



Pentablok Kopolimer Bazlı Yeni bir İnce Film Kompozit Nanofiltrasyon Membranı Geliştirilmesi

Program Kodu: 1001

Proje No: 115M464

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Sacide Alsoy Altinkaya

Danışman(lar):
Prof. Dr. Surya Mallapragada

Bursiyer(ler):
Canbike Bar
Nağahan Çağlar

HAZİRAN 2018
İZMİR



ÖNSÖZ

Bu rapor " Pentablok Kopolimer Bazlı Yeni bir İnce Film Kompozit Nanofiltrasyon Membranı Geliştirilmesi" başlıklı TÜBİTAK-MAG-115M464 No'lu araştırma projesinin sonuçlarını içermektedir. Çalışma sıcaklık ve pH'a duyarlı bir pentablok kopolimerin (PDEAEM-Pluronic F127-PDEAEM) gözenekli polisülfon destek membranı üzerine adsorbsiyonu ile nanofiltrasyon işlemi için yeni bir ince film kompozit membranının hazırlanması amacıyla önerilmiştir. 15 Ekim 2015 tarihinde, proje teşvik ikramiyesi ve kurum hissesi hariç 327.774,00 TL'lik bütçe ile İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yürütölmek üzere desteklenmeye başlanan proje 15 Mayıs 2018'de tamamlanmıştır.

Projede iki yüksek lisans öğrencisi proje bütçesi ile desteklenmiş, proje kapsamında iki yüksek lisans çalışması yapılmıştır. Projeden elde edilen sonuçlar 29 Temmuz-4 Ağustos 2017 tarihleri arasında Amerika Birleşik Devletleri San Francisco'da düzenlenen "11th International Congress on Membranes and Membrane Processes" adlı kongrede 1 poster 1 sözlü bildiri olarak, 21-23 Eylül tarihleri arasında düzenlenen 5. Ulusal Membran Teknolojileri Sempozyumu'nda 2 sözlü bildiri olarak sunulmuştur. Proje çıktılarının bir kısmı 9-13 Temmuz 2018 tarihleri arasında İspanya'nın Valencia şehrinde düzenlenecek olan Euromembrane 2018 kongresinde poster olarak sunulacaktır.

Projede kullanılan pentablok kopolimerler Iowa State Üniversitesi'nde projede danışman olarak yer alan Prof. Dr. Surya Mallapragada ve ekibi tarafından hazırlanıp karakterize edilmiştir. Projenin ilk kısmında ince film kompozit membranının destek katmanının optimizasyonuna yönelik çalışmaların ardından adsorpsiyon kinetiği çalışmaları ile pentablok kopolimerin konsantrasyonu ve kaplama süresi belirlenmiş, membranların yüzey ve morfolojik özellikleri karakterize edilmiştir. Projenin ikinci kısmında hazırlanan membranların Ph ve sıcaklığa olan duyarlılıklarının seçililiği ve kirlenme potansiyeli üzerine olan etkileri incelenmiştir. Projenin son kısmında kompozit membranın uzun süreli filtrasyonu ile akısı ve seçiciliğindeki değişim takip edilmiştir. Bu çalışma sonucunda PDEAEM-Pluronic F127-PDEAEM bazlı pentablok kopolimerin hem sıcaklık, hem de pH'a olan duyarlılığının membranların seçicilikleri ve kirlenme düzeylerini kontrol etmede etkin bir şekilde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.



İÇİNDEKİLER TABLOSU

ÖNSÖZ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
TABLOLAR LİSTESİ	xix
ÖZET	xi
ABSTRACT	xi
1.GİRİŞ	1
2.LİTERATÜR ÖZETİ	4
2.1 Membran Ayırma Prosesi.....	4
2.2 Membran Ayırma Süreçleri İçin İtici Güçler	4
2.3 Nanofiltrasyon ile Ayırma İşlemi	5
2.4 İnce Film Kompozit Membranlar.....	5
2.5 Dış Uyarıcılara Duyarlı Membranlar	7
2.5.1 Polimer Zincirlerin Konformasyonu	7
2.5.2 pH Duyarlılığına Sahip Membranlar	8
2.5.3 Sıcaklık Duyarlılığına Sahip Membranlar	11
2.5.4 pH ve Sıcaklık Duyarlılığına Sahip Membranlar	13
3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	16
3.1 Malzemeler	16
3.2 Pentablok Kopolimerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu	18
3.3 Membranların Hazırlanması	19
3.3.1 Gözenekli Destek Membranının Hazırlanması	20
3.3.2 İnce Film Kompozit Membranının Hazırlanması	21
3.4 Pentablok Kopolimerin Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi.....	21
3.5 Membranların Su Geçirgenlikleri ve Seçiciliklerinin Belirlenmesi	22
3.6 Membranların Kirlenme Potansiyelinin Belirlenmesi	24
3.7 Membranların Karakterize Edilmesi	25
3.7.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	25
3.7.2 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	25
3.7.3 Temas Açısı	25
3.7.4 X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	25



3.7.5 Membranların Molekül Ağırlığı Ayırma Sınırı (MWCO) ve Ortalama Gözenek Boyutlarının Belirlenmesi.....	26
3.8 Membranların Stabilitesi ile pH ve Sıcaklık Duyarlılığın Geri Dönüşebilirliği.....	27
4.BULGULAR VE TARTIŞMA	28
4.1 Pentablok Kopolimerin Sentezlenmesi ve Karakterize Edilmesi	28
4.2 Cam Destek Üzerine İnce Film Kompozit Membranların Hazırlanması	32
4.2.1 Koagülasyon Banyo Sıcaklığının Etkisi	32
4.2.2 Membranları Ön Kurutma Süresinin Etkisi	32
4.2.3 SPES/PSF Oranının Etkisi.....	33
4.3 Dokumasız Polyester Destek Üzerinde Hazırlanan Membranlar	34
4.3.1 SPES:PSF (1:4) Oranı Kullanılarak Hazırlanan Membranlar	35
4.3.1.1 Membranları Depolama Sıcaklığının Etkisi	35
4.3.1.2 Membran Çözeltisinin Islak Döküm Kalınlığının Etkisi	36
4.3.1.3 Koagülasyon Banyosunun Kompozisyonunun Etkisi	36
4.3.1.4 Membran Döküm Çözeltisine İlave Edilen Eş Solventin Etkisi	39
4.3.1.5 Koagülasyon Banyosuna İlave Edilen SDS'in Safılık Derecesinin Etkisi	41
4.3.1.6 Koagülasyon Öncesi Ön Kurutma Süresinin Etkisi	42
4.3.2 SPES:PSF (1:3) Oranı Kullanılarak Hazırlanan Membranlar	43
4.3.2.1 Koagülasyon Öncesi Ön Kurutma Süresinin Etkisi	43
4.3.2.2 Solvent Oranının Etkisi.....	43
4.3.2.3 Döküm Protokolünün Etkisi	45
4.3.2.4 Polyester Destek Katmanının İslatma Şeklinin Etkisi.....	46
4.4 Dokumasız Polyester Destek Üzerinde Polielektrolitle Modifiye Edilerek Hazırlanan Membranlar	48
4.5 Pentablok Kopolimerin Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi.....	51
4.6 Kaplanmamış Destek ve TFC Membranların Yüzey ve Morfolojik Özellikleri.....	55
4.7. Çözelti pH'ının ve Sıcaklığının Membranların Saf Su Geçirgenliği ve PEG1000 Tutma Oranı Üzerine Etkisi	64
4.8 Çözelti pH ve Sıcaklığının Membranın Molekül Ağırlığı Ayırma Sınırı ve Ortalama Gözenek Boyutu Üzerine Etkisi.....	68
4.9 Membranların pH ve Sıcaklık Duyarlılığının Tersinirliği	70
4.10 Membranların Kirlenme Potansiyellerinin Belirlenmesi.....	71
4.11 Membranın Stabilitésinin Belirlenmesi.....	84
5.SONUÇ	85
6. REFERANSLAR.....	87

Şekiller Listesi

Şekil 2. 1. Membran ayırma işleminin şematik gösterimi.....	4
Şekil 2. 2. İtici güç olarak basıncın kullanıldığı membran ayırma işlemleri.	5
Şekil 2.3.İnce film kompozit membranın yapısı.	6
Şekil 2. 4. Bir membranın faz değişimi yöntemi ile hazırlama işleminin şematik gösterimi.	6
Şekil 2. 5. Polimer, çözücü ve çözücü olmayan bileşenlere ait üçlü faz diyagramı.	7
Şekil 2. 6. Uyarana duyarlı polimerle kaplı akıllı membran.....	7
Şekil 2. 7. Blok kopolimerlerin yüzeydeki konformasyonları	8
Şekil 2. 8. pH değişimine göre karboksilik asit gruplarının konformasyon değişikliği.	9
Şekil 2. 9. pH değişimine göre pridin gruplarının konformasyon değişikliği.	9
Şekil 2. 10. Saf su akısının pH döngüsü içindeki değişimi. (a) PSF-g-P4VP(10)-b-PSF(90), (b) PSF-g-P4VP(20)-b-PSF(80), and (c) PSF-g-P4VP(30)-b-PSF(70).....	10
Şekil 2. 11. Sıcaklığa duyarlı fonksiyonel gruptan oluşan bir blok kopolimerin yüzeydeki konformasyonları.....	11
Şekil 2. 12. Alternatif yıkama aşamaları ve kirliliğin giderimi üzerine olan etkisi.	12
Şekil 2. 13. Protein ile kirlenmiş ters ozmoz membranların sıcaklığa duyarlı polimer kullanılarak yıkanması	13
Şekil 2. 14. Su akısının artan ve azalan pH'a göre olan değişimi (DP: polimerleşme derecesi; sıcaklık: 25 °C).	14
Şekil 2. 15. Su akısının artan ve azalan sıcaklığa göre olan değişimi (DP: polimerleşme derecesi).	14
Şekil 3. 1. TFC membran hazırlamada kullanılan polimerlerin yapıları (a) PSf (b) SPES (c) PEI (d) ALG (e) PBC.	17
Şekil 3. 2. Pluronic F127 bazlı çift fonksiyonlu ATRP makro başlatıcısının sentezi.	18
Şekil 3. 3. Pentablok kopolimerin sentezi. DEAEM $R_1=R_2=-CH_2-CH_3$	19
Şekil 3. 4. Faz değişim yöntemi ile membran hazırlama aşamaları.....	20
Şekil 3. 5. Adsorpsiyon deney düzeneği.	22
Şekil 3. 6. Sonlu filtrasyon düzeneği.	24
Şekil 4. 1. Pluronic F127 and Pluronic F127 ATRP makrobaşlatıcısının 1H NMR spektrumu...29	
Şekil 4. 2. Molekül ağırlığı ~15 kDa olan PDEAEM-PluronicF127-PDEAEM pentablok kopolimerinin 1H NMR spektrumu.....	30
Şekil 4. 3. Molekül ağırlığı ~20 kDa olan PDEAEM-PluronicF127-PDEAEM pentablok kopolimerinin 1H NMR spektrumu.....	30
Şekil 4. 4. Molekül ağırlığı ~25 kDa olan PDEAEM-PluronicF127-PDEAEM pentablok kopolimerinin 1H NMR spektrumu.....	31

Şekil 4. 5. 18 mg/ml PDEAEM-PluronicF127-PDEAEM pentablok kopolimerinin SAXS verileri (pH=4).....	31
Şekil 4. 6. SPES:PSF oranının membranların a) saf su geçirgenliği b) PEG 6000 tutma oranı üzerine olan etkileri. Islak döküm kalınlığı: 250 µm; Koagülasyon banyosu: Distile su; Koagülasyon banyosunda bekletme süresi:10 dakika; Koagülasyon banyo sıcaklığı: 4°C; Membranları depolama sıcaklığı: 4°C.....	34
Şekil 4. 7. Membranların ıslak döküm kalınlığının a) saf su geçirgenliği b) PEG 6000 tutma oranı üzerine olan etkileri. Koagülasyon banyosu: Distile su; Koagülasyon banyosunda bekletme süresi:10 dakika. Koagülasyon banyosu ve depolama sıcaklığı: 4°C.....	36
Şekil 4. 8. a) Yavaş faz değişimi ve süngerimsi gözenek yapısı b) Hızlı faz değişimi ve parmaklı gözenek yapısı. (Kaynak: Mohsenpour ve diğ. izinle tekrar basılmıştır, 2016).....	37
Şekil 4. 9. Koagülasyon banyosunun kompozisyonunun a) saf su geçirgenliği b) PEG 6000 tutma oranı üzerine olan etkileri. Islak döküm kalınlığı: 250 µm; Koagülasyon banyosu: 1,2 mg/mL SDS (%98 reagent) yada 30×10^{-6} mol/L Tween 80; Koagülasyon banyosu ve depolama sıcaklığı: 4 °C.....	38
Şekil 4. 10. Membran döküm çözeltisine bir eş solvent ilavesinin a) saf su geçirgenliği b) PEG 1000 ve 6000 tutma oranları üzerine olan etkileri. Islak döküm kalınlığı: 250 µm; Koagülasyon banyosu: 1,1 mg/mL SDS; Koagülasyon banyosunda bekletme süresi: 2 saat; Koagülasyon banyosu sıcaklığı: 15 °C; Membranları saklama sıcaklığı: 4 °C.....	40
Şekil 4. 11. Koagülasyon banyosuna ilave edilen SDS'in saflık derecesinin membranın a) saf su geçirgenliği b) PEG 6000 tutma oranı üzerine olan etkileri. Islak döküm kalınlığı: 250 µm; Koagülasyon banyosu: 1,1 mg/mL SDS; Koagülasyon banyosunda bekletme süresi: 2 saat; Koagülasyon banyosu sıcaklığı: 15 °C; Membranları saklama sıcaklığı: 4 °C.....	41
Şekil 4. 12. Membran çözeltisinin ön kurutma süresinin membranın a) saf su geçirgenliği b) PEG 1000 ve 6000 tutma oranları üzerine olan etkileri. Islak döküm kalınlığı: 250 µm; Koagülasyon banyosu: 1,1 mg/mL SDS; Koagülasyon banyosunda bekletme süresi: 2 saat; Koagülasyon banyosu sıcaklığı: 15 °C; Membranları saklama sıcaklığı: 4 °C.....	42
Şekil 4. 13. Membran çözeltisinin ön kurutma süresinin membranın a) saf su geçirgenliği b) PEG 1000 ve 6000 tutma oranları üzerine olan etkileri. Islak döküm kalınlığı: 250 µm; Koagülasyon banyosu: 1,1 mg/mL SDS; Koagülasyon banyosunda bekletme süresi: 2 saat; Koagülasyon banyosu sıcaklığı: 15 °C; Membranları saklama sıcaklığı: 4 °C.....	43
Şekil 4. 14. Membranı çözmek için ilave edilen 2. solventin membranın a) saf su geçirgenliği b) PEG 1000 tutma oranı üzerine olan etkileri. Islak döküm kalınlığı: 250 µm; Koagülasyon banyosu: 1,1 mg/mL SDS; Koagülasyon banyosunda bekletme süresi: 2 saat; Koagülasyon banyosu sıcaklığı: 15°C; Membranları saklama sıcaklığı: 4 °C.....	45

Şekil 4. 15. Membran çözeltisi döküm protokolünün membranın a) saf su geçirgenliği b) PEG 1000 tutma oranı üzerine olan etkileri. Islak döküm kalınlığı: 250 µm; Koagülasyon banyosu: 1,1 mg/mL SDS; Koagülasyon banyosunda bekletme süresi: 2 saat; Koagülasyon banyosu sıcaklığı: 15 °C; Membranları saklama sıcaklığı: 4 °C. Ön kurutma süresi: 30 saniye	45
Şekil 4. 16. Membran çözeltisi ön kurutma süresinin membranın a) saf su geçirgenliği b) PEG 1000 tutma oranı üzerine olan etkileri. Islak döküm kalınlığı: 250 µm; Koagülasyon banyosu: 1,1 mg/mL SDS; Koagülasyon banyosunda bekletme süresi: 2 saat; Koagülasyon banyosu sıcaklığı: 15 °C; Membranları saklama sıcaklığı: 4 °C.....	46
Şekil 4. 17. Polielektrolit kaplı membranın a) saf su geçirgenliği b) PEG 1000 tutma oranı üzerine olan etkileri. Islak döküm kalınlığı: 250 µm; Koagülasyon banyosu: 1,1 mg/mL SDS; Koagülasyon banyosunda bekletme süresi: 2 saat; Koagülasyon banyosu sıcaklığı: 15 °C; Membranları saklama sıcaklığı: 4 °C. Ön kurutma süresi: 15 saniye.	48
Şekil 4. 18. Polielektrolit kaplı membranın a) saf su geçirgenliği b) PEG 1000 tutma oranı üzerine olan etkileri. Islak döküm kalınlığı: 250 µm; Koagülasyon banyosu: 1,1 mg/mL SDS; Koagülasyon banyosunda bekletme süresi: 2 saat; Koagülasyon banyosu sıcaklığı: 15 °C; Membranları saklama sıcaklığı: 4 °C.	49
Şekil 4. 19. Kaplanmamış ve ALG/PBC kaplanmış membranların a) saf su geçirgenliği b) PEG 1000 tutma oranı üzerine olan etkileri. Islak döküm kalınlığı: 250 µm; Koagülasyon banyosu: Kütlece %0,5 PEI çözeltisi; PEI Molekül ağırlığı: 25 kDa; Koagülasyon banyosunda bekletme süresi: 8 saat; Koagülasyon banyo sıcaklığı: 25°C; SPES:PSF: 1:3; M1 ve M2 membran filminin farklı yerlerinden kesilen parçalar.	51
Şekil 4. 20. Pentablok kopolimerin yüzeydeki konformasyonları.	51
Şekil 4. 21. Destek membranına adsorbe olan 15 kDa molekül ağırlığındaki PBC miktarının zamana göre değişimi.	52
Şekil 4. 22. Destek membranına adsorbe olan 20 kDa molekül ağırlığındaki PBC miktarının zamana göre değişimi.	53
Şekil 4. 23. Destek membranına adsorbe olan 25 kDa molekül ağırlığındaki PBC miktarının zamana göre değişimi.	53
Şekil 4. 24. Katyonik yüklü grup taşıyan kopolimerin negatif yüklü membran yüzeyine tutunma aşamaları.....	54
Şekil 4. 25. Destek membranının SEM ile alınmış kesit görüntüsü. Büyütme x5000 ve x25000	55
Şekil 4. 26. 15 kDa pentablok kopolimerle hazırlanan kompozit membranının SEM ile alınmış kesit görüntüsü. Büyütme x5000 ve x25000	56
Şekil 4. 27. 20 kDa pentablok kopolimerle hazırlanan kompozit membranının SEM ile alınmış kesit görüntüsü. Büyütme x5000 ve x25000	56

Şekil 4. 28. 25 kDa pentablok kopolimerle hazırlanan kompozit membranının SEM ile alınmış kesit görüntüsü. Büyütme x5000 ve x25000	57
Şekil 4. 29. a) Destek membranı b) ALG ile modifiye edilmiş destek membranı c)15 kDa d) 20 kDa e) 25 kDa pentablok kopolimerle hazırlanmış ince film kompozit membranların 3 boyutlu AFM görüntüleri.	59
Şekil 4. 30. Destek membranına ait 45 derecelik tarama açısıyla elde edilen XPS spektrumu.	61
Şekil 4. 31. PBC kaplı TFC membranına ait 45 derecelik tarama açısıyla elde edilen XPS spektrumu.	61
Şekil 4. 32. Destek membranına ait 5 derecelik tarama açısıyla elde edilen XPS spektrumu.	62
Şekil 4. 33. PBC kaplı TFC membranına ait 5 derecelik tarama açısıyla elde edilen XPS spektrumu.	62
Şekil 4. 34. a) Destek membranı, b) ALG ile modifiye edilmiş destek membranı, c)15 kDa, d) 20 kDa, e) 25 kDa pentablok kopolimerle hazırlanmış ince film kompozit membranlarının saf su geçirgenlikleri.....	63
Şekil 4. 35. PBC zincirlerinin pKa değerinin altında ve üstündeki pH'larda konformasyonu. .	64
Şekil 4. 36. Çözelti pH'ının 25kDa PBC kaplı TFC membranının performansı üzerine etkisi a) PWP ve b) Membrandan geçmeyen PEG 1000 oranı.....	65
Şekil 4. 37. Çözelti pH'ının 25kDa PBC kaplı TFC membranının performansı üzerine etkisi a) PWP ve b) Membrandan geçmeyen PEG 1000 oranı.....	66
Şekil 4. 38. pH'a duyarlı a) PEI zincirlerinin davranışı, b) PEI/ALG zincirlerinin davranışı.	66
Şekil 4. 39. Çözelti pH'ının PSF:SPES destek katmanı üzerine direk olarak PBC'un kaplanması ile hazırlanan TFC membranlarının performansı üzerine etkisi a) Saf su geçirgenliği; b) Membrandan geçmeyen PEG 10000 oranı; c) Membrandan geçmeyen PEG 6000 oranı; d) Membrandan geçmeyen PEG 4000 oranı (Çözelti sıcaklığı 25°C).....	67
Şekil 4. 40. Çözelti sıcaklığının 25kDa PBC kaplı TFC membranının performansı üzerine etkisi a) Saf su geçirgenliği ve b) Membrandan geçmeyen PEG 1000 oranı.	68
Şekil 4. 41. PBC zincirlerinin LCST'in altında ve üstündeki sıcaklıklardaki konformasyonu. .	68
Şekil 4. 42. 25 kDa PBC kaplı TFC membranlarının farklı pH ve sıcaklıklardaki molekül ağırlığı ayırma sınırı.	69
Şekil 4. 43. Çözelti pH'ının 25kDa PBC kaplı TFC membranlarının MWCO ve ortalama gözenek yarıçapı üzerine etkisi.	69
Şekil 4. 44. Çözelti sıcaklığının 25kDa PBC kaplı TFC membranlarının MWCO ve ortalama gözenek yarıçapı üzerine etkisi.	70
Şekil 4. 45. PBC kaplı TFC membranının pH'a bağlı saf su geçirgenliğinin tersinirliği.....	71

Şekil 4. 46. PBC kaplı TFC membranının sıcaklığa bağlı saf su geçirgenliğinin tersinirliği.	71
Şekil 4. 47. T: 25 °C'de ALG filtrasyonu sırasında akının zamana göre değişimi.	71
Şekil 4. 48. T: 25 °C'de BSA filtrasyonu sırasında normalize akının zamana göre değişimi ..	72
Şekil 4. 49. T: 25°C'de ALG (a) ve BSA çözeltilerinin (b) filtrasyonundan sonra membranların akısındaki azalmanın pH'a göre değişimi.	73
Şekil 4. 50. PBC kaplı TFC membranlarının zeta potansiyeli ölçümleri.	74
Şekil 4. 51. ALG filtrasyonundan sonra tersinir (Rt) ve kalıcı kirlilik direncinin (Rg) pH'a göre değişimi . T: 25 °C.	75
Şekil 4. 52. T: 25°C'de BSA çözeltisi filtrasyonu sonrası tersinir (Rt) ve kalıcı kirlilik direncinin (Rg) pH'a göre değişimi . T: 25 °C.	75
Şekil 4. 53. pH 7,6'da ALG filtrasyonu ALG filtrasyonu sırasında akının zamana göre değişimi.	76
Şekil 4. 54. pH 7,6'da BSA filtrasyonu ALG filtrasyonu sırasında akının zamana göre değişimi.	76
Şekil 4. 55. 4 °C ve 25 °C'de aljinat (a) ve BSA (b) filtrasyonu sonrasındaki akı düşüşü.	77
Şekil 4. 56. pH 7,6'da ALG filtrasyonundan sonra tersinir (Rt) ve kalıcı kirlenme direncinin (Rg) sıcaklığa göre değişimi.	78
Şekil 4. 57. pH 7,6'da BSA filtrasyonundan sonra tersinir (Rt) ve kalıcı kirlenme direncinin (Rg) sıcaklığa göre değişimi.	78
Şekil 4. 58. T: 25 °C'de E.coli filtrasyonu sırasında normalize akının zamanla değişimi.	79
Şekil 4. 59. pH: 7,6'da farklı sıcaklıklardaki E.coli filtrasyonundan sonra akıdaki azalmanın pH'a göre değişimi.	79
Şekil 4. 60. T: 25 °C ve pH:4'de E.coli filtrasyonundan sonra SEM görüntüsü.	80
Şekil 4. 61. T: 25 °C ve pH:7,6'da E.coli filtrasyonundan sonra SEM görüntüsü.	80
Şekil 4. 62. T: 25 °C ve pH:8,5'da E.coli filtrasyonundan sonra SEM görüntüsü.	80
Şekil 4. 63. pH 7,6'da E.coli filtrasyonundan sonra tersinir (Rt) ve kalıcı kirlenme direncinin (Rg) pH'a göre değişimi.	81
Şekil 4. 64. pH: 7,6'da farklı sıcaklıklardaki E.coli filtrasyonundan sonra akıdaki düşüşün sıcaklığa göre değişimi.	81
Şekil 4. 65. pH 7,6'da E.coli filtrasyonundan sonra tersinir (Rt) ve kalıcı (Rg) kirlenme direncinin sıcaklığa göre değişimi.	82
Şekil 4. 66. T: 4°C ve pH:7,6 'da E.coli filtrasyonundan sonra SEM görüntüsü.	83
Şekil 4. 67. T: 37°C ve pH:7,6 'da E.coli filtrasyonundan sonra SEM görüntüsü.	83
Şekil 4. 68. pH 7,6'da E.coli filtrasyonundan sonra tersinir ve kalıcı kirlenme direncinin sıcaklığa göre değişimi.	83



Şekil 4. 69. PEG 600 filtrasyonu esnasında akının zamanla normalize akının zamanla değişimi.....	84
Şekil 4. 70. Membran tarafından tutulan PEG 600 oranının zamanla değişimi.....	85

Tablolar Listesi

Tablo 3. 1. Filtrasyon deneyi parametreleri.....	23
Tablo 4. 1. Sentezlenen pentablok kopolimerlerin GPC ve NMR ile belirlenen molekül ağırlıkları.	31
Tablo 4. 2. Koagülasyon banyo sıcaklığı ile membranları depolama sıcaklığının saf su geçirgenliği ve PEG 6000'i tutma oranları üzerine olan etkileri*	32
Tablo 4. 3. Ön kurutma süresinin membranların saf su geçirgenliği ve PEG 6000'i tutma oranları üzerine olan etkileri*.....	32
Tablo 4. 4. Pentablok kopolimerle (PBC) kaplanmış membranlarda SPES:PSF oranının membranların saf su geçirgenliği ve seçicilikleri üzerine olan etkileri*	34
Tablo 4. 5. Membranların suda depolanma saklama sıcaklığının saf su geçirgenliği ve PEG 6000'i tutma oranları üzerine olan etkileri*	35
Tablo 4. 6. Membran döküm çözeltisine ilave edilen eş solventin kaplanmamış ve PBC kaplanmış membranların saf su geçirgenliği ve PEG 6000 ve PEG 1000'i tutma oranları üzerine olan etkileri*.....	40
Tablo 4. 7. Farklı oranlardaki DMAC:NMP ile PSF:SPES'in çözünürlük parametreleri arasındaki fark.....	44
Tablo 4. 8. Polyester destek katmanının ıslatma şeklinin membranın saf su geçirgenliği ve PEG 1000'i tutma oranı üzerine olan etkileri*	47
Tablo 4. 9. Döküm kalınlığının ve koagülasyon banyosunun gliserol ile ıslatılan polyester destek katmanı kullanılarak hazırlanan membranın saf su geçirgenliği ve PEG 1000'i tutma oranı üzerine olan etkileri*.....	47
Tablo 4. 10. Kaplanmamış ve kaplanmış membranların saf su geçirgenliği ve PEG 1000'i tutma oranı üzerine olan etkileri*.....	50
Tablo 4. 11. Destek ve PBC kaplı TFC membranının yoğun katmanının kalınlıkları	57
Tablo 4. 12. Destek membranı ile PBC kaplı TFC membranlarının pürüzlülük değerleri.	60
Tablo 4. 13. Destek membranı ile PBC kaplı TFC membranlarının farklı pH ve sıcaklıklardaki temas açısı değerleri.....	60
Tablo 4. 14. TFC membranların stabilite ölçümleri.....	84



ÖZET

Dış uyarıcılara tepki veren membranlar, farklı uygulamalarda kirlenmenin önlenmesi ve seçiciliğin düzenlenmesi için kullanılmaktadır. İnce film kompozit membranlar genellikle bir uyarıcıya tepki veren monomerin yüzeyde polimerizasyonu veya uyarıcıya tepki veren bir polimerin yüzeye kaplanması ile üretilmektedir. Dış etkilere duyarlılık, polimerin pH, sıcaklık ve iyonik kuvvet gibi dış ortamdaki değişiklikler sonucunda kütle transferi ve ara yüzey özelliklerindeki değişikliklerden kaynaklanmaktadır.

Bu çalışmada orta blok olarak sıcaklığa duyarlı Pluronik F127 (PEO-b-PPO-b-PEO) ve uç bloklar olarak pH'a cevap veren poli(N, N- (dietilamino) etil metakrilat) (PDEAEM) içeren bir pentablock kopolimer (PBC) yeni bir ince film kompozit (TFC) nanofiltrasyon membranının geliştirilmesi için kullanılmıştır. Kompozit membranın destek katmanı, polisülfon/sülfonlanmış polietersülfon karışımı ile çözücü olmayan faz ayrımı yöntemi ile hazırlanmış, PBC elektrostatik etkileşim yoluyla desteğe tutturulmuştur. Yüzeye tutunan PBC zincirlerinin konformasyonu, adsorpsiyon çalışmaları ve X ray photoelektron spektroskopisi (XPS) karakterizasyonu ile tespit edilmiştir. PDEAEM blok uzunluğu, kopolimer konsantrasyonu ve adsorpsiyon süresinin adsorbe olan PBC miktarı üzerine olan etkileri araştırılmıştır. İncelenen üç kopolimer numunesi (15, 20 ve 25 kDa) arasında pH ve sıcaklığa karşı en fazla cevabı 25 kDa'lık polimer örneği verdiği için daha sonraki çalışmalarda bu örnekle hazırlanmış membranların seçicilik ve kirlenme potansiyelleri belirlenmiştir. pH ve sıcaklığın membranın yapısı ve seçiciliği üzerindeki etkileri, saf su akısı ölçümleri ile nötr bileşiklerin membranlar tarafından itilme düzeylerinden gözenek boyutundaki değişimin belirlenmesi ile incelenmiştir. Diğer taraftan membranların pH ve sıcaklık duyarlılığının kirlenme potansiyeli üzerindeki etkileri model kirlenici olarak seçilen sığır serum albumini, aljinat ve *E coli* 'nin filtrasyonu sonucu akıldaki azalma düzeylerine göre değerlendirilmiştir. Membranlar SEM, AFM, temas açısı, XPS ve zeta potansiyeli ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Bu çalışmada pH ve sıcaklığa duyarlı, yüksek akıya sahip, yeni bir ince film kompozit nanofiltrasyon membranı üretilbileceği gösterilmiştir.



ABSTRACT

Stimuli responsive membranes have been used for suppressing fouling and regulating selectivity in different applications. These types of membranes are usually manufactured in thin film composite structure by either polymerizing stimuli-responsive monomer or coating stimuli-responsive polymer on a support. Responsiveness is due to their characteristic features which rely on reversible changes in mass transfer and interfacial properties as a result of changes in external environment such as pH, temperature and ionic strength.

In this study, a pentablock copolymer (PBC) which consists of temperature responsive Pluronic F127 (PEO-b-PPO-b-PEO) in the middle block and pH responsive poly(N,N-(diethylamino)ethyl methacrylate) (PDEAEM) in the end blocks was used for designing a new type of thin film composite (TFC) nanofiltration membrane. The support of the composite membrane was prepared from a blend of polysulfone/sulfonated polyethersulfone using nonsolvent induced phase separation technique and the PBC was attached to the support via electrostatic interaction. The conformation of grafted PBC chains was determined by adsorption and XPS studies. The effects of PDEAEM block length, concentration of the copolymer and adsorption time on the adsorbed amount were investigated. Among three copolymer samples investigated (15,20 and 25kDa), the 25 kDa PBC displayed the highest responsiveness, thus, rejection and antifouling properties were determined for the membranes prepared only from this sample. The influences of operation pH and temperature on the structure integrity of the membrane were investigated with pure water permeability measurements and the change in pore size determined from rejection of neutral solutes by the membranes. The pH and temperature responsiveness of the membranes were determined by following the flux decline during filtration of model solutes, bovine serum albumin, alginate and E coli. The membranes were further characterized with SEM, AFM, contact angle, XPS and zeta potential measurements. It was demonstrated that a new pH and temperature responsive, high flux TFC NF membrane was manufactured.



1.GİRİŞ

Membran ayırma teknolojisi karışım halindeki bileşenlerin yarı geçirgen bariyerler kullanılarak basınç farkı, konsantrasyon farkı ve elektriksel yük farkı gibi itici güçlerin yardımıyla birbirlerinden ayrılması prensibine dayanan bir ayırma teknolojisidir. Basınç farkı ile ayırmanın gerçekleştirildiği membran işlemleri, ayrılacak olan bileşenin molekül ağırlığına veya boyutuna bağlı olarak ters ozmoz (RO), nanofiltrasyon (NF), ultrafiltrasyon (UF) ve mikrofiltrasyon (MF) olarak sınıflandırılmaktadır. Ters ozmoz işlemi için uygulanan basınç 40-80 bar aralığındayken NF prosesinde daha düşük basınç (10-25 bar) uygulanır, bu nedenle enerji giderleri daha düşüktür ve bu RO işlemine göre daha ekonomiktir (Marcel, 1996). Son yıllarda, NF membranlarının eczacılık, biyomedikal, çevre, biyoteknoloji, gıda alanında hem değerli bileşiklerin geri kazanımı, hem de atık suyun arıtımına yönelik uygulamalardaki kullanımı önemli ölçüde artmıştır (Mulvenna ve ark. 2014; Bellona ve ark., 2004; Thong ve ark., 2014). 2 nm'den küçük gözenek boyutuna sahip NF membranları, 1 kDa'nun üzerinde molekül ağırlığına sahip bileşenlerin % 90 oranında geçmesini engeller (Marcel, 1996). NF membranları için en önemli hedeflerden birisi istenilen seçiciliğe düşük basınçlarda ulaşarak enerji giderlerinin düşük olmasını, böylece NF işleminin ekonomik açıdan alternatif bir ayırma işlemi olmasını sağlamaktır. Bu hedefi ulaşmanın yolu düşük basınçta yüksek akıya sahip membranlar elde etmektir.

NF membranları genellikle ince film kompozit (TFC) yapısı şeklinde üretilir (Thong ve diğ., 2014). Bu tür membranlar, çeşitli monomerlerin (aşılama) polimerizasyonu veya daha önce sentezlenen polimerin (aşılama) membran için gerekli mekanik mukavemeti sağlayan gözenekli bir destek üzerinde kaplanmasıyla hazırlanır (Ulbricht, 2006). Monomerlerin yüzeydeki doğrudan polimerizasyonunun homojen bir şekilde gerçekleşmesini sağlamak ve homojen bir kalınlık elde etmek zordur. Bu durum yöntemin endüstriyel ölçüğe taşınmasında önemli bir engeldir. Öte yandan, fiziksel adsorpsiyon mevcut endüstriyel boyuttaki film çekme/kaplama cihazları ile kolayca uygulanabilir ve ölçeklendirilebilir. Bu işlemde, seçici katman, daldırma veya püskürtme adımları ile suda çözünebilir polimerler veya uyarana duyarlı polimerlerin membran yüzeylerine doğrudan adsorbe edilmesiyle oluşturulur. Fiziksel adsorpsiyon yaklaşımının en önemli dezavantajı, kaplanmış tabakaların zamanla yüzeyden ayrılması ve membranın seçiciliğinin azalması olasılığıdır (Zhu ve diğ., 2014).

TFC membranların seçici tabakasının tasarlanmasında farklı polimerler / kopolimerler kullanılmıştır. Bu materyaller arasında son yıllarda uyarana cevap veren polimerler, konformasyonlarını değiştirerek pH, sıcaklık, iyonik güç gibi dış uyaranlara cevap verme yetenekleri nedeniyle önem kazanmıştır. Bu tür membranlar genellikle MF veya UF

işlemlerinde boyuta dayalı ayırmalar için hazırlanmıştır (Chen ve diğ., 2013; Nunes ve diğ., 2011; Shevate ve diğ., 2016; Liu ve diğ., 2016).

Literatürde dış uyaranlara cevap veren polimerlerin NF membranlarının hazırlanmasında kullanıldığı sadece birkaç çalışma vardır (Wu ve ark., 2017; Himstedt ve ark., 2013; Yang ve ark., 2013; Himstedt ve ark., 2011). Himstedt ve grubu (2011, 2013), ticari poliamid ve NF 270 nanofiltrasyon membranlarının yüzeyinde graft polimerizasyonu ile poliakrilik asit (PAA) nano fırçalarını büyütmüşlerdir. pH'a duyarlı modifiye membranların pKa'nın üzerindeki pH değerlerinde sukroza göre daha küçük bir molekül olmasına rağmen glikozu daha fazla oranda tuttukları gözlenmiştir. Yang ve diğ. (2013), poli (2-hidroksietil metakrilat) (poliHEMA) zincirlerini, atom transfer radikal polimerizasyonu yoluyla ticari ince film kompozit nanofiltrasyon membranının yüzeyine aşılmiştir. PolyHEMA zincirlerinin manyetik alanın varlığında daha fazla oranda tuzu tuttuğu gösterilmiştir. Dış uyarıcılara cevap veren polimerler membranların kirlenme potansiyelini azaltmak amacıyla da kullanılmıştır. Membranlarda kirlenme akış hızındaki düşmeyle membranın performansında azalma ve yüksek basınç uygulanmasını zorunlu hale getirerek enerji tüketiminde artışına neden olur. Zhao ve grubu (2011) sıcaklığa duyarlı PNIPAAm polimeri ile modifiye edilen membranın kirlenmeden kaynaklı akısındaki azalmanın yıkama sonucu %78'inin, modifiye edilmemiş membranın ise yıkama ile başlangıç akısının yalnızca %10'nun geri kazanılabildiğini raporlamışlardır. Zhou ve grubu (2011) pH'a duyarlı PBMA-b-PMAA-b-PHFBM kopolimerini kullanarak UF membranını modifiye etmiş, BSA filtrasyonu sonucu kirlenen membranın akısının yıkama ile geri kazanım oranının modifiye edilmemiş membrana göre %52 daha fazla olduğunu göstermişlerdir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda ikili veya çoklu uyarıcıya cevap veren polimerlerden membranlar hazırlanmıştır, ancak bu membranların hepsi UF kategorisindedir (Chen ve ark. 2014, Chen ve ark. 2014, Li ve ark. 2013, Birkner ve Ulbricht, 2015; Xiao ve ark., 2014). Tek uyarıcıya cevap veren polimerlerden hazırlanan membranlarda, hidrofilik segmentler uyarılara yanıt olarak hidrofobik hale geldiğinde, akıdaki azalma membranların kirlenme potansiyelindeki artışla devam eder (He ve diğ., 2013).

Bu projenin amacı, hem pH, hem de sıcaklığa duyarlı yeni bir ince film kompozit (TFC) NF membranı hazırlamaktır. TFC membranın seçici katmanının hazırlanması için orta bloğunda sıcaklığa duyarlı Pluronic F127 (PEO-b-PPO-b-PEO) ve uç bloklarında pH'a duyarlı poli (N, N- (dietilamino) etil metakrilat) (PDEAEM) içeren bir pentablok kopolimer (PBC) kullanılmıştır. Kompozit yapının destek katmanı, polisülfon / sülfonlanmış polietersülfonun karışımından faz ayırımı yöntemiyle üretilmiş, PBC elektrostatik etkileşimle destek katmanına bağlanmıştır. Pentablok kopolimerin konsantrasyonunu, adsorpsiyon süresini ve tutunan kopolimerin konformasyonunu belirlemek için adsorpsiyon kinetiği

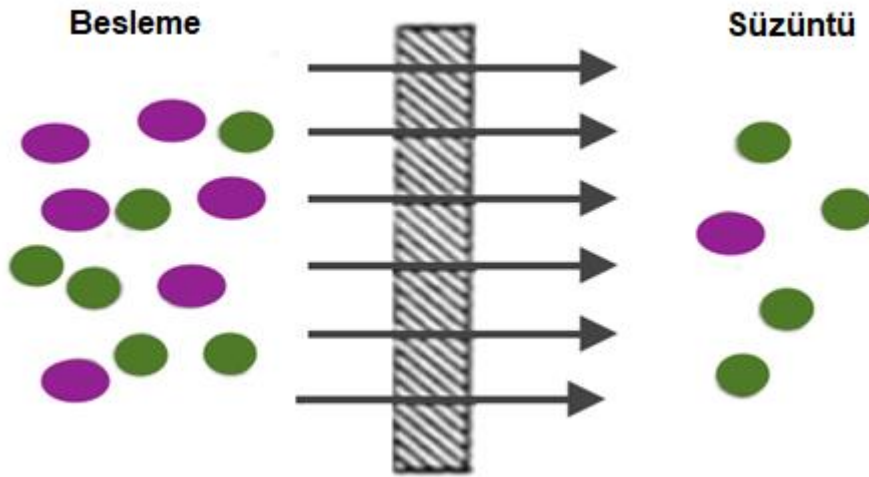


çalışmaları yapılmıştır. Membranların yüzey özellikleri ile yığın morfolojisi taramalı elektron mikroskobu, atomik kuvvet mikroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, temas açısı ve zeta potansiyeli ölçümleri kullanılarak analiz edilmiştir. Membranların pH ve sıcaklık duyarlılıklarının seçicilik ve geçirgenlik üzerindeki etkileri farklı pH ve sıcaklıklarda saf su geçirgenlikleri, moleküler ağırlığı ayırma sınırı ve membranların gözenek boyutunu belirlemek suretiyle değerlendirilmiştir. pH ve sıcaklık duyarlılığının membranların kirlenme potansiyeli üzerindeki etkileri ise model kirletici olarak aljinat, sığır serum albumini ve E coli kullanılarak akının zamana göre olan değişimine göre belirlenmiştir. Hazırlanan membranların stabilitesi statik koşullarda asidik ve bazik pH'larda 30 gün depolanan membranların saf su geçirgenliği ile PEG 1000 tutma oranındaki değişimden, dinamik koşullarda ise 1 hafta boyunca sürekli filtrelenen PEG 600 çözeltisinin akısı ve membran tarafından tutulan PEG 600 oranlarındaki değişimi takip etmek suretiyle değerlendirilmiştir. Literatürdeki çalışmalar dikkatlice incelendiğinde hem sıcaklık, hem de pH duyarlılığı gösteren polimerlerden NF membranının hazırlandığı ve bu duyarlılığın membranların seçicilik ve kirlenme potansiyeli üzerine olan etkisinin incelendiği herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

2.LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Membran Ayırma Prosesi

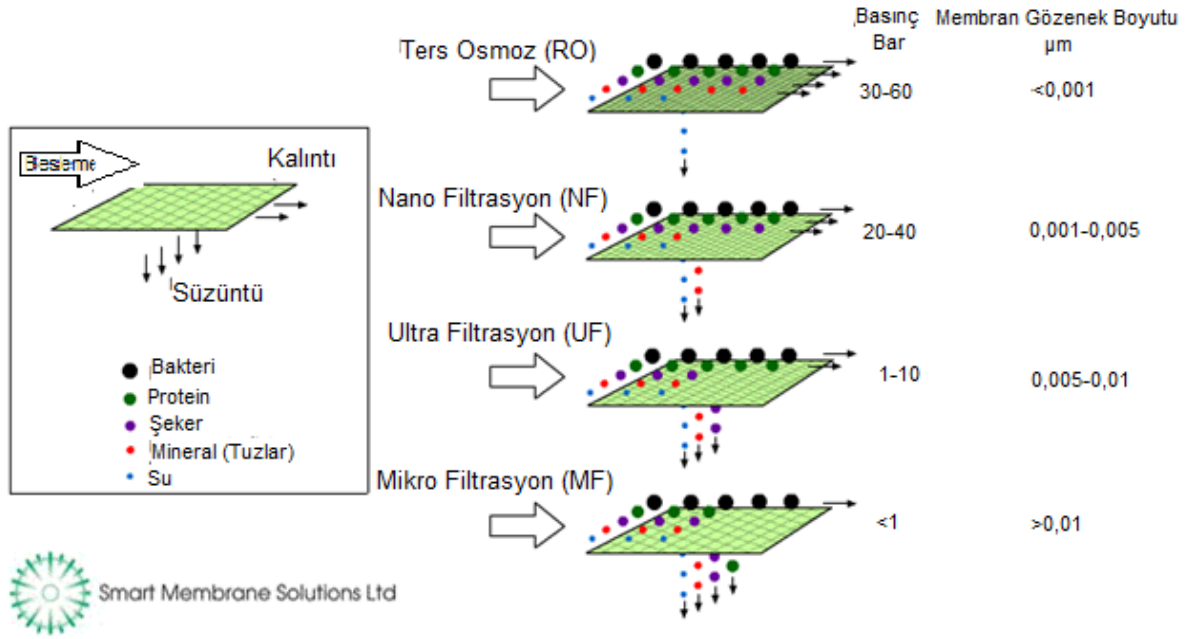
Membran, belirli bileşenlerin geçişine izin verirken diğer bileşenleri tutan seçici bir bariyerdir (Cheryan, 1998). 1960'lı yıllarda geliştirilen membran teknolojisi, çevre dostu bir süreç olarak kabul edildiği ve uygulamasının kolaylığından dolayı birçok farklı sektörde arıtma, konsantre etme, saflaştırma ve geri kazanım için tercih edilmektedir (Mulder, 1996). Şekil 2.1 tipik bir membran ayırma işlemini göstermektedir.



