

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KOPOLİİMİD MEMBRANLARLA GAZ AYIRMA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Müh. Serhat SEN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27 Aralık 2004

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Birgül TANTEKİN ERSOLMAZ

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Gürkan HIZAL (İ.T.Ü.)

Doç.Dr. Seniha GÜNER (İ.T.Ü.)

ARALIK 2004

ÖNSÖZ

Ticari olarak en çok kullanılan gaz çiftlerinden olan oksijen ve azot ile bir çok yerde korozyon etkisinden dolayı uzaklaştırılması gereken karbondioksit gazlarını, bulundukları ortamlardan ayırmak oldukça zahmetli ve pahalı işlemler gerektirir. Gaz ayırma alanında geleneksel ayırma yöntemlerinin yerini son zamanlarda polimerik membranlarla ayırma almaktadır. Özellikle aromatik poliimidler üstün kimyasal ve fiziksel dayanıklılıkları nedeni ile tercih sebebi olmuşlardır. Bu nedenle poliimid sentezi ve poliimid membranlar üzerine yapılan çalışmalar giderek önem kazanmaktadır. Bu çalışmada kopoliimidler sentezlenerek O_2/N_2 ve CO_2/CH_4 ayırma uygulamalarına yönelik membran geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Çalışmalarım süresince bana yardımcı olan değerli hocam Prof. Dr. Birgül Tantekin-Ersolmaz'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Her türlü yardımı benden esirgemeyen Doç.Dr. Seniha Güner'e, diferansiyel taramalı kalorimetre kullanma imkanı veren Prof. Dr. İ. Ersin Serhatlı'ya ve Prof Dr. Ayşe Önen'e ve ölçümlerde yardımcı olan Tuba Çakır'a, desteklerinden dolayı oda arkadaşlarım Araş. Gör. Yük. Müh. Özlem Andaç ve Araş. Gör. Dr. Çiğdem Atalay-Oral'a, her türlü sorunumda yanımda moral kaynağım olan Doç. Dr. Ahmet Sirkecioğlu'na, laboratuvar çalışmalarım sırasında her türlü kolaylığı gösteren Araş. Gör. Yük. Müh. Oğuz Karvan ve Araş. Gör. Yük. Müh. Begüm Tokay'a ve fikirleriyle bana her zaman destek olan Araş. Gör. Yük. Müh. Sibel Başakçılardan ve Araş. Gör. Işık Ağıl'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tüm eğitim hayatım boyunca desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen sevgili aileme teşekkür ederim.

Bana her konuda yardımcı olan ve destekleyen sevgili eşim Selvin Erdem-Şen'e sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

ARALIK 2004

Serhat Şen

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	iv
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. MEMBRAN ESASLI GAZ AYIRMA	3
2.1. Klasik Gaz Ayırma Yöntemleri	3
2.2. Membran Esaslı Gaz Ayırma	4
2.3. Polimerik Gaz Ayırma Membranlarında Taşınım Mekanizması	7
3. POLİİMİDLER	11
3.1. Sentez Yöntemleri	11
3.2. Poliamikasıit Üzerinden İki Adımda Poliimid Sentezi	12
3.3. Termal İmidleşme	14
3.4. Kimyasal İmidleşme	15
3.5. Poliimid Membranlar	16
3.6. Poliimidlerde Gaz Geçirgenliklerinin Teorik Olarak Hesaplanması	18
3.6.1 Homopolimerlerin Özelliklerini Kullanarak Kopolimer Özelliklerinin Hesaplanması	18
3.6.2 Gaz Geçirgenlik Katsayılarının Grup Katkısı Yöntemi ile Hesaplanması	19
3.6.3 Kısmi Serbest Hacim Hesabı	20
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	23
4.1. Kapsam	23
4.2. Kullanılan Kimyasallar	24
4.3. Poliimid Sentezi	25
4.4. Polimer Karakterizasyonu	29
4.5. Gaz Geçirgenlik Katsayısı Ölçümü	29
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	31
5.1. Poliimid Sentezi	31
5.2. Camsı Geçiş Sıcaklığı Ölçümü	35
5.3. Kısmi Serbest Hacim Hesaplaması	37
5.4. Gaz Geçirgenlik Katsayıları Ölçümü	39
5.5. Geçirgenlik Katsayılarının Grup Katkısı Yöntemi ile Hesaplanması	43
6. VARGILAR ve ÖNERİLER	49
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	55

KISALTMALAR

DMF	: N,N-dimethylformamide
DMAc	: N,N-dimethylacetamide
NMP	: N-Methylpyrrolidinone
DMSO	: Dimethylsulfoxide
BTDA	: Benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride
pPDA	: 1,4-Phenylenediamine
ODA	: Oxydianiline
FFV	: Kısmi serbest hacim
DAM	: 2,4,6-Trimethyl-m-phenylenediamine
6FDA	: 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
TGA	: Termogravimetrik Analiz

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1. PMDA'nın bazı diaminlerle reaksiyonunun hız sabitleri	13
Tablo 3.2. Geçirgenlik değerlerinin hesaplanmasında kullanılan A ve B Sabitleri.....	19
Tablo 4.1. Poliimid sentezinde kullanılan monomerlerin özellikleri.....	24
Tablo 4.2. Sentez sırasında kullanılan monomer ve çözücü miktarları.....	27
Tablo 5.1. Hazırlanan poliimidlerin camsı geçiş sıcaklıkları.....	38
Tablo 5.2. Hazırlanan poliimidlerin hesaplanan ölçülebilen hacim değerleri..	40
Tablo 5.3. Hazırlanan poliimidlerin hesaplanan kısmi serbest hacimleri.....	40
Tablo 5.4. Hazırlanan poliimidlerin 28°C'de geçirgenlik ve seçicilik değerleri	41
Tablo 5.5. Hazırlanan poliimidlerin Park ve Paul grup katkısı yöntemine göre hesaplanan geçirgenlik ve seçicilik değerleri.....	46
Tablo 5.6. Hazırlanan poliimidlerin Yampolskii grup katkısı yöntemine göre hesaplanan geçirgenlik ve seçicilik değerleri.....	46

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Membran esaslı gaz ayırmanın tarihsel gelişimi.....	5
Şekil 2.2 : Günümüzde bilinen polimerlerin O ₂ /N ₂ ayırma Özellikleri.....	6
Şekil 2.3 : Çift-durum çözünürlük modeli.....	9
Şekil 3.1 : Kapton poliimidi.....	11
Şekil 3.2 : Dianhidrit diaminin reaksiyonu ile poliamikasit oluşumu.....	12
Şekil 3.3 : Poliamikasit oluşumunda gerçekleşebilecek yan reaksiyon.....	13
Şekil 3.4 : Poliimid sentezinde monomerlerin katılma sırasına göre oluşabilecek yan reaksiyon.....	14
Şekil 3.5 : Poliamik asitten poliimide geçiş mekanizması.....	15
Şekil 3.6 : Kapton poliimidi sentez mekanizması.....	15
Şekil 4.1 : NMP molekül yapısı.....	25
Şekil 4.2 : Poliimid sentezinde kullanılan deney düzeneği.....	25
Şekil 4.3 : BTDA-ODA sentez reaksiyonları.....	27
Şekil 4.4 : Sentezlenen poliimidlerin yapıları.....	28
Şekil 4.5 : Gaz geçirgenlik deney düzeneği.....	30
Şekil 5.1 : BTDA-ODA sentezinde elde edilen poliamik asit ve poliimide ait FTIR spektrumları.....	32
Şekil 5.2 : BTDA-ODA/pPDA sentezinde elde edilen poliamik asit ve poliimide ait FTIR spektrumları.....	32
Şekil 5.3 : BTDA-pPDA sentezinde elde edilen poliamik asit ve poliimide ait FTIR spektrumları.....	33
Şekil 5.4 : BTDA/6FDA-ODA sentezinde elde edilen poliamik asit ve poliimide ait FTIR spektrumları.....	33
Şekil 5.5 : BTDA-ODA/DAM sentezinde elde edilen poliamik asit ve poliimide ait FTIR spektrumları.....	34
Şekil 5.6 : BTDA-ODA, BTDA-ODA/pPDA ve BTDA-pPDA poliimidlerine ait FTIR spektrumları.....	34
Şekil 5.7 : BTDA/6FDA-ODA ve BTDA-ODA/DAM poliimidlerine ait FTIR spektrumları.....	35
Şekil 5.8 : Hazırlanan bütün poliimidlerin DSC termogramları.....	35
Şekil 5.9 : BTDA-ODA poliimidi için ağırlık kaybı-sıcaklık ilişkisi.....	36
Şekil 5.10 : Hazırlanan poliimidlerin yapılarının Park ve Paul (1997) yöntemine göre geçirgenlik tahminleri için gruplara bölünmesi....	37
Şekil 5.11 : BTDA bazlı kopoliimidler için geçirgenlik değerlerinin kopoliimiddeki diaminin hacim oranı ile değişimi.....	41
Şekil 5.12 : BTDA bazlı kopoliimidler için seçicilik değerlerinin kopoliimiddeki diaminin hacim oranı ile değişimi.....	41
Şekil 5.13 : Hazırlanan poliimidlerin O ₂ /N ₂ ayırma özellikleri.....	42
Şekil 5.14 : Hazırlanan poliimidlerin CO ₂ /CH ₄ ayırma özellikleri.....	43
Şekil 5.15 : Teorik ve deneysel O ₂ geçirgenlik katsayılarının korelasyonu.....	45
Şekil 5.16 : Teorik ve deneysel N ₂ geçirgenlik katsayılarının korelasyonu.....	46
Şekil 5.17 : Teorik ve deneysel CO ₂ geçirgenlik katsayılarının korelasyonu.....	46
Şekil 5.18 : Teorik ve deneysel CH ₄ geçirgenlik katsayılarının korelasyonu.....	47

Şekil 5.19 : Teorik ve deneysel O ₂ /N ₂ seçiciliklerinin korelasyonu.....	48
Şekil 5.20 : Teorik ve deneysel CO ₂ /CH ₄ seçiciliklerinin korelasyonu.....	49

SEMBOL LİSTESİ

T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
P	: Geçirgenlik
α	: Seçicilik
f	: Fugasite
c, S	: Çözünürlük
D	: Diffüzyon sabiti
k_D	: Henry sabiti
p	: Basınç
b	: Afinite sabiti
D_D	: Çözünmüş komponentin mobilitesi
F, K	: Boyutsuz gruplar

KOPOLİİMİD MEMBRANLARLA GAZ AYIRMA

ÖZET

Günümüzde artık yaygın olarak kullanılan klasik ayırma yöntemlerinin yerini birçok avantajlarından dolayı (düşük enerji gereksinimi, kolay kapasite arttırımı) membran sistemleri almaktadır. Bir membranın etkin ayırma yapabilmesi için öncelikle yüksek seçicilik ve yüksek geçirgenlik göstermesi beklenir. Membran ayırma proseslerinde genellikle polimerik membranlar kullanılmaktadır. Ancak polimerik membranların kimyasal ve ısı kararlılıklarının düşük olması yüksek sıcaklık ve korozyif ortam uygulamalarını imkansız kılmaktadır. Membran marketinin hızla büyümesi polimerik membranların gerek seçici geçirgenliklerinin gerekse ısı ve kimyasal dayanıklılıklarının geliştirilmesi yönündeki çabaları arttırmaktadır.

Bu çalışmada amaç O_2/N_2 , CO_2/CH_4 ayırma uygulamalarına yönelik kopoliimid membranlar geliştirmektir. Poliimidler, özellikle aromatik poliimidler, birçok polimerik malzemeye kıyasla yüksek ısı kararlılık, kimyasal direnç ve iyi mekanik özellikler göstermeleri nedeniyle membran esaslı gaz ayırma alanında büyük ilgi çekmektedirler. Yüksek seçici geçirgenliğe sahip poliimid membranların hazırlanabilmesi özellikle ticari öneme sahip O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , olefin/parafin gibi gaz ayırma uygulamaları açısından çok önemlidir.

Bu çalışmada Benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride (BTDA) ve 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA) dianhidritleri ve 2,4,6-Trimethyl-m-phenylenediamine (DAM), Oxydianiline (ODA) ve Phenylenediamine (pPDA) diaminleri kullanılarak BTDA-pPDA, BTDA-ODA poliimidleri ile BTDA-ODA/pPDA, BTDA-ODA/DAM ve BTDA/6FDA-ODA kopoliimidleri sentezlenmiştir. Sentezlenen poliimidlerin kimyasal karakterizasyonu Fourier Transform infrared spektroskopisi (FTIR) ile yapılmış, camsı geçiş sıcaklıkları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve ısı bozunma sıcaklıkları ise termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlenmiştir. Bu poliimidlerden hazırlanan membranların bir gaz geçirgenlik deney düzeneği yardımıyla O_2/N_2 ve CO_2/CH_4 gaz çiftleri için geçirgenlik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca hazırlanan poliimidlerin geçirgenlikleri teorik olarak çeşitli yöntemlerle hesaplanmış ve deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Hazırlanan poliimidler içerisinde en düşük O_2/N_2 ve CO_2/CH_4 ayırma özelliklerini BTDA-pPDA ve BTDA-ODA/pPDA poliimidleri en yüksek geçirgenlik ve seçicilik özelliklerini ise BTDA-ODA/DAM ve BTDA/6FDA-ODA poliimidleri vermiştir.

GAS SEPARATION BY COPOLYIMIDE MEMBRANES

SUMMARY

In recent years, membrane systems are replacing conventional separation processes because of their many advantages such as low energy requirement, and easy up-scaling. High permeability and high selectivity are required for an efficient membrane separation application. Membranes used in commercial gas separation application are mostly polymeric, however, their use for high temperature and corrosive environment applications is not possible due to their low thermal and chemical stability. The rapid growth of the membrane market increases the interest in improving the permselectivity, and thermal and chemical stability of polymeric membranes.

Polyimides, especially aromatic polyimides, are gaining importance in membrane based gas separation area due to their outstanding thermal and chemical stability, and good mechanical properties. Preparation of polyimide membranes with high permselectivity is important for the separation of commercially important gas pairs such as O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , olefin/paraffin.

The aim of this study is to develop copolyimide membranes for O_2/N_2 and CO_2/CH_4 separation applications. Polyimides are synthesized by the reaction of two monomers (dianhydride and diamine) in a solvent and by dehydration of this solution (polyamic acid). If this procedure is carried out with three monomers instead of two then copolyimides are synthesized. Copolyimides allow us to optimize the separation properties by using two different polyimides which have different permeability and selectivity properties, such as one has a high permeability-low selectivity and the other has a low permeability-high selectivity.

In this study Benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride (BTDA) and 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA) dianhydrides, and 2,4,6-Trimethyl-m-phenylenediamine (DAM), Oxydianiline (ODA) and Phenylenediamine (pPDA) diamines are used to synthesize BTDA-pPDA and BTDA-ODA polyimides and BTDA-ODA/pPDA, BTDA-ODA/DAM and BTDA/6FDA-ODA copolyimides. The chemical structural characterization of the polyimides is accomplished by Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR) and their glass transition temperature is determined by differential scanning calorimetry (DSC). Thermogravimetric analysis (TGA) is used to analyze the thermal stability of polyimides. The permeability of the membranes for the O_2/N_2 and CO_2/CH_4 gas pairs are measured using a gas permeability system. Also predictive methods are used to determine the theoretical permeability constants and the results are compared with the experimental data. BTDA-pPDA and BTDA-ODA/pPDA polyimides gave the lowest O_2/N_2 , CO_2/CH_4 separation properties, where as, BTDA-ODA/DAM and BTDA/6FDA-ODA polyimides had the highest permeabilities and selectivities for both gas pairs within the polymers prepared.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Gelecek vaad eden nispeten yeni ayırma tekniklerinden biri polimerik membranlardan akışkanların seçimli geçişidir. Basitlikleri ve enerji tasarrufu sağlamaları membran ayırma proseslerini gaz ve sıvı fazda gerçekleşen ayırma problemleri için cazip hale getirmektedir. Faz değişimine gerek olmadan ve yüksek sıcaklıklara çıkmadan ayırma sağladıkları için enerji tüketiminin geleneksel sistemlerden daha az olmasının yanı sıra, küçük, modüler, güvenli ve kontrolü kolay olduğundan membran sistemlerinin mevcut endüstriyel proseslere uyarlanmaları da kolaydır (Mulder, 1996).

Membran esaslı gaz ayırma başlıca havadav yüksek saflıkta N_2 eldesinde, oksijence zengin hava üretiminde, hidrokarbon akımlarından ve amonyak çıkış akımlarından H_2 ayırımında, doğal gazdan H_2S ve CO_2 ayırımında, havadan organik çözücü ve CO_2 ayırımında kullanılmaktadır (Baker, 2002). Ayrıca olefin/parafin ayırımı ve doğal gazdan su giderme potansiyel uygulama alanlarıdır. Havadan oksijen ve azot eldesi, hidrojenin karbonmonoksit, metan veya azottan ayrılması gibi gaz ayırma prosesleri kimya endüstrisinde basınç salınlı adsorpsiyon, absorpsiyon ve kriyojenik distilasyon yöntemleriyle gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemlerle yüksek saflıkta (%99.99) gaz elde edilebilmesine karşın enerji tüketimleri oldukça yüksektir. Bu proseslere alternatif olarak sunulan membran ayırma prosesleri ise yüksek saflıklara çıkamamakta, çıkabilenler ise oldukça pahalı malzemeler içermektedirler.

Günümüzde membran esaslı gaz ayırma teknolojisinin önünde iki önemli engel bulunmaktadır. Bunlardan biri belirli uygulamalara yönelik yeterince yüksek seçici geçirgenliğe sahip membranların olmaması, diğeri de agresif besleme akımlarına karşı membranların özelliklerini koruyamamasıdır. Bu engelleri aşmak için, çapraz bağlanmış polimerler, karışık matris adı verilen ve moleküler elek malzemeleri taklit eden ikiden fazla monomerden oluşan kopolimerler kullanılmaktadır (Harper, 1992).

Gaz ayırma için üzerinde çalışılan yeni polimerlerin birçoğunu poliimidler oluşturmaktadır. Poliimidler birçok polimerik malzemeye (polikarbonat,

polisülfon, vb.) kıyasla kimyasal ortamlara ve yüksek ve düşük sıcaklıklara (-250°C – 350°C) dayanıklı olmalarının yanısıra yüksek gaz geçirgenliği ve yüksek seçiciliklerinden dolayı da ilgi çekmektedir (Ohya ve diğ., 1996; Koros ve diğ., 1988). Poliimidler, dianhidrit ile diaminin çözücü ortamında reaksiyonu ile oluşur (Ghosh ve Mittal, 1996). Bu işlem iki yerine üç monomerle yapılırsa kopoliimidler oluşur. Kopoliimidler, iki farklı geçirgenlik ve seçicilik davranımı gösteren poliimidlerden optimum davranım gösteren bir polimer elde edilmesini sağlayabilir.

Bu çalışmanın amacı O₂/N₂ ve CO₂/CH₄ ayırma uygulamalarına yönelik yüksek seçici geçirgenliğe ve yüksek kimyasal ve ısıl kararlılığa sahip kopoliimid membranlar geliştirmektir. Azot gazı sanayide en çok kullanılan gazlardan bir tanesidir. Özellikle patlama önleyici (tank ve borularda), oksitlenme önleyici olarak (gıda ambalajlamada) ve sıvı malzemelerin taşınmasında kullanılmaktadır. O₂ gazı ise sağlık sektöründe ve sanayide fırınlar ve motorlar için yanma verimini arttırmak amacıyla kullanılır (Spillman, 1995). Bu yüzden yüksek saflıkta O₂ ve N₂ gazı sürekli ihtiyaç duyulan gazlardır. CO₂ gazı ise safsızlık oluşturduğu için istenmeyen bir gazdır. Örneğin doğal gazda CH₄ konsantrasyonunu düşürdüğü ve korozyon olduğu için boru ve tanklara zarar vermesi nedeniyle istenmez. Ayrıca petrol kuyularında da safsızlık olarak bulunur ve biogaz eldesinde metandan ayırmak gerekmektedir. CO₂ ayırımı hem ekonomik olarak hem de sera etkisi nedeni ile çevre açısından önemlidir (Zolandz ve Fleming, 1996).

Bu çalışmada BTDA ve 6FDA dianhidritleri ve DAM, ODA ve pPDA diaminleri kullanılarak poliimidler sentezlenmiştir. Sentezlenen poliimidlerin karakterizasyonu FTIR ile yapılmış, camsı geçiş sıcaklıkları DSC kullanılarak, ısıl bozunma sıcaklıkları ise TGA kullanılarak belirlenmiştir. O₂/N₂ ve CH₄/CO₂ gaz çiftleri için saf gaz geçirgenlik değerleri ölçülmüş ve bu değerler kullanılarak seçicilik değerleri hesaplanmıştır. Poliimidlerin kısmi serbest hacimleri Park ve Paul'un (1996) önerdiği yöntemle hesaplanmış ve geçirgenlik değerleri kısmi serbest hacimlerle karşılaştırılmıştır. Ayrıca iki değişik grup katkısı yöntemi ile geçirgenlik değerleri teorik olarak hesaplanmış ve deneysel olarak ölçülen geçirgenlik değerleri ile karşılaştırılmıştır. Tezin organizasyonu şu şekilde yapılmıştır: Bölüm 2'de membran esaslı gaz ayırma ve polimerik membranlarda gaz taşınım mekanizması hakkında bilgi verilecektir. Bölüm 3 poliimidlerin sentezi konusunda detaylı bilgi vermekte poliimidlerin geçirgenliklerinin teorik olarak hesaplamak üzere geliştirilmiş yöntemleri anlatmaktadır. Deneysel çalışma Bölüm 4'te, sonuçların sunulması ve tartışılması ise Bölüm 5'te gerçekleştirilmiştir. Son olarak çalışmanın genel sonuçları ve bundan sonraki çalışmalar için öneriler Bölüm 6'da sunulmuştur.

2. MEMBRAN ESASLI GAZ AYIRMA

Bilim dünyasında 18.yy sonuna kadar havanın tek bir elementten oluştuğu kabul ediliyordu. Priestley, Scheele ve Lavoisier'in çalışmaları sonucunda havanın birkaç gazın karışımından oluştuğu ortaya çıkmıştır. 1774 yılında Lavoisier ilk olarak havadan oksijeni ayırmayı başardı. Bu ilk adımdan sonra saf haldeki gazlar endüstride artan bir hızla kullanılmaya başlanmış ve gaz ayırma için özel prosesler geliştirilmiştir. Bu prosesler, özellikle de yüksek saflıkta gaz elde etmek için kullanılanlar, pahalı yöntemlerdir. Alternatif olarak daha ucuz yöntemler geliştirilmiştir fakat bu yöntemlerle yüksek saflıkta gaz üretilmemiştir. Membran esaslı gaz ayırma prosesleri ise bu klasik yöntemlere alternatif olarak sunulmuşlardır.

2.1 Klasik Gaz Ayırma Yöntemleri

Uzun yıllar boyunca kriyojenik distilasyon prosesi gaz ayırma endüstrisine hakim olmuştur. Son 20 yıldır ise adsorbsiyon prosesleri kriyojenik distilasyona rakip olarak ortaya çıkmıştır.

