

T.C.
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ KOORDİNASYON BİRİMİ

BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ
SONUÇ RAPORU

Projenin Adı: Mikrodalga Destekli Poli(vinil alkol)-g-Poli(N-izopopilakrilamit)
Kopolimerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Pervaporasyonda Kullanımı

Proje Numarası: 2012/18

Proje Yürütücüsünün Adı: Doç. Dr. Nuran IŞIKLAN

Yardımcı Araştırmacıların Adı/Adları: Araş. Gör. Fatma KURŞUN

Başlama Tarihi: 13/06/2012

Bitiş Tarihi: 13/06/2014

Rapor Tarihi: 28/02/2014

ÖZET

Mikrodalga Destekli Poli(vinil alkol)-g-Poli(N-izopropilakrilamit) Kopolimerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Pervaporasyonda Kullanımı

Proje çalışmasında, N-izopropilakrilamit üzerine mikrodalga fırında poli(vinil alkol) üzerine aşılanmıştır. Elde edilen farklı aşı verimlerindeki kopolimerlerin yapıları FTIR, TGA, DSC, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve element analizi ile aydınlatılmıştır. Yapılan analiz sonuçları aşılanmanın gerçekleştiğini desteklemiştir.

Sentezlenen kopolimerlerden farklı kalınlıklarda membranlar hazırlanmış ve azeotropik bileşim veren etil alkol-su, izopropil alkol-su karışımlarının pervaporasyon yöntemi ile ayrılmasında kullanılmıştır. PVA-g-PNIPAAm membranları kullanılarak aşı veriminin, çalışma sıcaklığının, besleme çözeltisi derişiminin seçicilik ve akıya etkileri araştırılmıştır.

Sonuçlar incelendiğinde, aşı veriminin, sıcaklığın ve besleme çözeltisindeki su yüzdesinin artmasıyla akının arttığı, seçiciliğin azaldığı gözlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Poli(vinil alkol), N-İzopropilakrilamit, pervaporasyon, azeotropik karışım, etil alkol-su, izopropil alkol-su, membranlı ayırma yöntemleri, serbest radikalik katılma polimerizasyonu, hidrofilik membranlar

ABSTRACT

Microwave Assisted Synthesis, Characterization of Poly(vinyl alcohol)-g-Poly(N-Isopropylacrylamide) Copolymer and Its usage in Pervaporation

In the project study, N-isopropylacrylamide was grafted onto poly(vinyl alcohol) in the microwave oven. The structure of the obtained copolymers with various graft yield was characterized by FTIR, TG/DTA, DSC, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and element analysis. The results of the analysis was supported the occurrence of graft copolymerization.

The membranes with different thickness from obtained copolymers were prepared and they was used pervaporation separation of ethyl alcohol-water, isopropylalcohol-water, butyl alcohol-water mixtures. Effects of membrane thickness, operation temperature, feed solution temperature on separation factor and permeation rate was investigated using PVA-g-PNIPAAm membranes.

When analyzed results, graft efficiency, temperature and percentage of water in the feed solution is increased with increasing flux, the selectivity is observed to decrease.

Keywords: Poly(vinyl alcohol), N-Isopropylacrylamide, pervaporation, azeotropic mixture, ethyl alcohol-water, isopropyl alcohol-water, separation methods with membrane, free radicalic addition polymerization, hydrophilic membranes.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
TABLO.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
1.GİRİŞ ve AMAÇ.....	1
1.1.PERVAPORASYON.....	3
1.2. Pervaporasyon Yöntemi.....	4
1.3. Pervaporasyon Tekniğinin Kullanıldığı Alanlar.....	5
1.4. Pervaporasyon Membranları ve Karakterizasyonu.....	6
1.5.Membranlar ve Membranlarda Kütle Aktarımı.....	10
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	11
2.1. Materyal.....	11
2.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	11
2.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	11
2.2. DENEYSEL YÖNTEM.....	12
2.2.1. Poli(vinil alkol)-aşı-Poli(N-izopropilakrilamid) Aşı Kopolimerinin Sentezi.....	12
2.2.2. Membranların Hazırlanması.....	13
2.2.3. Hazırlanan Membranların Pervaporasyon İşlemlerinde Kullanılması.....	13
3. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	14
3.1. FTIR Sonuçları.....	14
3.2. Element Analizi Ölçüm Sonuçları.....	15
3.3. DSC Sonuçları.....	15
3.4. TGA Sonuçları.....	17
3.5. ¹ H-NMR Sonuçları.....	18
3.6. ¹³ C-NMR Sonuçları.....	20
3.7. SEM Sonuçları.....	22
3.8. AFM Sonuçları.....	23

3.9. Pervaporasyon Çalışmaları.....	24
3.9.1. Pervaporasyonda Kullanılacak Olan Alkolün Seçilmesi.....	24
3.9.2. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm membranlardan İzopropil Alkol-Su Karışımlarının Analiz Sonuçları.....	26
3.9.2.1. Besleme Derişiminin Akı ve Seçiciliğe Etkisi.....	26
3.9.2.2. Aşı veriminin Akı ve Seçiciliğe Etkisi.....	28
3.9.2.3. Sıcaklığın Akı ve Seçiciliğe Etkisi.....	29
3.9.2.4. Pervaporasyon Ayırma İndeksi Sonuçları.....	30
3.9.2.5. Membranların Denge Şişme Derecelerinin Tayini	31
4. Kaynaklar.....	34

TABLO

3.2. PVA-aşı-PNIPAAm aşı kopolimerlerinin aşılama yüzdeleri.....15

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.2. Pervaporasyon prosesinin basit gösterimi.....	5
3.1. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm'ın FTIR spektrumu.....	14
3.2.PVA, (PVA-aşı-PNIPAAm) ₁ ve (PVA-aşı-PNIPAAm) ₂	16
3.3.PVA(PVA-aşı-PNIPAAm) ₁ ve (PVA-aşı-PNIPAAm) ₂ 'in TGA Termogramı.....	18
3.4. PVA'nın ¹ H-NMR Spektrumu.....	19
3.5. PVA-aşı-PNIPAAm'ın ¹ H-NMR Spektrumu.....	19
3.6.a. Sıvı ¹³ C-NMR PVA.....	20
3.6.b. Katı ¹³ C-NMR PVA.....	20
3.6.c. Katı ¹³ C-NMR PVA-aşı-PNIPAAm.....	21
3.6.d. Katı ¹³ C-NMR PNIPAAm.....	21
3.7.a. PVA'nın SEM Görüntüleri.....	22
3.7.b. PVA-aşı-PNIPAAm ₂ 'in SEM Görüntüleri.....	22
3.8.a. PVA'nın AFM Fotoğrafları.....	23
3.8.b. PVA-aşı-PNIPAAm ₂ 'in AFM Fotoğrafları.....	23
3.9. Etil Alkol-Su Akı ve Seçicilik Grafiği.....	25
3.10. İzopropil Alkol-Su Akı ve Seçicilik Grafiği.....	25
3.11. PVA Membranda Besleme Derişiminin Akı ve Seçiciliğe Etkisi	27
3.12. PVA-aşı-PNIPAAm Membranda Besleme Derişiminin Akı ve Seçiciliğe Etkisi.....	27
3.13. PVA-aşı-PNIPAAm Membranda Aşı veriminin Akı ve Seçiciliğe Etkisi.....	28
3.14. PVA-aşı-PNIPAAm Membranda Sıcaklığın Akı ve Seçiciliğe Etkisi.....	29
3.15. PVA Membranın β ve PSI Değişim Grafiği.....	30
3.16. PVA-aşı-PNIPAAm Membranın β ve PSI Değişim Grafiği.....	31
3.17. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm Membranda Aşı Verimi ile % Şişme derecesinin Değişim Grafiği (membran kalınlıkları:90 μ m, İPA derişimi:%60).....	31
3.18. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm (aşı verimi:%30) Membranda Süre ile % Şişme Derecesinin Değişim Grafiği (membran kalınlıkları:100 μ m, İPA derişimi:%60).....	32
3.19. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm (aşı verimi:%30) Membranda Besleme Çözeltisindeki Su Yüzdesi ile % Şişme derecesinin Değişim Grafiği (membran kalınlıkları:70 μ m, Süre:2 saat).....	32

1. GİRİŞ ve AMAÇ:

Bir polimerik membran kullanılarak ayırmanın gerçekleştiği pervaporasyon, ayrılması zor veya geleneksel ayırma işlemlerinde fazla enerji maliyeti gerektiren organik-su veya alkol-su karışımlarının ayrılmasında veya bu karışımlardan bazı bileşenlerin geri kazanılmasında etkin bir proses aracı olarak büyük önem kazanmıştır. Bir membran prosesi olarak pervaporasyonun, geleneksel yöntemlerle ayrılması zor veya mümkün olmayan sıvı karışımlarının ayrılması için önemli potansiyele sahip bir temel işlem olduğu düşünülmektedir.

Son yıllarda ağırlıklı olarak sanayinin gündeminde olan ve bir polimerik membran yardımıyla ayırmanın gerçekleştiği pervaporasyon, çevreyi kirletmeyen ve yeni teknolojiler arasında yer alan bir ayırma prosesidir. Bu proseste sıvı karışımı, seçici ve geçirgen ince bir membran (~10-100 µm) yüzeyi ile doğrudan temas halinde tutulmakta ve uygulanan vakumla membranın diğer yüzeyinden buhar halinde çıkmakta, yoğunlaştırıldıktan sonra sistemden alınmaktadır.

Film ayırma işlemlerinde, geleneksel ayırma işlemlerine göre bazı üstünlükler görülmektedir. Pervaporasyon işlemi, klasik ayırma işlemlerine göre daha az enerji tüketmekte, azeotrop oluşturan sistemler ile ayrılması zor karışımların ayrılmasında daha yararlı olmakta ve modüler bir yapıya sahip olması nedeniyle mevcut endüstriyel işlemlere daha kolay uyum sağlayabilmektedir. Ayrıca birçok sanayi kolundaki yan akımlardan değerli organik bileşiklerin geri kazanılmasında da yüksek oranda verim elde edildiğinden çevre açısından büyük önem kazanmaktadır. Ayrıca destilasyon gibi klasik ayırma işlemleriyle birlikte hibrit sistemlerde kullanılması, ayırma işlemlerinin esnekliğini arttırmakta ve enerji tüketimini azaltmaktadır (1).

Poli(vinil alkol) (PVA), iyi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmasından dolayı 40 yıldan fazla bir süredir kullanılmaktadır. PVA membranlar pervaporasyon, ters osmoz, biyomedikal ayırmalar ve daha birçok alanda kullanılan bir membran türüdür ve endüstriyel alanda, pervaporasyon yöntemiyle birçok organik çözücünün sulu karışımlarından ayrılmasında

kullanılmaktadır. PVA hidrofilik bir polimer olup suya karşı yüksek oranda seçiciliğe sahiptir. Buna karşın, PVA'nın sulu çözeltilerinde kararlılığı azdır. Kararlılığı, çapraz bağlama ile arttırılabilir ama bu işlemler PVA'nın hidrofilik karakterlerinin azalmasına neden olur. PVA membranları ayrıca alaşım membran hazırlama, aşı kopolimer sentezleme ya da yapıya hidrofilik gruplar sokulmak sureti ile modifiye etmekle de mümkündür (2).

Yapılan proje çalışmasında PVA-g-PNIPAAm kopolimerlerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması, membranlarının oluşturulması ve çeşitli alkol-su karışımlarının pervaporasyon tekniği ile ayrılması gerçekleştirilmiştir.

1.1.PERVAPORASYON

Pervaporasyon; seçici membranlardan sıvı-sıvı karışımlarını ayırmada kullanılan membran esaslı bir tekniktir. Membrandan kütle transferi çözelti-difüzyon prensibi ile üç adımda gerçekleşir, bu geçiş membran yüzeyinde sıvının sorpsiyonu, membrandan sıvının difüzyonu, ve membranın akış kısmında buhar formda absorplanan moleküllerin desorpsiyonu şeklindedir. Düşük maliyet, uygun akı ve yüksek seçicilik gibi önemli avantajlara sahip olan pervaporasyon işlemi gelecek vaad eden bir ayırma tekniğidir. Pervaporasyon tekniğinden sulu karışımlardan uçucu organik bileşiklerin uzaklaştırılması için yaygın bir şekilde faydalanılır. Pratikte, bu yöntem azeotropik karışımların ve yakın kaynama noktalı karışımlar ile izomerlerin ayrılmasında ve eser miktardaki maddelerin uzaklaştırılmasında da kullanılır. Bu uygulamalarda, organik karışımlar membranın bozunmasına veya şişmesine neden olarak membranın performansını olumsuz yönde etkilerler. Membran kararlılığını arttırmak amacıyla çapraz bağlama ve alaşım polimerik membran materyalleri hazırlama gibi bazı yöntemler uygulanmıştır. Diğer bir yaklaşım ise, kimyasal ve termal kararlılığa sahip seramik materyalleri polimer ile uyumlu hale getirmektir. Bu uyum daha çok çözültiden dökme, kaplama, çapraz bağlama ve kaplamayı birlikte yapma, asimetric yapıdaki inorganik materyalleri polimer matriks içine toz halinde dağıtma ya da gözenekli seramik desteği bir polimer ile doldurup, ardından çapraz bağlama gibi fiziksel işlemlerle sağlanmaktadır.

Pervaporasyon; membranın ayrılacak karışımın sıvı fazı ile ayrılan ürünün buhar fazı arasında bir bariyer meydana getirmesinden dolayı, diğer membranlı ayırma yöntemlerinden farklıdır. Ayrılacak olan organik karışım atmosferik basınçta membranla temas halindedir. Ürün membranın diğer tarafından vakum uygulanarak veya inert gaz akışıyla buhar fazda alınır ve sıvı azot tuzaklarda toplanır.