Şekil 2. 1. Membran ayırma işleminin şematik gösterimi. (Kaynak: Pinto ve diğ., 1999'dan izinle basılmıştır)

2.2 Membran Ayırma Süreçleri İçin İtici Güçler

Membran ile ayırma elektrik, potansiyel, konsantrasyon, sıcaklık ve basınç farkı gibi farklı itici güç kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Mulder, 1996). Basınçla çalışan membran işlemlerinde, besleme akımı, besleme akımı üzerinde uygulanan basınç vasıtasıyla (Van der Bruggen, 2003) kalıntı ve süzüntüye ayrılır. Basınç farkı ile çalışan membranlar ters osmoz (RO), NF, UF ve MF olarak sınıflandırılır. Şekil 2.2' de görüldüğü gibi, uygulanan basınç farkı, ortalama gözenek büyüklüğündeki artış neticesinde, <1 bardan (MF) 30-60 bara (RO) kadar değişmektedir.



Şekil 2. 2. İtici güç olarak basıncın kullanıldığı membran ayırma işlemleri.

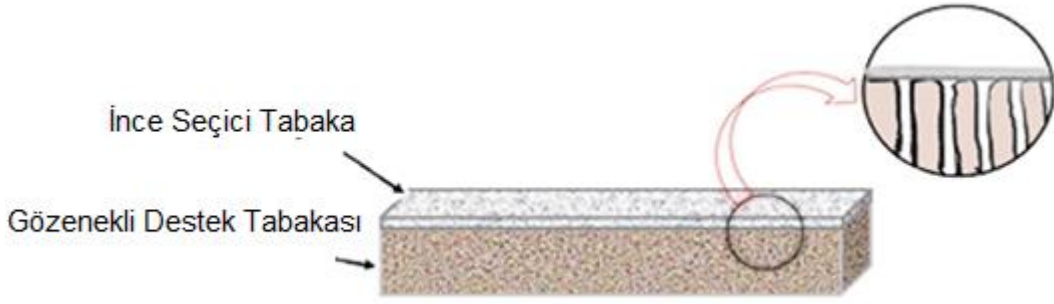
(Kaynak: <http://www.smartmembranesolutions.co.nz/membrane-classifications/> adresinden alındı, Kasım 2017)

2.3 Nanofiltrasyon ile Ayırma İşlemi

NF membranları UF ve RO membranları arasında gözenek boyutuna sahiptir ve RO membranlarına kıyasla daha düşük enerji tüketimi sayesinde şeker, boya ve metaller gibi nispeten küçük organik maddelerin uzaklaştırılması için kullanılmaktadırlar (Van der Bruggen ve ark., 2003). Ticari NF membranlar için, ortalama gözenek boyutu ve molekül ağırlığı ayırma sınırı (MWCO), sırasıyla 200 Da ve 1,000 Da için 1 nm ve 10 nm arasında değişmektedir (Boussu ve diğ., 2006). NF, su yumuşatma, atık su arıtma, değerli bileşiklerin geri kazanımı ve ağır metallerin uzaklaştırılması gibi çok çeşitli uygulamaları kapsar. NF membranları, ya tek aşamalı bir faz değişimiyle tek katman olarak ya da en az 2 katmandan oluşan ince film kompozit membran (TFC) yapısı şeklinde hazırlanır. Faz değişimi genellikle destek katmanının alt tabakasında mikron büyüklüğünde gözeneklerle sonuçlanır, ancak yüzeydeki gözenekler daha küçük olmasına rağmen, boyutları NF işlemi için gerekli boyutlara kıyasla hala daha büyüktür. 2 farklı katmandan oluşan TFC membranları ile istenen gözenek boyutlarının elde edilmesi daha kolaydır.

2.4 İnce Film Kompozit Membranlar

TFC membranları, Şekil 2.3'te gösterildiği gibi ultra ince seçici tabaka ve gözenekli destek tabakası olmak üzere en az iki tabakadan oluşur (Mulder, 1996).



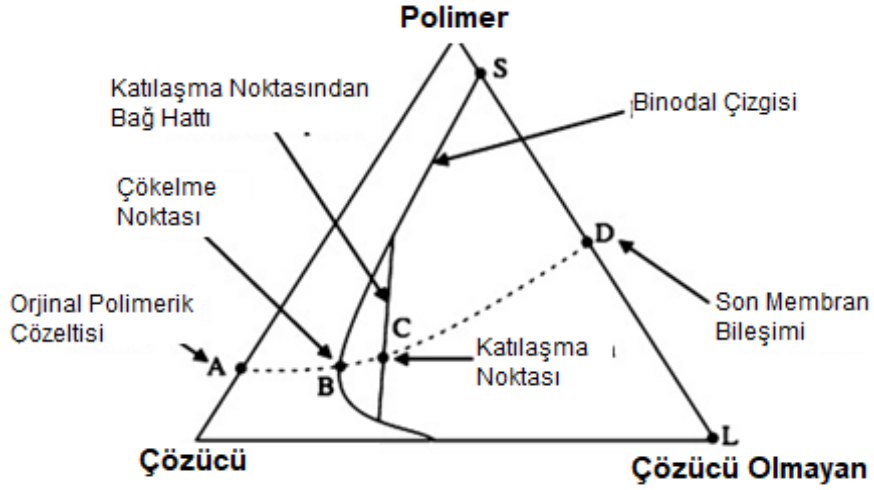
Şekil 2.3.İnce film kompozit membranın yapısı.(Kaynak: <http://www.ctamgu.in/membrane.html> adresinden alındı, Kasım 2017)

Genel olarak, gözenekli destek membranı, faz değişimi yöntemi ile hazırlanır. Gözenekli destek üzerindeki seçici tabaka, plazma polimerizasyonu, daldırmalı kaplama, in situ polimerizasyon ve ara yüzey polimerizasyonu gibi çeşitli tekniklerle oluşturulur (Mulder, 1996; Lau ve ark., 2012). Bu teknikler arasında, daldırmalı kaplama, kaplanacak alan büyük olsa bile, seçici tabakanın muntazam bir şekilde birikmesine izin verir, böylece yöntem kolaylıkla ölçeklendirilebilir.

TFC membran üretim işleminin ilk aşaması, gözenekli destek tabakasının faz değişimi yöntemi ile hazırlanmasıdır. Bu yöntem, bir dokunmamış destek katmanı veya cam desteği üzerine polimer çözeltisinin dökülmesini ve Şekil 2.4'te gösterildiği gibi çözücü olmayan bir koagülasyon banyosuna daldırılması aşamalarından oluşur. Şekil 2.5 koagülasyon banyosuna daldırıldığında polimer ve çözücünden oluşan başlangıç polimer çözeltisinin konsantrasyonunun değişimini göstermektedir. Başlangıçta homojen olan polimer çözeltisi, binodal çizgisini geçtiğinde polimerce zengin ve fakir fazlara ayrılır. Faz değişim hızı ve membranın morfolojisi, çözücü tipi, polimer konsantrasyonu, döküm çözeltisine ilave edilen katkılar, döküm kalınlığı, koagülasyon banyosu bileşimi veya sıcaklık ve ön buharlaşma süresi gibi döküm ve koagülasyon koşullarının değiştirilmesiyle kontrol edilebilir.



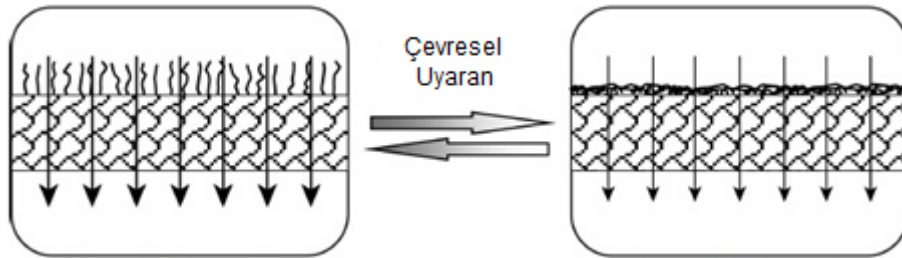
Şekil 2. 4. Bir membranın faz değişimi yöntemi ile hazırlama işleminin şematik gösterimi. (Kaynak: Algieri ve ark., 2014'den izin alınarak basılmıştır)



Şekil 2. 5. Polimer, çözücü ve çözücü olmayan bileşenlere ait üçlü faz diyagramı. (Kaynak: Jamil ve ark., 2015'ten izin alınarak basılmıştır)

2.5. Dış Uyarıcılara Duyarlı Membranlar

Uyarana duyarlı membranlar, sıcaklık, pH, iyonik güç, ışık, elektrik ve manyetik alan gibi çevrelerindeki dış uyarıcılara cevap olarak farklı özellik sergilerler (Liangyin ve ark., 2011; Wandera ve diğ., 2010). Şekil 2.6'da uyarıcılara karşı duyarlı polimerle kaplanan bir membranın konformasyonundaki değişim görülmektedir. Bu tür bir konformasyon değişikliği membranların saf su geçirgenliği, hidrofilik karakteri ve ortalama gözenek boyutunun kontrol edilmesine olanak sağlar.

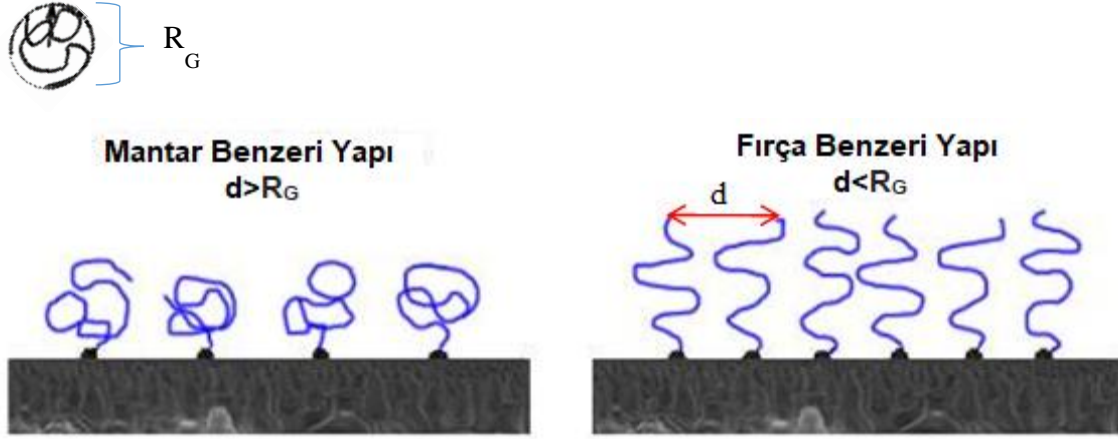


Şekil 2. 6. Uyarana duyarlı polimerle kaplı akıllı membran. (Kaynak: Liangyin et al., 2011'den izin alınarak basılmıştır)

2.5.1 Polimer Zincirlerinin Konformasyonu

Blok kopolimerler bir yüzeye fırça yada mantar yapısı olmak üzere 2 farklı konformasyonda tutunur (Şekil 2.7). Fırça benzeri yapıda polimer zincirinin sadece bir ucu mantar yapısında ise her 2 uçta yüzeye tutunur (Lee ve diğ., 2010). Yüzeye tutunan polimerin

konformasyonunu belirleyen 2 parametre tutunan uçlar arasındaki mesafe ile (d) polimerin 2 ucu arasındaki mesafeye karşı gelen dönme yarıçapıdır (R_G).

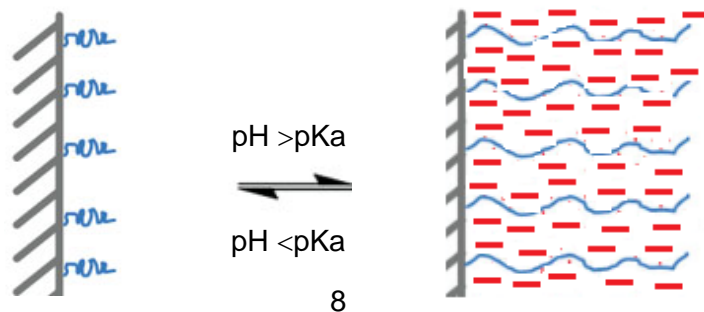


Şekil 2. 7. Blok kopolimerlerin yüzeydeki konformasyonları (Kaynak: Lee ve arkadaşları, 2010'un temelinde çizilmiş)

Şekil 2.7'den görüldüğü gibi $d > R_G$ olduğunda, mantar yapısı gözlenirken $d < R_G$ olduğunda, fırça konformasyonu gözlenir. Polimerin yüzeydeki konformasyonu ve bunun kontrolü, TFC membranlarının seçiciliğini ve kirlilik potansiyelini belirlemesi açısından önemlidir (Zhou ve diğ., 2016).

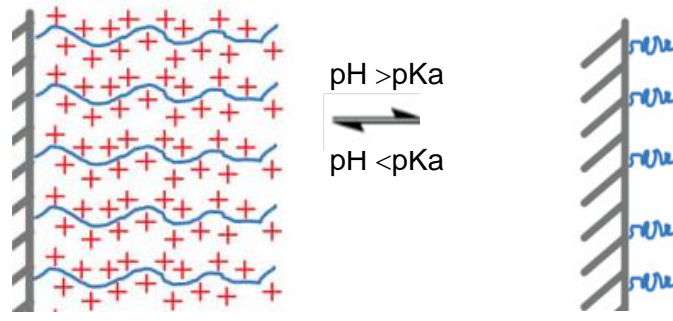
2.5.2 pH Duyarlılığına Sahip Membranlar

pH'a duyarlı polimerler, bir pH değişimi ile protonları ortama veren veya kabul edebilen iyonize olabilir fonksiyonel gruplara sahiptir (Liangyin ve diğ., 2011; Liu ve Urban, 2010). Membran gözenek boyutu ve buna bağlı olarak ayırma performansı, pH değiştirilerek sürekli olarak ayarlanabilir. Çözeltinin pH değeri, pK_a değerinin altında olduğunda, karboksilik asit grupları, hidrasyonun azalmasına yol açacak şekilde protonlanır ve tutunan polimer zinciri kompakt bir formdadır. pH, pK_a 'nın üzerinde ise karboksilik asit grupları, deproton olur ve birbirlerini iterler (Davrishmanesh ve ark., 2015; Lee ve diğ., 2010). Bu durumda yükler arasındaki elektrostatik itme, tam olarak gerilmiş zincir konformasyona neden olur (Şekil 2.8).



Şekil 2. 8. pH değişimine göre karboksilik asit gruplarının konformasyon değişikliği. (Kaynak: Davrishmanesh ve diğ., 2015)

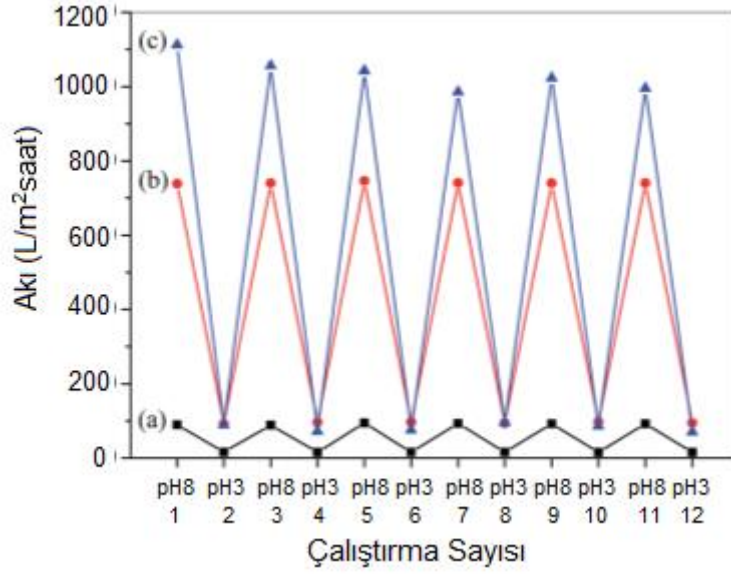
Öte yandan, çözeltinin pH'ı pKa'nın üzerinde olduğunda piridin grupları deprotone olur ve polimer zincirleri kompakt formdadır. pH, pKa'nın altına düştüğünde ise, piridin grupları protone olarak pozitif yük kazanır (Davrishmanesh ve diğ., 2015). Şekil 2.9'dan görüldüğü gibi pozitif yükler arasındaki elektrostatik itme, tamamen gerilmiş konformasyona neden olur.



Şekil 2. 9. pH değişimine göre piridin gruplarının konformasyon değişikliği. (Kaynak: Davrishmanesh ve diğerleri, 2015)

Himstedt ve diğ. (2011), çözeltinin pH'ının poliakrilik asit (PAA) nano fırçalarının glikoz geçirgenliği üzerine olan etkisini incelemişlerdir. PAA için pKa değeri 4,25'dir. Glikozun membrandan en fazla pH 7.25'te , en az da pH 3.15'de membran tarafından itildiği gözlenmiştir. Glikozun membrandan en az pH 7,25'te geçmesinin nedeni bu pH'da nano-fırçaların deprotonlanmış ve şişmiş olmasına ve bunun sonucu membran gözenek boyutunun daralmış olmasına bağlanmıştır. Aynı grup bir başka çalışmada ticari NF270 membranlarının yüzeyini UV'ye duyarlı serbest radikal polimerizasyonunu kullanarak PAA ile modifiye etmiş, bu membranı glikoz ve sukrozun ayırımında kullanmıştır (Himstedt ve diğerleri, 2013).

Wang ve grubu (2017) polisülfonu polysülfon-graft-poly (4-vinilpiridin) (PSF-g-P4VP) ile karıştırarak hazırladıkları membranın akısının ortamın pH'sının değiştirilmesi ile önemli oranda değiştirilebileceğini göstermişlerdir (Şekil 2.10). Yang ve grubu (2017) pH değişiminin PVDF ve PVDF-g-PMAA karışım membranlarının su akısının tersine çevrilebilirliği ve membran tarafından tutulan BSA oranı üzerindeki etkisini incelemişler ve güçlü bir pH duyarlılığı gözlemlemişlerdir.



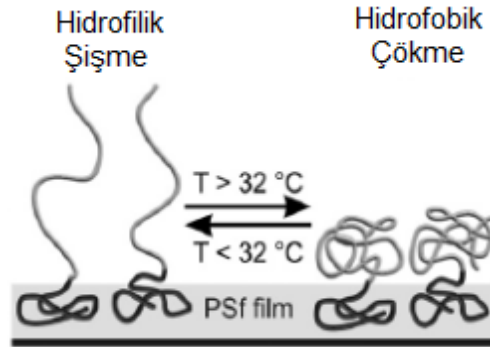
Şekil 2. 10. Saf su akısının pH döngüsü içindeki değişimi. (a) PSF-g-P4VP(10)-b-PSF(90), (b) PSF-g-P4VP(20)-b-PSF(80), and (c) PSF-g-P4VP(30)-b-PSF(70). (Kaynak: Wang ve ark., 2017'den alınmıştır)

Han ve arkadaşları (2014) membran matrisi olarak ticari polietersülfonu (PES) pH'a duyarlı kopolimer olan poli (metil metakrilat-ko-akrilik asit) (P (MMA-AA)) ile farklı oranlarda karıştırarak UF membranları hazırlamışlardır. 1 g/L BSA çözeltisi, 3 döngüde pH: 7'de süzölmüştür ve membran yüzeyi, her devrenin sonunda 10 dakika boyunca deiyonize su ile yıkanmıştır. Modifiye edilmiş ve kompozit PES membranlarının kirlenme potansiyellerini karakterize etmek için fosfat tamponlu tuz çözeltisinin (PBS) akısı, BSA çözeltisinin filtrelenmesinden önce ve sonra ölçülmüştür. P(MMA-AA) oranının farklı olduğu tüm modifiye edilmiş kompozit membranlar, PAA'nın pKa üzerinde negatif yüke sahip olmasından dolayı, BSA'yı iterek ticari PES membranına kıyasla daha iyi bir akı geri kazanım oranı ve daha kirlilik direnci göstermiştir.

Sinha ve arkadaşları (2014), polisülfonu poli (akrilik asit-ko-polietilen glikol metil eter metakrilat) (poli-AA-ko-PEGMA) ile harmanlayarak pH'ye duyarlı UF membran hazırlamıştır. 1 g/L BSA çözeltisinin süzöntü akısı 2 saat boyunca pH 7'de membranların kirlenme direnci davranışını incelemek üzere ölçülmüştür. BSA filtrasyonu sırasında modifiye edilmiş membrandan toplanan süzöntü akısındaki azalma modifiye edilmemiş membrana kıyasla daha az olmuştur. Bu durumun pH: 7'de (pKa'nın üzerinde), COOH grubunun COO'ya deprotone olması nedeniyle negatif yüklü olan ve hidrofilitesi artan poli-AA-ko-PEGMA'nın negatif yüklü olan BSA'yı (iep: 4.7) itmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir.

2.5.3 Sıcaklık Duyarlılığına Sahip Membranlar

Sıcaklığa duyarlı polimerlerin konformasyonu polimerin düşük kritik çözelti sıcaklığına (LCST) bağlıdır. Sıcaklık LCST'nin üzerine çıkarıldığında, polimer suda karışmaz / çözünmez hale gelir ve polimer kompakt yapıdadır, bunun sonucu polimer bobinlerinin boyutu ve membranın gözenek boyutu artar. Diğer taraftan, sıcaklık LCST'nin altına düştüğünde, polimer karışabilir / çözünebilir hale gelir ve tamamen gerilmiş konformasyon gözlenir ve membranın gözenek boyutu azalır (Asatekin ve Mayes, 2009). LCST 32 °C olan Poli (N-izopropilakrilamid) (PNIPAAm) en fazla kullanılan sıcaklığa duyarlı polimerlerden birisidir. PNIPAAm'nin sıcaklık tepkiselliği, PNIPAAm polimer zincirlerinin türevleri kullanılarak farklı araştırma grupları tarafından incelenmiştir. Şekil 2.11'den görüldüğü gibi sıcaklık, LCST'nin altına düştüğünde, büyük miktarda su molekülü, hidrojen bağıyla PNIPAAm zincirine bağlanır, böylece polimer zinciri şişmiş ve hidrofilik bir halde yüzeyde tutunmaktadır. Aksine, sıcaklık LCST'den daha yüksek olduğunda, PNIPAAm dehidre olur ve sonuç olarak kompakt ve hidrofobik bir halde yüzeye tutunur (Liangyin ve arkadaşları, 2011; Davrishmanesh ve diğerleri, 2015).

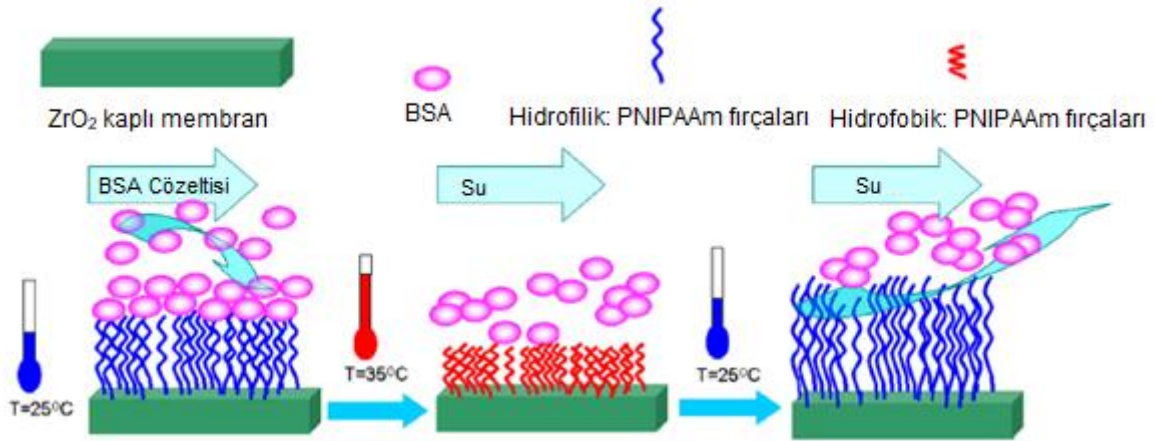


Şekil 2. 11. Sıcaklığa duyarlı fonksiyonel gruptan oluşan bir blok kopolimerin yüzeydeki konformasyonları. (Kaynak: Yeniden Basıldı Berndt ve Ulbricht'in izni ile, 2009).

Asatekin ve Mayes (2009), poli (oksietilen metakrilat) (PVDF-g-POEM) ile poli (viniliden florür)'ü karıştırarak hazırladıkları membrandan geçen reaktif kırmızı 120 (RR) boya miktarının filtrasyon sıcaklığı ile olan değişimini incelemişlerdir. Sıcaklığın artırılması ile membrandan geçen RR miktarının arttığı, sıcaklık polimerin LCST değerine yaklaştığında ise geçen RR boya miktarının azaldığını gözlemlemişlerdir.

Zhou ve arkadaşları (2014), kolay temizlenen yüzeyleri tasarlamak için zirkonyum oksit membran yüzeyinde kimyasal aşılama polimerizasyonunu kullanarak PNIPAAm-g-ZrO₂ membranlarını hazırlamıştır. Membranları kirlenme potansiyellerini belirlemek için 0,1 mg/mL BSA çözeltisi (pH: 6,7) 1 saat boyunca 25°C'de ve 35°C'de süzölmüştür. Kirlenmiş

membranlar 25°C yada 35°C deiyonize su ile veya 30 dakika 35°C'de takiben 30 dakika daha 25°C'de saf su kullanılarak yıkanmıştır. T: 25°C'de BSA filtrasyonu hemen hemen sürekli süzüntü akı performansı göstermiştir, ancak T: 35°C'de süzüntü akısında düşüş gözlenmiştir. T: 25°C'de (< LCST) PNIPAAm zincirleri hidrofilik ve şişmiş bir konformasyonda yüzeyde tutunduğundan BSA adsorpsiyonu engellenmiştir. BSA filtrelendikten sonra 25°C yada 35°C'de yıkanan membranların akılarındaki geri kazanım oranının (FRR) benzer, önce 35°C, ardından 25°C'de yıkanan membranların FRR değerlerinin ise daha yüksek olduğu bulunmuştur. Şekil 2.12'de gösterildiği gibi 35 ° C'de ilk yıkama adımında, membran yüzeyi ve su molekülleri arasındaki hidrojen bağları bloke edildiğinden, su molekülleri, kasılma sonucunda kirlenme tabakasının hasar görmesine neden olmuş, yıkama sıcaklığı 25°C 'e değiştirildiğinde ise PNIPAAm zincirleri hidrofilik hale gelerek hacim faz geçişi nedeniyle gerilmiş bir konformasyona dönüşüp kirlilik tabakasını iterek yüzeyden uzaklaşmasına sebep olmuştur.

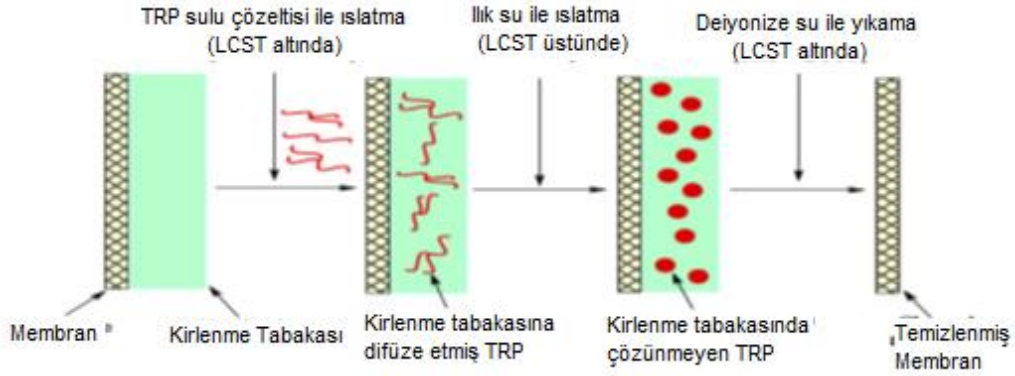


Şekil 2. 12. Alternatif yıkama aşamaları ve kirliliğin giderimi üzerine olan etkisi (Kaynak: Zhou ve diğerleri, 2012).

Yu ve ark. (2011), ticari ince film kompozit poliamid ters ozmoz membranını sıcaklığa duyarlı poli (N-izopropilakrilamid-ko-akrilamid) (P (NIPAM-co-Am)) kopolimeri ile dinamik olarak kaplayarak modifiye etmiştir. NaCl içeren BSA çözeltilisi ile gerçekleştirilen filtrasyon sonucunda membranlar kirliliğin giderimi için farklı sıcaklıklarda deiyonize suyla yıkanmıştır. Modifiye membranlar, tüm sıcaklıklar için (30°C -50°C) modifiye edilmemiş membranlardan daha iyi bir akı geri kazanımı göstermiştir. Yıkama suyu sıcaklığı 40°C'den (<LCST) 45°C'ye (>LCST) çıkarıldığında, sıcaklığa duyarlı P (NIPAM-co-Am) zincirlerinin konformasyonundaki değişim nedeniyle akı geri kazanım düzeyinde ciddi bir artış elde edilmiştir.

Bir başka çalışmada, termo-duyarlı polimerik poli (N-izopropilakrilamid-ko-akrilik asit) (P (NIPAm-co-AAc) 'nin, protein ile kirlenmiş TFC ters ozmoz membranının temizlenmesi

üzerine olan etkisi araştırılmıştır. 25 °C'de 100 mg/L BSA çözeltisi, pH 6,8'de sabit akıya ulaşıncaya kadar filtrelenmiştir. Membranlar ısıyla tepki veren polimer içeren ve içermeyen deiyonize su kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve takip edilen adımlar Şekil 2.13'de gösterilmektedir. İlk olarak, kirlenmiş membranlar deiyonize suya veya LCST altındaki sıcaklıkta P (NIPAm-co-AAc) içeren deiyonize suya daldırılmıştır. Daha sonra LCST değerinin üzerinde alternatif sirkülasyon ve saf suya daldırma işlemleri uygulanmıştır. Son olarak, membranlar T: 25°C'deki deiyonize su ile durulanmıştır. (Yu ve diğerleri, 2012).



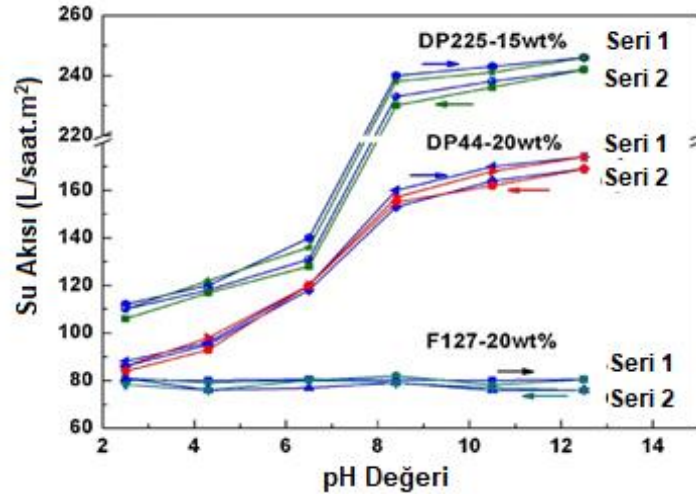
Şekil 2. 13. Protein ile kirlenmiş ters ozmoz membranların sıcaklığa duyarlı polimer kullanılarak yıkanması (Kaynak: Yu ve diğerleri, 2012)

P (NIPAm-co-AAc) ile temizlenmiş membranın su akışının sadece su kullanılarak temizlenen membrana göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu membranın daha az kirlenme özelliği, termo-duyarlı polimerin faz geçişiyle açıklanmıştır. Yıkama işleminin ilk aşamasında (<LCST) P (NIPAm-co-AAc) genişlemiş polimer zincirleri sayesinde kirlenme tabakasına nüfuz etmiştir. Yıkama işleminin ikinci aşamasında (LCST'nin üzerinde), nüfuz eden P (NIPAm-co-AAc) zincirleri çözünmez hale geçerek zincirler arasındaki mesafe daralmış, bu konformasyon değişikliği BSA tabakasının yapısal bütünlüğüne zarar vermiştir. Böylece modifiye RO membran yüzeyinde daha az oranda kalıcı protein katmanı kalmıştır (Yu ve diğerleri, 2012).

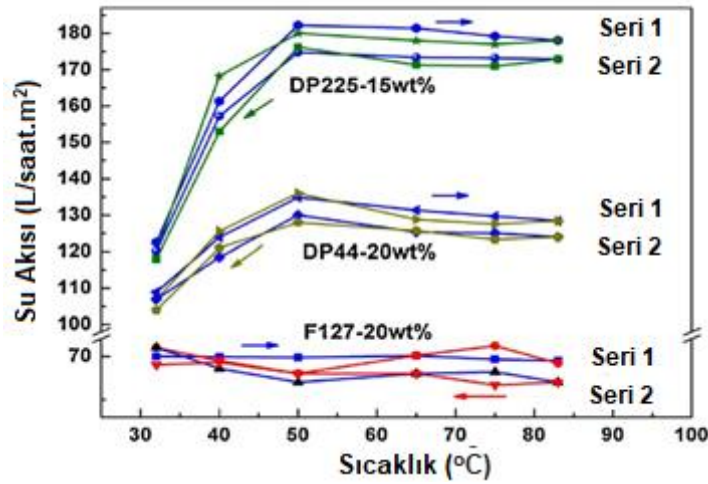
2.5.4 pH ve Sıcaklık Duyarlılığına Sahip Membranlar

Çift duyarlılık özelliklerine sahip polimer üretimi, teknolojik gelişmede önemli bir potansiyele sahiptir. En yaygın olarak kullanılan çift duyarlı polimerler, sıcaklık ve pH'ı birleştirerek elde edilir (Lee ve ark., 2010). Yi ve diğ. (2010), F127 (PEO-b-PPO-b-PEO) ve poli (N, N-dimetilamino-2-etil metakrilat) (PDMAEMA) amfifilik blok kopolimerleri (F127-b-PDMAEMA) içeren pH ve sıcaklığa duyarlı polimer zinciri ile harmanlanmış polieter sülfon (PES) ile hazırlanan membranların performansını incelemiştir. Orta bloktan farklı olarak,

polimerin son grupları hem pH hem de sıcaklık duyarlılığına sahiptir. Membran performansı üzerindeki pH etkisini belirlemek için, çözelti pH'ı 2.5'ten 12.5'e çıkarılmış, artan pH değeri su akısını arttırmıştır (Şekil 2.14). F127'ye kıyasla F127- PDMAEMA kopolimerinin sıcaklık duyarlılığının daha fazla olduğu (Şekil 2.15), kopolimerin polimerleşme derecesi arttıkça pH ve sıcaklık duyarlılığında arttığı gözlenmiştir.



Şekil 2. 14. Su akısının artan ve azalan pH'a göre olan değişimi (DP: polimerleşme derecesi; sıcaklık: 25 °C). (Kaynak: Yi ve ark., 2010'dan izin alınarak basılmıştır)



Şekil 2. 15. Su akısının artan ve azalan sıcaklığa göre olan değişimi (DP: polimerleşme derecesi). (Kaynak: Yi ve diğ. izniyle yayınlanmıştır, 2010)

Tomicki ve diğ. (2011) PDMAEMA polimeri ile işlevselleştirilmiş poli (etilen tereftalat) (PET) membranların geçirgenliğinin sıcaklık ya da pH'ın azaltılması ile azaldığını raporlamışlardır. Chen ve diğ. (2014) çapraz bağlı poli(N-izopropilakrilamid-ko-akrilik asit) (PNA) mikrojelleri ve PVDF'i farklı oranlarda karıştırarak hazırladıkları membranların (LCST:

T: 32°C ve pKa değeri pH: 4) kirlenme özelliğini araştırmak için 1 g/L BSA çözeltisini 1 saat boyunca farklı pH ve sıcaklıklarda filtrelemiş, ardından 2 saat karıştırma altında yıkamışlardır. Yüksek akı geri kazanımı oranları $pH > pKa$ yada $T < LCST$ olduğu koşullarda elde edilmiştir. Başka bir grup pH ve sıcaklığa duyarlı kopolimer poli (N-vinilkaprolaktam-ko-akrilik asit) (poli (VCL-co-AA) ve polisülfonun karıştırılmasıyla üretilen ultrafiltrasyon membranlarının kirlenme eğilimini incelemiştir. Bu amaçla, 1 g/L BSA çözeltisi, pH 7'de ve oda sıcaklığında süzölmüş, 1 saat BSA filtrasyonundan sonra, membranlar DI suyla yıkanmış ve kullanılan membranların akısı ölçölmüştür. Modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş membranın akı iyileşme oranı sırasıyla % 93.35 ,% 33.33 olarak bulunmuştur. pH:7 'de ($>pKa$) , membran yüzeyi hidrofilik hale gelmiş ve negatif olarak yüklenmiş, bunun sonucu, membranın toplam kirlilik düzeyi azalmıştır (Purkiat ve Sinha, 2014).

Bera ve arkadaşları (2015), Poli (metilmetakrilat)-ko-poli (dimetilaminoetilmetakrilat) (PMMA-co-PDMA) ve polivinilidin florür (PVDF)'yi harmanlayarak pH ve sıcaklığa duyarlı UF membranı üretmiştir. Saf su, pH değıştirilerek filtrelenmiştir. DMA kısmının daha düşük pH'ta protone olmasına bağılı olarak şişmesi nedeniyle pH 5'ten 7'ye değıştirildiğı zaman saf su akısının arttığı bulunmuştur. Bu, üretilen membranın pKa değerinin 5 ile 7 arasında olduğunu göstermiştir. Kirlenme direnci kabiliyetini test etmek için PBS solüsyonunda 0,5 g/L BSA, pH 5, 7 ve 8,5'de 3 saat süreyle süzölmüştür. Daha sonra membranlar 10 dakika boyunca DI su ile yıkanmıştır. Test edilen membranların en düşük akıgeri kazanım oranı pH: 5 için elde edilmiştir. Membran yüzeyi pKa değerlerinin altında hidrofilik olmasına rağmen, akıdaki azalma BSA'nın elektrostatik etkileşimle yüzeye adsorbe olması ile açıklanmıştır.

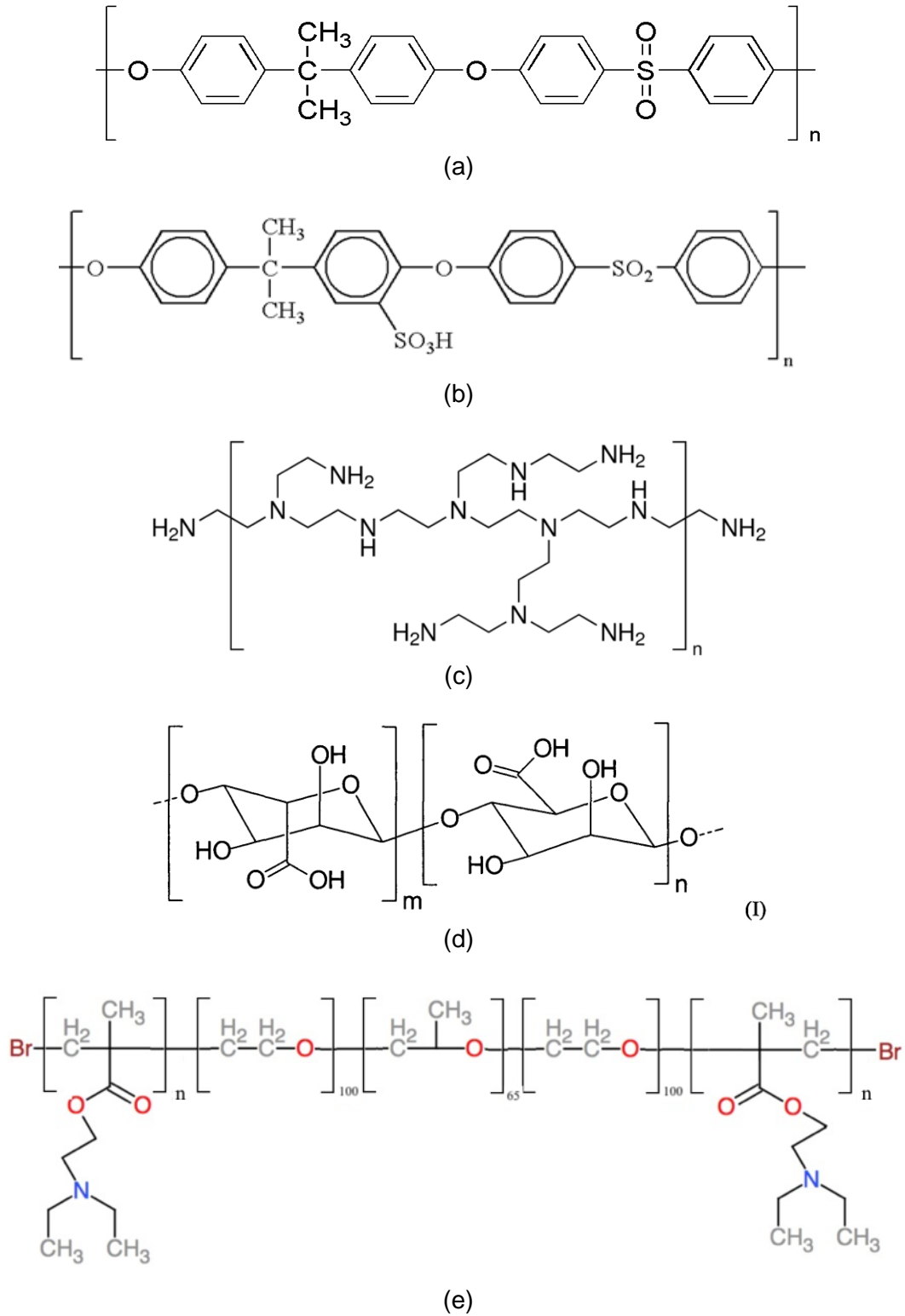
3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Malzemeler

1-propilamin, 2-piridinkarbeldehit, N,N-(dietyl amino)etil metakrilat (DEAEM), 2-bromoisoburil bromit, bakır (I) bromit (CuBr 99.99%), Pluronik F127 ((Mn 12600, 70% PEO) ve organik sentez için bakır tozu (99) Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. Trietilamin, tetrahidrofuran (THF) ve toluen Fisher Scientific'ten temin edilmiştir. Tüm kimyasallar satın alındığı saflıkta kullanılmıştır. N-propil-piridinil methanimin (NPPM), 1-propilamin ile 2-piridinkarbeldehitin reaksiyonu ile pentablok kopolimer sentezi gerçekleştirilmiştir.

Sigma Aldrich Co.'dan satın alınan 35 kDa moleküler ağırlığa sahip Polysülfon (PSf) ve Konishi Chemicals, Japonya tarafından bağışlanan 80 kDa'lık bir moleküler ağırlığa sahip sülfonlanmış polietersülfon (SPES) ile gözenekli destek membranları hazırlanmıştır. Çözücüler olarak kullanılan >% 99.5 ve >% 99'lük saflıklara sahip 1-metil-2-pirrolidon (NMP) ve N, N-Dimetilasetamid (DMAc) Sigma Aldrich'ten satın alınmış ve PSf ve SPES'nin çözündürülmesi için kullanılmıştır. Dokunmamış destek katmanı (Nonwoven) (Ürün Kodu: 05H-100) HIROSE Paper firmasından satın alınmıştır. Destek membranlarının optimizasyonunda koagülasyon banyosuna ilave edilen sodyum dodesil sülfat (SDS) ve TWEEN 80 Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. Sodyum alginik asit (molekül ağırlığı 80-120 kDa) ve ortalama molekül ağırlığı 25 kDa olan polietilenimin (PEI) Sigma Aldrich tarafından sağlanmıştır ve TFC membran üretmek için polielektrolit olarak kullanılmıştır. Sodyum hidroksit (NaOH) ve hidroklorik asit (HCl)% 37 ABD'den Sigma Aldrich'ten satın alınmış ve çözeltilerin pH'ını ayarlamak için kullanılmıştır. 600/1000/6000/10000 Da moleküler ağırlıklarına sahip polietilen glikol (PEG) ile gliserol, glikoz ve sukroz Sigma Aldrich'ten temin edilmiş ve membranların molekül ağırlığı ayırma sınırının belirlenmesinde kullanılmıştır.

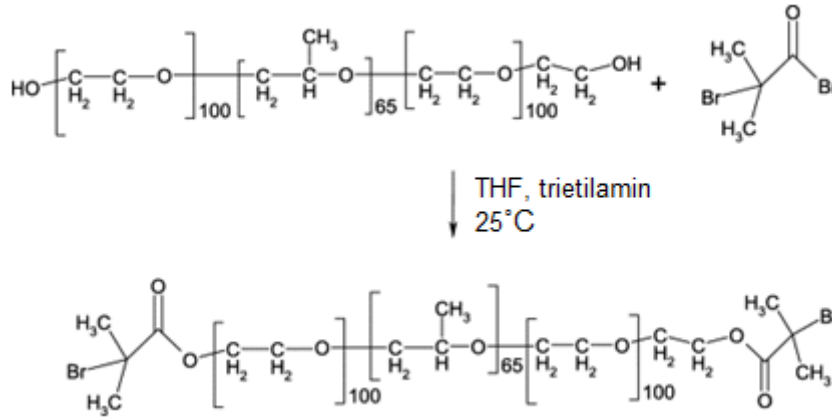
Şekil 3.1'de TFC membranının hazırlanmasında kullanılan PSf, SPES, PEI, ALG ve PBC'nin yapıları gösterilmektedir. 15, 20 ve 25 kDa PBC moleküllerinin PDEAEM monomerlerinin (n) sayısı sırasıyla 2, 9 ve 15'tir.