Kriyojenik distilasyon, O_2/N_2 ayırmada ticari olarak ilk kullanılan proses olmuştur. 20.yy başlarında gaz ayırma için kullanılmaya başlanılan bu proses zaman içerisinde ısı değiştirici teknolojisinin ve sıkıştırma makinelerinin gelişmesi, yani distilasyon teknolojisinin gelişmesi ile iyileştirilmiştir. Kriyojenik distilasyon ile O_2/N_2 ayırmanın en büyük dezavantajı fazla enerji kullanılmasıdır. Proses soğukta yürütüldüğü için bütün ekipmanların, boruların çok iyi izole edilmiş olması gerekmektedir. Kriyojenik distilasyonla çok yüksek saflıkta ürün elde edilebilmektedir (Fair, 1987).

Basınç salınımlı adsorbsiyonda (BSA) ayırma, özel elek malzemeleri (zeolit, karbon moleküler elek) ile yapılır. Özel elek malzemeleri üzerinden yüksek basınçta hava geçirilir. Elekler cinsine göre ya azotu yada oksijeni adsorbladığından ayırma işlemi gerçekleşir. Genelde BSA ile %95-99.5 saflıkta azot elde edilebilir. O_2 ise %90-95 saflıkta elde edilir. Belirli bir süre sonunda kullanılan elek malzemesinin rejenere edilmesi gerekir. Bu işlem elek malzemesinin atmosfer basıncına getirilerek

adsorplanan gazın desorbe edilmesi ile yapılır. BSA prosesi, genellikle düşük kapasiteler için uygundur. Yüksek miktarda gaz talep edilen durumlarda kriyojenik distilasyon daha ekonomik olmaktadır (Koros, 1990).

Vakum salınımlı adsorbsiyon (VSA), BSA ile aynı yapıya sahip olmasına rağmen değişik basınç aralıklarında çalışır ve desorbsiyon vakum ile yapılır. VSA prosesleri genelde düşük saflıkta (%90-93) oksijen elde etmek için kullanılırlar. Desorbsiyon vakum ile yapıldığından elek malzemesinin daha iyi rejenere olması ve bu sayede prosesin veriminde artış sağlanır.

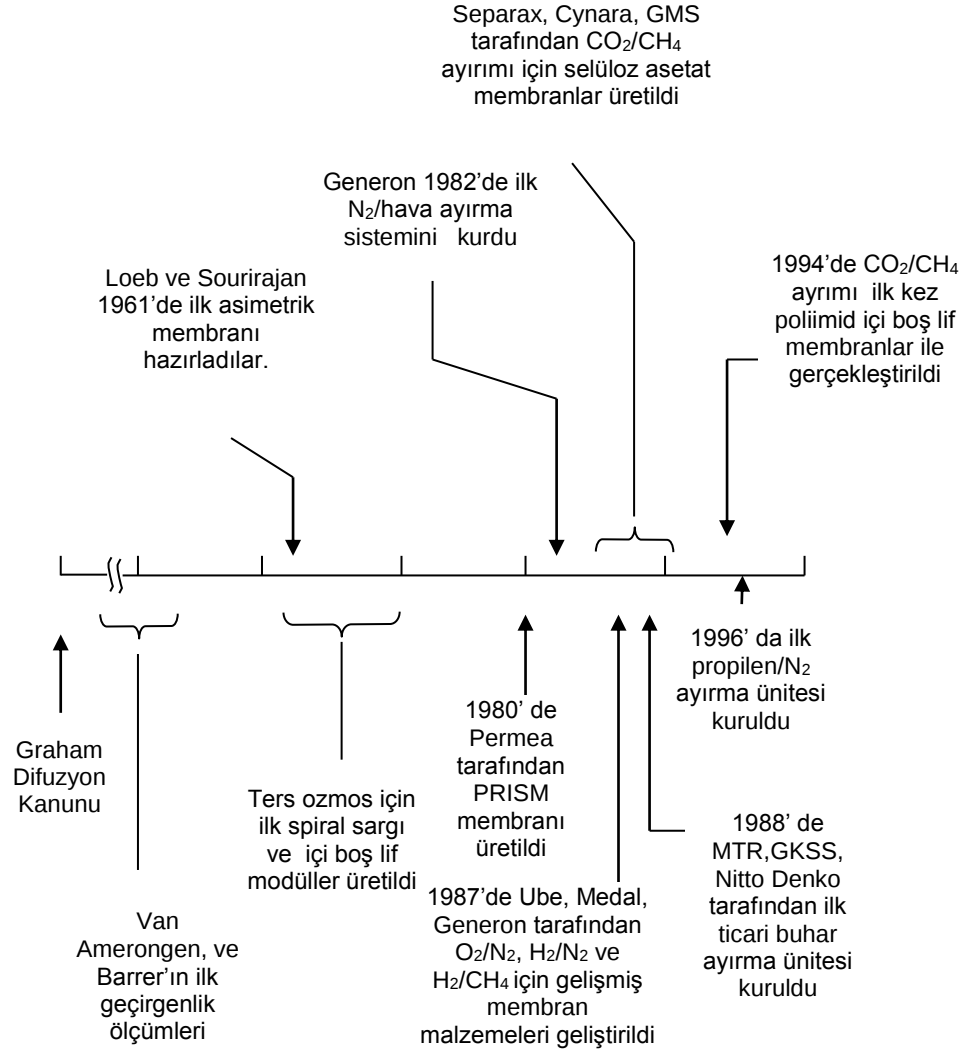
2.2 Membran Esaslı Gaz Ayırma

Membranlı gaz ayırma sistemleri gazların membranlardan geçiş hızlarındaki farklılıklara göre ayırma sağlar, Seçici geçirgen membran genellikle polimerik malzemelerden hazırlanır. Membran ile gaz ayırma ilk olarak 1866'da Mitchell ve Graham tarafından gözlenmiştir. Mitchell, hidrojen dolu balonların (doğal kauçuk) bir müddet sonra söndüğünü görünce bu olayı, balonun duvarlarından gazın diffüze olduğunu ileri sürerek açıklamıştır. Daha sonra Graham, doğal kauçuk filmlerle deneyler yaparak ilk gaz geçirgenlik ölçümlerini yapmıştır (Graham, 1866). Ancak membranlarla gaz ayırmanın ticarileşebilmesi bu olaydan 100 yıl kadar sonra olmuştur. 1970 yılında selüloz asetat membranlar ile tıp alanında kullanılabilen oksijence zengin hava üretilmiştir (Gantzel ve Marten, 1970). 1980'lerin başında ise azot ayırma sistemleri kurulmaya başlanmıştır. Şekil 2.1 membranlarla gaz ayırmanın tarihsel gelişimini özetlemektedir (Baker, 2002).

Günümüzde membran esaslı gaz ayırma 230 milyon dolarlık bir pazar payına sahiptir ve %15'lik büyüme hızı ile membran sektörünün en hızlı büyüyen alanıdır (Strathmann, 2001).

Gaz ayırma membranlarının başlıca uygulama alanlarını şöyle sıralanabilir (Zolandz ve Fleming, 1996):

- Hidrojen geri kazanımı
- O₂/N₂ ayırımı
- Helyum geri kazanımı
- Hafif hidrokarbonlardan asit gazlarının ayrılması (CO₂/CH₄)
- Basit gazlardan uçucu organiklerin ayrılması

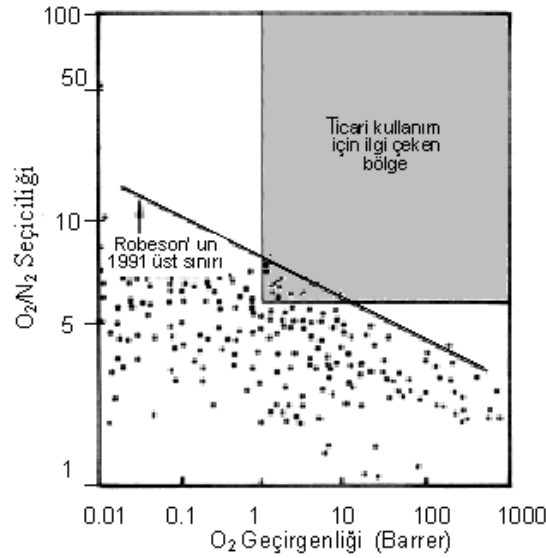


Şekil 2.1 : Membran esaslı gaz ayırmanın tarihsel gelişimi (Baker, 2002)

Membran esaslı gaz ayırma prosesinin klasik yöntemlere kıyasla en önemli avantajları düşük ilk yatırım maliyetleri, düşük enerji tüketimleri, basitlikleri ve az yer kaplamalarıdır (Spillman, 1989; Spillmann, 1995). Bu avantajlarına rağmen günümüzde ticari olarak kullanılan gaz ayırma membranları genellikle polimerik olup sadece 8-9 çeşit polimerden imal edilmektedir (Baker, 2002). Bir çok polimerik malzeme yüksek geçirgenlik ve seçicilik göstermesine rağmen ticari olarak kullanılamamaktadır. Membranlar, seçici geçirgenliklerinin yüksek olmasının yanında kararlı, maliyeti düşük, ve ince olmalı, ve yüksek alanlar oluşturabilecek şekilde modüller içine yerleştirilebilmelidirler (Pinnau ve diğ. 1999). Membranların kalınlığı ve alanı konularındaki sorunlar teknoloji geliştikçe çözüme kavuşmuştur. Membranların ince dökülmesi sorunu 1960 yılında asimetrik membran hazırlanması ile aşılmıştır (Loeb ve Sourirajan, 1962). Yüksek membran alanı ise içi boş lif

modüller ile sağlanmıştır (Pinnau ve diğ. 1999). Ancak geçirgenlik-seçicilik, kararlılık ve maliyet gibi diğer özellikler membranın hazırlanmasında kullanılan polimerin kimyasal yapısından kaynaklanmaktadır.

Temel olarak geçirgenlik ve seçicilik değerleri ters orantılıdır. Bir polimer yüksek geçirgenlik gösteriyorsa genelde düşük seçiciliklere sahiptir. 1991 yılında Robeson ticari önemi olan gaz çiftleri için bilinen polimerlerin geçirgenliğe karşı seçicilik grafiklerini çizmiş ve her gaz çifti için bir üst sınır doğrusu olduğunu fark etmiştir (Robeson, 1991). O_2/N_2 gazları için polimerlerin ayırma özelliklerini veren Robeson grafikleri Şekil 2.2’de verilmiştir. Bir membranın ticari olarak kullanılabilmesi için, büyük bir kısmı üst sınır doğrusunun üzerinde kalan ticari bölge içinde olması gerekmektedir. Ayrıca sadece üst sınır doğrusunun üzerinde olması yeterli değildir, membran aynı zamanda ucuz ve kararlı da olmalıdır.



Şekil 2.2 : Günümüzde bilinen polimerlerin O_2/N_2 ayırma özellikleri
(Robeson, 1991)

Farklı ayırma uygulamalarına yönelik üst sınır doğrusunun üzerine çıkan membranlar üretebilmek için çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bunlardan biri istenen özelliklere sahip yeni polimerler sentezlemektir. Bir diğer yöntem de üst sınır doğrusunun altında özelliklere sahip polimerlerin çeşitli işlemlerle bu doğrunun üzerine çıkarılmasıdır. Bu işlemlerden bir tanesi polimerik membran içerisine geçirgenliği çok yüksek olan fakat membran haline getirilemeyen inorganik malzemeler katmaktır (Zimmerman ve Koros, 1997; Atalay-Oral, 2004). Zeolitler bu

tür malzemeler içerisinde en çok kullanılanı olmuştur (Zimmerman ve Koros, 1997). Ancak son zamanlarda zeolitlerin yerine karbon moleküler elek malzemelerin de kullanımı gündeme gelmektedir (Zimmerman ve Koros 1997). Bunun dışında uygulanan işlemler arasında polimerin çapraz bağlanmasını sağlayarak performansının artırılması ve polimerik membranın radyasyona veya ısı işleme tabi tutulması sayılabilir. İstenen ayırma özelliklerinde membran hazırlamanın bir diğer yolu da kopolimerler hazırlamaktır. Kopolimerler ikiden fazla monomer kullanılarak elde edilen polimerlerdir. Robeson grafiğinde iki uç noktadaki polimerlerden elde edilen kopolimerlerle üst limit doğrusuna yaklaşmak mümkün olabilir.

Gaz ayırma membranı olarak en çok araştırılan polimerlerden olan poliimidler üstün yapısal ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Kararlı ve dayanıklıdır. Ayrıca bazı poliimidler Robeson grafiğinde üst sınır doğrusuna ve ticari bölgeye yakın yerlerde bulunmaktadır. Görünen tek dezavantajları yüksek geçirgenlik gösteren poliimidlerin pahalı malzemeler olmasıdır. Poliimid membranlar hakkında detaylı bilgiler ilerideki bölümlerde verilecektir.

2.3 Polimerik Gaz Ayırma Membranlarında Taşınım Mekanizması

Polimerik membranlarda gaz taşınımı çözünme-difüzyon prensibine göre gerçekleşir (Graham, 1866). Bu prensibe göre gaz molekülleri önce polimer içerisinde çözünür, daha sonra membran kalınlığı boyunca difüze olur ve membranın diğer tarafından desorplanırlar. Gaz ayırma membranlarının performanslarını belirleyen iki önemli faktör vardır. Bunlardan birincisi geçirgenlik katsayısıdır. Geçirgenlik Fick kanundan yola çıkılarak açıklanır:

$$J_i = -D(c_i) \frac{dc_i}{dx} \quad (2.1)$$

Bu ifade de J_i , i bileşenine ait akıyı, D , difüzyon katsayısını, c_i ise i bileşeni gaz konsantrasyonunu göstermektedir. Geçirgenlik katsayısı yatışkın haldeki akı (J_i), itici güç olan basınç veya fugasite farkı (Δp_i veya Δf_i) ve membran kalınlığı (l) kullanılarak

$$P_i = \frac{J_i}{\Delta f_i / l} \quad (2.2)$$

ile gösterilir. Geçirgenlik katsayısı için birim olarak genellikle Barrer kullanılır ($10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm}/(\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$). Eşitlik 2.1 eşitlik 2.2'de yerine koyulursa

$$P_i = -D(c_i) \frac{dc_i}{dx} \frac{l}{\Delta f_i} \quad (2.3)$$

elde edilir. Eşitlik 2.3'de Δf_i membranın üst ($x=0$) ve alt ($x=l$) tarafları arasındaki fugasite farkıdır. dc_i/dx ise membran içerisinde belirli bir noktadaki konsantrasyon gradyentini göstermektedir. Yatışkın hal koşullarında eşitlik 2.3'deki $D(c_i) \times dc_i/dx$ sabit olmalıdır. Eşitlik 2.3 alt akımdaki gaz konsantrasyonunun sıfır olduğu kabul edilip uygun sınır şartlarında integre edilirse geçirgenlik katsayısı kinetik ve termodinamik faktörlerin çarpımı olarak elde edilir:

$$P_i = \frac{1}{(f_i' - f_i'')} \underbrace{\int_{f_i''}^{f_i'} [D_i(c_i) dc_i]}_{\text{Kinetik etki}} \underbrace{\left(\frac{df_i}{dc_i} \right)}_{\text{termodinamik etki}} \quad (2.4)$$

Eşitlik 2.4'te f_i' ve f_i'' sırasıyla membranın üst ve alt taraflarındaki fugasite değerleridir. 50 atmosfer basınca kadar fugasite ile basınç değerleri arasında çok fazla fark yoktur (Sirkar ve Ho, 1996). Eşitlik 2.4 daha basit olarak

$$P_i = D_i \times S_i \quad (2.5)$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu eşitlikte S_i , çözünürlük sabitidir. Eşitlik 2.4 ve 2.5'de görüldüğü gibi geçirgenlik, gazın polimer içerisindeki hareketliliğini ifade eden difüzyon katsayısı ve termodinamik etkileri ifade eden çözünürlük katsayısı ile belirlenir (Koros ve diğ., 1992).

Bir membranın, gazları birbirinden ayırabilme yeteneğine ise seçicilik denir. İdeal seçicilik değeri iki gazın geçirgenlik değerlerinin birbirine oranıdır (Koros ve diğ., 1992).

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad (2.6)$$

Eşitlik 2.5 Eşitlik 2.6'da yerine konulursa

$$\alpha_{ij} = \frac{D_i}{D_j} \times \frac{S_i}{S_j} \quad (2.7)$$

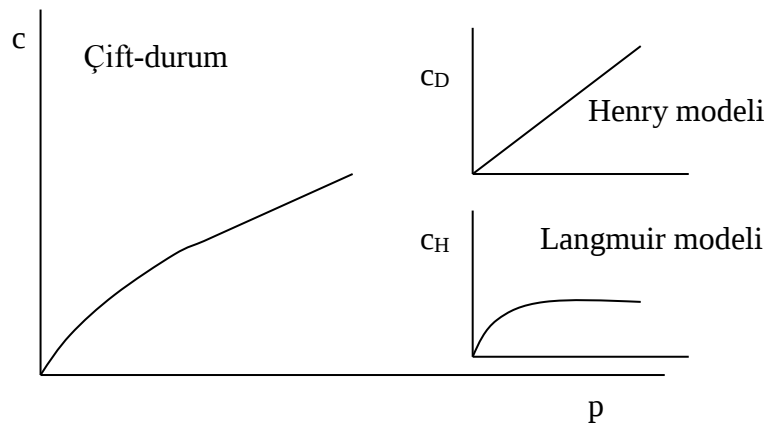
eşitliği elde edilir ve bir polimerin seçicilik değerinin o polimerin iki gaza karşı difüzyon seçiciliği ile çözünürlük seçiciliğinin çarpımı olduğu görülür.

Eğer ortam sıcaklığı, polimerin camsı geçiş sıcaklığının (T_g) üzerinde ise polimer kauçuksu durumdadır. Kauçuksu bir polimerde gaz çözünürlüğü Henry kanunu ile açıklanır (Mulder, 1996):

$$C_D = k_D p \quad (2.8)$$

Bu eşitlikte c_D , polimer içerisindeki gaz konsantrasyonunu, k_D Henry sabitini, p ise gazın basıncını göstermektedir.

Camsı polimerler camsı geçiş sıcaklıkları ortam sıcaklığından yüksek olan polimerlerdir. Camsı polimerlerin gaz çözünürlüğü kauçuksu polimerler kadar kolay açıklanamaz. Gazların camsı polimerlerdeki çözünürlüğünü açıklamak üzere çeşitli modeller önerilmiştir. Önerilen modellerden en fazla kabul görmüş olanı çift-durum modelidir (dual-mode sorption). Adından da anlaşıldığı gibi bu modelde gaz çözünürlüğünün iki şekilde gerçekleştiği düşünülmektedir: 1) kauçuksu durumdaki polimerlerdeki gibi Henry kanununa göre. 2) Langmuir modeline göre. Şekil 2.4 Henry, Langmuir ve çift durum modellerine göre çözünürlük eğrilerini göstermektedir. Langmuir ve Henry çözünürlüklerinin toplamı çift durum çözünürlük değerini verir (Mulder, 1996).



Şekil 2.3 : Çift-durum çözünürlük modeli (Mulder, 1996)

$$C = C_D + C_H \quad (2.9)$$

Eşitlik 2.9'da C_D , Henry çözünürlüğünü C_H ise Langmuir çözünürlüğünü göstermektedir ve

$$C_H = \frac{c_H' bp}{1 + bp} \quad (2.10)$$

şeklinde hesaplanır. Eşitlik 2.10'da c_H' , Langmuir kapasite sabiti, b , afinite sabiti, p ise üst akımın basıncıdır. Eşitlik 2.8 ve 2.10 eşitlik 2.9'da yerine konulduğunda toplam çözünürlük

$$C = k_D p + \frac{c_H' bp}{1 + bp} \quad (2.11)$$

şeklinde elde edilir. Çift-durum modeli için akı ifadesi Eşitlik 2.12'de verilmiştir.

$$J = -D_D \frac{dc_{Di}}{dx} - D_H \frac{dc_H}{dx} \quad (2.12)$$

Eşitlik 2.12'de D_D çözünmüş bileşenin polimer içerisindeki mobilitesini, D_H ise Langmuir mobilitesini göstermektedir. Koros ve Paul (1978), alt akımın basıncının sıfır kabul edilebileceği durumlarda çift durum çözünürlük modeli için geçirgenlik katsayısını Eşitlik 2.11 ve Eşitlik 2.12'i Eşitlik 2.2'de yerine koyarak

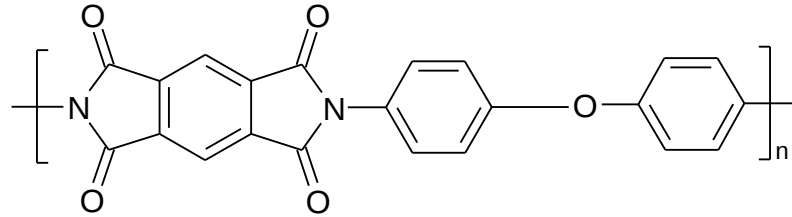
$$P = k_D D_D \left(1 + \frac{FK}{1 + bp} \right) \quad (2.13)$$

şeklinde ifade etmişlerdir. Burada F ve K boyutsuz gruptur.

Camsı durumdaki polimerlerde çözünme için önerilen diğer bir model ise matris modelidir (matrix model). Bu modele göre çözünme ve geçirgenlik değerleri polimer ile gaz arasındaki etkileşime bağlıdır. Gaz ve polimer arasındaki etkileşimin polimerde zincir içi potansiyel enerjiyi arttırdığı düşünülmektedir. Matris modeli üzerinde fazla çalışma yapılmamıştır ve modelin fiziksel anlamı tam olarak ortaya çıkarılamamıştır (Sirkar ve Ho, 1996).

3. POLİİMİDLER

Poliimidler, üstün mekanik özellikleri olan, korozyona dayanıklı, kimyasal ve radyoaktif dayanıklılığı yüksek, çözücülere karşı oldukça inert ve dielektrik özellikleri iyi olan malzemelerdir. Bu özelliklerinden dolayı uzay uygulamalarından mikroelektronığa, fiber optikten kompozit malzemelere kadar geniş bir alanda kullanılırlar (Ghosh ve Mittal, 1996; Harper, 1992). İlk poliimid sentezi 1908 yılında Bogert ve Renshaw adlı araştırmacılar tarafından yapılmıştır (Bogert ve Renshaw, 1908). Ticari olarak üretilip kullanılması için ise 60 yıl beklenmiştir. 1960'ların ortalarında DuPont, film halindeki Kapton'un, Vespel'in ve kablo yalıtımında kullanılan Pyre-ML'in üretimine başlamıştır (Ghosh ve Mittal, 1996). Şekil .3.1'de Kapton poliimidinin kimyasal yapısı görülmektedir.



Şekil 3.1 : Kapton poliimidi (PMDA-ODA).

3.1 Sentez Yöntemleri

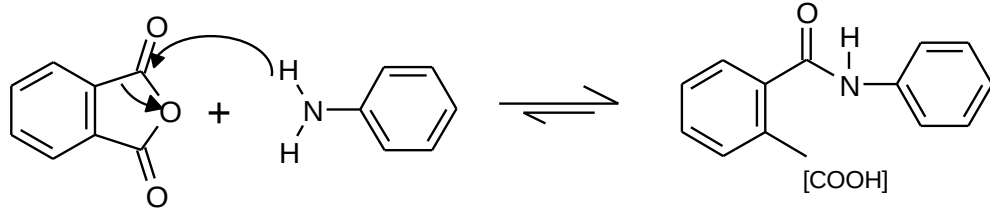
Poliimidler ticari olarak kullanılmaya başlandıktan sonra bir çok değişik üretim yöntemi geliştirilmiştir. Poliimid sentez yöntemlerinin başlıcaları şunlardır:

1. poliamik asit üzerinden iki adımda poliimid sentezi
2. tek adımda sentez
3. poliamik asitlerin ester türevlerini kullanarak sentez
4. nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu ile sentez
5. dianhidritlerin diizosiyanatlar üzerinden sentezi.

Sentez yöntemleri yukarıda sayılanlar ile sınırlı değildir. Bunların dışında da yöntemler bulunmaktadır. Poliimid sentezinde en çok kullanılan yöntem ise poliamik asit üzerinden iki adımda sentezdir ve bu çalışmada da kullanılan yöntemdir.

3.2 Poliamik Asit Üzerinden İki Adımda Poliimid Sentezi

İki adımlı sentez yönteminde poliimidler, dianhidrit ile diaminin çözücü ortamında reaksiyona girerek poliamikasit oluşturması ve sonra oluşan poliamikasitin dehidratasyonu ile oluşur. Şekil 3.1’de görüldüğü üzere poliimidler içerdikleri aromatik halkalardan dolayı çok rijit bir yapıya sahiptirler ve çözücülerde kolay çözünmezler. Bu nedenle şekil verme işlemi poliamikasit evresinde yapılır (Sroog ve diğ., 1965). Şekil 3.2’de gösterilen poliamik asit oluşumu tamamlandıktan sonra dehidratasyon yoluyla C-N halkası kapanır ve poliimid oluşumu tamamlanır. Dehidratasyon ısı ile yada kimyasal olarak yapılabilir. Eğer dehidratasyon ısı ile yapılırsa termal imidleşme, kimyasal olarak yapılırsa kimyasal imidleşme olarak adlandırılır.



Şekil 3.2 : Dianhidrit ve diaminin reaksiyonu ile poliamik asit oluşumu (Ghosh ve Mittal, 1996)

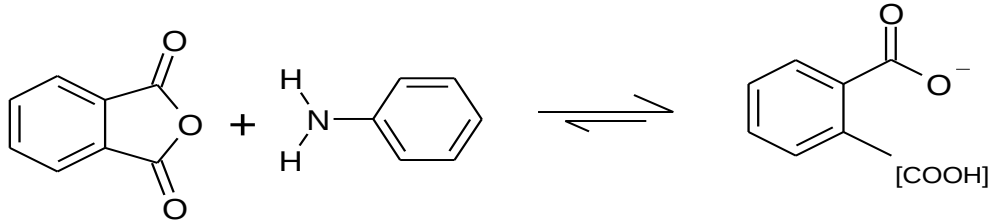
Poliamik asit oluşumu sırasında önemli olan parametrelerden biri monomerlerin reaktivitesidir. Poliamik asit oluşumu diaminin dianhidritin yapısındaki karbonil grubuna eklenmesi ile olur. Bu yüzden dianhidritin elektron ilgisi (E_a) ile diaminin baz ilgisi (pK_a) önemli parametrelerden ikisidir. Bu durumda dianhidriti alıcı diaminini ise verici olarak düşünebiliriz. Dianhidritler içerisinde PMDA (pyromellitic dianhydride) elektron ilgisi en yüksek olanıdır. Tablo 3.1’de PMDA’nın bazı diaminlerle reaksiyonunun hız sabitleri verilmiştir. Diaminlerin baz ilgisi azaldıkça reaksiyon hızı düşmektedir.

Tablo 3.1 : PMDA'in bazı diaminlerle reaksiyonunun hız sabitleri (Zubkov, 1982)

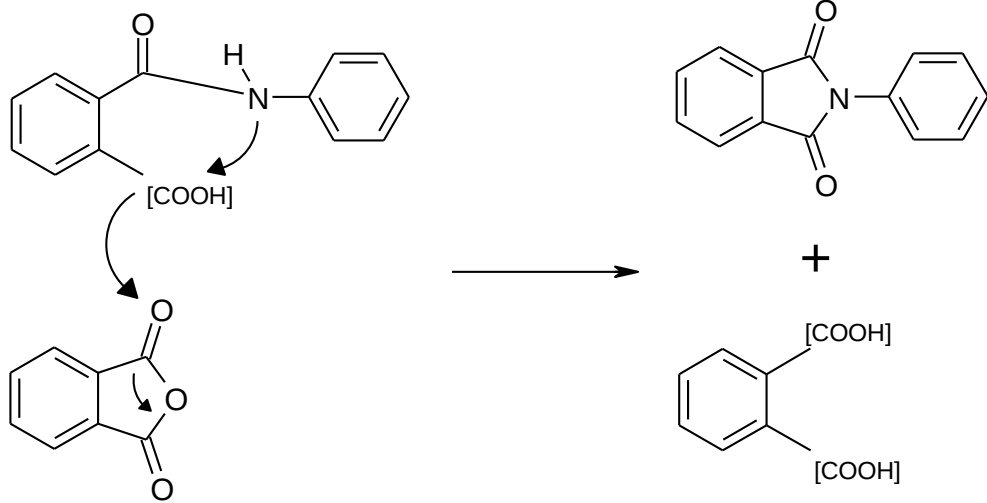
Diamine	pK _a	Log k
pPDA	6.08	2.12
ODA	5.20	0.78
mPDA	4.80	0

Sentez sırasında bir başka önemli parametre ise çözücü etkisidir. Poliamik asit oluşumu için en çok kullanılan çözücüler N,N-dimethylformamide (DMF), N,N-dimethylacetamide (DMAc), N-Methylpyrrolidinone (NMP) gibi dipolar aprotik amid çözücüleridir. Ayrıca dimethylsulfoxide (DMSO)'da kullanılabilir ama düşük ısıl kararlılığa sahip ve uçurulması zor olduğundan kullanılması sakınca yaratabilir. Kullanılan çözücünün reaksiyon hızına etkisi tam olarak gösterilememiştir. Genelde çözücü olarak zayıf bazik aminler kullanıldığında düşük molekül ağırlıklı poliamik asitler elde edildiği bilinmektedir (Ghosh ve Mittal, 1996).

Monomerlerin reaktivitesi ve çözücünün yapısı dışında poliamik asit oluşumunu nispeten daha az etkileyen bir durum ise yan reaksiyonların oluşumudur. Şekil 3.3 reaksiyon ortamında su olduğu takdirde dianhidrit hidroliz olarak orto dikarboksilik grup içeren yan ürünün oluştuğu yan reaksiyonu göstermektedir. Bu durum poliamik asit zincirinin son grubunun orto dikarboksilik grup olarak kalmasına ve böylece poliamik asit molekül ağırlığının düşük olmasına yol açar (Bessonov ve diğ., 1987). Reaksiyon ortamına su genelde çözücünden veya monomerlerden safsızlık olarak gelir. Fakat şu da unutulmamalıdır ki poliamik asitten poliimide geçiş bir dehidratasyon reaksiyonudur. Poliimid oluştuğunda ortamda su birikmeye başlar ve bu da yan reaksiyonlar da artış olması anlamına gelir. Monomerlerin katılma sırası da yan reaksiyon oluşumunda önemli bir parametredir. Eğer dianhidritin fazlası kullanılırsa Şekil 3.4'de görüldüğü gibi oluşan poliamik asit, dianhidrit ile reaksiyon verir ve orto dikarboksilik asit oluşturur. Bu diamin üzerine dianhidritin kısım kısım ve yavaş yavaş eklenmesi gerekmektedir (Frost ve Kesse, 1964).



Şekil 3.3 : Poliamik asit oluşumunda gerçekleşebilecek yan reaksiyon (Ghosh ve Mittal, 1996).

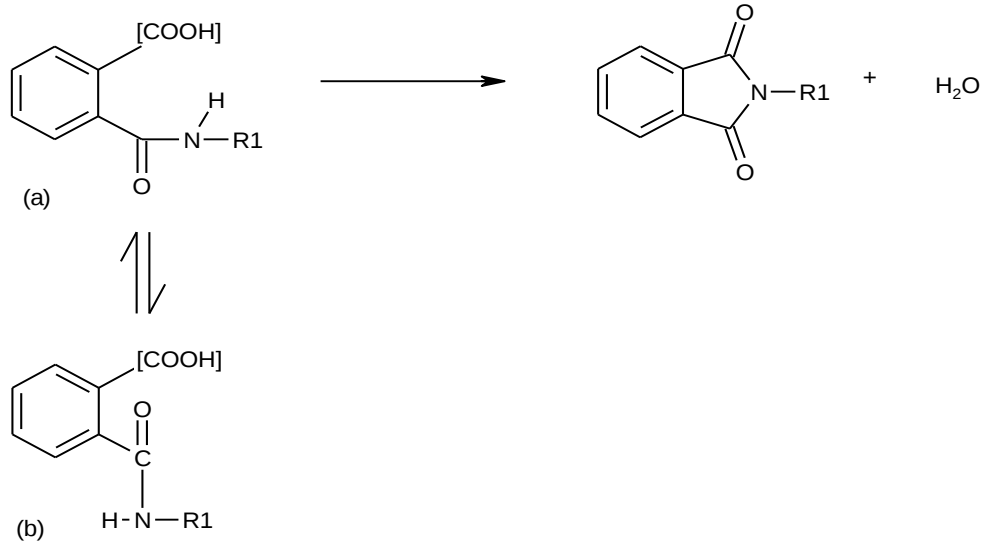


Şekil 3.4 : Poliimid sentezinde monomerlerin katılma sırasına göre oluşabilecek yan reaksiyon (Ghosh ve Mittal, 1996).

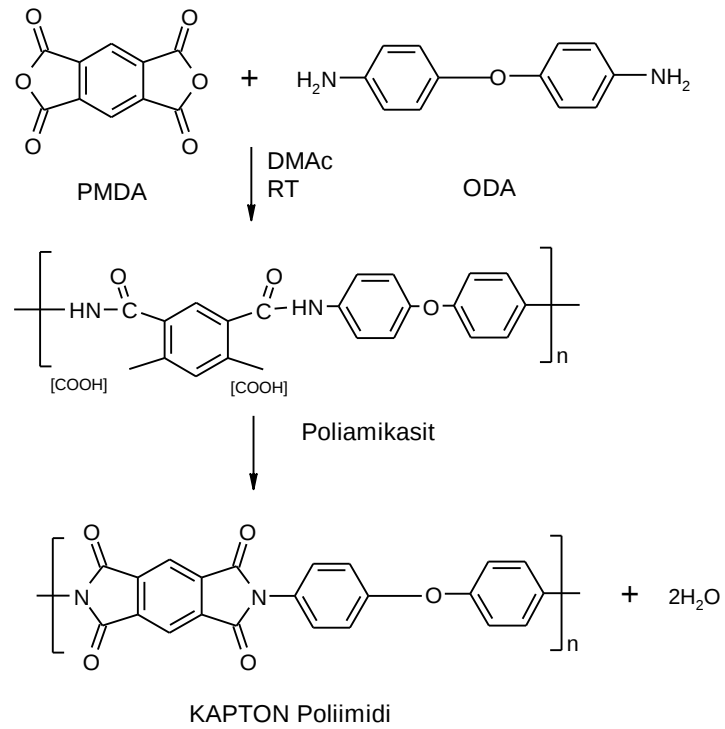
3.3 Termal İmidleşme

Termal imidleşme işlemi karışık bir yapıya sahiptir. Difüzyon hızı, zincir hareketleri, asidite gibi parametreler etkindir ve bu yüzden açıklanması zor bir olaydır. Oluşan poliamik asit çözeltisi bir yüzeye ince film halinde döküldükten sonra kademeli olarak 250-300°C'ye kadar ısıtılır. Sıcaklığın nereye kadar çıkarılacağı oluşacak olan poliimidin camsı geçiş sıcaklığına (T_g) bağlıdır. Genellikle üst sınır sıcaklığının poliimidin T_g 'sinin 25°C kadar üstünde olması istenir. İmidleşme reaksiyonu başlangıçta hızlıdır. Ancak reaksiyon sıcaklığı poliimidin T_g 'sine yaklaştıkça yavaşlar.

Poliamik asitten poliimide geçiş mekanizması Şekil 3.5'de gösterilmiştir. Reaksiyon ilerledikçe zincir kapanmasının oluşabilmesi için (b) yapısında olan poliamik asidin (a) yapısına dönmesi gerekmektedir. Bu işlemin gerçekleşmesi için zincir yapısının dönmesi gerekir ve bu yüzden reaksiyon ilerledikçe hız azalır. Şekil 3.5'de Ar ile gösterilen kısmın yapısı da hızı etkiler. Bu yapı ne kadar dallı ise imidleşme o kadar zor olur. Örnek olarak Kapton poliimidinin sentez mekanizması Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.5 : Poliamik asitten poliiimide geçiş mekanizması (Ghosh ve Mittal, 1996).



Şekil 3.6 : Kapton poliiimidi sentez mekanizması (Mittal, 1984)

3.4 Kimyasal İmidleşme

Kimyasal imidleşme, poliamik asit çözeltisinin bir dehidratasyon ajanı kullanılarak imidleşmesinin sağlandığı yöntemdir. Dehidratasyon ajanı olarak genelde asit anhidritler kullanılır. Katalizör olarak ise piridin ve trialkilamin gibi organik bazlar kullanılır. Bu yöntem enerji kullanımı açısından termal imidizasyona göre daha

avantajlıdır fakat verimin daha az olması ve sentez sonunda ürünlerde izoimidlerin de ortaya çıkması nedeni ile pek fazla tercih edilmez (Deligöz, 2002).

3.5 Poliimid Membranlar

Gaz ayırma membranı olarak poliimidler 80'lerde araştırılmaya başlanmışlardır. Poliimid membranlarla ilk gaz ayırma çalışmasını 1982 yılında Koros, Kapton poliimidinde CO₂ geçirgenliğini ölçerek gerçekleştirmiştir (Koros 1982). Bu çalışmalar günümüze kadar çeşitli poliimidlerin geçirgenliklerinin ölçülmesi ile devam etmiştir (Coleman ve Koros, 1990; Stern ve diğ., 1989; Yamamoto ve diğ., 1990; Tanaka ve diğ., 1989).

Literatürdeki ilk çalışmalar poliimidlerin yapılarının geçirgenliğe olan etkileri üzerine olmuştur. Bu çalışmaların sonucunda diaminin üzerindeki meta bağlarının para bağlarına göre geçirgenliği azalttığı ama seçiciliği arttırdığı bulunmuştur. Benzer şekilde polimerin rijitliği arttıkça geçirgenliklerin düştüğü seçiciliğin ise arttığı görülmüş ve poliimid içerisine CF₃ grubunun katılmasının geçirgenlik değerlerini arttırdığı bulunmuştur (Takekoshi ve diğ., 1986).

Ayala ve diğ. (2003) değişik yapıda yedi yeni poliimid sentezleyip karakterize etmişler ve oksijen, azot, helyum, karbondioksit ve metan geçirgenliklerini ölçmüşlerdir. Sentezledikleri poliimidler yüksek T_g'ye sahip ve çözücü içerisinde çözünebilen poliimidlerdir. Bu poliimidlerden özellikle Hexafluoroisopropylidene (6F) içerenlerin geçirgenlikleri daha yüksek çıkmış ve hatta bu poliimidlerin ayırma özellikleri O₂/N₂ ayırma için belirlenen ticari uygulama bölgesine yaklaşmışlardır (P_{O2} = 1.06, P_{N2} = 0.12, α_{O2/N2} = 8.9).

Poliimid membranlarla olefin/parafin ayırma üzerine de yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Okamoto (1997) çeşitli poliimidlerin 1,3 butadien ve n-buten geçirgenliklerini ölçmüş, yüksek geçirgenlik değerleri elde etmiş, fakat 1,3 butadienin plastize etme etkisinin de yüksek olduğunu görmüştür. Staudt-Bickel ve Koros (2000) ise 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic dianhidrit (6FDA) içeren poliimidler ile olefin/parafin ayırmaya çalışmışlar ve 6FDA bazlı poliimidlerin gelecek vaad ettiğini belirtmişlerdir. Yüksek geçirgenlik değerleri bulmalarına rağmen üç karbonlu hidrokarbonlardaki plastizasyon etkisine dikkat çekmişlerdir. Olefin/parafin ayırma üzerine yapılan son çalışmalardan biri ise Burns ve Koros (2003) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, literatürde olefin/parafin ayırmada kullanılan polimerler Robeson grafiğine geçirilerek bir üst sınır doğrusu çıkarılmış ve bu

doğruyu tahmin edebilmek için matematiksel bir fonksiyon önerilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen üst sınır doğrusunun ve önerilen fonksiyonun birbirine uyum sağladığı gözlenmiştir. Ayrıca iki poliimid membranının (Matrimid ve 6FDA-3-3'DMDB) geçirgenlik katsayıları da verilmiştir.

Polimid membranlar üstün özelliklerine rağmen bazı durumlarda (özellikle olefin/parafin ve CO_2/CH_4 ayırma sırasında) plastizasyon, kimyasal korozyon, gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır. Bu engeli ortadan kaldırmak için en çok kullanılan yöntem çapraz bağlanmadır. Çapraz bağlanma poliimidlere kararlılık kazandırdığı gibi geçirgenlik değerlerini de arttırabilmektedir (Liu ve diğ., 2003). Staudt-Bickel ve Koros (1999), diamin grubunda karboksilik asit içeren bir poliimidi etilen glikol ile çapraz bağlayarak plastizasyon etkisini incelemişler ve membranın 35 atm basınca kadar plastize olmadığını görmüşlerdir. Çapraz bağlama sonucunda fazladan boşluk hacmi oluştuğu için geçirgenlikler çok az düşmüş, seçicilik ise %20 kadar artmıştır. Çapraz bağlı bu poliimidlerin CO_2/CH_4 üst limit doğrusunun çok yakınında bulunduğu belirtilmiştir.

Liu ve diğ. (2001) 6FDA-durene poliimidini p-xylene diamine methanol çözeltisine batırarak çapraz bağlanma sağlamışlardır. Bu çapraz bağlanma He, O_2 , N_2 ve CO_2 geçirgenliklerinde büyük oranda düşüşe neden olmuş fakat O_2/N_2 , He/ N_2 seçiciliklerinde artış sağlarken CO_2/N_2 seçiciliklerinde ise düşüşe neden olmuştur. Söz konusu çalışmada plastizasyon etkisinden bahsedilmemiştir. Aynı grup başka bir çalışmada poliimidleri kısmen poliamid haline getirerek geçirgenlik deneyleri yapmışlardır. Amidleşmeyi poliimidi N,N-dimethylaminoethyleneamine çözeltisine batırarak gerçekleştirmişler ve çapraz bağlanma ile elde ettikleri sonuçlara benzer değerler bulmuşlardır (Liu ve diğ., 2003).

Membranlarda seçici geçirgenliği arttırmanın bir diğer yolu da polimer matrisi içerisine geçirgenliği yüksek malzemeler katmaktır. Zeolitler bu işlem için en çok kullanılan katkı malzemeleridir. Ancak son zamanlarda zeolitlerin yerine polimerin pirolizi ile elde edilen karbon moleküler eleklerin polimerin içerisine katılması da uygulanmaya başlanmıştır. Koros ticari poliimidler olan Matrimid ve Ultem içerisine karbon moleküler elek olarak yine Matrimid'i ve Ultem'i piroliz ederek katmıştır. Geçirgenlik değerleri O_2/N_2 için üst limit doğrusunu geçmiş, CO_2/N_2 için ise çok yaklaşmıştır (Vu ve diğ., 2002a; Vu ve diğ., 2002b). Bir başka çalışmada, Vu ve diğ. (2002c) 6FDA içeren bir poliimid membranı tümüyle piroliz etmiş ve CO_2/CH_4 ayırmada kullanarak piroliz koşullarının geçirgenlikler üzerine etkisini incelemişlerdir.

Poliimid membranların özelliklerinin iyileştirilmesinin bir diğer yolu ise kopolimerler oluşturmaktır. Bölüm 2.2’de anlatıldığı gibi poliimidler bir dianhidrit ile bir diaminin reaksiyonundan oluşurlar. Eğer iki yerine üç yada daha fazla monomer kullanılırsa kopolimidler elde edilir. Li ve diğ. (1997) 6FDA içeren altı değişik kopolimidin O₂, N₂, H₂, CO₂ ve CH₄ geçirgenliklerini ölçmüştür. Kopolimid içerisindeki 6FDA miktarı arttıkça geçirgenliklerin arttığı ve seçiciliklerin azaldığı görülmüştür. Yüksek geçirgenlik-düşük seçicilik veya düşük geçirgenlik-yüksek seçicilik veren poliimidlerden hazırlanacak kopolimidlerin ticari uygulamalarda gelecek vaat ettiği düşünülmektedir (Lin ve diğ., 2000; Lin ve diğ., 2001; Liu ve diğ., 2002).

3.6 Poliimidlerde gaz geçirgenliklerinin teorik olarak hesaplanması

Polimerik membranların gazlar için seçici-geçirgen özellikler gösterdiği anlaşıldığından beri neredeyse bilinen tüm polimerlerin gaz geçirgenlikleri ölçülmüştür. Üstün geçirgenlik ve seçicilik değerlerine sahip polimerler sentezleyebilmek bilim adamlarının sürekli üzerinde uğraştığı bir konudur. Polimeri sentezlemeden önce ortaya çıkacak polimerin gaz geçirgenlik değerlerini tahmin edebilmek yol gösterici olması nedeniyle önemlidir. Bu tür tahminler için pek çok yöntem önerilmiştir. Bu yöntemlerden başlıcaları bu bölümde özetlenecektir.

3.6.1 Homopolimerlerin özelliklerini kullanarak kopolimer özelliklerinin hesaplanması

Kopolimerlerin taşınım özellikleri, homopolimerler kullanılarak teorik olarak Robeson’un önerdiği yarı-logaritmik ekleme kuralı kullanılarak hesaplanabilir (Robeson, Barnabeo ve Creasy, 1979) :

$$\ln A = \Phi_1 \ln A_1 + \Phi_2 \ln A_2 \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte A hesaplanacak olan özelliği (geçirgenlik, P, veya difüzivite, D, veya çözünürlük, S), Φ kopolimer içerisindeki homopolimerlerin hacimsel oranını, 1 ve 2 indisleri ise homopolimerleri göstermektedir.

3.6.2 Gaz geçirgenlik katsayılarının Grup Katkısı Yöntemi ile hesaplanması

Grup katkısı yöntemi gaz geçirgenlik katsayılarının teorik olarak hesaplanmasında yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir (Park ve Paul, 1997; Robeson, 1996; Yampolskii, 1998; Yampolskii, 2000).

Bölüm 2.3'de anlatıldığı gibi geçirgenlik katsayısı, termodinamik (çözünürlük) ve kinetik (difüzivite) faktörlerin çarpımı olarak ifade edilebilir. Genelde, belirli bir gaz için polimerlerin gaz difüzivitesi gaz çözünürlüğüne göre çok daha fazla değişim gösterir. Gaz difüzivitesi bir çok parametreye bağlı olmasına rağmen bunların içinde en önemlisi kısmi serbest hacimdir (Fractional Free Volume, FFV). Bu nedenden dolayı grup katkısı metodu ile gaz geçirgenlik katsayılarının belirlenmesinde kısmi serbest hacimlerden faydalanmak uygun görülmektedir. Gaz geçirgenlik katsayısı kısmi serbest hacme bağlı olarak şu şekilde ifade edilebilir (Park ve Paul, 1997):

$$P = A \exp \left(\frac{-B}{FFV} \right) \quad (3.2)$$

Eşitlik 3.2'de P, geçirgenliği, A ve B ise gaza bağlı olarak değerleri değişen sabitleri göstermektedir. Bu çalışmada kullanılan gazlar için A ve B sabitleri Tablo 3.2'de verilmiştir. Kısmi serbest hacim hesaplama yöntemi bölüm 3.6.3'te anlatılacaktır.

Tablo 3.2: Geçirgenlik değerlerinin teorik hesaplamasında kullanılan A ve B sabitleri, 35°C'de (Park ve Paul, 1997)

	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
A	397	112	1750	114
B	0.839	0.914	0.860	0.967

Gaz geçirgenlik katsayılarının hesaplanmasında kullanılan ve yine grup katkısı yöntemine dayanan bir başka eşitlik Yampolskii (Yampolskii, 1998; Alentiev ve diğ., 2000) tarafından önerilmiştir. Yampolskii, poliimidlerin gaz geçirgenlik katsayılarını hesaplayabilmek için 9 dianhidrit ve 70 diamine yapısının grup katkısı sabitlerini hesaplamıştır. Bu sayede 400-500 poliimidin geçirgenlik katsayılarının hesaplanması mümkündür. Yampolskii geçirgenlik katsayısı tahmini için aşağıdaki eşitliği kullanmaktadır:

$$\log P_m = \log M_m + \log N_m + C_m \quad (3.3)$$

Eşitlik 3.3'de P_m m gazı için geçirgenlik katsayısını, M_m ve N_m ise sırasıyla dianhidrit ve diamin grup katkısı sabitlerini göstermektedir. C_m ise m gazına bağlı bir sabittir. Yampolskii bu şekilde hesaplanan geçirgenlik katsayılarının deneysel olarak bulunan gaz geçirgenlik katsayılarına yakın çıktığını göstermiştir. Gaz geçirgenlik katsayıları kullanılarak hesaplanan seçicilik değerleri ise gaz geçirgenlik katsayılarına göre deneysel verilere daha uygun bulunmuştur. Yampolskii hesapladığı geçirgenlik katsayılarını Robeson grafiğine yerleştirmiş ve özellikle CO_2/CH_4 ve He/N_2 gaz çiftleri için 6FDA dianhidriti içeren poliimidlerin üst sınır doğrusunun üzerinde kaldığını görmüştür (Alentiev ve diğ., 2000).

Yampolskii'nin önerdiği bu yöntemle diğer grup katkısı yöntemlerine göre daha iyi sonuçlar alınmasına karşılık sadece poliimidlerin gaz geçirgenlik katsayıları hesaplanabilmektedir. Kopoliimidler için herhangi bir hesaplama yöntemi önerilmemiştir. Kopoliimidler iki dianhidrit, bir diamin veya bir dianhidrit, iki diamininden oluşan poliimidlerdir. Kopoliimidler genellikle eşit mol oranlarında dianhidrit ve diamin içermektedirler (dianhidrit : diamin oranı 1:1) ancak kopoliimid içerisindeki ikinci diamin yada dianhidritin kendi içerisindeki oranları değişebilir. Bu duruma uygun olarak kopoliimidlerin gaz geçirgenlik katsayılarını hesaplayabilmek için eşitlik 3.3 şu şekilde değiştirilebilir :

$$\log P_m = \log M_m + (\% \text{diamin1} \log N_{1m} + \% \text{diamin2} \log N_{2m}) + C_m \quad (3.4)$$

$$\log P_m = (\% \text{dianhidrit1} \log M_{1m} + \% \text{dianhidrit2} \log M_{2m}) + \log N_m + C_m \quad (3.5)$$

Bu çalışmada sentezlenen poliimidlerin ve kopoliimidlerin Yampolskii metoduna göre gaz geçirgenlik katsayıları hesaplanırken sırasıyla eşitlik 3.4, 3.5 ve 3.3 kullanılmıştır.

3.6.3 Kısmi serbest hacim hesabı

Polimerlerin gaz geçirgenlik verilerini yorumlamak için kullanılan en önemli parametrelerden biri kısmi serbest hacimdir. Serbest hacim (V_f), 0 K'de birbirine çok

yakın duran polimer zincirlerinin ısı genişleme ile elde ettikleri hacim olarak tanımlanır.

$$V_f = V - V_0 \quad (3.6)$$

Bu eşitlikte V , belirli bir sıcaklıkta ölçülen hacim, V_0 ise 0 K'de moleküllerin kapladığı hacimdir. Kısmi serbest hacim ise serbest hacmin ölçülen hacme oranıdır (Mulder, 1996):

$$FFV = \frac{V - V_0}{V} \quad (3.7)$$

Eşitlik 3.7'deki V_0 'ı hesaplamamanın en bilinen yolu Bondi grup katkısı metodudur (Bondi, 1968). Bondi metoduna göre V_0

$$V_0 = 1.3 \sum V_w \quad (3.8)$$

eşitliğinden hesaplanabilir. Bu eşitlikte V_w , Van der Waals hacmidir. Bazı polimerik molekül yapıları için Van der Waals hacimleri literatürde verilmiştir (Van Krevelen, 1990). Eşitlik 3.8'deki 1.3 katsayısı Bondi tarafından moleküler kristal yapının mutlak sıfırdaki yoğunluğu göz önüne alınarak belirlenmiştir. Bu katsayı kullanılarak hesaplanan geçirgenlik değerleri belli bir grup polimer için düzgün sonuçlar vermektedir (polisülfonlar, poliarilatlar ve poliesterler). Bu gruplar dışına çıkıldığında hesaplanan geçirgenlik değerlerinde sapma giderek artmaktadır. Oluşan bu sapma için iki sebep ileri sürülmüştür. Bunlardan biri serbest hacmin geçirgenliği etkileyen bütün parametreleri içermeyebileceği diğeri ise literatürdeki Van der Waals hacimlerinde hata olabileceğidir. Ayrıca Bondi metodundaki 1.3 katsayısının zincir yoğunluğu için oldukça kaba bir yaklaşım olduğu düşünülmektedir.

Park ve Paul (1997) Bondi metodundaki bu aksaklığı ortadan kaldırmak için yeni bir yaklaşım geliştirmişlerdir. Park ve Paul her gaz molekülünün, yapısı ve boyutu sayesinde polimer içerisindeki boşluğu farklı şekilde etkileyebileceğini düşünerek V_0 'ın her gaz için aynı olmaması gerektiğini öngörmüşler ve buradan yola çıkarak V_0 için yeni bir öneride bulunmuşlardır.

$$V_0 = \sum Y_n V_w \quad (3.8)$$

Eşitlik 3.8'de Y_n gaza göre belirlenen bir katsayıdır ve belirli gazlar için değerleri Park ve Paul tarafından verilmiştir.

Kısmi serbest hacmi hesaplarırken kullanılan ölçülebilen hacmi (V) de teorik olarak hesaplamak mümkündür. Van Krevelen (1990) ölçülebilen hacim için eşitlik 3.8'deki formülü önermiştir.

$$V = \beta \sum V_w \quad (3.9)$$

Van Krevelen camısı polimerler için β katsayısını 1.55 olarak belirlemiştir. Park ve Paul β katsayısının polimerin kimyasal yapısına göre değişmesi gerektiğini belirtmişler ve belirli yapılar için β katsayılarını hesaplamışlardır. Böylece eşitlik 3.2'de verilen kısmi serbest hacim, kullanılan gaza ve polimerin kimyasal yapısına bağlı olarak hesaplanabilmektedir. Park ve Paul (1997) çalışmalarında 41 adet kimyasal grup için Van der Waals hacimlerini (V_w), γ ve β katsayılarını hesaplamışlardır. Hesaplama yapılırken dikkat edilmesi gereken en önemli nokta polimer zincirinin gruplara bölünmesidir. Polimer zincirinin olabilecek en büyük gruplar elde edilecek şekilde bölünmesi önerilmektedir.

Park ve Paul hesapladıkları geçirgenlik değerlerini Bondi metoduyla hesaplanan geçirgenlik değerleri ile karşılaştırmışlardır. Bondi metodu deneysel olarak ölçülen geçirgenlik değerlerinden %50 ile %120 arasında bir hata verirken Park ve Paul (1997) kendi yöntemleri ile bu hata oranını %20 ile %40 arasına indirmişlerdir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Kapsam

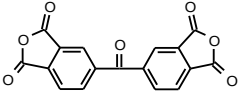
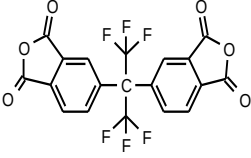
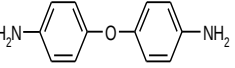
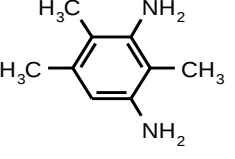
Robeson bazı önemli gaz ayırma uygulamaları için 1991 yılına kadar literatüre geçmiş bulunan bütün camsı ve kauçuksu polimerlerin geçirgenliklerine karşı seçiciliklerini grafikleyerek bu değerlerin bir üst sınır doğrusu altında kaldığını ve ticari olarak anlamlı seçici geçirgenlik bölgelerine ancak çok az sayıda polimerin girdiğini göstermiştir (Robeson 1991). Bölüm 2.2’de de anlatıldığı gibi bir membranın ticari olarak kullanılabilmesi için büyük bir kısmı üst sınır doğrusunun üzerinde olan ticari uygulama bölgesinin içinde olması gerekmektedir. Ayrıca üst sınır doğrusunun üzerinde olmasının yanısıra, membran aynı zamanda ucuz ve kararlı da olmalıdır. Poliimidler üstün mekanik özellikleri, ısı ve kimyasal olarak kararlılıkları ve yüksek taşınım özellikleri nedeniyle gaz geçirgenlik membranı olarak dikkat çekmişlerdir. Homopolimer yapıda olan poliimidlerle yapılan çalışmalar sonucunda 4,4’-(Hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA) monomerinden elde edilen poliimidlerin yüksek geçirgenlik değerleri gösterdiği ortaya çıkmıştır (Shimazu ve diğ., 2000). Kopolimerler üç yada daha fazla monomerden sentezlenirler ve bu sayede iki farklı özellikteki polimerden istenen özelliklerde bir kopolimer elde etmek mümkün olabilir. Robeson grafiğinde iki uç noktada bulunan poliimidler kopolimid haline getirilerek ticari olarak anlamlı bölgeye ulaşılabilceği düşünülmektedir (Lin ve diğ., 2000). Ayrıca 6FDA pahalı ama geçirgenlik katsayısı yüksek bir monomer olduğundan 6FDA ile geçirgenlik katsayısı düşük fakat daha ucuz monomerlerden elde edilecek olan kopolimidlerin bu soruna bir çözüm olacağı düşünülmektedir.

Bu çalışmada farklı dianhidrit ve diaminler kullanılarak poliimid ve kopolimidler sentezlenmiş, yapıları karakterize edilmiş ve bu poliimidlerden membranlar hazırlanarak ayırma özellikleri incelenmiştir.

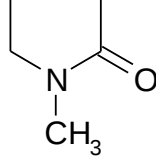
4.2 Kullanılan kimyasallar

Bu çalışmada BTDA (Benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride) ve 6FDA (4,4'-(Hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride) dianhidritleri ile pPDA (1,4-Phenylenediamine), ODA (Oxydianiline) ve DAM (2,4,6-Trimethyl-m-phenylenediamine) diaminlerinden poliimid ve kopoliimidler sentezlenmiştir. Poliimid sentezinde kullanılan monomerlerin yapıları ve özellikleri Tablo 4.1'de verilmiştir. BTDA, pPDA ve ODA Merck firmasından, 6FDA ve DAM ise Fluka firmasından temin edilmiş olup, ODA ve pPDA >%98 saflıkta, BTDA ve DAM >%97 saflıkta ve 6FDA ise >%99 saflıktadır.

Tablo 4.1 : Poliimid sentezinde kullanılan monomerlerin özellikleri

İsim	Molekül şekli	Molekül ağırlığı (g/mol)	Erime noktası (°C)
Benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride (BTDA)		322.23	224-226
4,4'-(Hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA)		444.24	244-247
1,4-Phenylenediamine (pPDA)		108.14	139-141
Oxydianiline (ODA)		200.24	189-192
2,4,6-Trimethyl-m-phenylenediamine (DAM)		150.22	89-91

Sentezde çözücü olarak N-methylpyrrolidone (NMP) kullanılmıştır. Molekül yapısı Şekil 4.1'de gösterilen NMP Aldrich firmasından temin edilmiş olup molekül ağırlığı 99.13 g/mol'dür. Monomerler vakum altında 12 saat kurutularak nem giderme işlemine tabi tutulduktan sonra kullanılmışlardır. Çözücü ise %99.99 saflıkta olduğu için saflaştırma işlemine gerek duyulmamıştır.

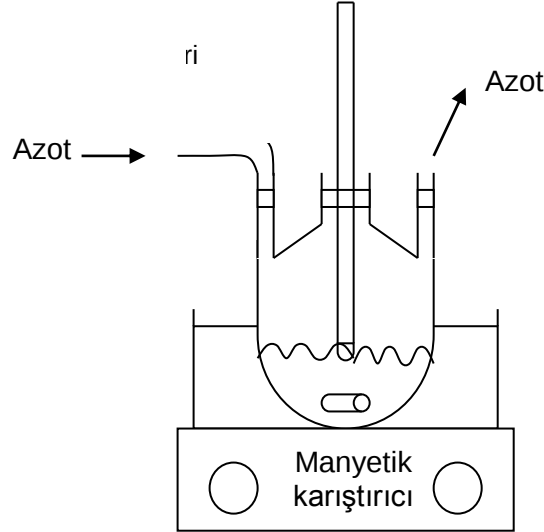


Şekil 4.1 : NMP molekül yapısı

4.3 Poliimid sentezi

Poliimid sentezi ısıt imidizasyon yöntemi ile yapılmıştır. Sentez iki kademede gerçekleştirilmiştir. İlk kademede diamin ile dianhidritin reaksiyonundan poliamik asit, daha sonra poliamik asitin ısıt imidizasyonu ile poliimid elde edilmiştir.

BTDA dianhidriti ile pPDA veya ODA diaminleri sırasıyla kullanılarak BTDA-ODA ve BTDA-pPDA homopoliimidleri veya bunların eşit oranda karışımı kullanılarak BTDA-ODA/pPDA (1:0.5:0.5) kopoliimidi ve mol oranı %40 ODA - %60 DAM olan BTDA-ODA/DAM (1:0.4:0.6) kopoliimidi sentezlenmiştir. 6FDA dianhidriti kullanılarak ise mol oranı %20 BTDA - %80 6FDA olan BTDA/6FDA-ODA (0.2:0.8:1) kopoliimidi sentezlenmiştir.



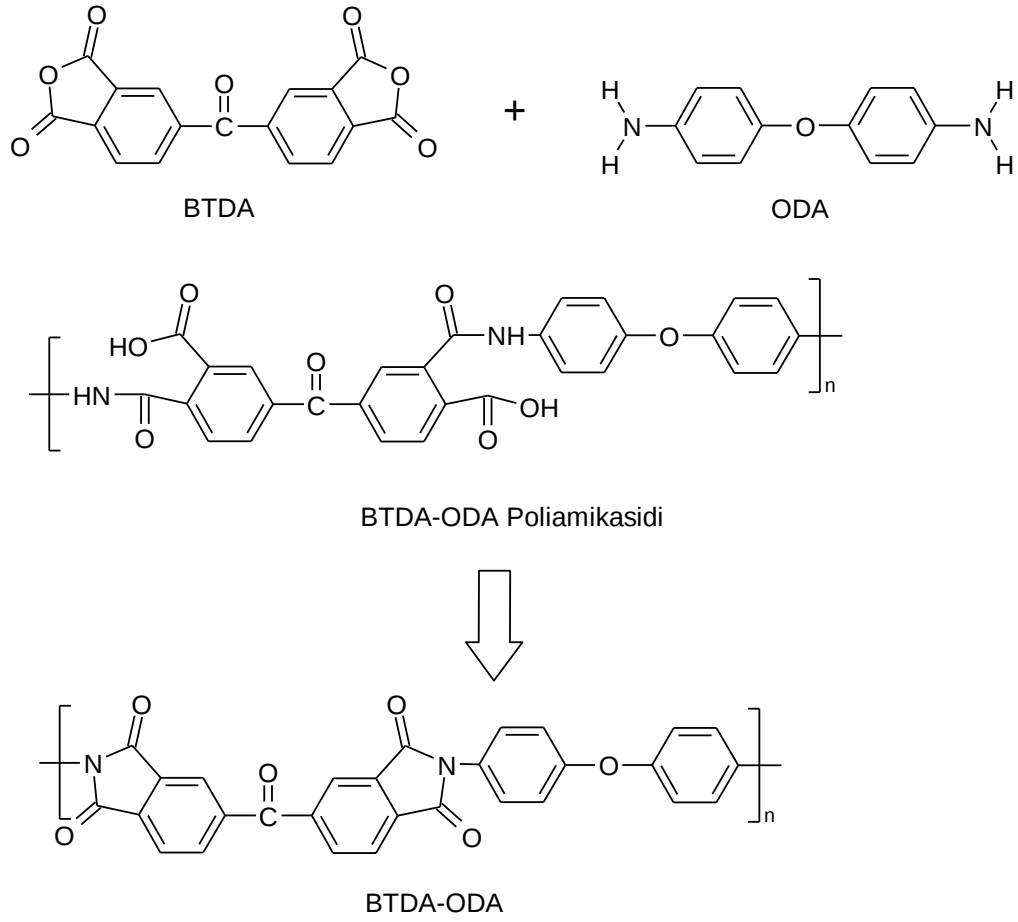
Şekil 4.2 : Poliimid sentezinde kullanılan deney düzeneği

Sentezin ilk kademesi, Şekil 4.2’de görülen dibi yuvarlak üç boyunlu bir balonda gerçekleştirilmiştir. Boyunlardan ikisine, bir termometre ve azot gazının beslenmesini sağlamak amacıyla bir adaptör yerleştirilmiş, üçüncüsü azot gazının çıkışını sağlamak amacıyla açık bırakılmıştır. Karıştırma manyetik karıştırıcı ile

sağlanmıştır. Poliimidlerin sentezinde (BTDA-ODA ve BTDA-pPDA) Reaksiyon balonuna ilk olarak diamin konulmuş ve NMP ile çözülmüştür. Bu işlem için 30 dakika beklenilmiştir. Daha sonra, belirli bir zaman içerisinde azar azar ekivalent miktarda dianhidrit balona eklenmiştir. NMP miktarı, reaksiyon ortamında %20 katı karışımı olacak şekilde hesaplanmıştır. Reaksiyon oda koşullarında 24 saat sürdürülmüştür.

Kopoliimidlerin sentezi de poliimidlerin sentezi gibi eşit molar dianhidrit ve diamin reaksiyona girecek şekilde yapılmıştır. İki diamin ve bir dianhidritten oluşan BTDA-ODA/pPDA ve BTDA-ODA/DAM kopoliimidlerinin sentezi için reaksiyon balonunda önce ODA'nın çözünmesi sağlanmıştır. ODA, NMP içerisinde çözüldükten sonra (1-2 dakika) reaksiyon balonuna diğer diamin katılmıştır (pPDA veya DAM). Reaksiyon balonuna katılan diaminlerin tamamen çözünmesi için 30 dakika beklenmiştir. Bu sürenin sonunda, diaminlerin çözüldüğünden emin olunduğunda, BTDA yaklaşık olarak 5'er dakikalık aralarla reaksiyon balonuna kısım kısım ve yavaş yavaş katılmıştır. BTDA katma işlemine bir önce katılan kısmın tamamen çözüldüğüne emin olunmadan devam edilmemiştir. Bir diamin ve iki dianhidritten oluşan BTDA/6FDA-ODA kopoliimidi için ise önce reaksiyon balonunda NMP içerisinde ODA'nın çözünmesi sağlanmıştır. 30 dakika sonra BTDA reaksiyon balonuna kısım kısım eklenmiştir. BTDA tamamen çözüldükten sonra bu sefer 6FDA reaksiyon balonuna kısım kısım eklenmiştir. Bu sentez sırasında da dianhidrit katma işlemine bir önce katılan kısmın tamamen çözüldüğüne emin olunmadan devam edilmemiştir. Kopoliimidlerin sentezinde de homopoliimidlerin sentezinde olduğu gibi 24 saat beklenilmiştir.

Elde edilen poliamik asit önceden 80°C'ye ısıtılmış cam üzerine, membran döküm bıçağı ile belirli bir kalınlıkta (250 µm) ince bir film halinde dökülmüş ve çözücünün tamamen uzaklaşması için 80°C'de fırında 2 saat bekletilmiştir. Daha sonra ısıtımizasyonu sağlamak için kontrollü olarak sıcaklık, 2.5 dak/°C hızla, önce 100°C'ye yükseltilip bu sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir. Bunu takiben yine 2.5 dak/°C hızla sıcaklık 200°C ve 300°C'ye yükseltilip, bu sıcaklıklarda 1'er saat bekletilmiştir. Bu işlem azot gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Poliimid oluşumundan sonra membran cam üzerinden deiyonize su banyosuna daldırılarak alınmış ve birkaç defa daha su ile yıkandıktan sonra 1 gece süre ile 100°C'de kurutulmuştur.

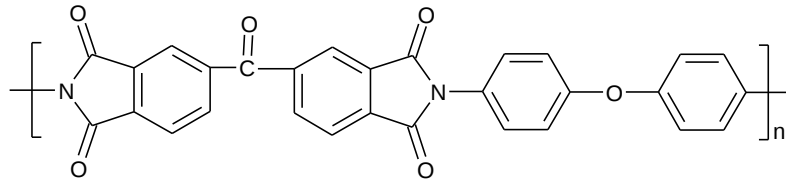


Şekil 4.3 : BTDA-ODA sentez reaksiyonları

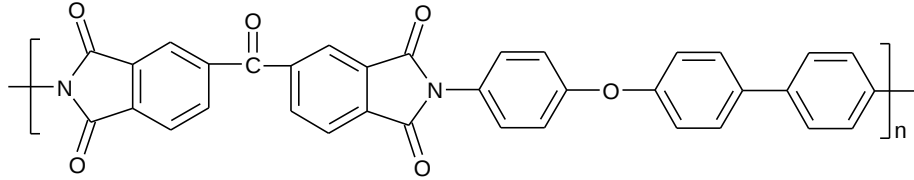
BTDA-ODA poliimidi sentez reaksiyonları Şekil 4.3'te verilmiştir. BTDA-pPDA sentezi BTDA-ODA sentezi ile aynı reaksiyon adımlarına sahiptir yalnızca kullanılan diamin ODA değil pPDA'dır. Kopoliimid sentezlerinde ise eşit molar olacak şekilde dianhidritler ve diaminler reaksiyona sokulmuştur. Hazırlanan poliimidlerin yapıları Şekil 4.4'te, bu yapıların sentezinde kullanılan monomer ve çözücü miktarları Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2 : Sentez sırasında kullanılan monomer ve çözücü miktarları

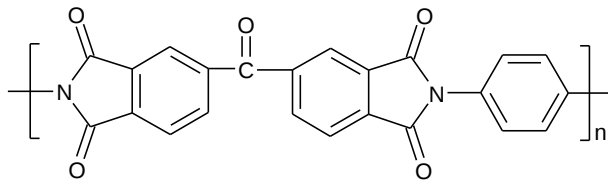
Poliimidler	BTDA (g)	6FDA (g)	ODA (g)	pPDA (g)	DAM (g)	NMP (g)
BTDA-ODA	2.39	-----	1.56	-----	-----	20.07
BTDA-ODA/pPDA	2.52	-----	0.76	0.42	-----	18.46
BTDA-pPDA	3.01	-----	-----	1.00	-----	20.05
BTDA/6FDA-ODA	0.32	1.74	1.00	-----	-----	15.50
BTDA-ODA/DAM	2.50	-----	0.61	-----	0.69	18.98



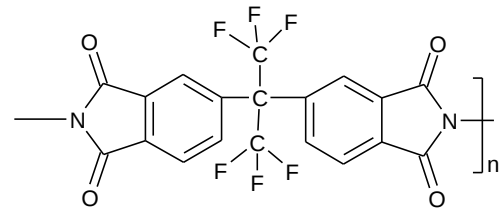
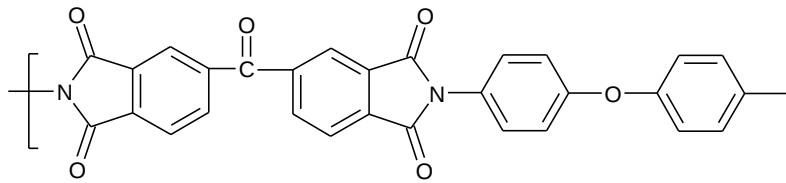
BTDA-ODA



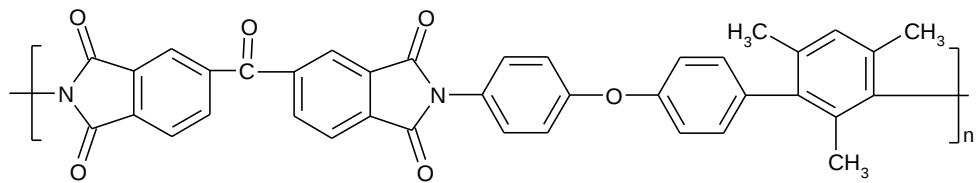
BTDA-ODA/pPDA



BTDA-pPDA



BTDA/6FDA-ODA



BTDA-ODA/DAM

Şekil 4.4 : Sentezlenen poliimidlerin yapıları

4.4 Polimer karakterizasyonu

Sentez aşamalarının takibi ve poliimid karakterizasyonu Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi (Perkin-Elmer Spectrum One) ile yapılmıştır. Sentezin ilk aşaması olan poliamikasit oluşumu tamamlandıktan sonra elde edilen çözeltinin FTIR spektrumu alınmış ve 1680 cm^{-1} civarındaki asit dalga boyları kontrol edilmiştir. Poliimid membranlarda ise poliimidlerin karakteristik dalga boyları olan 1785 cm^{-1} , 1716 cm^{-1} , 1351 cm^{-1} ve 718 cm^{-1} dalga boyları kontrol edilmiştir. Böylece poliamikasitten poliimide geçiş süreci izlenmiştir.

Hazırlanan poliimidlerin camsı geçiş sıcaklıkları Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) (TA Instruments DSC Q10) ile ölçülmüştür. Isıl bozunma olasılığına karşı Termogravimetrik Analiz (TGA) (Shimadzu TA50) yapılarak poliimidlerin ısı bozunma sıcaklıkları belirlenmiştir.

4.5 Gaz geçirgenlik katsayısı ölçümü

Hazırlanan membranların saf gaz geçirgenlik katsayıları bir sabit hacim-değişken basınç gaz geçirgenlik cihazında, yatışkın hal yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Sabit hacim, değişken basınç yöntemi, gaz geçirgenliği ölçümünde en hızlı, en güvenilir ve kullanımı en kolay olan yöntemdir. Bu yöntemde bir membran hücresine yerleştirilmiş membranın iki tarafı arasında basınç farkı uygulanarak, membranın ürün tarafındaki sabit hacimli hazne içerisine gaz geçişi sağlanır. Kalibre edilmiş hacimde toplanan gaz basınç artışına neden olur ve bu basınç artışı zamana karşı izlenerek membrandan geçen gaz miktarı belirlenebilir. Bu yöntemde geçirgenlik katsayısı yatışkın olmayan hal ve yatışkın hal olmak üzere iki farklı durumda deney yapılarak ölçülebilir. Yatışkın hal yöntemi ile yalnızca geçirgenlik katsayısı P (Barrer = $1 \times 10^{-10}\text{ cm}^3\text{ (STP)-cm/cm}^2\text{-s-cm Hg}$) hesaplanırken, yatışkın olmayan hal yönteminde aynı zamanda difüzyon katsayısı ve çözünürlük katsayısı da hesaplanabilmektedir.

Şekil 4.5 gaz geçirgenliği ölçüm sisteminin bir şemasını göstermektedir. Geçirgenliği ölçülecek membran daire şeklinde kesildikten sonra membran hücresine yerleştirilmiş ve hücre bir sabit sıcaklık banyosuna alınmıştır. Deneyler $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta sabit tutulan yağ banyosunda gerçekleştirilmiştir. Yatışkın hal deneylerinde başlangıçta ürün tarafı vakum altına alınan hücrenin besleme tarafına 4 atm basınçta gaz beslenmiş ve yatışkın hale ulaşması beklenmiştir Daha sonra

Şekil 1: Ölçüm Sistemi Şeması

1. Gaz Silindiri
2. Genleşme Hacmi
3. Membran Hücresi
4. Sıcaklık Ölçer
5. Basınç Ölçer
6. Veri Toplama Cihazı
7. Basınç Göstergesi
8. Vakum Göstergesi
9. Vakum Hattı
10. Yağ Banyosu
11. Bilgisayar

30

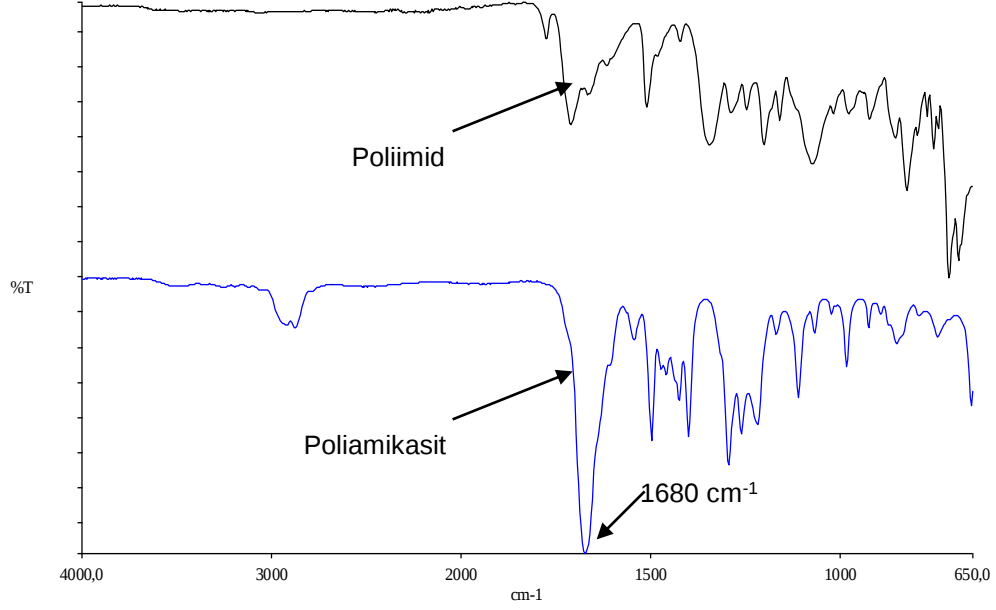
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

5.1 Poliimid sentezi

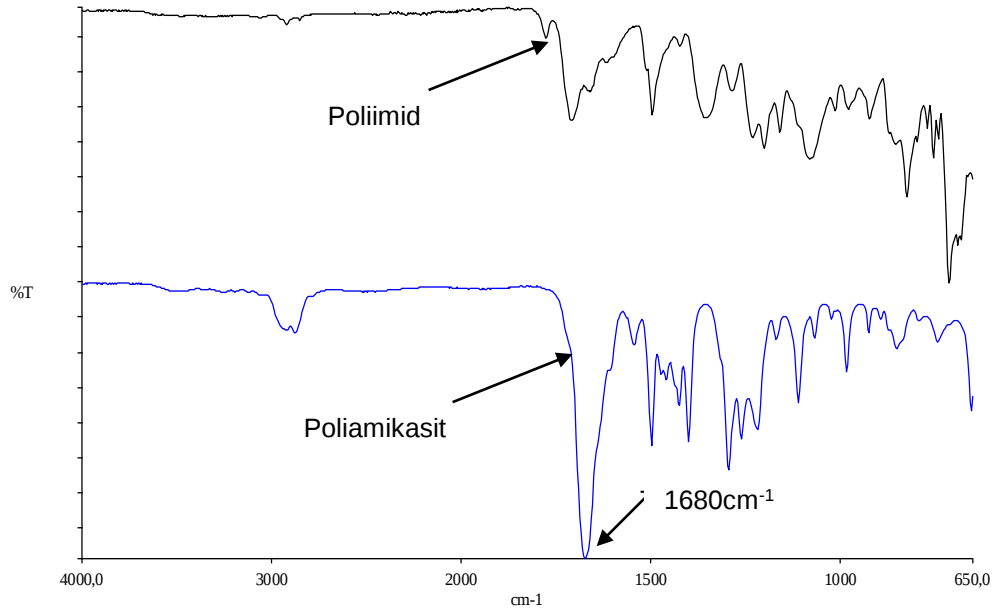
Bu çalışmada BTDA-ODA, BTDA-pPDA poliimidleri ve BTDA-ODA/pPDA, BTDA/6FDA-ODA, BTDA-ODA/DAM kopoliimidleri sentezlenmiştir. Sentez sırasında poliamikasit ve poliimid oluşumları FTIR ile izlenmiştir. İlk yapılan sentezde ısı imidleşme sağlamak için cama dökülen poliamikasit önce 80°C'deki fırında 30 dakika tutulduktan sonra kontrollü olarak 150°C'de, 230°C'de ve 300 °C'de 30'ar dakika tutularak 400°C'ye kadar ısıtılmış ve 400°C'de 1 saat bekletilmiştir. Ancak elde edilen membranın karbonize olduğu görülmüştür. Membranın karbonize olmasını engelleyebilmek için son sıcaklık 350°C'ye indirilmiş ancak sonuç değişmemiştir. Bunun üzerine membranın karbonize olmasının nedeninin poliamikasit içerisindeki çözücünün tamamen buharlaştırılamaması olduğu düşünülmüş ve kontrollü ısıtma öncesi etüvde 80°C'de 30 dakika yerine 2 saat bekletilmiştir. Kontrollü ısıtma işlemi ise 100°C'de 1 saat, 200°C'de 1saat ve 300°C'de 1 saat olacak şekilde değiştirilmiştir. Membran döküm bıçağı ile daha ince dökülen membran yeni prosedürle sentezlenmiş ve karbonize olmadan elde edilmiştir. Bunu takiben tüm sentezlerde aynı ısıtma sıcaklıkları ve süreleri kullanılmış ve sentezin yürüyüşünü kontrol edebilmek için elde edilen poliamikasitin FTIR spektrumu alınmıştır. Şekil 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 ve 5.5 sırasıyla BTDA-ODA, BTDA-ODA/pPDA, BTDA-pPDA, BTDA/6FDA-ODA ve BTDA-ODA/DAM poliamikasitlerinin ve sentez sonucunda elde edilen poliimidlerinin FTIR spektrumlarını göstermektedir. Poliamikasit çözeltisini FTIR spektrumundaki 1680 cm⁻¹ civarındaki dalgaboyu asit dalgaboyudur Bütün spektrumlarda poliamikasit pikinin kaybolduğu gözlenmiş ve poliamikasitten poliimide geçişin gerçekleştiği belirlenmiştir.

Şekil 5.6 ve Şekil 5.7 ise elde edilen bütün poliimidlerin FTIR spektrumlarını göstermektedir. Poliimidlerin karakteristik dalga boyları olan 1785 cm⁻¹, 1716 cm⁻¹, 1351 cm⁻¹ ve 718 cm⁻¹ (Olabisi, 1997) bütün spektrumlarda açıkça görülmektedir. 1785 cm⁻¹ dalga boyu poliimid yapısındaki 5 halkalı birim üzerindeki

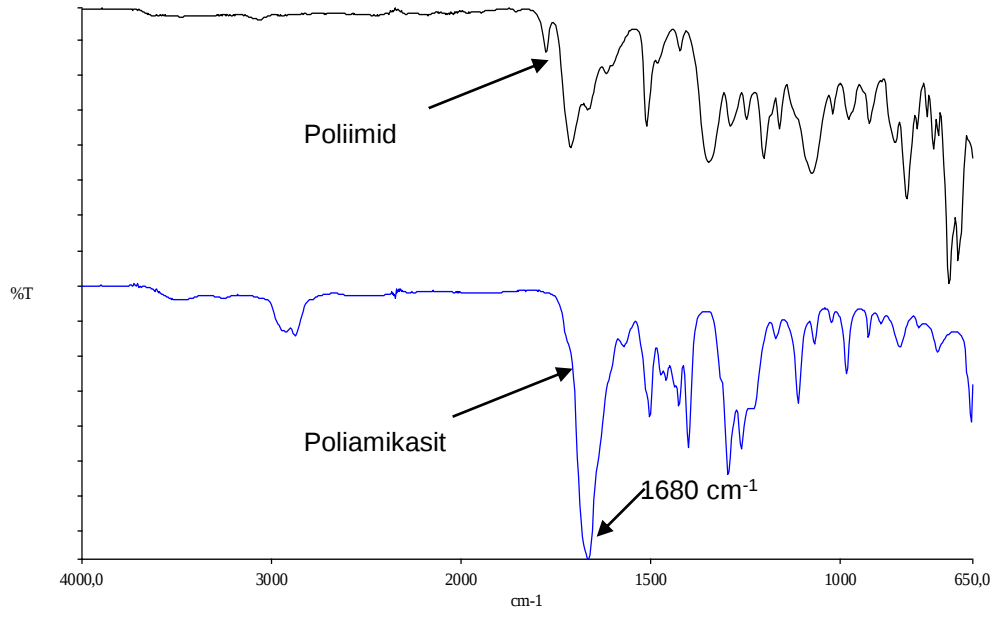
karbonil gruplarının (C=O) simetrik gerilmelerini göstermektedir. 1716 cm^{-1} dalga boyu karbonil grubunun (C=O) asimetrik gerilmesini, 1351 cm^{-1} dalga boyu ise dinahidrit ile diaminin bağlantı noktası olan (C-N) yapısını gösterir. Son olarak 718 cm^{-1} dalgaboyu imid halkası deformasyonunu gösterir. Hazırlanan poliimidlerin hepsinde tipik poliimid pikleri görüldüğünden elde edilen membranların poliimid oldukları sonucuna varolmuştur.



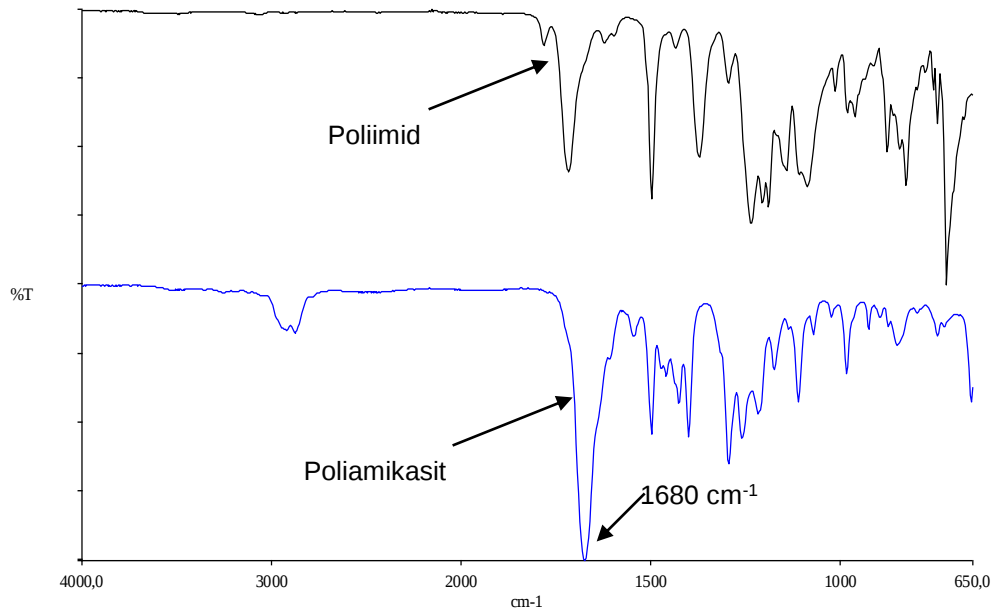
Şekil 5.1 : BTDA-ODA sentezinde elde edilen poliamik asit ve poliimide ait FTIR spektrumları



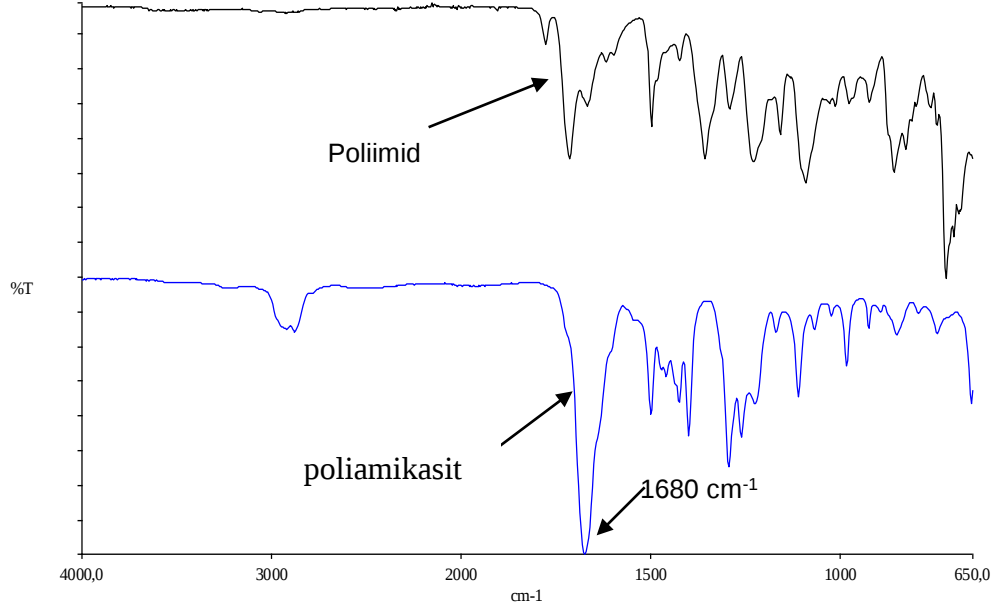
Şekil 5.2 : BTDA-ODA/pPDA sentezinde elde edilen poliamik asit ve poliimide ait FTIR spektrumları



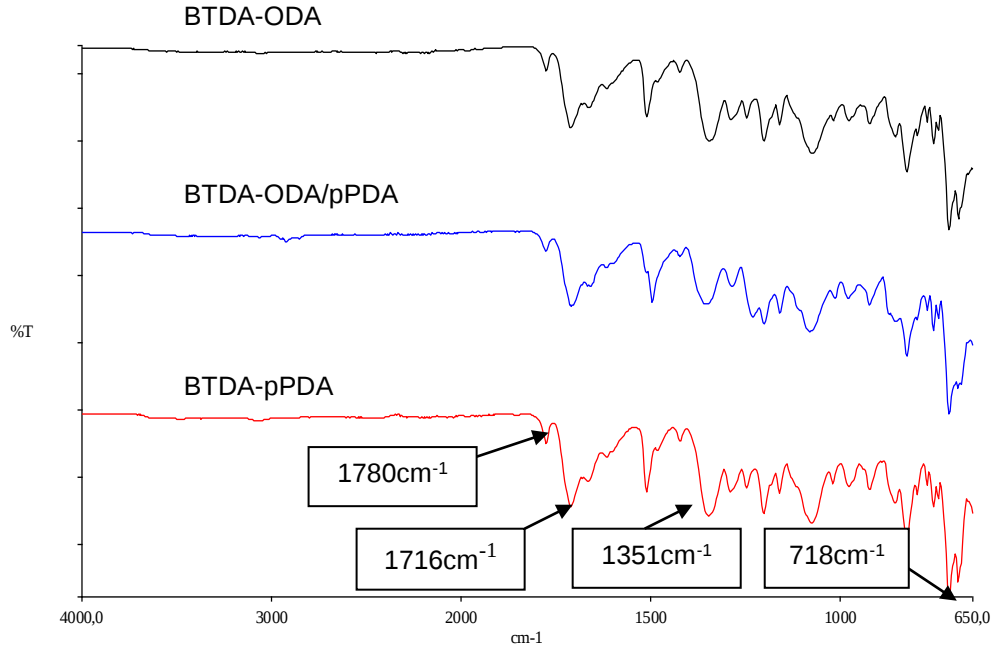
Şekil 5.3 : BTDA-pPDA sentezinde elde edilen poliamik asit ve poliimide ait FTIR spektrumları



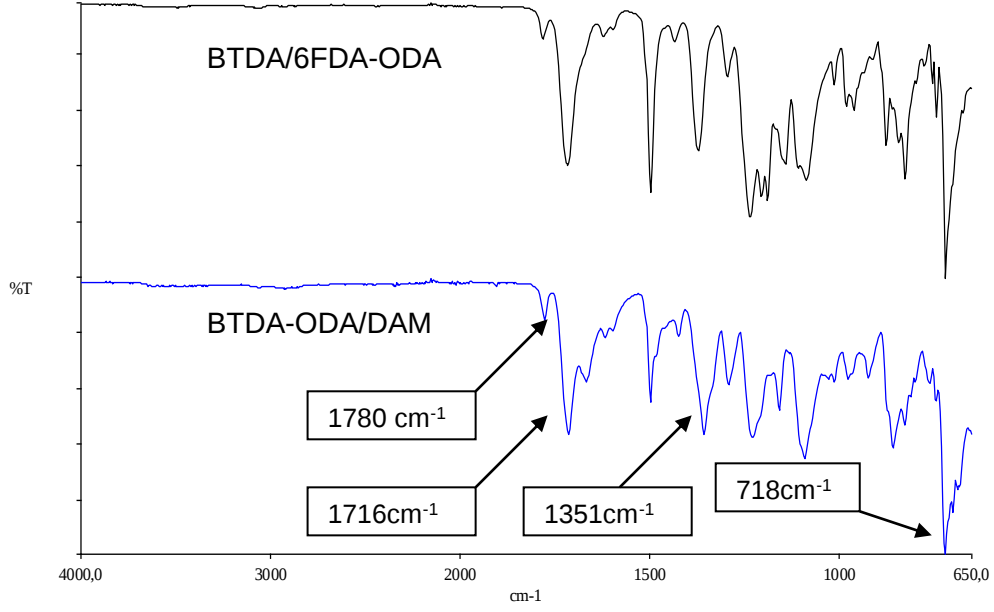
Şekil 5.4 : BTDA/6FDA-ODA sentezinde elde edilen poliamik asit ve poliimide ait FTIR spektrumları



Şekil 5.5 : BTDA-ODA/DAM sentezinde elde edilen poliamik asit ve poliiimide ait FTIR spektrumları



Şekil 5.6 : BTDA-ODA, BTDA-ODA/pPDA ve BTDA-pPDA poliiimdlrine ait FTIR spektrumları



Şekil 5.7 : BTDA/6FDA-ODA ve BTDA-ODA/DAM poliimdlrine ait FTIR spektrumları

5.2 Camısı geğış sıcaklığı ölçümü

Hazırlanan bütün poliimidlerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile camısı geğış sıcaklıkları ölçülmüştür. Ölçümlerin tamamı azot atmosferi altında yapılmış ve 20°C/dak ısıtma hızı ile 450°C'ye kadar çıkılmıştır. Şekil 5.8 hazırlanan bütün poliimidlerin DSC termogramlarını Tablo 5.1 ise ölçülen camısı geğış sıcaklıklarını göstermektedir.

