ile yapılan sülfonasyon reaksiyonunun olduğu göz önüne alınacak olursa, bu reaktif ile yapılan reaksiyonlarda zincir kırılmalarına meyilin daha fazla olduğu düşünüldü. Dolayısıyla ağırlık kayıpları daha hızlı gerçekleştiği sonucuna varıldı.

**Çizelge 4.6:** TMSCS ile farklı yüzdelerde sülfonlanmış PSf'lerin TGA sonuçları

PSF'nun TMSCS ile sülfonasyon yüzdelere göre	%5 Ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklık (°C)	%10 Ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklık (°C)
%20	486,05	509,00
%25	326,88	492,43
%30	354,51	493,39
%35	386,70	492,02
%40	305,07	467,84

Polisülfonun, TMSCS ile farklı oranlarda yapılan sülfonasyon reaksiyonlarının TGA sonuçları, belirgin bir şekilde sülfonasyon yüzdesinin arttıkça termal dayanımın azaldığı sonucunu ortaya koymaktadır.

#### 4.4 Diferensiyel taramalı kromatografi (DSC) analizleri

DSC, numuneye yüklenen ısı ile oluşan endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar sonucu değişen ısı miktarına göre tanımlamaya dayalı bir analiz türüdür. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı ve erime sıcaklığının tanımlanmasında sıklıkla başvurulan analiz yöntemidir.

Polisülfonlar amorf yapılu polimerler olduğundan sadece Tg değeri gözlemlenmektedir. Tg sıcaklığı ise polimer zincirlerinin harekete geçmek için ihtiyaç duydukları %2,5'lük serbest hacime ulaştıkları sıcaklıktır. Sülfonasyon reaksiyonları sonucu polisülfonun kristalinitesi artacağından, kristallenen bölgeler amorf bölge içinde %2,5' luk serbest hacime ulaşmalarını zorlaştırırlar. Bu durumda Tg değerinin yükselmesine neden olmaktadır.

Çizelge 4.7'de görüldüğü gibi sülfonasyon yüzdesi arttıkça kristalinite artacağından Tg değerleri de doğru orantılı olarak artış sergilemiştir.

**Çizelge 4.7:** Farklı reaktiflerle sülfonlanmış PSf'ların DSC analiz sonuçları

Sülfonasyon reaktif türüne göre (%20 Sülfonasyon yüzdeli SPSf)	Tg Değerleri (°C)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	182
ClSO <sub>3</sub> H	186
TMSCS	187,9

Çizelge 4.8'den de anlaşıldığı gibi sülfonasyon yüzdesi arttıkça Tg değerleri artış göstermiştir.

**Çizelge 4.8 :** TMSCS reaktifi ile farklı yüzdelerde sülfonlanmış PSf'lerin DSC analiz sonuçları

Sülfonasyon yüzdeleri	Tg Değerleri (°C)
%20	187,9
%25	194,8
%30	195,3
%35	193,9
%40	200,5

#### 4.5 Çekme-Kopma Testi Sonuçları

Numuneler 100 mm x 15 mm boyunda kesilmiştir. Kesilen membranların kalınlığı kumpasla ölçülmüştür. Membran kalınlığı 0,01 mm olduğu görülmüştür. Membranlar 5mm/dk hızla çekilmiştir. Her numune 3 defa analiz edilmiş ve ortalamaları alınmıştır. Çizelge 4.9'da da görüldüğü gibi farklı reaktiflerle sülfonlanmış polisülfon numunelerinin mekanik özellikleri birbirine yakın değerler sergilemektedir. Reaktif değişimine önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

**Çizelge 4.9:** Sülfonasyon reaktif türüne göre SPSf'lerin çekme-kopma testi sonuçları

Sülfonasyon reaktif türüne göre (%20 Sülfonasyon yüzdeli SPSf)	Young Modulus	Akma noktasındaki gerilim ( $\sigma_{akma}$ noktası)	Kopma noktası gerilmesi ( $\sigma_{kopma}$ noktası)	Kopma noktası uzaması ( $\epsilon_{kopma}$ noktası)
	MPa	MPa	MPa	%
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2695,7	61,00	11,77	12,47
ClSO <sub>3</sub> H	2823,3	65,93	13,82	9,10
TMSCS	2779,8	63,35	12,43	14,54