1.2. Pervaporasyon Yöntemi

1917 yılında kolodyum membrandan suyun buharlaştırılması Kober tarafından yayın haline getirilmiş ve bu işleme pervaporasyon denilmiştir. Bununla beraber, sıvı karışımlarının ilk ayrımının Kahlenberg tarafından kauçuk membranlar kullanılarak 1906 yılında yapıldığı kaydedilmiştir. Son yıllarda membran kullanılarak yapılan yeni ayırma işlemleri dikkat çekmektedir. İlk kez 1950 yılında polimerik bir membran kullanılarak organik karışımların ayrılması denenmiştir. Bu yeni ayırma prosesi pervaporasyon olarak adlandırılmıştır. Bu teknik terim "permeation" ve "evaporation" kelimelerinden türetilmiştir. Bu günlerde pervaporasyon prosesleri oldukça gelişmiş ve özellikle alkolden suyun ayrılması amacıyla kullanılmıştır. Su/dioksan, su/asetik asit, benzen/sikloheksan ve oksijen ya da mksilen/p-ksilen karışımlarının ayrılması örnek olarak verilebilir.

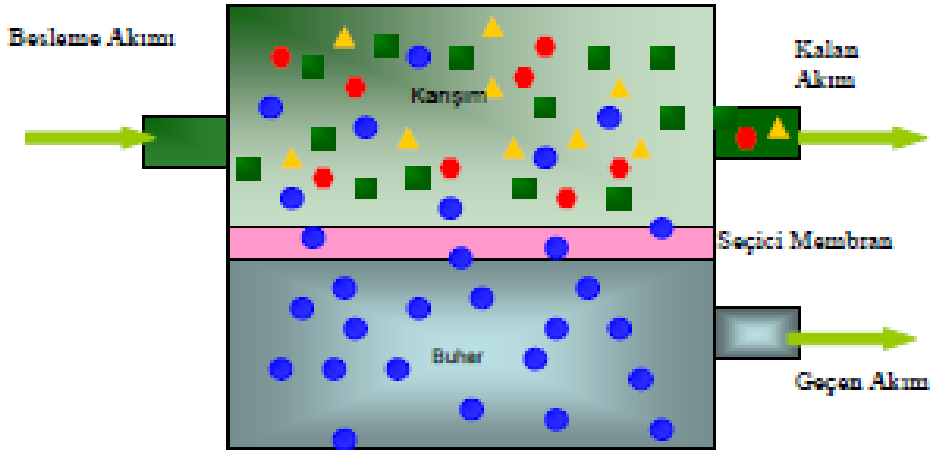
Pervaporasyonda ayrılacak sıvı karışımı membranın bir yüzeyi ile temas halindedir. Kütle akışı, hücrenin alt tarafının basıncının üst tarafa göre vakum uygulayarak ya da taşıyıcı gaz kullanarak, düşük tutulması ile sağlanmaktadır. Pervaporasyon; besleme çözeltisi tarafından membrana seçici sorpsiyon, membranda seçici difüzyon ve membranın diğer tarafından ürünün desorpsiyonu şeklinde üç aşamada gerçekleşmektedir. Membran iki faz arasında (sıvı ve buhar fazları) seçici geçirgen bir bariyer olarak davranır. Geçişin başlayabilmesi için çözeltinin buharlaşma ısısının sağlanması gerekmektedir.

Pervaporasyon işlemi üç aşamada gerçekleşmektedir;

1. Besleme tarafında membrana seçici sorpsiyon
2. Membranda seçici difüzyon
3. Membranın diğer tarafından ürünün desorpsiyonu

Pervaporasyon; kütle ve ısı transferinin olduğu kompleks bir işlemdir. Membran, sıvı ve buhar fazları arasında bariyer tabaka gibi davranır ve beslemeden ürüne doğru faz geçişi oluşur. Geçişin olabilmesi için buharlaşma ısısının sağlanması gerekmektedir.

Pervaporasyon prosesinin basit gösterimi Şekil 1.2. ile verilmiştir.



Pervaporasyon, membranın üçüncü bir bileşen gibi davrandığı ekstraksiyonlu destilasyona benzer. Ancak destilasyonda ayırma prensibi sıvı buhar dengesine dayanırken, pervaporasyonda ayırma çözelti-difüzyon mekanizması üzerinden yürür. Diğer taraftan ürünün gaz fazında elde edilmesi nedeniyle, gaz ayırımı yöntemine benzemekle birlikte, gaz ayırımında gazın membranla etkileşimi, pervaporasyonda sıvının membranla etkileşiminden daha zayıftır.

1.3. Pervaporasyon Tekniğinin Kullanıldığı Alanlar

Pervaporasyon, özellikle bilinen tekniklerle ayrılması güç olan azeotropik karışımların, yakın kaynama noktalı karışımların ayrılmasında etkin olarak kullanılabilir. Bunlardan başka, ısıya duyarlı ürünlerin eldesinde (gıda ve ilaç endüstrisinde), meyve sularının deriştirilmesinde, eser miktar safsızlıkların giderilmesinde, organik kirleticilerin deriştirilmesinde, atık sulardan uçucu organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında, analitik uygulamalarda (zenginleştirme) kullanılabilir. Kullanım alanı çok olduğu için bunları iki sınıfa ayırmak mümkündür (2).

1. Sulu karışımların ayrılması

a) Organik çözücülerden (DMF, asetik asit) ya da alkollerden küçük miktar suyun uzaklaştırılması (klorlu hidrokarbonlardan su uzaklaştırılması)

b) Sudan küçük miktarda organik çözücülerin uzaklaştırılması; fermentasyon ürününden alkolün uzaklaştırılması, atık sulardan uçucu organik kirleticilerin (aromatiklerin, klorlu hidrokarbonların) uzaklaştırılması

2. Susuz karışımların ayrılması

a) Polar/apolar karışımlar

i) Alkoller/aromatikler (metanol/toluen)

ii) Alkoller/alifatikler (etanol/hekzan)

b) Aromatik/alifatik karışımlar

i) Siklohekzan/benzen

ii) Hekzan/toluen

c) Doymuş/doymamış karışımlar

i) Bütan/büten

d) İzomerler

i) o-ksilen, m-ksilen, p-ksilen, stiren, etilbenzen

1.4. Pervaporasyon Membranları ve Karakterizasyonu

Membranlar yapı ve ayırma özelliklerine göre üç genel kısma ayrılmaktadır.

- Gözenekli membranlar (mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon)
- Gözenekli olmayan membranlar (pervaporasyon, gaz ayırma)
- Taşıyıcı membranlar

Pervaporasyon sisteminde anizotropik morfolojili, asimetric yapıli gözenekli olmayan (sık) membranlar tercih edilmektedir. Polimerik esaslı pervaporasyon membranları 80'li yılların başlarında geliştirilmiştir. Yoğun membran malzemesi, verilen bir ayırma sistemi için uygun hidrofilik/hidrofobik denge kriterini koruma özelliğine sahip olmalıdır.

Hidrofilik membranlar, genellikle organik çözeltilerden suyun uzaklaştırılmasında suyun geçişini sağlayan membranlardır. Ayrıca küçük alkol moleküllerinin (metanol ve/veya etanol) uzaklaştırılmasında da hidrofilik membranlar kullanılmaktadır.

Organofilik membranlar, sulu ve gaz akımlardan uçucu organik bileşiklerin giderilmesinde polar olmayan bileşiklerin geçişini sağlayan membranlardır.

Bir membranın hidrofilik/hidrofobik özelliklerini kontrol etmek ve ayarlamak için birkaç teknik uygulanmaktadır:

1. Hidrofilik polimerin hidrofobik polimerle karıştırılması
2. Polimerin çapraz bağlanması
3. İnert film üzerine seçici polimerin graft kopolimerizasyonu

Membran malzemesinin seçimi çözünme veya difüzyonundaki farklılığa göre yapılmaktadır. Polimerik malzemenin seçimi ise uygulama türüne bağlı olmaktadır.

Hidrofilik ve organofilik pervaporasyon için genellikle karma membran yapısı tercih edilmektedir. Kimyasal, mekaniksel ve ısı kararlılığına sahip olan karma kompozit membranlar düz tabaka şeklinde olmaktadır. Asimetrik gözenek yapıya sahip gözenekli destek membran, tekstil malzemesinden yapılmış bir taşıyıcı tabaka üzerine yerleştirilmektedir. Poliester, polietilen, polipropilen, polifenilen sülfür, politetrafluor etilen ve benzer elyaflar tekstil taşıyıcı tabaka olarak kullanılmaktadır. Kimyasal maddelere karşı etkili, ısısal ve mekaniksel özellikleri iyi olan poliakrilonitril, polieterimid, polisülfon, polietersülfon ve polivinilidinflüor gözenekli destek tabakasında kullanılmaktadır. Tüm bu polimer malzemeler, ayırma özelliklerine sahiptir ve su gibi polar maddeler için yüksek geçirgenlik özelliği göstermektedir. Bu altyapı, oldukça iyi ayırma özelliğindeki ince bir sık tabaka ile kaplanmaktadır. Bunun için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır.

Sık, hatasız, hidrofilik membranlar suya eğilimi yüksek olan farklı polimerlerden yapılmaktadır. Bu polimerler; hidroksil, ester ve eter veya karboksil gibi oksijen fonksiyonları

veya –imino, imido grupları olarak azot içermektedir. Bu membranların çözünürlüğünü engellemek için kaplama işleminden sonra çapraz bağlama işlemi yapılmaktadır. Tercih edilen hidrofil polimerler; polivinilalkol, polimidler, doğal polimerler, selüloz asetat ve alginat olarak verilmektedir.

Pervaporasyonda kullanılan kompozit membranlar aşağıda sıralanmaktadır:

1. PVA kompozitleri (su>>MeOH>>EtOH>>diğer organikler);
2. Silikon kompozitler (MeOH > EtOH > aldehitler > ketonlar >> su);
3. Modifiye selüloz esterler

Aromatikler > parafinler

Olefinler>parafinler

Dien > olefinler

n-parafinler > dallanmış parafinler,

Organofilik membranlar, çoğunlukla polimetilsiloksan (PDMS) veya polimetil oktilsiloksan'ın (POMS) çapraz bağlanmış silikonlarından oluşmaktadır.

Son yıllarda gözenekli alt yapının zeolit ile kaplanması veya amorf silisin yerleştirilmesi sonucu gözenek boyutunun moleküler boyuta azaltılmasını sağlayan inorganik ayırma tabakaları uygulanmaktadır.

Pervaporasyon sürecini karakterize etmek için genellikle iki parametre kullanılmaktadır. Bunlar, geçen bileşenlerin toplam akı değeri ve bileşen için membran seçiciliğidir (3).

Pervaporasyon sürecinde seçicilik (α), besleme ile geçen akımdaki sıvı bileşiminden hesaplanmaktadır;

$$\alpha = (P_{su} / P_{alkol}) / (F_{su} / F_{alkol}) \quad \text{Eşitlik 2.1.}$$

S : Seçicilik

P : Üründeki bileşenin mol kesri

F : Besleme çözeltisindeki bileşenin mol kesri

Toplam akı değeri ise, birim zamanda birim alandan geçen akım miktarı olarak hesaplanmaktadır;

$$J = W / A.t \quad \text{Eşitlik 2.2.}$$

J : Akı

W : Besleme çözeltisindeki ürünün kütlesi (kg)

A : Membran alanı (m²)

t: Pervaporasyon süresi (saat)

Zenginleştirme faktörü, pervaporasyon ayırma indeksi ve % şişme derecesi aşığıdaki formüller yardımıyla hesaplanmaktadır:

$$\beta = C_{sup} / C_{suF} \quad \text{Eşitlik 2.3.}$$

β : Zenginleştirme faktörü

C_{sup} : Üründeki suyun derişimi

C_{suF} : Besleme çözeltisindeki suyun derişimi

$$PSI = J.\alpha \quad \text{Eşitlik 2.4.}$$

PSI : Pervaporasyon ayırma indeksi

$$\% \text{ Şişme Derecesi} = \frac{\text{Şişmiş membran kütlesi} - \text{Kuru membran kütlesi}}{\text{Kuru membran kütlesi}} \times 100 \quad \text{Eşitlik 2.5.}$$

1.5.Membranlar ve Membranlarda Kütle Aktarımı

Pervaporasyonla ayırma yönteminde en önemli ayırma noktalarından biri yüksek akı ve seçicilik değerlerini verecek membranın hazırlanmasıdır. Membran performansını arttırma yönündeki durumlar Şu Şekilde sıralanabilir:

- Hidrofilik bir yapıya hidrofilik bir polimer eklenmesi ya da aŐılanması ile membran yüzeyinin modifiye edilmesi,
- Çapraz bağlama yapılması,
- Polimer karışımlarının kullanılması (harmanlama),
- Dolgu maddelerinin membrana eklenmesi (1).

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

PVA, α,α -Azobisiso Bütironitril Merck firmasından temin edilmiştir.

Aseton, 2-Propanol, N-izopropilakrilamid, Metanol Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Etanol Riedel-de Haen firmasından temin edilmiştir.

2.1.2. Kullanılan Cihazlar

FTIR: Poli(vinil alkol) (PVA) ve elde edilen poli(vinil alkol)-aşı-Poli(N-izopropilakrilamid) (PVA-aşı-PNIPAAm) aşı kopolimerinin FTIR spektrumları Bruker marka Vartex 70V FT-IR spektrum cihazı ile ölçülmüştür.

Element Analizi: Elde edilen poli(vinil alkol)-aşı-Poli(N-izopropilakrilamid) (PVA-aşı-PNIPAAm) aşı kopolimerinin C-, H-, N- miktarlarının tayini için elementel analiz Elementar varioMICRO cube Elemental Analiz Cihazı ile gerçekleştirildi.

Gaz Kromatografisi (GC): Pervaporasyonda elde edilen alkol-su karışımlarının analizi Shimadsu 2010 marka gaz kromatograf cihazı ile yapılmıştır. TRB Wax kolon (kolon uzunluğu 60 m), FID dedektör ve taşıyıcı gaz olarak da azot kullanılmıştır.

AFM: Poli(vinil alkol) (PVA) ve elde edilen poli(vinil alkol)-aşı-poli(N-izopropilakrilamid) (PVA-aşı-PNIPAAm) aşı kopolimerinin AFM görüntüleri Vecoo MultiMode V model cihazda alınmıştır.