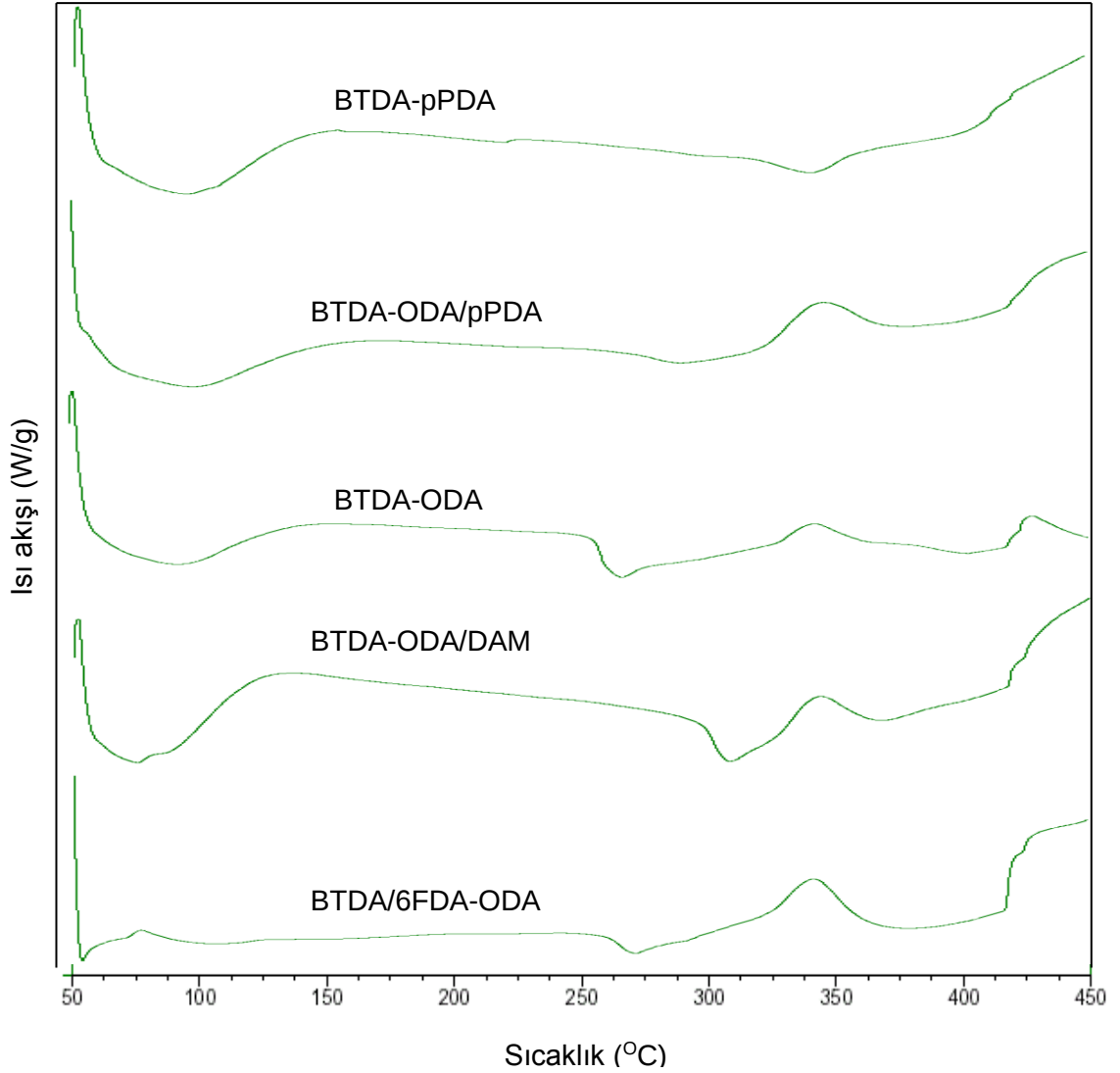
Tablo : 5.1 Hazırlanan poliimidlerin camısı geğış sıcaklıkları

Poliimid	Camsı geğış sıcaklığı (T _g , °C)
BTDA-ODA	256
BTDA-pPDA	318
BTDA-ODA/pPDA	269
BTDA-ODA/DAM	296
BTDA/6FDA-ODA	262

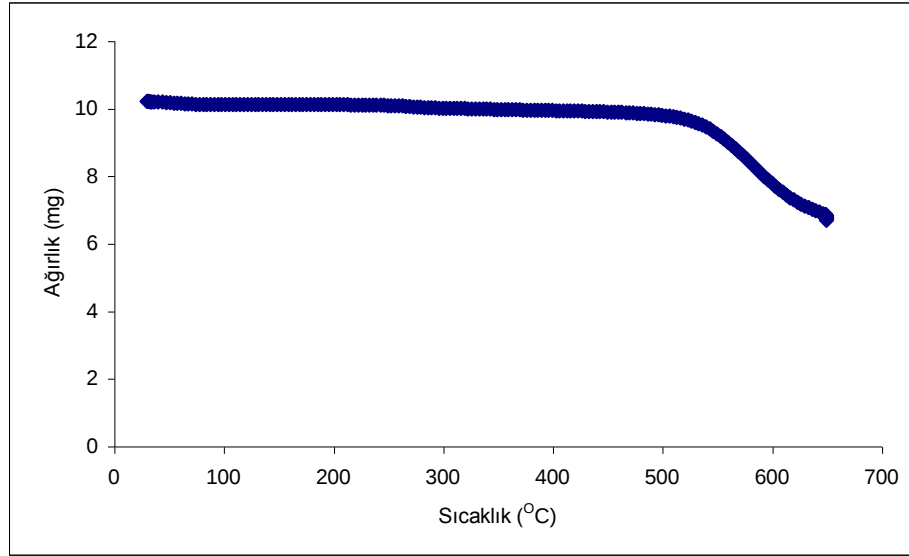
Tablo 5.1'de görüldüğü gibi hazırlanan poliimidler içinde en yüksek camısı geğış sıcaklığına BTDA-pPDA en düşük camısı geğış sıcaklığına ise BTDA-ODA sahiptir. BTDA-ODA/pPDA kopolimidinin camısı geğış sıcaklığı BTDA-ODA ve BTDA-pPDA poliimidlerinin camısı geğış sıcaklıklarının arasında kalmaktadır. Bütün poliimidlerde

görülen 50-100°C arasındaki pikin poliimidlerin adsorpladıkları suyun dehidratasyon reaksiyonuna ait olduğu düşünülmektedir. Camsı geçiş sıcaklıklarının yüksek olması poliimidlerin ısıl dayanıklılıklarının bir göstergesidir.

Hazırlanan poliimidlerden en düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip olan BTDA-ODA'nın Termogravimetrik Analiz (TGA) ile ısıl bozunma sıcaklığı incelenmiştir. TGA, azot gazı altında 10°C/dak ile 650°C'ye ısıtılarak ve bu sıcaklıkta 30 dakika bekletilerek yapılmıştır. Isıl bozunma sıcaklığı polimerin ağırlığının %5'ini kaybettiği sıcaklık olarak tanımlanmaktadır (Lin, 2000). Şekil 5.9 BTDA-ODA için TGA sonucunda elde edilen ağırlık kaybı-sıcaklık ilişkisini göstermektedir. Isıl bozunma sıcaklığı 520°C olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.8 : Hazırlanan poliimidlerin DSC termogramları

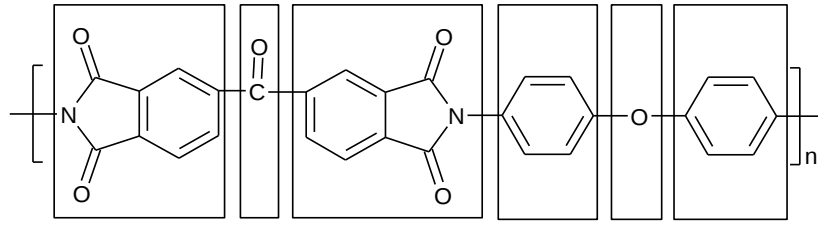


Şekil 5.9 BTDA-ODA poliimidi için ağırlık kaybı-sıcaklık ilişkisi

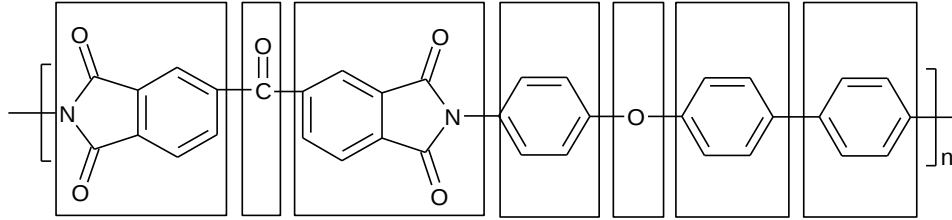
5.3 Kısmi serbest hacim hesaplanması

Bu çalışmada hazırlanan poliimid membranların ölçülebilen her gaz için gözlenen hacimleri, yoğunlukları, kısmi serbest hacimleri ve geçirgenlikleri Bölüm 3'te anlatılmış olan Park ve Paul (1997)'un önerdiği grup katkısı yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Grup katkısı yöntemine göre poliimidlerin kısmi serbest hacimlerinin hesaplanmasında her bir poliimidin yapısındaki gruplar belirlenmiş ve grupların katkıları Paul ve Park (1997)'ın önerdiği şekilde bölüm 3.6'da anlatıldığı gibi kullanılmıştır. Şekil 5.10 bu çalışmada hazırlanan poliimidlerin gruplara bölünmesini göstermektedir.

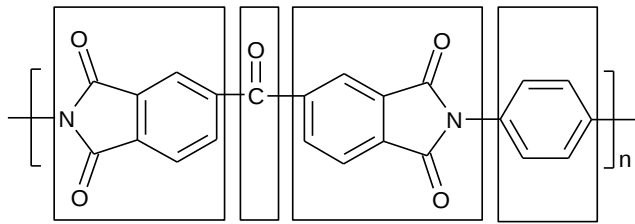
Tablo 5.2 ve 5.3 sırasıyla hesaplanan ölçülebilen hacim, (V) ve polimer zincirlerinin kapladığı hacim (V_0) değerleri ile hesaplanan kısmi serbest hacim (FFV) değerlerini göstermektedir. BTDA/6FDA-ODA kopoliimidi O_2 ve N_2 için, BTDA-ODA/DAM ise CO_2 ve CH_4 için en yüksek kısmi serbest hacim değerlerini vermiştir. BTDA-ODA/pPDA kopoliimidinin ise bütün gazlar için kısmi serbest hacmi BTDA-ODA ve BTDA-pPDA poliimidlerinin kısmi serbest hacimlerinden daha yüksek çıkmıştır. Bir dianhidritin iki farklı diamin ile reaksiyonundan elde edilen kopoliimidin kısmi serbest hacminin , aynı dianhidritin diaminlerle tek tek reaksiyona sokulması ile elde edilen poliimidlerden daha yüksek kısmi serbest hacme sahip olması dikkat çekicidir. Bu durum BTDA-ODA/pPDA kopoliimidinin geçirgenlik ve seçicilik değerlerinin yarı logaritmik ekleme kuralından (Robeson, 1979) sapma göstereceğine işaret etmektedir ve bir sonraki bölümde tekrar irdelenecektir. Kısmi serbest hacmin yüksek olması yüksek geçirgenlikleri işaret etmekle birlikte garanti etmez.



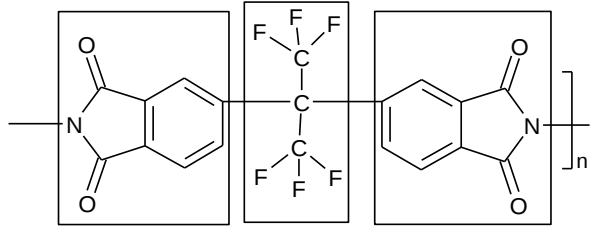
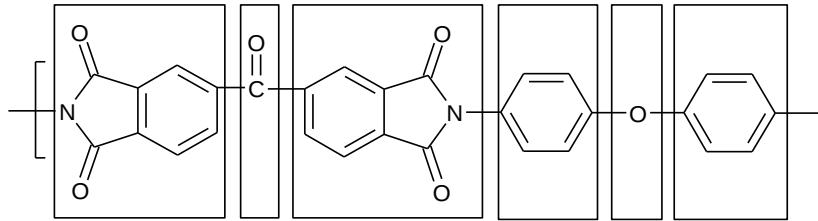
BTDA-ODA



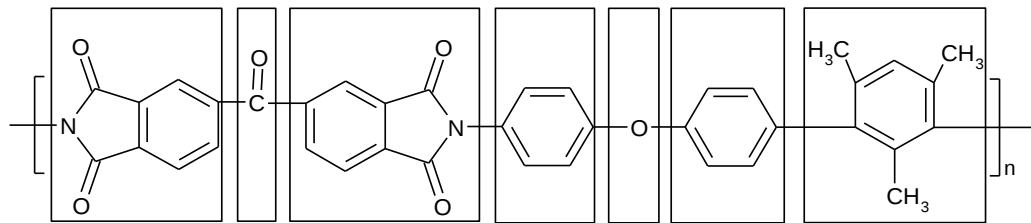
BTDA-ODA/pPDA



BTDA-pPDA



BTDA/6FDA-ODA



BTDA-ODA/DAM

Şekil 5.10 : Hazırlanan poliimidlerin yapılarının Park ve Paul (1997) yöntemine göre geçirgenlik tahminleri için gruplara bölünmesi

Tablo 5.2 : Hazırlanan poliidmidlerin hesaplanan ölçülebilen hacim değerleri

Poliimid	V (cm ³ /g)	V ₀ (O ₂) cm ³ /g	V ₀ (N ₂) cm ³ /g	V ₀ (CO ₂) cm ³ /g	V ₀ (CH ₄) cm ³ /g
BTDA-ODA	0,684	0,620	0,625	0,618	0,626
BTDA-pPDA	0,675	0,602	0,606	0,598	0,604
BTDA-ODA/pPDA	0.886	0.790	0.795	0.784	0.792
BTDA/6FDA-ODA	1.416	1.214	1.220	1.219	1.232
BTDA-ODA/DAM	0.970	0.836	0.841	0.832	0.844

Tablo 5.3 : Hazırlanan poliidmidlerin hesaplanan kısmi serbest hacimleri

Poliimid	FFV			
	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
BTDA-ODA	0,093	0,086	0,097	0,085
BTDA-pPDA	0,104	0,095	0,108	0,088
BTDA-ODA/pPDA	0,108	0,103	0,115	0,106
BTDA/6FDA-ODA	0.148	0.142	0.141	0.128
BTDA-ODA/DAM	0.139	0.134	0.143	0.131

5.4 Gaz geçirgenlik katsayısı ölçümleri

Hazırlanan poliidmid membranların O₂, N₂, CO₂ ve CH₄ gazları için ölçülen saf gaz geçirgenlik katsayıları Tablo 5.4'te verilmiştir. Tablo 5.4 ayrıca karşılaştırma amacıyla BTDA-ODA poliidmidi için literatürde verilen geçirgenlik ve seçicilik değerlerini de içermektedir. BTDA-ODA için bu çalışmada ölçülen geçirgenlik değerleri ile literatür verileri O₂, N₂ ve CO₂ gazları için birbirine oldukça yakındır. Ancak CH₄ için ölçülen değerler arasındaki fark diğer gazlardan fazladır. Camı polimerlerin gaz geçirgenlik özelliklerinin sıcaklığa, uygulanan membran hazırlama prosedürü ve son işlemlere bağlı olduğu düşünülürse BTDA-ODA için bu çalışmada ve literatürde elde edilen veriler arasındaki farklılıklar, özellikle literatür verilerinin daha yüksek sıcaklıkta ölçülmüş olması nedeniyle, şaşırtıcı değildir. BTDA/6FDA-ODA kopoliimid beklediği gibi bütün gazlar için en yüksek geçirgenlik değerlerini vermektedir, ayrıca bu kopoliimid ölçülen poliidmidler içerisindeki en iyi seçicilik değerlerini göstermektedir. BTDA-ODA/DAM kopoliimid ise BTDA-ODA/pPDA kopoliimidine göre oldukça yüksek geçirgenlik ve seçicilik değerleri, ancak

BTDA/6FDA-ODA kopolimidinden az miktarda da olsa daha düşük geçirgenlik ve seçicilik değerleri göstermektedir.

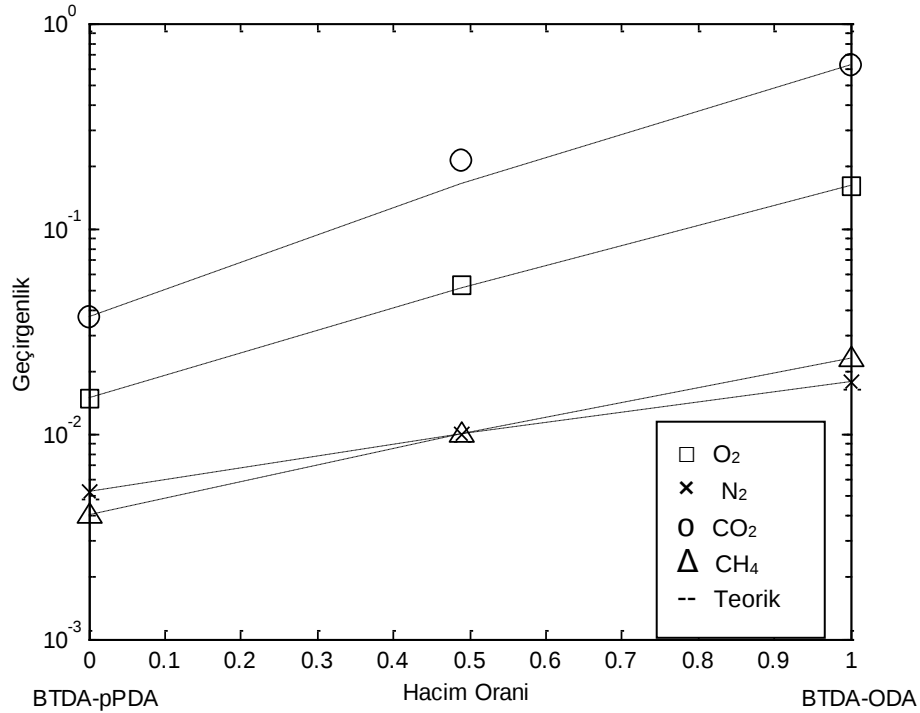
Tablo 5.4 : Hazırlanan poliimidlerin 28°C'de geçirgenlik ve seçicilik değerleri

Poliimid	Geçirgenlik (Barrer)				Seçicilik	
	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
BTDA-ODA	0,162	0,023	0,619	0,018	6,996	34,966
BTDA/pPDA	0,015	0,004	0,037	0,005	3,725	7,115
BTDA-ODA/pPDA	0,053	0,010	0,213	0,010	5,505	22,167
BTDA/6FDA-ODA	0.597	0.077	2.559	0.083	7.80	30.95
BTDA-ODA/DAM	0.407	0.067	1.70	0.066	6.035	25.56
BTDA-ODA ^a	0.191	0.024	0.630	0.011	7,958	57,273

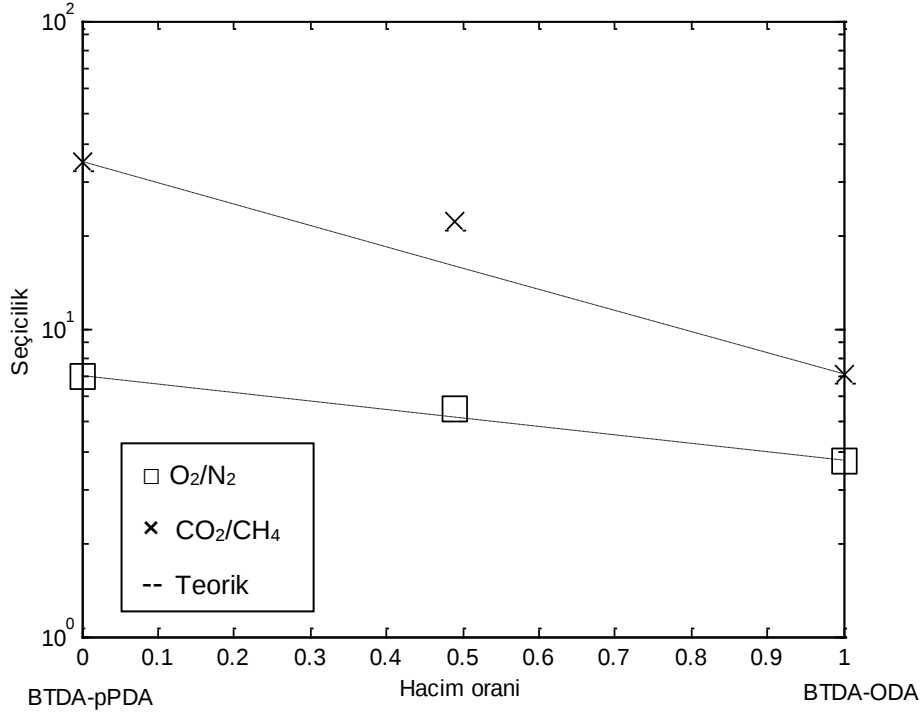
^a Ghosh M. K., Mittal K.L., 1996 (35°C'de ölçülen değerler)

BTDA-ODA/pPDA kopolimidi için elde edilen geçirgenlik değerlerinin BTDA-ODA ve BTDA-ODA/pPDA için elde edilen geçirgenlik değerlerinin arasında olduğu görülmektedir. Aynı durum genelde seçicilikler için de gözlenmektedir. Şekil 5.11 ve 5.12 BTDA-ODA, BTDA-pPDA ve BTDA-ODA/pPDA poliimidlerinin sırasıyla bu çalışmada ölçülen geçirgenlik ve seçicilik değerlerini diaminin hacim oranının yarı-logaritmik bir fonksiyonu olarak göstermektedir. Grafikler üzerindeki kesikli çizgili doğrular yarı logaritmik ekleme metoduyla (Robeson, ve diğ., 1979) hesaplanan geçirgenlik ve seçicilik değerlerini göstermektedir. Genel olarak BTDA-ODA/pPDA kopolimidi için deneysel değerler hesaplanan değerlerle uyum içinde olmakla birlikte O₂ ve CO₂ geçirgenlik değerleri hesaplanan değerden pozitif yönde bir sapma gösterirken, N₂ ve CH₄ geçirgenlik değerleri önemli bir sapma göstermemektedir. Seçicilik değerlerinin de, geçirgenliklere bağlı olarak her iki gaz çifti için de hesaplanan değerlerden pozitif yönde bir sapma gösterdiği görülmektedir. Kopolimid membranların bu şekilde bir sapma göstermesi literatürde başka çalışmalarda da gözlenmiştir (Lin, 2000). 6FDA-durene ve 6FDA-pPDA ve bunların kopolimidlerinin geçirgenlik katsayılarını ölçen Lin kopolimidlerin ölçülen değerlerinin yarı logaritmik ekleme kuralından biraz saptığını göstermiş ve bu durumu hesapladığı kısmi serbest hacimler ile açıklamıştır. Lin poliimidlerin kısmi serbest hacimlerini Bondi grup katkısı metoduyla hesaplamış ve 6FDA-durene/pPDA kopolimidinin kısmi serbest hacimlerinin poliimidlerden daha yüksek olduğunu ve yarı logaritmik ekleme metodundan hesaplanan geçirgenlik katsayılarındaki sapmanın kısmi serbest hacimdeki artışla uyumlu olduğunu belirtmiştir. Tablo 5.3'de hesaplanan kısmi serbest hacimlere bakıldığında BTDA-

ODA/pPDA kopoliimidinin kısmi serbest hacminin BTDA-ODA ve BTDA-pPDA poliimidlerinin kısmi serbest hacimlerinden yüksek olduğu görülmektedir. BTDA-ODA/pPDA kopoliimidinin geçirgenlik katsayılarının pozitif bir sapma göstermesi kısmi serbest hacimlerle uyum içerisinde. Şaşırtıcı olmakla birlikte BTDA-ODA/pPDA kopoliimidi, BTDA-ODA ve BTDA-pPDA arasındaki konformasyonel farklılıklara bağlı olarak, segmentler arası yerleşimdeki düzensizlikler nedeniyle daha fazla serbest hacme sahip olmuş olabilir. Bu durumu açıklığa kavuşturmak için söz konusu poliimidlere difüzyon ve çözünürlük davranışlarının incelenmesi faydalı olabilir. Öte yandan BTDA-ODA/pPDA kopoliimidinin kısmi serbest hacim değerinin BTDA-ODA ve BTDA-pPDA'dan daha yüksek hesaplanmasına rağmen, Tablo 5.4'teki geçirgenlik değerlerinin BTDA-ODA ve BTDA-pPDA için ölçülen değerlerin arasında olmasını açıklamak oldukça zordur. Bu durumda kopoliimidlerin geçirgenliklerini belirlemede kısmi serbest hacim dışında bazı etkenlerin olduğu söylenebilir. Örneğin kopoliimidlerin serbest hacim dağılımlarındaki farklılıklar yüksek kısmi serbest hacimlerinin etkin katkısının farklı oluşmasına sebep olabilir. Literatürde benzer sonuçların raporlandığı çalışmalar mevcuttur (Kasai, 1992; Matsumoto, 1993a, 1993b; Toi, 1991). Matsumoto (1993a) 6FDA-ODA ve 6FDA-pPDA için kısmi serbest hacimlerini sırasıyla 0.168 ve 0.158 hesaplamasına rağmen CO₂ gazı için geçirgenlikleri sırasıyla 13.2 Barrer ve 28.9 Barrer ölçmüştür.



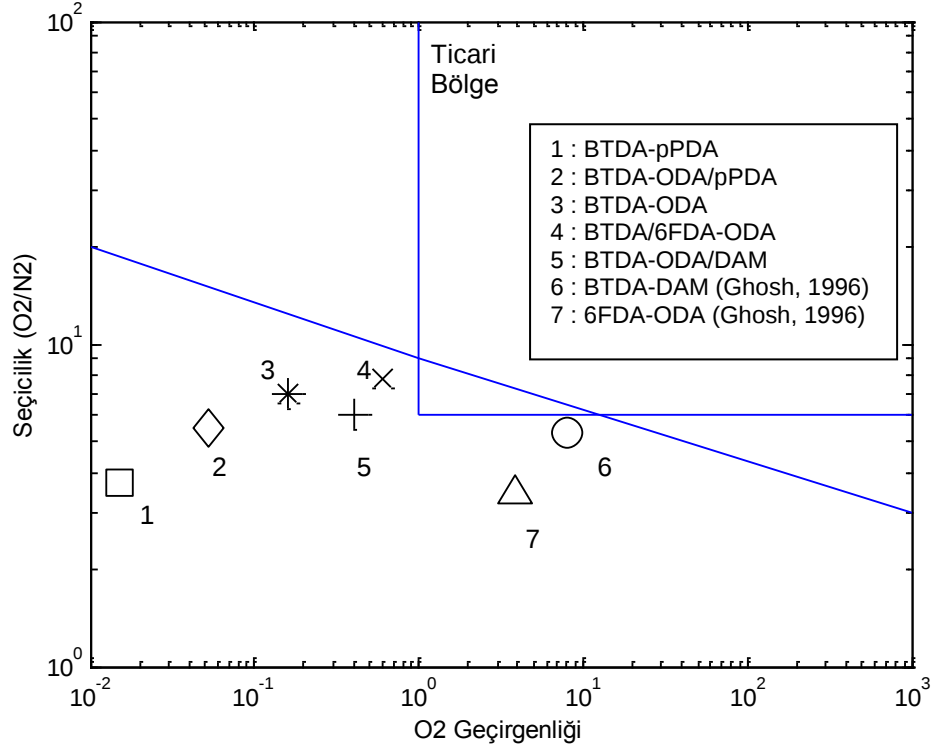
Şekil 5.11 : BTDA bazlı kopoliimidler için geçişgenlik değerlerinin kopoliimiddeki diaminin hacim oranı ile değişimi



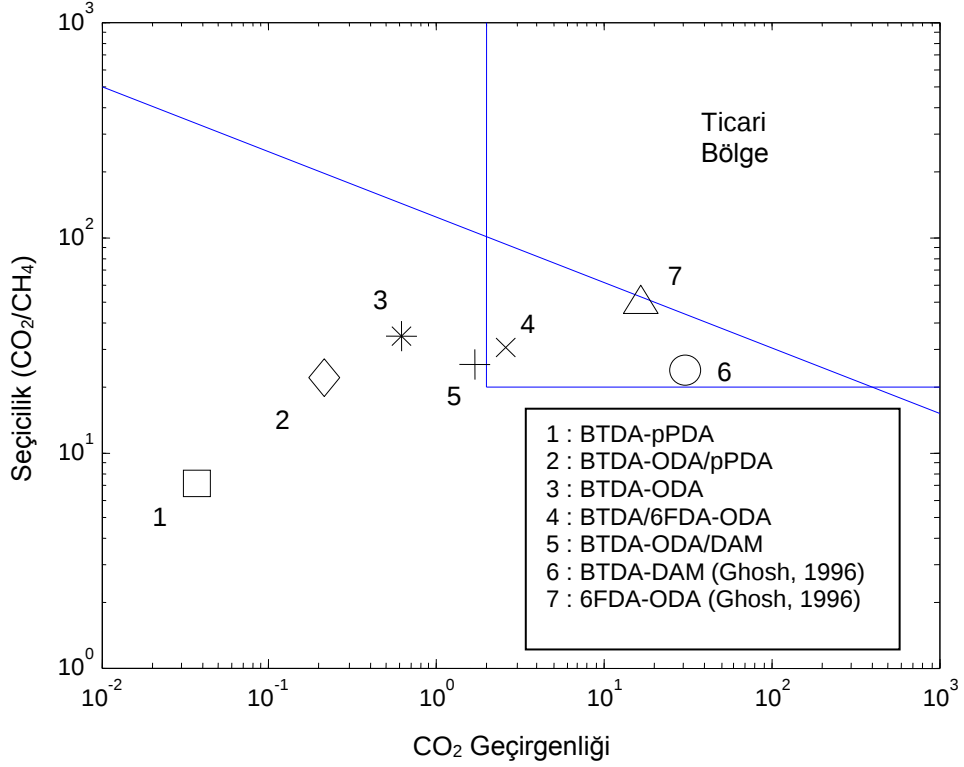
Şekil 5.12 : BTDA bazlı kopoliimidler için seçicilik değerlerinin kopoliimiddeki diaminin hacim oranı ile değişimi

Şekil 5.13 sentezlenen poliimidlerin O₂/N₂ gaz çifti için seçiciliğinin O₂ geçirgenliğine karşı grafiğini (Robeson grafiği) vermektedir. Grafikte yer alan 1-5 numaralı poliimidler bu çalışmada sentezlenen polimerlerdir 6 ve 7 numaralı BTDA-DAM ve 6FDA-ODA poliimidlerinin geçirgenlik katsayıları ise karşılaştırma amacıyla literatürden alınmıştır (Ghosh, 1996). Literatürden alınan değerler 35°C'de ölçülmüştür. Şekil 5.13'ye bakıldığında BTDA-ODA, BTDA-pPDA ve BTDA-ODA/pPDA poliimidlerinde artan ODA miktarı ile hem geçirgenliklerin hem de seçiciliklerin arttığı görülmektedir. BTDA/6FDA-ODA kopoliimidi ile BTDA-ODA ve 6FDA-ODA'dan daha iyi geçirgenlik ve seçicilik katsayıları elde edilmiştir. BTDA-ODA/DAM kopoliimidinin geçirgenlik ve seçicilik katsayıları ise BTDA-ODA ve BTDA-DAM poliimidinin geçirgenlik ve seçicilik katsayılarının yaklaşık arasında kalmaktadır. Şekil 5.14 ise benzer şekilde CO₂/CH₄ gaz çifti için Robeson grafiğini vermektedir. Şekil 5.13'deki gibi 6 ve 7 numaralı BTDA-DAM ve 6FDA-ODA poliimidlerinin geçirgenlik katsayıları 35°C de ölçülmüş olan literatür değerleridir (Ghosh, 1996). BTDA-ODA, BTDA-pPDA ve BTDA-ODA/pPDA poliimidleri için O₂/N₂ gaz çiftinde olduğu gibi, CO₂/CH₄ gaz çiftinde de artan ODA miktarı ile geçirgenliklerin ve seçiciliklerin arttığı görülmektedir. BTDA-ODA/DAM ve BTDA/6FDA-ODA kopoliimidlerinin geçirgenlik ve seçicilik katsayıları, yaklaşık

olarak BTDA-ODA, BTDA-DAM ve 6FDA-ODA poliimidlerine ait geçirgenlik ve seçicilik katsayılarının arasında kalmaktadır.



Şekil 5.13 : Hazırlanan poliimidlerin O_2/N_2 ayırma özellikleri



Şekil 5.14 : Hazırlanan poliimidlerin CO_2/CH_4 ayırma özellikleri

5.5 Geçirgenlik katsayılarının grup katkısı yöntemi ile hesaplanması

Bu çalışmada hazırlanan poliimid membranların gaz geçirgenlik katsayıları bölüm 3.6'da anlatılan grup katkısı yöntemine göre teorik olarak hesaplanmıştır. Tablo 5.5 ve Tablo 5.6 hazırlanan poliimidlerin sırasıyla Park ve Paul (1997) ve Yampolskii (Yampolskii, 1998; Alentiev ve diğ., 2000) tarafından önerilen grup katkısı yöntemlerine göre hesaplanan geçirgenlik ve seçicilik değerlerini göstermektedir. Genel olarak Yampolskii yöntemine göre hesaplanan geçirgenlik değerleri Park ve Paul yöntemine göre hesaplanan geçirgenlik değerlerinden daha yüksek çıkmıştır. Seçiciliklerde ise Park ve Paul yöntemi daha yüksek değerler vermiştir.

Tablo 5.5'de sunulan ve Park ve Paul grup katkısı yöntemi ile hesaplanan geçirgenlik katsayıları Tablo 5.3'deki kısmi serbest hacimler ile uyum göstermektedirler. O_2 ve N_2 için BTDA/6FDA-ODA kopoliimidinin geçirgenlik katsayıları, CO_2 ve CH_4 için ise BTDA-ODA/DAM kopoliimidinin geçirgenlik katsayıları en yüksek değerleri vermektedir. BTDA-ODA/pPDA kopoliimidinin gaz geçirgenlik katsayıları ise kısmi serbest hacim değerlerinin işaret ettiği gibi BTDA-ODA ve BTDA-pPDA poliimidlerinin gaz geçirgenlik katsayılarından daha yüksek çıkmıştır. Grup katkısı yöntemi geçirgenlikleri kısmi serbest hacime bağlı olarak hesapladığından bu beklenen bir durumdur. Daha önce de belirtildiği gibi ölçülen geçirgenlik değerleri bunun tam tersini göstermektedir. Bu üç poliimid arasında en yüksek geçirgenlik ve seçicilik katsayılarına BTDA-ODA poliimidi sahiptir. Bu durum geçirgenlik katsayısının sadece kısmi boşluk hacmi ile açıklanamayacağının bir diğer göstergesidir. Söz konusu üç poliimid için Yampolskii yöntemine göre hesaplanan geçirgenlik değerlerine bakıldığında (Tablo 5.6) ölçülen geçirgenlik değerleri ile uyumlu olarak BTDA-ODA/pPDA kopoliimidinin hesaplanan geçirgenlik değerinin, BTDA-ODA ve BTDA-pPDA poliimidlerinin hesaplanan geçirgenlik değerlerinin arasında olduğu görülmektedir. Bu da Yampolskii yönteminin, geçirgenliğe diamin ve dianhidrit katkılarını hesaplarken, polimer ana zinciri ile yan zincirlerdeki gruplara farklı katkı oranları belirlemesine bağlanabilir.

BTDA/6FDA-ODA ve BTDA-ODA/DAM poliimidlerinin her iki yöneme göre hesaplanan geçirgenlik değerleri BTDA-ODA, BTDA-pPDA ve BTDA-ODA/pPDA poliimidlerin geçirgenlik katsayılarından daha yüksek çıkmıştır. Bu durum ölçülen geçirgenliklerle uyumludur. Park ve Paul grup katkısı yöntemi ile BTDA-ODA/DAM kopoliimidi için BTDA/6FDA-ODA kopoliimidine göre daha yüksek CO_2 ve CH_4

geçirgenlik katsayıları ve daha düşük O₂ ve N₂ geçirgenlik katsayıları hesaplanmıştır.

Tablo 5.5 : Hazırlanan poliimidlerin Park ve Paul grup katkısı yöntemine göre hesaplanan geçirgenlik ve seçicilik değerleri

Poliimid	Geçirgenlik (Barrer)				Seçicilik	
	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
BTDA-ODA	0.05	0.03	0.23	0.0013	1.66	177
BTDA/pPDA	0.12	0.008	0.59	0.0019	15	310
BTDA-ODA/pPDA	0.17	0.015	0.97	0.013	11	74
BTDA/6FDA-ODA	1.38	0.18	3.92	0.06	7.67	65
BTDA-ODA/DAM	0.98	0.12	4.33	0.071	8.17	61

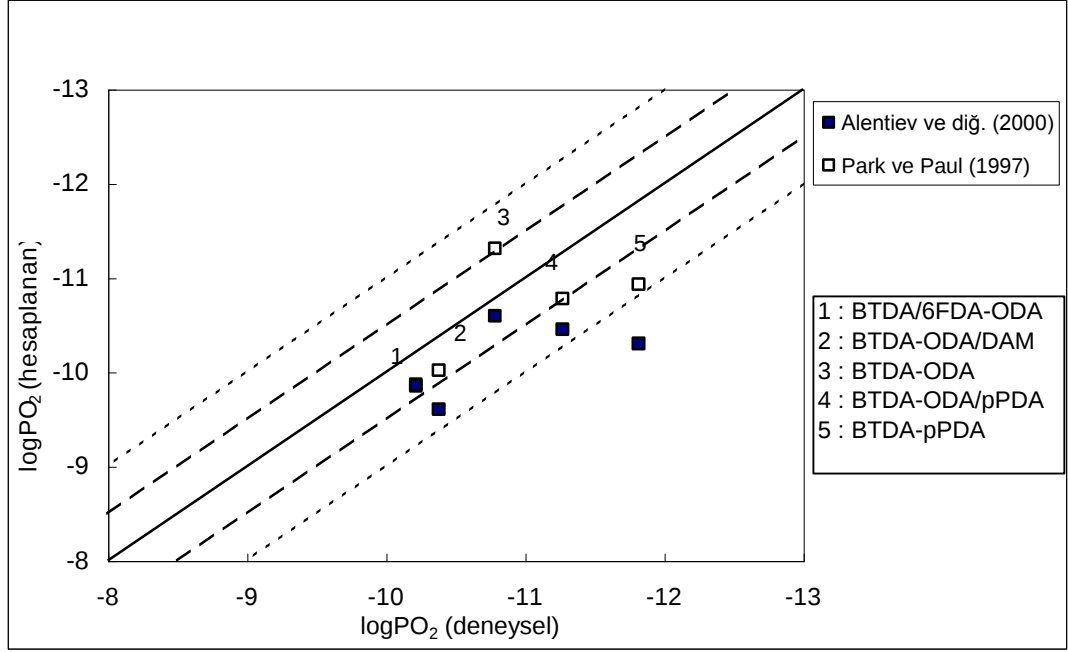
Tablo 5.6 : Hazırlanan poliimidlerin Yampolskii grup katkısı yöntemine göre hesaplanan geçirgenlik ve seçicilik değerleri

Poliimid	Geçirgenlik (Barrer)				Seçicilik	
	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
BTDA-ODA	0.26	0.036	0.60	0.011	7.22	54.54
BTDA/pPDA	0.51	0.076	1.77	0.024	6.7	73.75
BTDA-ODA/pPDA	0.36	0.052	1.03	0.016	6.92	64
BTDA/6FDA-ODA	1.44	0.23	4.3	0.097	6.26	44
BTDA-ODA/DAM	2.55	0.47	7.3	0.22	5.42	33

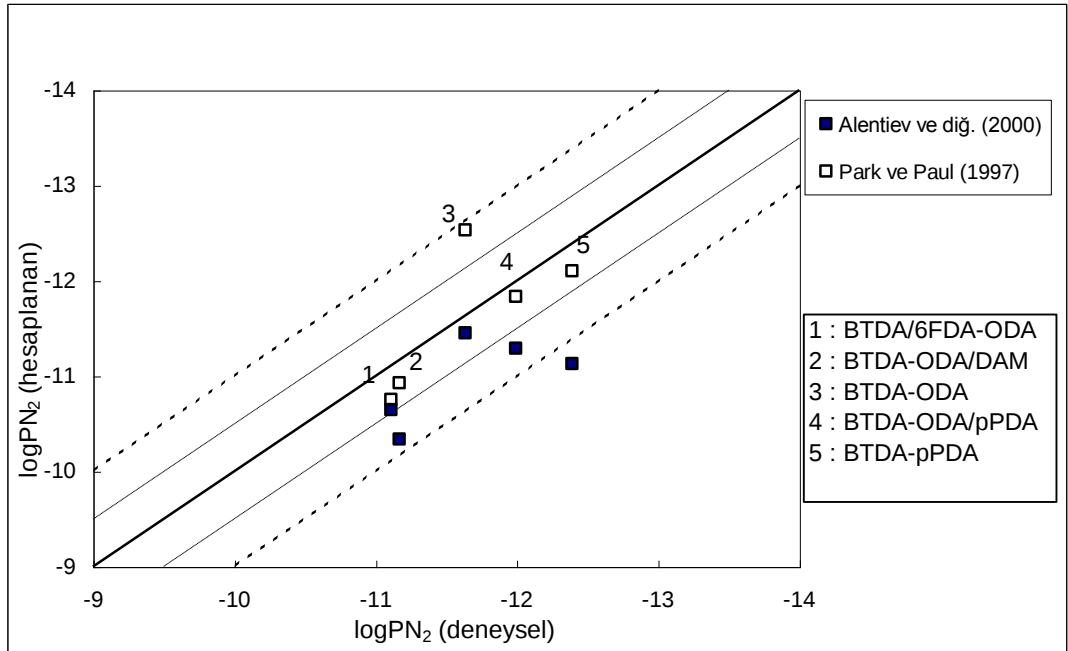
Yampolskii grup katkısı yöntemine göre ise BTDA-ODA/DAM kopoliimidi bütün gazlar için en iyi geçirgenlik katsayılarını vermiştir. Deneysel olarak ölçülen değerlere bakıldığında ise BTDA/6FDA-ODA kopoliimidi bütün gazlar için BTDA-ODA/DAM kopoliimidinden daha yüksek geçirgenlik katsayılarına sahiptir. Her iki yöntem de kopoliimidler için genel trendleri doğru tahmin etmekle birlikte bazı özel durumlarda ölçülen değerlerden ciddi farklılıklar gösterebilmektedir.

Şekil 5.15, 5.16, 5.17 ve 5.18 Yampolskii ve Park ve Paul grup katkısı yöntemleri ile hesaplanan ve deneysel olarak ölçülen O₂, N₂, CO₂ ve CH₄ gazlarının gaz geçirgenlik katsayılarının kıyaslandığı korelasyon grafiklerini vermektedir. Bütün grafiklerde ölçülen değer ile her iki yöntemle hesaplanan gaz geçirgenlik katsayıları arasındaki fark genelde bir birimden azdır. Logaritmik ölçekte bir birim on kat farka karşılık gelmektedir. Genel olarak Yampolskii grup katkısı yöntemine göre

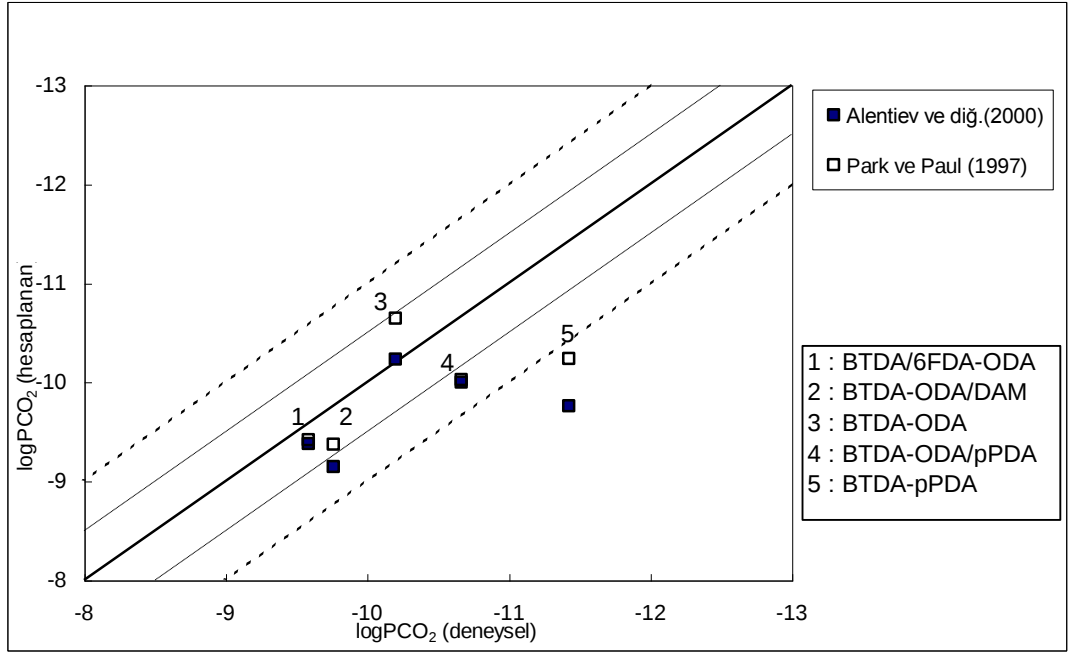
hesaplanan değerler, Park ve Paul grup katkısı yöntemine göre hesaplanan ve ölçülen değerlerden daha yüksektir. BTDA/6FDA-ODA kopoliimidi her iki yöntemle de ölçülen değerlere çok yakın değerler vermiştir. BTDA-ODA/DAM ve BTDA-ODA/pPDA kopoliimidleri ve BTDA-pPDA poliimidi için Park ve Paul grup katkısı yöntemi Yampolskii grup katkısı yöntemine göre daha doğru sonuçlar vermiştir. BTDA-ODA poliimidi için ise Yampolskii grup katkısı yöntemi daha doğru sonuçlar vermektedir.



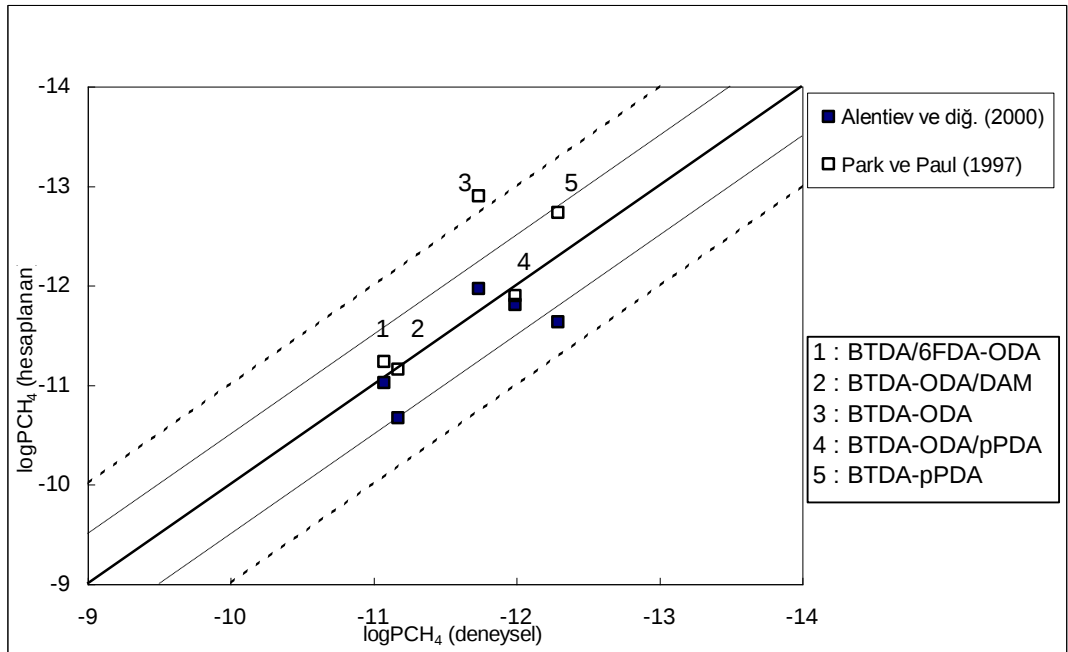
Şekil 5.15 : Teorik ve deneysel O₂ geçirgenlik katsayılarının korelasyonu



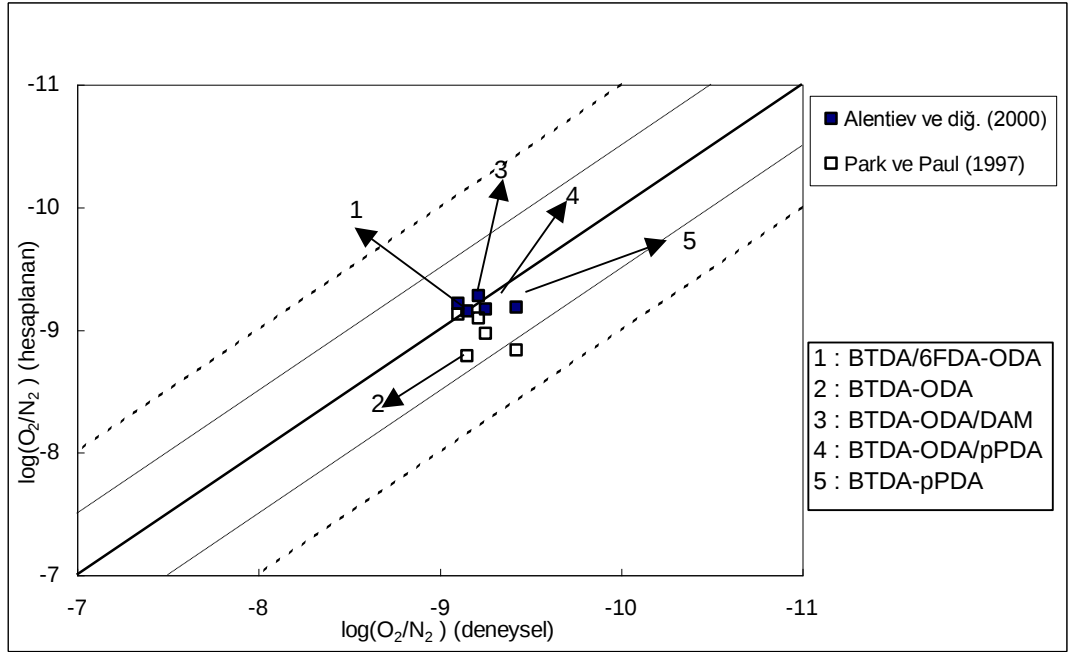
Şekil 5.16 : Teorik ve deneysel N₂ geçirgenlik katsayılarının korelasyonu



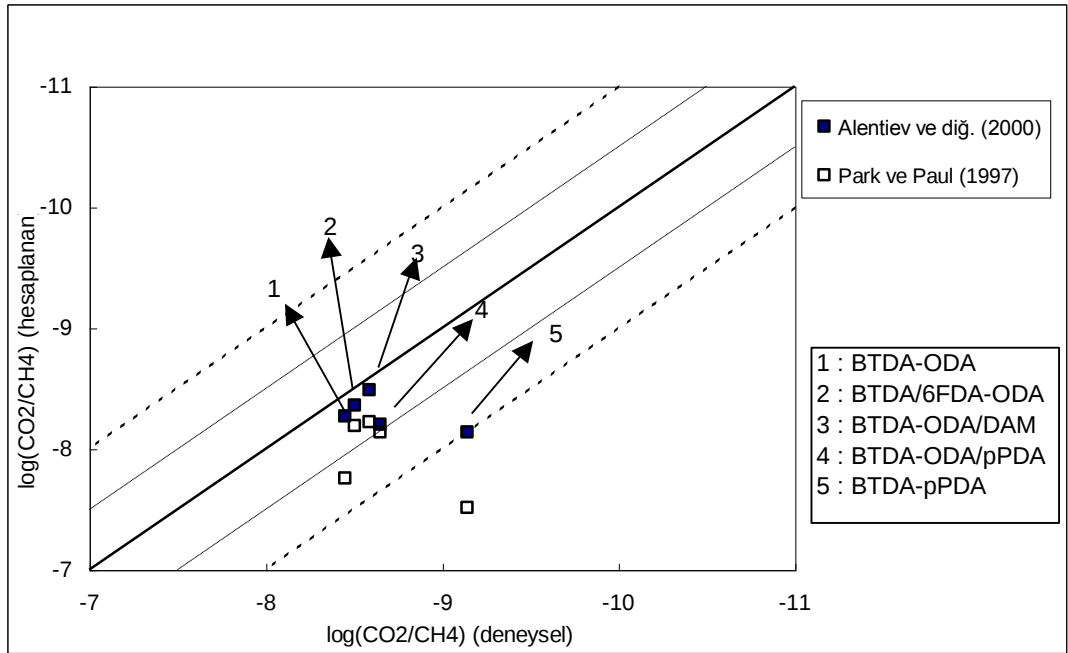
Şekil 5.17 : Teorik ve deneysel CO₂ geçirgenlik katsayılarının korelasyonu



Şekil 5.18 : Teorik ve deneysel CH₄ geçirgenlik katsayılarının korelasyonu



Şekil 5.19 : Teorik ve deneysel O_2/N_2 seçiciliklerinin korelasyonu



Şekil 5.20 : Teorik ve deneysel CO_2/CH_4 seçiciliklerinin korelasyonu

Şekil 5.19 ve 5.20 Yampolskii ve Park ve Paul grup katkısı yöntemleri ile hesaplanan ve deneysel olarak ölçülen O_2/N_2 ve CO_2/CH_4 gazlarının seçicilik değerlerinin kıyaslandığı korelasyon grafikleridir. Her iki grafikte de ölçülen değerler ile her iki yöntemle hesaplanan seçicilik katsayıları arasındaki fark genelde yarım

birimden azdır. Yampolskii grup katkısı yöntemine göre hesaplanan seçicilik değerleri Park ve Paul grup katkısı yöntemine göre hesaplanan değerlere kıyasla ölçülen seçicilik değerlerine daha yakındır. O₂/N₂ gaz çifti için hesaplanan seçicilik tahminleri her iki yöntem ile de CO₂/CH₄ gaz çiftine kıyasla ölçülen değerlere daha yakın sonuçlar vermiştir. Her iki gaz çifti için de BTDA-pPDA poliimidi için hesaplanan değerler ölçümlerden en fazla sapmayı vermiştir.

6. VARGILAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada BTDA ve 6FDA dianhidritleri ve ODA, pPDA ve DAM diaminleri kullanılarak BTDA-ODA, BTDA-pPDA poliimidleri ve BTDA-ODA/pPDA, BTDA-ODA/DAM ve BTDA/6FDA-ODA kopoliimidleri ısıtım imidleşme yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentez sırasında, poliamikasit oluşumunu takiben cam yüzeye dökülen membranın kontrollü olarak ısıtılması gerektiği belirlenmiştir. Isıtma hızının yüksek olması durumunda membranın karbonize olduğu görülmüştür. 2.5°C/dak. ısıtma hızı ile sırasıyla 100°C'de 1 saat, 200°C'de 1 saat ve 300°C'de 1 saat beklemenin bu çalışmada sentezlenen poliimidler için en uygun ısıtma düzeni olduğu saptanmıştır.

Hazırlanan tüm poliimidler içerisinde BTDA-pPDA ve BTDA-ODA/pPDA poliimidleri O₂/N₂ ve CO₂/CH₄ gaz çiftleri için en düşük ayırma özelliklerini göstermiştir. BTDA, ODA ve pPDA monomerlerinden hazırlanan poliimidlerde ODA monomerinin poliimid içerisindeki miktarı arttıkça O₂/N₂ ve CO₂/CH₄ gaz çiftleri için hem seçicilikler hem de geçirgenlikler artmıştır. BTDA-ODA'nın O₂/N₂ ve CO₂/CH₄ uygulamalarında ticari kullanıma uygun hale getirilebilmesi için çapraz bağlama, radyasyona maruz bırakma gibi son işlemler uygulanabilir.

BTDA-ODA/DAM ve BTDA/6FDA-ODA kopoliimidleri O₂/N₂ ve CO₂/CH₄ gaz çiftleri için bu çalışmada hazırlanan membranlar içerisinde en yüksek geçirgenlik ve seçicilik değerleri vermiştir. Bu iki kopoliimid arasında BTDA/6FDA-ODA kopoliimidinin her iki gaz çifti için de geçirgenlik ve seçicilik değerleri daha yüksek çıkmıştır. BTDA/6FDA-ODA kopoliimidinin O₂/N₂ gaz çifti için seçici geçirgenliği Robeson'un tanımladığı üst sınır doğrusuna ve ticari bölgeye yakın noktada bulunmaktadır. Bu kopoliimidin BTDA-ODA poliimidin de olduğu gibi son işlemler uygulanarak ticari bölge içerisine girmesi sağlanabilir.

Kopoliimidlerin geçirgenlikleri aynı diamin ve dianhidritlerle hazırlanan poliimidlerin geçirgenliklerinin arasında değerler almaktadır. Bu durumdan en çok sapan ise BTDA/6FDA-ODA kopoliimidi olmuştur.

Grup katkısı yöntemleri ile hesaplanan gaz geçirgenlik ve seçicilik katsayıları genelde ölçülen değerlerle benzer trendler göstermiştir. Kopoliimidler için Yampolskii grup katkısı yöntemi yeniden düzenlenmiş ve hesaplanan değerler ölçülen değerlere yakın çıkmıştır. Grup katkısı yönteminin kopoliimidlere uygulanabilmesi için bağ yapıları ve sıralanmaları önemli olabilir. Bu durumu ortaya çıkarmak için nükleer manyetik rezonans (NMR) çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Ayala D., Lozana A.E., De Abajo J.**, 2003. Gas separation properties of aromatic polyimides. *J. Membr. Sci.*, 215, 61-73.
- Baker R. W.**, 2002. Future directions of membrane gas separation technology, *Ind. Chem. Eng. Res.*, **41**, 1393-1411.
- Bessonov M. I., Koton M. M., Kudryavtsev V. V., Luis L. A.**, 1987. Polyimides, Thermally Stable Polymers, Plenum, New York.
- Bickel C. S., Koros W. J.**, 1999. Improvement of CO₂/CH₄ separation characteristics of polyimides by chemical crosslinking. *J. Membr. Sci.* **155**, 145-154.
- Bickel C. S., Koros W. J.**, 2000. Olefin/Praffin separation with 6FDA-based polyimide membranes. *J. Membr. Sci.*, **170**, 205-214.
- Bollinger W. A., Maclean D. L., Narayan R. S.**, 1984 optimizing hydrocracker hydrogen. *Chem. Eng. Prog.* May, 51-57.
- Bondi A.**, 1968. Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses. Wiley, New York.
- Bogert, M.J., Renshaw, R.R.**, 1908. *J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1135.
- Burns R. L., Koros W. J.**, 2003. Defining the challenges for C₃H₆/ C₃H₈ separation using polymeric membranes. *J. Membr. Sci.*, **211**, 299-309.
- Coleman, M.R., Koros W.J.**, 1990. Isomeric polyimides based on fluorinated dianhydrides and diamines for gas separation applications, *J. Membr. Sci.*, **50**, 285-297.
- Deligöz H.**, 2002. Modifiye poliimidlerin uygulamaları, *Doktora Tezi*, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Fair J.R.**, 1987. Distillation. Chapter 5 in Handbook of Separation Processes Technology. R. W. Rousseau (Ed.), John Wiley&Sons, New York.
- Frost L. W., Kesse I.**, 1964. *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1039.
- Gantzel P. K., Marten U.**, 1970. Gas separation with high flux cellulose acetate membranes. *Ind. Eng. Chem. proc. Des. dev.* **9** , 331.
- Ghosh M. K., Mittal K.L.**, 1996. Polyimides : Fundamentals and Applications, Marcel Dekker, New York.
- Graham T.**, 1866. On the absorption and dialytic separation gases by colloid septa, action of A septum of caoutchouc. *Phil mag.*, Part 1. **32 (4)**, 401.

- Harper C. A.**, 1992. Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites, McGraw-Hill, 2nd ed. pp.2.41-2.43.
- Henis J. M. S.**, 1994. Commercial and practical aspects of gas separation membranes, Polymeric gas separation membranes, Paul D. R., Yampolskii Y.P., Eds., CRC Press, Boca Raton, FL.
- Koros W. J., Coleman M. R.**, 1990. Isomeric polyimides based on fluorinated dianhydrides and diamines for gas separation applications, *J. of Memb. Sci.* **50**, 285-297.
- Kasai T., Sakata Y., Takeuchi H., Kobayashi Y.**, 1992. development of high performance polyimide gas separation membranes, *Mitsubishi Kasei R&D Review*, 6, 77-84.
- Koros W. J.**, 1990. Gas separation, in Membrane Separation Systems: A Research Need Assesment, Chap. 3, W. J. Koros, R. W. Baker, E. L Cassler, W. Eykamp, R. L. Riley, and H. Strathman (Eds.), US Dept. of Energy, Report No. DOE/ER/30133-H1, V2, 3-1
- Koros W. J., Fleming G. K., Jordon S. M., Kim T. H., Hoehn H.H.**, 1988. Polymeric membrane materials for solution-diffusion based permeation separations, *Prog. Polym. Sci.* **13**, 339.
- Koros, W. J., Paul D.R.**. 1978. Transient and steady state permeation in poly-(ethylene terephthalate) above and below glass transition. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **16**, 2171.
- L.M. Robeson**, 1999. Polymer Membranes for Gas Separation, *Current Opinion in Solid State and Material Science*, **4**, 549-552.
- Li Y., Ding M., Xu J.**, 1997. Gas permeation properties of copolyimides from HQDPA and 6FDA dianhydride, *Polymer International*, **42**,121-126.
- Lin W. H., R. Vora H., Chung T. S.**, 2000. Gas transport properties of 6FDA-Durene/pPDA copolyimides, *j. Poly. Sci. Part:B:poly. Phys.* **Vol.38**, 2703-2713.
- Lin W. H., Vora R. H., Chung T. S.** 2001. Gas transport properties of 6FDA-Durene/mPDA copolyimides, *J. Poly. Sci. Part:B:poly. Phys.* **Vol.81**, 3552-3564.
- Liu S. L., Wang R., Lin W. H., Vora R. H.**, 2002. Effect of diamine composition on the gas transport properties in 6FDA-durene/DDS copolyimides. *J. Memb. Sci.* **202**, 165-176.
- Liu Y., Chng M. L., Chung T. S., Wang R.**, 2003. Effects of amidation on gas permeation properties of polyimide membranes. *J. Memb. Sci.* **214**, 83-92.
- Liu Y., Wang R., Chung T. S.**, 2001. Chemical cross-linking modification of polyimide membranes for gas separation, *J. Memb. Sci.* **189**, 231-239.

- Loeb S., Souirajan S.,** 1962. Sea water demineralization by means of an osmotic membrane. *Adv. Chem. Ser.*, **38**, 117
- Mittal K. L.,** 1984. Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications, Vols. 1 and 2, Plenum, New York.
- Mulder M.,** 1996. Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, London.
- Ohya H., Kudryatsev V.V., Smenova S.I.,** 1996. Polyimide Membranes-Applications, Fabrications and Properties. Gordon and Breach Publishers, Tokyo.
- Okamoto K., Noborio K., Hao J., Tanaka K., Kita H.,** 1997. Permeation and separation properties of polyimide membranes to 1,3-butadiene and n-butane. *J. Memb. Sci.*, **134**, 171-179.
- Olabisi O.,** 1997. Handbook of Thermoplastics. Marcel Dekker, New York.
- Park J. Y., Paul D.R.,** 1973. The diffusion time-lag in polymer membranes containing adsorptive fillers. *J. Polymer Sci., Polym. Sym. Ed.*, **41**, 79
- Park J. Y., Paul D.R.,** 1997. Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method. *J. Memb. Sci.*, **125**, 23-39
- Pinnau I., Freeman B. D.,** 1999. Formation and modification of polymeric membranes: Overview in membrane formation and modification, Pinnau I., Freeman B. D., Eds., ACS symposium series 744, American Chemical Society, Washington D.C.
- Robeson L. M., Barnabeo A. E., Creasy W. S.,** 1975. Gas permeability characteristics of nitrile-containing block and random copolymers. *J. of Polym. Sci.*, **13**, 1979
- Robeson L. M.,** 1991. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, *J. of Memb. Sci.*, **62**, Issue 2, 165-185.
- Shimazu A., Miyazaki T., Maeda M., Ikeda K.,** 2000. Relationship between the chemical structures and the solubility, diffusivity, and permselectivity of propylene and propane in 6FDA-based polyimides, *J. Of Polym. Sci. Part:B Polym. Pysi.* **Vol.38**, 2325-2356.
- Sirkar K. K., Ho W. S. W.,** 1996. Membrane handbook, Chapman & Hall, New York.
- Spillman, R.W.,** 1989. Economics of gas separation membranes, *Chem. Eng. Prog.*, **85**, 41-62
- Spillman R.,** 1995. Economics of Gas Separation Membrane Processes, in *Handbook of Separation Process Technology*, pp. 623-625, Ed. Noble R. D., Stern S. A., Elsevier, Newyork.
- Sroog C. E., Endrey A. L., Abromo S. V., Berr C. E., Edward W. M., Olivier K. L.,** 1965. *J. Polym. Sci., Part: A*, **3**, 1373.

- Stanett V. T.**, 1968. Simple Gases, in Diffusion in Polymers, Ed. J. Crank, G. S. Park, Academic Press, New York.
- Stern, Y.A., Mi Y., Yamamoto H.**, 1989. Structure /permeability relationship of polyimide membranes. Application and separation of gas mixtures. *J. Poly. Sci., Polym. Phys. Ed.* **27**, 887.
- Strathmann H.**, 2001. Membrane separation processes: Current relevance and future opportunities. *AIChE Journal*, **Vol. 47**, No.5.
- Takekoshi T., Kochanowski J. E., Manello J. S., Webber M. J. J.**, 1986. *Polym. Sci., Polym. Symp.*, 74-93.
- Tanaka K., Kita H., Okamoto K., Nakamura A., Kusiki Y.**, 1989. Gas permeability and permselectivity based on BPDA dianhydride. *J. Membr. Sci.* **47**, 203.
- Van Krevelen D. W.**, 1990. Properties of polymers, 3rd Ed. Elsevier, Amsterdam.
- Vu D. Q., Koros W. J., Miller S. J.**, 2002a. Mixed Matrix Membranes Using Carbon Molecular Sieves I. Preparation and Experimental Results, *J. Memb. Sci.*, **5453**, 1-24.
- Vu D. Q., Koros W. J., Miller S. J.**, 2002b. Mixed Matrix Membranes Using Carbon Molecular Sieves II. Modelling Permeation Behavior, *J. Memb. Sci.*, **5449**, 1-14.
- Vu D. Q., Koros W. J., Miller S. J.** 2002c. High pressure CO₂/CH₄ separation using carbon molecular sieve hollow fiber membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 367-380.
- Yamamoto H., Mi Y., Stern, Y.A.**, 1990. Structure /permeability relationship of polyimide membranes. II. *J. Poly. Sci., Polym. Phys. Ed.* **28**, 2291.
- Li Y., Wang X., Ding M., Xu J.**, 1996. Effects of molecular structure on the permeability and permselectivity of aromatic polyimides. *J. appl. Poly. Sci.* **61**, 741-748.
- Zolandz R. R., Fleming G. K.**, Gas Permeation, in *Membrane Handbook*, pp.88-91, Ed. Sirkar, K. K., Ho, W. S. W. Chapman&Hall, Newyork.
- Zubkov V. A.** 1982. *Org. Khim.* **17 (8)**, 1682; English transl., **17 (8)**, 1501

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında İstanbul'da doğdu. Kültür Fen Lisesi'nden mezun olduktan sonra 1997 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendislięi Bölümü'nde akademik eğitimine başladı ve lisans eğitimini 2001 yılında bu bölümde tamamladı. Lisans eğitimini takiben İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendislięi Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı ve halen aynı bölümde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.