Çizelge 4.10'da belirtildiği üzere PLA/PSf farklı karışım oranına sahip membranların mekanik özellikleri, birbirine yakın değerleri göstermektedir. PLA ve PSf membranların young modulus ve gerilim değerleri birbirine yakındır fakat satın alınan PLA'nın kristalinitesi yüksek olduğundan amorf yapılı PSf'ye göre daha düşük uzama oranına sahiptir. PLA/PSf karışım membranlarının uyumluluk problemi

olduğundan, PLA ve PSf membranlarına göre çok daha az uzama gösterdiklerinden elastik modülüsleri yüksek çıkmıştır. PLA/PSf karışım membranının yapım aşamasında faz ayırmasına uğraması sonucu tüm karışım oranlarında birbirine yakın değerler elde edilmiştir.

**Çizelge 4.10:** PLA/PSf karışım membranlarının çekme-kopma testi sonuçları

Numune membran	Young Modulus	Akma noktasındaki gerilim ( $\sigma_{akma}$ noktası)	Kopma noktası gerilmesi ( $\sigma_{kopma}$ noktası)	Kopma noktası uzaması ( $\epsilon_{kopma}$ noktası)
	MPa	MPa	MPa	%
<b>PLA</b>	1950	40,9	13,0	4,3
<b>PSf</b>	1920	41,2	8,24	13
<b>10/90 PLA/PSf</b>	2165	-	42,0	2,9
<b>30/70 PLA/PSf</b>	2475	-	39,9	2,0
<b>50/50 PLA/PSf</b>	2125	-	39,45	2,0

#### 4.6 Su tutma kapasitesi sonuçları

Çizelge 4.9'deki sonuçlara göre SPSf'lerin sülfonasyon derecesi arttıkça hidrofilitik özellikleri arttığı için su tutma kapasitelerinde de belirgin bir artış trendi gözlemlenmiştir.

**Çizelge 4.11:** TMSCS ile farklı yüzdelerde sülfonlanmış PSf'lerin su tutma kapasitesi sonuçları

Sülfonasyon yüzdesi (TMSCS)	Kurutmadan sonraki tartım değerleri	Suda bekletildikten sonraki tartım değerleri	Su tutma yüzdesi
<b>Saf Polisülfon</b>	1,0374	1,055	%1,7
<b>%20 yüzdeli SPSf</b>	0,9926	1,462	%47,2
<b>%25 yüzdeli SPSf</b>	0,9973	1,502	%50,7
<b>%30 yüzdeli SPSf</b>	0,9868	1,483	%50,2
<b>%35 yüzdeli SPSf</b>	0,9760	1,478	%51,4
<b>%40 yüzdeli SPSf</b>	0,9882	1,526	%54,4

FT-IR ve GPC sonuçlarına bakacak olursak ulaşılan sülfonasyon kinetiğinin en yüksek olduğu reaktif, trimetilsililklorosülfonat reaktifi olduğu görülmektedir. Sülfonasyon yüzdelere oranla molekül ağırlığındaki azalma ise yine en az TMSCS'li reaktiflerle yapılan sülfonasyon reaksiyonunda olduğu görüldü. Bu sonuçlar ışığında TMSCS ile farklı yüzdelerde sülfonlanmış polisülfon numunelerinin su tutma kapasitelerinin incelenmesine yoğunlaşıldı. Sonuçlar çizelge 4.11'de gösterildiği gibidir.

Çizelge 4.12'de PLA/PSf karışım membranlarının su tutma kapasiteleri gösterilmiştir. PSf'na göre hidrofilik olan PLA'nın su tutma kapasitesinin daha yüksek olduğu gözlemlendi. PLA/PSf blenleri arasında belirgin bir fark olmamakla birlikte 50/50 oranına sahip PLA/PSf karışımının su tutma kapasitesi diğer karışımlara nazaran hidrofilitesinin yüksek olduğu sonucuna varıldı.