SEM: Poli(vinil alkol) (PVA) ve elde edilen poli(vinil alkol)-aşı-Poli(N-izopropilakrilamid) (PVA-aşı-PNIPAAm) aşı kopolimerinin SEM görüntüleri JSM5600 30kV'luk Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) model cihazda alınmıştır.

Yukarıdaki temel cihazların yanında şu cihazlar da kullanılmıştır;

- Manyetik karıştırıcı (Corning PC-420, Amerika)

- Mikrometre (Mitutoyo, Japonya)
- Etüv (Nüve FN-120, Türkiye)
- Analitik terazi (Ohaus, Amerika)
- Santrifüj (Nüve NF 1215, Türkiye)
- Mikrodalga fırın (Milestone, Türkiye)

2.2. DENEYSEL YÖNTEM

2.2.1. Poli(vinil alkol)-aşı-Poli(N-izopropilakrilamid) Aşı Kopolimerinin Sentezi

Aşılama işlemi azot gazı atmosferinde, 250 mL'lik üç boyunlu balonda, geri soğutucu altında mikrodalgada gerçekleştirilmiştir. %5'lik (m/v) PVA çözeltisi saf su içerisinde, 85 °C'de su banyosunda 24 saat karıştırılarak elde edilmiştir. Çözeltiye gerekli miktarda N-izopropilakrilamid ilave edilmiş ve 70 °C'de 30 dakika süreyle azot gazı geçirilmiştir. Daha sonra karışıma 1 mL asetonda çözülmüş olan AIBN başlatıcısı ilave edilerek toplam çözelti hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Tepkimede ortamdan sürekli azot gazı geçirilmeye devam edilmiştir. Aşılama tepkimesi 15 dk, 1 saat, 2 saat, 3 saat sürelerde gerçekleştirilmiştir. Polimerleşme sonunda polimer çözeltisi soğuk aseton üzerine dökülerek çöktürülmüştür. Süzülerek elde edilen ürün, homopolimerin uzaklaştırılması amacıyla sokslet cihazı içerisinde metil alkolle 15 saat yıkanmıştır. Homopolimeri uzaklaştırılan aşı kopolimer 40 °C'de etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur.

Kopolimerlerdeki N-izopropilakrilamid aşılama yüzdesi element analizi ile tayin edilen azot miktarı temel alınarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır;

$$\%A_{ş1} = \frac{\%N}{14} \times M$$

Eşitlik 2.6.

M: N-izopropilakrilamidin molekül kütlesi (113 g/mol)

2.2.2. Membranların Hazırlanması:

Sabit tartıma getirilen PVA-aşı-PNIPAAm aşı kopolimerleri öğütölüp, belirli derişimlerde çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler belirli hacimlerde petri kaplarına dökölüp, tam kuruluğa kadar etüvde kurutulmuştur. Kurutulan membranların kalınlıkları ölçölerek 150 °C’de ısı olarak çapraz bağlanmıştır. Bu şekilde farklı kalınlıklarda membranlar elde edilmiştir.

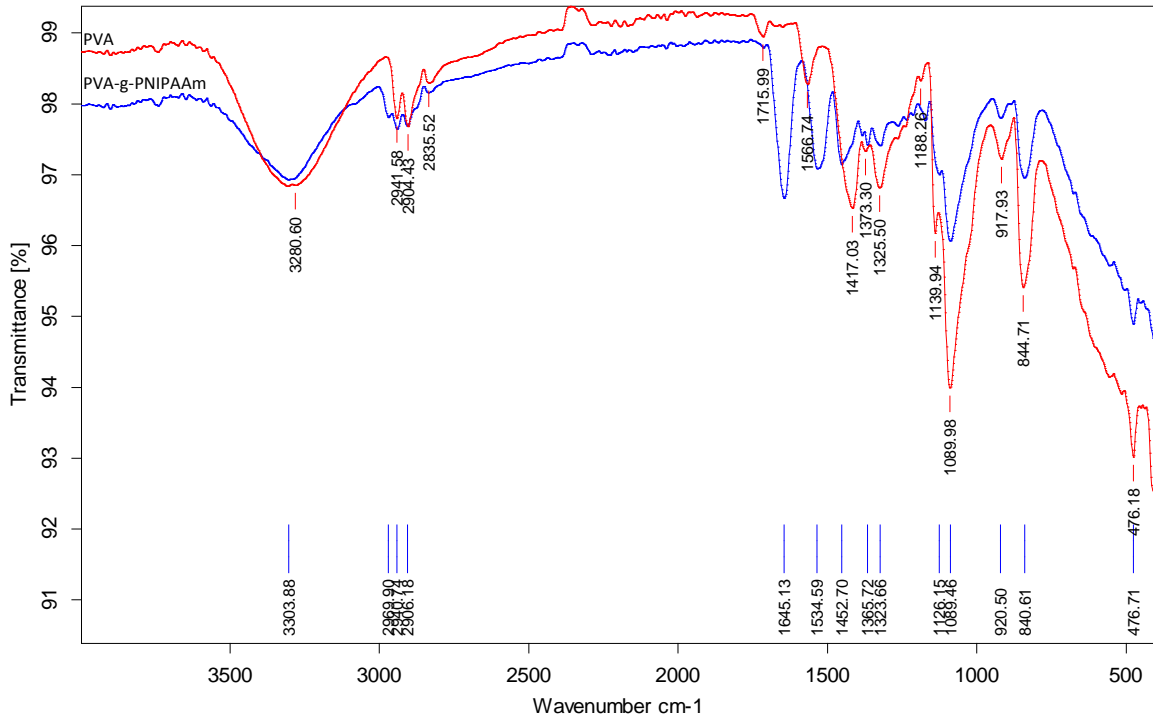
2.2.3. Hazırlanan Membranların Pervaporasyon İşlemlerinde Kullanılması:

Hazırlanan membranlar pervaporasyon hüccesine takılmıştır. Hüccre sıcaklığı ayarlanabilen sabit su banyosuna yerleştirilerek vakuma bağlanmıştır. Farklı derişimlerde etil alkol-su, izopropil alkol-su karışımları geçirilerek deneyler yapılmıştır. Ayrılan ürün sıvı azot ile soğutulmuş tuzaklarda toplanıp tartılarak etil alkol ya da izopropil alkol içerikleri GC’de kalibrasyon eğrileri kullanılarak bulunmuştur. Tuzaklarda toplanan ürün küccesinden akı ve ürün analizinden ayırma faktörü hesaplanmış ayrıca, zenginleşme faktörü, pervaporasyon ayırma indeksi ve % şişme derecesi de hesaplanmıştır.

3. SONUÇ VE TARTIŞMA

3.1. FTIR Sonuçları

Şekil 3.1’de Poli(vinil alkol) (PVA), poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPAAm) ve poli(vinil alkol)-aşı-poli(N-izopropilakrilamid) (PVA-aşı-PNIPAAm)’in FTIR spektrumları görülmektedir. PVA’nın FTIR spektrumunda, 3280 cm^{-1} ’de gözlenen geniş bant (O-H) gerilmesine, 2904 cm^{-1} ’de gözlenen düşük şiddetteki bandın alifatik (C-H) gerilmesine, 1566 ve 1715 cm^{-1} ’deki bantların %2’lik poliasetat ($-\text{COO}^-$) grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilmelere, 1417 cm^{-1} ’deki bandın (O-H) eğilmesine ve 1188 ve 1089 cm^{-1} ’de gözlenen bantların (C-O) gerilmelerine ait olduğu belirlenmiştir.



C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\ADMINISTRATOR\DESKTOP\NURAN ISIKLAN\PVA.0	PVA	PVA	21/12/2011
C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\ADMINISTRATOR\DESKTOP\NURAN ISIKLAN\F3.0	F3	F3	21/12/2011

Şekil 3.1. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm’in FTIR spektrumu

PVA-aşı-PNIPAAm’in FTIR spektrumunda 3280 cm^{-1} ’de gözlenen geniş bant (O-H) gerilmesine, 2906 ve 2940 cm^{-1} ’de gözlenen bandların ($-\text{CH}_2-$) gerilmesine, 1645 cm^{-1} ’deki

bandın (C=O) karbonil grubuna (amid 1 bağı), 1534 cm⁻¹'deki bandın alifatik (C-N) gerilmesine (amid 2 bağı), 1365 ve 1452 cm⁻¹'deki bandların PNIPAAm'deki -CH(CH₃)₂- yan zincirlerine karşılık geldiği görülmüştür. Aşılansmış kopolimerin FTIR spektrumunda PNIPAAm bantlarının görülmesi aşılamanın gerçekleştiğini doğrulamıştır.

Benzer sonuçlar literatürde rapor edilmiştir. Kim ve arkadaşları PVA ve PNIPAAm hidrojelini hazırlamışlar ve FTIR ile karakterize etmişlerdir. (4)

3.2. Element Analizi Ölçüm Sonuçları

PVA-aşı-PNIPAAm kopolimerlerinin element analizi ölçüm sonuçlarına göre aşılama yüzdeleri ve aşı verimliliği hesaplanmıştır. Aşılama süresi 15 dk ile 3 saat arasında değiştirilmiştir. 15 dk'dan 2 saate kadar olan aşılamalarda aşılama yüzdeleri ve aşı verimliliği artarken 3 saatlik aşılama bir miktar azalmıştır. Aşı kopolimerlerin aşılama yüzdeleri ve aşı verimliliği Tablo 3.2'de görülmektedir.

Tablo 3.2. PVA-aşı-PNIPAAm aşı kopolimerlerinin aşılama yüzdeleri

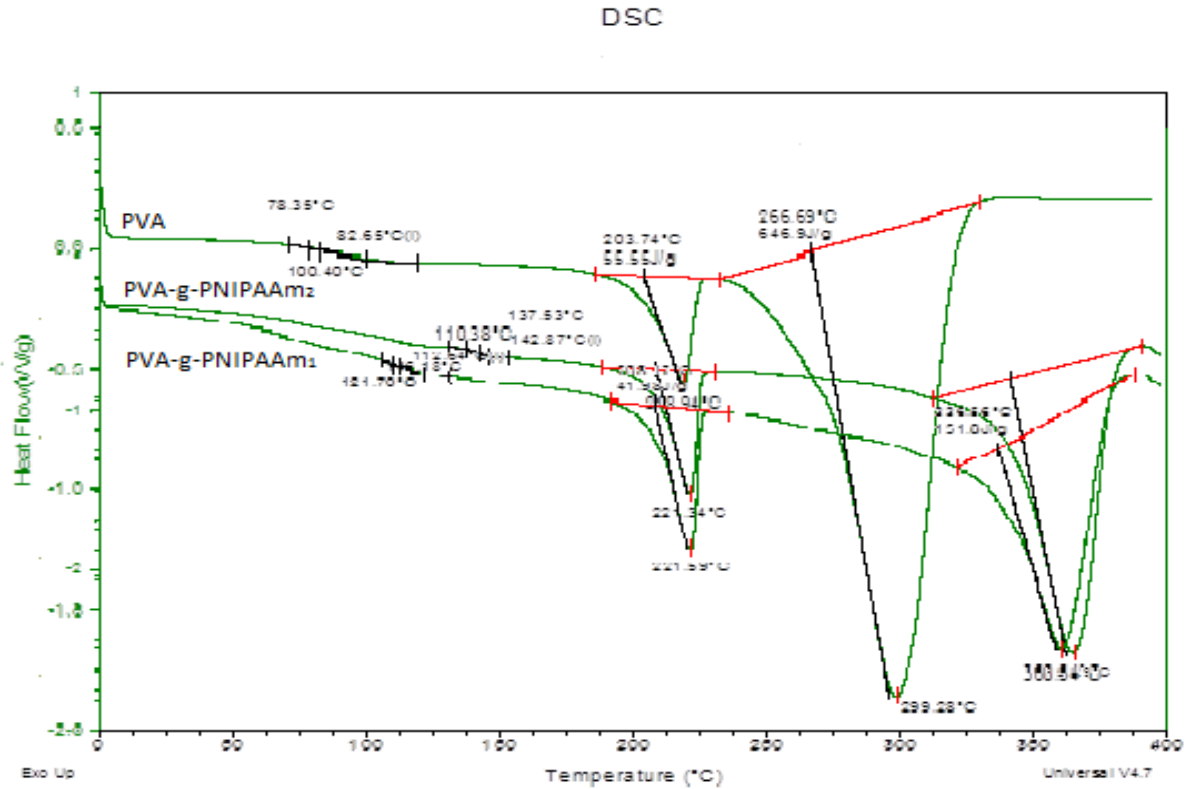
Polimer	Aşılama Yüzdesi (%)	Aşı verimliliği (%)
PVA-aşı-PNIPAAm ₁	10,9	19,39
PVA-aşı-PNIPAAm ₂	29,6	56,40
PVA-aşı-PNIPAAm ₃	51,6	89,63
PVA-aşı-PNIPAAm ₄	40,7	85,03

3.3. DSC Sonuçları

Şekil 3.2.'de PVA, (PVA-aşı-PNIPAAm)₁ (Aşı verimi %29,6) ve (PVA-aşı-PNIPAAm)₂ (Aşı verimi %40,7)'in DSC diyagramları görülmektedir. DSC diyagramlarından PVA'nın T_g değeri 82,65°C, (PVA-aşı-PNIPAAm)₁ ve (PVA-aşı-PNIPAAm)₂ kopolimerinin

T_g değerleri sırasıyla 112,64°C ve 142,87°C olarak belirlenmiştir. Aşı kopolimerdeki NIPAAm miktarının artmasıyla aşı kopolimerin T_g değerinin arttığı görülmektedir. PVA ana zincirine NIPAAm'in girmesi ile PVA'daki serbest hacim azalmakta ve yapının daha düzenli olmasından dolayı T_g değerini arttırmaktadır.