Şekil 3. 1. TFC membran hazırlamada kullanılan polimerlerin yapıları (a) PSf (b) SPES (c) PEI (d) ALG (e) PBC.

3.2 Pentablok Kopolimerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada kullanılan pentablok kopolimer (A-B-C-B-A) poly(2-diethylaminoethyl methacrylate (A:PDEAM) ve Pluronic F127 (Poly(ethyleneoxide)-poly(propyleneoxide)-poly(ethyleneoxide)(B:PEO-b-C:PPO-b-B:PEO)) gruplarından oluşmaktadır. Kopolimer proje danışmanı A.B.D.'deki Iowa State Üniversitesi'nden Prof. Dr. Surya Mallapragada ve ekibi tarafından atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yöntemi ile sentezlenmiştir. Öncelikle Şekil 3.2'de gösterildiği gibi ticari Pluronic F127'nin 2 ucuna 2-bromo propionit eklenerek pentablok kopolimer sentezinde kullanılacak makro başlatıcı elde edilmiştir. Bunun için Pluronic F127 ve trietilamin THF içinde 25°C'de çözündürülmüştür. Ardından 2-bromoisobutiril bromit ilave edilerek çözelti bütün gece karıştırılmıştır. Reaksiyon karışımı süzülerek çöken hidrobromit tuzu uzaklaştırılmıştır. Berrak olan çözelti 2 saat boyunca aktif kömür ile karıştırılmış, ardından MgSO₄ ile birlikte kurutulmuştur. Çözelti aktif kömür ve MgSO₄'ı uzaklaştırmak için süzülmüş, döner buharlaştırıcıda kurutularak fazla solventi giderilmiş, son olarak -72°C'de n-hekzan içinde çöktürülerek vakum altında kurutulmuştur.

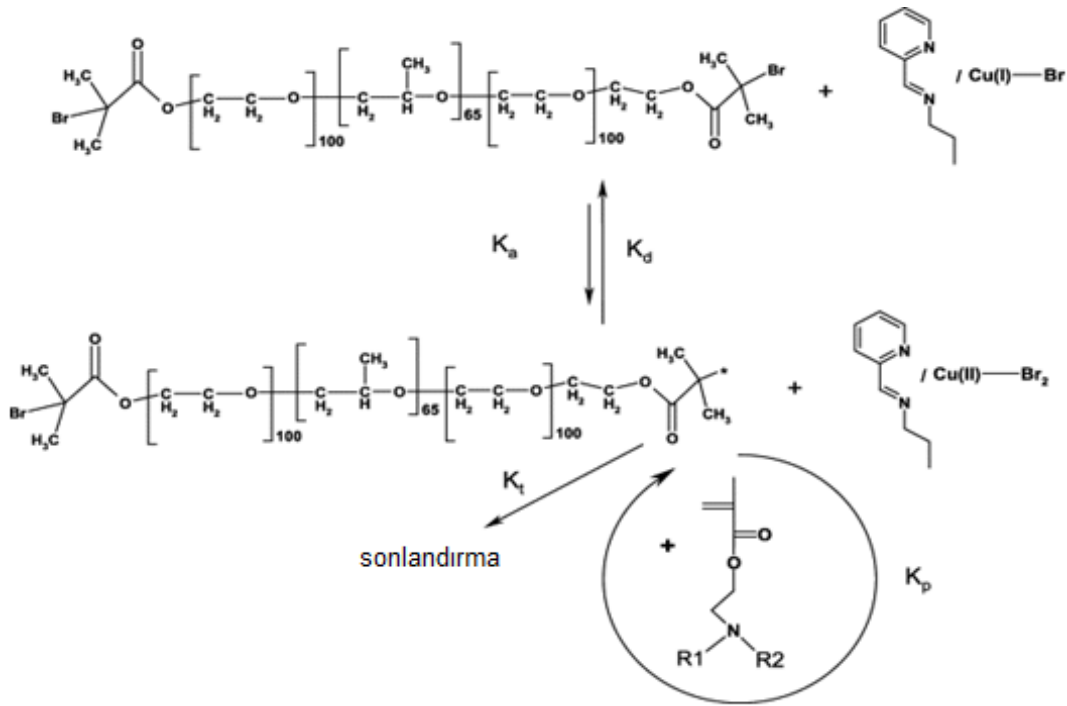


Şekil 3. 2. Pluronic F127 bazlı çift fonksiyonlu ATRP makro başlatıcısının sentezi.

Pentablok kopolimerin sentezi için bakır katalizörü kullanılmıştır. Katalizörün çözünürlüğünü ve aktivitesini artırmak için, N-propil-pridinil metanimin (N-PPM) ligandından yararlanılmıştır. Şekil 3.3'de sentez basamakları gösterilmektedir. Monomerler kullanılmadan önce inhibitör giderici kolondan geçirilmiştir. Makro başlatıcı toluen yada 1:1 oranında su:izopropanol çözeltisi içinde çözündürülmüş, içinde bakır (I) bromit (99,99%), ligand ve monomer olan azotla süpürülen bir cam balona ilave edilmiş, ardından degaz işlemi uygulanmıştır. Reaksiyon, kopolimerin soğuk n-hekzan içinde çöktürülmesi ile sonlandırılmıştır. Elde edilen ham ürün 1:1 THF:metilen klorür karışımı içinde çözündürülmüş, bazik alüminyum içeren kısa bir kolondan geçirildikten sonra n-hekzan içinde çöktürülerek

açık yeşil yada açık kahverengi katı elde edilmiştir. Toplanan ürün vakumda gece boyunca kurutulmuştur.

Fonksiyonelleştirilmiş Pluronik F127 ve sentezlenen pentablok kopolimer ^1H NMR tekniği ile karakterize edilmiştir. Tüm ^1H NMR spektrası Varian VXR400 (400 MHz) model spektrometre ile elde edilmiştir. Analizde solvent olarak kloroform-d (98%, Fisher) kullanılmıştır. Kopolimerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı jel geçirim kromatografisi (GPC) ile belirlenmiştir. Analizde mobil faz olarak 1 ml/dakika debide THF kullanılmıştır. Farklı molekül ağırlığındaki kopolimerler makrobaşılatıcı miktarını sabit tutup, monomer miktarını artırmak suretiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen kopolimerlerin dönme yarıçapı (radius of gyration) düşük açılı X-Ray saçılımı (Small angle X-Ray scattering) tekniği ile belirlenmiştir (Deteman ve diğ., 2008).



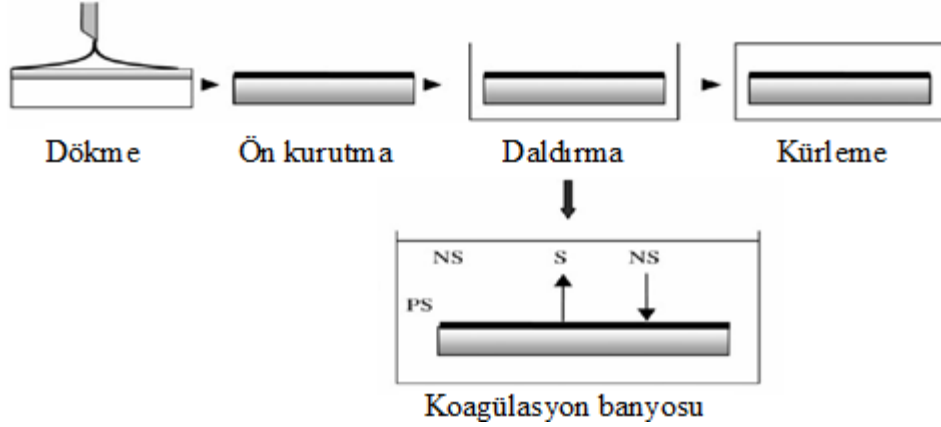
Şekil 3. 3. Pentablok kopolimerin sentezi. DEAEM $R_1=R_2=-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

3.3 Membranların Hazırlanması

Bu projenin ana konusunu oluşturan ince film kompozit membranı 3 katmandan oluşmaktadır. En alttaki dokunmamış destek katmanı (Nonwoven) membrana mekanik dayanıklılık sağlarken, ortadaki gözenekli membran katmanı ile en üstteki seçici katman membranın ayırma etkinliğini, filtrasyon hızını belirlemektedir. Laboratuvarda küçük ölçekte hazırlanan membranlarda genellikle membran çözeltisi direk cam üzerine dökülmekte, hazırlama işlemi bittiğinde membran camdan ayrılmaktadır. Ancak, endüstriyel ölçekteki

uygulamalarda ve yüksek basınç uygulandığında membran mekanik olarak bu basınca dayanmadığından en altta gözenekli destek katmanına ihtiyaç duyulmaktadır.

Oradaki gözenekli membran genellikle faz değişim yöntemi ile üretilmektedir. Şekil 3.4'den görüleceği üzere uygun bir çözücü ile hazırlanan homojen polimer çözeltisi dokunmamış destek katmanı üzerine dökülmekte, ön kurutma uygulanmadan yada belli bir süre ön kurutma uygulandıktan sonra koagülasyon banyosuna daldırılmaktadır.



Şekil 3. 4. Faz değişim yöntemi ile membran hazırlama aşamaları.

Koagülasyon banyosu esas olarak polimeri tek başına çözemeyen en az bir bileşen içermelidir. Su hidrofobik polimerleri çözemediği için koagülasyon banyosu olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Daldırma esnasında su (NS) ile polimeri çözen solvent (S) yer değiştirirken, suda çözünmeyen polimer (PS) koagülasyon banyosuna geçmemektedir. Polimerin içindeki solvent miktarı azalıp su miktarı artarken polimer çözeltisi homojenliğini yitirip fazlarına ayrılmakta, kürlenme sonrasında membran elde edilmektedir. Polimeri çözmek için kullanılan solvent türü, polimerin konsantrasyonu, polimer çözeltisine ilave edilen katkıları, polimer çözeltisinin döküm kalınlığı, koagülasyon banyosunun kompozisyonu, sıcaklığı, ön kurutma süresi ve koşulları membranın morfolojik özelliklerini doğrudan etkileyen parametreler arasındadır. İnce film kompozit membranının en üst seçici katmanı yüzey polimerizasyonu yada kaplama yöntemi ile hazırlanmaktadır.

3.3.1 Gözenekli Destek Membranının Hazırlanması

TFC membranın gözenekli destek tabakası PSf ve SPES polimerlerinin harmanlanması ile hazırlanmıştır. İlk olarak, polimerler vakum altında 80°C'de 24 saat kurutulmuştur. Daha sonra, (1:3) oranında SPES: PSf (toplam polimer miktarı % 25) ve (1:2) oranında NMP:DMAc (ağırlıkça % 75) homojen çözelti elde edilene kadar 100 rpm'de 24 saat karıştırılmıştır. Tam çözünme sağlandıktan sonra, dokunmamış kumaş (HIROSE Paper Co.,

Ürün Kodu: 05TH-100) cam levha üzerine bantlanmıştır ve çözelti, oda sıcaklığında ayarlanan (örneğin 250 micron) boşluk yüksekliğine sahip bir döküm bıçağı ile dokunmamış destek üzerine dökülmüştür. Polimer çözeltisi daha sonra hemen sıcaklığı ayarlanmış (örneğin 25°C) % 0,5 PEI çözeltisi içeren bir koagülasyon banyosuna daldırılmış ve 12 saat bu banyoda bekletilmiştir. Ardından membranlar yaklaşık 3 gün boyunca saf suda bekletilerek yüzeyde bağlanmadan kalan PEI'nin uzaklaştırılması sağlanmış, örnekler filtrasyon deneylerine kadar DI su içerisinde muhafaza edilmiştir.

3.3.2 İnce Film Kompozit Membranının Hazırlanması

İnce film kompozit membranların hazırlanmasında proje danışmanı Iowa State Üniversitesi'nden Prof. Dr. Surya Mallapragada ve ekibi tarafından sentezlenen ~15, 20, 25 kDa molekül ağırlığındaki pentablok kopolimerler kullanılmıştır. Pentablok kopolimerler çözelti hazırlanmadan önce 30°C'de iki gün boyunca kurutulmuştur. ~15, 20, 25 kDa molekül ağırlığındaki pentablok kopolimerler oda sıcaklığında farklı konsantrasyonlarda su içinde çözdürülmüştür. Kopolimerler tamamen çözüldükten sonra çözeltinin pH'ı 4'e ayarlanmıştır. Kopolimerin pozitif yüklü destek membranına tutunmasını sağlamak için öncelikle negatif yük kazandırılmıştır. Bunun için pH'ı 4'e ayarlanan 1mg/ml konsantrasyonda su içinde çözdürülen ALG (Model 8010, Millipore Corp.) hazırlanan destek membranından 1 barda 15 dakika boyunca filtrelenmiştir. Yüzeyde bağlanmadan kalan ALG'ı uzaklaştırmak için membran 5 dakika su ile yıkanmıştır. Ardından, pH 4'teki DI su ile 2,5 barda filtrasyon deneyi gerçekleştirilip yüzeyin stabilizasyonu sağlanmıştır. Son aşamada, pH'ı 4'e ayarlanmış PBC çözeltisi (18 mg/ml), 120 dakika boyunca 1 bar'da ALG ile kaplı destek membranından filtrelenerek kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplanmış membran 5 dakika saf su ile yıkanarak bağlanmadan kalan PBC'in uzaklaştırılması sağlanmıştır.

3.4 Pentablok Kopolimerin Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

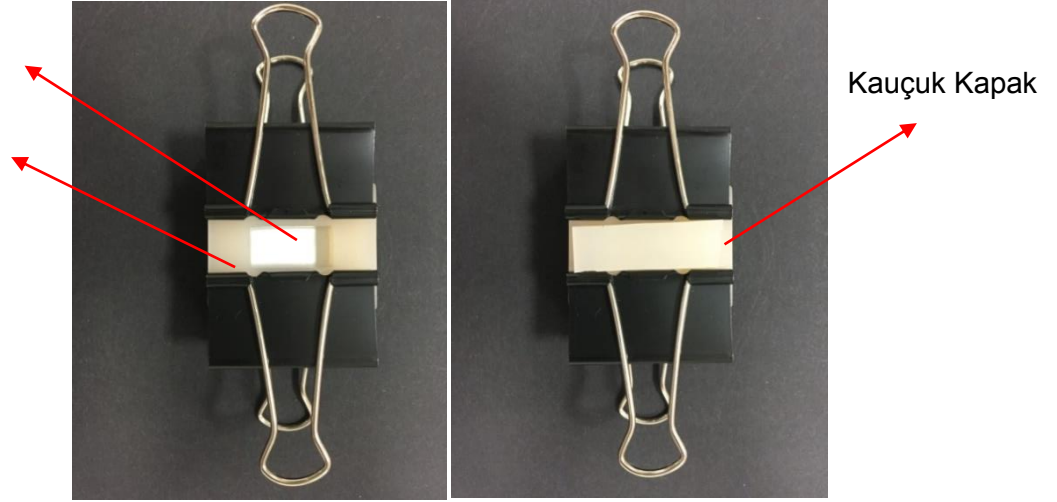
PBC'in adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için kullanılan deney düzeneği Şekil 3.5'de gösterilmiştir. Dinamik koşullar altında ALG ile modifiye edilmiş destek membranı iki kauçuk parçası arasına yerleştirilmiştir. ~15, 20, 25 kDa molekül ağırlığındaki pentabloklardan hazırlanmış çözeltiler sabit hacimde (600 µl) 2x2 cm²'lik membranların üzerine damlatılmıştır. Buharlaşmayı engellemek için membranların üzeri kauçuk kapak ile kapatılmıştır. Çözelti belli sürelerin sonunda pipet yardımıyla membran yüzeyinden çekilmiştir. Yüzeyde bağlanmadan kalan polimeri uzaklaştırmak için toplamda 30 dakika olacak şekilde membranın üzerine 15 dakikada bir 600 µl su eklenerek yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonrası bu membranlar oda sıcaklığında 48 saat kurutulmuştur. Son olarak,

ağırlıkları hassas bir elektronik bir terazi ile ölçülmüştür (Sartorius CP2P, Almanya; maksimum tartım kapasitesi: 2.1 g; okunabilirlik: 0.001 mg). ALG ile modifiye edilmiş membranların kuru ağırlığı da ölçülmüştür. Yüzeydeki adsorbe edilen PBC miktarı (A_d) aşağıdaki denklemle belirlenmiştir:

$$A_d = m_{ALG / PBC \text{ kaplı membran}} - m_{ALG \text{ kaplı membran}} \quad (3.1)$$

Membran Filmi

Kauçuk Hücre



Şekil 3. 5. Adsorpsiyon deney düzeneği.

Kopolimer (6, 8, 12 ve 18 mg/mL) konsantrasyonları 25 °C'de kopolimerin kritik misel konsantrasyonu olan 20 mg/ml'nin (Determan ve arkadaşları, 2006) altında seçilmiştir. Blok kopolimer, pozitif yüklü amin grupları ile negatif yüklü ALG arasındaki elektrostatik etkileşim yoluyla destek membranına adsorbe olmuştur.

3.5 Membranların Su Geçirgenlikleri ve Seçiciliklerinin Belirlenmesi

Membranların su geçirgenlikleri ve seçicilikleri sonlu filtrasyon ünitesi (dead end filtration unit) ile belirlenmiştir (Şekil 3.6). Membran filtrasyon ünitesine eklenecek su filtrasyon hücresine ilave edilmeden önce istenilen sıcaklık ve pH'a ayarlanmıştır. 2,5 bar basınçta membrandan yaklaşık 1-1,5 saat boyunca su geçirilerek membranın şartlanması ve kararlı akıya ulaşılması sağlanmıştır. Ardından basınç 2 bara ayarlanarak membrandan geçen suyun ağırlığı terazi ile tartılarak kaydedilmiştir. Membranın saf su geçirgenliği (PWP) ($L/m^2 \cdot \text{saat}$) aşağıdaki denklemlerle hesaplanmıştır.

$$J_w = \left(\frac{\Delta V}{A \times \Delta t} \right) \quad (3.2)$$

$$PWP = \left(\frac{\Delta V}{A \times \Delta t \times \Delta P} \right) \quad (3.3)$$

Burada J_w membranın akısını, ΔV membrandan geçen suyun (L) hacmini, A (m^2) membranın alanını, Δt (h) filtrasyon süresini ve ΔP (bar) membran boyunca uygulanan basınç farkını göstermektedir. Membranların Tablo 3.1'de verilen parametrelere göre su geçirgenlikleri ölçülerek sıcaklık ve pH'a karşı olan duyarlılığı değerlendirilmiştir. Bu parametrelerin seçiminde proje danışmanı ve ekibi tarafından daha önceki çalışmalarında belirlenen PBC'in pKa değeri (7.6) ve LCST (8 C) değerleri dikkate alınmıştır (Determan ve diğerleri, 2005).

Tablo 3. 1. Filtrasyon deneyi parametreleri.

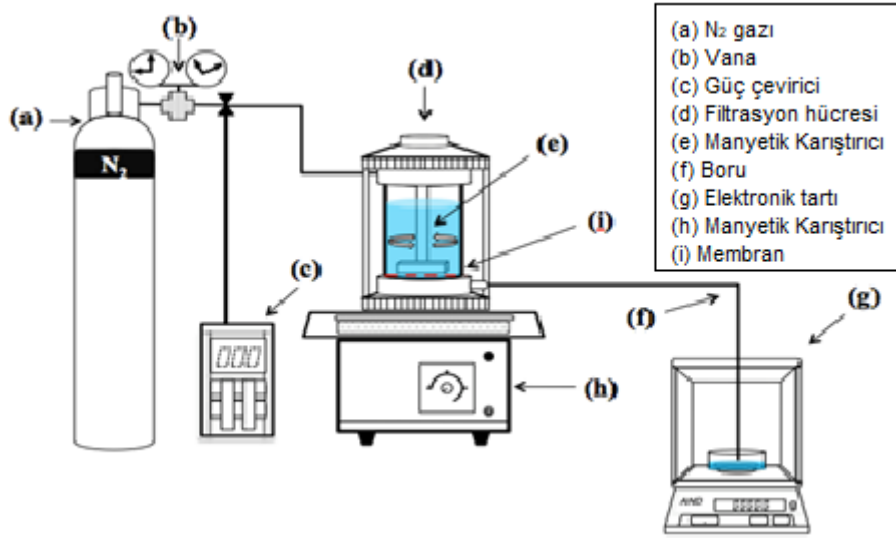
Besleme çözeltisinin pH'ı (T= 25°C)	4,0
	7,6
	8,5
Besleme çözeltisinin sıcaklığı (pH= 7,6)	4°C
	25°C

Hazırlanan membranların nanofiltrasyon kategorisinde olup olmadığını, diğer bir deyimle molekül ağırlığı ayırma sınırını belirlemek için farklı molekül ağırlığına sahip, yüksüz model bileşenler (PEG 6000, PEG 1000, PEG 600, sakaroz, glikoz, gliserin) ile filtrasyon deneyleri yapılmıştır. 1 g/L konsantrasyonda hazırlanan model bileşen çözeltileri besleme hacminin yarısı toplanıncaya kadar membrandan geçirilmiş, deneyin sonunda süzüntü (permeate) ve kalıntı (retentate) fazındaki model bileşenin konsantrasyonu Rudolph - J357 model otomatik refraktometre ile ölçülmüştür. Membranın filtrelenen model bileşeni tutma yüzdesi , R, (rejection %) aşağıdaki denklemden hesaplanmıştır.

$$R (\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_{avg}} \right) \times 100 \quad (3.4)$$

$$C_{avg} = \frac{C_f + C_r}{2} \quad (3.5)$$

C_p , C_r ve C_f model bileşenin süzüntü (permeate), kalıntı (retentate) ve besleme (feed) çözeltisindeki konsantrasyonlarını ifade etmektedir.



Şekil 3. 6. Sonlu filtrasyon düzeneği.

(Kaynak:<http://www.intechopen.com/source/html/37613/media/image26.png>>Intechopen.com adresinden alındı. Kasım 2017'de erişildi.)

3.6 Membranların Kirlenme Potansiyelinin Belirlenmesi

Üretilen TFC NF membranlarının organik ve biyolojik kaynaklı kirlenme potansiyelleri model kirletici olarak sığır serum albümini (BSA), alginik asit (ALG) ve *E. coli* kullanılarak incelenmiştir. Membranların pH duyarlılığını incelemek için çözeltinin pH'ı pH=4 (<pKa), pH=7.6 (=pKa) ve pH=8.5'a (>pKa) sıcaklık duyarlılığını incelemek içinse çözeltinin sıcaklığı T= 4°C (< LCST) ve T=25°C (>LCST) değerlerine ayarlanmıştır. Her bir kirletici 1 g/L konsantrasyonunda hazırlanarak ayrı ayrı test edilmiştir. İlk olarak, temiz membranların saf su akısı (J_{w1}) ölçülmüştür. 4 saatlik süreyle filtrelenen kirleticinin akısı (J_p) deney boyunca takip edilmiştir. Ardından, membranlar 4°C ve 25°C'de saf su ile yıkanarak saf su akısı (J_{w2}) yeniden ölçülmüştür. Kirlilikten kaynaklanan akıdaki azalma (FR) ile tersinir (R_{ir}) ve tersinir olmayan (R_r) kirlenme dirençleri aşağıdaki denklemlerden hesaplanmıştır.

$$FR = \frac{J_{w1}}{J_{w2}} \times 100 \quad (3.6)$$

$$J_{w1} = \frac{\Delta P}{\eta_w \times R_m} \quad (3.7)$$

$$J_{w2} = \frac{\Delta P}{\eta_w \times (R_m + R_{ir})} \quad (3.8)$$

$$J_p = \frac{\Delta P}{\eta_w \times (R_m + R_{ir} + R_r)} \quad (3.6)$$

Bu denklemlerde η_w : süzüntünün viskozitesini, R_m : temiz membranın hidrolik direncini, R_f : tersinir kirlenme direncini ve R_{ir} : geri dönüşü olmayan kalıcı kirlenme direncini ifade etmektedir.

3.7 Membranların Karakterize Edilmesi

3.7.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Membranların kesit görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (FEI Quanta 250 FEG) ile alınmıştır. Sıvı azot ile kırılarak hazırlanan kurutulmuş membranlar analizden önce Magnetron Sputter Kaplama Aleti kullanılarak altın ile kaplanmıştır.

3.7.2 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Kuru ortamda AFM analizi Bruker MMSPM Nanoscope 8 kullanılarak yapılmıştır. Tarama, TAP150 model ucu (malzeme: 0.01-0.025 Ohm-cm Antimony (n) katkılı Si) kullanılarak $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ yüzey için kılavuz çekme modunda kurutulmuş membranlar ile gerçekleştirilmiştir.

3.7.3 Temas Açısı

Kontrol ve TFC membranların hidrofilik karakteri statik temas açısı ölçümleri ile analiz edilmiştir (Attension Optical Tensiometer). Deneyden önce, membranlar nemi uzaklaştırmak için oda sıcaklığında 24 saat kurutulmuştur. Numuneler, çift taraflı bant ile mikroskop lamına tutturulmuştur. 5 μl hacmindeki su damlası membran yüzeyinin farklı noktalarına damlatılmıştır. Bu noktalardan ölçülen kontak açısı değerlerinin ortalaması hesaplanmıştır. Membranların sıcaklık ve pH'a göre hidrofilik özelliklerinde değişim olup olmadığını belirlemek için ölçümler 2 farklı sıcaklık (4°C ve 25°C) ve 3 farklı pH'da (pH 4, 7,6, 8,5) gerçekleştirilmiştir.

3.7.4 X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

XPS analizi PBC kaplamasının varlığını doğrulamak ve ayrıca yüzeydeki kopolimer zincirlerinin konformasyonunu belirlemek için gerçekleştirilmiştir (Thermo Scientific K-Alpha). Deneyler, örnek düzlemine 0 ila 45°C arasında bir elektron bombardıman açısı ile gerçekleştirilmiştir.

3.7.5 Membranların Molekül Ağırlığı Ayırma Sınırı (MWCO) ve Ortalama Gözenek Boyutlarının Belirlenmesi

Membranın molekül ağırlığı ayırma sınırı (MWCO) membran tarafından 90 % oranında tutulan bileşenin molekül ağırlığına eşdeğer olarak tanımlanır. Membranların gözenek boyutlarını belirleyebilmek için yüksüz bileşenlerin nanofiltrasyon membranlarından geçiş hızını veren hidrodinamik model kullanılmıştır (Deen, 1987; Bowen and Mohammed, 1998).

Bu denklemde J_i model bileşenin membran boyunca akısını (flux), eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim difüzyonla, ikinci terim de konveksiyonla olan taşınımını ifade eder.

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_{avg}} = 1 - \frac{K_{i,c}\Phi}{1 - \exp(-Pe_m)[1 - \Phi K_{i,c}]} \quad C_{avg} = \frac{C_f + C_r}{2} \quad (3.7)$$

$$Pe_m = \frac{K_{i,c}}{K_{i,d}} \frac{VL}{D_{i,\infty} A} \quad \Phi = (1 - \lambda)^2 \quad \lambda = \frac{r_s}{r_p} \quad (3.8)$$

$$K_{i,d} = K^{-1}(\lambda, 0) \quad K_{i,c} = (2 - \Phi)G(\lambda, 0) \quad (3.9)$$

$$K^{-1} = 1 - 2.401\lambda + 1.153\lambda^2 - 0.118\lambda^3 \quad (3.10)$$

$$G(\lambda, 0) = 1 + 0.042\lambda - 0.941\lambda^2 + 0.339\lambda^3 \quad (3.11)$$

(3.8) numaralı denklemde V bileşen çözeltisinin filtrasyon hızını, L ve A membranın kalınlığı ile gözenekliliğini, $D_{i,\infty}$ model bileşenin membranın gözenekleri içindeki difüzyon katsayısını, r_s ve r_p ise model bileşenin hidrodinamik yarıçapı ile membranın ortalama gözenek boyutunu göstermektedir. Konveksiyon ve difüzyonla olan taşınımındaki engellenme faktörünü ifade eden $K_{i,c}$ ve $K_{i,d}$ Deen (1987) ve Bowen ve Mohammad (1998) tarafından önerilen denklem 3.9 ve 3.10'dan hesaplanmıştır. Sonuç olarak saf suyun geçiş hızı (J_w) ile model bileşenlerin süzüntü ve kalıntıdaki konsantrasyonları ölçülerek, bu verilerin Denklem 3.7-3.11 ile ifade edilen matematik modelle birleştirilmesi sonucu membranın ortalama gözenek boyutu hesaplanmıştır. Membranların pH ve sıcaklığa olan duyarlılıklarının gözenek boyutu üzerine olan etkisi farklı molekül ağırlığına sahip model bileşenlerle 4 ve 25°C'de ve pH 4, 7,6 ve 8,5 değerlerinde yapılan deney sonuçlarının matematik modelle değerlendirilmesi sonucu belirlenmiştir.



3.8 Membranların Stabilitesi ile pH ve Sıcaklık Duyarlılığın Geri Dönüşebilirliği

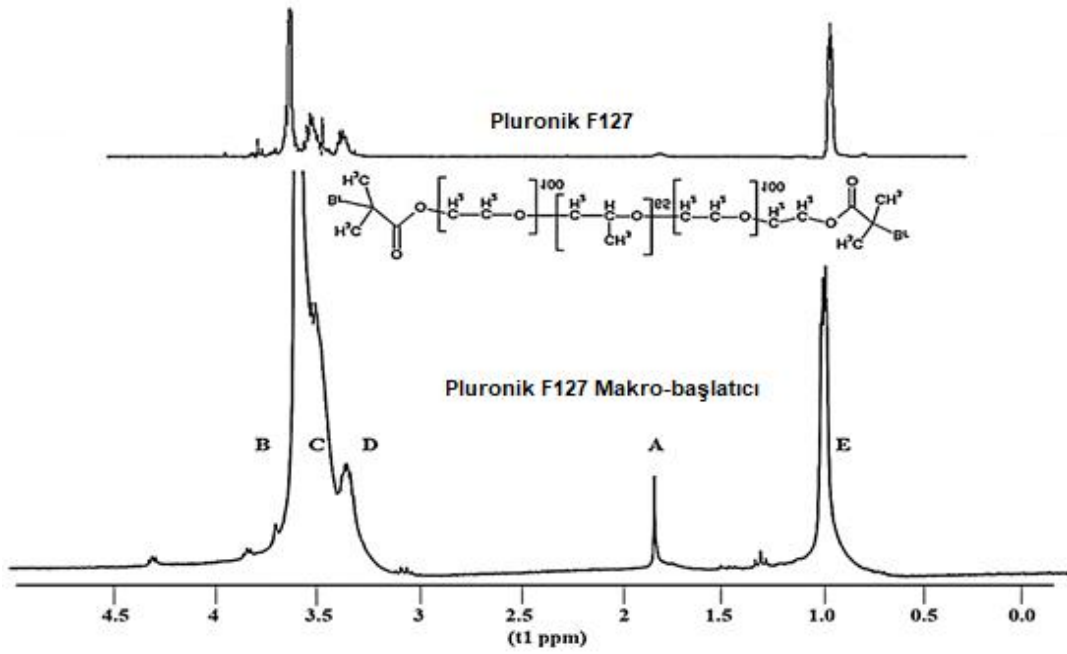
Membran yüzeyindeki PBC katmanının stabilitesi hem statik, hem de dinamik koşullarda belirlenmiştir. pH 4,0 ve 8,5'deki saf suda statik koşullarda 30 gün bekletilen membranların saf su geçirgenliği ile PEG 1000'i tutma oranları ölçülerek depolama öncesindeki verilerle karşılaştırılmıştır. Dinamik koşullarda membranların stabilitesi PEG 1000 çözeltilsinin 1 haftalık filtrasyonu esnasında akı ile PEG 1000'i tutma oranlarındaki değişim takip edilerek belirlenmiştir. Ayrıca PBC zincirlerinin konformasyonunun geri dönüşümü, çözeltinin pH'sının 4 ile 8.5 arasında sıcaklığın ise 4°C ile 25°C arasında değiştirilmesi ve bu koşullarda membranların saf su geçirgenliklerinin ölçülmesiyle belirlenmiştir.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

Projedeki faaliyetler 8 iş paketi içerisinde tamamlanmıştır. 1. iş paketi kapsamında pentablok kopolimer sentezlenerek karakterize edilmiştir. 2. iş paketinde projedeki başarı hedeflerini yakalayabilmek için pek çok hazırlama koşulu değiştirilerek destek membranı ve ince film kompozit membranının üretimi için gerekli olan optimum koşullar belirlenmiştir. 3. iş paketinde hazırlanan membranların yüzey özellikleri ile morfolojisini belirlemeye yönelik karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. 6. ve 7. İş paketlerinde membranların geçirgenlikleri, seçicilikleri ile kirlenme potansiyelleri belirlenmiştir. 8. son iş paketinde membranların stabiliteyi değerlendirilmiştir. Aşağıda elde edilen bulgular ve tartışma bahsedilen iş paketi sıralamasına göre verilmiştir.

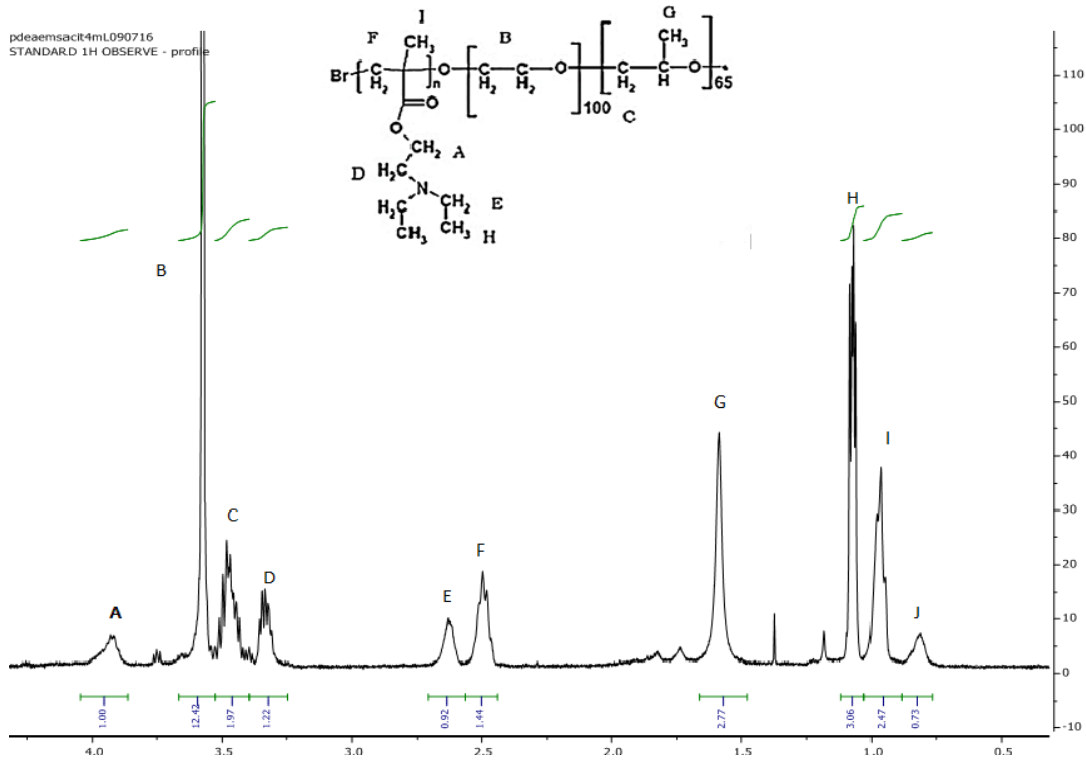
4.1 Pentablok Kopolimerin Sentezlenmesi ve Karakterize Edilmesi

Çalışmada kullanılan pentablok kopolimer (A-B-C-B-A) poly(2-diethylaminoethyl methacrylate (A:PDEAM) ve Pluronik F127 (Poly(ethyleneoxide)-poly(propyleneoxide)-poly(ethyleneoxide)(B:PEO-b-C:PPO-b-B:PEO)) gruplarından oluşmaktadır. Sentez için öncelikle ticari Pluronik F127'nin uç grupları modifiye edilerek kopolimer sentezi için makro başlatıcı elde edilmiştir. Pluronik'in ucundaki hidroksil gruplarının bromit gruplarına dönüşümü ¹H NMR spektrası ile kanıtlanmıştır. Şekil 4.1'den görüldüğü gibi makro başlatıcı için elde edilen spektrumda 1,9 ppm'deki pik bromide göre alfa pozisyonunda yer alan metil gruplarının varlığını göstermektedir.

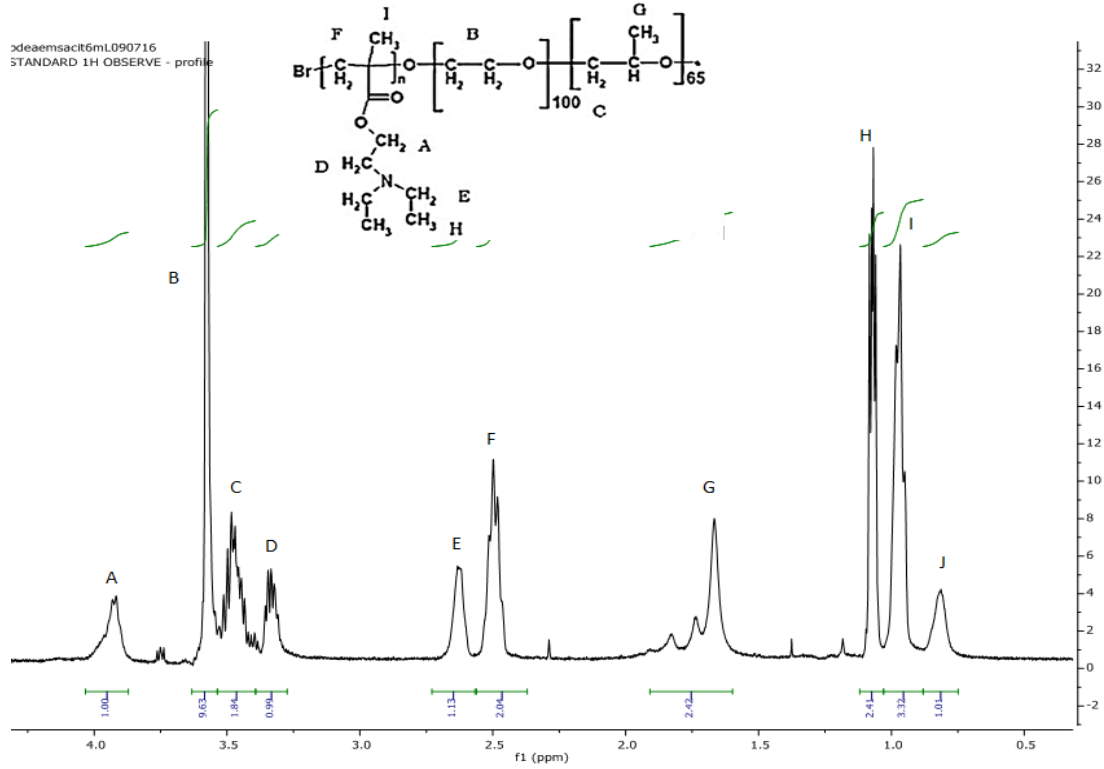


Şekil 4. 1. Pluronic F127 and Pluronic F127 ATRP makrobaşlatıcının ^1H NMR spektrumu.

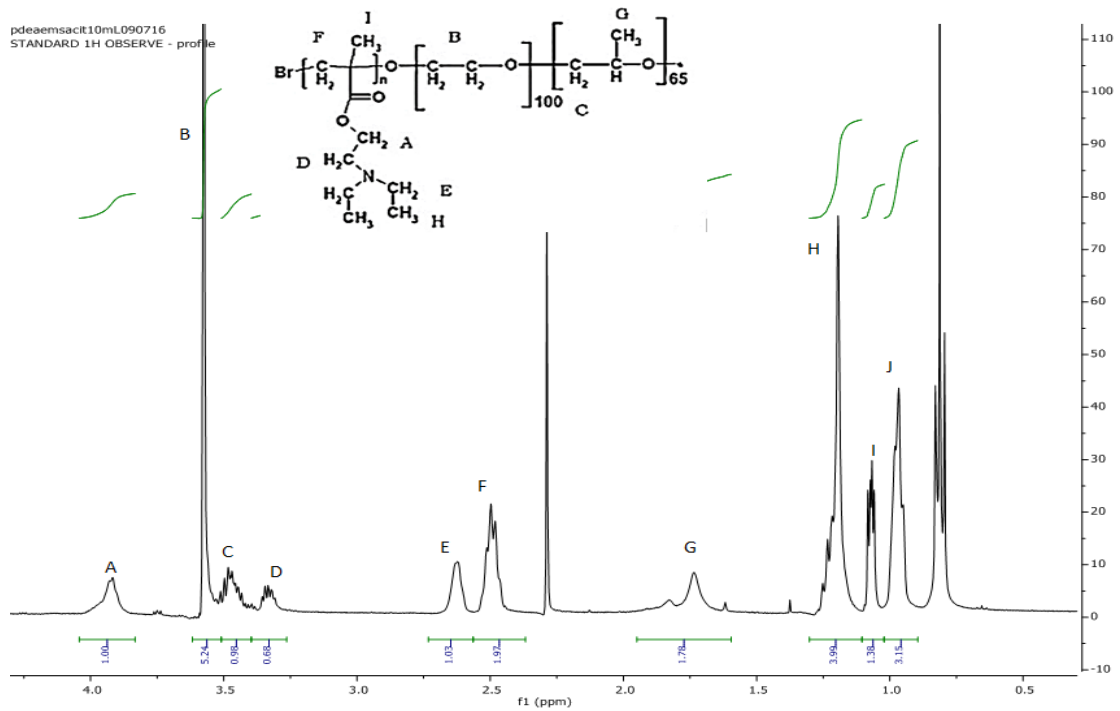
Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4'de molekül ağırlıkları ~15, 20 ve 25 kDa olan pentablok kopolimerlerin ^1H NMR spektrumları verilmiştir. Spektrumlar kullanılarak kopolimerlerin molekül ağırlıkları MestReNova NMR yazılımı ile kopolimerin uç gruplarındaki protonların polimer zinciri üstündeki protonlara olan oranına göre belirlenmiştir.



Şekil 4. 2. Molekül ağırlığı ~15 kDa olan PDEAEM-PluronicF127-PDEAEM pentablok kopolimerinin ¹H NMR spektrumu.



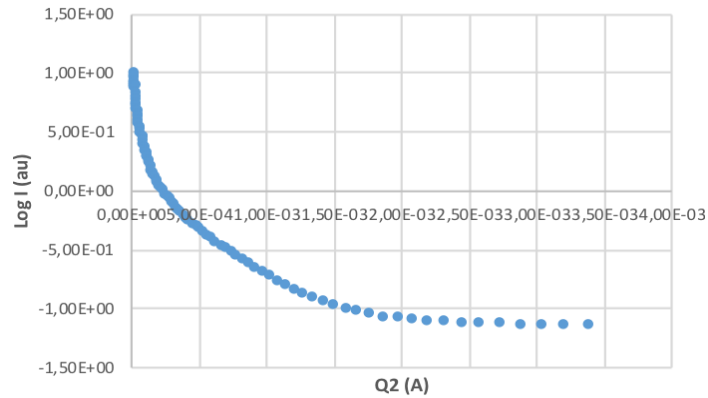
Şekil 4. 3. Molekül ağırlığı ~20 kDa olan PDEAEM-PluronicF127-PDEAEM pentablok kopolimerinin ¹H NMR spektrumu.



Şekil 4. 4. Molekül ağırlığı ~25 kDa olan PDEAEM-PluronicF127-PDEAEM pentablok kopolimerinin ¹H NMR spektrumu.

Düşük açılı X-Ray saçılım tekniği kopolimerin çözelti içindeki faz davranışı, morfolojik değişimleri ve dönme yarıçapı hakkında bilgi veren bir karakterizasyon tekniğidir. Bu yöntemle elde edilen, pH'sı 4 ve konsantrasyonu 18 mg/ml olan pentablok kopolimere ait deneysel veriler Şekil 4.5'de çizdirilmiştir. Bu grafikte I saçılım şiddetini ifade ederken, $Q=4\pi\sin\theta/\lambda$ (θ :Saçılım açısı , λ :Dalgaboyu) olarak tanımlanmaktadır (Determan ve diğ., 2008). Kopolimerin dönme yarıçapı Şekil 4.5'deki deneysel verilerin kopolimerin zincir yapısı ile ilgili bir modelle birleştirilmesi sonucu 22 Angstrom olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.1 'de ¹H NMR ve jel geçirim kromatografisi (GPC) yöntemi ile belirlenen molekül ağırlıkları listelenmiştir. Sonuçlar GPC'den elde edilen ağırlık ortalamalı molekül ağırlığı ile ¹H NMR'den elde edilen molekül ağırlıklarının birbirine oldukça yakın olduğunu göstermektedir. Sentezlenen kopolimerlerin polidispersite (M_w/M_n) oranlarının 1'e oldukça yakın olması molekül ağırlığı dağılımlarının dar olduğunu göstermiştir.



Şekil 4. 5. 18 mg/ml PDEAEM-PluronicF127-PDEAEM pentablok kopolimerinin SAXS verileri (pH=4).

Tablo 4. 2. Sentezlenen pentablok kopolimerlerin GPC ve NMR ile belirlenen molekül ağırlıkları.

Polimer	GPC			NMR
	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n	
~15 kDa	15230	12980	1,26	15900
~20 kDa	19740	14590	1,09	19000
~25 kDa	24830	18740	1,12	25000

4.2 Cam Destek Üzerine İnce Film Kompozit Membranların Hazırlanması

4.2.1 Koagülasyon Banyo Sıcaklığının Etkisi

Polisülfon bazlı membranlar kurutulduğunda gözenek yapısının çöktüğü ve gözeneklerin ortadan kalktığı daha önceki çalışmalarda gösterilmiştir. O nedenle membranlar kullanılıncaya kadar su içinde saklanmıştır. İlk denemeler membranların depolandığı suyun sıcaklığı ile koagülasyon banyosunun sıcaklığının etkisini incelemeye yönelik yapılmış ve sonuçlar Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4. 3. Koagülasyon banyo sıcaklığı ile membranları depolama sıcaklığının saf su geçirgenliği ve PEG 6000'i tutma oranları üzerine olan etkileri*.