**Çizelge 4.12:** PLA/PSf karışım membranlarının su tutma kapasitesi

<b>Membran malzemesi</b>	<b>Kurutmadan sonraki tartım (mg)</b>	<b>Suda bekletildikten sonraki tartım değerleri (mg)</b>	<b>Su tutma yüzdesi(%)</b>
<b>Saf PSf membranı</b>	14,0	14,21	1,5
<b>Saf PLA membranı</b>	10,5	10,8	2,85
<b>10/90 PLA/PSf karışım membranı</b>	7,2	7,3	1,3
<b>30/70 PLA/PSf karışım membranı</b>	8,5	8,6	1,17
<b>50/50 PLA/PSf karışım membranı</b>	7,7	7,9	2,59

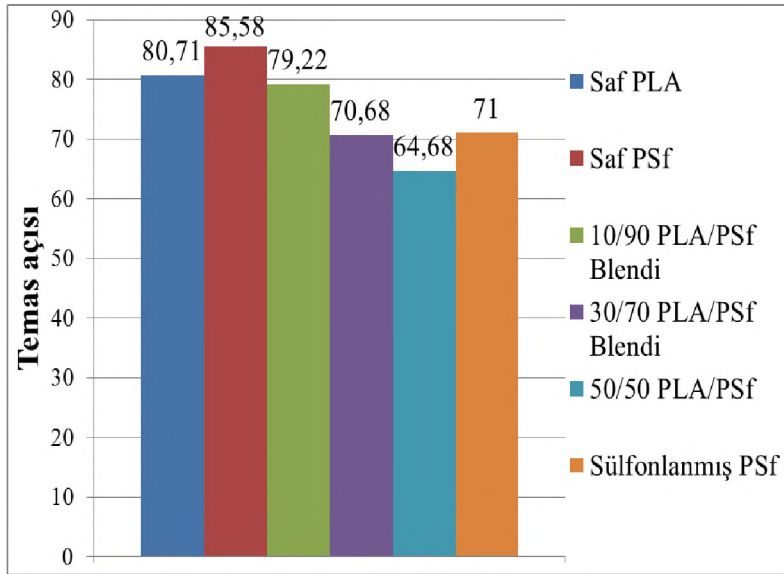


#### 4.7 Temas Açısı sonuçları

PLA/PSf karışım membranının, PLA, PSf ve SPSf membranlarının temas açısı sonuçları Çizelge 4.11'de görüldüğü gibi karışım membranlarında PLA oranı arttıkça, temas açıları düşüş gözlenmektedir. PLA ve PSf ortak çözücüler aracılığıyla çözeltilerinden karışım elde edilse de biraz bekletildiğinde karışımın faz ayırmasına yönlendiği gözlemlendi.

PLA/PSf karışım çözeltisinin membranı çekildiğinde kısa bir müddet sonra mikron düzeyde ayrılmalar meydana geldiği düşünüldüğünden bu ayrılmalar arasında kalan çözelti toplulukları açık havayla temas ettiğinde uçarak gözenek oluşumunu daha da hızlandırdığı tahmin edilmektedir. Gözenek oluşumunun hızlanması gözenek boyutunu daha da artırdığı ve gözenek boyutu arttıkça temas açısının düştüğü daha önceki pek çok çalışmadan bilinmektedir (Rajasha Kumar 2013; Kumar, Isloor, and Ismail 2014; Ghaffarian et al. 2014). Bu bilgiler ışığında temas açısının düşüşünün karışımında PLA oranının artmasına bağlı olduğu şeklinde yorumlandı.

%20 sülfonasyon dereceli PSf ise sülfonasyondan dolayı hidrofiliği arttığından saf PSf'ye göre düşük temas açısı değerlerine sahip olduğu görüldü.



Şekil 4.4: PLA/PSf karışımlarını, PLA ve PSf membranlarının temas açısı sonuçları

#### 4.8 Saf su geçirgenliği

Saf PLA, Saf PSf ve PLA/PSf karışımlarının saf su akısı analizleri yapılmıştır. Saf PLA çözeltisi oldukça viskoz olduğundan filmi çekilip akabinde koagülasyon banyosuna daldırıldığında topaklanmalar meydana geldi.