DSC sonuçlarından (PVA-aşı-PNIPAAm)₁'in erime noktası 221,19 °C, bozunma noktası 360,54 °C ve (PVA-aşı-PNIPAAm)₂'in erime noktası 221,34 °C, bozunma noktası 365,29 °C olarak bulunmuştur. PVA ana polimer zincirindeki hidroksil grupları birbirine komşudur. PVA-aşı PNIPAAm'deki PVA kısımlarındaki hidroksil grupları ise kısmen izole olmuştur. Bunun sonucunda, saf PVA'nın termal bozunması PVA-aşı-PNIPAAm aşı kopolimerindeki PVA kısımlarından daha kolaydır. Yapıya katılan PNIPAAm'in miktarı arttıkça hidroksil grupları azalır ve bozunma sıcaklığı artar.(5)



Şekil 3.2. PVA, (PVA-aşı-PNIPAAm)₁ ve (PVA-aşı-PNIPAAm)₂'in DSC diyagramı

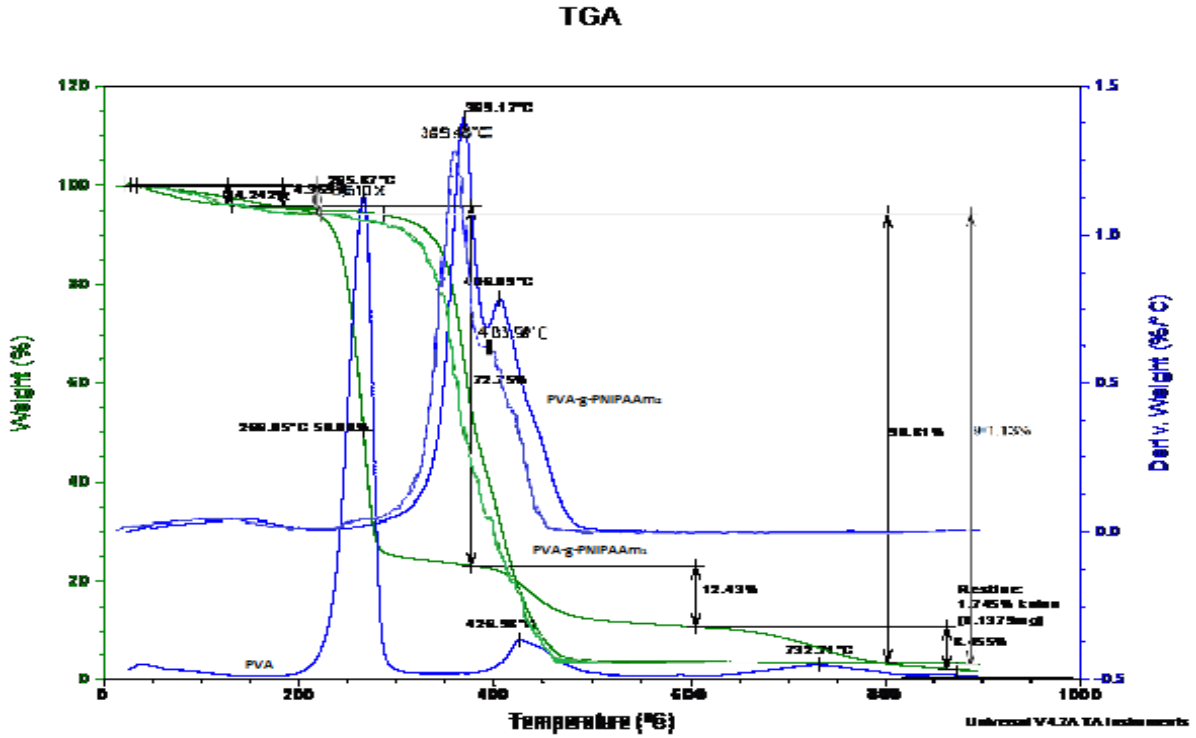
3.4. TGA Sonuçları

Şekil 3.3’de PVA, (PVA-aşı-PNIPAAm)₁ (Aşı verimi %29,6) ve (PVA-aşı-PNIPAAm)₂ (Aşı verimi %40,7)’in TGA sonuçları verilmiştir. PVA’nın termogramında 200-300 °C ve 400-500 °C sıcaklık aralıklarında iki aşamada ısıl bozunmaya uğradığı gözlenmiştir. 200-300 °C sıcaklık aralığında polimerin kütlesinin yaklaşık %72,75’ini kaybettiği maksimum bozunma hızını gösterdiği sıcaklık 265,87 °C’dir ve bu sıcaklıkta PVA’nın ısıl parçalandığı kabul edilmektedir. 400-500 °C sıcaklık aralığında ve polimerin kütlesinin yaklaşık %12,4’ünü kaybettiği maksimum bozunma hızını gösterdiği sıcaklık 426,98 °C’dir. PVA’nın termogramından kütlesinin %50’sini kaybettiği sıcaklık 266,05 °C olarak bulunmuştur.

(PVA-aşı-PNIPAAm)₁’in termogramında 300-400 °C ve 400-500 °C sıcaklık aralıklarında iki aşamada ısıl bozunmaya uğradığı gözlenmiştir. 300-400 °C sıcaklık aralığında polimerin kütlesinin yaklaşık %55,48’ini kaybettiği maksimum bozunma hızını gösterdiği sıcaklık 368,15 °C’dir. 400-500 °C sıcaklık aralığında ve polimerin kütlesinin yaklaşık %35,96’sını kaybettiği maksimum bozunma hızını gösterdiği sıcaklık 405,5 °C’dir. PVA-aşı-PNIPAAm₁’in termogramından kütlesinin %50’sini kaybettiği sıcaklık 379,12 °C olarak bulunmuştur.

(PVA-aşı-PNIPAAm)₂’in termogramında 300-400 °C ve 400-500 °C sıcaklık aralıklarında iki aşamada ısıl bozunmaya uğradığı gözlenmiştir. 300-400 °C sıcaklık aralığında polimerin kütlesinin yaklaşık %52,89’ini kaybettiği maksimum bozunma hızını gösterdiği sıcaklık 368,6 °C’dir. 400-500 °C sıcaklık aralığında ve polimerin kütlesinin yaklaşık %39,26’sını kaybettiği maksimum bozunma hızını gösterdiği sıcaklık 407,93 °C’dir. PVA-aşı-PNIPAAm₂’in termogramından kütlesinin %50’sini kaybettiği sıcaklık 381,36 °C olarak bulunmuştur.

PVA ve aşı kopolimerlerin TGA termogramları incelendiğinde, aşılama ve aşılama yüzdesinin artmasıyla termal dayanımın arttığı gözlemlenmiştir. (5,6)



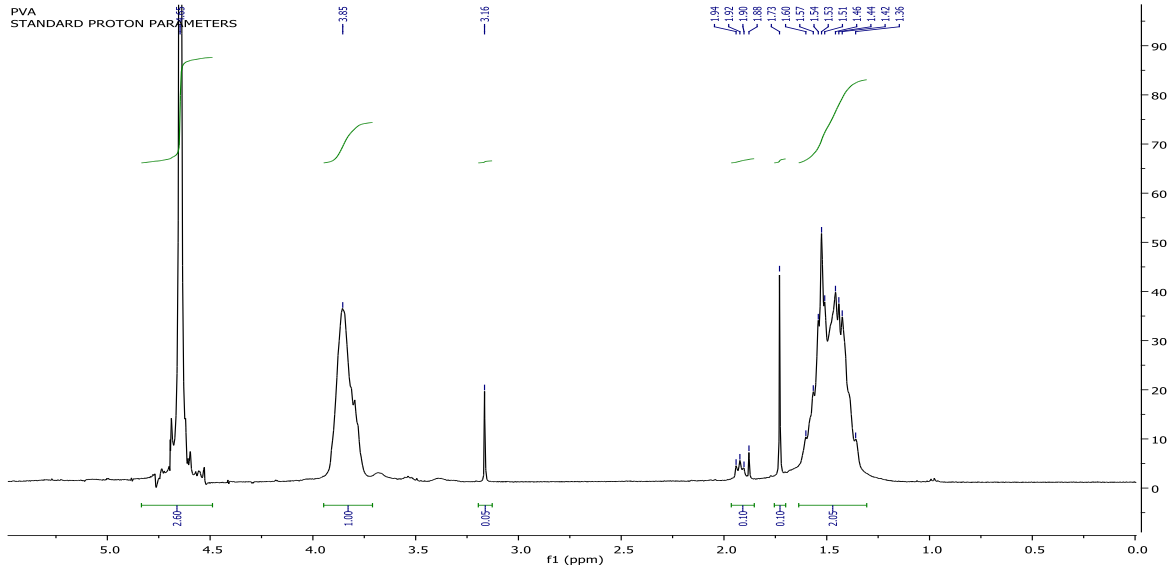
Şekil 3.3.PVA, (PVA-aşı-PNIPAAm)₁ ve (PVA-aşı-PNIPAAm)₂'in TGA Termogramı

3.5. ¹H-NMR Sonuçları

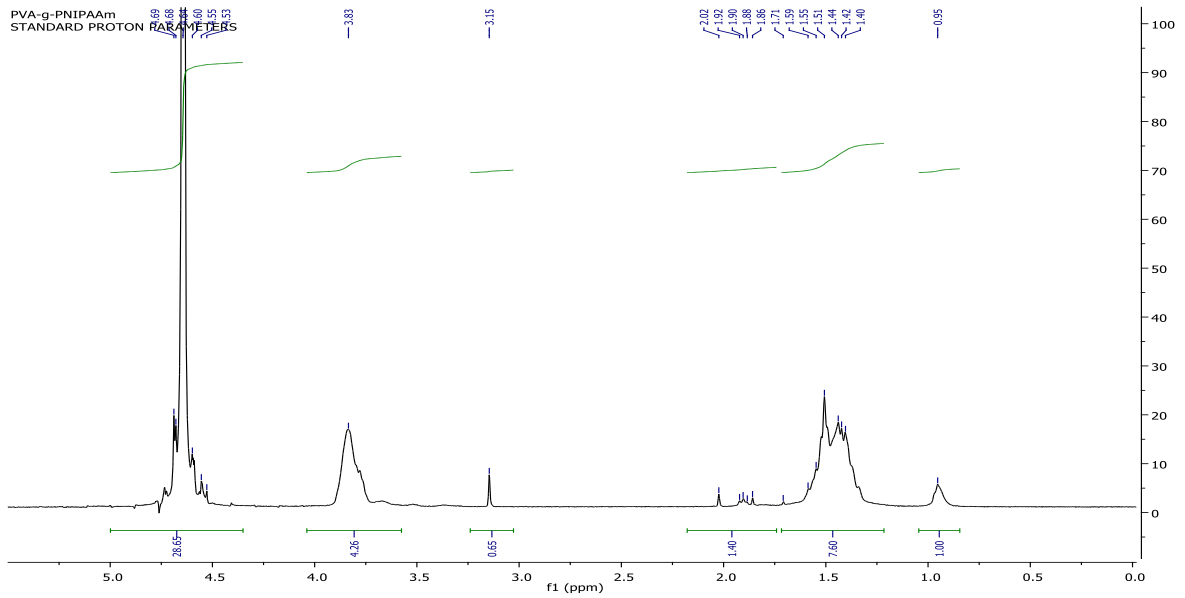
PVA'nın ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.4.'de verilmiştir. Spektrumda PVA ve poli(vinil asetat)'daki -CH₂- protonlarına ait pikler 1,5 ppm'de çoklu pik olarak çıkmıştır. Yaklaşık 1,7 ppm'de görülen pik poli(vinil asetat)'ın yapısındaki -CH₃- protonlarından kaynaklanmaktadır. 3,8 ppm ile 4 ppm aralığındaki çoklu pik PVA ve poli(vinil asetat)'daki -CH- protonlarına aittir. PVA'nın yapısındaki ve çözücüden gelen -OH- protonları 4,5 ppm ile 4,8 ppm aralığında çıkmıştır.

(PVA-aşı-PNIPAAm)₁ (Aşı verimi %29,6)'in ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.5.'de verilmiştir. Spektrumda NIPAAm'e ait -CH₃- protonlarından kaynaklanan pik 1 ppm'de görülmektedir. PVA ve poli(vinil asetat)'daki -CH₂- protonlarına ait pikler 1,5 ppm'de çoklu

pik olarak çıkmıştır. Yaklaşık 1,7 ppm'de görülen pik poli(vinil asetat)'ın yapısındaki -CH₃- protonlarından kaynaklanmaktadır. 3,8 ppm ile 4 ppm aralığındaki çoklu pik PVA ve poli(vinil asetat)'daki -CH- protonlarına aittir. PVA'nın yapısındaki ve sudan gelen -OH- protonları 4,5 ppm ile 4,8 ppm aralığında çıkmıştır (7,8).