	Depolama sıcaklığı=25 °C Banyo sıcaklığı=20 °C	Depolama sıcaklığı=4 °C Banyo sıcaklığı =4 °C
Saf su geçirgenliği (L/m ² .saat.bar)	144 ± 4,74	103 ± 0,86
Membrandan geçmeyen PEG 6000 oranı (%)	12 ± 3,05	45 ± 9,8

* Islak döküm kalınlığı: 250 µm; Koagülasyon banyosu: Distile su; Koagülasyon banyosunda bekletme süresi:10 dakika; SPES:PSF: 1:4

Koagülasyon banyo sıcaklığı ile depolama sıcaklığının 4°C olduğu durumda membranın saf su geçirgenliği bu sıcaklıkların 20 oC ve 25 C olduğu durumda hazırlanan membrana göre daha düşük ancak PEG 6000 geçişi yaklaşık 4 kat daha fazla olarak belirlenmiştir.

4.2.2 Membranları Ön Kurutma Süresinin Etkisi

Cam üzerine dökülen membranlar koagülasyon banyosuna daldırılmadan önce nemi ve sıcaklığı %40 ve 25°C'ye ayarlanmış kabinde 30 saniye süre ile kurutulmuştur. Ön kurutma yapılmadan direk suya daldırılarak hazırlanan membrana kıyasla 30 saniye kurutmadan sonra banyoya daldırılan membranın saf su geçirgenliği azalmış, ancak, PEG 6000'in geçişini engelleme düzeyi 6 kat artmıştır.

Tablo 4. 4. Ön kurutma süresinin membranların saf su geçirgenliği ve PEG 6000'i tutma oranları üzerine olan etkileri*

	Ön kurutma süresi=0	Ön kurutma süresi=30 saniye
Saf su geçirgenliği (L/m ² .saat.bar)	144 ± 4,74	59 ± 1,47
Membrandan geçmeyen	12 ± 3,05	71 ± 3,65

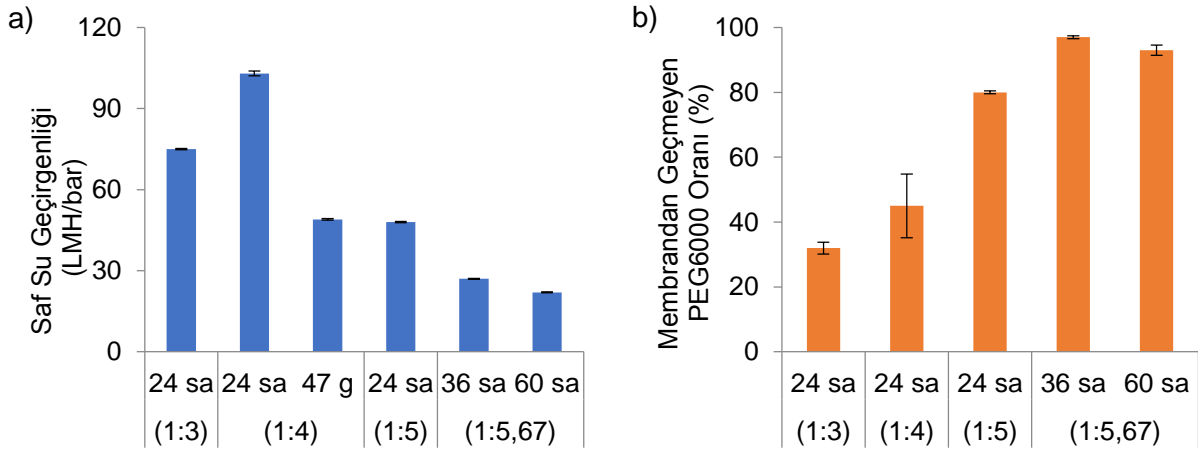
PEG 6000 oranı (%)

* Islak döküm kalınlığı: 250 μm ; Koagülasyon banyosu: Distile su (20 $^{\circ}\text{C}$); Koagülasyon banyosunda bekletme süresi:10 dakika; SPES:PSF: 1:4

4.2.3 SPES/PSF Oranının Etkisi

Şekil 4.6'den görüldüğü gibi SPES:PSF oranının 1:3'den 1:4'e artırılması ile membranın saf su geçirgenliği artmış, membran tarafından geçişi engellenen PEG 6000'in miktarında ise önemli bir değişiklik kaydedilmemiştir. Polimer çözeltisinde polisülfon miktarı artırıldığında (SPES:PSF oranı 1:4'ün üzerine çıktığında) su geçirgenliği ciddi oranda azalmıştır. Bu azalma hem polimerin hidrofobik karakterinin artmasından hem de membranın gözeneklerinin daralmasından kaynaklanmıştır. Gözenek boyutundaki daralmanın en önemli göstergesi 1:4 SPES:PSF oranı ile hazırlanan membrandan %55 oranında PEG 6000 geçerken, 1:5,67 oranındaki SPES:PSF ile hazırlanan membrandan hiç PEG 6000 geçmemesidir. Jacob ve grubu (2014) tarafından yapılan çalışmada SPES:PSF oranı 1:4'e ulaşıncaya kadar membranların saf su geçirgenliği artmış, bu oranın üzerinde azalmaya başlamıştır. SPES miktarı arttıkça membranların molekül ağırlığı ayırma sınırı (MWCO) yükselmiş yani daha büyük gözenekli membranlar elde edilmiştir.

1:4 SPES:PSF oranı ile hazırlanan membranın 24 saat suda bekletildikten sonra 103 LMH/Bar (LMH: $\text{L}/\text{m}^2.\text{saat}$) olarak ölçülen saf su geçirgenliği 47 günün sonunda 49 LMH/Bar değerine düşerken, bu oranın 1:5,67 olması durumunda 36 saat ve 60 saatin sonunda ölçülen saf su geçirgenlik değerlerinin aynı olduğu bulunmuştur. Bu durum, 24 saatte çözücünün membrandan uzaklaştırılmadığını, bu nedenle yıkama protokolünün gözden geçirilmesi gerektiğini göstermiştir.



Şekil 4. 6. SPES:PSF oranının membranların a) saf su geçirgenliği b) PEG 6000 tutma oranı üzerine olan etkileri. Islak döküm kalınlığı: 250 µm; Koagülasyon banyosu: Distile su; Koagülasyon banyosunda bekletme süresi:10 dakika; Koagülasyon banyo sıcaklığı: 4°C; Membranları depolama sıcaklığı: 4°C.

SPES:PSF oranı 1:4 ve 1:5 ile hazırlanan membranlar pentablock kopolimerle (PBC) kaplanarak membrandan geçen PEG 6000 ve PEG 1000 oranları ölçülmüştür. Tablo 4.4'den görüleceği gibi 1:4 SPES:PSF oranında hazırlanan membranın 103 LMH/Bar olan su geçirgenliği pentablock kopolimerle (PBC) kaplandıktan sonra 29 LMH/Bar değerine düşerken, membrandan geçmeyen PEG 6000 oranı %45'den %96 değerine yükselmiştir. Polimer oranının 1:5 olması durumunda ölçülen saf su geçirgenlik değeri 48 LMH/Bar değerinden 14 LMH/Bar'a düşmüş ve membran tarafından alıkonulan PEG 6000 oranı 100 %'e çıkmıştır.

Tablo 4. 5. Pentablock kopolimerle (PBC) kaplanmış membranlarda SPES:PSF oranının membranların saf su geçirgenliği ve seçicilikleri üzerine olan etkileri^{*}.

	SPES:PSF 1:4		SPES:PSF 1:5	
	Kaplanmamış	PBC kaplanmış	Kaplanmamış	PBC kaplanmış
Saf su geçirgenliği (LMH/Bar)	103 ± 0,86	29 ± 0,38 28 ± 0,18	48 ± 0,22	14 ± 0,09 8 ± 0,03
Membrandan geçmeyen PEG 6000 oranı (%)	45 ± 9,8	96 ± 0,27	80 ± 0,47	100
Membrandan geçmeyen PEG 1000 oranı (%)	-	27 ± 0,39	-	56 ± 0,91

^{*} PBC molekül ağırlığı: 25 kDa; Konsantrasyon: 18 mg/ml; pH: 4,00; Sıcaklık: 24-25 °C; Kaplama süresi: 24 sa; Kaplama sonrası yıkama: 30 dk

4.3 Dokumasız Polyester Destek Üzerinde Hazırlanan Membranlar

Cam üzerine dökülerek hazırlanan membranların mekanik dayanımının düşük basınçla sınırlı olduğu gözlemlendiğinden membran çözeltilerinin cam yerine dokumasız bir destek malzemesi üzerine dökülmesine karar verilmiştir. Bu tür destek malzemelerinin filtrasyon hızını azaltmaması için gözenekliliğinin yüksek, üzerine dökülen membran çözeltilisinin gözeneklerin içine sızmasını engellemesi için gözenek boyutunun küçük, boyut

dağılımının dar olması ve membran katmanı ile destek malzemesinin birbirinden ayrılmaması gerekir. Öncelikle 3 farklı üreticiden A4 boyutunda temin edilen polyester, polipropilen/polietilen ve polietilen teraftalat bazlı ticari ürünler denenmiştir. Grade 3329 (AHLSTROM), Novatexx 2484, Novatexx 2413, Novatexx 2471 kodlu ürünlerle yapılan denemelerde dökülen membran çözeltisinin önemli bir kısmı gözeneklerden alta geçmiş, yüzeyde bir membran katmanı elde edilememiştir. Gözenek boyutu, sızdırmazlık ve membran katmanından ayrışmama özellikleri dikkate alındığında en başarılı sonuçlar HIROSE Paper firmasının 05TH-100 kodlu ürünü ile elde edilmiştir.

Khayet ve Matsuura (2001) tarafından yapılan çalışmalar aynı koşullarda cam ve polyester destek üzerine dökülerek hazırlanan membranların geçirgenlik ve seçiciliklerinin aynı olmadığını göstermiştir. Bu sonuç şaşırtıcı değildir. Nitekim membran döküm çözeltisinin solventle ıslatılmış olan polyester destek üzerine dökülmesi durumunda polimer çözeltisi daha seyreltik hale dönüştüğünden membranın daha gözenekli olmasına neden olmaktadır. Bu sonuçlar polyester destek katmanı üzerinde membran hazırlama koşullarının yeniden optimize edilmesi gerektiğini göstermiştir. Aşağıda polyester destek katman üzerine dökülen membranların morfolojik özelliklerinin (gözenek boyutu, gözenek şekli gibi) değiştirilebilmesi için yapılan çalışmaların sonuçları raporlanmaktadır.

4.3.1 SPES:PSF (1:4) Oranı Kullanılarak Hazırlanan Membranlar

4.3.1.1 Membranları Depolama Sıcaklığının Etkisi

4°C'de ve 22°C'de suda bekletilen membranların saf su geçirgenlikleri ve PEG 6000 geçişini engelleme düzeyleri (%) ölçülmüş, daha yüksek su geçirgenliği ve daha küçük gözenek boyutunun elde edilmesini sağlayan 4°C'nin uygun depolama sıcaklığı olduğuna karar verilmiştir (Tablo 4.5). Membranlarda faz değişimi koagülasyon banyosu içinde gerçekleşmekle birlikte, membranın gözenek boyutunun depolama sıcaklığından etkilenmesi membranın içindeki solventin suya geçişinin depolama esnasında da devam ettiğini göstermiştir.

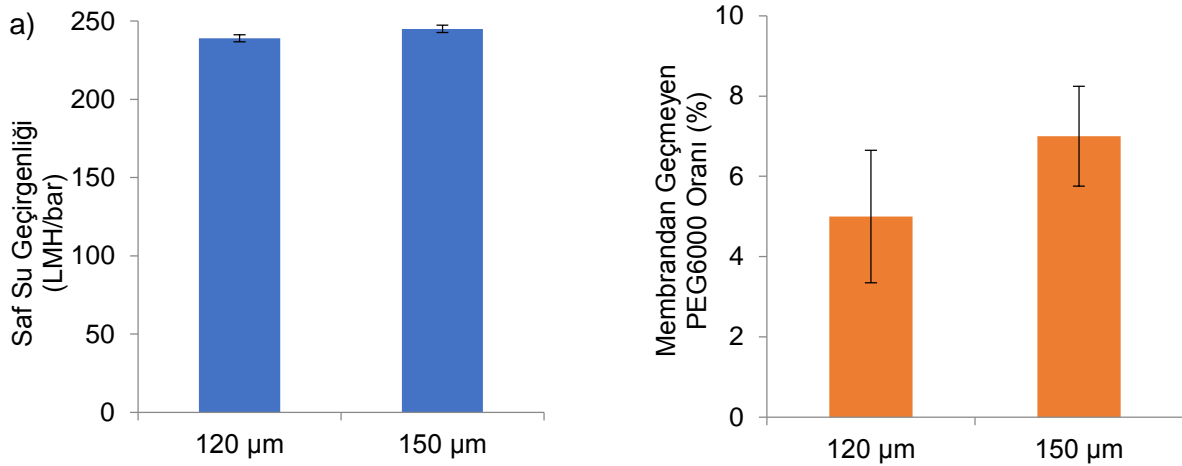
Tablo 4. 6. Membranların suda depolanma saklama sıcaklığının saf su geçirgenliği ve PEG 6000'i tutma oranları üzerine olan etkileri*.

	Saklama sıcaklığı=4 °C	Saklama sıcaklığı=22 °C
Saf su geçirgenliği (L/m ² .saat.bar)	245 ± 2,36	213 ± 3,92
Membrandan geçmeyen PEG 6000 oranı (%)	7 ± 1,24	3 ± 1,2

* Islak döküm kalınlığı: 150 μm ; Koagülasyon banyosu: Distile su (20 $^{\circ}\text{C}$); Koagülasyon banyosunda bekletme süresi:10 dakika; SPES:PSF: 1:4

4.3.1.2 Membran Çözeltisinin Islak Döküm Kalınlığının Etkisi

Membranların saf su geçirgenliklerini artırmak için ıslak döküm kalınlığı 150 mikrondan 120 mikrona düşürülmüş, ancak beklenenin tam tersi bir sonuç elde edilmiştir



(Şekil 4.7).

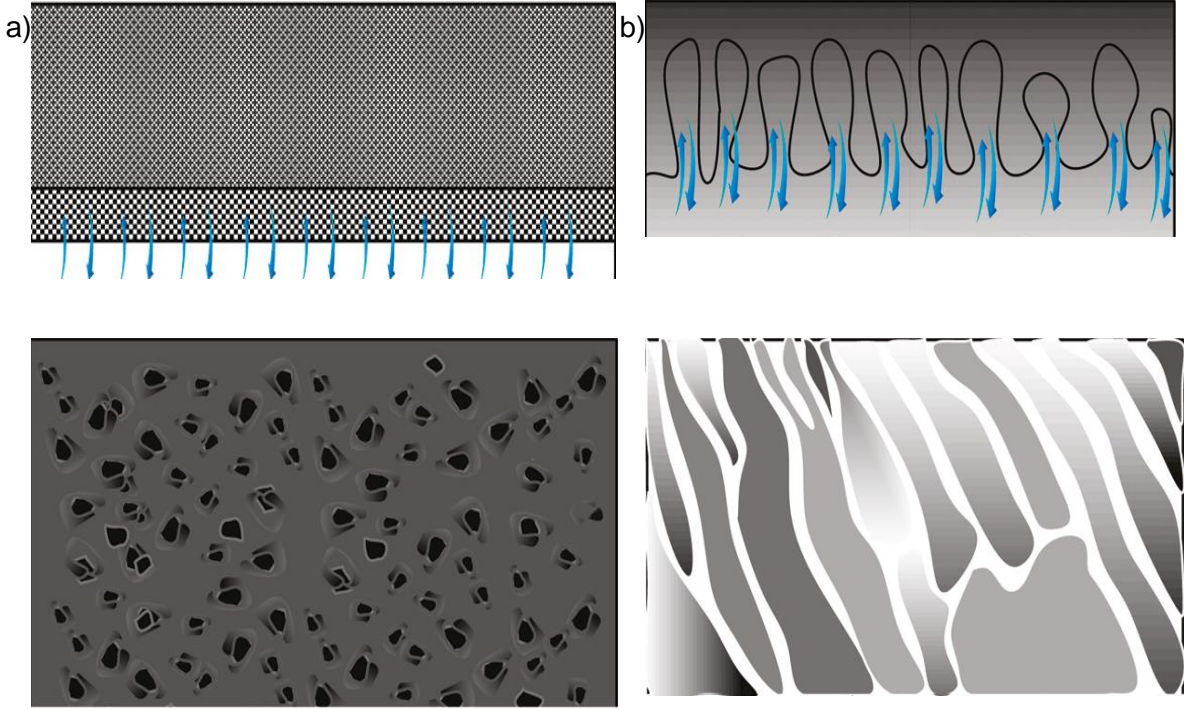
Şekil 4. 7. Membranların ıslak döküm kalınlığının a) saf su geçirgenliği b) PEG 6000 tutma oranı üzerine olan etkileri. Koagülasyon banyosu: Distile su; Koagülasyon banyosunda bekletme süresi:10 dakika. Koagülasyon banyosu ve depolama sıcaklığı: 4 $^{\circ}\text{C}$

Kalınlığın azalması ile birlikte membranların hem geçirgenliği hem de PEG 6000 alıkonma oranları azalmıştır. Bu durum dökülen çözeltinin büyük kısmının polyester destek katmanının içine sızmasından ve gözeneklerin tıkanmasından, yüzeyde sürekli bir membran katmanının oluşmamasından kaynaklanmıştır. Diğer taraftan 150 mikronluk ve 200 mikronluk bıçakla çekilen membranlarda polyester katmanının altına geçen polimer miktarının fazla olduğu gözlenmiştir. Benzer bir sonuç Bousso, Van der Brugge ve Vandecasteele (2006) tarafından da raporlanmış, kusursuz bir membran elde edebilmek için çözeltiyi dökme kalınlığının 250 mikrona çıkarılması önerilmiştir.

4.3.1.3 Koagülasyon Banyosunun Kompozisyonunun Etkisi

Cam üzerine dökülen membranlardan elde edilen sonuçlar pentablock kopolimerle kaplama sonucu nanofiltrasyon kategorisinde membran elde edilebilmesi için destek membranının PEG 6000'i %50'den daha fazla geçirmemesi gerektiğini göstermiştir. Destek membranının yüzeyindeki gözeneklerin boyutunu küçültmek için faz değişim hızının

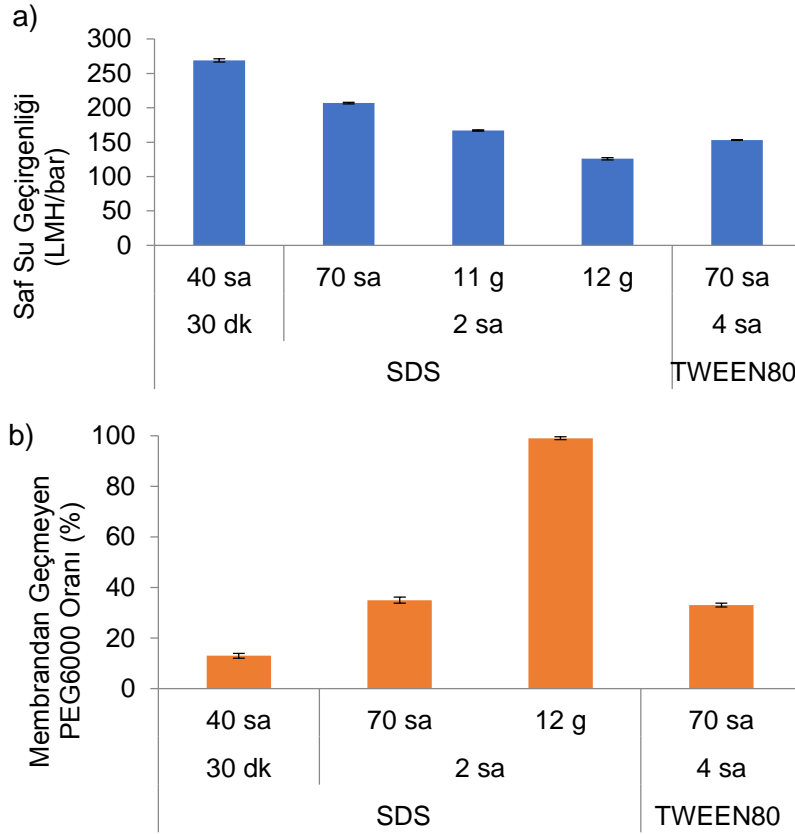
yavaşlatılmasına yönelik stratejiler uygulanması gerektiğine karar verilmiştir. Membran çözültisi koagülasyon banyosuna daldırılır daldırılmaz faz değişiminin gerçekleşmesi durumunda parmaklı yapıda büyük gözeneklerin (Şekil 4.8b), faz değişiminin gecikmeli olarak gerçekleşmesi halinde ise süngerimsi yapıda daha küçük gözeneklerin (Şekil 4.8a) oluştuğu gözlenmiştir.



Şekil 4. 8. a) Yavaş faz değişimi ve süngerimsi gözenek yapısı b) Hızlı faz değişimi ve parmaklı gözenek yapısı. (Kaynak: Mohsenpour ve diğ. izinle tekrar basılmıştır, 2016)

Koagülasyon banyosunun kompozisyonu faz değişim hızını kontrol etmede değiştirilebilecek önemli bir parametredir. Koagülasyon banyosunun viskozitesinin artırılması ve yüzey geriliminin azaltılması membran çözültisi içindeki solvent ile koagülasyon banyosundaki bileşenlerin değişim hızını yavaşlatarak faz değişiminin çok hızlı gerçekleşmesini engelleyecektir. Hem koagülasyon banyosunun viskozitesini artırmak hem de yüzey gerilimini düşürmek için banyoya yüzey aktif madde ilave edilmesine karar verilmiştir. Molekül ağırlığı 288,38 g/mol olan anyonik karakterdeki sodyum dodesil sülfat (SDS) ve iyonik karakter taşımayan Tween 80 (Mw= 1310 g/mole) yüzey aktif madde olarak seçilmiştir. Yüzey aktif maddenin konsantrasyonunun doğru seçimi önemlidir. Matsuura ve grubunun raporladığı sonuçlara göre koagülasyon banyosuna SDS ilave edildiğinde en küçük yüzey gözeneklerine yada en küçük molekül ağırlığı ayırma sınırına sahip (MWCO) membranlar 4°C banyo sıcaklığı ve 1,2 mg/ml SDS ilave edildiğinde elde edilmiştir (Nguyen

ve diğ, 2004). Bu koşullarda hazırladığımız membranların saf su geçirgenlikleri ve PEG 6000 alıkonma oranları Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4. 9. Koagülasyon banyosunun kompozisyonunun a) saf su geçirgenliği b) PEG 6000 tutma oranı üzerine olan etkileri. Islak döküm kalınlığı: 250 µm; Koagülasyon banyosu: 1,2 mg/mL SDS (%98 reagent) yada 30×10^{-6} mol/L Tween 80; Koagülasyon banyosu ve depolama sıcaklığı: 4 °C.

SDS içeren koagülasyon banyosunda 30 dakika bekletilerek hazırlanan membranların PEG 6000'nin %87'sini geçirdiği, su geçirgenliğinin 270 LMH/Bar olduğu belirlenmiştir. Banyoda bekletme süresi 2 saate çıkarıldığında membranların PEG 6000 geçişini engelleme oranınının 3 kat arttığı (%13'den %35) gözlenmiştir. Membranların suda bekletildikçe saf su geçirgenlikleri düşüş göstermiş, membranlar 12. günün sonunda PEG 6000'inin geçişini tamamen engelleyecek gözenek boyutuna ulaşmıştır. Bu durum faz değişimi esnasında membrana geçen SDS'in saf suda bekletildikçe membrandan tekrar suya geçmesinden kaynaklanmıştır. Koagülasyon banyosuna ilave edilen Tween 80'nin SDS'den daha iyi sonuç vermemesi nedeniyle (70 saatin sonunda her 2 membrandan aynı oranda PEG 6000 geçmiştir, ancak, SDS'li banyoya daldırılan membranın su geçirgenliğinin daha yüksek olduğu bulunmuştur) çalışmalara daha küçük molekül ağırlığına sahip olan SDS ile

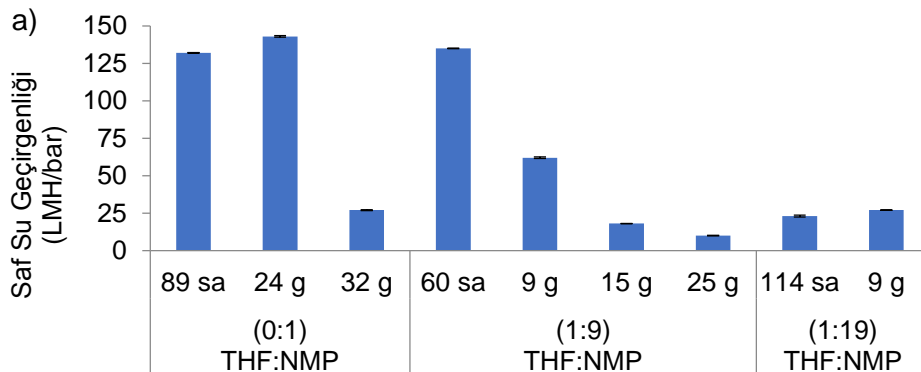
devam edilmesine karar verilmiştir. 4°C'deki koagülasyon banyosunda SDS'in kristallenmeye başladığı gözlenmiştir. Hammouda (2013) SDS'in 10 °C'nin altında kritik misel konsantrasyonunda kristal oluşturduğunu belirtmiştir. SDS'in kristal oluşturması faz değişim hızını olumsuz etkilediğinden ve membranda istenmeyen delik oluşumuna sebep olma ihtimali nedeniyle SDS konsantrasyonunun 1,1 mg/mL ve koagülasyon banyosunun sıcaklığının 15 °C olmasına karar verilmiştir.

4.3.1.4 Membran Döküm Çözeltilisine İlave Edilen Eş Solventin Etkisi

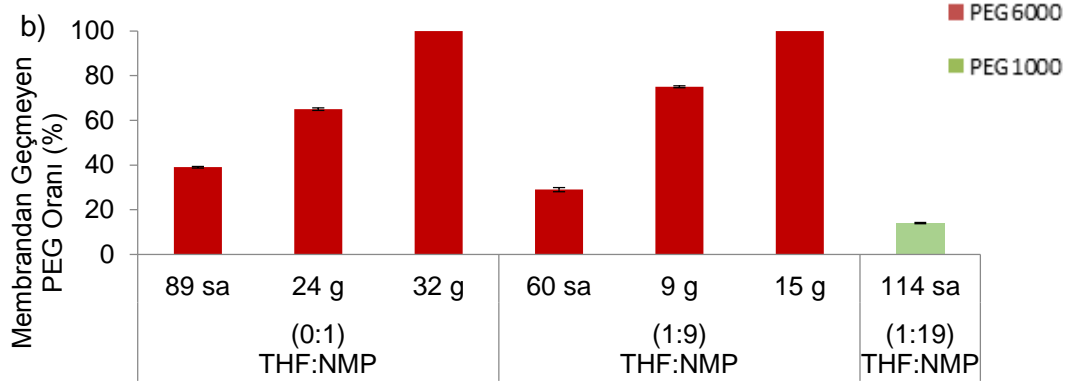
Koagülasyon banyosuna SDS ilavesi ile faz değişim hızı yavaşlatılmış, ancak istenilen gözenek boyutuna sahip destek membranının elde edilmesi için gereken sürenin uzun olduğu gözlenmiştir. O nedenle hem membran çözelti kısmında hem de koagülasyon banyosunda faz değişim hızının yavaşlamasını sağlayacak bir strateji uygulanmasına karar verilmiş, bu amaçla PSF:SPES polimer karışımını çözmek için kullanılan NMP'ye THF ilave edilmiştir. Membran çözeltisi içine ilave edilecek olan eş solventin faz değişim hızını yavaşlatabilmesi için polimeri çözme gücünün ve koagülasyon banyosundaki çözünürlüğünün ana solventten daha düşük olması gereklidir. Solventin polimeri çözme gücü yada solvent ile koagülant arasındaki çözünürlük düzeyi bu bileşenlerin çözünürlük parametreleri (δ) arasındaki fark ile belirlenmektedir. İyi bir eş solvent seçimi aşağıdaki koşulları sağlamalıdır.

$$\left| \delta_{eş-solvent} - \delta_{polimer} \right| > \left| \delta_{solvent} - \delta_{polimer} \right| \text{ ve } \left| \delta_{eş-solvent} - \delta_{koagülant} \right| > \left| \delta_{solvent} - \delta_{koagülant} \right|$$

$\delta_{THF}=21,88 \text{ MPa}^{0.5}$ $\delta_{NMP}=22,96 \text{ MPa}^{0.5}$ $\delta_{PSF}=22,93 \text{ MPa}^{0.5}$ $\delta_{SPES}=23,65 \text{ MPa}^{0.5}$ ve 1:4 oranındaki SPES:PSF için $\delta_{SPES:PSF}=23,04 \text{ MPa}^{0.5}$ dir (Guillen ve diğ., 2011; Guan ve diğ., 2006). Verilen çözünürlük parametreleri dikkate alındığında THF'in NMP için bahsedilen kriterleri sağlayan uygun bir eş çözücü olduğu kanıtlanmıştır.



Şekil 4. 10. Membran döküm çözeltisine bir eş solvent ilavesinin a) saf su geçirgenliği b) PEG 1000 ve 6000 tutma oranları üzerine olan etkileri. Islak döküm kalınlığı: 250 µm; Koagülasyon banyosu: 1,1 mg/mL SDS; Koagülasyon banyosunda bekletme süresi: 2 saat; Koagülasyon banyosu sıcaklığı: 15 °C; Membranları saklama sıcaklığı: 4 °C.



Şekil 4. 10. Devamı

NMP'nin yanısıra eş solvent olarak THF içeren (THF:NMP 1:9) döküm çözeltisinden elde edilen membranın 15 gün suda bekletildikten sonra, sadece NMP ile hazırlanan membranın ise 32 gün bekletildikten sonra PEG 6000'in geçişini %100 engellediği gözlenmiştir. Bu iki membran pentablock kopolimerle kaplanıp ince film kompozit membranlar hazırlanmıştır.

Tablo 4. 7. Membran döküm çözeltisine ilave edilen eş solventin kaplanmamış ve PBC kaplanmış membranların saf su geçirgenliği ve PEG 6000 ve PEG 1000'i tutma oranları üzerine olan etkileri.

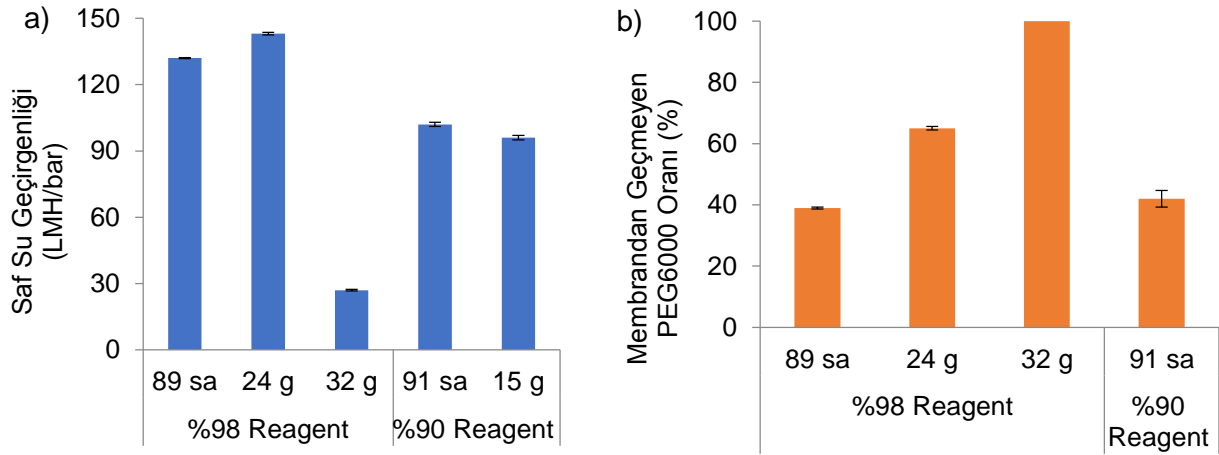
	Destek Membranı THF:NMP (0:1)		Destek Membranı THF:NMP (1:9)	
	Kaplanmamış	PBC kaplanmış	Kaplanmamış	PBC kaplanmış
Saf su geçirgenliği (LMH/Bar)	27 ± 0,34	17 ± 0,11	18 ± 0,18	3 ± 0,033
PEG 6000 % (Alıkonma yüzdesi)	100	-	100	-
PEG 1000 % (Alıkonma yüzdesi)	-	45 ± 0,19	-	59

*PBC molekül ağırlığı: 25 kDa; Konsantrasyon: 18 mg/ml; pH: 4,00; Sıcaklık: 24-25°C; Kaplama süresi: 24 sa; Kaplama sonrası yıkama: 30 dk.

Tablo 4.6’da verilen sonuçlar hazırlanan ince film kompozit membranların gözenek boyutlarının hedeflenen boyuttan daha büyük olduğunu göstermiştir. Membran çözeltisine eş solvent olarak THF ilave edilmesi saf su geçirgenliğinin çok azalmasına neden olduğundan THF kullanılmamasına karar verilmiştir.

4.3.1.5 Koagülasyon Banyosuna İlave Edilen SDS’in Safılık Derecesinin Etkisi

Koagülasyon banyosuna ilave edilen %98 saflıktaki SDS’in bulanıklığa sebep olduğu gözlenmiştir. Daha önce yapılan bir çalışmada SDS’in 10°C altında ve kritik misel konsantrasyonunda kristal oluşturduğu raporlanmıştır (Hammouda, 2013). Gözlenen bulanıklığın kristalizasyon başlangıcı ile ilintili olup olmadığını ve bu durumun membranın gözenek oluşumunda bir etkisi olup olmadığını görmek amacı ile membranlar %90 saflıktaki SDS kullanılarak yeniden hazırlanmıştır. SDS’in safsızlığının artması ile birlikte kristalizasyonun oluşması güçleşeceğinden %98 yerine %90 saflıktaki SDS kullanılmıştır.

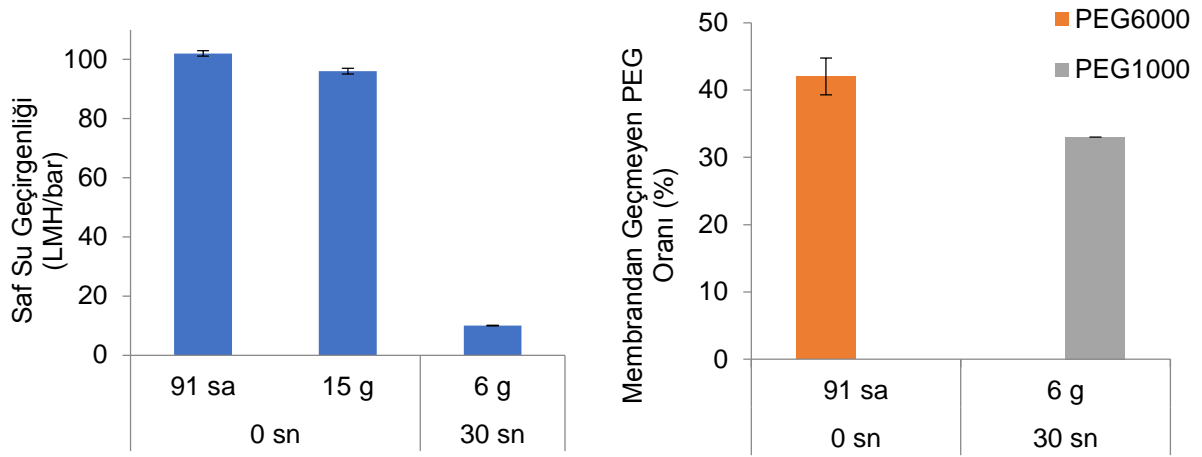


Şekil 4. 11. Koagülasyon banyosuna ilave edilen SDS’in saflık derecesinin membranın a) saf su geçirgenliği b) PEG 6000 tutma oranı üzerine olan etkileri. Islak döküm kalınlığı: 250 µm; Koagülasyon banyosu: 1,1 mg/mL SDS; Koagülasyon banyosunda bekletme süresi: 2 saat; Koagülasyon banyosu sıcaklığı: 15 °C; Membranları saklama sıcaklığı: 4 °C.

Şekil 4.11’de verilen sonuçlardan görüleceği gibi SDS’in safsızlık oranının membranın saf su geçirgenliği ve PEG 6000’nin alıkonma oranları üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır. %90 saflıktaki SDS ile hazırlanan çözeltide bulanıklık problemi gözlenmediğinden bundan sonraki deneylere %90’lık SDS ile devam edilmesine karar verilmiştir.

4.3.1.6 Koagülasyon Öncesi Ön Kurutma Süresinin Etkisi

Cam üzerine dökülen membran çözeltisinin koagülasyon banyosuna daldırılmadan önce kurutulmasının membranın morfolojisi üzerinde önemli bir etkisi olduğu gözlenmiştir (Tablo 4.3). Benzer bir strateji polyester destek katmanı üzerine dökülen membranlara da uygulanmış, membran çözeltisi 30 saniye ön kurutmadan sonra koagülasyon banyosuna daldırılmıştır. Cam üzerine dökülen membranlarda olduğu gibi ön kurutma uygulanarak hazırlanan membranların yüzeydeki gözenek boyutlarının daha küçük olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ön kurutma uygulanmadan hazırlanan ve 91 saat suda bekletilen membranlar PEG 6000'nin %42'sini geçirmezken, 30 saniye ön kurutma ile hazırlanan ve 6 gün suda bekletilen membranlar PEG 1000'nin %33' ünün geçişini engellemiştir. Ön kurutma ile hazırlanan bu membran pentablock kopolimerle kaplandıktan sonra saf su geçirgenliği 10 LMH/Bar'dan 5 LMH/Bar'a düşmüş, PEG 1000 alıkonma oranı ise %33'den %49'a artmıştır.



a) **Şekil 4. 12.** Membran çözeltisinin ön kurutma süresinin membranın a) saf su geçirgenliği b) PEG 1000 ve 6000 tutma oranları üzerine olan etkileri. Islak döküm kalınlığı: 250 µm; Koagülasyon banyosu: 1,1 mg/mL SDS; Koagülasyon banyosunda bekletme süresi: 2 saat; Koagülasyon banyosu sıcaklığı: 15 °C; Membranları saklama sıcaklığı: 4 °C.

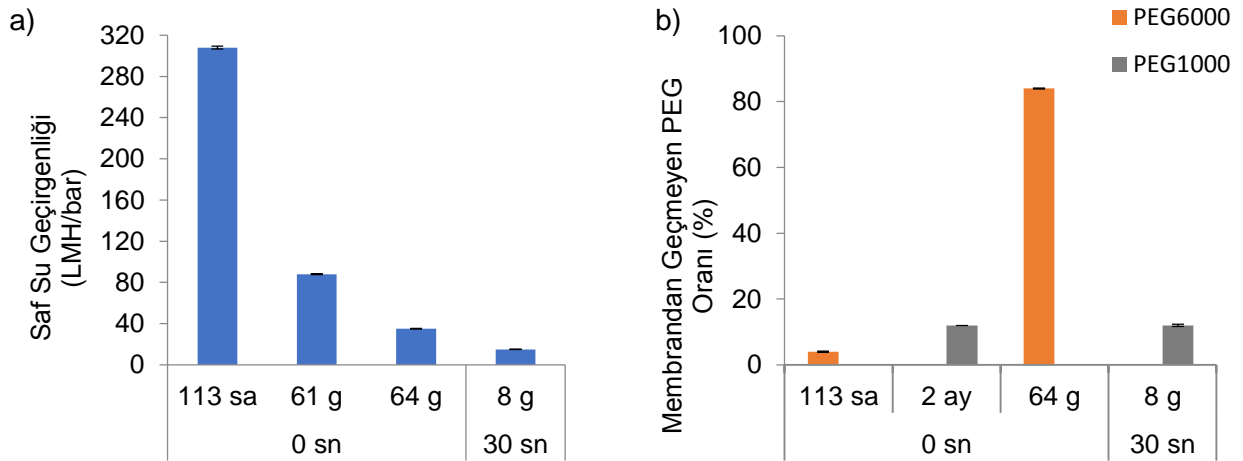
Cam üzerine dökülen membranlarda en yüksek saf su geçirgenliği SPES:PSF oranı 1:4 olduğu durumda elde edildiğinden (Şekil 4.6) polyester destek katmanı üzerine membran hazırlama çalışmalarına da bu oranla başlanmıştır. Ancak, PEG 1000 ile yapılan filtrasyon çalışmalarının sonucundan hazırlanan membranların yüzeyindeki gözenek boyutunun yeterince küçük olmadığı anlaşılmış, bu durumun destek membranının yüzeyinin pentablock kopolimerle tamamen kapatılamamasından kaynaklandığına karar verilmiştir. Pentablock kopolimer yüzeye elektrostatik etkileşimle tutunduğundan destek membranının taşıdığı

negatif yüklü grupların oranının tutunan kopolimer miktarı üzerinde önemli bir etkisi olacaktır. Bu noktadan hareketle daha fazla negatif yük taşıyan destek membranları hazırlamak için membran çözeltisindeki SPES miktarının artırılmasına, bunun için SPES:PSF oranının 1:4'den 1:3'e değiştirilmesine karar verilmiştir.

4.3.2 SPES:PSF (1:3) Oranı Kullanılarak Hazırlanan Membranlar

4.3.2.1 Koagülasyon Öncesi Ön Kurutma Süresinin Etkisi

1:4 SPES:PSF oranı ile hazırlanan membranlarda ön kurutma süresinin membran yapısı üzerinde etkin olduğu belirlendiğinden 1:3 SPES:PSF oranında hazırlanan membranlar içinde ilk olarak bu parametrenin etkisi incelenmiştir. Şekil 4.13'den görüleceği gibi ön kurutmayla hazırlanan membran 8 gün suda bekletildikten sonra PEG 1000'nin %12'sini tutabilirken, kurutma uygulanmadan hazırlanan membran benzer bir performansı 2 ay suda bekletildikten sonra göstermiştir.



Şekil 4. 13. Membran çözeltisinin ön kurutma süresinin membranın a) saf su geçirgenliği b) PEG 1000 ve 6000 tutma oranları üzerine olan etkileri. Islak döküm kalınlığı: 250 µm; Koagülasyon banyosu: 1,1 mg/mL SDS; Koagülasyon banyosunda bekletme süresi: 2 saat; Koagülasyon banyosu sıcaklığı: 15 °C; Membranları saklama sıcaklığı: 4 °C.

4.3.2.2 Solvent Oranının Etkisi

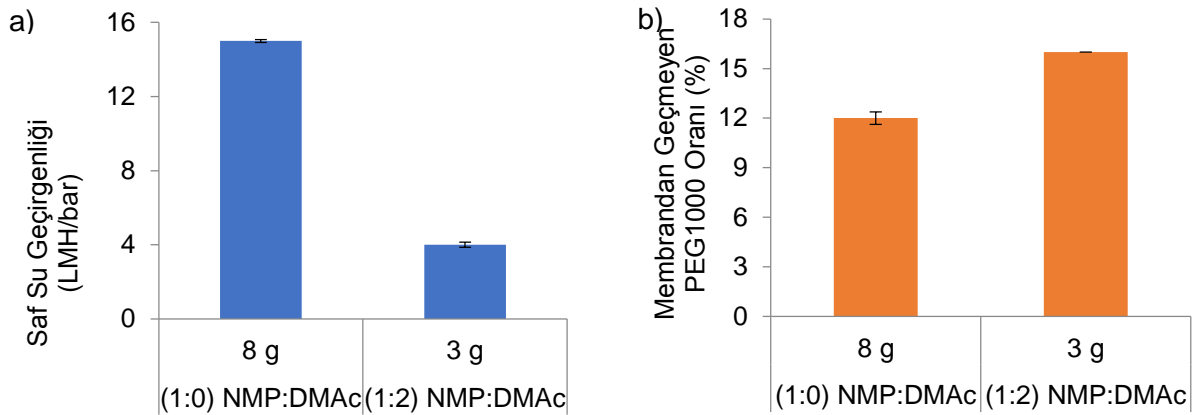
SPES miktarının artması ile birlikte polimer çözeltisinin bulanıklaştığı gözlenmiştir. Bu durum NMP'nin her iki polimer içinde çok iyi bir çözücü olmadığını göstermiştir. Alternatif bir solvent daha bulmak için SPES, PSF ve farklı solventlerin çözünürlük parametresi verileri dikkate alınmıştır. En iyi çözücü yada çözücü karışımı çözünürlük parametresi polimere en yakın olan çözücüdür, diğer bir deyimle polimer ile solventin çözünürlük parametreleri

arasındaki fark sıfıra yaklaşırken, $(\delta_{polimer} - \delta_{solvent})^2 \rightarrow 0$ solventin polimeri çözme kabiliyeti artmaktadır. Tablo 4.7’de verilen hesaplama sonuçları SPES:PSF oranı 1:3 olduğunda bu polimeri çözecek en iyi çözücü oranının 1:2 NMP:DMAC (DMAC:dimetilasetat) olduğunu göstermiştir.