Bu sebeple PLA membranlarının oluşumu için açık havada 45 dk bekletilerek koagülasyon banyosundan geçirildi. PLA çözeltisi düzlem yüzeyine çekildikten sonra koagülasyon banyosundaki bu davranışı PSf/PLA karışımlarında de kendini göstermiştir. PLA/PSf karışım membranlarının oluşumu için membranlar 45 dk açık havada bekletildikten sonra ters faz dönüşümü için 25 °C'deki koagülasyon banyosuna daldırılıp membranların düzlemden düzgünce alınabildi.

Normal proseslerde açık havada bekletme süreleri daha kısa olduğundan 45 dk'lık bekletme süresi, gözenek oluşumunu önemli derece de etkilenmiştir ve bu yüzden akı değerlerinde düşük değerler görüldü.

PSf filmleri düzlem yüzeyine çekildikten sonra koagülasyon banyosunda topaklanma sorunu yaşamadığı için 10 dk açık havada bekletildikten sonra banyoya daldırıldı. Farklı basınç değerlerinde en yüksek saf su akısı değerlerini göstermiştir. PSf membranı %20 sülfonlanasyon yüzdeli PSf membranının saf su akıları karşılaştırıldığında, SPSf'nin hidrofilikliği PSf'ye göre daha yüksek olduğundan saf akısı daha yüksek çıkmıştır.

Çizelge 4.14'de de görüldüğü üzere PLA/PSf karışımlarında PLA oranı arttıkça akıda artış görüldü. 50/50 oranındaki PLA/PSf membranının mekanik özelliklerindeki düşüş ve faz ayrımının fazla olması mekanik özelliklerini önemli ölçüde düşürmüştür. 9 bar basınca dayanamadığından membran çatlamıştır.

**Çizelge 4.13:** PLA/PSf karışım membranlarının ve %20 sülfonasyon yüzdeli PSf membranının farklı basınçlar altındaki saf su akısı değerleri

	<b>10/90 PLA/PSf membranı</b>	<b>30/70 PLA/PSf membranı</b>	<b>50/50 PLA/PSf membranı</b>	<b>Saf PSf membranı</b>	<b>%20 Sülfonasyo n yüzdeli PSf membranı</b>
<b>P - Basınç (bar)</b>	<b>J-Akı (L/m<sup>2</sup>sa)</b>	<b>J-Akı (L/m<sup>2</sup>sa)</b>	<b>J-Akı (L/m<sup>2</sup>sa)</b>	<b>J-Akı (L/m<sup>2</sup>sa)</b>	<b>J-Akı (L/m<sup>2</sup>sa)</b>
<b>3</b>	2,589041	13,5	96,14384	74,79452	95,20548
<b>6</b>	2,678082	28,9726	277,2945	119,1781	138,3835
<b>9</b>	3,520548	29,36301	-	156,5753	176,9862