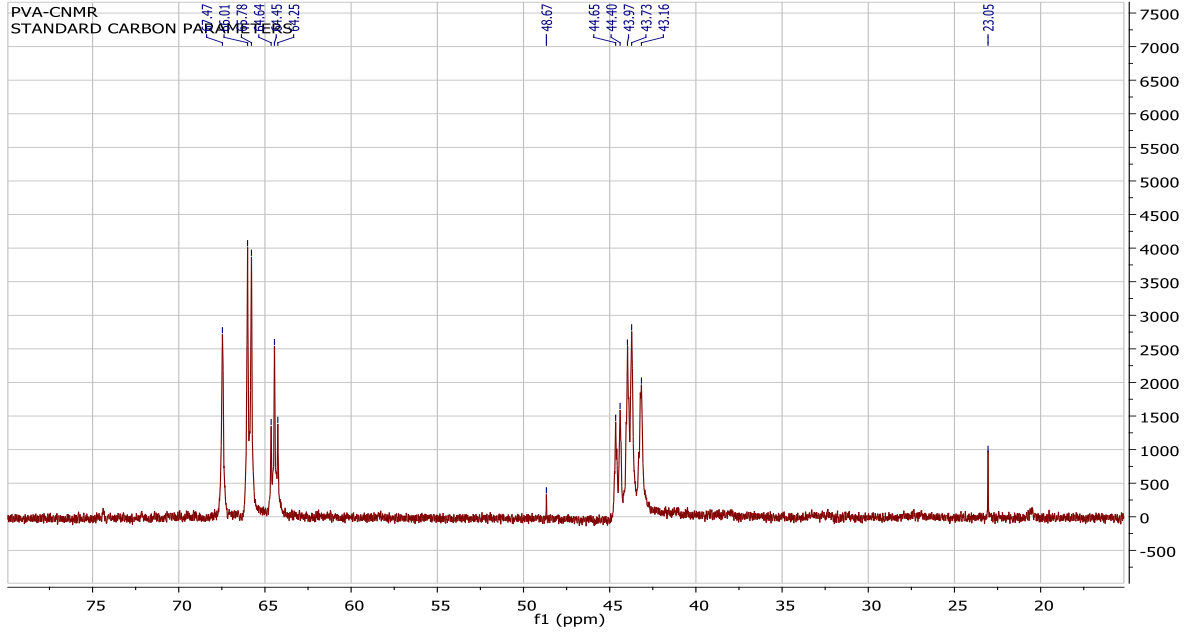
Şekil 3.4. PVA'nın ¹H-NMR Spektrumu



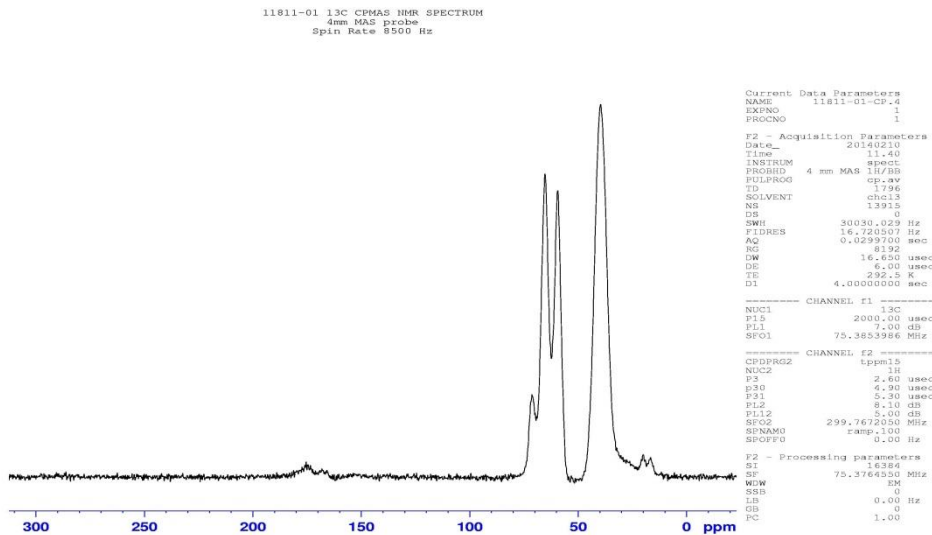
Şekil 3.5. (PVA-aşı-PNIPAAm)₁'in ¹H-NMR Spektrumu

3.6. ^{13}C -NMR Sonuçları

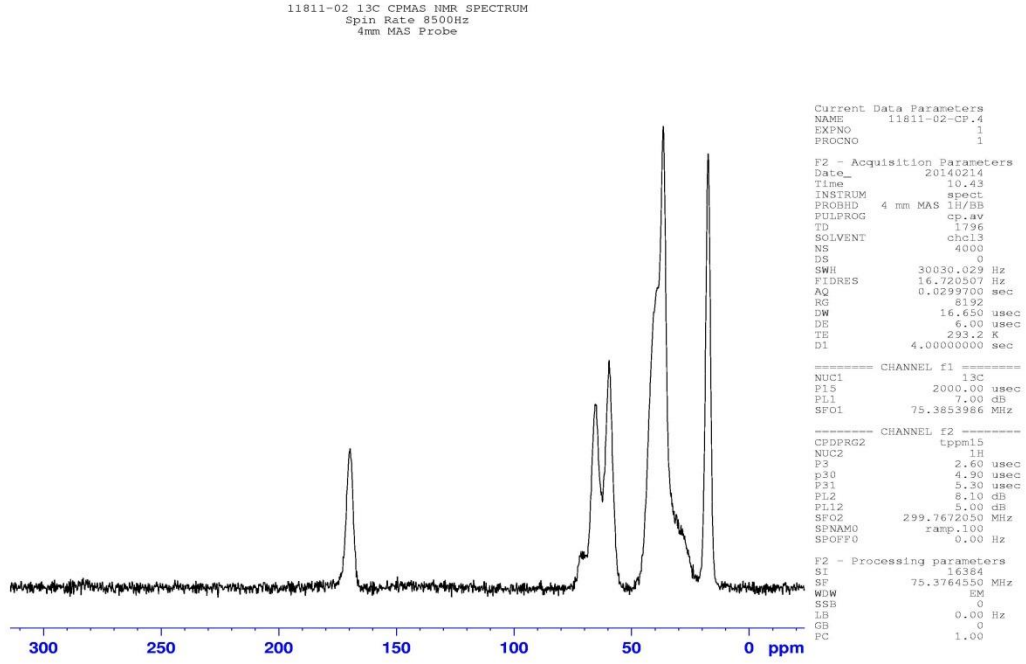
PVA'nın ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.6.'da verilmiştir. Spektrumda poli(vinil asetat)'daki $-\text{CH}_3-$ karbonlarına ait pik 23 ppm'de çıkmıştır. 42 ppm ile 45 ppm aralığında görülen çoklu pik $-\text{CH}_2-$ karbonlarından kaynaklanmaktadır. 64 ppm ile 68 ppm aralığındaki çoklu pik $-\text{OH}-$ 'ın bağlı olduğu ve poli(vinil asetat)'daki $-\text{CH}-$ karbonlarına aittir. (9)



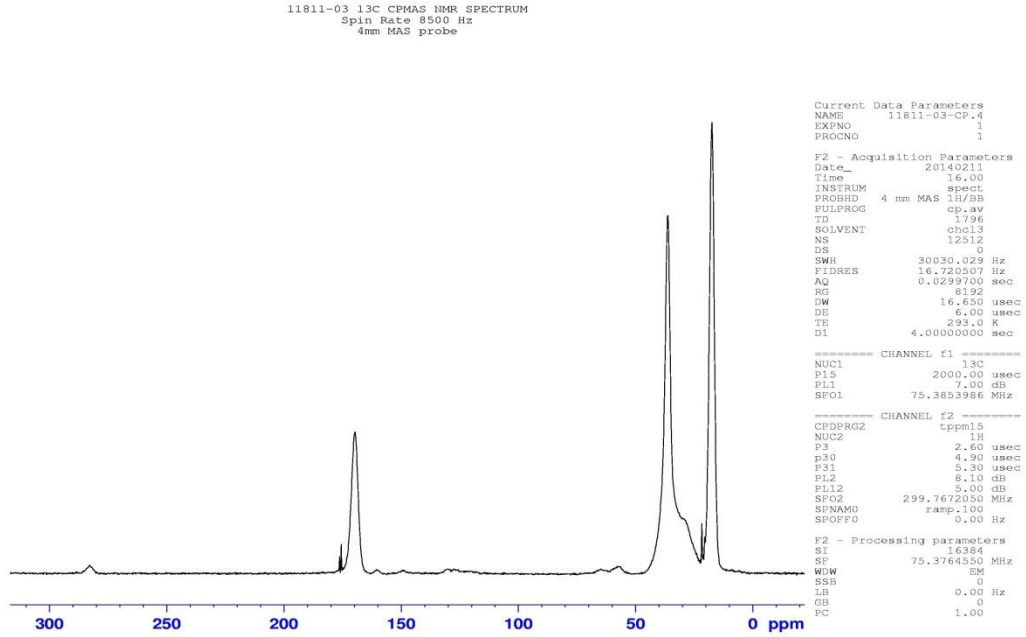
Şekil 3.6.a Sıvı- ^{13}C -NMR PVA



Şekil 3.6.b Katı- ^{13}C -NMR PVA



Şekil 3.6.c Katı-¹³C-NMR PVA-aşı-PNIPAAm

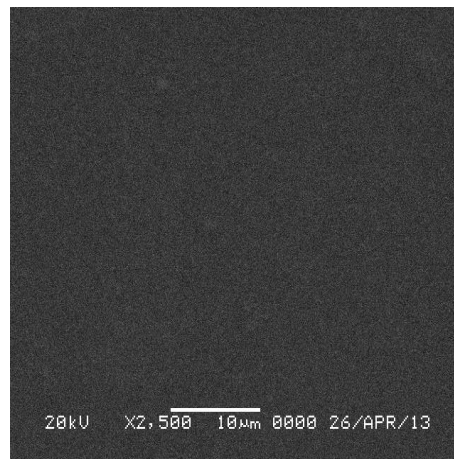
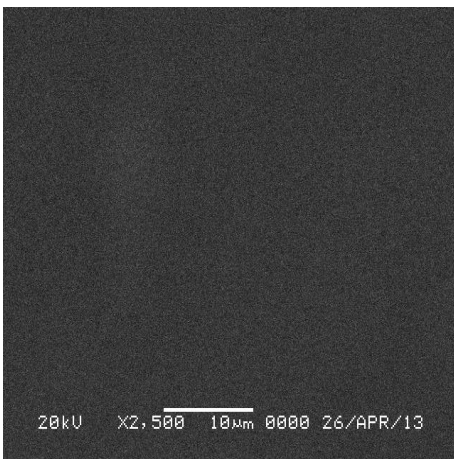
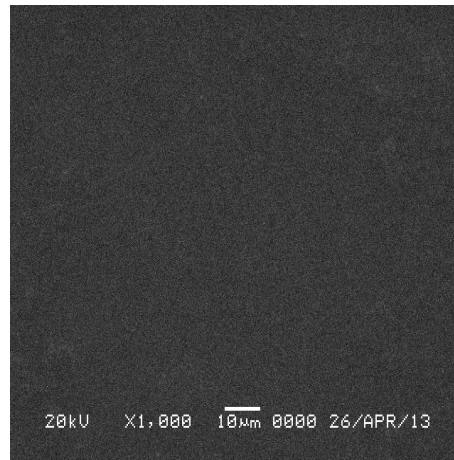
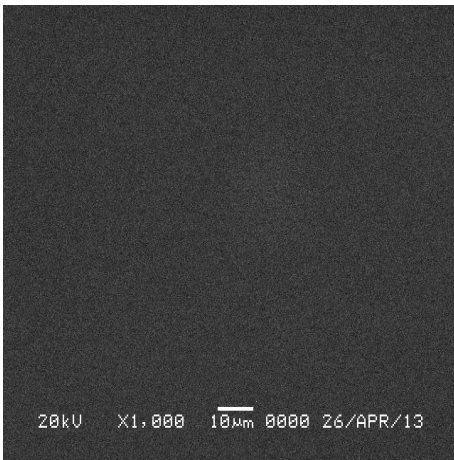
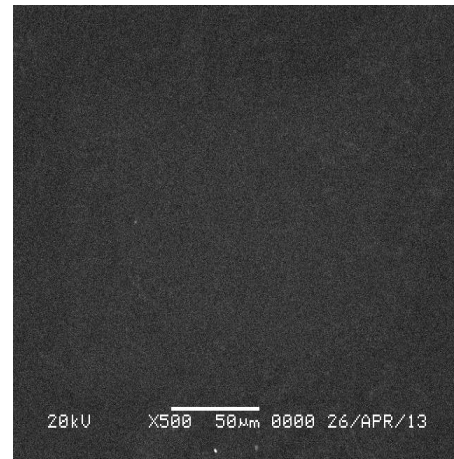
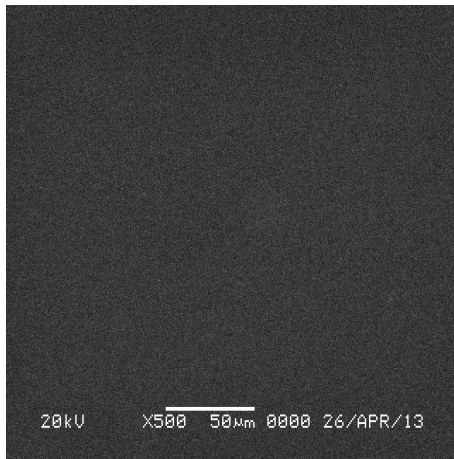


Şekil 3.6.d Katı-¹³C-NMR PNIPAAm

Çözünürlük problemlerinden dolayı Katı-¹³C-NMR analizleri yaptırılmış ve sonuçlar şekil 3.6.b.-d.'de sunulmuştur. Spektrumlar incelendiğinde yaklaşık 20 ppm'deki pik izopropil gruplarındaki -CH₃- karbonundan ve 175 ppm'deki pikin ise akrilamid gruplarındaki -C=O karbonundan kaynaklanan pikler PVA'ya NIPAAm'in aşılandığını göstermektedir.

3.7. SEM Sonuçları

PVA ve (PVA-aşı-PNIPAAm)₂ (Aşı verimi %40,7) membranların yüzey morfolojisinin incelenmesi amacı ile SEM görüntüleri alınmıştır. Görüntüler Şekil 3.1.a. ve Şekil 3.1.b.'de verilmiştir. Sonuçlardan tüm membranların pürüzsüz ve homojen oldukları, aşılama ve ısıl çapraz bağlama işlemleri sırasında değişimlerin oluşmadığı gözlenmiştir. Burada yorum yapmak zor olmasına rağmen, bu durum aşılama ve çapraz bağlanan kısımların membran yüzeyinde homojen bir yapı oluşturduklarının kanıtıdır (6).