Tablo 4. 8. Farklı oranlardaki DMAC:NMP ile PSF:SPES’in çözünürlük parametreleri arasındaki fark.

PSF:SPES	$(\delta_{polimer} - \delta_{solvent})^2$				
	DMAC:NMP				
	0:1	1:1	2:1	3:1	5:1
(1:0)	4,48	4,291	4,368	4,432	4,512
(3:1)	4,30	3,828	3,820	3,846	3,892
(4:1)	4,33	3,910	3,921	3,956	4,010
(5:1)	4,35	3,968	3,992	4,032	4,090
(6:1)	4,36	4,011	4,043	4,087	4,149
(0:1)	4,71	3,437	3,094	2,947	2,819

Şekil 4.14’den görüldüğü gibi NMP ve DMAC karışımı ile hazırlanan membranların saf su geçirgenlikleri sadece NMP ile hazırlananlara göre daha düşük olmakla birlikte, DMAC’nin ilavesi ile yüzeyde daha küçük gözenekler oluşmuştur. NMP ile hazırlanan membran 8 gün suda bekletildikten sonra PEG 1000’nin %12’sini, NMP ve DMAC ile hazırlanan membran ise 3 günün sonunda %16’sını tutabilmiştir. Bu membranlar hazırlanırken 30 saniye ön kurutma uygulanmıştır. Ön kurutma membran yapısı üzerinde etkili olmakla birlikte, kurutma esnasında dökülen membran çözeltisinin polyester destek katmanının altına sızması engellenememiştir. Bu durum polyester yüzeyinin tamamen membran tarafından kapanmasını engellediğinden membran yüksek oranda PEG 1000 geçişini engelleyememiştir. Diğer taraftan ön kurutma esnasında membran yüzeyinde oluşan erken kabuklaşma nedeniyle membranın saf su geçirgenliği düşük bir seviyede kalmıştır.

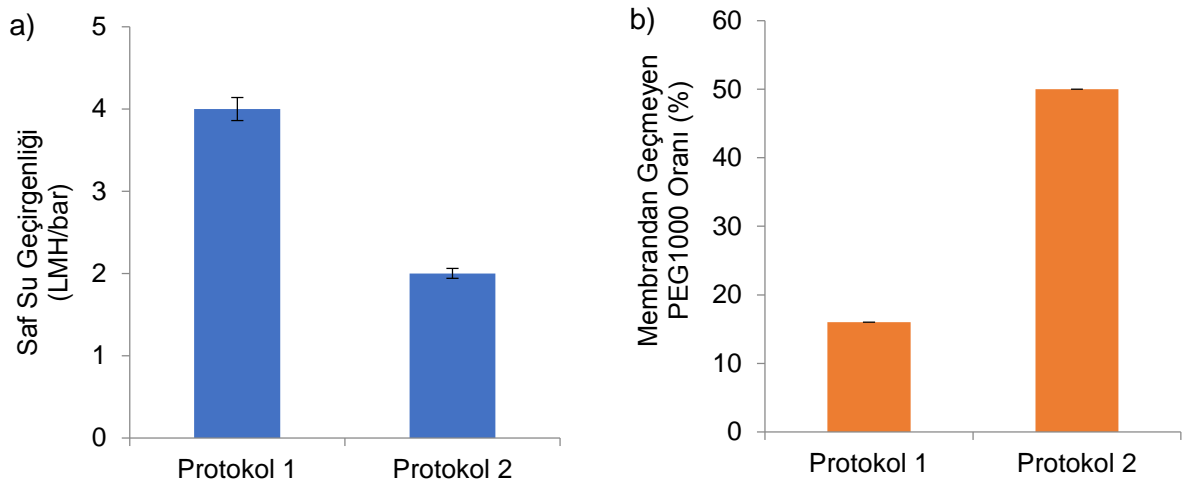


Şekil 4. 14. Membranı çözmek için ilave edilen 2. solventin membranın a) saf su geçirgenliği b) PEG 1000 tutma oranı üzerine olan etkileri. Islak döküm kalınlığı: 250 µm; Koagülasyon banyosu: 1,1 mg/mL SDS; Koagülasyon banyosunda bekletme süresi: 2 saat; Koagülasyon banyosu sıcaklığı: 15°C; Membranları saklama sıcaklığı: 4 °C.

Şekil 4.14'de verilen sonuçlara dayanarak membranların 1:2 (NMP:DMAC) oranındaki solvent karışımı ile hazırlanmasına karar verilmiştir.

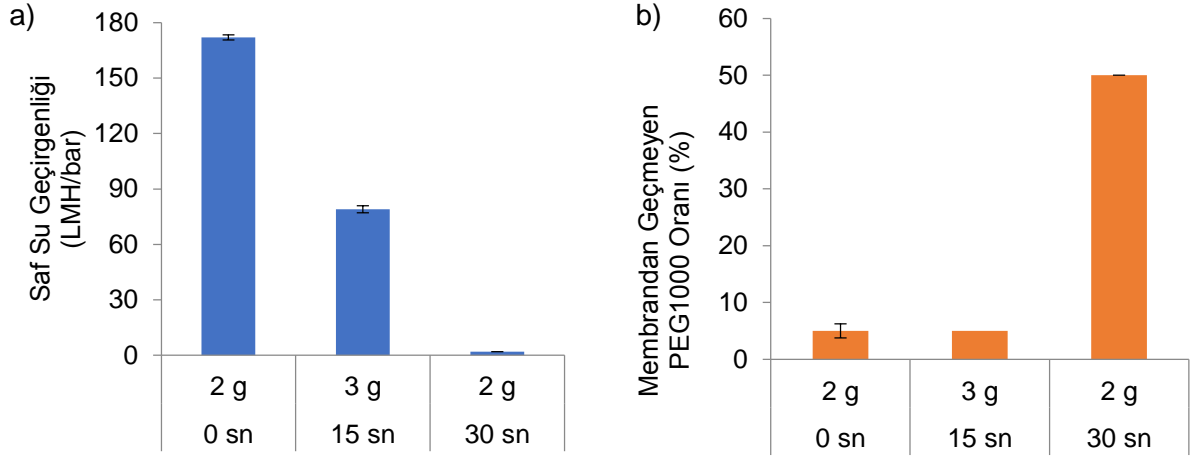
4.3.2.3 Döküm Protokolünün Etkisi

Yaptığımız pek çok denemede yüzey gözenekliliğinin istenilen oranda küçültülememesinin sebebinin cam üzerine bantlanan polyester katmanı ile cam arasına koagülasyon banyosuna daldırıldığında su sızmasından ve kütle transferinin iki taraflı gerçekleşmesinden kaynaklandığı sonucuna ulaşılmıştır. Sızdırmazlık sağlayabilmek için koagülasyon banyosuna girdiğinde polyesterden ayrılmayan bant (suya dayanıklı) satın alınmıştır. Bu bant kullanıldığında polyester ile cam arasına su sızmadığı görülmüştür. Bu protokolle hazırlanan membranların (Protokol 2) polyester ile cam arasına su sızdığı durumda hazırlanan membranlara göre (Protokol 1) saf su geçirgenliklerinin daha düşük, ancak, PEG 1000 geçişini engelleme düzeyinin ise 3 kat daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç polyesterin altından kütle transferini engellemenin oldukça önemli olduğunu göstermiştir.



Şekil 4. 15. Membran çözeltisi döküm protokolünün membranın a) saf su geçirgenliği b) PEG 1000 tutma oranı üzerine olan etkileri. Islak döküm kalınlığı: 250 µm; Koagülasyon banyosu: 1,1 mg/mL SDS; Koagülasyon banyosunda bekletme süresi: 2 saat; Koagülasyon banyosu sıcaklığı: 15 °C; Membranları saklama sıcaklığı: 4 °C. Ön kurutma süresi: 30 saniye

Yeni protokolle 30 saniye ön kurutma yapılarak hazırlanan membranın su geçirgenliği çok düşük olduğundan bu süre 15 saniyeye düşürülerek ve hiç ön kurutma uygulamadan da membranlar hazırlanmıştır. Ön kurutma süresi arttıkça membranların saf su geçirgenliği azalırken membranın tuttuğu PEG 1000 oranı artmıştır (Şekil 4.16). 15 saniye ön kurutma ile hazırlanan membran pentablok kopolimerle kaplandığında saf su geçirgenliği 1 LMH/Bar'a membran tarafından alıkonulan PEG 1000 oranı ise 43 %'e yükselmiştir.



Şekil 4. 16. Membran çözeltisi ön kurutma süresinin membranın a) saf su geçirgenliği b) PEG 1000 tutma oranı üzerine olan etkileri. İslak döküm kalınlığı: 250 µm; Koagülasyon banyosu: 1,1 mg/mL SDS; Koagülasyon banyosunda bekletme süresi: 2 saat; Koagülasyon banyosu sıcaklığı: 15 °C; Membranları saklama sıcaklığı: 4 °C.

PEG 1000'nin geçişini %50 oranında engelleyen destek membranı pentablok kopolimerle kaplanmaya uygun görünmekle birlikte bu membranın saf su geçirgenliği çok düşük olduğundan kompozit membranı üretimi için uygun olmadığına karar verilmiştir.

4.3.2.4 Polyester Destek Katmanının İslatma Şeklinin Etkisi

Polyester destek katmanı solventle ıslatılmakla birlikte polimerin bu yüzeye döküldüğünde seyrelmesinin ve koagülasyon banyosuna daldırıldığında solventin hızla banyoya geçişinin membran yüzeyinde yeterince küçük gözeneklerin elde edilmesini engellediği sonucuna ulaşılmıştır. Kuru polyester katmanı üzerine membran çözeltisini dökmenin seyrelme problemini engelleyeceği düşüncesinden hareketle polyester öncelikle kütlice %25'lik gliserol çözeltisi ile 1 saat süre ile muamele edilmiş, ardından 80 °C'deki vakum fırınında 1 saatlik sürede kurutulmuştur. Membran çözeltisi gözenekleri gliserolle doldurulmuş kuru polyester destek katmanı üzerine dökülerek hazırlanmıştır. DMAC ve NMP ile ıslatılmış polyester üzerine dökülen membranlara kıyasla gliserol ile muamele edilmiş

polyester destek üzerindeki membranın saf su geçirgenliği yaklaşık 3 kat daha fazla ölçülmüştür (Tablo 4.8) ancak bu membran PEG1000'nin geçişini engelleyememiştir. Koagülasyon banyosu olarak saf su kullanmak, yada ıslak döküm kalınlığını değiştirmek nanofiltrasyon kategorisine yakın özellikleri taşıyan destek membranının elde edilmesini sağlayamamıştır (Tablo 4.9). Gliserolün membrandan koagülasyon banyosuna geçişi esnasında membranın yapısında delikler oluşmasına neden olduğu gözlemlendiğinden polyester destek katmanının kuru olarak kullanılmaması gerektiğine karar verilmiştir.

Tablo 4. 9. Polyester destek katmanının ıslatma şeklinin membranın saf su geçirgenliği ve PEG 1000'i tutma oranı üzerine olan etkileri *.

Polyester Destek Katmanı Islatma Şekli	Saf Su Geçirgenliği (L/m ² .saat)	Membrandan Geçmeyen PEG 1000 Oranı (%)
DMAC-NMP	118 ± 1,15	36
Gliserol	373 ± 5	-

* SPES:PSF Oranı: (1:5); Islak döküm kalınlığı: 250 µm; Koagülasyon banyosu: 1,1 mg/mL SDS; Koagülasyon banyosunda bekletme süresi: 2 saat; Koagülasyon banyosu sıcaklığı: 15 °C; Membranları saklama sıcaklığı: 4 °C.

Tablo 4. 10. Döküm kalınlığının ve koagülasyon banyosunun gliserol ile ıslatılan polyester destek katmanı kullanılarak hazırlanan membranın saf su geçirgenliği ve PEG 1000'i tutma oranı üzerine olan etkileri *.

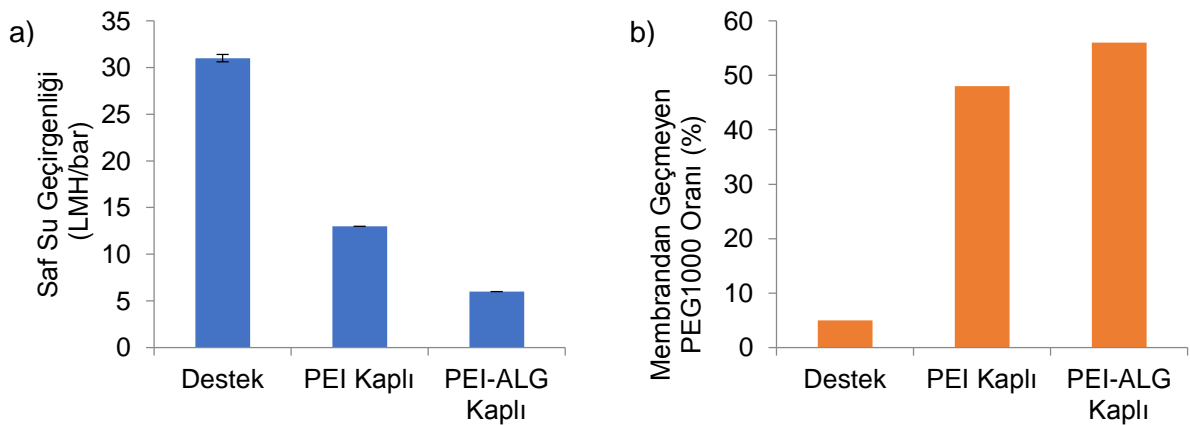
	Koagülasyon banyosu: 1,1 mg/ml SDS		Döküm Kalınlığı 250 µm	
	Döküm Kalınlığı 200 µm	Döküm Kalınlığı 250 µm	Koagülasyon Banyosu: Saf Su	Koagülasyon Banyosu: 1,1 mg/mL SDS
Saf Su Geçirgenliği (L/m ² .saat)	118 ± 1,15	254 ± 1,87	254 ± 1,87	373 ± 5
Membrandan Geçmeyen PEG 10000 Oranı (%)	33 ± 0,23	-	-	-

* SPES:PSF Oranı: (1:5); Koagülasyon banyosunda bekletme süresi: 2 saat; Koagülasyon banyosu sıcaklığı: 15°C; Membranları saklama sıcaklığı: 4°C.

4.4 Dokumasız Polyester Destek Üzerinde Polielektrolitle Modifiye Edilerek Hazırlanan Membranlar

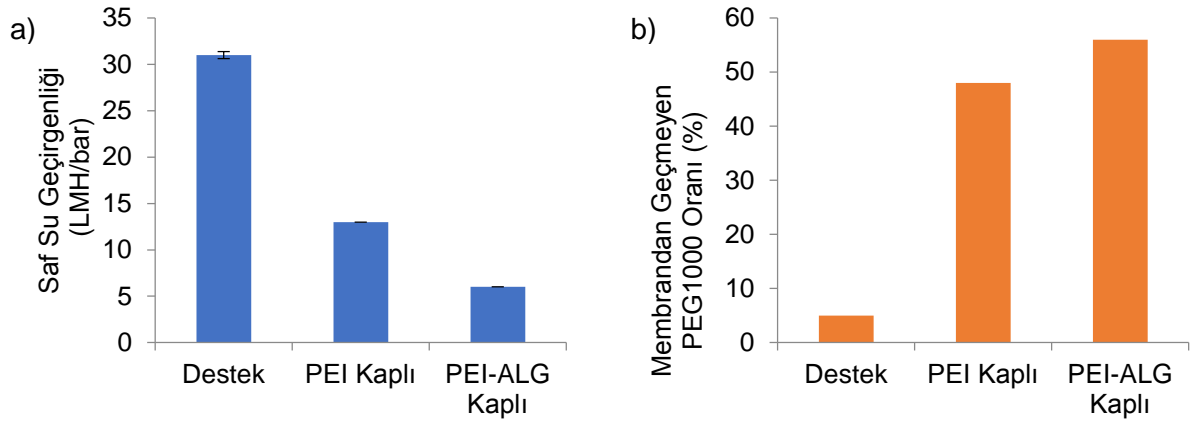
Membran hazırlama esnasında pek çok parametre değiştirilmesine rağmen hazırlanan membranlarda istenilen saf su geçirgenliği ve yüzey gözenek boyutlarına ulaşılamamıştır. Yüzey gözenekleri yeterince küçük olmayan destek membranlarının pentablokla kaplanması durumunda ise PEG 1000'nin %80-90 oranında geçişini engelleyen kompozit membran elde edilememiş, bu durumun yüzeyde fırça şeklinde duran pentabloğun zincirleri arasındaki boşluktan PEG 1000 moleküllerinin destek katmanının gözeneklerine girmesine neden olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu problemi ortadan kaldırmak için öncelikle SPES:PSF'dan üretilen destek membranının kaplanarak gözeneklerin kapatılmasına, ardından pentablok kopolimerin kaplanmasına karar verilmiştir. Bunun için negatif yüklü olan SPES:PSF destek membranı önce katyonik bir polimer olan polietilenimin (PEI) ardından anyonik bir polimer olan alginat ile dinamik koşullarda modifiye edilmiştir. PEI destek membranına elektrostatik etkileşimle tutunacağından daha önceki denemelerde herhangi bir sorun gözlemlenmemiş olan en yüksek SPES oranı (SPES:PSF 1:3) ile denemelere başlanmıştır.

Şekil 4.17'den görüleceği gibi kaplanmamış olan destek membranının saf su geçirgenliği PEI ve alginat (ALG) ile kaplandıktan sonra 31 LMH/Bar'dan 6 LMH/Bar'a düşerken, PEG 1000 geçişini engelleme oranı ise %5'den 56'ya yükselmiştir. 15 saniye ön kurutma uygulanarak hazırlanan bu membranların saf su geçirgenlikleri düşük olduğundan pentablokla kaplanmamıştır.



Şekil 4. 17. Polielektrolit kaplı membranın a) saf su geçirgenliği b) PEG 1000 tutma oranı üzerine olan etkileri. Islak döküm kalınlığı: 250 µm; Koagülasyon banyosu: 1,1 mg/mL SDS; Koagülasyon banyosunda bekletme süresi: 2 saat; Koagülasyon banyosu sıcaklığı: 15 °C; Membranları saklama sıcaklığı: 4 °C. Ön kurutma süresi: 15 saniye.

1:5 SPES:PSF oranında hazırlanan destek membranları da PEI ve ALG ile dinamik koşullarda kaplanmıştır. Şekil 4.18'de görüldüğü gibi bu iki polielektrolitle kaplanan destek membranlarının saf su geçirgenliği 19 LMH/Bar'dan 4 LMH/Bar'a, PEG 1000 tutma oranı %36'dan %72'ye yükselmiştir. Destek membranının saf su geçirgenliği çok düşük olduğundan kaplama yapılmamıştır. Yapılan tüm deneme sonuçları dikkate alındığında pentablokla kaplamadan önceki destek membranının PEG 1000 tutma oranının en az %70, saf su geçirgenliğinin ise en az 10-12 LMH/Bar olması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4. 18. Polielektrolit kaplı membranın a) saf su geçirgenliği b) PEG 1000 tutma oranı üzerine olan etkileri. Islak döküm kalınlığı: 250 μm ; Koagülasyon banyosu: 1,1 mg/mL SDS; Koagülasyon banyosunda bekletme süresi: 2 saat; Koagülasyon banyosu sıcaklığı: 15 $^{\circ}\text{C}$; Membranları saklama sıcaklığı: 4 $^{\circ}\text{C}$.

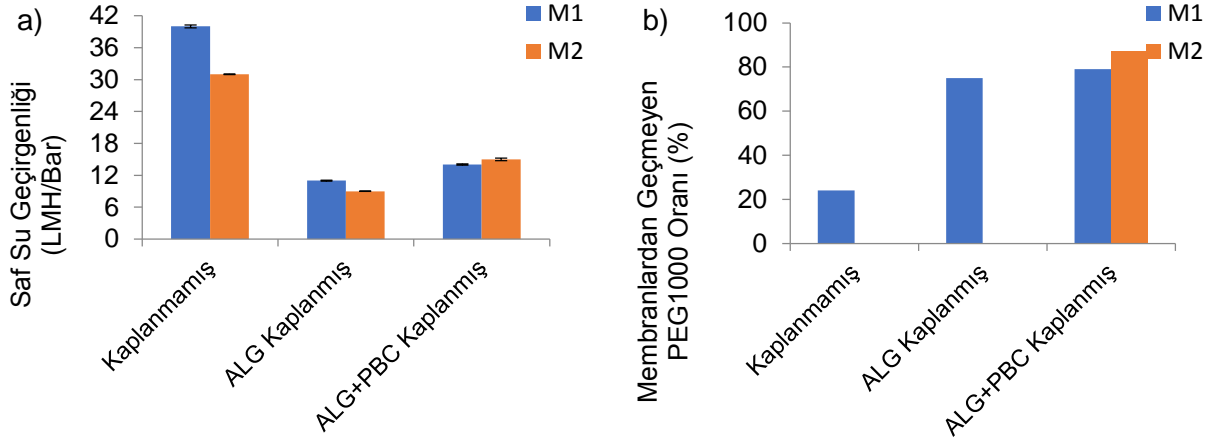
Bu hedefe ulaşmak için denenen son strateji koagülasyon banyosuna SDS yerine katyonik bir polielektrolit olan polietilenimin (PEI, Mw:750 kDa) koymak olmuştur. Faz değişim esnasında koagülasyon banyosundan polimer çözeltisine geçen PEI negatif yüklü SPES'e elektrostatik olarak bağlanmış, bağlanmadan kalan PEI suda bekletme esnasında membrandan uzaklaştırılmıştır. Pozitif yüklü membran dinamik koşullarda anyonik polielektrolit aljinat ile modifiye edildikten sonra pentablok kopolimer ile kaplanmıştır. Kaplanmamış ve aljinat ile modifiye edilmiş membranların saf su geçirgenlikleri ile PEG 1000 tutma oranları ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 4.10'da raporlanmıştır. Membranların farklı noktalarından kesilen örneklerle yapılan denemelerde tutarlı sonuçlar elde edilememiştir. Bu durumun kullanılan PEI'nin molekül ağırlığının çok yüksek olması nedeniyle tutunamayan PEI'nin membrandan yeterince uzaklaştırılmamasından ve iyonik bağ oluşumunun homojen olmamasından kaynaklandığı sonucuna ulaşılmıştır.

Tablo 4. 11. Kaplanmamış ve kaplanmış membranların saf su geçirgenliği ve PEG 1000'i tutma oranı üzerine olan etkileri*.

	Kapanmamış membran		Alginate kaplanmış membran	
	Suda bekletme:2 gün	Suda bekletme:3 gün	Suda bekletme:2 gün	Suda bekletme: 3 gün
Saf su geçirgenliği (L/m ² .saat.bar)	13 ± 0,34 23 ± 0,26	37 ± 0,18	- 7	11 ± 0,07
Membrandan geçmeyen PEG 1000 oranı (%)	81 ± 0,62 -	24	- -	69 ± 0,43

* Islak döküm kalınlığı: 250 µm; Koagülasyon banyosu: Kütlece %0,5 PEI çözeltisi; PEI Molekül ağırlığı: 750 kDa; Koagülasyon banyosunda bekletme süresi: 8 saat; Koagülasyon banyo sıcaklığı: 25 °C; SPES:PSF: 1:3.

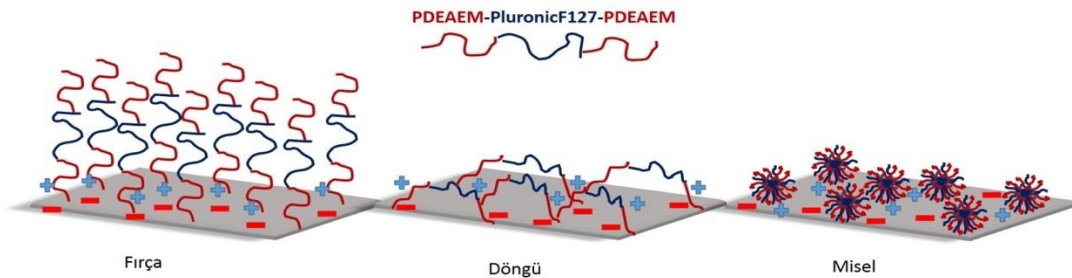
2. aşamada membranlar aynı koşullarda ancak koagülasyon banyosunda 750 kDa yerine 25 kDa PEI kullanılarak tekrar hazırlanmıştır. Şekil 4.19'dan görüleceği gibi 25 kDa ile hazırlanan membranlarla tutarlı, tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmiştir. Destek membranının saf su geçirgenliği 40 LMH/Bar'dan pentablock kopolimerle kaplama sonucu 15 LMH/Bar'a düşmüş, membranın tuttuğu PEG 1000 oranı ise %24'den %87'ye yükselmiştir. Bu sonuç saf su geçirgenliği 10 LMH/Bar'dan daha düşük olmayan nanofiltrasyon kategorisinde yeni bir membran elde edildiğini göstermiştir. Artuğ ve arkadaşları (2007) tarafından yayımlanan makalede Alman Microdyne Nadir firması tarafından üretilen, MWCO değeri bizim elde ettiğimiz membran ile aynı olan (1 kDa) NFPEs 10 kodlu membranın saf su geçirgenliği 5-10 LMH/Bar olarak raporlanmıştır. Bu dönem içinde uygulanan en son strateji ile hazırlanan pentablock kopolimer kaplı membranların saf su geçirgenliği ticari membranından 1.5-2 kat daha yüksektir.



Şekil 4. 19. Kaplanmamış ve ALG/PBC kaplanmış membranların a) saf su geçirgenliği b) PEG 1000 tutma oranı üzerine olan etkileri. Islak döküm kalınlığı: 250 μm ; Koagülasyon banyosu: Kütlece %0,5 PEI çözeltisi; PEI Molekül ağırlığı: 25 kDa; Koagülasyon banyosunda bekletme süresi: 8 saat; Koagülasyon banyo sıcaklığı: 25°C; SPES:PSF: 1:3; M1 ve M2 membran filminin farklı yerlerinden kesilen parçalar.

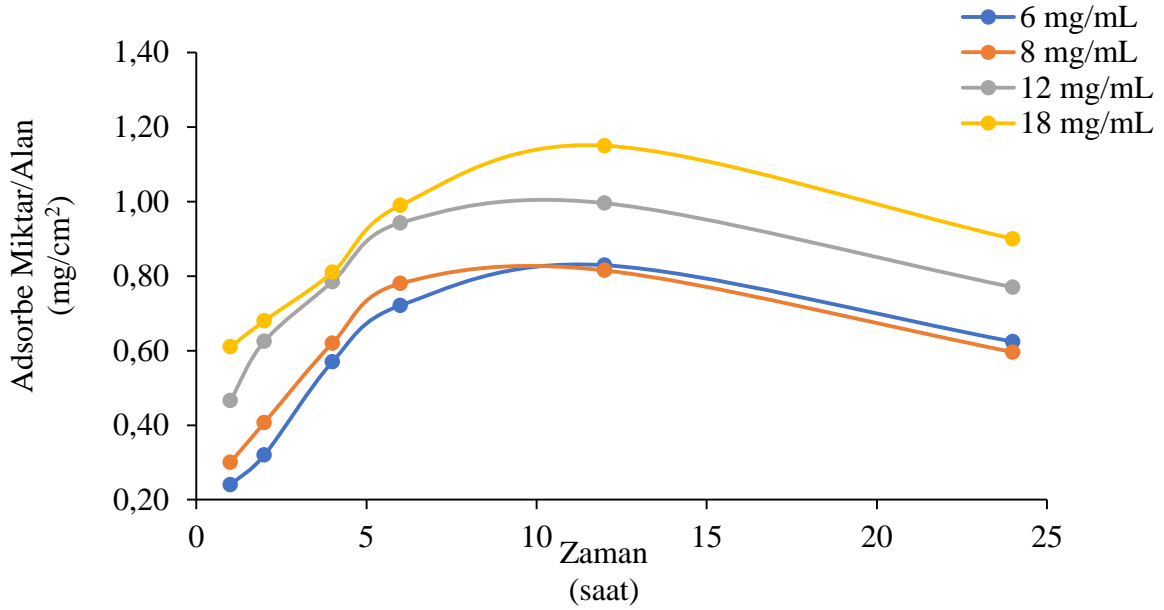
4.5 Pentablok Kopolimerin Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Daha önce bahsedildiği gibi bu çalışmada kullanılan pentablok kopolimer (A-B-C-B-A) poly(2-diethylaminoethyl methacrylate (A:PDEAM) ve Pluronic F127 (Poly(ethyleneoxide)-poly(propyleneoxide)-poly(ethyleneoxide) (B:PEO-b-C:PPO-b-B:PEO)) gruplarından oluşmaktadır. Kopolimer; ortasındaki Pluronic F127 sayesinde sıcaklığa, iki ucunda simetrik olarak bulunan PDEAEM grupları sayesinde de pH'a duyarlıdır. Pentablok kopolimerin konsantrasyonu, çözeltinin sıcaklığı ve pH'ı polimerin destek membranının yüzeyine nasıl bir konformasyonda tutunacağını belirleyecektir. Şekil 4.20'den görüleceği gibi kritik misel oluşum konsantrasyonunun (CMC) altında pentablok kopolimerin yüzeye fırça (brush conformation) şeklinde ya da döngü (loop conformation) şeklinde, bu konsantrasyonun üstünde ise misel şeklinde tutunması beklenmektedir (Lin and Alexandridis, 2002).

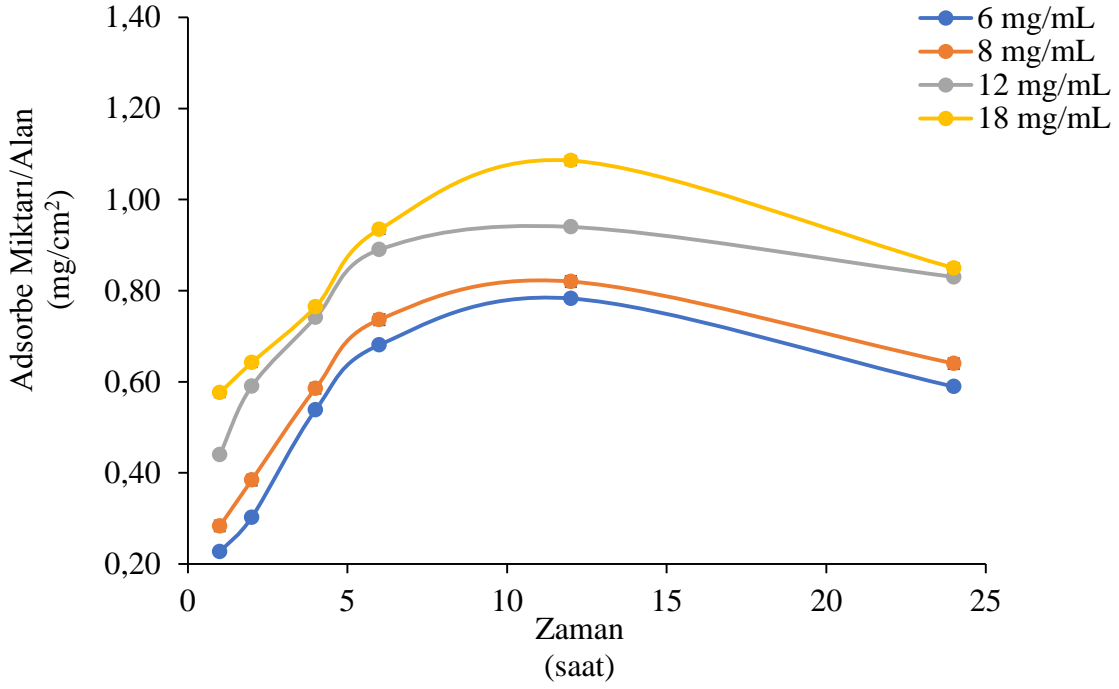


Şekil 4. 20. Pentablok kopolimerin yüzeydeki konformasyonları. (Kaynak: Liu and Urban, 2010; Lee ve diğ., 2010 çalışmaları baz alınarak çizilmiştir.)

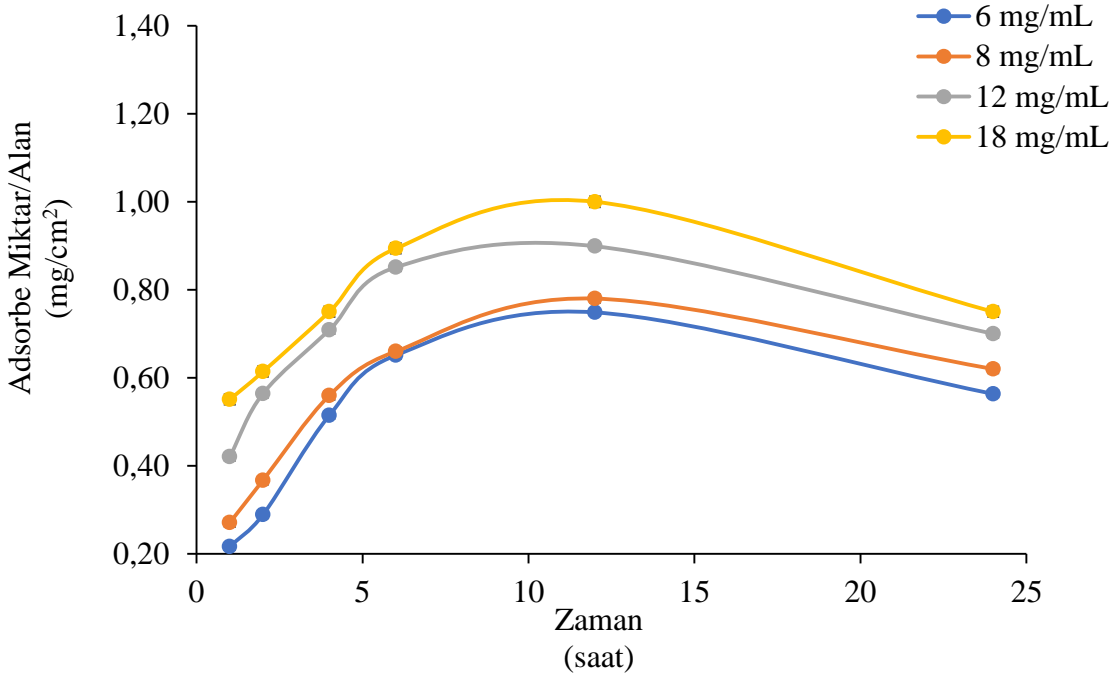
Daha önce yapılan çalışmalarda pH=3-4'de pentablock kopolimerdeki üçüncül amin gruplarının ($pK_a=7,6$) tamamının protone olarak polimerin maksimum katyonik yük taşıdığı (Determan ve diğ., 2005), 25°C'deki kritik misel konsantrasyonun 20 mg/ml olduğu belirlenmiştir (Determan ve diğ., 2006). Bu sonuca dayanarak adsorpsiyon çalışmaları 25°C'de farklı molekül ağırlığındaki PBC çözeltilerinin pH'ı 4'e, konsantrasyonu ise 6, 8, 12 ve 18 mg/mL'ye ayarlanarak yapılmıştır. PBC yüzeye protone olmuş katyonik üçüncül amin gruplarının ALG kaplı kompozit membranındaki karboksil gruplarına elektrostatik kuvvetle bağlanması sonucu tutunmuştur. Şekil 4.21, 4.22 ve 4.23'de farklı zamanlarda yüzeye tutunan kopolimer miktarının zamana göre değişimi gösterilmiştir.



Şekil 4. 21. Destek membranına adsorbe olan 15 kDa molekül ağırlığındaki PBC miktarının zamana göre değişimi.



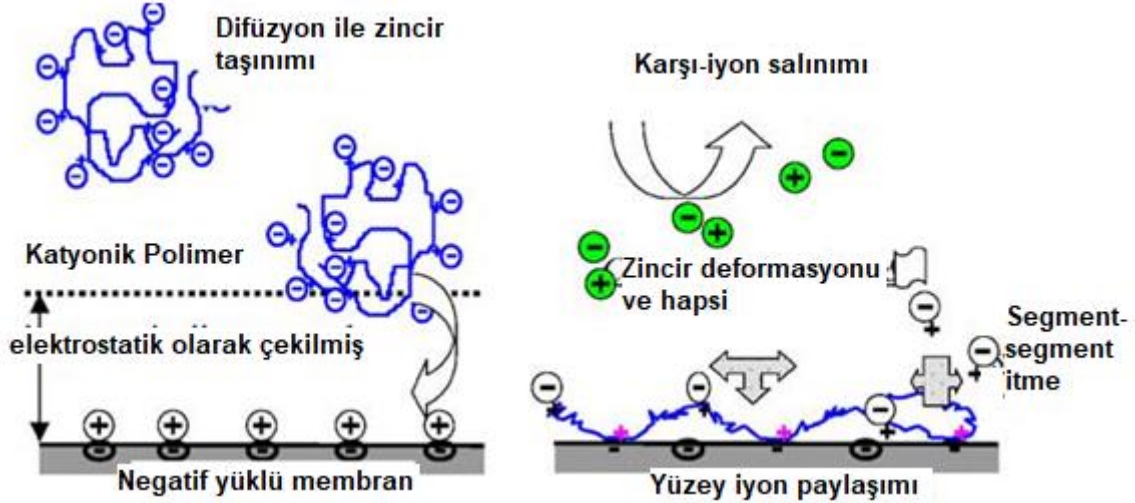
Şekil 4. 22. Destek membranına adsorbe olan 20 kDa molekül ağırlığındaki PBC miktarının zamana göre değişimi.



Şekil 4. 23. Destek membranına adsorbe olan 25 kDa molekül ağırlığındaki PBC miktarının zamana göre değişimi.

Tüm molekül ağırlıklarında maksimum adsorpsiyon seviyesine 12 saatin sonunda ulaşılmış, ardından adsorblanan miktarda düşüş kaydedilmiştir. Bu durum, zaman içinde

polimer zincirleri arasındaki segment-segment itmesinden kaynaklanmıştır. Şekil 4.24, kopolimerin adsorpsiyonu sırasındaki adımları şematik olarak göstermektedir.



Şekil 4. 24. Katyonik yüklü grup taşıyan kopolimerin negatif yüklü membran yüzeyine tutunma aşamaları (Kaynak: Nguyen ve diğ., 2014 izinle alınmıştır.)

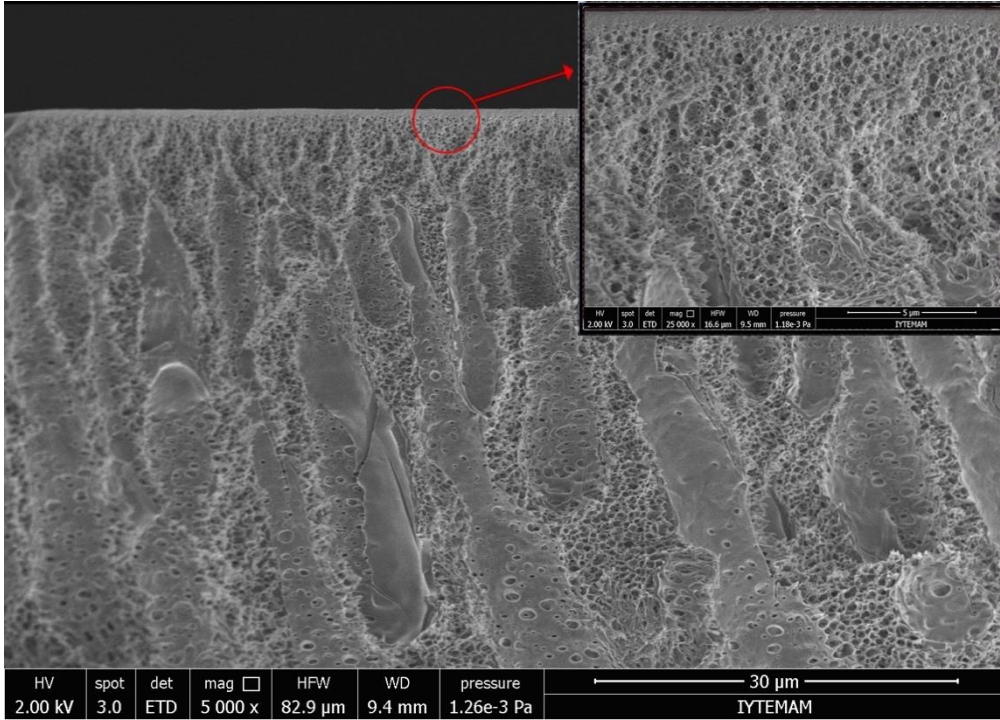
Başlangıçta destek membranının yüzeyi boş olduğundan çözeltideki kopolimer yüzeye hızlı bir şekilde adsorbe olmaktadır. Yüzey tamamen kopolimerle kaplandıktan sonra serbest haldeki kopolimer tutunmuş olanlara adsorbe olmaya çalışmaktadır. Ancak katyonik grupların birbirini itmesi nedeni ile tutunan kopolimer zincirleri konformasyon değişikliğine gitmeye çalışmakta ve bunun sonucu bir kısmı tekrar çözeltiliye desorbe olmaktadır. Adsorplanan blok kopolimer miktarının zamanla azalması Zhao ve grubu (2005) tarafından da raporlanmıştır. Kopolimerin molekül ağırlığı arttığında maksimum adsorplanan miktarda azda olsa bir azalma gözlenmiştir. Bu gözlem Dan ve Tirrell (1993) tarafından geliştirilmiş olan teori ile uyumludur. Bu teoriye göre

$$A \propto \frac{1}{(N_B)^{0.2}} \quad (3.12)$$

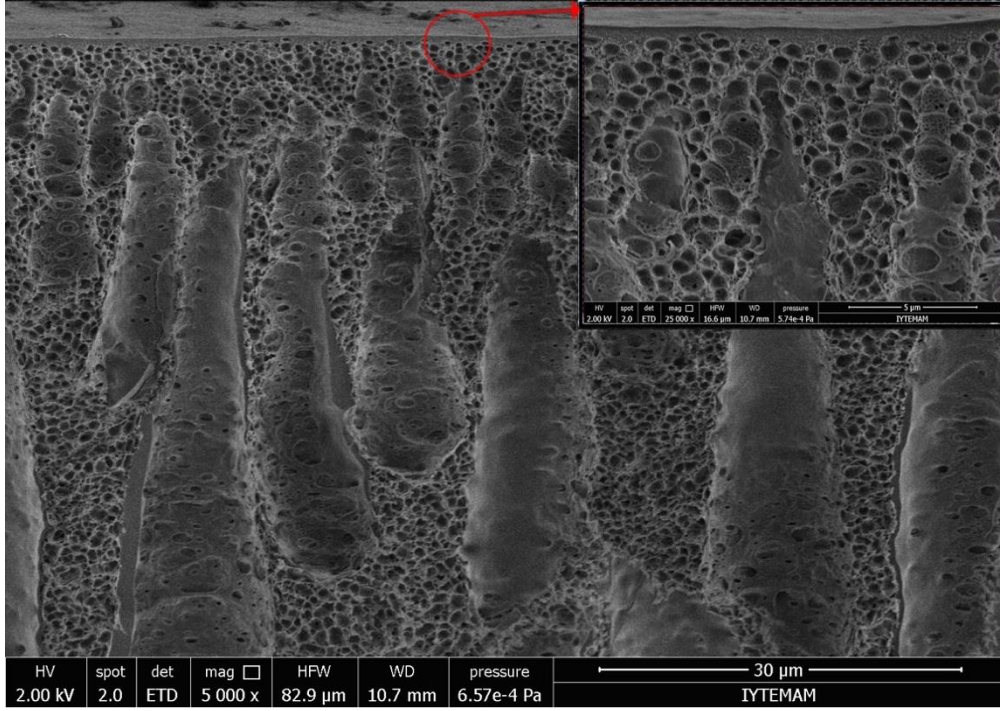
Adsorplanan miktar, A , blok uzunluğu, N_B , ile ters orantılıdır, ancak, bu oran 0,2 kuvvetle değiştiğinden, tutunan miktarda önemli orandaki bir değişim ancak molekül ağırlıkları birbirinden oldukça farklı kopolimerlerle gözlemlenebilir. Bu teori kullanılarak, 15 kDa'lık kopolimerin adsorbe olan miktarının 25 kDa'lık kopolimerin miktarına oranı 0,87 olarak tahmin edilmiştir. Bu değer deneysel olarak belirlenen oranla birebir uyumludur (molekül ağırlığının 15 kDa'dan 25 kDa değişmesi sonucu adsorbe olan kopolimer miktarı, 1,15'den 1 mg/cm²'ye düşmüştür).