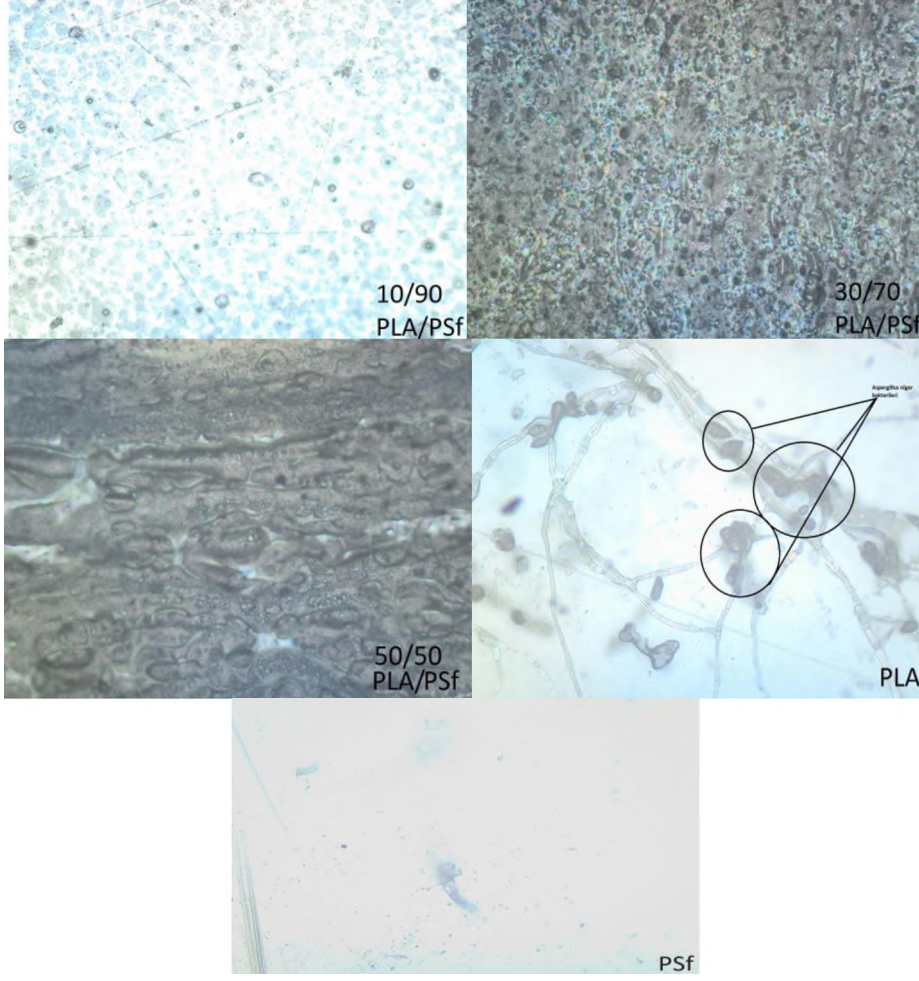
#### **4.9 Petri kabı gözlemlene metoduyla PLA/PSf karışımların mikroorganizmaya karşı direnç özelliklerinin analizi**

PLA, PSf ve PLA/PSf karışım membranları 25 °C'deki etüvde 28 gün bekletilip *Aspergillus niger*'in membranlar üzerinde büyümesi ISO 846 standardına göre incelendi. 28 günün sonunda *Aspergillus niger*'in yalnızca PLA üzerinde büyüdüğü gözlemlendi. Çizelge 4.15'de verilen ISO 846 standardına göre puanlama yapıldığında PLA numunesine 2 puan verildi. PSf, 10/90, 30/70 ve 50/50 oranlarına sahip PLA/PSf karışım membranlarında gözle görülür bir büyüme tespit edilemedi.

Optik mikroskopla her bir membran incelendiğinde *Aspergillus niger*'in sadece PLA membranında büyüebildiği, diğer membranlarda ise büyüme göstermediği teyit edilmiştir. PLA membranı dışındaki membranlar için ISO 846 standardına göre puanlama yapıldığında bu numunelere 0 puan verilmiştir. Şekil 4.3'de membranların optik mikroskoptaki görüntüleri mevcuttur.

**Çizelge 4.14:** ISO 846'ya göre plastiklerin fungal ataklarını görsel olarak değerlendirme (Chandra ve Rustgi, 1998)

<b>Görsel Değerlendirme</b>	<b>Puanlama</b>	<b>Değerlendirme</b>
Mikroskop altında büyüme gözlenmedi.	0	Malzeme, mikroorganizma için besleyici ortam değildir.
Çıplak gözle büyüme görülmedi ya da zor görüldü fakat mikroskop altında büyüme açık bir şekilde görüldü.	1	Malzeme besleyici bileşenler içermektedir.
Numune yüzeyinin %25'inden daha azını kaplayan hafif büyüme gözlemlendi.	2	Malzeme fungal ataklara karşı dirençsizdir ve besleyici bileşenler içermektedir.
Numune yüzeyinin %25'inden fazlasını kaplayan büyüme	3	Malzeme fungal ataklara karşı dirençsizdir ve besleyici bileşenler içermektedir.



**Şekil 4.5 :** *Aspergillus niger* ekimi yapılmış membranların 28 günün sonundaki optik mikroskobu görüntüleri



## 5 SONUÇLAR

Polsülfonun hidrofilitesinin artırılması için farklı reaktifler kullanılarak farklı yüzdelerde sülfonlanmış polisülfonlar elde edildi. Farklı reaktiflerle sülfonlanmış polisülfonların FT-IR sonuçları karşılaştırıldığında hedeflenen sülfonasyon yüzdesine en çok yaklaşan reaktifin TMSCS ile sülfonasyon reaksiyonuna ait olduğu gözlemlendi.

Polisülfon, %20, %25, %30, %35 ve %40 oranlarında tercih edilen reaktifle sülfonlandı. Farklı oranlarda sülfonlanmış polisülfonların molekül ağırlığı dağılımı sonuçlarına göre yüksek sülfonlanma yüzdelere çıkıldığında polimerin molekül ağırlığında düşme gözlemlendi. DSC analizlerinde ise sülfonasyon derecesinin arttıkça Tg değerlerinde artış görüldü. Tg değerlerindeki bu artış sülfonasyon reaksiyonu sonucu artan kristaliniteden kaynaklı olduğu sonucuna varıldı. Ayrıca TGA sonuçlarına göre sülfonasyon yüzdesi arttıkça %5 ve %10 ağırlık kaybı sıcaklıklarının düşüş gösterdiği dolayısıyla termal dayanımının azaldığı sonucuna varıldı. TMSCS ile farklı yüzdelerde sülfonasyonu yapılan PSf numunelerin su tutma kapasitesine bakıldığında saf PSf ile %20 sülfonasyon yüzdeli PSf 'nin su tutma yüzdeleri arasında büyük fark mevcut olduğu görüldü. %20 sülfonasyon yüzdeli PSf ile diğer yüzdelerde sülfonlanmış PSf numunelerinin su tutma kapasiteleri arasında büyük farklar mevcut olmadığı görüldü. Tüm bu sonuçlar ışığında %20 sülfonasyon yüzdesine sahip SPSf'nin en uygun oran olduğuna karar verildi. %20 sülfonasyon yüzdesine sahip SPSf'nin saf su akısı ve temas açısı, PSf membranı ile karşılaştırıldığında saf su akısı değerlerinin daha yüksek, temas açısı değerlerinin daha düşük olduğu görüldü.

PLA/PSf karışım membranları ile SPSf membranlarının su tutma kapasiteleri karşılaştırıldığında, SPSf membranlarının hidrofiliklik açısından çok daha ileride olduğu sonucuna varıldı. PLA/PSf karışım filmlerinin gözenek boyutları NF membranları grubuna girmesine rağmen NF uygulama basınçlarına kırılabilirlikleri sebebiyle

dayanamamaktadırlar. SPSf membranında NF uygulama basınçları uygulandığında PLA/PSf karışım membranlarındaki gibi bir dayanım sorunu ile karşılaşılması.

PLA'nın temas açısı değeri polisülfona göre daha düşük olması nedeniyle farklı oranlarda PLA/PSf karışımı hazırlandı. Karışımlardaki PLA oranı arttıkça saf su akışında artış, temas açısında düşme gözlemlendi. PLA/PSf karışım membranlarının çekme-kopma testi sonucu mekanik özellikleri ise birbirine yakın değer sergilemiştir. PLA, PSf, ve PLA/PSF karışım membranlarının petri kabı gözleme deneyleriyle bozunma özellikleri karakterize edildi. Sonuçlara göre PLA/PSf karışım membranlarında hem gözle görülür hem de mikroskop altında *Aspergillus niger* büyümesi gözlemlenmedi.