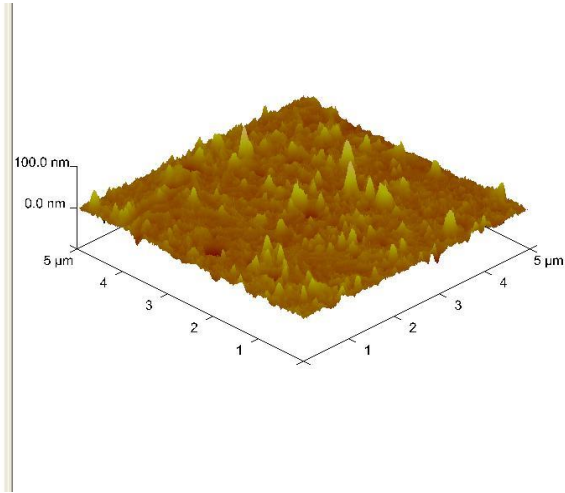


Şekil 3.7.a. PVA'nın SEM Görüntüleri

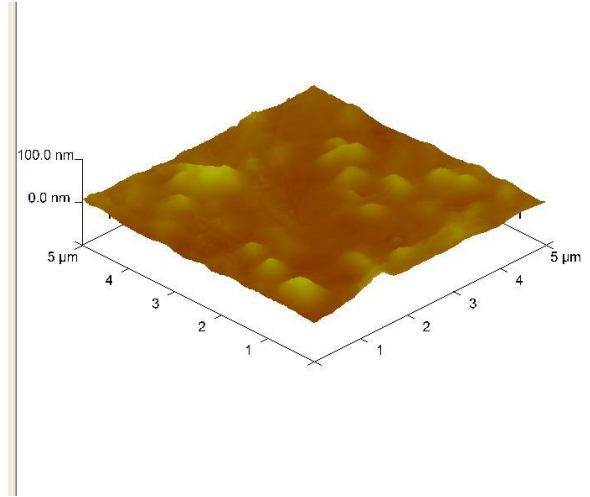
Şekil 3.7.b. (PVA-aşı-PNIPAAm)₂'in SEM Görüntüleri

3.8. AFM Sonuçları

SEM görüntülerini desteklemek ve membran yapılarını daha ayrıntılı incelemek amacıyla PVA ve (PVA-aşı-PNIPAAm)₂ (Aşı verimi %40,7)'in AFM fotoğrafları çekilmiş ve sırasıyla Şekil 3.2.a. ve 3.2.b.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8.a. PVA'nın AFM Fotoğrafları



Şekil 3.8.b. (PVA-aşı-PNIPAAm)₂'in AFM Fotoğrafları

AFM fotoğrafları incelendiğinde aşılansmış polimer membranın görüntüsü daha dalgalı bölgeler içermektedir ve bu dalgalı bölgeler eşit dağılım göstermektedir. PVA membranın yapısına bakıldığında pürüzlülüğün küçük iğneler şeklinde olduğu buna karşın PVA-aşı-PNIPAAm membranın yapısına bakıldığında ise pürüzlülüğün küçük yumrular şeklinde daha geniş çaplı şekiller oluşturduğu gözlemlenmiştir.

Gaume ve arkadaşları organik güneş pillerinin ultra çok tabakalı kapsüllenmesi için PVA/kil nanokompozit optimizasyonu çalışmalarında PVA ve PVA/kil nanokompozit filmlerin AFM görüntülerini incelemişler ve saf PVA film yüzeyinin pürüzsüz olduğunu, PVA/kil nanokompozit görüntüsünde ise kil miktarının artmasıyla pürüzlülüğün arttığını saptamışlardır (10).

Proje önerisinde GPC analizinin yapılması planlanmasına rağmen, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Gazi Üniversitesi ve Tübitak Araştırma Laboratuvarlarında su bazlı kolona sahip GPC cihazı bulunmadığı için bu analiz yapılamamıştır.

3.9. Pervaporasyon Çalışmaları

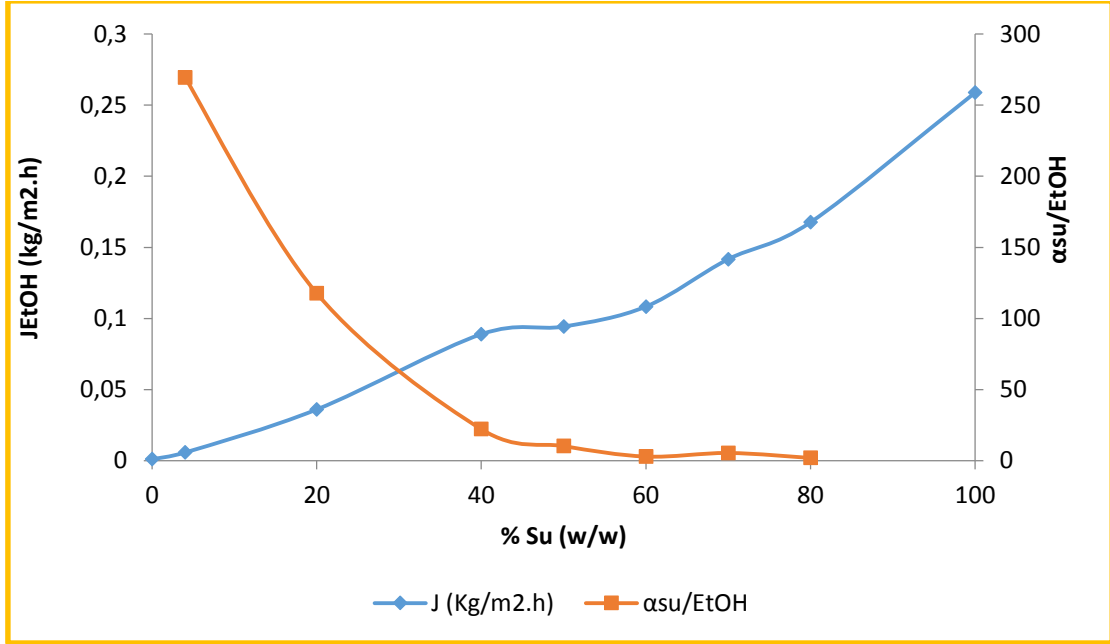
3.9.1. Pervaporasyonda Kullanılacak Olan Alkolün Seçilmesi:

Pervaporasyon işlemi 49 µm kalınlıkta, 150 °C'de 1 saat ısıtılıp çapraz bağlanan PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm membranlar kullanılarak, 40 °C'deki su banyosuna yerleştirilen pervaporasyon hücresinde, vakum altında, 1 saat geçiş yapılarak gerçekleştirilmiştir.

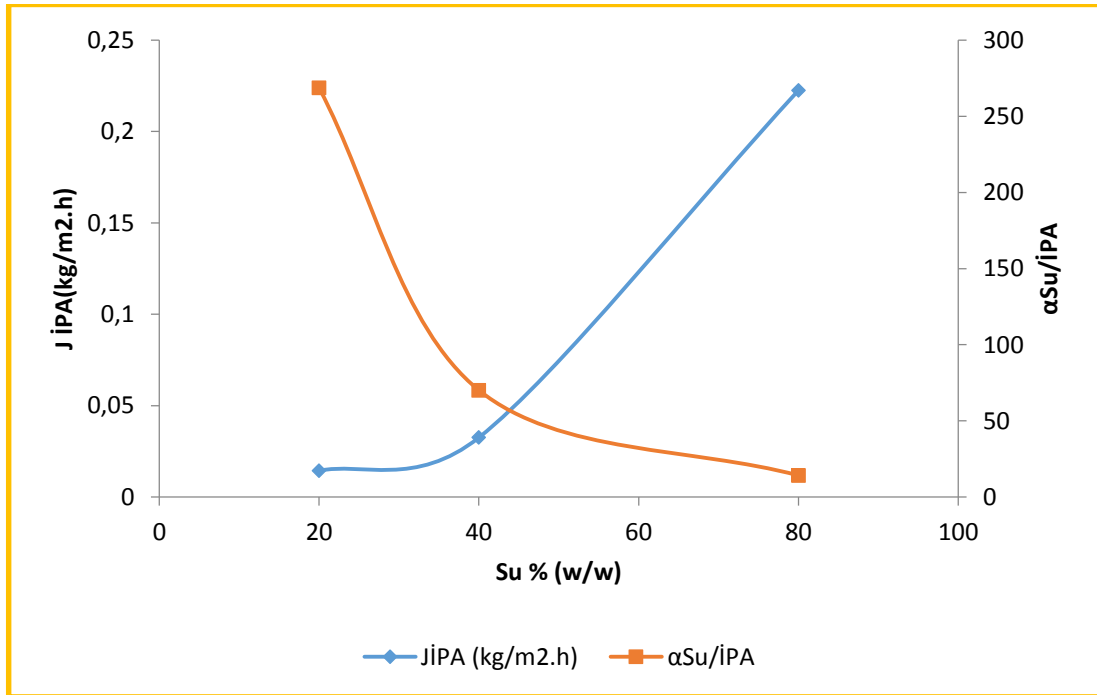
Çalışmanın bu kısmında pervaporasyonda kullanılacak olan alkolün seçimine karar verilmiştir. Bu amaçla aynı derişimde bütanol/su, etil alkol/su ve izopropil alkol/su çözeltileri hazırlanmış aynı sabit koşullarda pervaporasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar karşılaştırıldığında bütanol su ile süspansiyon oluşturduğundan pervaporasyon çalışmaları için uygun görülmemiştir.

Farklı derişimlerde etil alkol-su ve izopropil alkol-su karışımları hazırlanmıştır. Karışımlar GC'de analiz edilerek % su bileşimine karşı alan şiddetleri grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen grafiğin doğru denklemi hesaplanmıştır. Pervaporasyon çalışması sonucu elde edilen etil alkol-su ve izopropil alkol-su karışımları da GC'de analiz edilmiş elde edilen alanlar

doğru denklemi kullanılarak alkol-su y¼zdeleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 3.9-3.10'daki grafiklerde gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Etil Alkol-Su Akı ve Seçicilik Grafiği



Şekil 3.10. İzopropil Alkol-Su Akı ve Seçicilik Grafiği

Etil alkol ve izopropil alkol geçişleri karşılaştırıldığında aralarında akı ve seçicilik yönünden çok fazla fark gözlenmemiş, litratürde etil alkol ile pervaporasyon çalışmaları daha fazla bulunduğundan dolayı pervaporasyon kısmında izopropil alkolle devam edilmesine karar verilmiştir.

3.9.2. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm membranlardan İzopropil Alkol-Su Karışımlarının Analiz Sonuçları

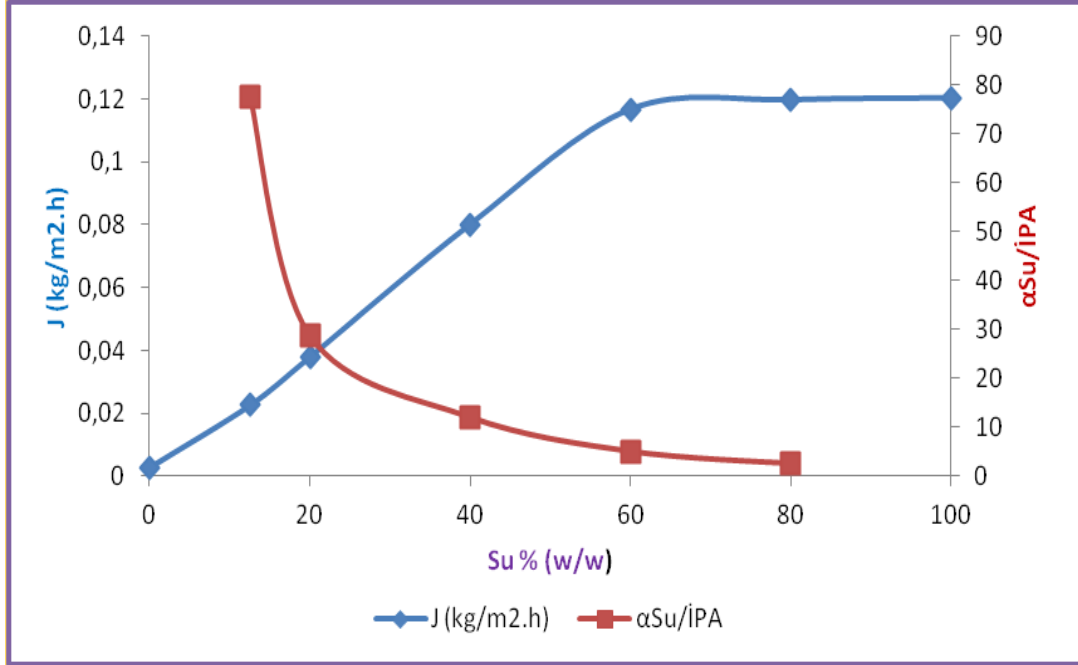
3.9.2.1. Besleme Derişiminin Akı ve Seçiciliğe Etkisi

Pervaporasyon işlemi 150 °C’de 1 saat ısıtılı çapraz bağlanan, yaklaşık 90 µm kalınlıkta PVA ve PVA-aşı-NIPAAm (aşı verimi:%30) membranlar kullanılarak, 40 °C’deki su banyosuna yerleştirilen pervaporasyon hücresinde, yaklaşık 0,8 mmHg vakum altında, 1 saat geçiş yapılarak gerçekleştirilmiştir.

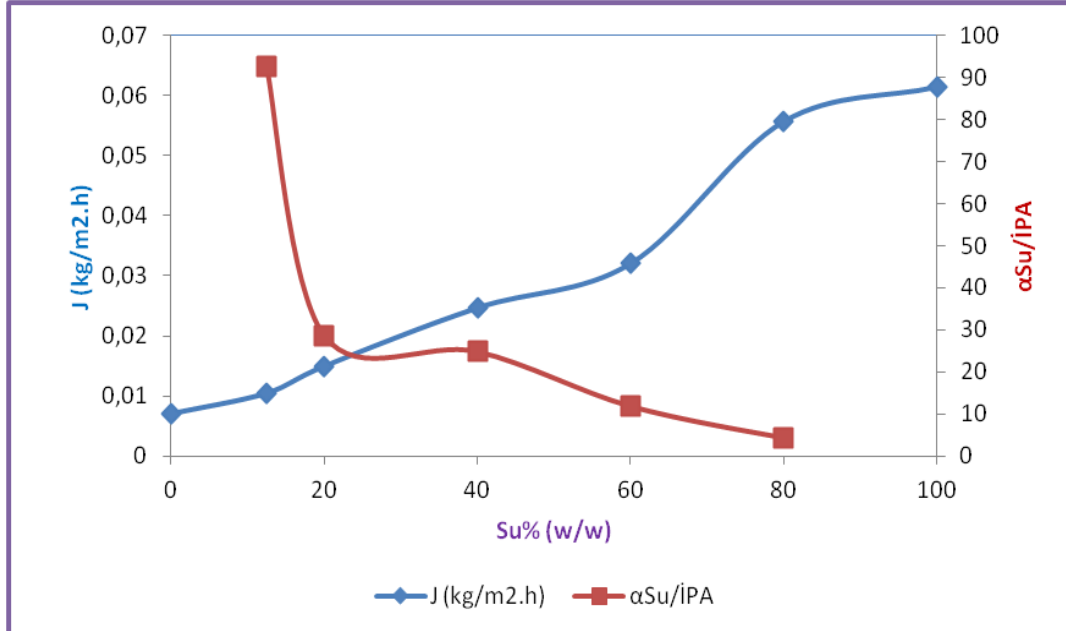
Pervaporasyon çalışması sonucu elde edilen İPA-su karışımları da GC’de analiz edilmiş elde edilen alanlar doğru denklemi kullanılarak alkol-su yüzdeleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 3.11. ve 3.12.’de verilmiştir.