4.6 Kaplanmamış Destek ve TFC Membranların Yüzey ve Morfolojik Özellikleri

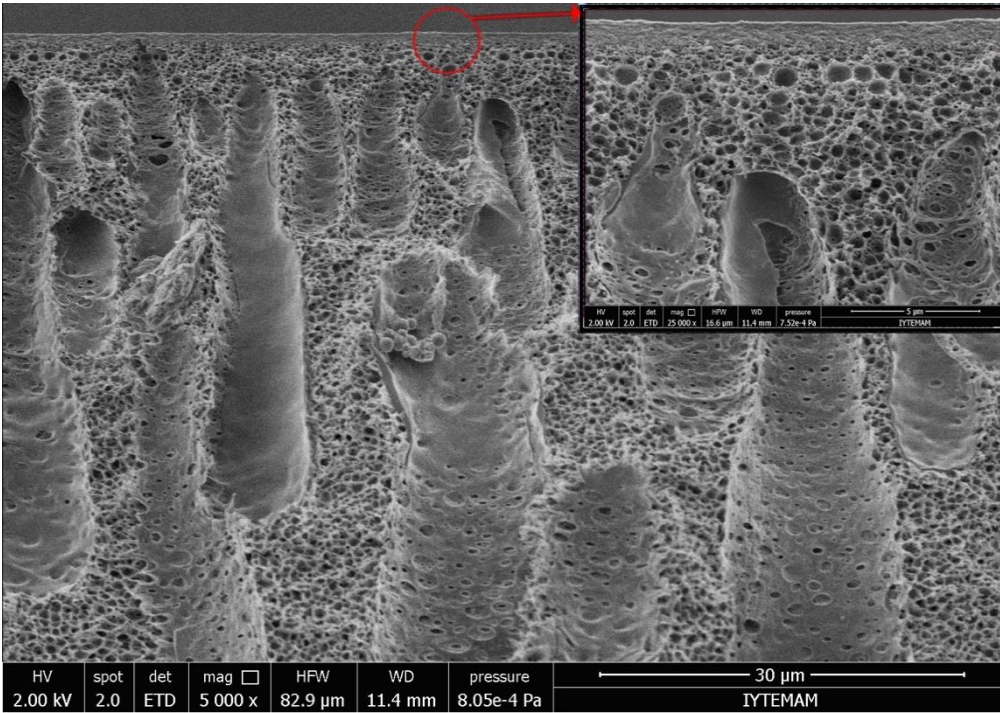
Şekil 4.25 ila 4.28 arasında, destek membranı ile ~ 15 kDa, ~ 20 kDa, ~ 25 kDa'luk PBC ile kaplı TFC membranlarının SEM görüntüleri verilmektedir. Kesit görüntüleri membran yapılarının faz ayrımı yöntemi ile çoğu zaman elde edilen asimetrik ve parmaklı gözenekli yapıda olduğunu göstermiştir. Üst yüzeye yakın olan kısımlarda yoğun bir katman mevcuttur. Bunun aksine bu yapının alt kısmında ise büyük boşluklar gözlenmiştir. Hem destek hem de kaplanmış membranlar, parmaklı yapıya benzer bir yığın morfolojisine sahip olmalarına rağmen, bu membranların yoğun katmanlarının kalınlıklarında değişiklik gözlemlenmiştir (Tablo 4.11). Destek membranında yoğun tabakanın kalınlığı toplam kalınlığın % 0,35'ini oluştururken, kaplanmış membranda bu oran % 0,63'e yükselmiştir. Bu artış, destek tabakası üzerindeki kaplamanın varlığını doğrulamıştır.



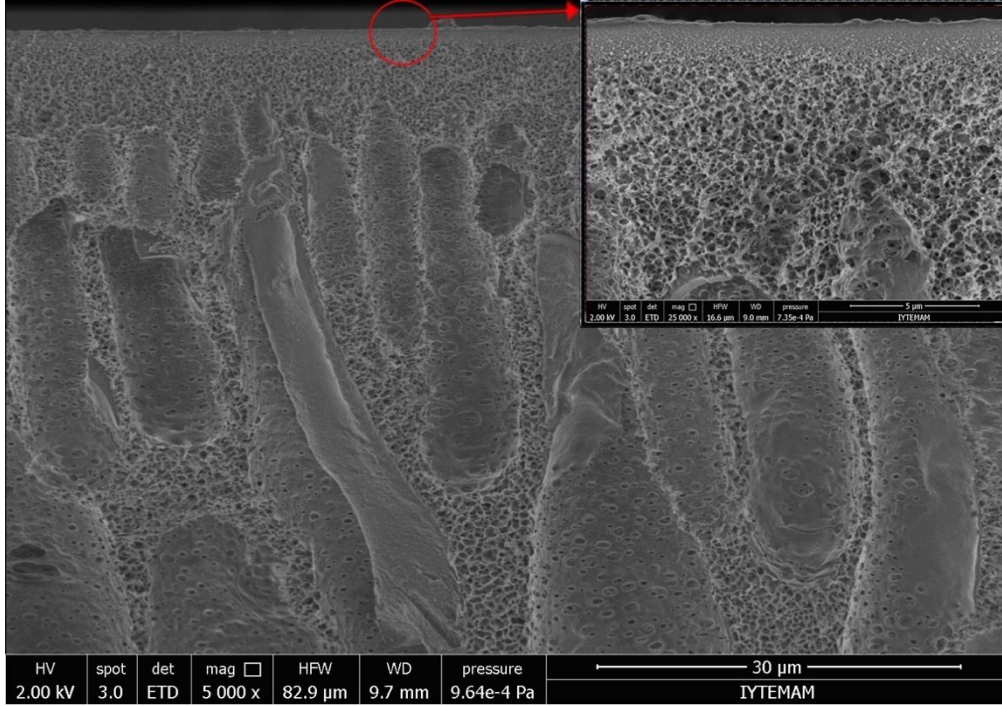
Şekil 4. 25. Destek membranının SEM ile alınmış kesit görüntüsü. Büyütme x5000 ve x25000



Şekil 4. 26. 15 kDa pentablok kopolimerle hazırlanan kompozit membranının SEM ile alınmış kesit görüntüsü. Büyütme x5000 ve x25000



Şekil 4. 27. 20 kDa pentablok kopolimerle hazırlanan kompozit membranının SEM ile alınmış kesit görüntüsü. Büyütme x5000 ve x25000

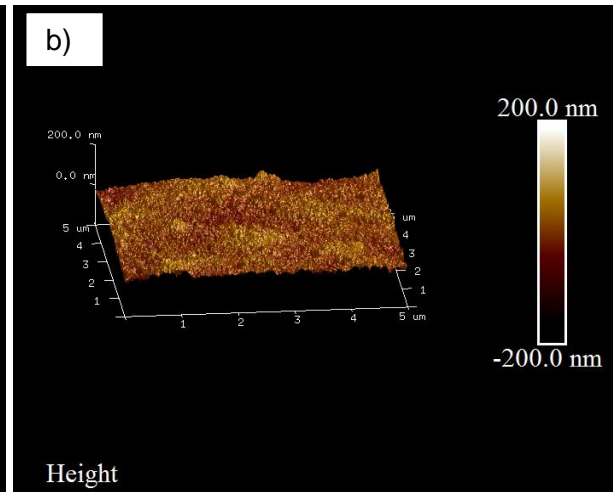
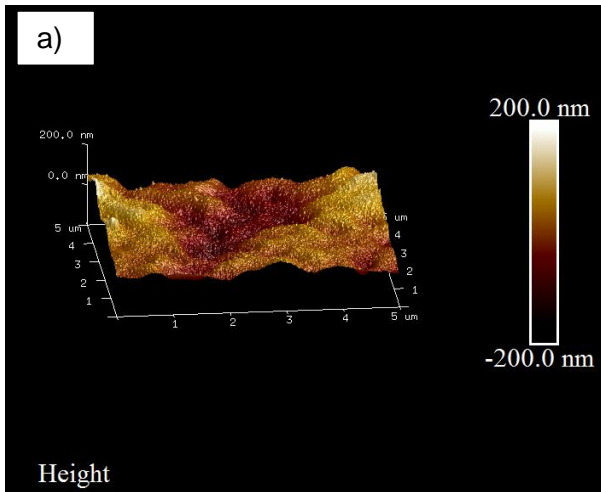


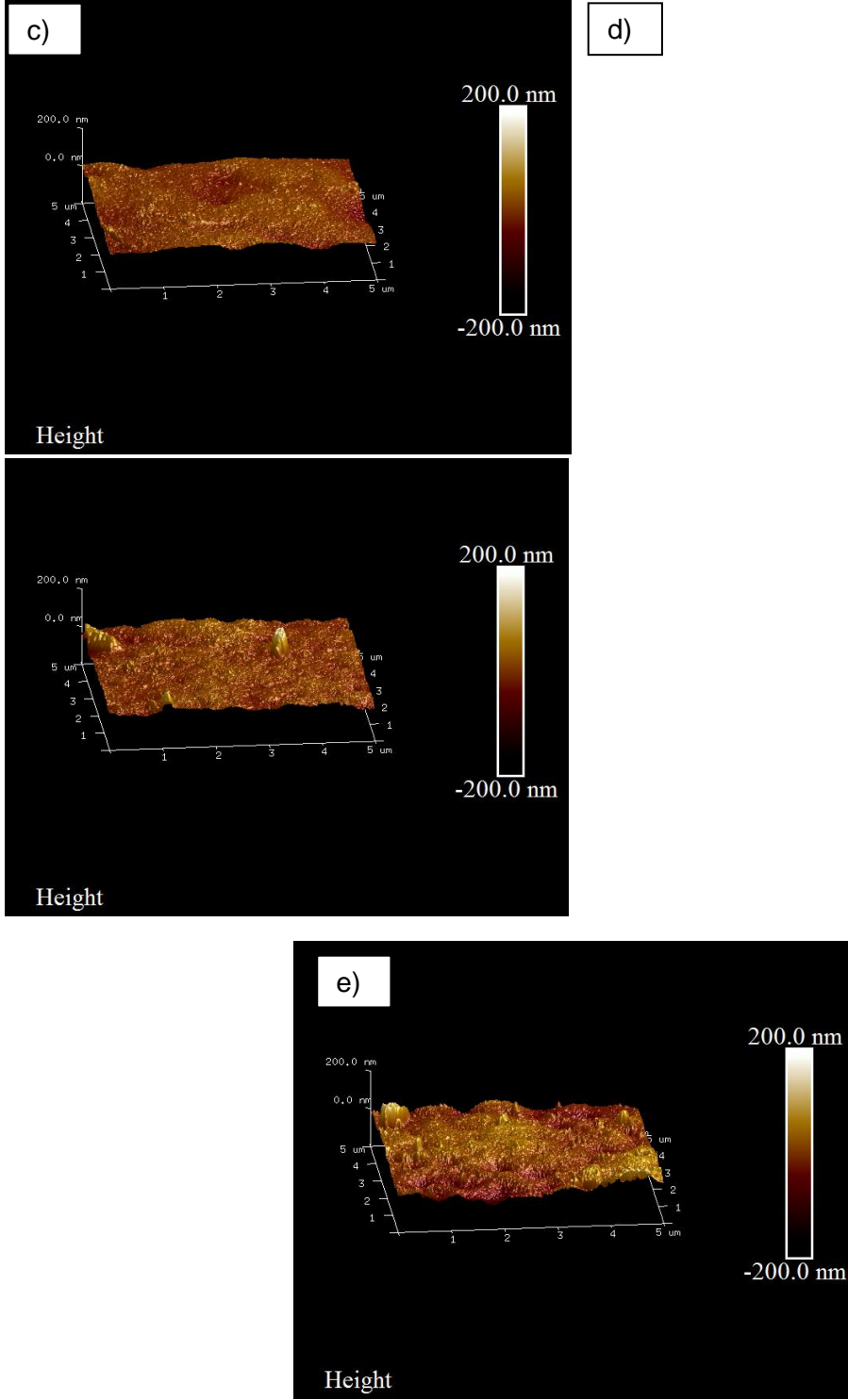
Şekil 4. 28. 25 kDa pentablok kopolimerle hazırlanan kompozit membranının SEM ile alınmış kesit görüntüsü. Büyütme x5000 ve x25000

Tablo 4. 12. Destek ve PBC kaplı TFC membranının yoğun katmanının kalınlıkları .

Membran Kodu	Yoğun katman kalınlığı (µm)	Yoğun katman kalınlığı yüzdesi (%)
Destek membranı	0,58 ±0,013	0,35
TFC (15 kDa)	0,55 ±0,167	0,39
TFC (20 kDa)	0,91 ±0,050	0,56
TFC (25 kDa)	1,00 ±0,003	0,63

Şekil 4.29, kontrol ve TFC membranların atomik kuvvet mikroskobu görüntülerini göstermektedir. Bu görüntülerden elde edilen yüzey pürüzlülüğü (RMS) değerleri Tablo 4.12'de listelenmiştir. Destek membranının ALG ile kaplanması, yüzey pürüzlülüğünü % 56 azaltmıştır. Bununla birlikte, ALG ve PBC kaplı membranlar arasında anlamlı bir fark gözlenmemiştir. Bunun nedeni, PBC'nin yüzeyde çok ince bir tabaka oluşturması ve pürüzlülük ölçümlerinde baskın olarak ALG-kaplanmış membranın özelliklerinin görülmesidir.





Şekil 4. 29. a) Destek membranı b) ALG ile modifiye edilmiş destek membranı c)15 kDa d) 20 kDa e) 25 kDa pentablok kopolimerle hazırlanmış ince film kompozit membranların 3 boyutlu AFM görüntüleri.

Tablo 4. 13. Destek membranı ile PBC kaplı TFC membranlarının pürüzlülük değerleri.

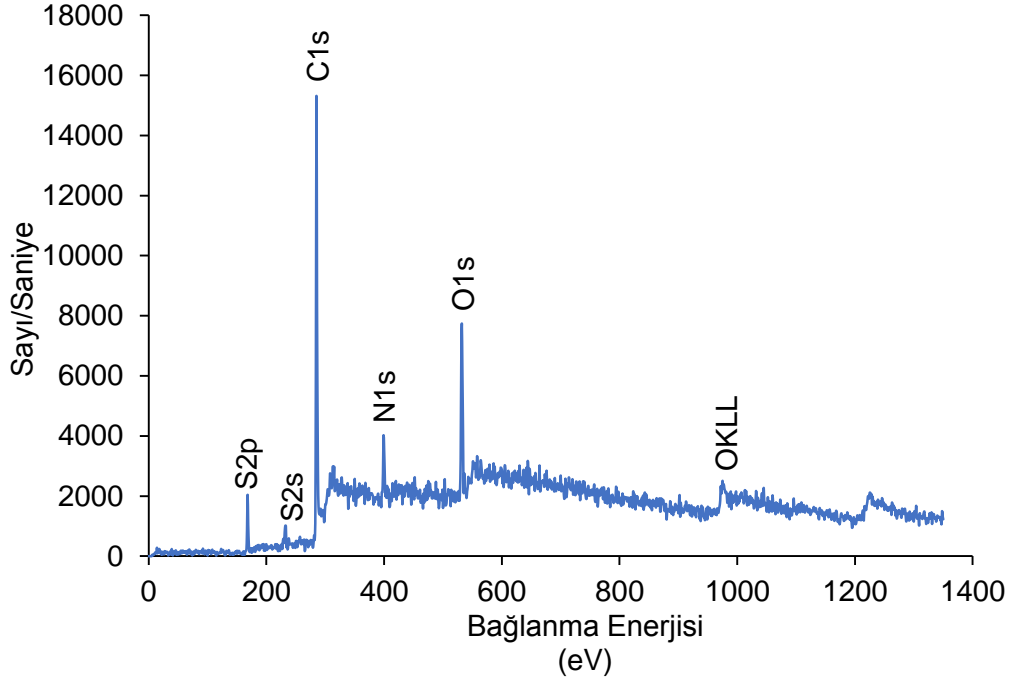
Membran Kodu	Pürüzlülük (nm)
Destek membranı	24,8 ±1,16
ALG	10,8 ±1,04
ALG/15kDa PBC	9,52 ±0,57
ALG/20kDa PBC	9,27 ±1,29
ALG/25kDa PBC	9,79 ±0,37

Tablo 4. 14. Destek membranı ile PBC kaplı TFC membranlarının farklı pH ve sıcaklıklardaki temas açısı değerleri.

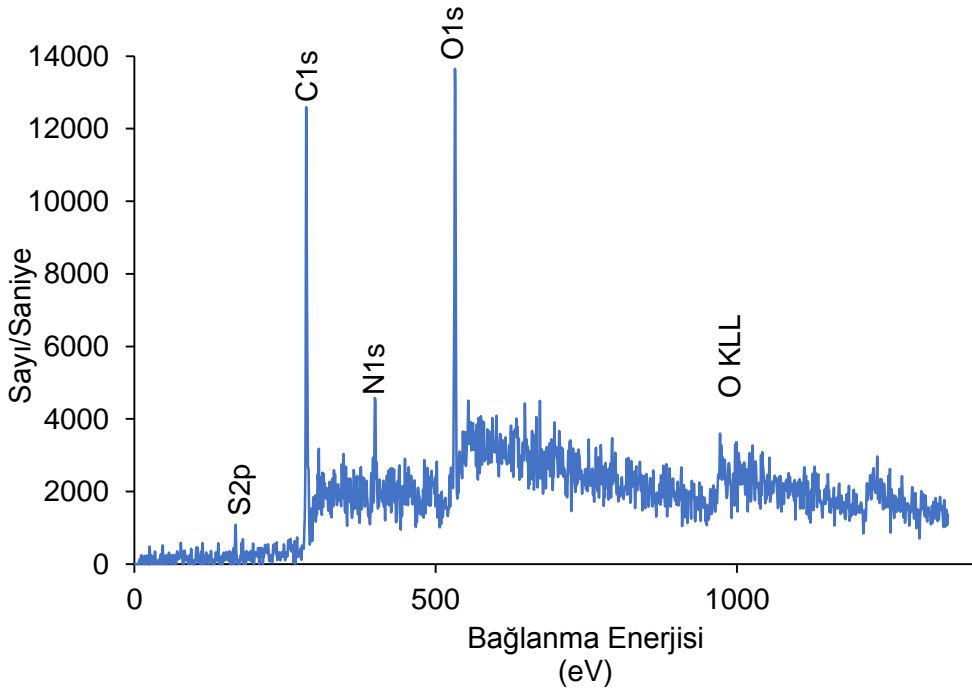
Membran Kodu	Kontak Açısı Ölçümleri			
	T: 4°C pH: 7,6	T: 25°C pH: 7,6	pH: 4 T: 25°C	pH: 8,5 T: 25°C
Destek Membranı	65,3 ±1,9	66,4 ±1,8	72,1 ±0,9	67,4 ±1,0
TFC (ALG)	65,2 ±1,4	68,0 ±1,7	61,0 ±0,9	63,4 ±1,4
TFC (ALG/15 kDa PBC)	62,4 ±1,4	71,0 ±1,5	69,2 ±1,4	61,7 ±0,9
TFC (ALG/20 kDa PBC)	51,9 ±1,4	65,6 ±1,6	66,7 ±2,2	60,9 ±1,0
TFC (ALG/25 kDa PBC)	51,2 ±1,6	68,7 ±1,8	69,8 ±2,1	61,7 ±1,1

Hazırlanan membranların hidrofilik karakterleri farklı ortam koşullarında temas açısı ölçümleri ile değerlendirilmiştir ve sonuçlar Tablo 4.13'de listelenmiştir. Pentablock kopolimer ile kaplama destek membranının temas açısının azalmasına, dolayısıyla yüzeyin hidrofilik karakterinin artmasına neden olmuştur. Temas açısının etkisi en çok sıcaklık parametresinde gözlenmiştir. Pentablock kopolimerin sıcaklığa olan duyarlılığı PPO gruplarından kaynaklanmaktadır ve bu grubun alt kritik çözelti sıcaklığı (LCST) 8°C'dir. Sıcaklık LCST'in üstüne çıktığında kopolimerin hidrofilik karakterinin azalması beklenmektedir. Her üç molekül ağırlığında hazırlanan membranların temas açısı değerleri sıcaklık 4°C'den 25°C'ye çıktığında beklendiği gibi artmıştır. Sonuçlara bakıldığında en güçlü sıcaklığa bağlı duyarlılığı 25 kDa kopolimerle hazırlanan kompozit membran göstermiştir. TFC membranının hidrofilik karakteri üzerinde sıcaklık duyarlılığının etkisi, pH duyarlılığına göre daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni, TFC membranının pH tepkisinin, sadece kopolimerin PDEAEM uç blokları tarafından değil, aynı zamanda yapıda bulunan ALG ve PEI zayıf polieloktrilitlerden etkilenmesinden kaynaklanmaktadır.

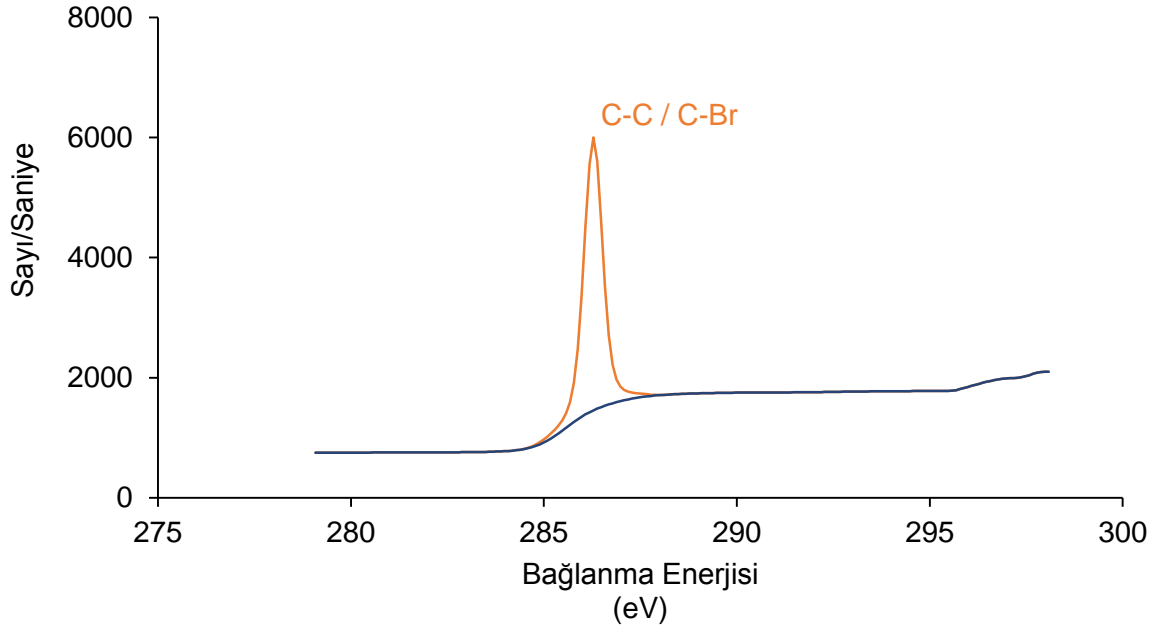
Şekil 4.30 ve 4.31’de kaplanmamış ve pentablok kopolimerle kaplanmış membranların 45 derece açıda alınmış XPS spektrumları verilmektedir.



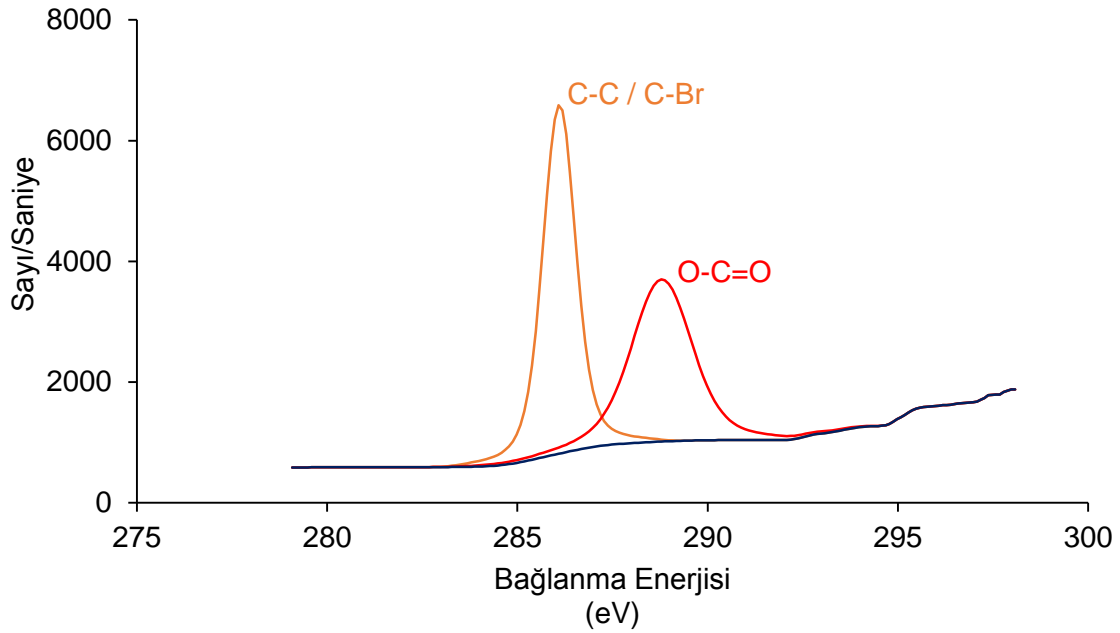
Şekil 4. 30. Destek membranına ait 45 derecelik tarama açısıyla elde edilen XPS spektrumu.



Şekil 4. 31. PBC kaplı TFC membranına ait 45 derecelik tarama açısıyla elde edilen XPS spektrumu.



Şekil 4. 32. Destek membranına ait 5 derecelik tarama açısıyla elde edilen XPS spektrumu.

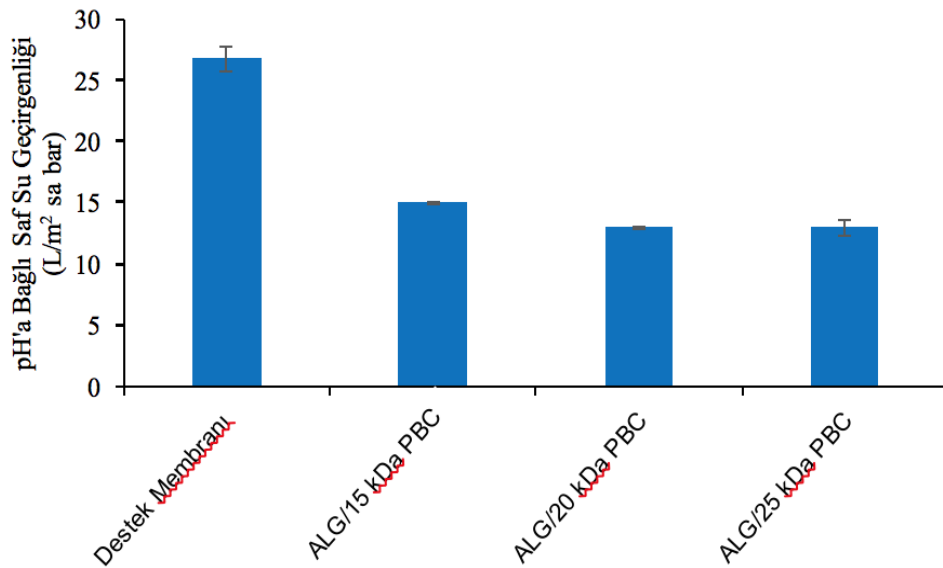


Şekil 4. 33. PBC kaplı TFC membranına ait 5 derecelik tarama açısıyla elde edilen XPS spektrumu.

Her 2 membranda da C, O, N elementleri belirlenirken, S elementine sadece destek membranında rastlanmıştır. Analiz sonuçlarından C1s:O1s oranı destek membranı için 4.49, PBC kaplı TFC membranı içinse 2.82 olarak belirlenmiştir. Hem S elementine TFC membranında rastlanmaması, hem de C1s:O1s oranlarının destek ve TFC membranlarında farklı bulunması PBC'in yüzeye adsorbe olduğunu kanıtlamıştır. Şekil 4.32 destek ve TFC

membranına ait C elementinin pikinin altındaki bölgenin deconvolute ettirilmesi sonucu elde edilen karbon içeren gruplara ait pikleri göstermektedir. 5 derece gibi düşük bir tarama açısında O-C=O pikine sadece TFC membranında rastlanmış olması PBC'un yüzeyde fırça konformasyonunda tutunduğunu kanıtlamıştır. Şekil 3.1' den görüleceği gibi bu grup sadece PBC'in PDEAM bloğunda mevcuttur.

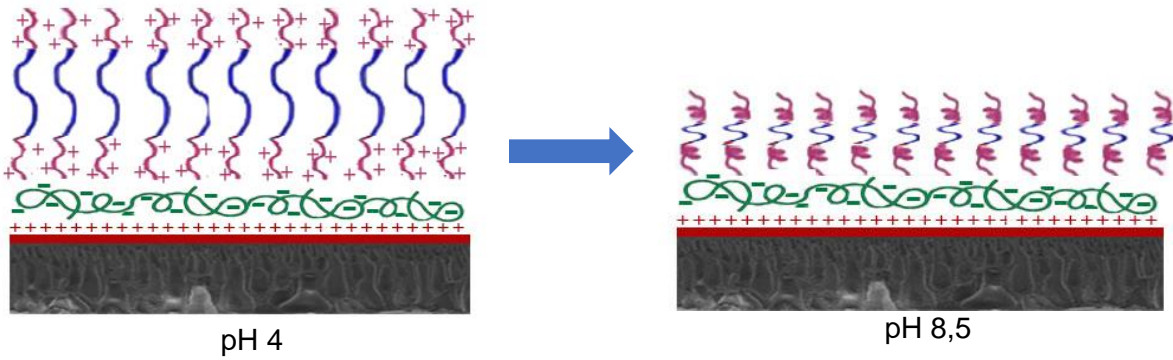
Şekil 4.34 destek membranı, ALG kaplı destek membranı ve ALG+PBC kaplı TFC membranlarının saf su geçirgenliğini göstermektedir. Destek membranının kopolimer ile kaplanması sonucu geçirgenliği %42 azalmıştır. Bu durum TFC membranının yoğun katman kalınlığının artmasından (Tablo 4.11) ve yüzey pürüzlülüğünün (Tablo 4.12) azalması ve buna bağlı olarak toplam yüzey alanının azalmasından kaynaklanmıştır. Farklı molekül ağırlıklarına sahip PBC ile kaplanan membranların saf su geçirgenlikleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmamıştır. Diğer taraftan kontak açısı ölçümlerine göre en fazla sıcaklık ve pH duyarlılığı 25 kDa'lık membranlarla elde edildiği için ileriki deneylerde 25 kDa'luk kopolimerle devam edilmesine karar verilmiştir. 25 kDa TFC membranının 15 ve 20 kDa TFC membranlarından daha yüksek mekanik özellikler göstermesi ve daha uzun zincirler sayesinde istenilen yüzey gözenek boyutuna daha kolay ulaşılması beklenmektedir. Tomer ve diğ. (2009) ATRP yöntemini kullanarak membrana aşılana sıcaklığa duyarlı PNIPAAm'in zincir uzunluğunu artırmanın yoğun polimer katmanının kalınlığını artırıp akıyı azalttığını, ancak, membranların çözünen maddeleri tutma oranlarını artırdığını raporlamışlardır.



Şekil 4. 34. a) Destek membranı, b) ALG ile modifiye edilmiş destek membranı, c) 15 kDa, d) 20 kDa, e) 25 kDa pentablock kopolimerle hazırlanmış ince film kompozit membranlarının saf su geçirgenlikleri.

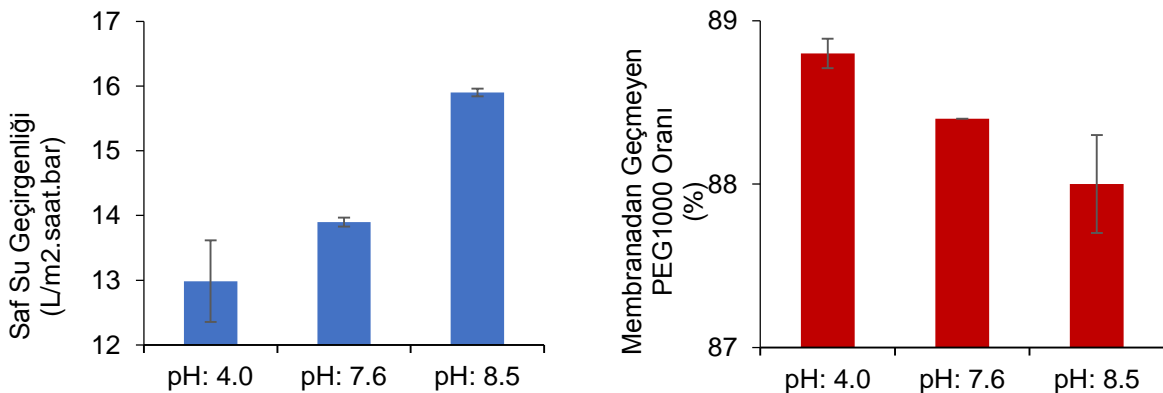
4.7. Çözelti pH'ının ve Sıcaklığının Membranların Saf Su Geçirgenliği ve PEG1000 Tutma Oranı Üzerine Etkisi

Bu çalışmada kullanılan pentablok kopolimer pH'a duyarlı iyonize olabilir gruplara sahiptir ve bu gruplar pH'ın değişimine bağlı olarak elektron alır veya verirler. Şekil 4.35'de gösterildiği gibi membran yüzeyinin yapısı filtre edilen çözeltinin pH'ı değiştirilerek kontrol edilebilir. pH değeri pKa'nın altındaysa ($pH:4 < pKa:7.6$) PBC pozitif yüke sahiptir ve asitlik arttıkça pozitif yük oranı artmaktadır. Bunun aksine pH değeri pKa'nın üzerindeyse ($pH:8.5$) amin grupları protone olur ve yüksüz hale gelir.



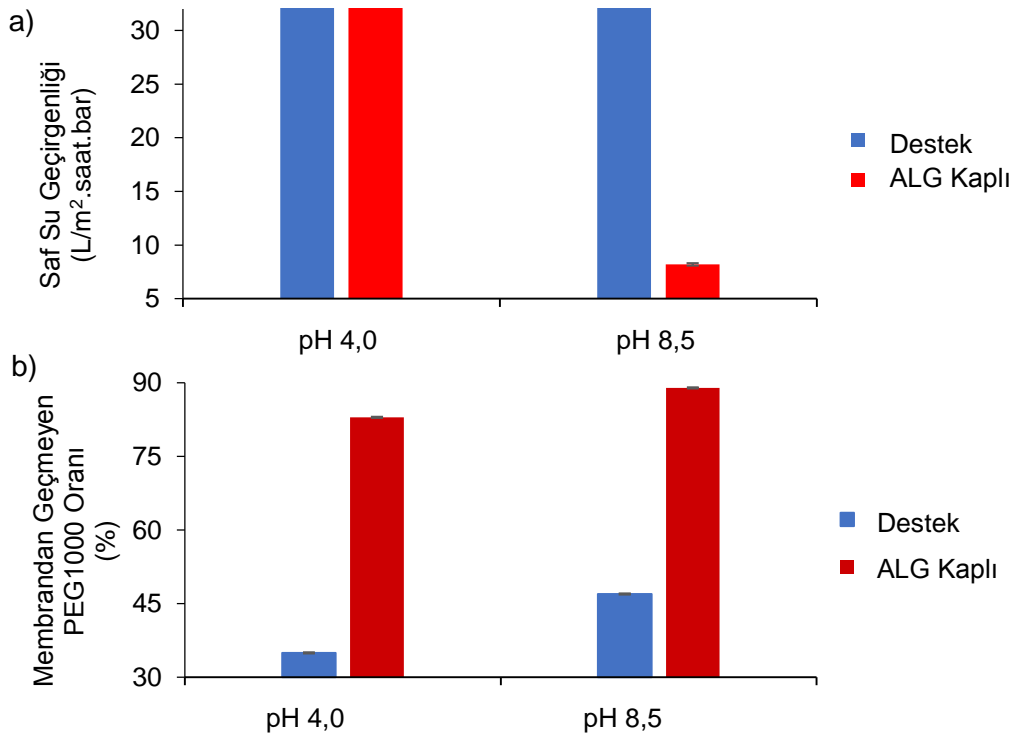
Şekil 4. 35. PBC zincirlerinin pKa değerinin altında ve üstündeki pH'larda konformasyonu.

Şekil 4.36, besleme çözeltisinin pH'ının membranların saf su geçirgenliği ve membran tarafından tutulan PEG 1000 oranına olan etkisini göstermektedir. En yüksek PEG1000 tutma oranı pH 4'te ve en düşük oran ise pH 8,5'de gözlenmiştir. Filtrasyon pH'ı 4,0'den 8,5 değerine arttırıldığında membranların saf su geçirgenlikleri $13,0 \pm 0,63$ 'den $15,9 \pm 0,06$ L/m².saat.bar'a yükselmiştir. Bu sonuç, membranların hidrofilik karakterinin artmasından kaynaklanmıştır. Tablo 4.13'deki sonuçlardan görüldüğü gibi, temas açısında pH değeri 4'ten 8,5'e arttırıldığında yaklaşık 10 derecelik bir azalma gözlenmiştir. Bu azalma, NaOH ile ayarlanmış olan pH 8,5'de OH moleküllerinin PDEAEM'de bulunan amin grupları ile hidrojen bağı yapmasından kaynaklanmıştır. pH ile artan akının bir başka nedeni de, pH 4'de uzamış/fırça şeklindeki polimer zincirlerinin konformasyonunun pH 8.5'de sıkışmış/mantar şekline dönüşümü, buna bağlı olarak kütle transfer direncinin azalmasıdır.

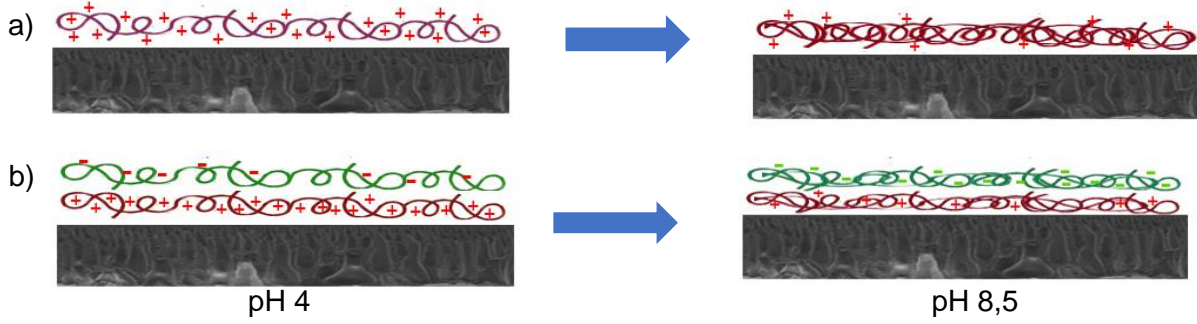


Şekil 4. 36. Çözelti pH'ının 25kDa PBC kaplı TFC membranının performansı üzerine etkisi a) PWP ve b) Membrandan geçmeyen PEG 1000 oranı.

Membranın pH duyarlılığı sadece PBC'deki PDEAEM grupları ile değil, aynı zamanda ALG ve PEI tarafında kontrol edilmektedir. Şekil 4.37, pH 4'den 8.5'a çıktığında kaplanmamış destek membranının saf su geçirgenliğinin çok az değiştiğini, ALG ile kaplanmış membranın ise geçirgenliğinin yaklaşık 4 kat azaldığını göstermektedir. Diğer taraftan filtrasyon pH'ı 4'den 8.5 artırıldığında kaplanmamış membranın PEG 1000 tutma oranı %35'den %47'ye, ALG kaplı membranındaki ise %83'den %89'a artmıştır. pH'ın artması ile PEI'nin iyonlaşabilir gruplarının azalmasına bağlı olarak zincirler arası itme kuvveti azaldığından serbest hacim ve gözenek boyutu azalmaktadır. ALG kaplı membran içinse pH arttıkça ALG'in iyonlaşabilir grupları artmakta, bu gruplar daha fazla amin gruplarıyla elektrostatik etkileşime geçerek daha az serbest hacme ve daha küçük gözenek boyutuna sahip ince bir katman oluşturmaktadır. Kapanmamış ve ALG kaplanmış destek membranlarının pH'a bağlı zincir konformasyonları Şekil 4.38'de gösterilmektedir. Benzer sonuç Fulghum ve ark. (2008) tarafından silika desteği üzerine kaplanan PAA (akrilik asit): poli (allilamin hidroklorür) (PAA: PAH) membranları için gözlenmiştir. Bu membran için en yüksek şişme derecesi, PAA'daki karboksilik asit gruplarının daha az iyonize olduğu, PAH'daki amin gruplarının yük miktarının ise daha fazla olduğu pH 3,0'de gözlemlenmiştir.

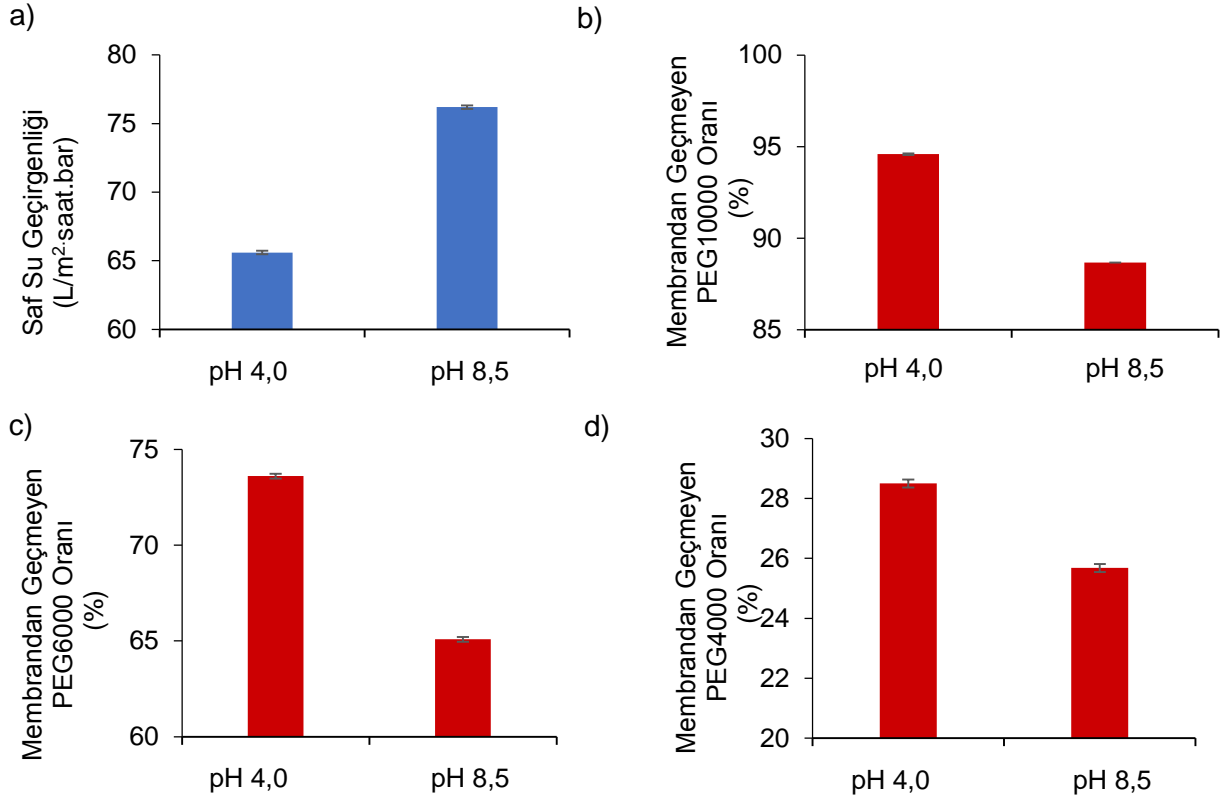


Şekil 4. 37. Çözelti pH'ının 25kDa PBC kaplı TFC membranının performansı üzerine etkisi a) PWP ve b) Membrandan geçmeyen PEG 1000 oranı.



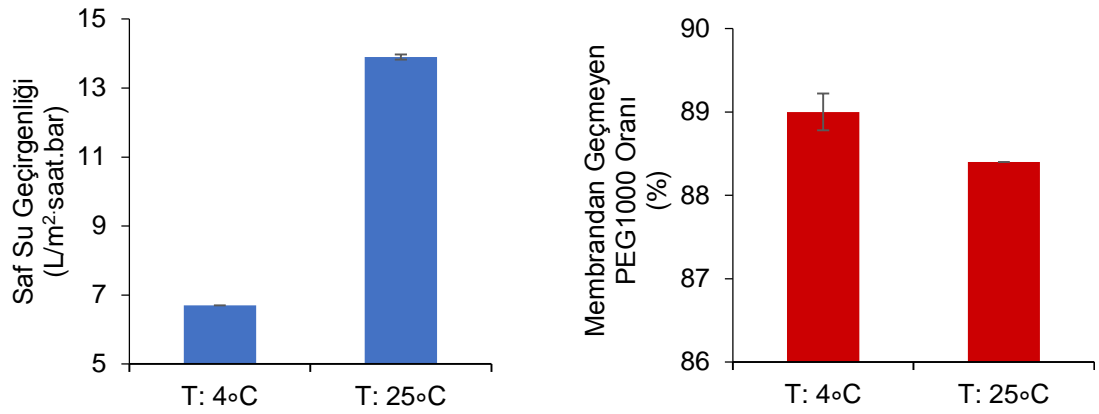
Şekil 4. 38. pH'a duyarlı a) PEI zincirlerinin davranışı, b) PEI/ALG zincirlerinin davranışı.

Sadece PBC'nin pH duyarlılığını gözlemlemek için, PBC PSf ve SPES'den oluşan destek membranı üzerine direkt olarak adsorbe edilmiştir. Bu membranda TFC membranın yapısında bulunan diğer pH-duyarlı polimerler (ALG ve PEI) mevcut değildir. Şekil 4.39 bu membranın saf su geçirgenliği ile PEG 10000 / PEG 6000 / PEG 4000 'i tutma oranlarının pH'a göre olan değişimini göstermektedir. pH arttırıldığında PWP artarken, membran tarafından alıkonulan PEG oranlarında azalma gözlenmiştir. Membranın pH duyarlılığı düşük molekül ağırlığına sahip PEG filtrasyonunda daha iyi gözlenmiştir. Şekil 4.36 ve 4.39'da gözlemlenen membranların pH duyarlılığının düşük seviyede olması kopolimerin aşılama yoğunluğunun fazla olmasından kaynaklanmaktadır ve benzer durum Wandera ve grubu (2010) tarafından da raporlanmıştır.