## KAYNAKLAR

- Avérous, L.**, 2008: In Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. hapter 21 - Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications. Alessandro Gandini. Vol.21, pg. 433–450. Amsterdam,Elsevier.
- Basile, A., ve Nunes, S. P.**, 2011: Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications. Woodhead Publishing Limited.
- Copper, A.R.**, 2013: Ultrafiltration Membranes and Applications. *In* Polymer Science and Technology. Plenum Press. New York and London: Springer Science & Business Media.
- Chandra, R., Rustgi, R.**, 1998: Biodegradable Polymers. Prog. Polym. Sci., Vol. 23, pg. 1273–1335. Pergamon. Great Britain, Elsevier.
- Baker, A. M. M., ve Mead, J.**, 2004: Modern Plastics Handbook. Chapter 1. McGraw-Hill.
- Baker, R.W.**, 2004: Membrane Technology and Applications. John Wiley & Sons.
- Cakmakci, M., Başpınar, A., Balaban,B.**, 2009: Comparison of Nanofiltration and Adsorption Techniques to Remove Arsenic from Drinking Water. (9): 149–154.
- Ekmekyapar Torun, F.**, 2011: Kompakt Polimerik Reaktörlerle SO<sub>2</sub> Adsorpsiyonunun ve eş zamanlı sülfonasyonun incelenmesi. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi.
- Yaşar Mahlıçlı, F.**, 2007: Preparation and Characterization of Hemodialysis Membranes. Yüksek Lisans Bitirme Tezi, İzmir Teknoloji Enstitüsü.
- Ghaffarian, V., Mousavi, S. M., Bahreini, M., ve Jalaei, H.**, 2014: Polyethersulfone/poly (butylene Succinate) Membrane: Effect of Preparation Conditions on Properties and Performance. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20(4): 1359–1366.
- Goddard, J. M., ve J. H. Hotchkiss**, 2007: Polymer Surface Modification for the Attachment of Bioactive Compounds. Progress in Polymer Science 32(7): 698–725.

- Guan, Rong, Hua Zou, Deping Lu, Chunli Gong, and Yanfang Liu, 2005:** Polyethersulfone Sulfonated by Chlorosulfonic Acid and Its Membrane Characteristics. *European Polymer Journal* 41(7): 1554–1560.
- Iojoiu, C., P. Genova-Dimitrova, M. Maréchal, and J. -Y. Sanchez, 2006:** Chemical and Physicochemical Characterizations of Ionomers. *Electrochimica Acta* 51(23): 4789–4801.
- Iojoiu, C., M. Maréchal, F. Chabert, and J.-Y. Sanchez, 2005:** Mastering Sulfonation of Aromatic Polysulfones: Crucial for Membranes for Fuel Cell Application. *Fuel Cells* 5(3): 344–354.
- Kaya, M. A., 2012:** Proton Geçirgenli Polimerik Membranların Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Khulbe, K., Feng C., ve Matsuura, T., 2008:** In Synthetic Polymeric Membranes Characterization by Atomic Force Microscopy. Hardcover.
- Koyuncu, I., R. Sengur, T. Turken, S. Guclu, and M. E. Pasaoglu, 2015:** Advances in Water Treatment by Microfiltration, Ultrafiltration, and Nanofiltration. *In Advances in Membrane Technologies for Water Treatment* Pp. 83–128. Woodhead Publishing Series in Energy. Oxford: Woodhead Publishing.
- Kumar, R., Isloor, A. M., ve Ismail, A. F., 2014:** Preparation and Evaluation of Heavy Metal Rejection Properties of Polysulfone/chitosan, polysulfone/N-Succinyl Chitosan and polysulfone/N-Propylphosphonyl Chitosan Blend Ultrafiltration Membranes. *Desalination* 350: 102–108.
- Lee, T. S., Rahmat, A.R. ve Rahman. W.A.W.A., 2012:** Polylactic Acid: PLA Biopolymer Technology and Applications. 1st Edition. Elsevier.
- Merdaw, A. A., Sharif, A. O. ve Derwish, G. A. W., 2010:** Water Permeability in Polymeric Membranes, Part I. *Desalination* 260(1–3): 180–192.
- Meyer, M., ve Schrickel, J., 2013:** Sulfonated Polymers: Simple Chemistry for High-Tech Materials and Applications: 1–6.
- Kitiş, M. ve Yiğit, N.Ö., 2009:** Su ve Atıksu Arıtımında İleri Arıtma Teknolojileri. Ders notu Süleyman Demirel Üniversitesi.
- Mulder, M., 1996:** Basic Principles Of Membrane Technology. Second edition. Dordrecht, Boston and London: Kluwer Academic Publishers.