GC analiz sonuçlarına göre beslemedeki su miktarının değişimine karşı akı ve seçicilik grafikleri çizilmiştir. Grafikler incelendiğinde besleme karışımındaki su yüzdesi arttıkça akı artmış ve seçicilik azalmıştır. Ayrıca PVA membrandan yapılan geçişlerle PVA-aşı-PNIPAAm membranlardan yapılan geçişler kıyaslandığında; PVA-aşı-PNIPAAm membranlarda akının PVA membrandan daha az olduğu, seçiciliğin ise arttığı gözlenmiştir. Membranlardan, besleme çözeltisindeki su yüzdesinin artması ile akının artması suyun plastikleştirici etkisi ile açıklanabilir. Yüksek su derişimlerinde besleme karışımında membranın amorf bölgeleri çok şişer ve polimer zincirleri çok fazla esnekleşirler. PVA membran ve su molekülleri arasındaki yüksek hidrofilik etkileşim su moleküllerinin kolaylıkla membrana nüfuz etmesini sağlar ve böylece besleme çözeltisindeki su miktarı arttıkça akı artar. Membranın amorf bölgelerinin çok fazla şişmesi ile su moleküllerinin yanı sıra İPA moleküllerinin de membrandan geçişleri kolaylaştığından dolayı seçicilik beslemedeki yüksek su derişimlerinde azalmaktadır.

Hilmioğlu ve arkadaşları PVA-PAA blend membranlarından İPA-su geçişlerini incelemişler, beslemedeki su yüzdesinin ve blend karışımdaki PVA miktarının artmasıyla akının arttığını seçiciliğin azaldığını gözlemişlerdir (11).



Şekil 3.11. PVA Membranda Besleme Derişiminin Akı ve Seçiciliğe Etkisi

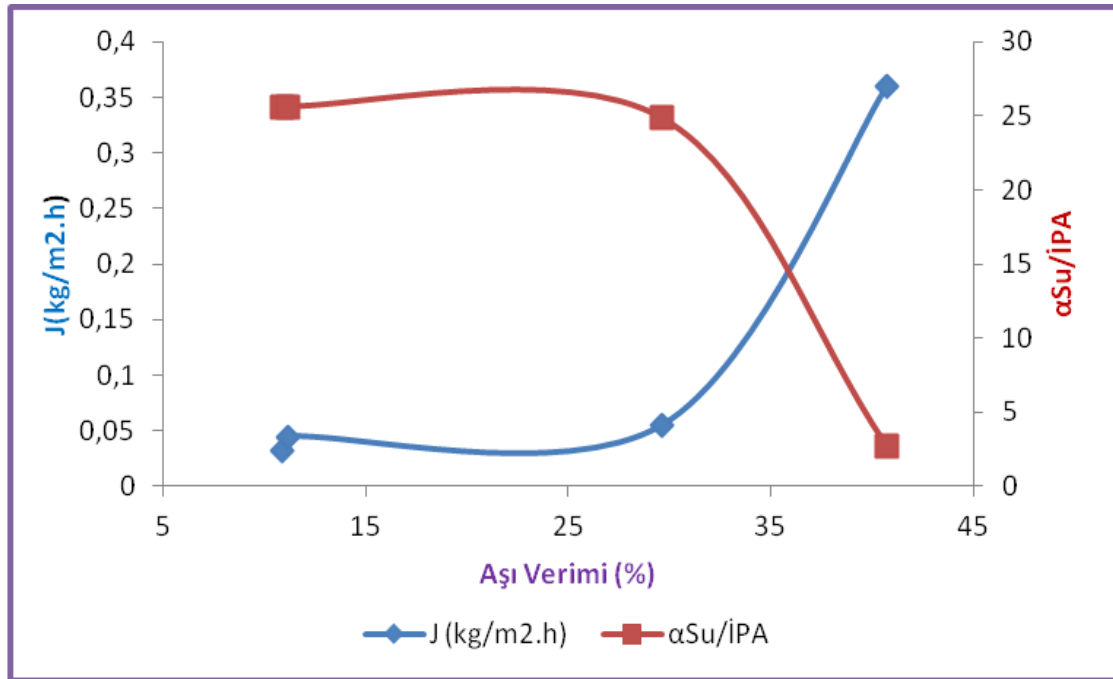


Şekil 3.12. PVA-aşı-PNIPAAm Membranda Besleme Derişiminin Akı ve Seçiciliğe Etkisi

3.9.2.2. Aşı veriminin Akı ve Seçiciliğe Etkisi

%60'lık İPA-Su karışımları, 150 °C'de 1 saat ısıtılarak çapraz bağlanan yaklaşık 90µm kalınlıktaki farklı aşı verimine sahip PVA-aşı-NIPAAm membranlar kullanılarak, 40 °C'deki su banyosuna yerleştirilen pervaporasyon hücresinde, yaklaşık 0,8 mmHg vakum altında, 1 saat geçiş yapılarak ayrılmıştır.

Pervaporasyon çalışması sonucu elde edilen İPA-su karışımları da GC'de analiz edilmiş elde edilen alanlar doğru denklemi kullanılarak akı ve seçicilik hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 3.13.'de verilmiştir.



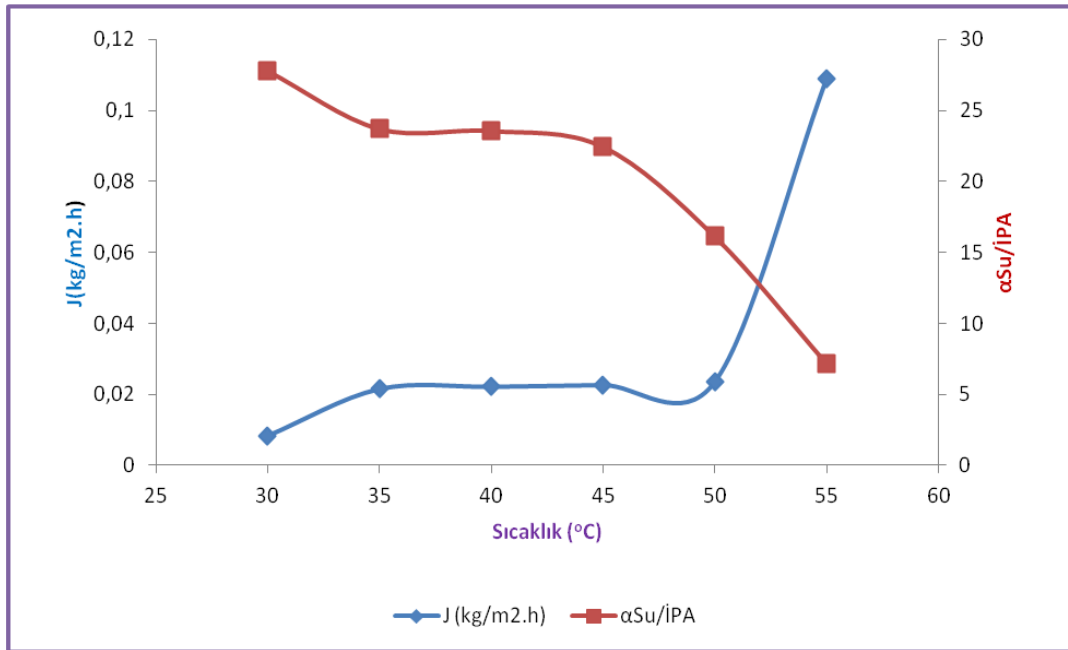
Şekil 3.13. PVA-aşı-PNIPAAm Membranda Aşı veriminin Akı ve Seçiciliğe Etkisi

Grafikler incelendiğinde aşı veriminin artmasıyla akının arttığı seçiciliğin azaldığı gözlemlenmiştir. Aşı verimi arttıkça aşılınmış zincir uzunluğu ve sayısı artar. Bu durum aşı kopolimerinin yapısındaki serbest hacmi artırır. Ayrıca aşılama ile yapıdaki NIPAAm miktarı artar ve pervaporasyon işlemi sırasında sıcaklığın etkisiyle NIPAAm kısımları büzülür. Her iki durum aşı kopolimer yapısındaki boşlukları arttığı için pervaporasyon işlemi sırasında su ile

birlikte İPA'de membrandan geçiş gösterir. Bu durum akının artmasına ve seçiciliğin azalmasına neden olur (12).

3.9.2.3. Sıcaklığın Akı ve Seçiciliğe Etkisi

Pervaporasyonda yaklaşık %30 aşı verimine sahip, 100µm kalınlıktaki PVA-aşı-PNIPAAm membranlar kullanılarak , çalışma sıcaklığı 30-55°C arasında değiştirilerek, yaklaşık 0,8 mmHg vakum altında, 1 saat geçiş yapılmış, sonuçlar şekil 3.14.'de verilmiştir. Sıcaklığın artırılmasıyla PVA-aşı-PNIPAAm membran yapısındaki PNIPAAm kısımları büzülerek aşı içerisinde topaklanmalar gösterir. Bu durum aşı kopolimer yapısındaki serbest hacmin artmasına ve boşlukların oluşmasına neden olduğu için su ile birlikte İPA geçişi de kolaylaşır, sonuç olarak akı artar ve seçicilik azalır.



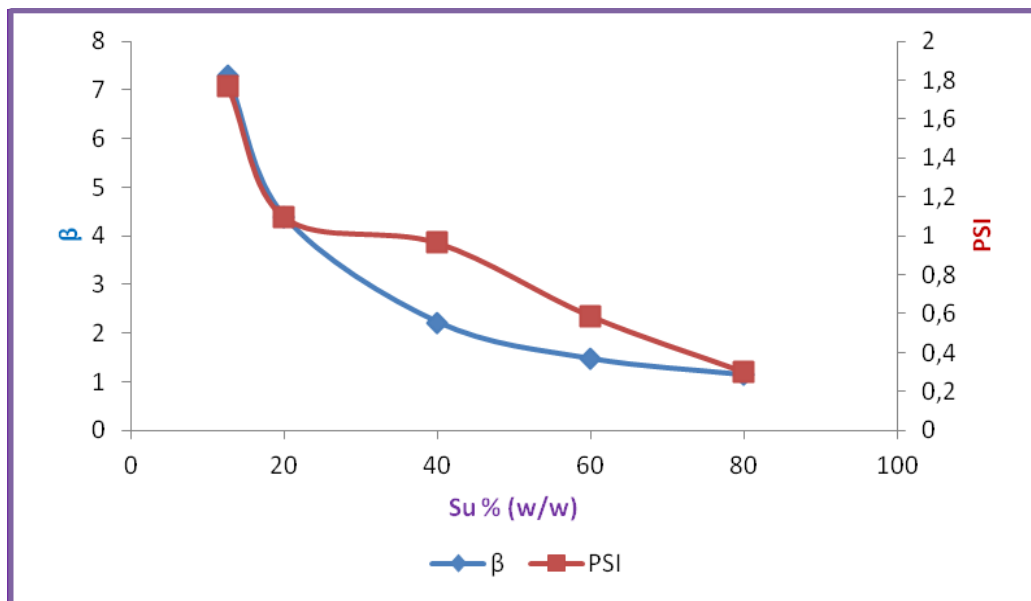
Şekil 3.14. PVA-aşı-PNIPAAm Membranda Sıcaklığın Akı ve Seçiciliğe Etkisi

Xiao ve arkadaşları İPA'ün pervaporasyonu için trimesoyl (TMC) ile çapraz bağlanmış PVA membranlar kullanmışlardır. Çalışmada ortam sıcaklığının artırılmasıyla akının arttığı ayırma faktörünün azaldığını tespit etmişlerdir (13).

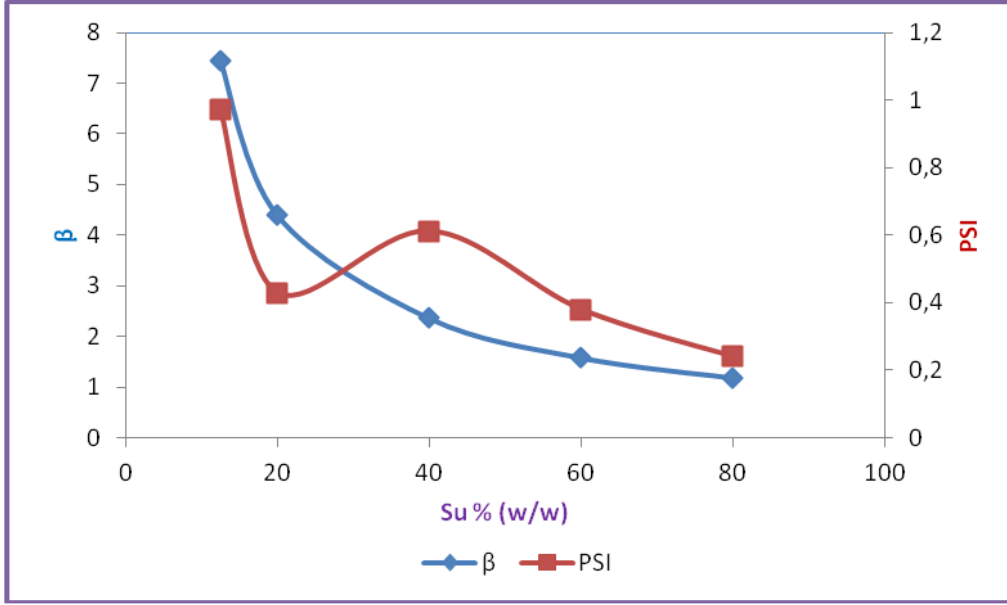
Yu ve arkadaşları çapraz bağlı asimetrik PVA membranlardan İPA'ün pervaporasyon performanslarını incelemişlerdir. Besleme çözeltisindeki İPA yüzdesinin artmasıyla akı azalmış seçicilik artmıştır. Çalışmada farklı molekül ağırlıklarında PVA kullanılmış ve molekül ağırlığının artmasıyla akı ve seçicilik daha yüksek değerlere ulaşmış, akı ve seçicilik eğilimleri değişmemiştir. Çapraz bağlayıcı olarak kullanılan GA derişimi arttıkça akı azalmış seçicilik artmıştır. Çalışma sıcaklığının artırılması ile seçiciliğin azaldığını tespit etmişlerdir (14).

3.9.2.4. Pervaporasyon Ayırma İndeksi Sonuçları

Pervaporasyon ayırma indeksi, besleme karışımının seçilmesinde, optimum akı ve seçiciliği veren membran performansının tanımlanmasında kullanılır. Şekil 3.15. ve 3.16.'da 40°C'de beslemedeki %Su (w/w) değişimi ile PSI ve B değişimini göstermektedir. PVA membran ve PVA-aşı-NIPAAm membranın PSI ve B değişimi benzer eğilim göstermektedir. Her iki membran da beslemedeki su yüzdesinin artması ile sürekli azalan bir PSI ve B değişimi göstermiştir. Bu durumdan, düşük su derişimlerinde membran seçiciliğinin en yüksek olduğu, bu derişimlerde pervaporasyon tekniği ile ayırmanın daha etkili olduğu anlaşılmaktadır (15).



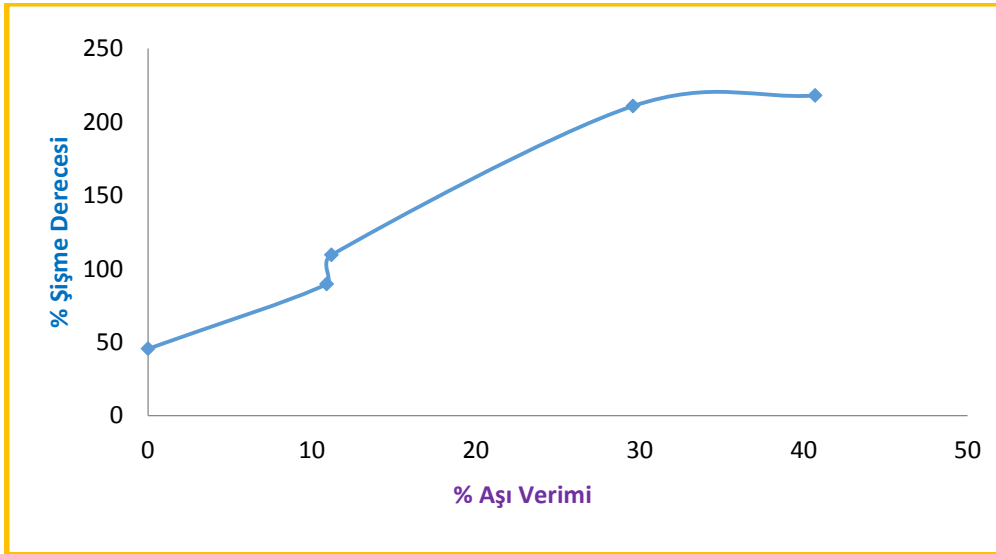
Şekil 3.15. PVA Membranının β ve PSI Değişim Grafiği



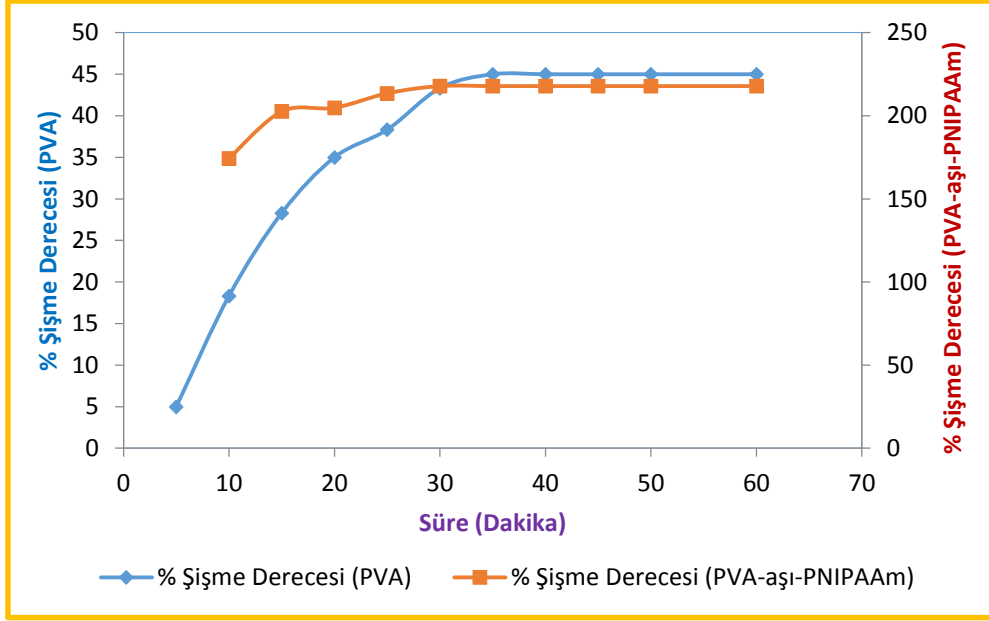
Şekil 3.16. PVA-aşı-PNIPAAm Membranının β ve PSI Değişim Grafiği

3.9.2.5. Membranların Denge Şişme Derecelerinin Tayini

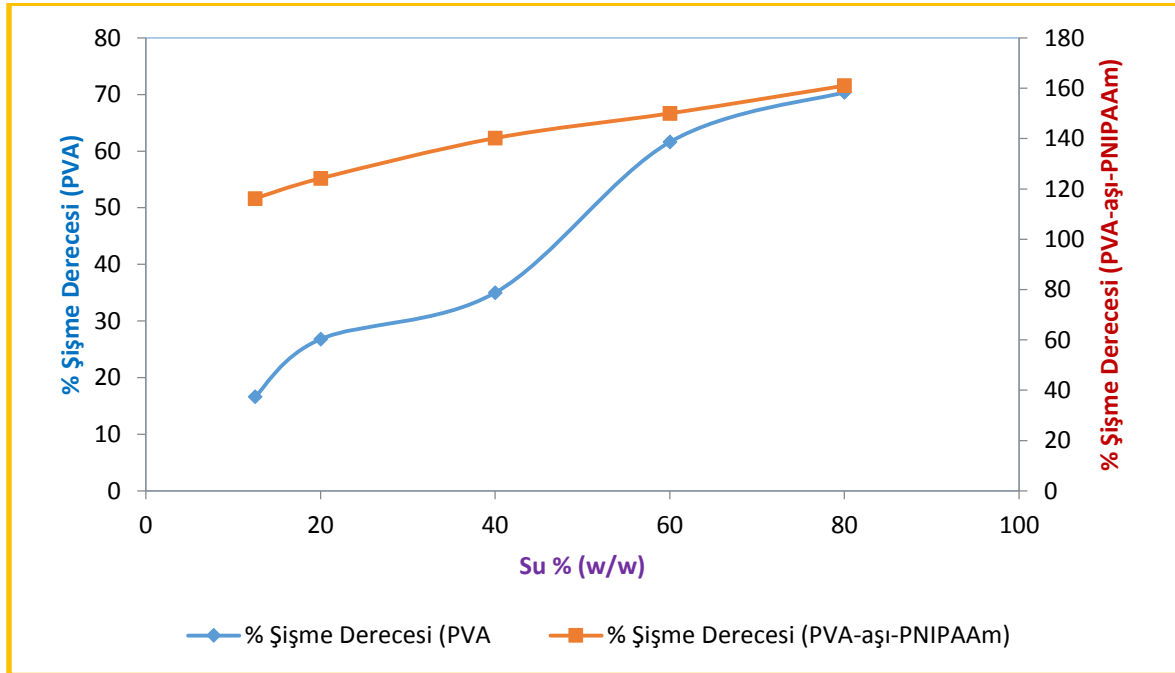
Şişme mekanizması membranın yapısına, membrandan geçen alkolle uyumuna ve etkileşimine bağlıdır. Şişme derecesi pervaporasyonda önemli rol oynar. Şekil 3.17. incelendiğinde % şişme derecesinin, aşı verimi ve sürenin artmasıyla arttığı; beslemede çözeltisindeki alkol derişiminin artmasıyla azaldığı gözlenmektedir. Sonuçlar pervaporasyon çalışmaları ile uyumludur.



Şekil 3.17. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm Membranda Aşı Verimi ile % Şişme derecesinin Değişim Grafiği (membran kalınlıkları:90µm İPA derişimi:%60)



Şekil 3.18. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm (aşı verimi:%30) Membranda Süre ile % Şişme Derecesinin Değişim Grafiği (membran kalınlıkları:100µm, İPA derişimi:%60)



Şekil 3.19. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm (aşı verimi:%30) Membranda Besleme Çözeltisindeki Su Yüzdesi ile % Şişme derecesinin Değişim Grafiği (membran kalınlıkları:70µm, Süre:2 saat)

Membranın aşı veriminin artmasıyla yapıya katılan NIPAAm grupları büzüştüklerinde membran yapısında boşluklar oluşturarak membranın şişmesini kolaylaştırırlar. Benzer şekilde sürenin arttırılmasıyla membran hızlı bir şişme göstermiş yaklaşık 30. dk'dan sonra PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm'ın şişme dereceleri sabitlenmiştir. Besleme çözeltisindeki alkol yüzdesinin artmasıyla beslemedeki yüzdesi azalan su, membranın şişip membran içi boşlukların artmasını sağlayamadığı için şişme faktörü azalmıştır (6,16).

4. Kaynaklar

1. Kimya yüksek mühendisi Yavuz Salt, ‘İki Bieleşenli Sıvı Karışımların Pervaporasyonla Ayrılması’, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
2. Suat Kahya, ‘Dimetilformamit/Su Karışımlarının Sodyum Aljinat, Sodyum Aljinat/Poli(Vinil Alkol), Aljinat/Zeolit ve Aljinat/Poli(Vinil Alkol)/Zeolit Membranlar Kullanılarak Ayrılması’, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
3. Yüksek Mühendis Hacer Doğan, ‘Zeolit Katkılı Polimerik Membranların Pervaporasyon Uygulamaları’, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
4. Kim, S. J., Park, S.J., Kim, S.I., “Synthesis and characteristics of interpenetrating polymer network hydrogels composed of poly(vinyl alcohol) and poly(Nisopropylacrylamide)”, *Reactive & Functional Polymers* 55:61–67 (2003).
5. Yang, J., Hu,D., Zhang, H., “Preparation and thermally induced adhesion properties of a poly(vinyl alcohol)-g-N-isopropylacrylamide copolymer membrane”, *Reactive & Functional Polymers* 72:438–445 (2012).
6. Rachipudi, P. S., Kariduraganavar, M. Y., Kittur, A. A., Sajhan, A. M., “Synthesis and characterization of sulfonated-poly(vinyl alcohol) membranes fort he pervaporation dehydration of isopropanol”, *Journao of Membrane Science* 383:224-234 (2011).
7. Hu, S., Horn, F., Odani, H., “¹H-NMR study of the solvation and gelation in a poly(vinyl alccohol)/DMSO-d₆/H₂O system”, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 67:5-6 (1989).
8. Nonaka, T., Ogata, T., Kurihara, S., “preparation of poly(vinyl alcohol)-graft-N-isopropylacrylamide copolymer membranes and permeation of solutes through the membranes”, *Journal of Applied Polymer Science*, 52: 951-957 (1994).
9. Gholap, S. G., Jog, J. P., Badiger, M. B., “, Synthesis and characterization of hydrophobically modified poly(vinyl alcohol) hydrogel membrane”, *Polymer*, 45:5863–5873 (2004).
10. Gaume, J., Taviot-Gueho, C., Cros, S., Rivaton, A., Thèrias, S., Gardette, J., "Optimization of PVA clay nanocomposite for ultra-barrier multilayer encapsulation of organic solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 99:240–249 (2012).

11. Hilmioğlu, N. D., Tulbentci, S., "Separation of IPA/water mixtures by pervaporation: sorption and pervaporation results", *Vacuum*, 72:35-40 (2004).
12. Okumuş, E., Gürkan, T., Yılmaz, L., "Effect of fabrication and process parameters on the morphology and performance of a PAN-based zeolite-filled pervaporation membrane", *Journal of Membrane Science*, 223:23-38 (2003).
13. Xiao, S., Huang, R. Y. M., Feng, X., "Preparation and properties of trimesoyl chloride crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes for pervaporation dehydration of isopropanol", *Journal of Membrane Science*, 286:245-254 (2006).
14. Yu, J., Lee, C. H., Hong, W. H., "Performances of crosslinked asymmetric poly(vinyl alcohol) membranes for isopropanol dehydration by pervaporation", *Chemical Engineering and Processing*, 41:693-698 (2002).
15. Das, P., Ray, S.K., Kuila, S.B., Samanta, H.S., Singha, N.R., "Systematic choice of crosslinker and filler for pervaporation membrane: A case study with dehydration of isopropyl alcohol-water mixtures by polyvinyl alcohol membranes", *Separation and Purification Technology*, 81:159-173 (2011).
16. Li, B., Xu, Z., Qusay, F.A., Li, R., "Chitosan-poly(vinyl alcohol)/poly(acrylonitrile) (CS-PVA/PAN) composite pervaporation membranes for the separation of ethanol-water solutions", *Desalination*, 193:171-181 (2006).