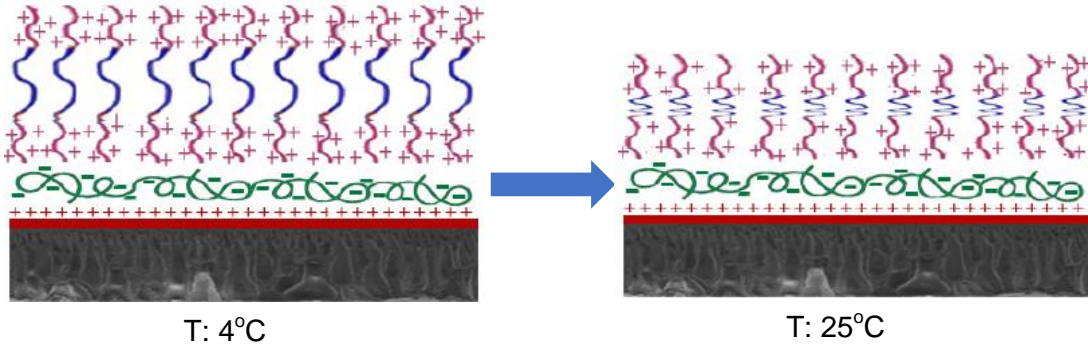
Şekil 4. 39. Çözelti pH'ının PSF:SPES destek katmanı üzerine direk olarak PBC'un kaplanması ile hazırlanan TFC membranlarının performansı üzerine etkisi a) Saf su geçirgenliği; b) Membrandan geçmeyen PEG 10000 oranı; c) Membrandan geçmeyen PEG 6000 oranı; d) Membrandan geçmeyen PEG 4000 oranı (Çözelti sıcaklığı 25°C).

Çözelti sıcaklığının membranların saf su geçirgenliği ve PEG 1000'i tutma oranları üzerindeki etkisi Şekil 4.40'da gösterilmiştir. PBC'ün sıcaklık duyarlılığı Pluronic grubunun (PEO-b-PPO-b-PEO) varlığından kaynaklanmaktadır. Sıcaklık 4°C'den 25°C'ye yükseltildiğinde membranın PWP değeri 2 kat artarken, PEG 1000 tutma oranı 90%'dan 88%'lere düşmüştür. Şekil 4.41'de gösterildiği gibi, LCST'nin altında (4°C), PBC zincirleri su molekülleriyle etkileşime geçerek uzamış/fırça konformasyonu, LCST'ün üstünde (25°C) ise sıkışmış/mantar yapısı oluşturur. Yüzey temas açısı ölçümleriyle (Tablo 4.13) doğrulandığı gibi TFC membranın yüzeyi 4°C'de 25°C'den daha hidrofilik olmasına rağmen, 4°C'deki uzamış fırça konformasyonu daha yüksek kütle transfer direncine ve daha düşük akıya sebep olmuştur. Sıcaklığın LCST'nin üzerine çıkması ile birlikte membrandan daha fazla PEG 1000 geçişi zincirlerin sıkışarak gözeneklerin açılmasından kaynaklanmıştır.



a)

Şekil 4. 40. Çözelti sıcaklığının 25kDa PBC kaplı TFC membranının performansı üzerine etkisi a) Saf su geçirgenliği ve b) Membrandan geçmeyen PEG 1000 oranı.

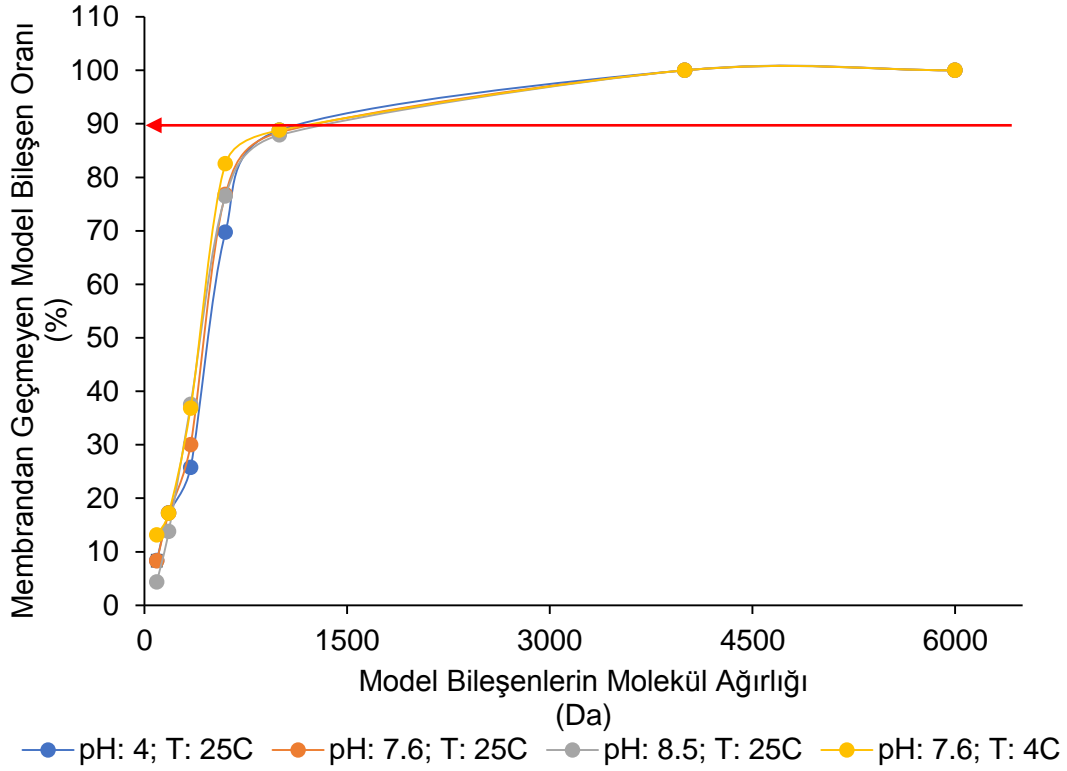


Şekil 4. 41. PBC zincirlerinin LCST'in altında ve üstündeki sıcaklıklardaki konformasyonu.

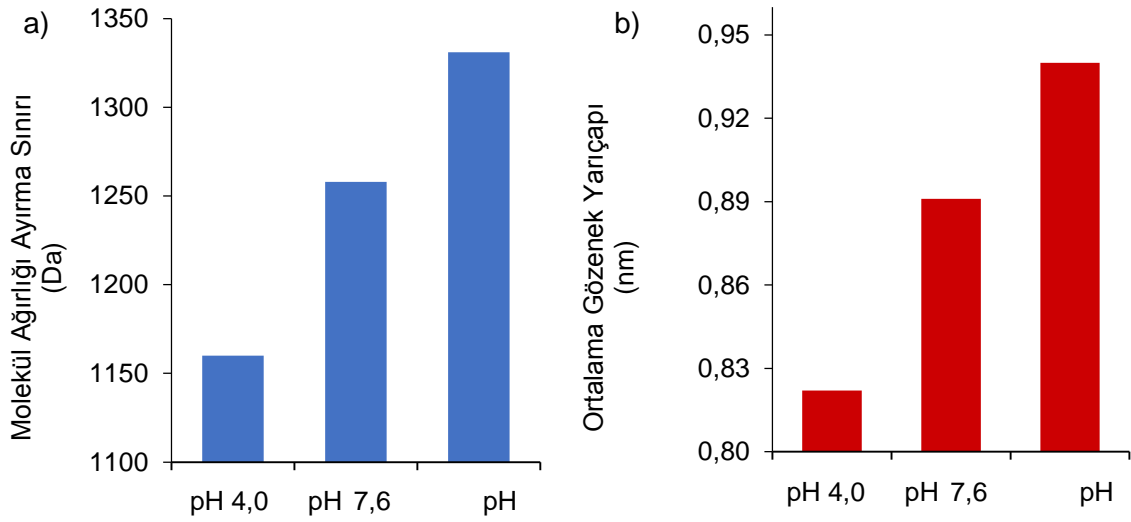
Zhao ve diğ. (2013), PNIPAAm aşılınmış PVDF membranının duyarlılığını sıcaklığı 20 ila 44°C arasında değiştirerek incelemiştir. Membranların su akışı 20°C'de 125 L/m².saat iken sıcaklık 44°C'ye arttırıldığında su akışı 155 L/m².saat değerine yükselmiştir.

4.8 Çözelti pH ve Sıcaklığının Membranın Molekül Ağırlığı Ayırma Sınırı ve Ortalama Gözenek Boyutu Üzerine Etkisi

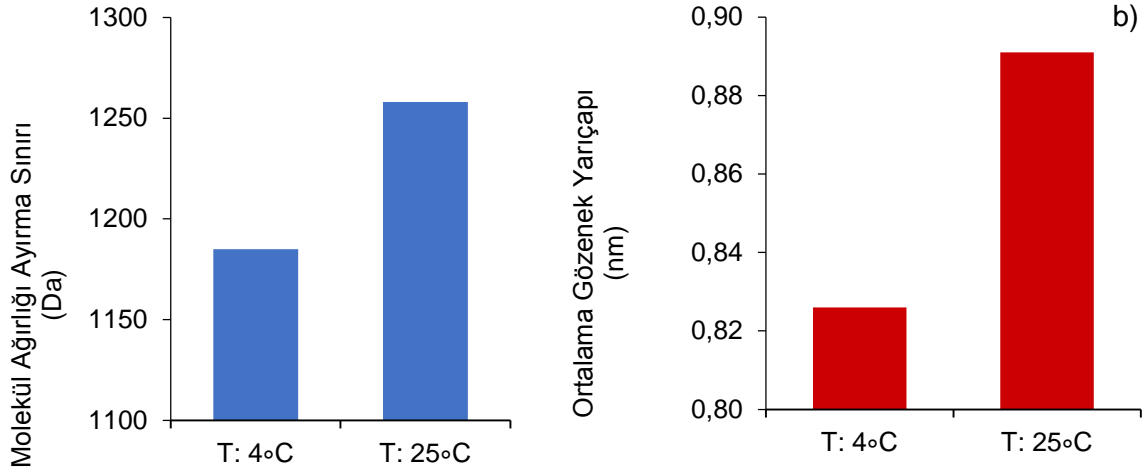
Şekil 4.42 farklı boyutlardaki model bileşenlerin membran tarafından tutulma oranlarının pH ve sıcaklığa göre değişimini göstermektedir. Bu grafikten membranın pH ve sıcaklığa göre MWCO değerlerinde ve ortalama gözenek boyutlarındaki değişim belirlenmiş ve bu değişimler Şekil 4.43 ve 4.44'de gösterilmiştir. Gözenek boyutları, denklemler 3.7 ile 3.11'de gösterilen matematiksel model ile Şekil 4.38'deki deneysel verilerin birleştirilmesi ile belirlenmiştir. Membranın pH 4,0'deki MWCO değeri ve gözenek boyutu 1161 Da ve 0,822 nm'dir ve değerler pH 8.5'da (T: 25°C) 1331 Da ve 0,94 nm'ye artmıştır. Filtrasyon sıcaklığı 4°C'den (<LCST) 25°C'ye (> LCST) yükseltildiğinde, MWCO ve membranın gözenek boyutu 1185 Da, 0,826 nm'den 1258 Da, 0,891 nm'ye yükselmiştir.



Şekil 4. 42. 25 kDa PBC kaplı TFC membranlarının farklı pH ve sıcaklıklardaki molekül ağırlığı ayırma sınırı.



Şekil 4. 43. Çözelti pH'ının 25kDa PBC kaplı TFC membranlarının MWCO ve ortalama gözenek yarıçapı üzerine etkisi.

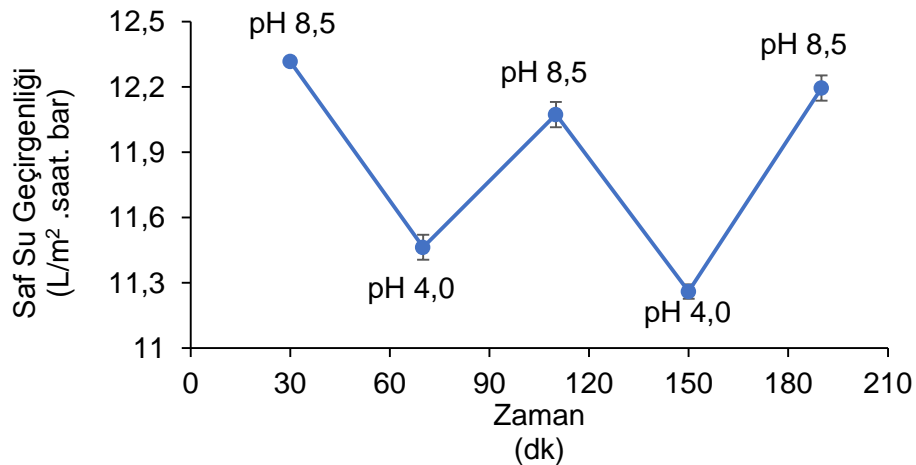


Şekil 4. 44. Çözelti sıcaklığının 25kDa PBC kaplı TFC membranlarının MWCO ve ortalama gözenek yarıçapı üzerine etkisi.

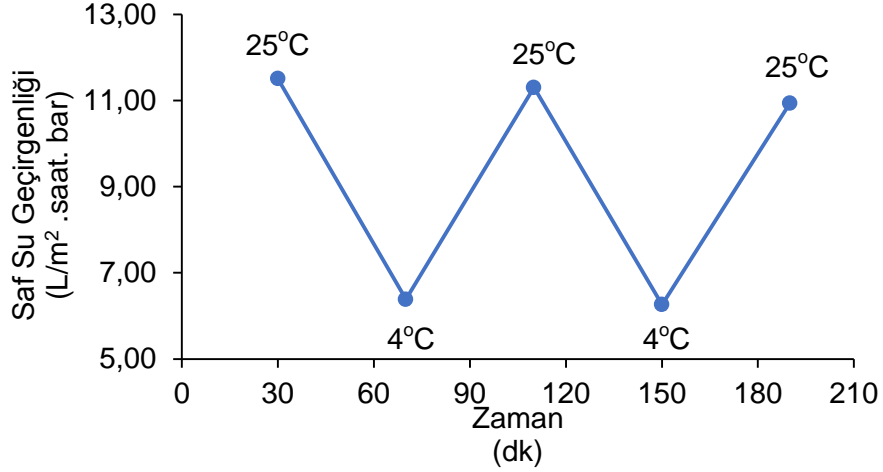
Himstedt ve diğ. (2011; 2013), ticari NF NF270 membranının yüzeyini akrilik asit nano-fırçaları ile modifiye ederek bu fırçaların membran performansı üzerine etkisini araştırmışlardır. Glikozun en fazla pH 3,15'de (<pKa:4.25) en az ise pH 7.25'de (>pKa) membran tarafından alıkonulduğunu raporlamışlardır. Asatekin ve diğ. (2009) sıcaklığa duyarlı PVDF-g-POEM polimeri ile hazırladıkları membranın reaktif kırmızı 120 (RR) boyasını tutma oranının sıcaklık LCST'in üstüne çıktığında azaldığını raporlamışlardır. Her 2 çalışmanın gözlemi Şekil 4.39 ve 4.40'da verilen sonuçlarla uyumludur.

4.9 Membranların pH ve Sıcaklık Duyarlılığının Tersinirliği

Membranların pH ve sıcaklık duyarlılığı pH'ı ard arda 4 ve 8,5, sıcaklığı ise 4°C ve 25°C arasında değiştirerek saf su geçirgenliğini ölçmek suretiyle belirlenmiştir. Şekil 4.45 ve 4.46'da gösterilen sonuçlar geçirgenliğin pH ve sıcaklık değişimi sonrasında başlangıç seviyesine döndüğünü ve PBC'un zincir konformasyonundaki değişimin tersinir olduğunu göstermiştir.



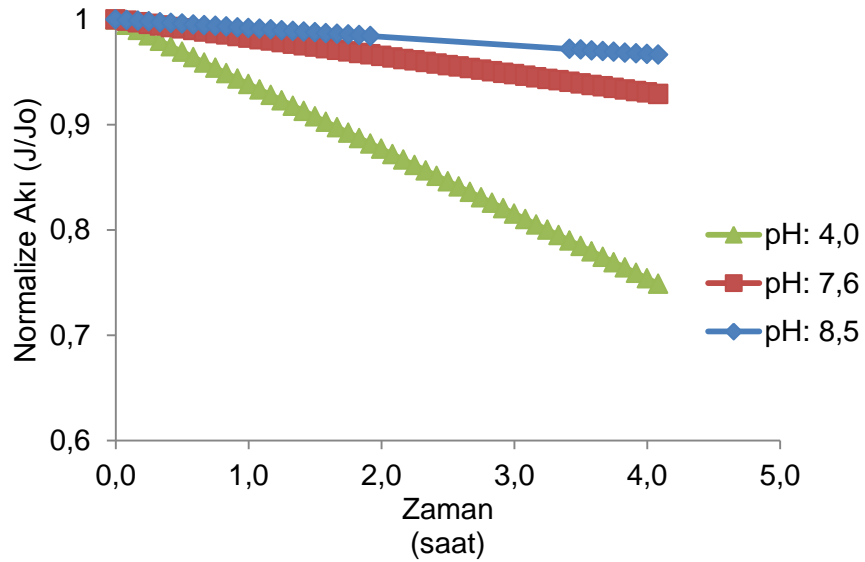
Şekil 4. 45. PBC kaplı TFC membranının pH'a bağlı saf su geçirgenliğinin tersinirliği.



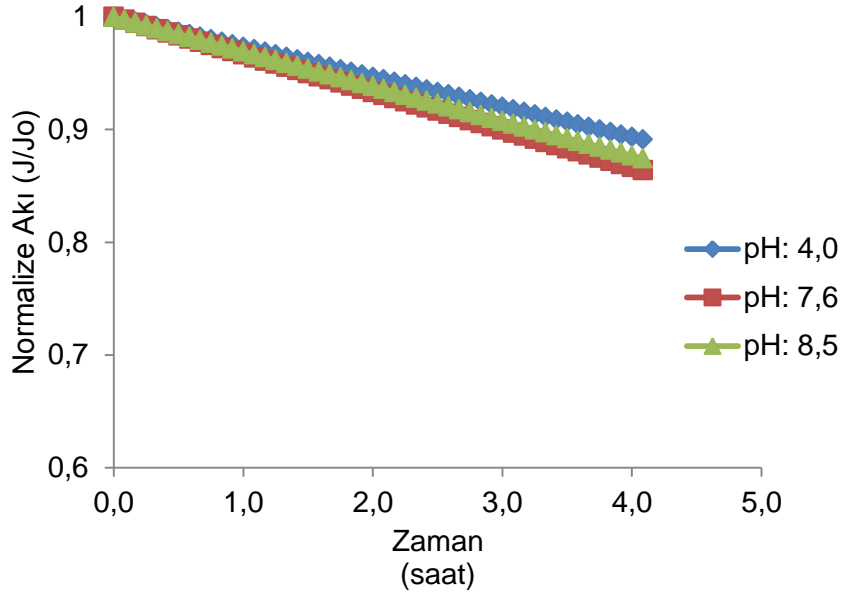
Şekil 4. 46. PBC kaplı TFC membranının sıcaklığa bağlı saf su geçirgenliğinin tersinirliği.

4.10 Membranların Kirlenme Potansiyellerinin Belirlenmesi

Membranların organik ve biyolojik kaynaklı kirlenme eğilimleri model kirletici olarak sığır serum albumini (BSA), aljinat ve *E coli* kullanılarak belirlenmiştir. Aljinat ve BSA çözeltilerinin filtrasyonu esnasında kaydedilen akı değerleri başlangıçtaki kirlenmemiş membranın akısına bölünerek normalize edilmiş ve bu normalize akıların zamanla değişimi Şekil 4.47 ve Şekil 4.48'de gösterilmiştir.

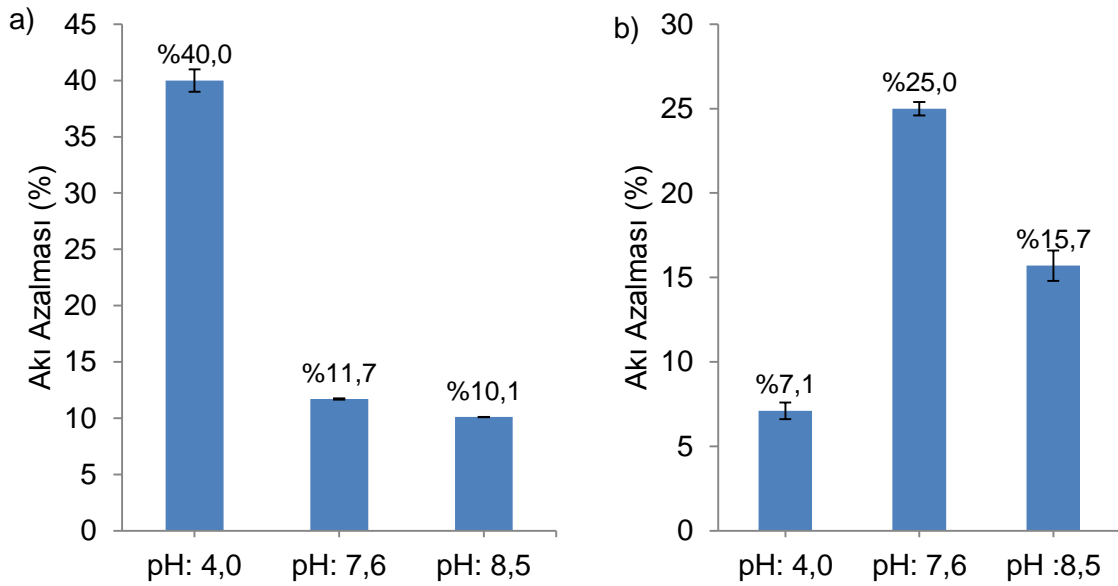


Şekil 4. 47. T: 25 °C'de ALG filtrasyonu sırasında akının zamana göre değişimi.



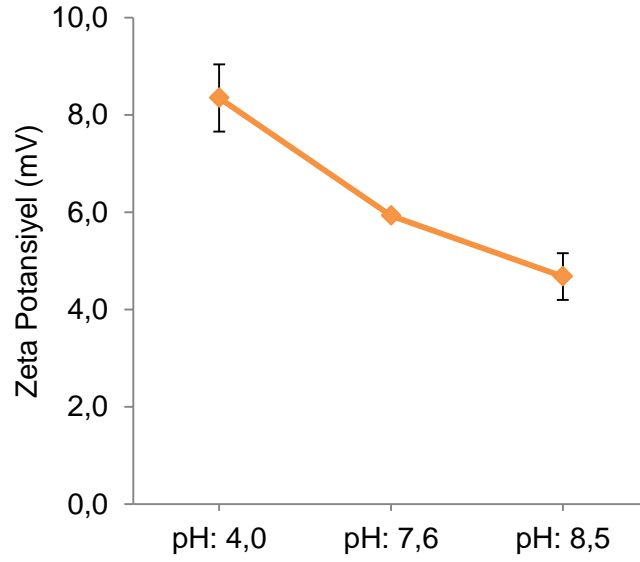
Şekil 4. 48. T: 25 °C'de BSA filtrasyonu sırasında normalize akının zamana göre değişimi

Sabit basınç altında çalıştırılan filtrasyon sistemlerinde akının zamanla azalması kirlenmenin bir göstergesidir. Sonuçlar pH 4'de aljinatın akısındaki azalmanın pH 7,6 ve 8,5 göre daha fazla olduğunu, BSA filtrasyonunda ise pH'ın akı üzerindeki etkisinin daha düşük seviyede kaldığını, akıdaki en fazla düşüşün pH 7,6'da olduğunu göstermiştir. 4 saatlik filtrasyonun sonunda su ile yıkanan membranların akılarındaki geri kazanım oranları Şekil 4.49'da gösterilmiştir.



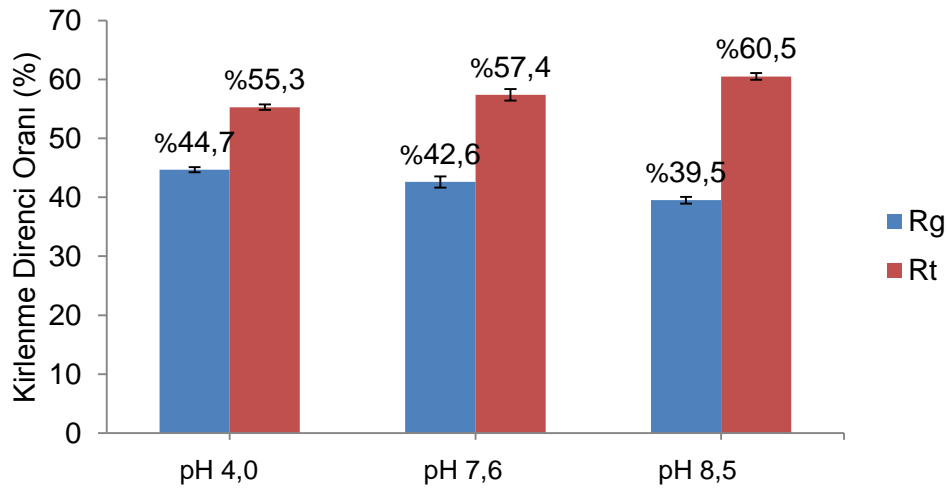
Şekil 4. 49. T: 25°C'de ALG (a) ve BSA çözeltilerinin (b) filtrasyonundan sonra membranların akısındaki azalmanın pH'a göre değişimi.

Tablo 4.13'de verilen temas açısı sonuçlarına göre membran yüzeyinin hidrofilik karakteri pH 4 ve pH 7,6'da istatistiksel olarak birbirinden farklı değildir. Diğer taraftan Şekil 4.50'de gösterilen zeta potansiyeli ölçümlerine göre membran en fazla pozitif yüke (8.35 mV) pH 4'de sahiptir ve bu durum membran yüzeyi ile negatif yüklü aljinat arasındaki elektrostatik etkileşimin artmasına neden olur. Bu sonuçlara göre aljinat filtrasyonu esnasında en fazla akı düşüşünün pH 4'de gözlenmesi membranın yüzey yükü nedeniyle bu pH'daki elektrostatik etkileşimin daha fazla olmasından kaynaklanmıştır. Membranın pH 8,5'daki yüzey yükü pH 7,6'dakine göre daha az olmasına rağmen, her 2 pH değerinde benzer akı azalmalarının gözlenmesi yüzeyin pH 8,5'da daha hidrofilik olmasına bağlıdır. En hidrofilik membran yüzeyinin pH 8,5'da elde edilmesi pH'ı ayarlamak için kullanılan NaOH'den kaynaklanan OH⁻ iyonlarının yüzey ile hidrojen bağı yapması nedeniyledir. BSA filtrasyonu esnasında (Şekil 4.44) en düşük seviyede akı azalmasının pH 4'de gözlenmesinin sebebi bu pH'da pozitif yüklü olan BSA ile pozitif yüklü membran yüzeyi arasındaki itme gücünden kaynaklanmıştır. İzoelektrik noktası 4,9 olan BSA pH 7,6 ve 8,5'de filtrelendiğinde negatif yüklü olduğundan membran yüzeyine pH 4'e göre daha fazla oranda tutunarak daha yüksek oranda akı azalmasına yol açmıştır. BSA pH 7,6 ve 8,5'da negatif yüklü olmakla birlikte pH 8,5'daki akı azalmasının pH 7,6'a göre daha az olması yüzeyin pH 8,5'da daha hidrofilik olmasından (Tablo 4.13) kaynaklanmıştır. Kumar ve grubu (2013) polisülfon/poli(izobütülen-alt-maleik anhidrit) NF membranlarını farklı konsantrasyonlarda glüteraldehit ile modifiye edilmiş kitosan çözeltisi ile modifiye etmişler ve bu membranlardan 0,8 g/L BSA'yı 80 dakika filtreleyerek 20 dakika pH 7'deki saf su ile yıkamışlardır. Bu çalışmadakine kıyasla daha kısa sürede ve daha düşük konsantrasyonda BSA filtrelenmesine rağmen, saf su akısı %26 oranında azalmıştır. Bu oran bu çalışmada raporlanan BSA'nın akısındaki azalmadan daha fazladır ve yapılan karşılaştırma yeni geliştirilen PBC bazlı NF membranının kirlilik potansiyelinin literatürde raporlananlardan daha az olduğunu göstermiştir.

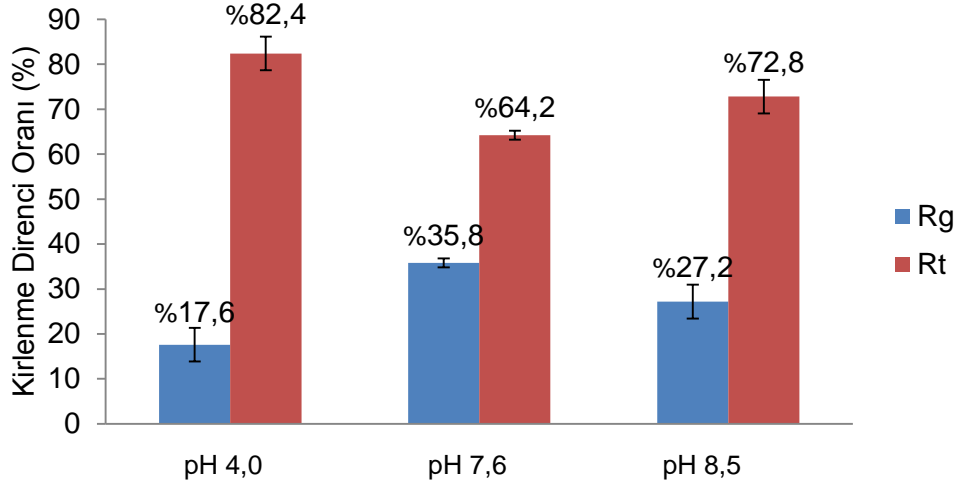


Şekil 4. 50. PBC kaplı TFC membranlarının zeta potansiyeli ölçümleri.

Şekil 4.51 ve 4.52 aljinat ve BSA filtrelenerek kirlenmiş membranların tersinir (R_r) ve tersinir olmayan kalıcı (R_{ir}) kirlilik dirençlerinin pH'a göre olan değişimlerini göstermektedir. Tüm pH değerlerinde, hem BSA, hem de aljinat için tersinir kirlilik direncinin kalıcı kirlilik direncinden daha fazla olduğu belirlenmiştir. Diğer taraftan sonuçlar BSA kirliliğinin basit bir suyla yıkamayla aljinat kirliliğine göre daha kolay giderilebildiğini göstermiştir. Aljinat ve BSA için en yüksek tersinir kirlilik dirençleri pH 8,5 ve pH 4'de elde edilmiştir. Bu sonuçlar BSA ve aljinattan kaynaklanan kirlilik seviyesinin hem filtrasyon, hem de suyun pH'ını ayarlamak suretiyle basit bir yıkamayla giderilebileceğini göstermesi açısından önemlidir.

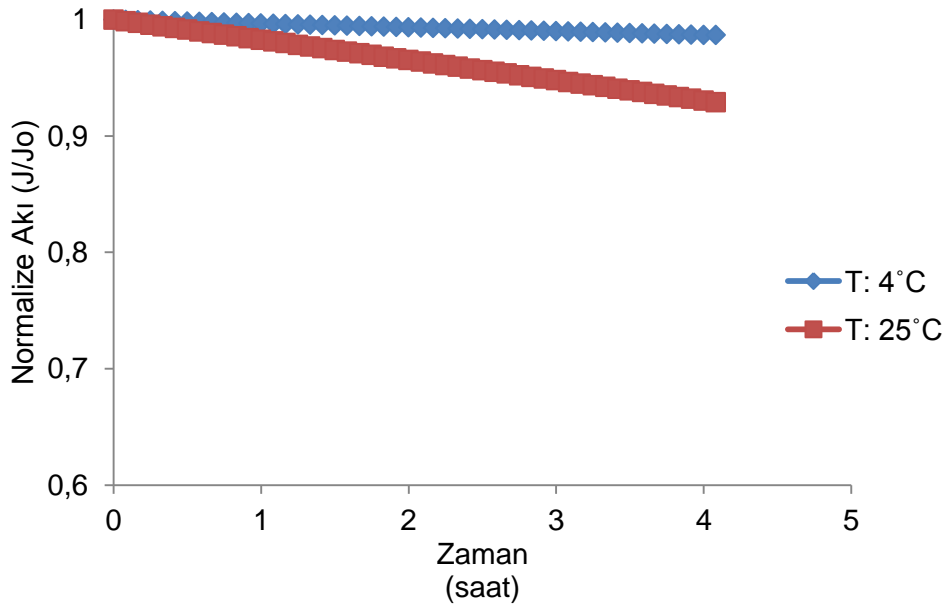


Şekil 4. 51. ALG filtrasyonundan sonra tersinir (Rt) ve kalıcı kirlilik direncinin (Rg) pH'a göre değişimi . T: 25 °C.

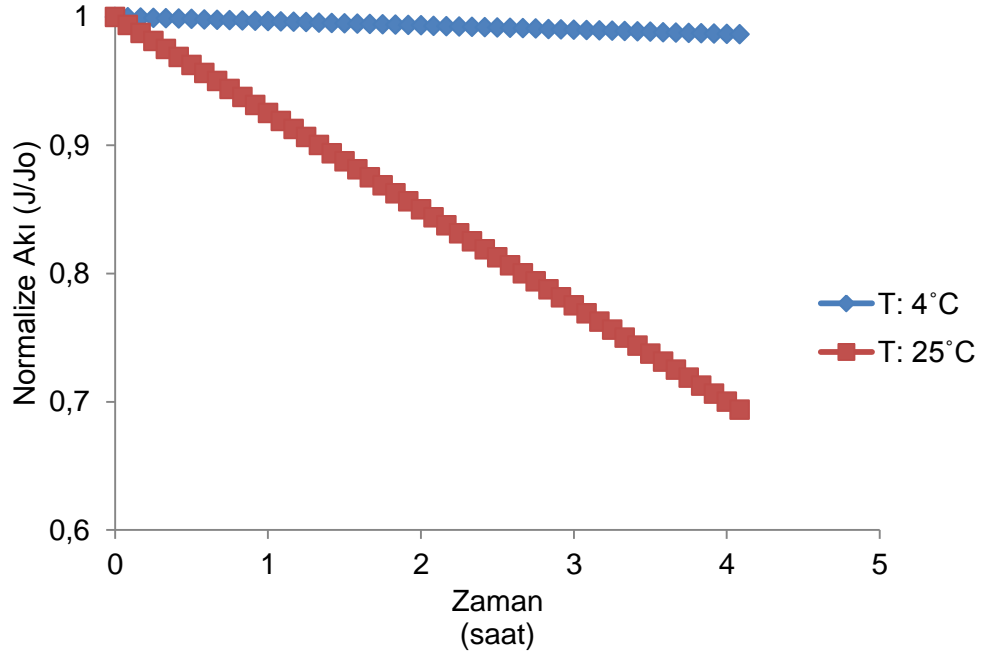


Şekil 4. 52. T: 25 °C'de BSA çözeltisi filtrasyonu sonrası tersinir (Rt) ve kalıcı kirlilik direncinin (Rg) pH'a göre değişimi . T: 25 °C.

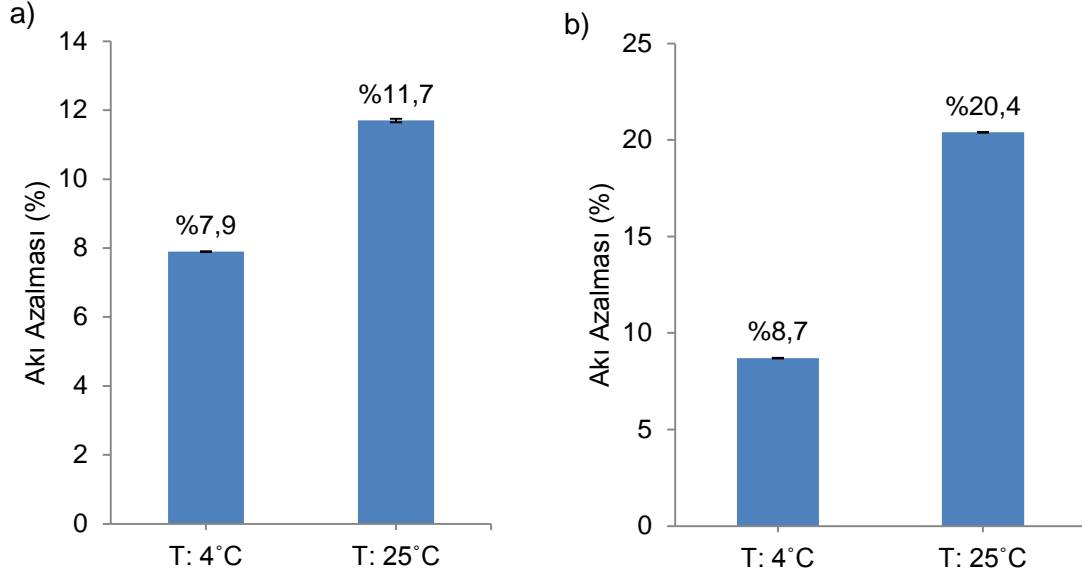
Şekil 4.53 ve 4.54 çözelti sıcaklığının aljinat ve BSA filtrasyonu esnasında akı azalmasına olan etkisini göstermektedir. Her iki kirlenici için 25 °C'deki filtrasyonda 4 °C'ye göre daha fazla akı azalması gözlenmiştir, ancak sonuçlar sıcaklığın BSA'nın akısı üzerindeki etkisinin daha fazla olduğunu göstermiştir. 4 saatlik filtrasyon ve yıkama sonucunda elde edilen akı geri kazanım oranları Şekil 4.55'de gösterilmektedir.



Şekil 4. 53. pH 7,6'da ALG filtrasyonu sırasında akının zamana göre değişimi.

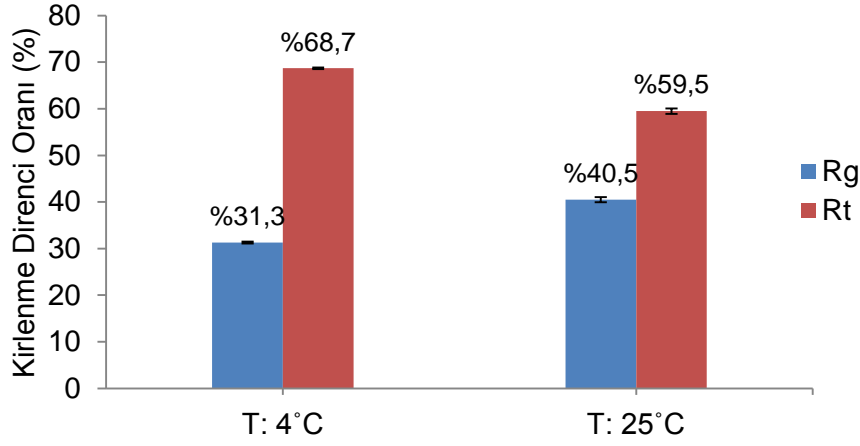


Şekil 4. 54. pH 7,6'da BSA filtrasyonu sırasında akının zamana göre değişimi.

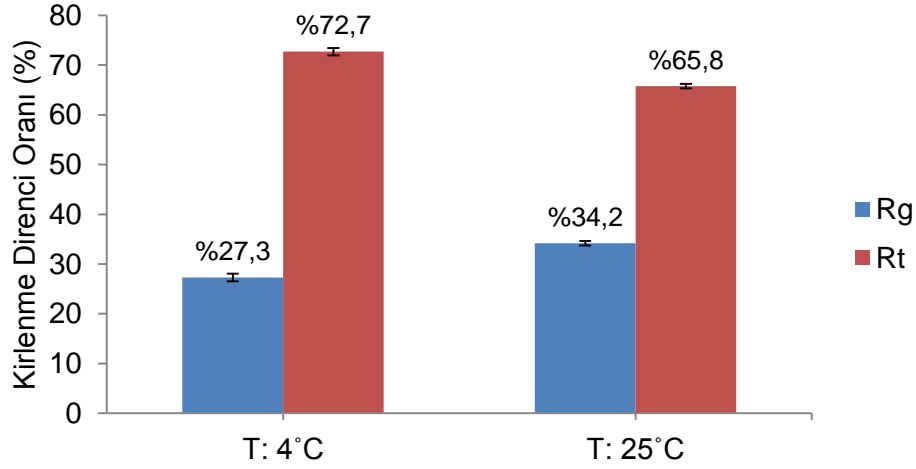


Şekil 4. 55. 4 °C ve 25 °C’de aljinat (a) ve BSA (b) filtrasyonu sonrasındaki akı düşüşü.

4°C’de daha fazla oranda akı geri kazanımı, LCST’in altındaki bu sıcaklıkta membran yüzeyinin daha hidrofilik olmasından kaynaklanmıştır (Tablo 4.13). Su molekülleri hidrofilik olan yüzeyle hidrojen bağı yaparak yüzeyde bir katman oluşturup kirleticinin yüzele temasının ve adsorpsiyonun azalmasına neden olmaktadır. LCST’nin üstündeki 25 °C’de PBC çökmüş ve daha hidrofobik yapıda olduğundan su molekülleri ile olan etkileşimi 4 °C’ye göre daha sınırlıdır ve kirleticiler yüzeye daha fazla oranda tutunmaktadır. Her 2 filtrasyon sıcaklığında membranın yüzey yükü aynı olduğundan sıcaklığın akı geri kazanım oranı üzerindeki etkisi yüzeyin hidrofilik karakterindeki değişiminden kaynaklanmaktadır. Sıcaklığın kirlilik dirençleri üzerine olan etkisi Şekil 4.56 ve Şekil 4.57’de gösterilmektedir. Her 2 kirletici içinde 25 °C’deki filtrasyon ve ardından yıkama sonucu halen yüzeyde kalan tersinir olmayan kalıcı kirlilik direncinin 4 °C’dekine kıyasla daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bu durum 25 °C’de daha hidrofobik yapıda olan membran yüzeyi ile kirleticilerin hidrofobik grupları arasındaki etkileşimden kaynaklanmıştır. Sonuçlar membranların kirlenme seviyelerinin kontrolünde PBC’in sıcaklık duyarlılığının, pH duyarlılığına göre daha fazla olduğunu göstermiştir.



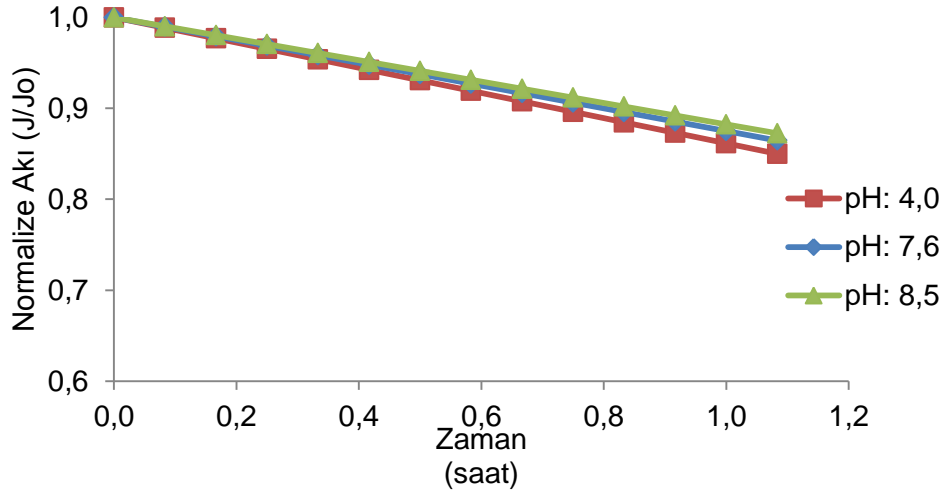
Şekil 4. 56. pH 7,6'da ALG filtrasyonundan sonra tersinir (Rt) ve kalıcı kirlenme direncinin (Rg) sıcaklığa göre değişimi.



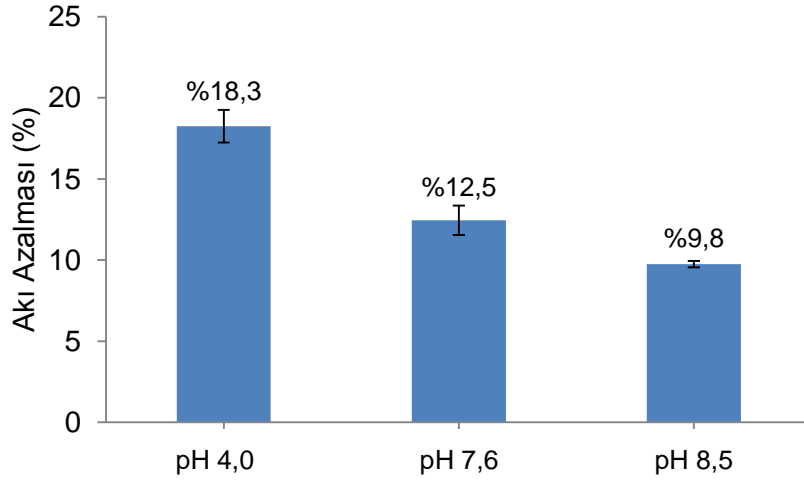
Şekil 4. 57. pH 7,6'da BSA filtrasyonundan sonra tersinir (Rt) ve kalıcı kirlenme direncinin (Rg) sıcaklığa göre değişimi.