- Nissenson, A.R., and Fine, R. E.**, 2007: Handbook of Dialysis Therapy. 4th Edition. Saunders.
- Perego, G., and Cella, G. D.**, 2010: Mechanical Properties. *In* Poly(Lactic Acid). Rafael Auras, Loong-Tak Lim, Susan E. M. Selke, and Hideto Tsuji, eds. Pp. 141–153. John Wiley & Sons, Inc.
- Porter, M. C.**, 1990: Handbook of Industrial Membrane Technology. Noyes Publications.
- Kumar, R., Isloor, A. M.**, 2013: Polysulfone-Chitosan Blend Ultrafiltration Membranes: Preparation, Characterization, Permeation and Antifouling Properties. RSC Adv. 3(21): 7855–7861.
- Ramakrishna, S., Ma, Z., and Matsuura, T.**, 2011: Polymer Membranes in Biotechnology: Preparation, Functionalization and Application. World Scientific.
- Salt, Y., ve Dinçer, S.**, 2006: Özel Ayırma İşlemlerinde Bir Seçenek: Membran Prosesleri.
- Schaep, J., Bruggen, B. V., Uytterhoeven, S.**, 1998: Removal of Hardness from Groundwater by Nanofiltration. Desalination 119(1–3). Papers Presented at the Conference on Membranes in Drinking and Industrial Water Production: 295–301.
- Scott, K.**, 1996: Industrial Membrane Separation Technology. Springer Science & Business Media.
- Şenol, Ş.**, 2011: Farklı Tip Zeolitler Kullanılarak Dolgulu Polimerik Membranlar Hazırlanması ve Sorpsiyon Davranışlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Singh, R.**, 2015: Introduction to Membrane Technology. *In* Membrane Technology and Engineering for Water Purification (Second Edition) Pp. 1–80. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Sivakumar, M., Doraisamy R. M., and Ramamoorthy R.**, 2006: Studies on Cellulose Acetate-Polysulfone Ultrafiltration Membranes: II. Effect of Additive Concentration. Journal of Membrane Science 268(2): 208–219.
- Sombekke, H. D. M., Voorhoeve, D.K., ve Hiemstra P.**, 1997: Environmental Impact Assessment of Groundwater Treatment with Nanofiltration. Desalination 113(2–3). Workshop on Membranes in Drinking Water Production Technical Innovations and Health Aspects: 293–296.
- Torras, C., ve Garcia-Valls, R.**, 2004: Quantification of Membrane Morphology by Interpretation of Scanning Electron Microscopy Images. Journal of Membrane Science 233(1–2): 119–127.

**Ulbricht, M.**, 2004: Membrane Separations Using Molecularly Imprinted Polymers. *Journal of Chromatography B* 804(1). Molecularly Imprinted Polymers in Separation Science: 113–125.

## ÖZGEÇMİŞ



- Ad Soyad:** Reyhan Özdoğan
- Doğum Yeri ve Tarihi:** Erzincan 07.09.1991
- Adres:** Adnan Menderes Mah. Rahmi Üstel Cad. Beyazıt Sok. No:2/6 Yalova/Merkez
- E-Posta:** reyhanozdogan16@gmail.com
- Lisans:** Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği

## TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Özdoğan, R., Ceylan, Ö., Kaya, M. A., Çelebi, M., Investigation Of Film and Mechanical Properties of Poly(lactic acid), 17 th International Conference on Polymer Materials Science and Engineering, 09-10 November, 2015, Venedik, İtalya.
- Özdoğan, R. Ceylan, Ö., Kaya, M. A., Çelebi, M., Investigation Of Mechanical And Thermal Properties Of Sulfonated Polysulfones, 1<sup>st</sup> International Conference on Engineering Technology and Applied Sciences, Afyon Kocatepe University, 21-22 Nisan, Afyon, Türkiye.