Şekil 4.58 ve 4.59 pH'ın E coli filtrasyonu esnasındaki akı azalmasına ve yıkama sonrası akı geri kazanım oranları üzerine olan etkisi gösterilmektedir. 1 saatlik E coli filtrasyonu sonucunda en fazla akı azalması pH 4 en az ise pH 8,5'da gözlenmiştir. Bu durum membranın yüzey yükü ve hidrofilik karakteri ile ilgilidir. pH 4'de en fazla pozitif yüke sahip olan membran yüzeyi negatif yüklü olan E colinin elektrostatik çekimle yüzeye kolaylıkla tutunmasını sağlamıştır. Diğer taraftan pH 8,5'a göre pH 4'de daha hidrofobik karaktere sahip olan yüzey E colinin bu pH 'da hidrofobik etkileşimle yüzeye daha fazla tutunmasına sebep olmuştur. Şekil 4.60, 4.61 ve 4.62'deki SEM görüntüleri pH 4'deki filtrasyonun sonunda diğer pH'larla yapılan filtrasyona kıyasla membran yüzeyinde daha fazla oranda canlı/ölü bakteri biriktiğini göstermiştir. Şekil 4.63'da verilen sonuçlar tüm pH'lardaki E coli

filtrasyonunda yüzeyde biriken E coli'den kaynaklanan kalıcı direncin tersinir dirence göre çok daha az olduğunu göstermiştir.



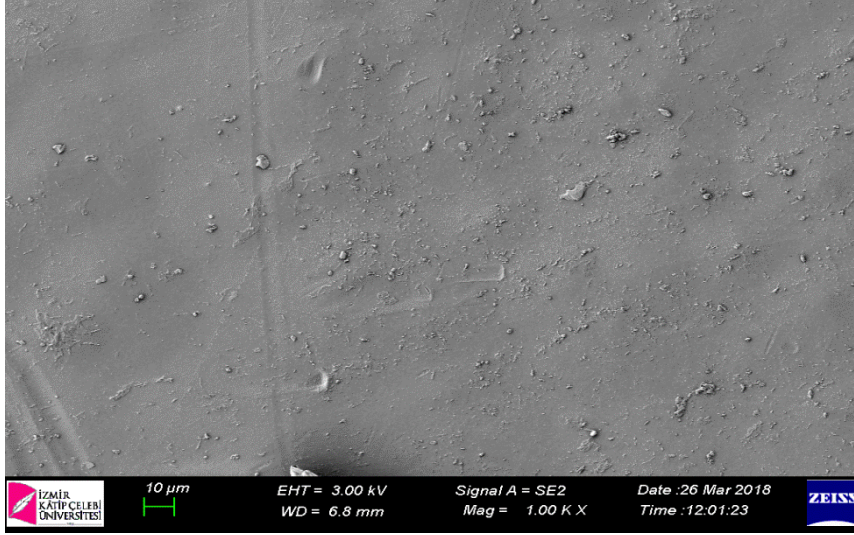
Şekil 4. 58. T: 25 °C'de E.coli filtrasyonu sırasında normalize akının zamanla değişimi.



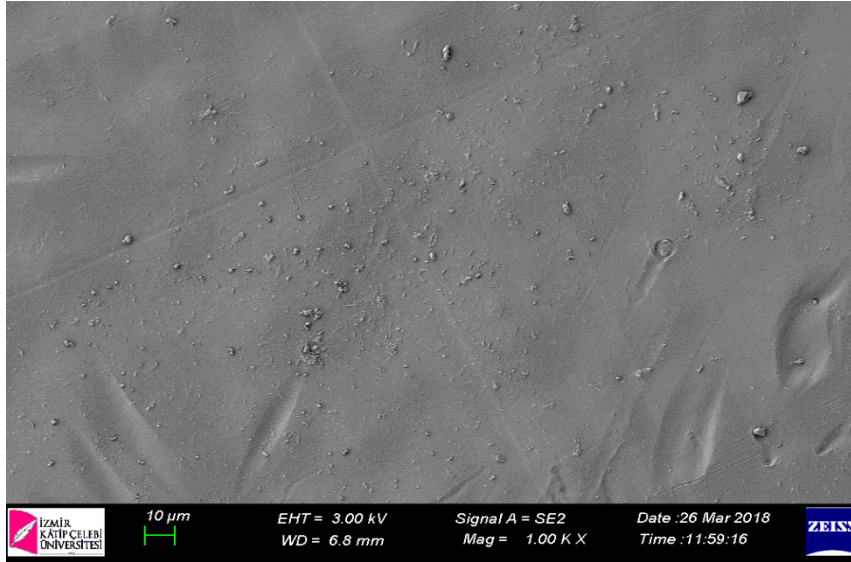
Şekil 4. 59. pH: 7.6'da farklı sıcaklıklardaki E.coli filtrasyonundan sonra akıdaki azalmanın pH'a göre değişimi.



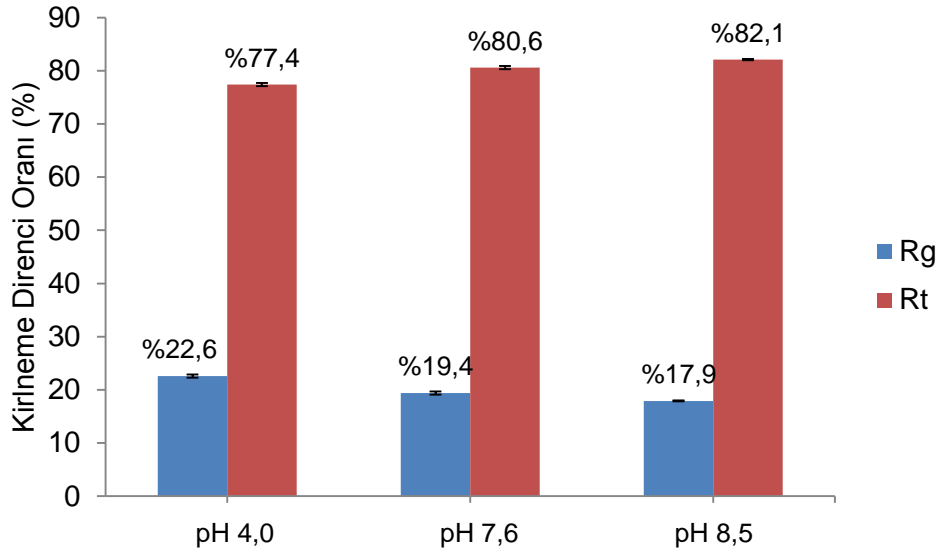
Şekil 4. 60. T: 25 °C ve pH:4'de E.coli filtrasyonundan sonra SEM görüntüsü.



Şekil 4. 61. T: 25 °C ve pH:7,6'da E.coli filtrasyonundan sonra SEM görüntüsü.

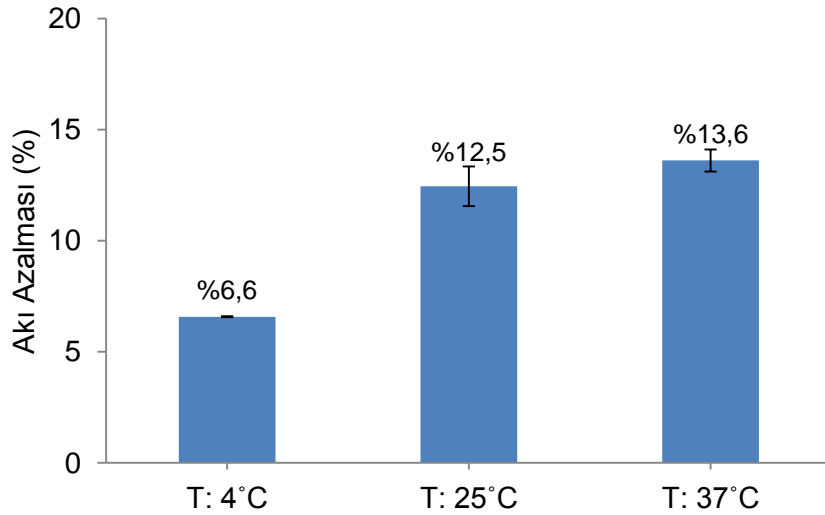


Şekil 4. 62.T: 25 °C ve pH:8,5'da E.coli filtrasyonundan sonra SEM görüntüsü.

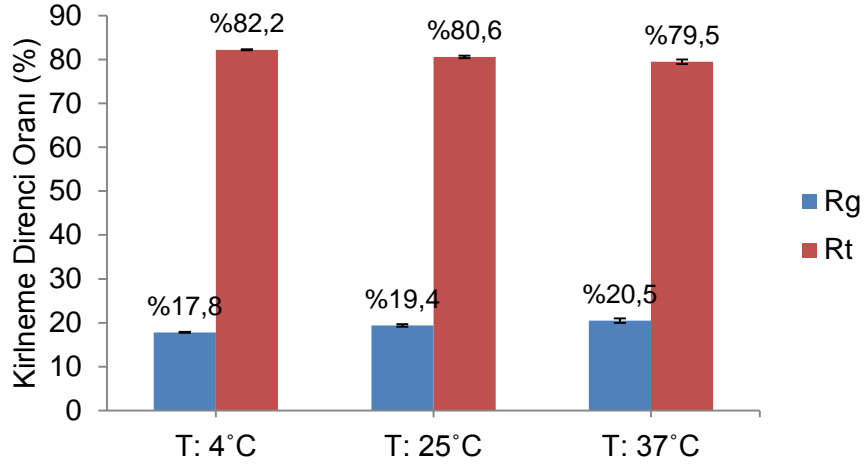


Şekil 4. 63. pH 7,6'da E.coli filtrasyonundan sonra tersinir (Rt) ve kalıcı kirlenme direncinin (Rg) pH'a göre değişimi.

Kalıcı olarak yüzeye tutunan bakterinin daha sonra hızla çoğalarak ciddi akı kayıplarına yol açtığı bilinen bir gerçektir. Bu açıdan değerlendirildiğinde E colinin basit bir yıkamayla önemli oranda giderilebildiğinin gözlenmiş olması önemli bir sonuçtur. Şekil 4.64 ve 4.65 farklı sıcaklıklardaki E coli filtrasyonu esnasındaki akı kaybını ve yıkama sonucu elde edilen akı kazanım oranlarını göstermektedir.



Şekil 4. 64. pH: 7,6'da farklı sıcaklıklardaki E.coli filtrasyonundan sonra akıdaki düşüşün sıcaklığa göre değişimi.

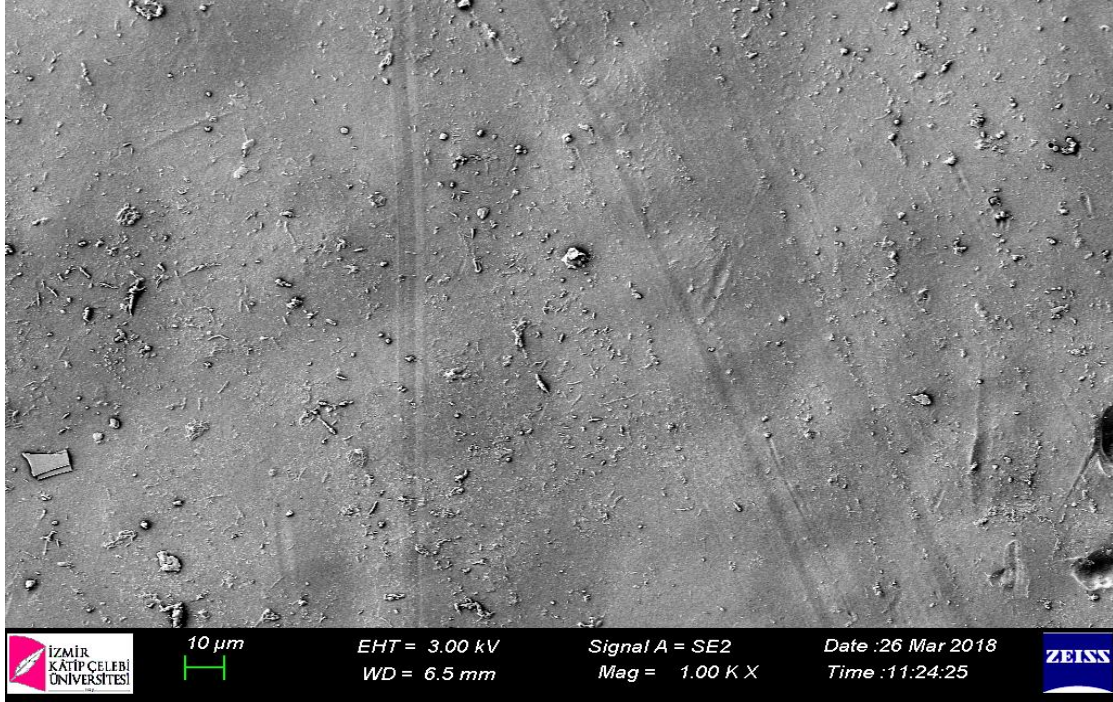


Şekil 4. 65. pH 7,6'da E.coli filtrasyonundan sonra tersinir (Rt) ve kalıcı (Rg) kirlenme direncinin sıcaklığa göre değişimi.

Aljinat ve BSA filtrasyonunda olduğu gibi E coli içinde en düşük akı azalması incelenen 3 sıcaklık içinde polimerin en hidrofilik olduğu 4 °C'de gözlenmiştir (4 °C'deki temas açısı değeri: $51,2 \pm 1,6^\circ$). Membranın LCST'in üstündeki 25 °C ve 37 °C sıcaklıklardaki temas açısı değerleri benzer olduğundan (T:25 °C $68,7 \pm 1,8^\circ$ ve T:37 °C $69,55 \pm 0,4^\circ$) bu sıcaklıklardaki akı geri kazanım oranlarının benzer olduğu bulunmuştur. Şekil 4.66'de verilen SEM görüntüsü 4 °C'deki E coli filtrasyonu sonucunda membranın yüzeyinde hemen hemen hiç bakteri birikmediğini göstermiştir. Diğer taraftan Şekil 4.61 ve 4.67'de verilen SEM resimlerinden canlı E colinin şekli ve boyutu dikkate alındığında 25 °C ve 37 °C'deki filtrasyon sonucu yüzeyde biriken bakterinin çoğunun ölü olduğu anlaşılmıştır.

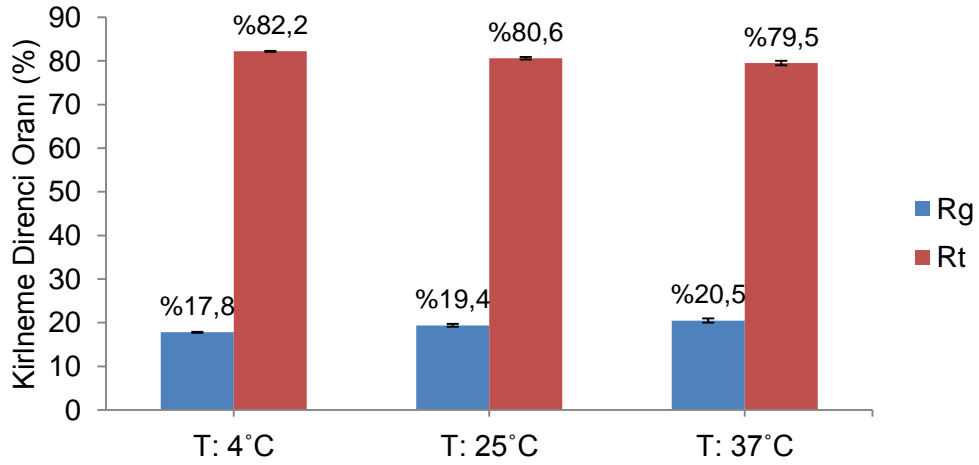


Şekil 4. 66. T: 4°C ve pH:7,6 'da E.coli filtrasyonundan sonra SEM görüntüsü.



Şekil 4. 67. T: 37°C ve pH:7,6 'da E.coli filtrasyonundan sonra SEM görüntüsü.

Şekil 4.68'de verilen kirlilik direnç seviyeleri de bu gözlemi destekler niteliktedir. Tüm filtrasyon sıcaklıklarında tersinir olmayan kalıcı kirlilik direnci tersinir olana göre çok daha azdır. Daha önceki çalışmalar canlı bakterinin yüzeye kalıcı olarak tutunup çoğaldığını, ölü bakterinin ise yüzeyden yıkamayla kolaylıkla giderilebildiğini göstermiştir.



Şekil 4. 68. pH 7,6'da E.coli filtrasyonundan sonra tersinir ve kalıcı kirlenme direncinin sıcaklığa göre değişimi.

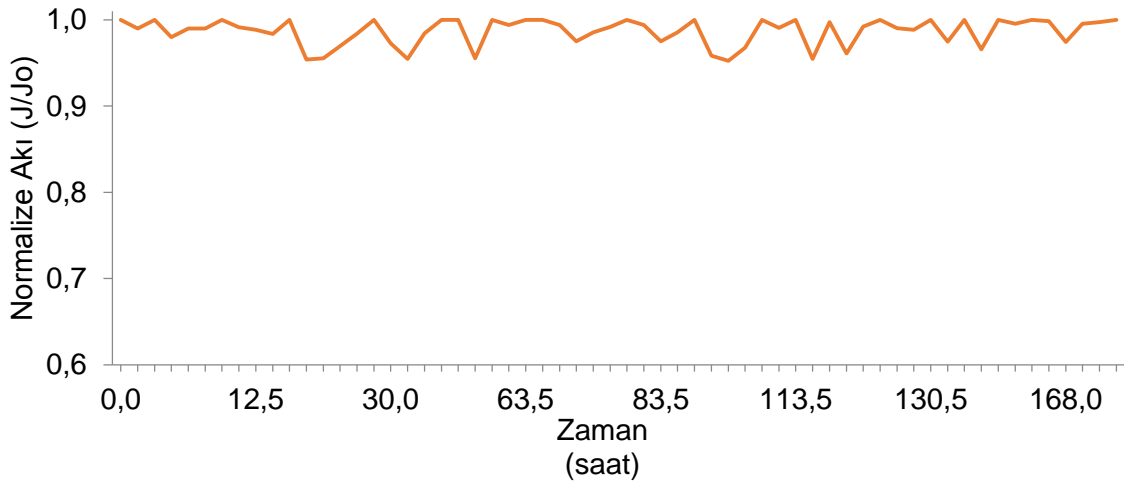
4.11 Membranın Stabilitesinin Belirlenmesi

Hazırlanan TFC membranlarının stabilitesi hem statik, hem de dinamik koşullarda belirlenmiştir. Tablo 4.15’de pH’ı 4,0 ve pH 8,5’e ayarlanmış saf suda 30 gün depolanan membranların saf su geçirgenlikleri ile PEG 1000 tutma oranları verilmektedir. Membranların asidik ve bazik pH değerlerinde saklandığında PWP ve PEG 1000 tutma oranlarında ciddi bir değişiklik kaydedilmemiştir.

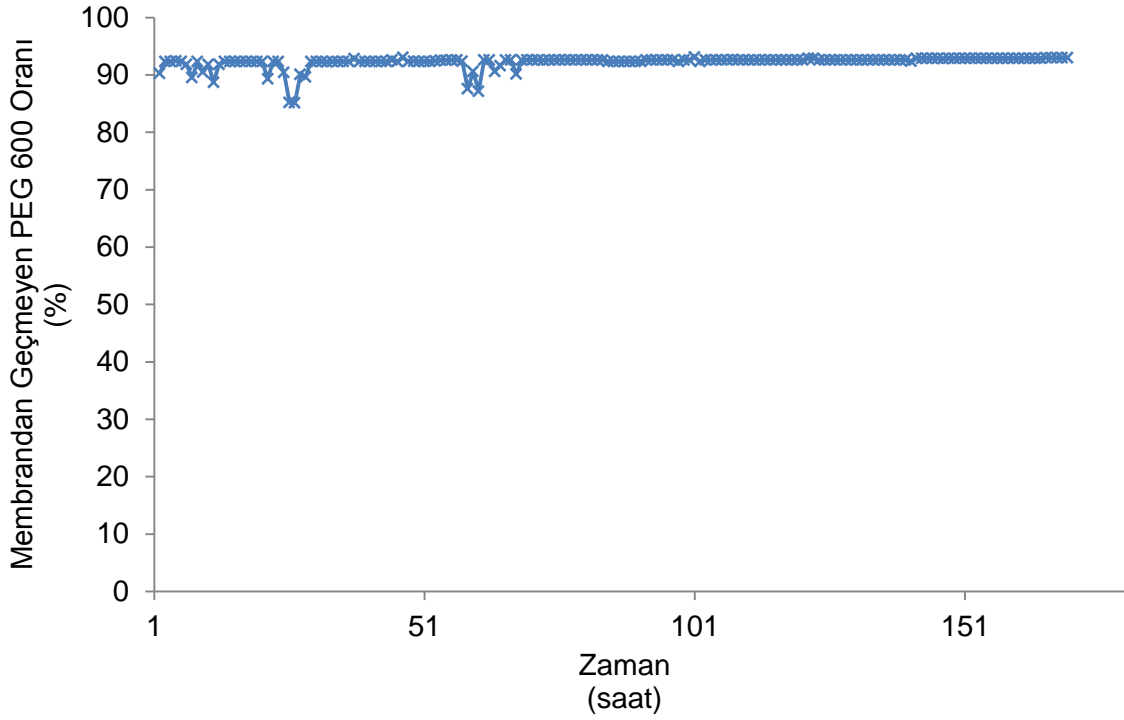
Tablo 4. 15. TFC membranların stabilite ölçümleri.

	pH 4,0 T 25°C		pH 8,5 T 25°C	
	Saklama Süresi: 0	Saklama Süresi: 30 gün	Saklama Süresi: 0	Saklama Süresi: 30 gün
PWP (L/m ² .saat.bar)	11 ±0,0	13 ± 0,06	8 ± 0,06	10 ±0,03
Membrandan Geçmeyen PEG1000 Oranı (%)	85	83	94	90

Membranların uzun süreli stabilitesinin belirlenmesi için PEG 600 model bileşen olarak seçilmiştir. Şekil 4.69 ve 4.70 PEG 600 çözeltisinin akısının ve membran tarafından tutulan PEG 600 oranının 171 saat boyunca (1 hafta) olan değişimini göstermektedir. 1 hafta boyunca yapılan sürekli filtrasyonda akıda ve PEG 600 tutma oranlarında herhangi bir değişim gözlenmemiş olması destek katmanı üzerine kaplanan katmanların yüzeyde kaldığını, bu katmanların stabilitesinde bir değişim olmadığını göstermiştir.



Şekil 4. 69. PEG 600 filtrasyonu esnasında akının zamanla normalize akının zamanla değişimi.



Şekil 4. 70. Membran tarafından tutulan PEG 600 oranının zamanla değişimi.

5.SONUÇ

Bu projede pH ve sıcaklığa duyarlı Pluronic F127 (PEO-b-PPO-b-PEO) ve poly(N,N-(diethylamino)ethyl methacrylate) (PDEAEM) gruplarından oluşan bir pentablok kopolimerden yeni bir ince film kompozit nanofiltrasyon membranı geliştirilmiştir. Membranlar AFM, SEM, temas açısı, XPS ve zeta potansiyel ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Pentablok kopolimerin membran yüzeyine adsorpsiyon kinetiği incelenerek uygun kopolimer konsantrasyonu, molekül ağırlığı ve adsorpsiyon süresi belirlenmiştir. Hazırlanan membranların pH ve sıcaklık duyarlılıklarının saf su geçirgenlikleri, gözenek boyutu, molekül ağırlığı ayırma sınırı ve kirlenme potansiyelleri üzerine olan etkileri incelenmiştir.

Kompozit membranının destek katmanı PSf ve SPES'in harmanlanması ve PEI içeren koagülasyon banyosuna daldırılması ile üretilmiştir. Aljinat ile modifiye edilen bu membrana pentablock kopolimer elektrostatik etkileşimle adsorbe edilmiştir. En küçük gözenek boyutu ve molekular ağırlığı ayırma sınırına kopolimerin pKa değerinin altında pH 4'de (T:25 C) ya da filtrasyon sıcaklığı kopolimerin LCST sıcaklığının altında 4 °C'de (pH:7,6) olduğunda gözlenmiştir. Membranların pH duyarlılığı hem PBC, hem de alt katmanlarda bulunan aljinat ve PEI tarafından, sıcaklık duyarlılığı ise sadece PBC'un orta bloğunda yer alan Pluronik F127 tarafından kontrol edilmektedir. Membranların gözenek boyutu, saf su geçirgenliği, hidrofilik karakteri, molekül ağırlığı ayırma sınırı ve kirlenme potansiyelleri üzerinde sıcaklık duyarlılığının, pH duyarlılığına göre daha etkili olduğu gözlenmiştir. Membranların organik ve biyolojik kaynaklı kirlenme potansiyelleri aljinat, sığır serum albumin ve E coli model bileşen olarak kullanılarak belirlenmiştir. Test edilen tüm pH ve sıcaklıklarda membran yüzeyindeki kirliliğin büyük bir kısmının tersinir olduğu ve suyla yıkamayla kolayca giderilebileceği buna bağlı olarak akıdaki geri kazanım oranlarının yüksek olduğu gözlenmiştir. Özellikle biyolojik kaynaklı kirliliğin önemli bir kısmının yıkamayla giderilebilmesi ve E coli filtrasyonu sonrası alınan SEM görüntüleri yüzeydeki bakterilerin çoğunun ölü olduğunu ve PDEAEM grubunun ucunda yer alan Br nedeniyle geliştirilen membranın antibakteriyel bir özellik taşıdığını kanıtlamıştır. Membranın asidik ve bazik pH'larda statik koşullarda 30 gün depolanması ve 1 hafta sürekli filtrasyonu sonunda geçirgenlik ve PEG tutma oranlarında değişim gözlenmemesi membranın yapısındaki katmanların stabil olduğunu göstermiştir.

Projede önerilen tüm hedeflere ulaşılmış ve tüm iş paketleri % 100 oranında tamamlanmıştır. Çalışmanın sonunda geliştirilen membranın pH ve sıcaklık duyarlılığından yararlanarak uygun filtrasyon koşulunun seçimi ile molekül ağırlığı birbirine yakın (Mw:1000 ile 1500 arasında olan) bileşenlerin ayrıştırılmasında kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Aynı molekül ağırlığı ayırma sınırına sahip ticari membranlara göre 1.5 kat daha yüksek saf



su geçirgenliğine sahip olan bu yeni NF membranı daha düşük enerji ve işletim gideri sayesinde ticari membranlara alternatif olabilecektir.

Geliştirilen nanofiltrasyon membranlarının kirlenme dirençleri yüksek olduğundan dolayı biyoteknoloji ve gıda endüstrisindeki uygulamalarda kullanılma potansiyeli vardır. Özellikle düşük sıcaklıklarda biyolojik kirleticilerden çok etkilenmemeleri nedeniyle geliştirilen membranların yüksek sıcaklıklarda kolaylıkla aktivitesini kaybedebilen enzimlerin/proteinlerin fraksiyonlanması için uygun olabileceği düşünülmektedir. İleriki çalışmalarda bu membranların süttten peynir üretimi esnasında çok büyük miktarlarda açığa çıkan peynir altı suyundan farklı moleköl ağırlığındaki proteinlerin fraksiyonlanmasında ve peyniraltı suyunun demineralizasyonunda kullanılması önerilmektedir. Bu membranların kullanılabileceği bir başka alan oligosakkaritlerin saflaştırılmasıdır. Kanıtlanmış olan sağlık etkilerinden dolayı gıda alanında kullanımı hızla artan oligosakkaritler kimyasal enzimatik yöntemlerle üretilmektedirler. Oligosakkaritin besin değerinin ve ticari değerinin artırılması için içinde bulunan safsızlıkların (monosakkaritler, tuzlar ve organik asitler) uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu projede geliştirilen NF membranlarının, oligosakkaritlerin aktivitesini ve ticari değerini yitirmeden saflaştırılmasında kullanılabileceği düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Algieri, C., Drioli, E., Guzzo, L., Donato, L. 2014. "Bio-Mimetic Sensors Based on Molecularly Imprinted Membranes", *Sensors*, 14, 13863-13912.
- Artuğ, G., Roosmasari, I., Richau, K., Hapke, J. 2007. "A Comprehensive Characterization of Commercial Nanofiltration Membranes", *Separation Science and Technology*, 42, 2947–2986.
- Asatekin, A., Mayes, A.M. 2009. "Responsive pore size properties of composite NF membranes based on PVDF grafted copolymers", *Separation Science and Technology*, 44, 3330-3345.



- Bellona, C., Drewes, J.E., Xu, P., Amy, G. 2004. "Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment-a literature review", *Water Research*, 38, 2795-2809.
- Bera, A., Kumar U. C., Parui, P., Jewrajka, K. S., 2015. "Stimuli responsive and low fouling ultrafiltration membranes from blends of polyvinylidene fluoride and designed library of amphiphilic poly(methylmethacrylate)containing copolymers", *Journal of Membrane Science* 481,137–147.
- Berndt, E., Ulbricht, M. 2009. "Synthesis of block copolymers for surface functionalization with stimuli-responsive macromolecules", *Polymer*, 50, 5181-5191.
- Birkner, M., Ulbricht, M. 2015. "Ultrafiltration membranes with markedly different pH- and ion-responsivity by photografted zwitterionic polysulfobetain or polycarbobetain", *Journal of Membrane Science*, 494, 57-67.
- Boussu, K., Van der Bruggen, B., Volodin, A., Van Haesendonck, C., Delcour, J.A., Van der Meeren, P., Vandecasteele, C. 2006. "Characterization of commercial nanofiltration membranes and comparison with self-made polyethersulfone membranes", *Desalination*, 191, 245-253.
- Boussu, K., Vandecasteele, C., Van der Bruggen, B. 2006. "Study of the characteristics and the performance of self-made nanoporous polyethersulfone membranes", *Polymer*, 47, 3464-3476.
- Bowen, W.R., Mohammad, A.W. 1998. "Characterization and prediction of nanofiltration membrane performance-A general assessment", *I. Chem. E.*, 76, 885-893.
- Chen, Y.C., Xie, R., Chu, L.Y. 2013. "Stimuli-responsive gating membranes responding to temperature, pH, salt concentration and anion species", *J. Membr. Sci.*, 442, 206-215.
- Chen, X., Zhao, B., Han, P., Fu, W., Chen, L. 2014. "Temperature- and pH-sensitive membrane formed from blends of poly(vinylidene fluoride)-graft-poly(N-isopropylacrylamide) and poly(acrylic acid) microgels", *Reactive and Functional Polymer*, 84, 10-20.



- Chen, X., He, Y., Shi, C., Fu, W., Bi, S., Wang, Z., Chen, L. 2014. "Temperature- and pH-responsive membranes based on poly (vinylidene fluoride) functionalized with microgels", *Journal of Membrane Science*, 469, 447-457.
- Cheryan, M. 1998. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. Lancaster, PA.: economic Publishing Co., Inc..
- Dan, N., Tirrell, M. 1993. "Self-Assembly of Block Copolymers with a Strongly Charged and a Hydrophobic Block in a Selective, Polar Solvent-Micelles and Adsorbed Layers", *Macromolecules*, 26, 4310-4315.
- Davrishmanesh, S., Qian, X., Wickramasinghe, S.R. 2015. "Responsive membranes for advanced separations", *Current Opinion in Chemical Engineering*, 8, 98-104.
- Deen, W.M. 1987. "Hindered transport of large molecules in liquid-filled pores", *AIChE Journal*, 33, 1409-1425.
- Determan, M.D., Guo, L., Thiyagarajan, P., Mallapragada, S.K. 2006. "Supramolecular self-assembly of multiblock copolymers in aqueous solution", *Langmuir*, 22, 1469-1473.
- Determan, M.D., Cox, J.P., Seifert, S., Thiyagarajan, P., Mallapragada, S.K. 2005. "Synthesis and characterization of temperature and pH-responsive pentablock copolymers", *Polymer*, 46, 6933–6946.
- Determan, M.D., Guo, L., Lo, C.T., Thiyagarajan, P., Mallapragada, S.K. 2008. "pH- and temperature-dependent phase behavior of a PEO-PPO-PEO-based pentablock copolymer in aqueous media". *Physical Review E*, 78, 021802.
- Guan, R., Dai, H., Li, C., Liu, J., Xu, J. 2006. "Effect of casting solvent on the morphology and performance of sulfonated polyethersulfone membranes", *Journal of Membrane Science*, 277, 148-156.
- Guillen, G.R., Pan, Y., Li, M., Hoek, E.M.V. 2011. "Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review", *Ind.*



Eng. Chem. Res., 50, 3798–3817.

- Hammouda, B. 2013. "Temperature effect on the nanostructure of SDS micelles in water", Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 118, 151-167.
- Han, Z., Cheng, C., Zhang, L., Luo, C., Nie, C., Deng, J., Xiang, T., Zhao, C. 2014. "Toward robust pH-responsive and anti-fouling composite membranes via one-pot in-situ cross-linked copolymerization", Desalination, 349, 80–93.
- He, Y., Chen, X., Bi, S., Shi, C., Chen, L., Li, L. 2013. "Structure and pH-sensitive properties of poly (vinylidene fluoride) membrane changed by blending poly(acrylic acid) microgels", Polym. Adv. Technol., 24, 934-944.
- Himstedt, H.H., Marshall, K.M., Wickramasinghe, S.R. 2011. "pH-responsive nanofiltration membranes by surface modification", Journal of Membrane Science, 366, 373-381.
- Himstedt, H.H., Du, H., Marshall, K.M., Wickramasinghe, S.R., Qian, X. 2013. "pH-responsive nanofiltration membranes for sugar separation", Ind. Eng. Chem. Res., 52, 9259-9269.
- Jamil, S.M., Othman, M.H.D., Rahman, M.A., Jaafar, J., Ismail, A.F., Li, K. 2015. "Recent fabrication techniques for micro-tubular solid oxide fuel cell support: A review", Journal of the European Ceramic Society, 35, 1-22.
- Khayet, M., Matsuura, T. 2001. "Preparation and Characterization of Polyvinylidene Fluoride Membranes for Membrane Distillation", Ind. Eng. Chem. Res., 40, 5710-5718.
- Kumar, R., Ismail, A.F., Kassim, M.A., Isloor, M. A., 2013. "Modification of PSf/PIAM membrane for improved desalination applications using Chitosan coagulation media", Desalination 317 ,108–115



- Lau, W.J., Ismail, A.F., Misdan, N., Kassim, M.A. 2012. "A recent progress in thin film composite membrane: a review", *Desalination*, 287, 190–199.
- Lee, H., Pietrasik, J., Sheiko, S.S., Matyjaszewski, K. 2010. "Stimuli-responsive molecular brushes", *Progress in Polymer Science*, 35, 24-44.
- Li, H., Liao, J., Xiang, T., Wang, R., Wang, D., Sun, S., Zhao, C. 2013. "Preparation and characterization of pH- and thermos-sensitive polyethersulfone hollow fiber membranes modified with P(NIPAAm-MAA-MMA) terpolymer", *Desalination*, 309, 1-10.
- Liangyin C., Rui X., Xiaojie J. 2011. "Stimuli-responsive Membranes: Smart Tools for Controllable Mass-transfer and Separation Processes", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19, 891-903.
- Lin, Y.; Alexandridis, P. 2002. "Temperature-Dependent Adsorption of Pluronic F127 Block Copolymers onto Carbon Black Particles Dispersed in Aqueous Media", *J. Phys. Chem. B.*, 2002, 42, 10834-10844.
- Liu, M.M., Zhao, L.Z., Li, S.S., Ye, H., An, H.Q., Zhang, Y.Z. 2016. "pH-responsive ethylene alcohol copolymer membrane based on porphyrin supramolecular self-assembly", *RSC Adv.*, 6, 10704-10712.
- Liu, F., Urban, M.W. 2010. "Recent advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers", *Progress in Polymer Science*, 35, 3-23.
- Marcel, M. 1996. *Basic Principles of Membrane Technology* (2. Basım). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers: Boston.
- Mohsenpour, S.; Esmailzadeh, F., Safekordi, A., Tavakolmoghadam, M., Rekabdar, F., Hemmati, M. 2016. "The role of thermodynamic parameter on membrane morphology based on phase diagram", *Journal of Molecular Liquids*, 224, 776-785.
- Mulvenna, R.A., Weidman, J.L., Jing, B., Pople, J.A., Zhu, Y., Boudouris, B.W., Phillip, W.A. 2014. "Tunable nanoporous membranes with chemically-tailored pore walls from triblock polymer templates", *Journal of Membrane Science*, 470, 246-256.



- Nguyen, Q.T., Glinel, K., Pontié, M., Ping, Z. 2004. "Immobilization of bio-macromolecules onto membranes via an adsorbed nanolayer An insight into the mechanism", *Journal of Membrane Science*, 232, 123–132.
- Nunes, S.P., Behzad, A.R., Hooghan, B., Sougrat, R., Karunakaran, M., Pradeep, N., Vainio, U., Peinemann, K. 2011. "Switchable pH-responsive polymeric membranes prepared via block copolymer micelle assembly", *ACS Nano* 5, 3516-3522.
- Pinto, C.G., Laespada, M.E.F., Pavón, J.L.P., Cordero, B.M. 1999. "Analytical applications of separation techniques through membranes", *Laboratory Automation & Information Management*, 34, 115-130.
- Purkait, K, M., Sinha, K, M., 2014. "Preparation and characterization of stimuli-responsive hydrophilic polysulfone membrane modified with poly (N-vinylcaprolactam-co-acrylic acid)", *Desalination*, 348, 16–25.
- Shevate, R., Karunakaran, M., Kumar, M., Peinemann, K. 2016. "Polyanionic pH-responsive polystyrene-b-poly(4-vinyl pyridine-N-oxide) isoporous membranes", *J. Membr. Sci.*, 501, 161-168.
- Sinha, M. K., Purkait, M. K., 2014. "Preparation and characterization of novel pegylated hydrophilic pH responsive polysulfone ultrafiltration membrane", *Journal of Membrane Science*, 464, 20–32.
- Thong, Z., Han, G., Cui, Y., Gao, J., Chung, T.S., Chan, S.Y., Wei, S. 2014. "Novel Nanofiltration Membranes Consisting of a Sulfonated Pentablock Copolymer Rejection Layer for Heavy Metal Removal", *Environ. Sci. Technol.*, 48, 13880-13887.
- Tomer, N., Mondal, S., Wandera, D., Wickramasinghe, S.R., Husson, S.M. 2009. "Modification of Nanofiltration Membranes by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization for Produced Water Filtration", *Separation Science and Technology*, 44, 3346-3368.
- Tomicki, F., Krix, D., Nienhaus, H., Ulbricht, M. 2011. "Stimuli-responsive track-etched membranes via surface-initiated controlled radical polymerization: Influence of grafting density and pore size", *Journal of Membrane Science*, 377, 124-133.



- Ulbricht, M. 2006. "Advanced functional polymer membranes", *Polymer*, 47, 2217-2262.
- Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C., Van Gestel, T., Doyen, W., Leysen, R. 2003. "A Review of Pressure-Driven Membrane Processes in Wastewater Treatment and Drinking Water Production", *Environmental Progress*, 22, 46-56.
- Wandera D., Wickramasinghe S.R., Husson S.M. 2010. "Stimuli-responsive membranes", *Journal of Membrane Science*, 357, 6-35.
- Wang, M., Yan, F., Zhao, L., Zhang, Y., Sorci, M. 2017. "Preparation and characterization of a pH-responsive membrane carrier for meso-tetraphenylsulfonato porphyrin", *RSC Adv.*, 7, 1687-1696.
- Wu, C., Zhao, L., Zhang, Y. 2017. "pH-Responsive nanofiltration membranes based on porphyrin supramolecular self-assembly by layer-by-layer technique", *RSC Advances*, 7, 47397-47406.
- Xiao, L., Isner, A., Waldrop, K., Saad, A., Takigawa, D., Bhattacharyya, D. 2014. "Development of bench and full-scale temperature and pH responsive functionalized PVDF membranes with tunable properties", *Journal of Membrane Science*, 457, 39-49.
- Yang, B., Yang, X., Liu, B., Chen, Z., Chen, C., Liang, S., Chu, L.-Y., Crittenden, J. 2017. "PVDF blended PVDF-g-PMAA pH-responsive membrane: Effect of additives and solvents on membrane properties and performance", *Journal of Membrane Science*, 541, 558-566.
- Yang, Q., Himstedt, H.H., Ulbricht, M., Qian, X., Wickramasinghe, S.R. 2013. "Designing magnetic field responsive nanofiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, 430, 70-78.
- Yi, Z., Zhu, L.P., Xi, Y.Y., Li, X.L., Yu, J.Z., Zhu, B.K. 2010. "F127-based multi-block



copolymer additives with poly(N,N-dimethylamino-2-ethyl methacrylate) end chains: The hydrophilicity and stimuli-responsive behavior investigation in polyethersulfone membranes modification”, *Journal of Membrane Science*, 364, 34-42.

Yu, S., Liu, X., Liu, J., Wu, D., Liu, M., Gao, C., 2011. “Surface modification of thin-film composite polyamide reverse osmosis membranes with thermo-responsive polymer (TRP) for improved fouling resistance and cleaning efficiency”, *Separation and Purification Technology*, 76, 283–291.

Yu, S., Chen, Z., Liu, J., Yao, G., Liu, M., Gao, C., 2012. “Intensified cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes by thermo-responsive polymer (TRP)”, *Journal of Membrane Science*, 392– 393, 181– 191.

Zhao, X., Zhang, Z., Pan, F., Ma, Y., Armes, S.P., Lewis, A.L., Lu, J.R. 2005. “Solution pH-Regulated Interfacial Adsorption of Diblock Phosphorylcholine Copolymers”, *Langmuir*, 21, 9597-9603.

Zhao, X., Su, Y., Chen, W., Peng, J., Jiang, Z. 2011. “pH-responsive and fouling-release properties of PES ultrafiltration membranes modified by multi-functional block-like copolymers”, *Journal of Membrane Science*, 382, 222– 230.

Zhao, Y., Zhao, H., Chen, L., Feng, X., Zhang, Q., Wang, J., Zhang, R. 2013. “Thermo-responsive modification and properties study of PVDF flat membrane”, *J. Polym. Res.*, 20-58.

Zhou, T., Qi, H., Han, L., Barbash, D., Li, C.Y. 2016. “Towards controlled polymer brushes via a self-assembly-assisted-grafting-to approach”, *Nature Communications*, 7, 11119.

Zhou, S., Xue, A., Zhang, Y., Li, M., Wang, J., Zhao, Y., Xing, W. 2014. “Fabrication of temperature-responsive ZrO₂ tubular membranes, grafted with poly(N-isopropylacrylamide) brush chains, for protein removal and easy cleaning”, *Journal of Membrane Science*, 450, 351–361.

Zhu, Y., Wang, D., Jiang, L., Jin, J. 2014. “Recent progress in developing advanced



membranes for emulsified oil/water separation”, NPG Asia Materials, 6, 1-11.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. SACİDE ALTINKAYA
Proje No:	115M464
Proje Başlığı:	Pentablok Kopolimer Bazlı Yeni Bir İnce Film Kompozit Nanofiltrasyon Membranı Geliştirilmesi
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	SURYA MALLAPRAGADA (Yurt Dışı)
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/10/2015 - 15/04/2018
Onaylanan Bütçe:	518662.0
Harcanan Bütçe:	474509.21
Öz:	<p>Dış uyarıcılara tepki veren membranlar, farklı uygulamalarda kirlenmenin önlenmesi ve seçiciliğin düzenlenmesi için kullanılmaktadır. İnce film kompozit membranlar genellikle bir uyarıcıya tepki veren monomerin yüzeyde polimerizasyonu veya uyarıcıya tepki veren bir polimerin yüzeye kaplanması ile üretilmektedir. Dış etkilere duyarlılık, polimerin pH, sıcaklık ve iyonik kuvvet gibi dış ortamdaki değişiklikler sonucunda kütle transferi ve ara yüzey özelliklerindeki değişikliklerden kaynaklanmaktadır.</p> <p>Bu çalışmada orta blok olarak sıcaklığa duyarlı Pluronik F127 (PEO-b-PPO-b-PEO) ve uç bloklar olarak pH'a cevap veren poli(N, N- (dietilamino) etil metakrilat) (PDEAEM) içeren bir pentablok kopolimer (PBC) yeni bir ince film kompozit (TFC) nanofiltrasyon membranının geliştirilmesi için kullanılmıştır. Kompozit membranın destek katmanı, polisülfon/sülfonlanmış polietersülfon karışımı ile çözücü olmayan faz ayrımı yöntemi ile hazırlanmış, PBC elektrostatik etkileşim yoluyla desteğe tutturulmuştur. Yüze tutunan PBC zincirlerinin konformasyonu, adsorpsiyon çalışmaları ve X ray photoelektron spektroskopisi (XPS) karakterizasyonu ile tespit edilmiştir. PDEAEM blok uzunluğu, kopolimer konsantrasyonu ve adsorpsiyon süresinin adsorbe olan PBC miktarı üzerine olan etkileri araştırılmıştır. İncelenen üç kopolimer numunesi (15, 20 ve 25 kDa) arasında pH ve sıcaklığa karşı en fazla cevabı 25 kDa'lık polimer örneği verdiği için daha sonraki çalışmalarda bu örnekle hazırlanmış membranların seçicilik ve kirlenme potansiyelleri belirlenmiştir. pH ve sıcaklığın membran yapısı ve seçiciliği üzerindeki etkileri, saf su akısı ölçümleri ile nötr bileşiklerin membran tarafından itilme düzeylerinden gözenek boyutundaki değişimin belirlenmesi ile incelenmiştir. Diğer taraftan membranların pH ve sıcaklık duyarlılığının kirlenme potansiyeli üzerindeki etkileri model kirlenme olarak seçilen sığır serum albumini, aljinat ve E coli nin filtrasyonu sonucu akılardaki azalma düzeylerine göre değerlendirilmiştir. Membranlar SEM, AFM, temas açısı, XPS ve zeta potansiyeli ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Bu çalışmada pH ve sıcaklığa duyarlı, yüksek akıya sahip, yeni bir ince film kompozit nanofiltrasyon membranı üretilebileceği gösterilmiştir.</p>
Anahtar Kelimeler:	Kompozit nanofiltrasyon membranı, membran kirlenmesi, pH ve sıcaklığa duyarlı pentablok kopolimer
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır