

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**6FDA BAZLI KOPOLİİMİDLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. Ömer Orçun ER**

Anabilim Dalı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Programı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

KASIM 2006

**6FDA BAZLI KOPOLİİMİDLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. Ömer Orçun ER
(506031020)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 3 Kasım 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 9 Kasım 2006**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ş. Birgül TANTEKİN-ERSOLMAZ
Diğer Jüri Üyeleri Prof. Dr. F. Seniha GÜNER (İ.T.Ü.)
Prof. Dr. Ümit TUNCA (İ.T.Ü.)**

KASIM 2006

ÖNSÖZ

Günümüzde geleneksel gaz ayırma yöntemlerinin yerini birçok avantajlarından dolayı membran gaz ayırma sistemleri almaktadır. Bu alanda özellikle aromatik poliimidler üstün kimyasal ve ısı kararlılıklarından dolayı membran malzemesi olarak tercih sebebi olmaktadır. Bu nedenle poliimid membranlar ve polimid sentezi üzerine yapılan çalışmalar giderek önem kazanmaktadır. Bu tezde poliimid ve kopolimid membranların sentezi ve karakterizasyonu yapılarak O_2/N_2 ve CO_2/CH_4 ayırma uygulamalarına yönelik membran geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Tez çalışmam süresince her türlü desteğini esirgemedi bana yardımcı olan hocam Prof. Dr. Birgül Tantekin-Ersolmaz'a teşekkürlerimi sunarım.

Her yönden bana destek olan değerli hocam Prof. Dr. Seniha Güner'e, ölçümlerde bana yardımcı olan Dr. Çiğdem Atalay-Oral, Araş. Gör. Yük. Müh. Özlem Andaç, Yük. Müh. Esra Engin, Yük. Müh. Işık Yavuz ve Araş. Gör. Yük. Müh. Begüm Tokay'a, laboratuvar çalışmalarım sırasında her türlü kolaylığı gösteren Araş. Gör. Yük. Müh. Oğuz Karvan'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen sevgili aileme teşekkür ederim

Kasım, 2006

Ömer Orçun ER

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xiii
1.GİRİŞ ve AMAÇ	1
2.MEMBRAN ESASLI GAZ AYIRMA	4
2.1 Membranlara Genel Bakış	4
2.2 Membranlarda Taşınım	8
2.3 Membran Esaslı Gaz Ayırma Uygulamaları ve Diğer Ayırma Yöntemleri ile Karşılaştırılmaları	12
2.3.1 Hidrojen ayrımı	12
2.3.2 Doğal gaz uygulamaları	14
2.3.3 Havadan O ₂ ve N ₂ eldesi	18
3.POLİİMİDLER	20
3.1 İki Aşamalı Sentez - Poliamik Asit Oluşumu	20
3.1.1 Isıl imidleşme	22
3.1.2 Kimyasal imidleşme	23
3.2 Poliimid Membranlar Üzerine Yapılan Çalışmalar	24
3.2.1 Yapı-geçirgenlik ilişkisi üzerine yapılan çalışmalar	25
3.2.2 Çapraz bağlama yöntemiyle hazırlanan poliimidler üzerine yapılan çalışmalar	28
3.2.3 Olefin/Parafin ve Aromatik/Alifatik ayrımı üzerine yapılan çalışmalar	31
3.2.4 Kopoliimid membranlarla yapılan çalışmalar	34
3.2.5 Diğer poliimid sentez çalışmaları	35
3.3 Poliimidlerin UV Işınları ile Modifiye Edilmesi	38
4.POLİİMİDLERDE YAPI-GEÇİRGENLİK İLİŞKİSİ	42

5.DENEYSEL ÇALIŞMA	52
5.1 Sentezlenen Kopoliimidlerin Seçimi	52
5.2 Kullanılan Kimyasallar	53
5.3 Poliimid ve Kopoliimid Sentezi	55
5.3.1 Isıl sentez	55
5.3.2 Kimyasal sentez	57
5.4 Polimer Karakterizasyonu	58
5.5 Gaz Geçirgenlik Ölçümleri	61
6.SONUÇLAR VE TARTIŞMA	63
6.1 Kopoliimid Sentezi	63
6.2 Kopoliimidlerin Yapısal Karakterizasyonu	66
6.3 Kopoliimidlerin Isıl Özellikleri	70
6.4 Gaz Geçirgenlik Katsayısı Ölçümleri	73
7.VARGILAR ve ÖNERİLER	75
KAYNAKLAR	77
EKLER	85
ÖZGEÇMİŞ	107

KISALTMALAR

BTDA	: Benzofenon-3,3-4,4-tetrakarboksilik Dianhidrid
BPDA	: 3,3-4,4-Bifeniltetra-karboksilik Dianhidrid
6FDA	: 4,4 (Heksafloroizopropiliden) difitalik Dianhidrid
PMDA	: Piromellitik Dianhidrid
2,6 DAT	: 2,6-diamintoluen
pPDA	: 1,4-fenilendiamin
mPDA	: 1,3-fenilendiamin
ODA (pp ODA)	: Oxidianilin
DAM	: 2,4,6-Trimetil-m-fenilendiamin
APPS	: Bis [4-(4,aminofenoksi)fenil] Sülfon
DABA	: 3,5-Diaminobenzoik Asid
6FpDA	: 4,4 (Heksafloroizopropiliden) dianilin
DDBT	: Dimetil-3,7-diaminobenzotiofen-5,5-dioksit
DSDA	: 3,3-4,4-difenilsülfon Tetrakarboksilik Dianhidrid
BAHF	: 2,2-(bis-aminofenil) Heksafloropropan
CHDM	: Sikloheksandimetanol monoester
BG	: Butilen Glicol
NDA	: 1,5-Naftalendiamin
DEB	: 2,2-diethilenbenzidin
ODPA	: Oksidifitalik Dianhidrid
IPDA	: 4,4-(Isopropiliden) Dianilin
MDA	: Metilendianilin
3,3-DDS	: 3,3-Diaminodifenildisulfid
TPE-R	: 1,3-bis(4-aminofenoksi) benzen
BAPP	: 2,2-bis[4- (4-aminofenoksi) fenil] Propan
THF	: Tetrahidrofuran
DMF	: N-N-dimetilformamid
NMP	: N-Metilpirolidon
DMAc	: N-N-dimetilasetamid
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
WAXRD	: Geniş Açılı X-Ray Difraktometresi

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1	Çeşitli proseslerde H ₂ çıkış gazlarının özellikleri..... 14
Tablo 2.2	İşletim koşullarına göre H ₂ ayırma yöntemlerinin karşılaştırılması. 15
Tablo 3.1	Literatürde sentezlenmiş olan kopoliimidlerin gaz geçirgenlik değerleri (1 Barrer: 10 ⁻¹⁰ cm ³ (STP). cm. cm ⁻² . s ⁻¹ . cmHg ⁻¹) 37
Tablo 4.1	Aynı diamin farklı dianhidrid içeren poliimidlerin özellikleri..... 47
Tablo 4.2	Aynı dianhidrid farklı diamin içeren poliimidlerin özellikleri 47
Tablo 4.3	Aynı dianhidrid, farklı diamin içeren poliimidlerde diamin kısmında iki fenil arasındaki köprü grubunu değiştirmenin etkisi .. 48
Tablo 4.4	Aynı dianhidrid, farklı diamin içeren poliimidlerde diamin kısmında meta ve para bağlanma kıyaslaması..... 48
Tablo 5.1	Polimer sentezinde kullanılan monomerlerin özellikleri 54
Tablo 5.2	Isıl sentezde kullanılan monomer ve çözücü miktarları 59
Tablo 5.3	Kimyasal sentezde kullanılan monomer ve çözücü miktarları 60
Tablo 6.1	Hazırlanan kopoliimidlerin ¹ H-NMR (δ ppm, CDCl ₃) analizi verileri..... 67
Tablo 6.2	Sentezlenen kopoliimidlerin ortalama molekül ağırlıkları 67
Tablo 6.3	Hazırlanan kopoliimidlerin “d-spacing” değerleri 69
Tablo 6.4	Kopoliimidlerin ölçülen camsı geçiş sıcaklıkları..... 71
Tablo 6.5	Kopoliimidlerin bozunma sıcaklığı değerleri 73
Tablo 6.6	Hazırlanan kopoliimidlerin geçirgenlik ve ideal seçicilik değerleri 73
Tablo A.1	Hazırlanan poliimidlerin molekül ağırlıkları 88
Tablo A.2	Hazırlanan poliimidlerin “d-spacing” değerleri 89
Tablo A.3	Poliimidlerin camsı geçiş sıcaklıkları 90
Tablo A.4	Hazırlanan poliimidlerin geçirgenlik ve ideal seçicilik değerleri .. 91

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Membran ayırma proseslerinin şeması	4
Şekil 2.2 : Membran esaslı gaz ayırmanın tarihsel gelişimi	5
Şekil 2.3 : Yapılarına göre membran tipleri	6
Şekil 2.4 : O ₂ /N ₂ ayırma uygulaması için Robeson grafiği	8
Şekil 2.5 : Membranlarda gaz taşınımı	9
Şekil 2.6 : İkili adsorpsiyon mekanizması	10
Şekil 2.7 : Amin prosesi ile membran proseslerinin ekonomik karşılaştırılması	16
Şekil 2.8 : Amin sistemlerle membran sistemlerinin ekonomik olarak karşılaştırılması	17
Şekil 2.9 : Değişik N ₂ arz özellikleri için ekonomik işletim alanları	18
Şekil 3.1 : Poliamik asit oluşum mekanizması	20
Şekil 3.2 : Poliamik asit oluşumunda gerçekleşebilecek yan reaksiyon ...	21
Şekil 3.3 : Poliamik asitten poliimide geçiş mekanizması	22
Şekil 3.4 : Poliimid kimyasal sentez mekanizması	23
Şekil 3.5 : Literatürdeki kopoliimid verilerinin O ₂ /N ₂ ayrımı için Robeson grafiği	36
Şekil 3.6 : Literatürdeki kopoliimid verilerinin CO ₂ /CH ₄ ayrımı için Robeson grafiği	36
Şekil 4.1 : Tablo 4.1- 4.5’de sunulan poliimidlerdeki monomerlerin molekül yapıları	49
Şekil 5.1 : Kullanılan monomerlerin poliimidlerinin O ₂ /N ₂ ayrımı için geçirgenlik ve seçiciliklerini gösteren literatür verileri	53
Şekil 5.2 : Polimer sentezinde kullanılan monomerlerin molekül yapıları	
Şekil 5.3 : Kullanılan çözücülerin molekül yapıları	55
Şekil 5.4 : Isıl sentezle hazırlanan (ko)poliimidlerin yapıları.....	56
Şekil 5.5 : Poliimid sentezinde kullanılan deney düzeneği	57
Şekil 5.6 : Gaz geçirgenlik deney düzeneği	62
Şekil 6.1 : Isıl yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/mMPD kopoliimidinin ve poliamik asitinin FTIR spektrumları	64
Şekil 6.2 : Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/mMPD kopoliimidinin ve poliamik asitinin FTIR spektrumları (poliamik asit sentez süresi: 48 saat)	64
Şekil 6.3 : Isıl yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/mMPD kopoliimidinin ¹ H-NMR grafiği	66
Şekil 6.4 : Hazırlanan kopoliimidlerin WA-XRD desenleri	68
Şekil 6.5 : Isıl yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/DAM kopoliimidinin DSC termogramı (kırmızı: 1.tarama, mavi: 2.tarama, yeşil: 3.tarama)	70

Şekil 6.6	: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/DAM kopoliimidinin DSC termogramı (poliamik asit sentez süresi: 48 saat, kırmızı: 1.tarama, mavi: 2.tarama, yeşil: 3.tarama)	71
Şekil 6.7	: Isıl yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/DAM kopoliimidinin TGA grafiği	72
Şekil 6.8	: Hazırlanan kopoliimidlerin O ₂ /N ₂ ayırma özellikleri	74
Şekil 6.9	: Hazırlanan kopoliimidlerin CO ₂ /CH ₄ ayırma özellikleri	74
Şekil A.1	: Isıl yoldan sentezlenen BTDA-pPDA poliimidinin ve poliamik asitinin FTIR spektrumları	86
Şekil A.2	: Isıl yoldan sentezlenen BTDA-mMPD poliimidinin ve poliamik asitinin FTIR spektrumları	86
Şekil A.3	: Isıl yoldan sentezlenen 6FDA-ODA poliimidinin ve poliamik asitinin FTIR spektrumları	87
Şekil A.4	: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA-DAM poliimidinin ve poliamik asitinin FTIR spektrumları (poliamik asit sentez süresi : 48 saat)	87
Şekil A.5	: Hazırlanan poliimidlerin WA-XRD desenleri	88
Şekil A.6	: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA-DAM poliimidinin DSC termogramı (poliamik asit sentez süresi: 24 saat, kırmızı: 1.tarama, mavi: 2.tarama, yeşil: 3.tarama)	90
Şekil B.1	: Isıl yoldan sentezlenen BPDA-ODA/DAM kopoliimidinin ve poliamikasitinin FTIR spektrumları	92
Şekil B.2	: Isıl yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/mMPD kopoliimidinin ve poliamikasitinin FTIR spektrumları	92
Şekil B.3	: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/mMPD kopoliimidinin ve poliamikasitinin FTIR spektrumları (poliamik asit sentez süresi: 24 saat)	93
Şekil B.4	: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/mMPD kopoliimidinin ve poliamikasitinin FTIR spektrumları (poliamik asit sentez süresi: 48 saat)	93
Şekil B.5	: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/DAM kopoliimidinin ve poliamikasitinin FTIR spektrumları (poliamik asit sentez süresi: 48 saat)	94
Şekil B.6	: Isıl yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/DAM kopoliimidinin ve poliamikasitinin FTIR spektrumları	94
Şekil B.7	: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA/BPDA-ODA kopoliimidinin ve poliamikasitinin FTIR spektrumları (poliamik asit sentez süresi: 24 saat)	95
Şekil B.8	: Isıl yoldan sentezlenen 6FDA/BPDA-ODA kopoliimidinin ve poliamikasitinin FTIR spektrumları	95
Şekil B.9	: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA/BTDA-mMPD kopoliimidinin ve poliamikasitinin FTIR spektrumları (poliamik asit sentez süresi: 24 saat)	96
Şekil B.10	: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA/BTDA-mMPD kopoliimidinin ve poliamikasitinin FTIR spektrumları (poliamik asit sentez süresi: 48 saat)	96
Şekil B.11	: Isıl yoldan sentezlenen 6FDA/BTDA-mMPD kopoliimidinin ve poliamikasitinin FTIR spektrumları	97

Şekil C.1	: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/mMPD kopoliimidinin DSC termogramı (poliamik asit sentez süresi: 24 saat, kırmızı: 1.tarama, mavi: 2.tarama, yeşil: 3.tarama)	98
Şekil C.2	: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA/BPDA-ODA kopoliimidinin DSC termogramı (kırmızı: 1.tarama, mavi: 2.tarama, yeşil: 3.tarama)	98
Şekil C.3	: Isıl yoldan sentezlenen 6FDA/BPDA-ODA. kopoliimidinin DSC termogramı (kırmızı: 1.tarama, mavi: 2.tarama, yeşil: 3.tarama)	99
Şekil C.4	: Termal yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/DAM kopoliimidinin DSC termogramı (kırmızı: 1.tarama, mavi: 2.tarama, yeşil: 3.tarama)	99
Şekil C.5	: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA/BTDA-mMPD kopoliimidinin DSC termogramı (poliamik asit sentez süresi: 24 saat, kırmızı: 1.tarama, mavi: 2.tarama, yeşil: 3.tarama)	100
Şekil C.6	: Isıl yoldan sentezlenen 6FDA/BTDA-mMPD kopoliimidinin DSC termogramı (kırmızı: 1.tarama, mavi: 2.tarama, yeşil: 3.tarama)	100
Şekil C.7	: Isıl yoldan sentezlenen BPDA-ODA/DAM kopoliimidinin TGA grafiği	101
Şekil C.8	: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA/BPDA-ODA kopoliimidinin TGA grafiği	101
Şekil C.9	: Isıl yoldan sentezlenen 6FDA/BPDA-ODA kopoliimidinin TGA grafiği	102
Şekil C.10	: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/DAM kopoliimidinin TGA grafiği (poliamik asit sentez süresi: 48 saat)	102
Şekil C.11	: Isıl yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/DAM kopoliimidinin TGA grafiği	103
Şekil C.12	: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/mMPD kopoliimidinin TGA grafiği (poliamik asit sentez süresi: 48 saat)	103
Şekil C.13	: Isıl yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/mMPD kopoliimidinin TGA grafiği	104
Şekil C.14	: Isıl yoldan sentezlenen 6FDA/BTDA-mMPD kopoliimidinin TGA grafiği	104
Şekil D.1	: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA/BPDA-ODA kopoliimidinin ¹ H-NMR grafiği	105
Şekil D.2	: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/DAM kopoliimidinin ¹ H-NMR grafiği	105
Şekil D.3	: Isıl yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/DAM kopoliimidinin ¹ H-NMR grafiği (poliamik asit sentez süresi: 48 saat)	106

SEMBOL LİSTESİ

T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
P	: Geçirgenlik
D	: Difüzyon sabiti
c, S	: Çözünürlük
k_D	: Henry sabiti
T_c	: Kritik sıcaklık
b	: Boşluk afinite sabiti
α	: Seçicilik
C_h	: Doygunluk sabiti
M_w	: Kütlece ortalama mol kütlesi
M_n	: Sayıca ortalama mol kütlesi

6FDA BAZLI KOPOLIİMİDLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

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.

Poliimidler, bir dianhidrit ile bir diaminin çözücü ortamında reaksiyonu (poliamikasıit oluşumu) ve sonra oluşan poliamikasıitin dehidratasyonu ile iki aşamada sentezlenirler. Bu işlem iki yerine üç monomer ile yapılsa kopoliimidler oluşur. Kopoliimidler, iki farklı geçirgenlik ve seçicilik davranımı gösteren poliimidlerden optimum davranım gösteren bir polimer elde edilmesini sağlayabilirler. 4,4-(Heksafloroizopropiliden) difitalik anhidrid (6FDA) monomerinden elde edilen poliimidlerin içerdikleri flor gruplarından ötürü genellikle yüksek geçirgenlik değerleri gösterdikleri bilinmektedir. Bu nedenle 6FDA ile geçirgenliği düşük fakat yüksek seçicilik verebilecek başka monomerlerden elde edilecek olan kopoliimidler gelecek vaat etmektedirler.

Bu çalışmada amaç O_2/N_2 , CO_2/CH_4 ayırma uygulamalarına yönelik ticari kullanıma uygun ayırma özelliklerine sahip 6FDA bazlı kopoliimid membranlar geliştirmektir. Çalışmada BTDA (Benzofenon-3,3,4,4-tetrakarboksilik dianhidrid), BPDA (3,3'-4,4'-Bifeniltetra-karboksilik dianhidrid) ve 6FDA (4,4'-(Heksafloroizopropiliden) difitalik anhidrid) dianhidridleri ile mPDA (1,3-Fenilendiamin), ODA (Oxidianilin), mMPD (2-Methyl-m-fenilendiamin), DAM (2,4,6-Trimetil-m-fenilendiamin), diaminleri kullanılarak BPDA-ODA/DAM (0.5:0.5), 6FDA/BTDA-mMPD (0.5:0.5), BPDA/6FDA-ODA (0.3:0.7), 6FDA-mPDA/mMPD (0.7:0.3) ve 6FDA-mPDA/DAM (0.7:0.3) kopoliimidleri poliamik asit üzerinden iki aşamalı sentez yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. İmidleşme hem ısı hem de kimyasal yoldan gerçekleştirilmiştir. Dianhidrid ve diamin seçimleri ve dianhidrid/dianhidrid ve diamin/diamin oranları literatürde verisi mevcut olan poliimidlere ait taşıyım özellikleri incelenerek belirlenmiştir.

Sentez aşamaları Fourier Transform Infrared spektroskopisi (FTIR) ile takip edilmiş, sentezlenen kopoliimidlerin yapıları Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), molekül ağırlıkları Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC), polimer zincirleri arasındaki uzaklık ("d-spacing") Geniş açılı X-Işını Difraktometresi (WA-XRD) ve ısı analizleri ise Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) ile incelenmiştir. Sentezlenen kopoliimidlerden döküm-eyaporasyon yöntemi

ile hazırlanan membranların O_2/N_2 ve CO_2/CH_4 gaz çiftleri için ayırma özellikleri belirlenmiştir.

Kimyasal sentez genelde kırılğan filmler vermiş, ısı sentezde ise poliamik asit reaksiyon süresinin 48 saate ve sıcaklık artış hızının $30^\circ C/dak$ 'ya çıkarılması ile esnek filmler elde edilebilmiştir. WA-XRD desenlerinde 6FDA bazlı kopoliimidler iki “d-spacing” değeri, BPDA-ODA/DAM ise tek “d-spacing” değeri vermişlerdir. Sentezlenen kopoliimidler içerisinde O_2/N_2 ve CO_2/CH_4 gaz çiftleri için en iyi ayırma özelliklerini 6FDA-mPDA/DAM ve 6FDA-mPDA/mMPD kopoliimidlerinin verdiği görülmüştür.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF 6FDA BASED COPOLYIMIDES

SUMMARY

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 , and olefin/paraffin.

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. Polyimides synthesized from 4,4-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA) show good permeability properties due to its fluorine containing groups. Copolyimides synthesized from 6FDA and suitable monomers show promise in obtaining membranes with commercially desirable gas separation properties. 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 , and olefin/paraffin.

The aim of this study is to develop 6FDA based copolyimide membranes with commercially attractive separation properties for O_2/N_2 , CO_2/CH_4 gas separation applications. Benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride (BTDA), 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride (BPDA) and 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA) dianhydrides and 1,3-Phenylenediamine (mPDA), 2-Methyl-m-phenylenediamine (mMPD), 2,4,6-Trimethyl-m-phenylenediamine (DAM), and Oxydianiline (ODA) diamines are used to synthesize BPDA-ODA/DAM (0.5:0.5), 6FDA/BTDA-mMPD (0.5:0.5), BPDA/6FDA-ODA (0.3:0.7), 6FDA-mPDA/mMPD (0.7:0.3) and 6FDA-mPDA/DAM (0.7:0.3) copolyimides. Imidization of the polyamic acid was obtained both thermally and chemically. The selection of the dianhydrides and diamines, and the dianhydride/dianhydride and diamine/diamine ratios are determined by comparing the gas transport properties of their polyimides in the literature.

The synthesis of copolyimides were followed by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy (FTIR). The chemical structure, average molecular weight, and interchain spacing ("d-spacing") of the synthesized copolyimides were determined

by Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Gel Permeation Chromatography (GPC), and Wide Angle X-Ray Diffractometry (WA-XRD) respectively. The thermal analysis of the copolyimides were carried out by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA). The separation properties of the dense membranes prepared by the casting-evaporation method were determined for the O₂/N₂ and CO₂/CH₄ gas pairs.

Chemical imidization yielded shattered films, whereas, flexible films were obtained in thermal imidization by increasing the polyamic acid reaction time to 48 hours and the heating rate to 30°C/min. While 6FDA based copolyimides gave two “d-spacing” values in WA-XRD patterns, BPDA-ODA/DAM copolyimide gave only one “d-spacing” value. The best separation properties for O₂/N₂ and CO₂/CH₄ gas pairs within the copolyimides synthesized in this study was obtained for 6FDA-mPDA/DAM and 6FDA-mPDA/mMPD.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Membran ayırma prosesleri, bir karışımdaki bir veya daha fazla bileşenin bir itici güç yardımıyla seçici geçirgen bir tabakanın bir yüzeyinden diğer yüzeyine taşınması ve böylece karışımdan ayrılması prensibine dayanır. Membran teknolojisi birçok avantajlarından dolayı diğer ayırma işlemlerine alternatif olarak sunulmaktadır. Bu avantajlar düşük enerji tüketimi, kolay kapasite arttırımı, sürekli ayırma, hibrid kullanımlarda diğer ayırma işlemlerine kolay uyum, katkı maddesi istememesi ve özel koşullar gerektirmemesi olarak sıralanabilir [1].

Ticari uygulamalarda membranın yüksek geçirgenlik, yüksek seçicilik, ısıl, kimyasal ve mekanik dayanıklılık göstermesi ve uzun ömürlü olması istenir [2]. Literatürdeki çalışmalar genel olarak membranın yukarıda verilen özelliklerini sağlaması üzerine yoğunlaşmıştır. Yüksek seçicilik, ürün saflığının yüksek olmasını sağlayacak, ayırma işlemini daha verimli yapacak; yüksek geçirgenlik ise gerekli membran alanını ve itici gücü azaltıp membran sisteminin yatırım ve işletim maliyetini azaltacaktır [3].

Gaz karışımlarının membran prosesi ile ayrılması geleneksel ayırma metodlarına (distilasyon, absorpsiyon, adsorpsiyon) alternatif olarak ortaya çıkmış ve son 25 yıl içinde büyük önem kazanmıştır. Gaz ayırma membran modül marketinin 2000 yılında 125 milyon dolar olması ayrıca yıllık %8 lik bir büyüme hızı göstermesi gaz ayırmanın hızlı gelişiminin bir göstergesidir [4].

Gaz ayırma membranları başlıca havadan 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. Ayrıca olefin/parafin ayırımı ve doğal gazdan su giderme gelişen teknolojilerdir [4]. N_2 gazı koruyucu atmosfer olarak (yangın ve patlama önleyici), tank ve boru hatlarının boşaltılmasında, kimyasal ve metalürjik işlemlerde oksitlenme önleyici olarak, endüstriyel metal üretiminde, petrokimya tesislerinde, ilaç ve biyoloji endüstrisinde ve gıda işleme tesislerinde kullanılması bakımından

sanayide en çok kullanılan gazlardan biridir. O₂ gazı, daha çok sağlık sektöründe olmak üzere, kimyasal çevre korunumu ve ilaç sanayiinde kullanılmaktadır. CO₂ ayrımı ise boru hatlarına olan korozif etkisinden ve sera etkisinden dolayı önemli bir uygulamadır.

Gaz ayırma membranları ince, yoğun ve gözeneksiz, polimerik bir tabakadan oluşur [5]. Gaz ayırma membran malzemesi olarak genelde yüksek camsı geçirgenlik sıcaklığı (T_g) sahip amorf polimerler kullanılmaktadır. Halen kullanılmakta olan mevcut polimerler ticari öneme sahip ayırma uygulamalarındaki gaz çiftleri için seçicilik ve geçirgenlik özellikleri açısından bir üst sınır oluşturmaktadırlar [6].

Günümüzde membran esaslı gaz ayırma teknolojisinin önünde iki önemli engel bulunmaktadır. Bunlardan biri belirli uygulamalara yönelik yüksek seçici geçirgenliğe sahip membran malzemelerinin olmaması, diğeri de agresif besleme akımlarına karşı membranların özelliklerini koruyamamasıdır. Bu engelleri aşmak için, çapraz bağlanmış polimerler ve karışık matrisli membranlar adı verilen, moleküler elek malzemelerin polimer içerisine harmanlanması ile oluşan malzemeler kullanılmaktadır. Diğer bir yaklaşım ise moleküler elek malzemeleri taklit eden ikiden fazla monomerden oluşan kopolimerler kullanılmaktır [4].

Poliimidler birçok polimerik malzemeye (polycarbonate, polysulfone, vb.) kıyasla kimyasal ortamlara ve yüksek ve düşük sıcaklıklara (-250°C – 350°C) dayanıklı olmalarının [7] yanısıra yüksek gaz geçirgenliği ve yüksek seçiciliklerinden dolayı da ilgi çekmektedirler [8, 9]. Poliimidler, bir dianhidrit ile bir diaminin çözücü ortamında reaksiyonu (poliamikası oluşumu) ve sonra oluşan poliamikası dehidrasyonu ile oluşur. Bu işlem iki yerine üç monomer ile yapılırsa kopolimiidler elde edilir. Kopolimiidler, iki farklı geçirgenlik ve seçicilik davranımı gösteren poliimiidlerden optimum davranım gösteren bir polimer elde edilmesini sağlayabilir.

Bu çalışmada amaç O₂/N₂, CO₂/CH₄ uygulamalarına yönelik membran malzemesi olarak kullanılacak 6FDA bazlı kopolimiidler hazırlamaktır. Çalışmada BTDA, BPDA ve 6FDA dianhidritleri ile pPDA, mPDA, mMPD, DAM, ODA diaminleri kullanılarak poliimiidler ve kopolimiidler ısı ve kimyasal yoldan sentezlenmiştir. Sentezlenen poliimiidler ve kopolimiidler kimyasal karakterizasyonu FTIR ile yapılmış, moleköl ağırlıkları GPC, polimer zincirleri arasındaki uzaklık WAXRD,

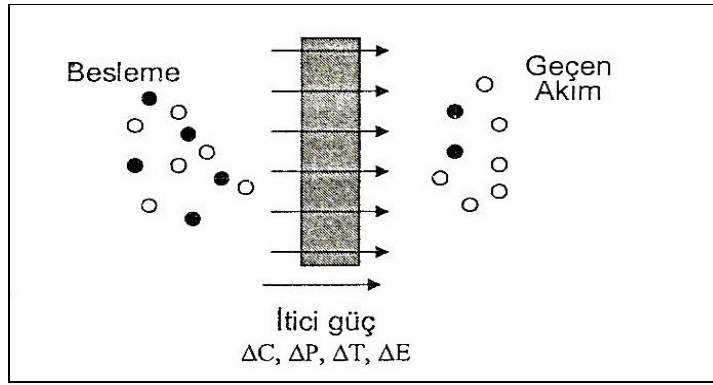
camsı geçiş sıcaklıkları DSC ve ısıl bozunma sıcaklıkları ise TGA ile belirlenmiştir. Bu poliimidlerden ve kopolimidlerden hazırlanan membranların O₂/N₂ ve CO₂/CH₄ gaz çiftleri için saf gaz geçirgenlik değeri ölçülmüş ve bu değeri kullanarak ideal seçicilik değeri hesaplanmıştır.

Tezin organizasyonu şu şekilde yapılmıştır: Bölüm 2’de membran esaslı gaz ayırma, polimerik membranlarda gaz taşınım mekanizmaları ve gaz ayırma membranlarının ticari kullanım alanları hakkında bilgi verilecektir. Bölüm 3’te poliimidlerin sentezi ve literatürde poliimid membranlarla yapılan çalışmalar hakkında bilgi verilecektir. Bölüm 4’te polimidlerde yapı-geçirgenlik ilişkisi hakkında detaylı bilgisunulacaktır. Deneysel çalışma Bölüm 5’te, sonuçların sunulması ve tartışılması ise Bölüm 6’da gerçekleştirilmiştir. Son olarak çalışmada elde edilen vargılar ve ilerideki çalışmalar için öneriler Bölüm 7’de sunulacaktır.

2. MEMBRAN ESASLI GAZ AYIRMA

2.1 Membranlara Genel Bakış

Membran iki faz arasında bulunan ve bir itici güç sayesinde moleküllerin bir fazdan diğer faza taşınımını sağlayan seçici bir bariyerdir. İtici güç basınç, kimyasal potansiyel, elektrik potansiyeli ve sıcaklık farkları olabilir. Membran sayesinde besleme akımı geçen akım ve kalan akım olmak üzere Şekil 2.1’de gösterildiği gibi bileşenlerden birine göre zenginleşmiş iki akıma ayrılır.



Şekil 2.1: Membran ayırma proseslerinin şeması [2]

Membranlarla gaz ayırımının tarihi incelendiğinde ilk kayıtlı bilimsel çalışmayı 1829 yılında Thomas Graham’ın yaptığı ve 1866’da çözünme-difüzyon modelinin temelini atarak membran biliminin kurucusu olduğu görülmektedir. Çözünme-difüzyon modeline göre, gaz ilk olarak membranın üst yüzeyinde çözünür, daha sonra bir itici güç vasıtasıyla membran boyunca difüze olur ve alt yüzeyden desorplanır.

Membran biliminde dönüm noktası sayılabilecek gelişme 1960 yılında Loeb ve Sourirajan’ın ters osmoz uygulamaları için yüksek akı veren asimetrik selüloz asetat membranları hazırlaması olmuştur [10]. Bu buluş 1960’lara kadar sadece laboratuvar ortamında gerçekleştirilen çalışmaları ticari proseslere taşımıştır. Loeb-Sourirajan’ın bulduğu yüksek akıli membran o tarihe kadar üretilen ve düşük akılarından dolayı

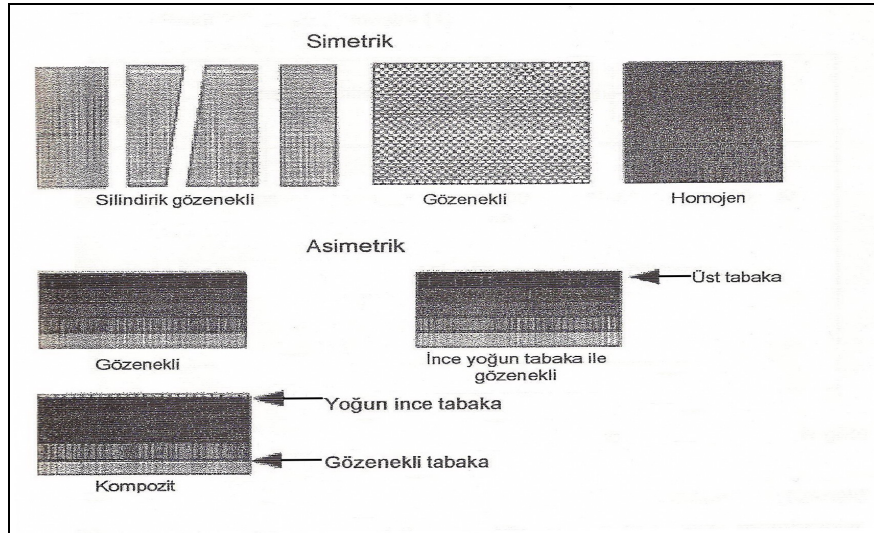
ticari uygulama alanı bulamayan membranlardan 10 katı daha fazla akı verebilmekteydi. Sıvı fazda ayırma uygulamaları için oldukça iyi ayırma sağlayabilen asimetric membranlar üst yüzeylerinde kusurlar (pinhole) içermesi nedeniyle 1980'lere kadar gaz ayırma uygulamalarında ticari kullanım alanı bulamamışlardır. 1970'lerde General Electric firması silikon kauçuk/polikarbonat çok ince (1000 Å) kompozit membran yapmayı başarmış ve yüzey kusurlarını önlemiştir [11]. Bu buluş kompozit membran teknolojisinin gelişmesinin önünü açmıştır. 1977'de DuPont hidrojen ayırma uygulamaları için poliestere içi boş lif membranlar üretmiştir. 1980'de Monsanto firması yüzey kusurlarını yüksek geçirgenlikte silikon kauçukla kaplayarak polisülfon asimetric membranlar üretmeyi başarmış ve membranı amonyak akımlarından hidrojen ayırmada kullanmıştır [12, 13]. Bu uygulama ilk membran esaslı endüstriyel gaz ayırma olarak tarihe geçmiştir. Daha sonra Cynara doğal gazdan CO₂ ayırımında selüloz asetat membranlar kullanmaya başlamıştır. Aynı zamanlarda Generon poli(4-metil-1-penten) membranlar kullanarak ilk havadan azot ayırımı uygulamasını gerçekleştirmiştir. Membran esaslı gaz ayırma alanında günümüze dek gerçekleşen önemli gelişmeler Şekil 2.2'de gösterilmektedir.

Şekil 2.2: Membran esaslı gaz ayırmanın tarihsel gelişimi [14]

Membranlar genel olarak yapılarına göre simetrik ve asimetrik olmak üzere iki kısma ayrılırlar. Simetrik membranlar ise kendi aralarında gözenekli ve yoğun olmak üzere iki kısma ayrılır. Şekil 2.3’de bu membranların yapıları gösterilmiştir. Gözenekli membranlar ise kendi içinde gözenek boyutuna göre, tanecik filtrasyonu (>5000 nm), mikrofiltrasyon (100-5000 nm), ultrafiltrasyon (2-100 nm), nanofiltrasyon (<10 Å) olmak üzere 4 kısma ayrılırlar [15]. Genelde gözenekli membranlar filtre olarak, diyaliz uygulamalarında biyopolimerlerin ayırımında kullanılır. Bu membranlar, gaz ayırmada yüksek akıya karşılık çok düşük seçicilik verdiklerinden tercih edilmemektedirler.

Yoğun membranlar ise yapılarında gözenek içermezler. Madde taşınımı polimerdeki makromoleküler zincirler arasındaki boşluklardan sağlanır. Bu tip membranlar yakın boyutlardaki moleküllerin ayırımında etkili olduklarından dolayı gaz ayırmada tercih edilmektedirler. Fakat yüksek seçicilik verirken düşük geçirgenlik ve yüksek geçirgenlik verirken düşük seçicilik vermeleri bu tip membranların önünde bulunan önemli bir engeldir [15].

Asimetrik membranlar, en üstte çok ince yoğun bir katman ve onun altında kalın, mikro gözenekli bir katmandan oluşurlar. Ayırma çok ince üst tabaka sayesinde gerçekleşip, alt katman membrana güç ve dayanıklılık verirken iletim özelliklerine etkisi yok denecek kadar azdır.



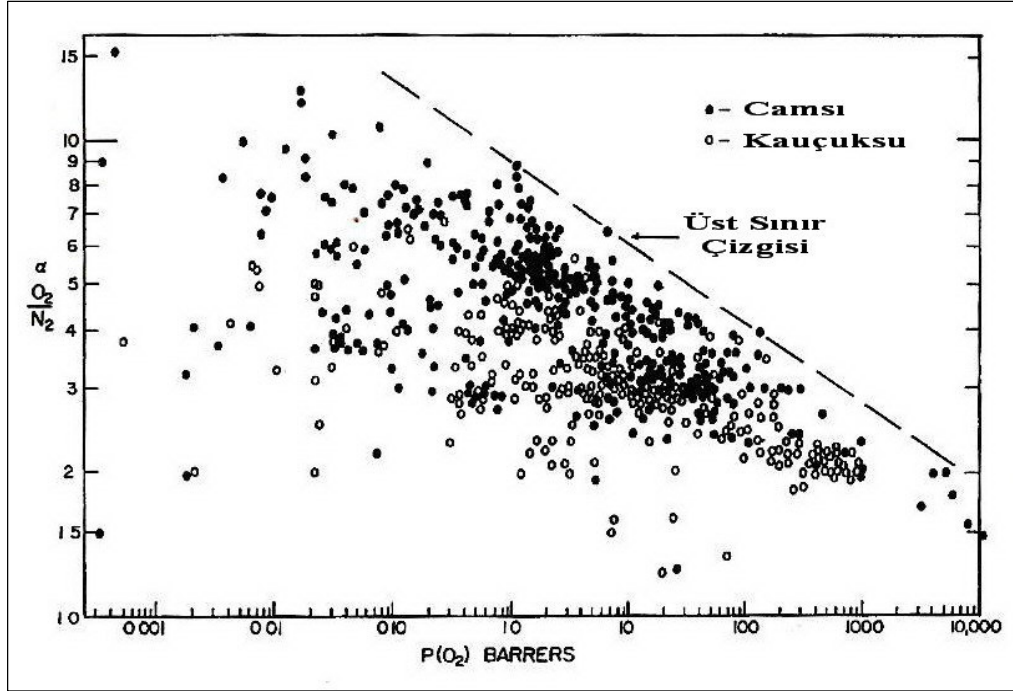
Şekil 2.3: Yapılarına göre membran tipleri [2]

Gaz ayırma uygulamalarında kullanılan membranlar polimerik olup genellikle asimetrik yapıda hazırlanırlar. Polimerik membranların gaz ayırma alanında ticari olarak çekici olabilmesi için;

- 1) Uygun seviyede geçirgenliği korurken yüksek seçiciliğe sahip olmaları,
- 2) Gaz iletim özelliklerini agresif ürün ortamlarında korumaları,
- 3) Diğer ayırma yöntemleri ile ekonomik olarak rekabet edebilmeleri gerekmektedir [3].

Polimerik gaz ayırma membranlarının seçicilik ve geçirgenliği arasında ters orantı olduğu bilinmektedir. Robeson 1991 yılında çeşitli gaz çiftleri (O_2/N_2 , H_2/N_2 , He/N_2 , H_2/CH_4 , He/CH_4 ve CO_2/CH_4) için o zamana kadar üretilmiş olan polimerik membranların seçiciliğe karşılık geçirgenlik değerlerini gösteren grafikler çizip, doğrusal bir üst sınır çizgisi tanımlamış ve ticari kullanım için ilgi çeken bölgeyi belirlemiştir [16]. Robeson grafiği olarak adlandırılan seçicilik-geçirgenlik grafiklerinde üst sınır çizgisinin üstüne çıkabilmek için literatürde karışık matrisli membran ve çapraz bağlanmış polimerik membran çalışmaları gibi stratejiler geliştirilmiştir [3]. Karışık matrisli membranlarda zeolit ve benzeri malzemeler polimer matrisi içine katılarak membranın gaz ayırma özellikleri geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bu tip membranlarda polimerik faz ile moleküler elek arasındaki zayıf bağlanma önemli bir engel teşkil etmektedir. Çapraz bağlama çalışmalarında ise polimerlerin bir çapraz bağlanma ajanı veya UV ışınları sayesinde çapraz bağlanarak seçicilikleri artırılmakta ve membranın agresif besleme akımı koşullarında plastize olması önlenerek ayırma özellikleri korunmaya çalışılmaktadır.

Şekil 2.4'te O_2/N_2 ayrımı için çizilen Robeson grafiği gösterilmektedir. Genelde üst sınır doğrusunun üzerine zeolit ve karbon moleküler elek membranlar ile bazı poliimid membranlar çıkabilmektedir. Ayrıca poliimidlerin ısı ve kimyasal kararlılıklarının çok yüksek olması, çapraz bağlanma yapılarak geçirgenlikte az bir düşüşle seçiciliklerinin artırılabilmesi ve yüksek ürün basıncına karşı membranın gaz ayırma özelliklerinin bu sayede korunabilmesi ticari uygulamalar için poliimid membranları son yıllarda çekici kılmaktadır.



Şekil 2.4: O₂/N₂ ayırma uygulaması için Robeson grafiği [16]

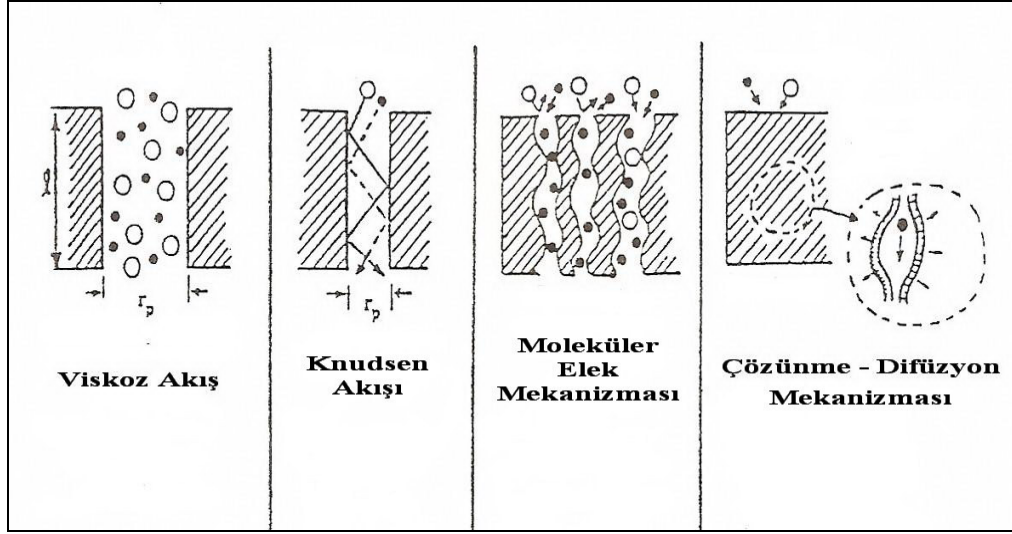
2.2 Membranlarda Taşınım

Membranlarda gaz taşınımı başlıca 4 şekilde gerçekleşir (Şekil 2.5);

- 1) Viskoz akış
- 2) Knudsen difüzyonu
- 3) Çözünme-difüzyon mekanizması
- 4) Moleküler elek difüzyonu

Membranın gözenek boyutu büyük olduğunda ($r > 10\mu\text{m}$) gaz molekülleri birbiriyle çarpıştığı için viskoz akış oluşur. Bu tip taşınımında herhangi bir ayırma gerçekleşmez. Eğer gözenek boyutu küçülürse gaz molekülleri kendi aralarında değil gözenek duvarı ile çarpışarak Knudsen difüzyonuna sebep olur. Genelde bu tip membranlar düşük seçiciliklerinden dolayı ticari olarak gaz ayırmada çekici değildirler. Moleküler elek ayrımı en küçük molekülün hızlı difüzyonuna dayanır. Membranın küçük ve büyük moleküller arasında bir gözenek boyutuna sahip olması durumunda yüksek seçicilikler sağlayacağı belirtilmesine rağmen gözenek boyutundaki düşüşün gaz geçirgenliğini azaltacağı bilinmektedir [15].

Çözünme-difüzyon mekanizması ise polimer zincirinde ısıl değişikliklerin sebep olduğu hareketlilikten dolayı polimer matrisinde oluşan molekül boyutundaki boşluklara dayanır. Gaz molekülleri önce polimer yüzeyinde çözünür, daha sonra bu boşluklar sayesinde membran boyunca difüze olur ve membranın alt tarafında tekrar çözünerek ürün tarafına geçiş sağlanır.



Şekil 2.5: Membranlarda gaz taşınımı [17].

Gazların gözeneksiz membranlarda taşınımı çözünme-difüzyon mekanizması ile açıklanıp aşağıdaki eşitlikteki ile ifade edilir;

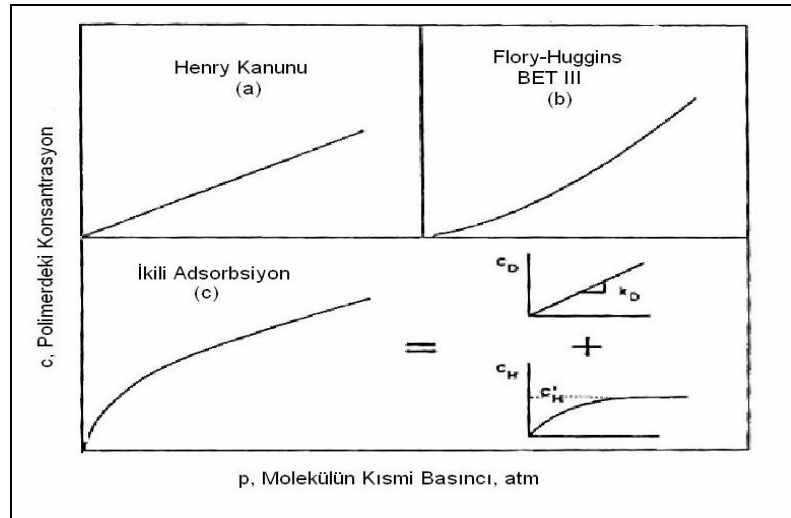
$$P (\text{Geçirgenlik}) = D * S \quad (2.1)$$

Eşitlik 2.1’de D, difüzyon sabitini belirtir ve geçen maddenin membran boyunca ne kadar hızlı geçtiğini gösterir. Difüzyon sabiti, gözenek boyutu, polimerin serbest hacim oranı (FFV), polimer zincir esnekliği ve polimer-molekül etkileşimine bağlıdır [18]. Difüzyon sabiti gazın kinetik çapı arttıkça azalmaktadır. Bu da Stokes-Einstein eşitliğine göre “büyük çaplı moleküllere daha fazla sürtünme uygulanması difüzyonu düşürür” prensibi ile açıklanmaktadır. Bu konuda tek istisna CO₂ gazı olup kinetik çapı O₂ den düşük olmasına rağmen CO₂ in polimer ile polarite etkileşimlerinden dolayı difüzyon sabitinin O₂ den daha küçük olduğu görülmüştür [19]. Düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip olan polimerlerin zincir hareketliliği yüksek olduğundan daha büyük değerde difüzyon sabitine sahiptirler [20].

Eşitlik 2.1'deki S ise çözünürlük katsayısını gösterir. Çözünürlük membranda adsorblanan madde miktarını verir ve geçen maddenin yoğunlaşabilirliğine, serbest hacim miktarına ve dağılımına ve polimer-madde etkileşimine bağlıdır [21]. Gazların yoğunlaşabilirliği kritik sıcaklığına (T_c) bağlı olup T_c arttıkça çözünürlük artmaktadır. İdeal sistemlerde çözünürlük konsantrasyondan bağımsızdır ve Henry kanunu ile açıklanır;

$$C = k_d * P \quad (2.2)$$

Bu davranış genelde kauçuksu polimerler için geçerlidir. Camsı polimerlerde adsorpsiyon izotermi doğrusal olmadığından bu fark iki adsorpsiyon mekanizmasının (Henry ve Langmuir) olduğu varsayılan ikili adsorpsiyon ile açıklanır [2].



Şekil 2.6: İkili adsorpsiyon mekanizması [22]

İkili adsorpsiyon mekanizmasına göre polimerin yoğun bölgelerinde Henry adsorpsiyonu gerçekleşirken polimer matrisinde bulunan moleküler düzeydeki mikro boşluklarda ise Langmuir adsorpsiyonu gerçekleşir. Bu durumda membranda adsorplanan madde miktarı Henry (C_d) ve Langmuir (C_h) bölgelerinde adsorplanan gaz miktarlarının toplamı şeklinde aşağıdaki eşitlikle açıklanır.

$$C = C_d + C_h = k_d * p + (C_h' * b * p) / (1 + b * p) \quad (2.3)$$

Eşitlik 3.3'te k_d Henry sabitini, b boşluk afinite sabitini ve C_h' doygunluk sabitini göstermektedir.

Membranın gaz karışımlarına karşı ayırma özelliği seçicilik (α) ile ifade edilir. Bir membranın ideal seçiciliği ayrılacak gaz çiftlerinin geçirgenliklerinin birbirine oranıdır. Eşitlik 2.4'ten de görüleceği üzere yüksek seçicilik değeri ayrılacak gazların yüksek difüzyon hızı (mobilité seçiciliği) ile yüksek çözünürlük oranı (çözünürlük seçiciliği) vermesi ile sağlanır.

$$\alpha = P_a/P_b = (D_a \cdot S_a)/(D_b \cdot S_b) \quad (2.4)$$

Difüzyon ve çözünürlük sabitlerinin sıcaklıkla ilişkisi ise Arrhenius denklemi ile belirtilir.

$$D = D_0(e^{-E_d/RT}) \quad (2.5)$$

$$S = S_0(e^{-\Delta H_s/RT}) \quad (2.6)$$

Sıcaklık artışı gazların difüzyonunu aktivasyon enerjilerinin pozitif olması nedeniyle ($E_d > 0$) arttırmaktadır. Gazlar için adsorpsiyonun ekzotermik bir proses olması nedeniyle ($\Delta H_s < 0$) sıcaklık arttıkça çözünürlük bütün gazlar için düşer. Geçirgenliğin çözünürlük ve difüzyona bağlı olması ve $E_d + \Delta H_s$ in pozitif olması nedeniyle sıcaklık arttıkça geçirgenlik artmaktadır.

Basıncın gaz taşınım özelliklerine etkisi incelendiğinde, basınç arttıkça difüzyon katsayısının artarken, çözünürlük katsayısının düştüğü görülür. Wang [19], poliidimlerle yaptığı O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 çalışmalarında difüzyondaki artışın CO_2 gazı için diğer gazlardan daha fazla olduğunu belirtmiş, bunun nedeni olarakta yüksek basıncın polimer ile CO_2 arasındaki polarite etkileşimlerini azaltması olduğunu söylemiştir. Wang difüzyon katsayısının basınç artışı ile artmasını Koros ve Paul tarafından geliştirilen immobilizasyon teorisi ile açıklamıştır. Bu teoriye göre, düşük basınçlı ortamlarda gaz Henry bölgelerine kıyasla Langmuir bölgelerinde daha kolay adsorplanırken basınç artışı ile Langmuir bölgelerinin doygunluğa ulaşmasından dolayı bu durum tersine dönmektedir. Immobilizasyon teorisine göre Henry bölgelerinde adsorplanan gaz moleküllerinin daha yüksek difüzyon katsayısına sahip olması basınç artışının difüzyonu arttırmasına neden olduğu belirtilmiştir. Chung'un poliidimlerle yaptığı çalışmada ise basınç artışının çözünürlük sabitinde en fazla düşüşe, CO_2 gazında sebep olduğu söylenmiştir [23].

2.3 Membran Esaslı Gaz Ayırma Uygulamaları ve Diğer Ayırma Yöntemleri ile Karşılaştırılmaları

Ticari uygulamalar için membran seçerken genelde geçirgenlik (P) ve seçicilik (α) değerlerine bakılır. Yüksek seçicilik prosesin verimini arttırırken işletim maliyetini düşürür; yüksek geçirgenlik ise membran alanını azaltıp yatırım maliyetini düşürür [3]. Geçirgenlik ve seçicilik haricinde bir membranın ticari olarak çekici olabilmesi için ince ve kararlı bir yapıya sahip olması, düşük fiyatlı ve yüksek yüzey alanlı modüller halinde paketlenebilmesi gerekmektedir [24]. Ticari uygulamalar için günümüzde genelde polimerik membranlar tercih edilmektedir. Polimerik membranların en büyük dezavantajı agresif akım koşullarında gaz taşınım özelliklerini koruyamamalarıdır.

Membran esaslı gaz ayırma teknolojisi uygulamaları çok çeşitli olmakla birlikte üç ana başlığa ayrılır; bu bölümde önemli olan bazı uygulamalardan biraz daha detaylı bahsedilecektir:

1. CO, CH₄ ve N₂ gazlarından hidrojen ayrımı
2. Doğalgazdan asit gazları (CO₂ ve H₂S) ile su ayrımı
3. Havanın N₂ ve O₂'ce Zenginleştirilmesi [25]

2.3.1 Hidrojen ayrımı

İlk ticari büyük amaçlı membran uygulaması ammonyak akımlarında hidrojen ayrımıdır. Amonyak N₂ ve H₂'in yüksek basınç ve sıcaklıkta bir katalizör üzerinde tepkimesinden oluşmaktadır. N₂ gazı direk olarak havadan temin edilirken, H₂ kaynağı ise doğal gaz buhar reformlaması prosesidir. Tepkime sonunda ortamda, H₂ gazı, CH₄, N₂ ve havayla birlikte gelen argon bulunur. Bu gaz karışımından hem H₂'yi geri kazanmak, hem de ortamda inert gaz birikimini önlemek için süpürme akımı gereklidir.

Bu ayırmada membranlar, kriyojenik distilasyon ve basınç salınımlı adsorpsiyon (PSA) ile rekabet edebilmektedir. Hidrojen gazının diğer gazlara oranla daha yüksek geçirgenliğe sahip olması, ammonyak akımının membrana yüksek basınçta verilmesi

ve gazın membranı plastize edecek veya tıkayacak hidrokarbonlar içermemesi membran sistemlerini bu ayırım için ideal kılmaktadır [10].

Hidrojen ayırımında membranların kullanıldığı diğer bir alan ise rafineri uygulamalarında (hidrokraking, katalitik reformer vs.) çıkış akımı gazlarından hidrojen eldesidir. Bu ayırımlardaki ana sorun, gaz akımlarının H_2 'in yanında %30-80 oranında hafif hidrokarbonlar içermeleridir. Hidrokarbon buharları membran yüzeyinde yoğunlaşarak membranın plastize olmasına ve tıkanmalara yol açmaktadır [14]. Membranların kullanıldığı diğer bir alan ise sentez gazından H_2 çekerek H_2/CO ayarlaması yapmaktır.

Hidrojen uygulamalarında, poliimid membranlara baktığımızda H_2/CH_4 seçiciliğinin 80-120 arasında olması ve bu değere çıkan başka ticari polimerik membranın olmaması onları bu alanda üstün kılmaktadır. Bu uygulamalarda ürünün hidrojen yanında hidrokarbonlar ve su buharı içermesi sistemin en az $30^\circ C$ de, bu buharların çiğdem noktalarının üstünde, çalışmasını gerektirmektedir. Poliimidlerin ısıl olarak dirençli olmaları bu yönden de diğer bir avantajlarıdır. Ayrıca üründe bulunabilecek birçok kimyasala karşı (amonyak, CO_2 , hidrokarbonlar, hidrojen sülfür) kararlı olması poliimidleri hidrojen uygulamalarında cazip kılmaktadır [26].

Membranların H_2 uygulamalarında diğer ayırma yöntemleri (PSA ve kriyojenik distilasyon) ile karşılaştırma yapılırken besleme basınç aralığı, H_2 içeriği ve içerdiği safsızlık miktarının gözönüne alınması gerekir. Tablo 2.1 değişik proseslerden çıkan hidrojen akımlarının özelliklerini göstermektedir.

Ürün basıncının yüksek olduğu durumlarda (>1000 psi), basınç artışı membran performansını artırıp membran alan gereksimini azalttığından PSA ve kriyojenik ayırma göre daha düşük ilk yatırım maliyeti gerektirir. Ayrıca PSA'un ancak 1000 psi basınca kadar çıkabilmesinden dolayı da yüksek ürün basınçlı durumlarda membran sistemleri cazip olmaktadır. PSA, CO, CO_2 ve hidrokarbon içeren düşük basınçlı besleme akımları için uygundur. PSA ayrıca 200–700 psi besleme basıncında % 99,999 saflıkta H_2 eldesi sağladığından, yüksek saflıkta hidrojen eldesi istenen durumlarda diğer proseslerden daha çok tercih edilir (Tablo 2.2). Kriyojenik teknoloji ise yüksek besleme kapasitelerinde tercih edilip %96 ya kadar hidrojen saflığı sağlar. Kriyojenik ayırımın bir dezavantajı, düşük sıcaklıklarda

gerçekleştirdiğinden CO₂ ve H₂O'un tamamen uzaklaştırılmasını gerektirmesidir. Bu işlem de sistemin fiyatını ve karmaşıklığını artırır. Bu karşılaştırmalar ışığında, PSA teknolojisi buhar reformer H₂ üretimi ve katalitik reformer proseslerinde gaz çıkışından hidrojen eldesinde kullanılır. Kriyojenik proses ise rafineri gaz çıkışından LPG yan ürün olarak alınmak istendiğinde ve amonyak süpürme akımlarından argon ayırmak istendiğinde tercih edilir. Membranlar ise yüksek basınçlı, amonyak süpürme gazı ve hidrokraker çıkış gazı proseslerinde caziptir. Tablo 2.2'de değişik işletim koşulları için hangi proseslerin daha cazip olduğu gösterilmektedir [27].

Tablo 2.1: Çeşitli proseslerde H₂ çıkış gazlarının özellikleri [27]

Besleme Kaynağı	Basınç Aralığı (psig)	Beslemedeki H ₂ Yüzdesi	Ana Safsızlıklar
Buhar Reformer	200–350	70–75	CH ₄ , CO, CO ₂ , N ₂ , H ₂ O
Katalitik Reformer Çıkış Gazı	100–400	70–90	CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ + Aromatikler
Hidrokraker Çıkış Gazı	1500–2000	80–90	C ₁ , C ₂ , C ₃ , C ₄ , C ₅ +
HidroTreater Çıkış Gazı	500–1500	60–75	C ₁ , C ₂ , C ₃ , C ₄ , C ₅ +
Amonyak Çıkış Gazı	1500–2000	60–65	N ₂ , C ₁ , Ar, NH ₃

2.3.2 Doğal gaz uygulamaları

Doğal gaz uygulamaların ana işlevi ikincil olarak metan içeren gaz akımlarından CO₂ eldesidir. Bu uygulamalar başlıca 3 kısma ayrılır; (a) Biogaz'ın saflaştırılması, (b) Karbondioksitle ikincil petrol eldesi, (c) Doğal Gazın Saflaştırılması [28].

a) Biogaz saflaştırma

Atık depolama sahaları düşük basınçta (atmosferik) ve düşük akış hızında %50 oranında CO₂ içeren metan gazı içerirler. Bu alanda membranlar akış hızının düşük olması ve ürünün yüksek miktarda CO₂ içermesi nedeniyle su ile sıyırma, PSA ve

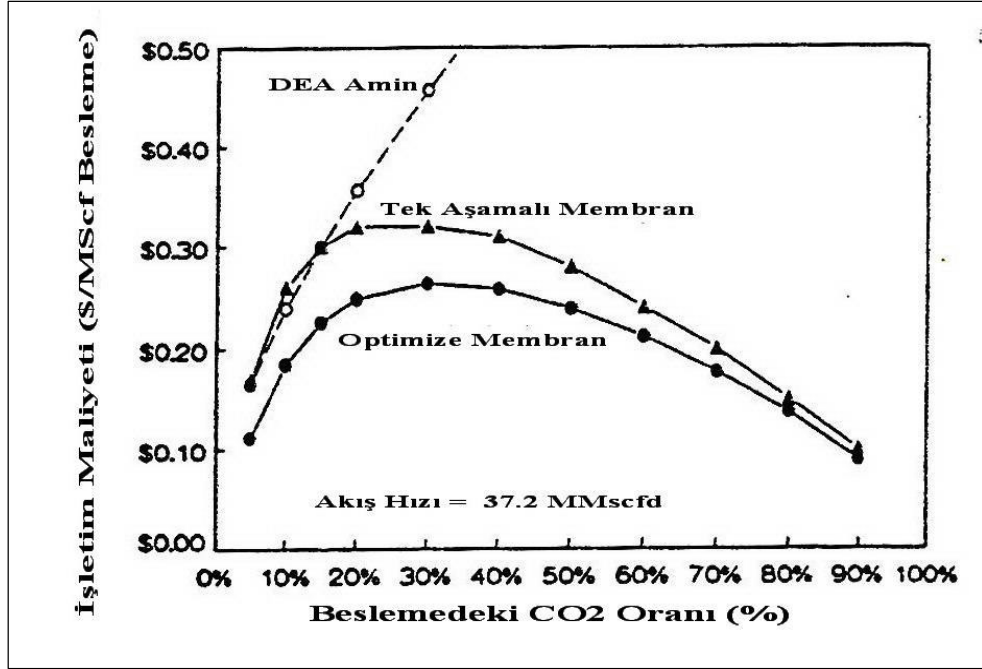
amin absorpsiyonu ile rekabet edebilmektedir. Eğer üretim hızı 1000 m³/saat gazdan düşükse ve yüksek basınçta ürün isteniyorsa membranlar çekici olmaktadır [29].

Tablo 2.2: İşletim koşullarına göre H₂ ayırma yöntemlerinin karşılaştırılması [27]

İşletim Koşulları	Kriyojenik	PSA	Membran
Besleme Kapasitesi			
Yüksek	1	2	3
Orta	3	1	2
Düşük	3	2	1
Besleme Basıncı			
Yüksek (1000 psi +)	2	3	1
Orta (500 psi +)	1	3	2
Düşük (< 500 psi)	2	1	3
Yüksek Ürün Basıncı	2	1	3
Yüksek Yakıt Basıncı	2	3	1
Beslemede CO, CO ₂ varlığı	3	1	2
Ürün Saflığı	2	1	3
H ₂ Eldesi			
Yüksek Saflıkta	3	1	2
Orta Saflıkta	1	3	2
En Uygun = 1; Az Uygun = 3			

b) CO₂ ikincil petrol eldesi

CO₂ ikincil petrol eldesinde CO₂ gazı ölmekte olan petrol kuyularına yüksek basınçta (1000 psig) enjekte edilerek kuyunun ömrü uzatılmaya çalışılır. CO₂ gazı kuyu boyunca diffüze olur ve basınçtan dolayı petrolün kuyu dışına çıkmasını sağlar. Zamanla CO₂ gazı da petrolle beraber kuyu dışına çıkar ve petrolün kirlenmesine sebep olur. Zamanla bu karışımdaki CO₂ oranı % 95'lere kadar çıkabilir. Burada amaç CO₂-petrol karışımını ayırıp saf petrol ve tekrar kullanılmak üzere CO₂ gazı elde etmektir. Bu işlemde gazın hem hacmi hem de bileşimi zamanla değiştiğinden ekonomik olarak diğer klasik yöntemler (amin absorpsiyonu) verimli olmamakta ve membranları bu alanda cazip kılmaktadır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7: Amin prosesi ile membran proseslerinin ekonomik karşılaştırılması [17]

c) Doğal gazın saflaştırılması

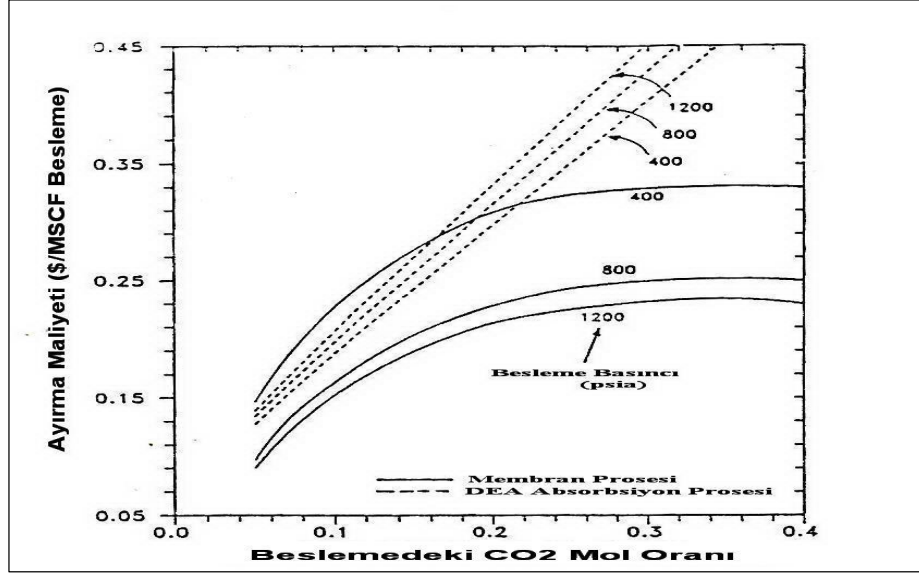
Doğal gaz genel olarak %75–90 arasında metan, %1–3 diğer hidrokarbonlar (etan, propan, bütan) ve bunların yanında CO₂, N₂, O₂, H₂O ve hidrojen sülfür içerir. Doğal gazın boru hattına verilirken gaz bileşiminin belirli değerlerde olması istendiğinden bu işlemden önce gazın saflaştırılması gerekmektedir.

Doğal gazdan CO₂ ve H₂S ayrımı aşağıda verilen nedenlerden dolayı önemlidir [28]:

- Doğal gazın ısı değerini arttıracığından,
- Doğal gazın taşınım ve dağıtılmasında boru hattında korozyonu azaltacağından,
- Boru hattından geçecek gaz hacmini azaltacağından,
- CO₂ ve SO₂ gibi gazların atmosfere salınımını önleyeceğinden.

Genelde CO₂ ayrımında, amin absorpsiyon sistemi kullanılmaktadır. Fakat bu sistemlerin ilk yatırım maliyetinin fazla olması, işletimlerinin karmaşık olması ve devamlı bakım gerektirmeleri dezavantajları olarak sıralanabilir [14]. Membran sistemleri bu tür problemleri taşımamakta ve düşük-orta besleme akış hızında ve

orta-yüksek CO_2 besleme konsantrasyonunda amin sistemlerle rekabet edebilmektedir. Yüksek besleme akış hızında ve besleme basıncı düşük olduğunda amin sistemler ekonomik olarak membranlardan daha avantajlıdır [29].



Şekil 2.8: Amin sistemlerle membran sistemlerinin ekonomik olarak karşılaştırılması [30]

Membran sistemlerinin, tamamen amin sistemlerin yerini alabilmesi için yüksek CO_2/CH_4 seçiciliğine ve yüksek akıya sahip, ayrıca yüksek basınçta ve ağır hidrokarbonların varlığında gaz taşınım özelliklerini koruyabilecek membranlar geliştirmek gerekmektedir.

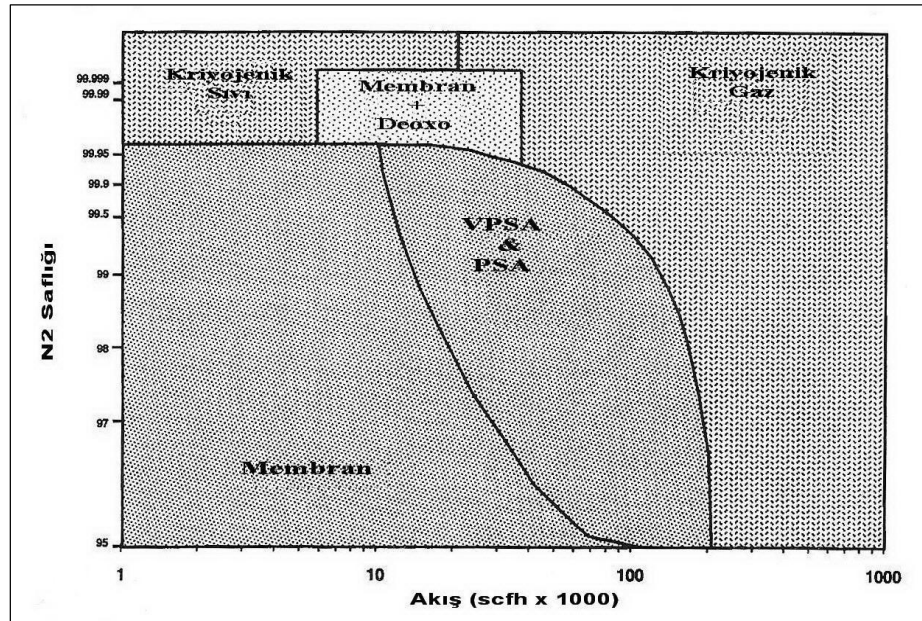
Günümüzde, doğal gaz uygulamalarında kullanılan selüloz asetat (α :12–15) yerini yüksek seçiciliğe sahip poliimid ve poliaramid membranlara bırakmaya başlamıştır. Tokyo’da doğal gaz üreten bir fabrikada yapılan çalışmada selüloz asetat ve poliimid membranlar CO_2 ayırımında karşılaştırılmış ve araştırma sonucunda membrandan geçmeyen akımdaki CO_2 konsantrasyonunun zamanla artışının poliimid membranlarda selüloz asetata kıyasla daha düşük olduğu ve poliimidlerin uygulama süresi (2 sene) boyunca seçicilik değerlerini koruduğu görülmüştür [26].

2.3.3 Havadan O₂ ve N₂ eldesi

Membran sistemleri O₂'ce zengin hava ve N₂'ca zengin hava eldesinde kullanılmaktadır. Günümüzdeki membran teknolojisi ile yüksek saflıkta azot elde edilirken yüksek saflıkta oksijen elde edilememektedir.

Azot eldesinde havanın büyük oranda azot gazı içermesi saf azot eldesine olanak sağlamaktadır. Büyük endüstriyel sektörlerin gelişimi –petrokimya, ilaç ve yiyecek endüstrisi- dünyada azot talebini arttırmıştır. Bu alanda membranlar, Şekil 2.9'da da görüleceği üzere düşük-orta ve %99.95 saflığa kadar diğer ayırma yöntemleri ile rekabet edebilmekte ve nispeten düşük saflıkta azot gerektiren durumlar için ideal konumda bulunmaktadır [31].

Bu alanda yapılacak çalışmalar ile membranın O₂/N₂ seçiciliği artırılabilirse, ürün kazanımı artacağından ve işletim maliyeti düşeceğiinden membran sistemlerinin diğer teknolojiler ile rekabet etmesi kolaylaşacaktır.



Şekil 2.9: Değişik N₂ arz özellikleri için ekonomik işletim alanları [31]

Azot üretiminin tersine, günümüz membran teknolojisi ile ancak düşük oranda, düşük saflıkta (30–50%) O₂ üretilmektedir. Bu da membranların çok küçük, sınırlı, düşük saflıkta O₂ gerektiren alanlarda –mayalanma, yanma, tıp-kullanılmasına neden olmaktadır. Bunun başlıca nedeni günümüz membranlarının

düşük O_2/N_2 seçiciliğine ve orta akıya sahip olmaları, endüstrinin O_2 gazını yüksek miktarlarda talep etmesi ve membranın O_2 yanında CO_2 ve H_2O gazlarını da geçirerek ürün kirlenmesine yol açmasıdır [27].

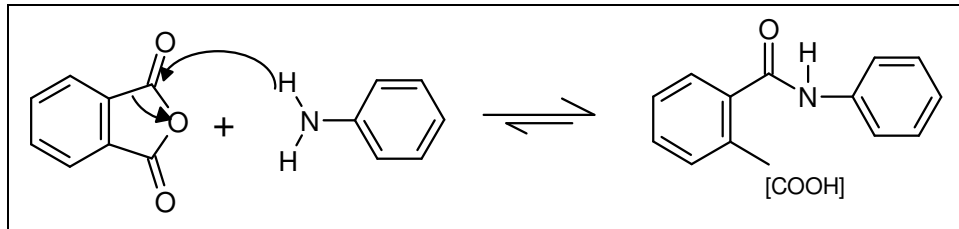
Bu alanda membranların yüksek miktarlarda ayırma yapabilen ve yüksek O_2 gazı saflığına çıkabilen (%99,99) kriyojenik yöntemle rekabet edebilmesi için çok iyi gaz taşınım özelliklerine sahip membranlar geliştirmek gerekmektedir. Prosad [31] %90 saflığa ekonomik olarak ulaşmak için O_2/N_2 seçiciliği 30 dan ve O_2 gaz geçirgenliği ise 50 Barrer'den büyük olan membranlara ihtiyaç duyulduğunu belirtmiştir.

3. POLİİMİDLER

Poliimidler üstün mekanik ve ısı özelliklere sahip, kimyasal direnci yüksek, ana zincirinde imid grubu -CONCO- barındıran polimerlerdir. Uygun gaz taşınım özelliklerinden dolayı polimerik membranlarla gaz ayırımında daha çok aromatik poliimidler kullanılmaktadır. İlk aromatik poliimid 1908 yılında Marstin Boent tarafından üretilmiş ve ilk önemli ticari poliimid olan Kapton, DuPont firması tarafından üretilmiştir. Polimidlerin üretiminde birçok yöntem bulunmasına karşın (poliamik asit üzerinden iki adımda sentez, tek adımda sentez, poliamik asitlerin ester türevlerini kullanarak sentez, nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile sentez, dianhidritlerin diizosiyanatlar üzerinden sentez) çoğunluğu çözünmez olduğundan genellikle yüksek çözünürlüğe sahip, film, toz veya kaplama biçiminde ürünler eldesine imkan veren poliamik asit üzerinden iki adımlı sentez yöntemi kullanılır. Bu tez çalışmasında da polimidlerin sentezinde bu yöntem kullanılmıştır.

3.1 İki Aşamalı Sentez - Poliamik Asit Oluşumu

Poliamik asit dianhidrid ve diaminin dipolar aprotik çözücünde ortam koşullarında tepkimesi ile oluşur. Reaksiyon mekanizması, Şekil 3.1'de gösterildiği üzere anhidrid grubundaki karbonil karbonuna diamindeki amino grubunun nükleofilik atağını ve anhidrid halkasının amik asit grubu oluşturmak üzere açılmasını içerir [1].

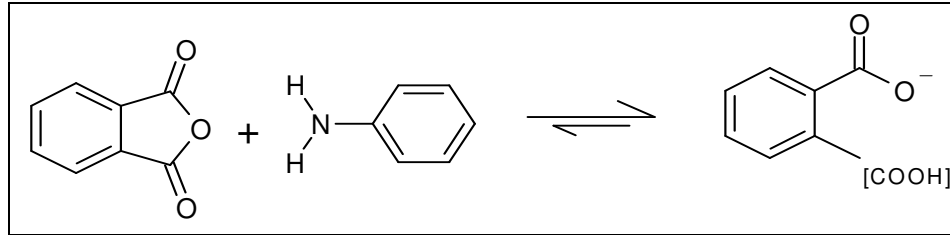


Şekil 3.1: Poliamik asit oluşum mekanizması [1]

Poliamik asit oluşumu bir denge reaksiyonudur. Ekzotermik olduğundan düşük sıcaklıklarda gerçekleştirmek daha iyi verim vermektedir. En uygun sıcaklık aralığının 10-20°C olduğu oluşan poliamik asitlerin molekül ağırlıkları karşılaştırılarak belirtilmiştir.

Reaksiyon hızı, karbonil grupların elektron ilgisine (E_a) ve amino grubundaki azot atomunun elektron verme eğilimine (ionizasyon potansiyeli-I), bağlıdır. Fakat diaminlerin reaktivitesi ionizasyon potansiyelinden daha çok bazikliği (pK_a) ile daha iyi uyum göstermektedir. Düşük bazik değerli diamin kullanımı ($pK_a < 3$) durumunda, dianhidrit diaminden daha çok ortamda bulunan su ve çözücü ile tepkimeye girip düşük molekül ağırlıklı poliamik asit eldesi vermektedir. Ayrıca düşük monomer reaktivitesinde yan reaksiyonlar önemli olmaya başlamaktadır [32].

Reaksiyon mekanizması ana, ters ve yan reaksiyonları içerir. Yüksek molekül ağırlıklı poliamik asit elde etmek için ana zincir büyüme reaksiyonu dışındaki reaksiyonlar mümkün olduğu kadar sınırlandırılmalıdır. Poliamik asit eldesinde ki yan reaksiyonlardan en önemlisi Şekil 3.2’de gösterilmektedir.



Şekil 3.2: Poliamik asit oluşumunda gerçekleşebilecek yan reaksiyon [1]

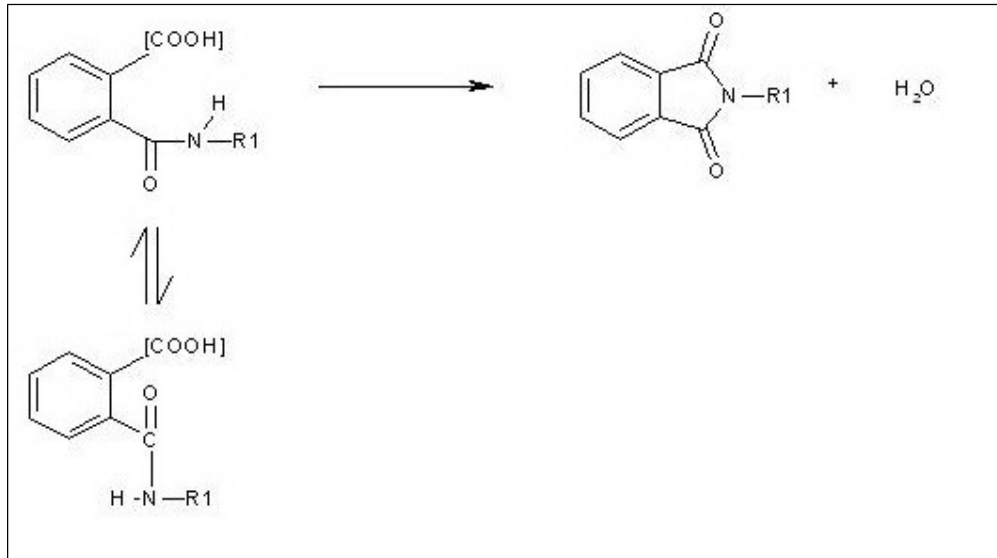
Yan reaksiyonlardan biri poliamik asitin ters yönde reaksiyon ile tekrar dianhidrit ve diamine dönüşmesidir. Bir diğeri ise dianhidridin ortamda bulunan su ile reaksiyona girip ortodikarboksilik asit oluşturmastır. Oluşan ortodikarboksilik asit reaksiyon boyunca reaksiyona girmeden kalarak, molekül ağırlığını düşürür. Bu reaksiyonun diğeri bir etkisi de ortamda bulunan dianhidriti azalttığından dengenin tekrar oluşması için reaksiyonun sola kaymasına ve poliamik asitin bozunup dianhidrit ve diamine dönüşmesine neden olmasıdır. Bunların önlenmesi için mümkün olduğu kadar saf çözücü ve monomer kullanılması gerekir. Her ne kadar bu şekilde ortamda bulunabilecek su miktarı azaltılsa da, oluşan poliamik asitin az bir kısmı ortam koşullarında imidizasyon reaksiyonuna girerek su açığa çıkarmaktadır. Açığa çıkan

su ise yukarıda da belirtildiği üzere ortamda bulunan dianhidritin ortodikarboksilik asite dönüşmesini sağlamaktadır. Bu etkinin önlenmesi için, reaksiyon boyunca ortamda fazla dianhidridin bulunmadığından emin olmak gerekir. Bu yüzden, diamin çözeltisine dianhidrid katısı yavaş yavaş eklenerek, dianhidritlerin diamin ile reaksiyonu su ile olandan daha hızlı olduğundan, dianhidridin sudan ziyade diamin ile reaksiyona girmesi sağlanarak yan reaksiyon oluşumu engellenebilmektedir.

Genelde poliamik asit oluşumunda DMF, NMP, DMAc gibi dipolar aprotik amid solventler kullanılır. Poliamik asit ile bazik çözücü ortamı arasındaki güçlü asit-baz etkileşimi reaksiyonun en önemli itici güçlerinden biri olduğundan, polaritesi yüksek ve yüksek bazik çözücülerde reaksiyon hızı daha fazladır [33]. Poliamik asitlerin saklanması sırasında içinde bulunan su miktarının arttığı görülmüştür [34]. Bu nedenle poliamik asitler soğuk ortamlarda saklanmalıdır.

3.1.1 Isıl imidleşme

Isıl sentezde, poliamik asit bir yüzey üzerine ince film şeklinde dökülerek, kontrollü olarak 300-350⁰C sıcaklıklara kadar ısıtılıp dehidrasyon yolu ile C-N halkasının kapatılması sağlanarak poliimide çevrilir. Bu yöntem film, kaplama ve fiber oluşturmak için uygundur. Poliamik asitten poliimide geçiş mekanizması Şekil 3.3'te gösterilmektedir.

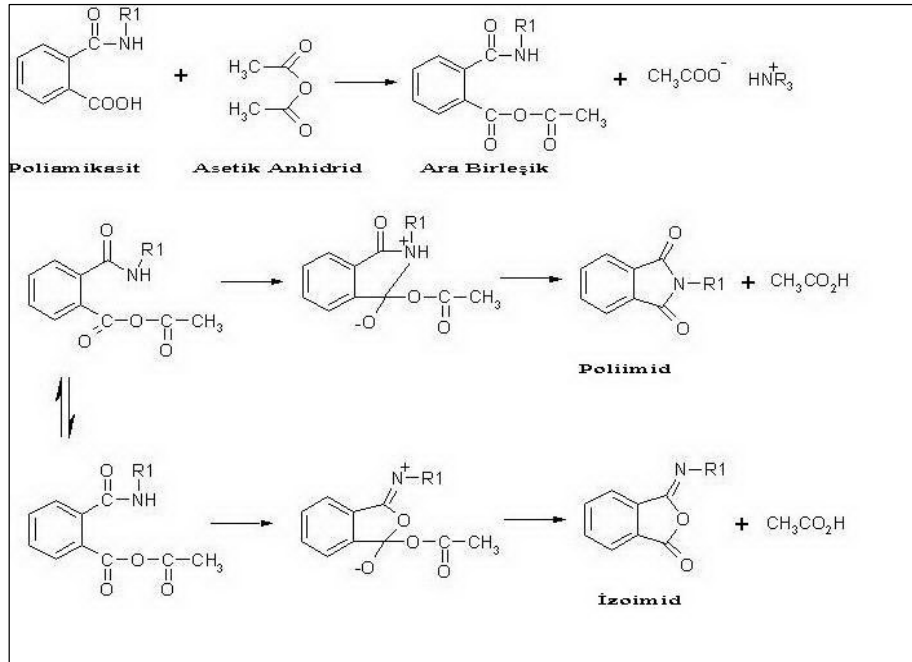


Şekil 3.3: Poliamik asitten poliimide geçiş mekanizması [1]

İmidizasyon işlemi ilk başlarda çözücü varlığı ve zincir hareketliliğini arttıran kısa zincir boyutundan dolayı hızlıdır. İmidizasyon derecesi ilerledikçe, polimerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) artar ve T_g reaksiyon sıcaklığına yaklaştıkça zincir hareketliliğindeki düşüşten dolayı imidizasyon hızı yavaşlar [33].

3.1.2 Kimyasal imidleşme

Kimyasal sentez, poliamik asitin bir su çekme ajanı ve su çekme katalizörü yardımıyla imidizasyonunu içerir. Su çekme ajanı olarak genelde asetik anhidrid, su çekme katalizörü olarak piridin ve trialkil aminler kullanılır. Reaksiyonda poliamik asit amin katalizörlüğünde asetik anhidridle tepkimeye girerek ara birleşik oluşturur. Daha sonra bu ara birleşikteki anhidrid karbonilin amid azot atomu ile nükleofilik olarak yer değiştirmesinden imidler, amid oksijen ile yer değiştirmesinden izoimidler oluşur. Reaksiyonun ilk aşamalarında izoimid oluşumu hızlıyken, daha sonraki aşamalarda imid oluşumu hızlanır. Oluşan izoimidler halka kapanmasının tamamlanmasından sonra asetat iyonu katalizörlüğünde yavaşça imide dönüşür. Mekanizma şematik olarak Şekil 3.4'te gösterilmiştir [1].



Şekil 3.4: Poliimid kimyasal sentez mekanizması [1]

Su çekme ajanı ve katalizörünün imid ve izoimid oluşumuna etkisi PMDA-ODA poliimidi sentezlenerek incelenmiş; trifloroasetik anhidrit + piridin ortamında izoimid oluşumunun arttığı, asetik anhidrit + piridin ortamında imid oluşumunun arttığı, trifloroasetikanhidrit + trietilamin ortamında tamamen izoimid oluştuğu, asetik anhidrit + trietilamin ortamında oluşan ürünün izoimidden tamamen yoksun olduğu, asetik anhidrit + piridin kullanımında ise izoimid ve imid karışımı ürün alındığı belirtilmiştir [35].

Kimyasal sentezde en önemli unsur izoimid oluşumunu kontrol etmektir. Ortamda oluşan izoimid kolayca hidroliz olup amik asite dönüşebilir ve poliamik asit bozunarak tekrar diamin ve dianhidride dönüşebilir. Bu yüzden çözültiden çöktürülerek alınan poliimidin yüksek sıcaklıklarda (>150) kurutulması ile oluşan izoimidler imide çevrilir.

3.2 Poliimid Membranlar Üzerine Yapılan Çalışmalar

Poliimid membranlar üstün mekanik ve ısı özellikleri ile üstün gaz ayırma özelliklerinden dolayı membranlarla gaz ayırmada çekici olmaktadır. Literatürde polimid membranlarla gaz taşınım özellikleri üzerine yapılan çalışmaları beş ana grupta toplayabiliriz:

- Yapı-geçirgenlik ilişkisi üzerine yapılan çalışmalar
- Çapraz bağlama yöntemiyle hazırlanan poliimid çalışmaları
- Olefin/Parafin ve Aromatik/Alifatik ayrımı üzerine yapılan çalışmalar
- Kopoliimid membranlarla yapılan çalışmalar
- Diğer poliimid sentez çalışmaları

3.2.1 Yapı-geçirgenlik ilişkisi üzerine yapılan çalışmalar

Bu çalışmaların amacı poliimid yapısının gaz taşınım özelliklerine etkisini inceleyerek polimerik membranların gaz geçirgenliğini ve seçiciliğini kontrol etmektir. Bu bölümde literatürde yapılan çalışmalar hakkında genel bir bilgi verilecek, yapı-geçirgenlik üzerine daha detaylı bilgiler bir sonraki bölümde anlatılacaktır.

Kim ve diğerleri [36] 1988 yılında PMDA ve 6FDA bazlı poliimid membranlar üretmişlerdir. Dianhidrid olarak PMDA yerine 6FDA kullanmanın, polimerin düzenini bozarak ve imid bağları arasındaki segmentlerin hareketini arttırarak, gaz seçiciliklerinde herhangi düşüş olmaksızın gaz geçirgenliklerini 6 kat arttırdığını görmüşlerdir. PMDA bazlı poliimidlerde daimin kısmının merkezindeki grubun (iki fenil arasındaki köprü grubun) $-O-$ dan $-CH_2-$ ve $-C(CH_3)_2-$ ye geçtikçe gaz geçirgenliklerinin arttığını belirtmişlerdir. Coleman ve Koros ise çalışmalarında diaminlerin dianhidrid kısmına meta bağlı ve para bağlı olmalarını kıyaslamış; para bağlı poliimidlerin meta bağlılardan daha yüksek O_2 ve CO_2 geçirgenliğine buna karşılık daha düşük O_2/N_2 ve CO_2/CH_4 seçiciliklerine sahip olduklarını belirterek; para bağlıların zincir düzenini ve rotasyonel hareketi önlemesinin buna neden olduğunu söylemiştir [37].

Stern ve grubu [38] 1989 yılında gerçekleştirdikleri çalışmalarında, 6FDA bazlı polimidlerin PMDA bazlı olanlara kıyasla aynı O_2 ve CO_2 geçirgenlik değerlerinde, 6FDA bazlı polimidlerde bulunan $-C(CF_3)_2-$ gruplarının mobilitayı sınırlandırmalarından dolayı, daha yüksek CO_2/CH_4 ve O_2/N_2 seçiciliklerine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca PMDA bazlı poliimidlerin, yüksek T_g değerinden de görüleceği üzere yüksek zincir katılığından dolayı, diğer ticari polimerik membranlardan (selüloz asetat, polikarbonat, polisülfon gibi) daha yüksek CO_2/CH_4 seçiciliğine sahip olduğunu söylemişlerdir. Hareketsiz ana zincire ve dar serbest hacim dağılımına sahip polimer kullanmanın veya ana zincirlerin diamin kısmının segmental hareketliliğini biraz arttırmanın seçicilikte düşüş yaşamadan gaz geçirgenliğini arttıracak sonucunu çıkarmışlardır. Stern ve grubu [39] bir diğer çalışmalarında diamin kısmında yapılacak değişikliklerin gaz taşınım özelliklerine etkisini incelemiş ve gaz geçirgenliklerindeki artışın (O_2 ve CO_2 için) poliimidlerin

“d-spacing” artışı ile aynı doğrultuda olduğunu görmüşlerdir. Stern [40] yılında dallı ve uzatılmış diaminlerin gaz ayırma özelliklerini incelemiş ve diamin kısmının boyutunun artmasının (yan zincir veya ana zincire uzun fonksiyonel gruplar eklenerek) poliimidin diğer kısa ve hareketsiz diamin içerenlere kıyasla daha düşük gaz geçirgenlik ve seçiciliği vermesine neden olduğunu belirterek bu tip poliimidlerin O_2/N_2 ve CO_2/CH_4 gaz ayrımı için uygun olmadığı sonucunu çıkarmıştır.

Tanaka ve diğerleri çalışmalarında florlu ve florsuz poliimidleri karşılaştırmışlar ve florlu polimerlerin yapılarında bulunan $-C(CF_3)_2$ gruplarından dolayı O_2/N_2 ve CO_2/CH_4 ayrımında florsuz olanlara kıyasla (BPDA, PMDA ve BTDA bazlı poliimidler) daha yüksek geçirgenlik ve seçicilik değerleri verdiğini söylemişlerdir [41]. Tanaka ve grubu diğer bir çalışmalarında metil gruplar içeren fenilenediaminli poliimidler üreterek diamin kısmına metil grup eklemenin gaz geçirgenliğine etkisini incelemişlerdir. Metil eklemenin poliimidin serbest hacmini, camsı geçiş sıcaklığını ve gaz geçirgenliğini artırırken, membranın seçiciliğini düşürdüğünü görmüşlerdir [42]. Ayrıca Tanaka ve grubu bir diğer çalışmalarında geniş düzlemsel aromatik kısımların gaz ayırma özelliklerine etkisini incelemişler ve 6FDA-DDBT ve 6FDA-CDA gibi geniş düzlemsel aromatik kısımlar içeren poliimidlerin CO_2/CH_4 ayrımında Robeson’un belirlediği üst sınır çizgisine yakın özellikler verdiğini bularak diamin kısmının mPDA den DDBT ve CDA ya dönüşmesinin membran performansını arttıracığı sonucunu çıkarmışlardır [43]. Langsam ve grubu çalışmalarında 6FDA bazlı poliimidlerde dianhidrid halkasındaki azota orto bağlanmış diamindeki fonksiyonel grupların ve diaminde bulunan iki fenil halkası arasındaki köprü grupların gaz ayırmaya etkisini incelemişler ve diamindeki fonksiyonel grupların hacminin ve köprü grupların boyutunun artması ile membranın O_2 geçirgenliğinin arttığını görmüşlerdir. Ayrıca asimetrik şekilde diamin fenil halkasında orto fonksiyonel gruplara sahip (H ve F gibi) poliimidlerin en yüksek O_2/N_2 seçiciliğine sahip olduklarını belirtmişlerdir [44].

Matsumoto ve Xu [45], çalışmalarında 6FDA bazlı poliimidlerin ODPA ve DSDA bazlı olanlardan daha yüksek gaz geçirgenliği ve seçiciliğine sahip olduklarını, $-C(CF_3)_2-$ gruplarını dianhidrid kısmına eklemenin diamin kısmına eklemekten daha fazla geçirgenlik artışı verdiğini, meta bağlı poliimidlerin para bağlılardan daha yüksek seçicilik ve daha düşük geçirgenlik değerlerine sahip olduklarını

görmüşlerdir. Ayrıca polimer zincirindeki benzen halkası sayısını arttırmanın geçirgenlik ve seçicilik değerlerinde düşüğe sebep olacağını belirtmişlerdir.

Koros ve Costello çalışmalarında 6FDA-6FpDA ve 6FDA-6FmPDA poliimidlerini karşılaştırmışlar ve para bağlı olan 6FDA-6FpDA poliimidinin meta bağlı olan 6FDA-6FmDA poliimidinden daha yüksek geçirgenlik buna karşın daha düşük seçicilik değerlerine sahip olduğunu ve 6FDA-6FmPDA poliimidinin sıcaklık artışında yüksek değerde seçicilik kayıpları verdiğini belirtmişlerdir [46].

Hirayama ve diğerleri 32 çeşit 6FDA, PMDA ve BPDA bazlı poliimidler sentezlemişlerdir. Diamin veya dianhidrid kısma $-C(CF_3)_2-$ grupları eklemenin gaz geçirgenliğini arttırdığı sonucunu elde etmişlerdir [47].

Li ve arkadaşları çalışmalarında değişik dianhidritlerle, ODA ve MDA diaminlerini kullanarak poliimidler sentezlemişler ve yüksek serbest hacme sahip polimerlerin yüksek geçirgenlik verirken, yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip polimerlerin yüksek seçicilik verdiğini görmüşlerdir [48].

Liu ve diğerleri 1999 yılında DAM ve Durene diaminlerini kullanarak poliimidler sentezlemişler ve diamin kısımdaki fenil halkasında yan grup olarak fazla miktarda metil grubu barındıranların yüksek matriks açıklığına ve yüksek zincir katılığına sahip olduğunu söylemişlerdir. Yüksek metil ve triflorometil içeren poliimidlerin H_2 ve O_2 için yüksek geçirgenlik ve düşük seçicilik değerlerine sahip olduklarını görmüşlerdir [49].

Kim ve diğerleri [50] diamin kısma flor içeren alkili yan gruplar eklemenin polimer özelliklerine etkisini incelemişler ve bu yan grupların polimerin moleküler etkileşimini ve zincir katılığını azaltırken kısmi serbest hacmi arttırdığını belirtmişlerdir. Bu yan gruplara sahip ODPA ve BTDA bazlı poliimidlerin geçirgenlikte büyük artışa karşın seçicilikte büyük düşüş verirken, 6FDA bazlı olanların çok iyi seçicilik ve geçirgenlik değerleri verdiklerini görmüşlerdir.

3.2.2 Çapraz bağlama yöntemiyle hazırlanan poliimidler üzerine yapılan alışmalar

Poliimid membranlar üstün gaz taşınım özelliklerine rağmen CO₂ ve ağır hidrokarbonların varlığında plastize olup bu özelliklerini kaybetmektedirler. Plastizasyon olayı, plastize etme özelliği olan bileşiın polimer tarafından adsorplanarak polimer zincirlerinin segmental hareketliliğini arttırması sonucu taşınan moleküllerin geçirgenliğini arttırması ve difüzyon seçiciliğini düşürmesi olarak tanımlanır [51]. Bu durumda membranın ayrılacak olan gazlara karşı geçirgenliği artarken seçiciliği azalır. Membranların bir ajan yardımıyla çapraz bağlanması polimerin plastizasyonuna karşı direnç kazanmasına sebep olur.

Koros ve Staudt-Bickel [52] 6FDA bazlı ve DABA diamininden dolayı karboksilik asit içeren (6FDA-DAM/DABA) poliimidlerinin etilen glikol ile çapraz bağlanmasını sağlamışlar; CO₂/CH₄ için ayırma özellikleri ile çapraz bağlamanın plastizasyona etkisini incelemişlerdir. Çapraz bağlı 6FDA-DABA polimidine beklenildiği gibi geçirgenlikler elde edilirken, CO₂/CH₄ ayırımı için literatürde belirtilen seiciliklere kıyasla önemli bir seçicilik değerini (α : 87) yakalamışlardır. 6FDA-mPDA/DABA kopolimidinin çapraz bağlanması sağlandığında O₂/N₂ ve CO₂/CH₄ ayırımı için geçirgenliklerde artış ve seiciliklerde küçük bir düşüş gözlenmiş, buradan çapraz bağlama ajanı olan etilen glikolün poliimide yeni boşluklar katarak serbest hacmini arttırdığı sonucuna varmışlardır. Çapraz bağlanmayan 6FDA-mPDA/DABA kopolimidinde her karboksilik asit grubuna karşı oluşan hidrojen bağının polimid zincirlerini sıkılaştırdığını belirtmişlerdir. CO₂ besleme basıncının plastizasyona etkisini incelediklerinde ise; 6FDA-mPDA/DABA kopolimidinin 14 atm'e; çapraz bağlananın ise 35 atm'e kadar plastizasyona dirençli olduğunu görmüşlerdir.

Liu ve arkadaşları [53] 6FDA-Durene poliimidini p-xylenediamin ile çapraz bağlanma reaksiyonuna tabi tutmuşlardır. Burada amino grupları imid grup ile reaksiyona girip amid gruplar oluşturarak çapraz bağlanmaya sebep olmaktadır. Çapraz bağlanma ile CO₂, O₂, N₂ ve He geçirgenliklerinde büyük oranda düşüş gözlenirken O₂/N₂ ve He/N₂ seçiciliklerinde artış grlmştir.

Ren ve diğeri [54] çalışlarında 6FDA-ODA/NDA içi boş lif membranı p-xylenediamin ile çapraz bağlayarak gaz ayırma performansını ve anti-plastizasyon özelliklerini incelemişlerdir. Çapraz bağlı olmayan membran 75 psi de CO₂ tarafından kolayca plastize edilirken; 1,5 dakikalık bir daldırma zamanı ile plastizasyonun önemli ölçüde engellendiğini görmüşlerdir (500 psi a kadar). Çapraz bağlama derecesi arttıkça O₂, N₂, CO₂ ve CH₄ geçirgenlikleri ile O₂/N₂ ve CO₂/CH₄ seçiciliklerinin azaldığını belirtmişlerdir.

Chung ve grubu [55] imid grupları ile p-ksilendiamin'in reaksiyonunda hem amidleşme hem de çapraz bağlanma olayı olduğundan; 6FDA/Durene-mPDA (50.50) ve 6FDA-Durene membranını diamino (N-N-dimetilaminoetilenamin) çözeltisine batırarak sadece amidasyonun gaz ayırma özelliklerine etkisini incelemiştir. Amidasyonun yukarıdaki her iki membran için O₂, N₂, CO₂ ve CH₄ geçirgenliklerini düşürürken; kopolimid için O₂/N₂ ve CO₂/CH₄ seçiciliğini arttırdığı; yoğun simetrik membran için O₂/N₂ seçiciliğini artırırken, CO₂/CH₄ seçiciliğini düşürdüğü görülmüştür. Hidrojen bağları yardımıyla amid grupları arasındaki segmentler arası etkileşim ve serbest hacimdeki azalma geçirgenlikteki düşüşün sebebi olarak belirtilmiştir.

Chung ve grubu [56] diğeri çalışmasında ise asimetrik 6FDA-mMPD poliiimid membranını 250°C sıcaklığın üzerine ısıtarak tavlama ile CO₂ plastizasyonunun tamamen önlenebileceğini belirtmiştir. Isıtılan polimidin çözücü içerisinde kolayca çözülmesi ısı yoldan çapraz bağlanma olmadığını gösterirken; ısıtma ile daha iyi zincir düzeni ve daha yoğun seçici geçirgen tabaka oluşumu sağlanarak plastizasyonun engellenebildiği söylemiştir.

Wind ve diğeri [57] 6FDA-DAM:DABA (2:1) kopoliiimidini 1,4 sikloheksandimetanol (CHDM) ile çapraz bağlayarak, adsorplanan CO₂ in polimer özelliklerine etkisini ve kimyasal çapraz bağlanma ve ısı tavlama ile yüksek CO₂ konsantrasyonlarına karşı polimer yapısının nasıl geliştirilebileceğini incelemişlerdir. Yüksek sıcaklıklarda ısı tavlamanın hem çapraz bağlanan hem de bağlanmayan membranda CO₂ plastizasyon basıncını arttırdığı görülmüştür. Isıl tavlama DABA kısmında bulunan COOH gruplarının fiziksel çapraz bağ oluşturma ve CO₂ adsorpsiyonunu azaltması, kimyasal çapraz bağlanmanın ise adsorplanan CO₂ in segmental hareketlilik artışını sınırlandırmasının plastizasyona karşı membrana

direnç sağladığını belirtmişlerdir. Ayrıca çapraz bağlanmayan membranda tavlama sıcaklığı artışı ile CO₂ geçirgenliğinde düşüş görüldüğü belirtilirken, CHDM ile iyileştirilenlerde, CHDM nin zincir düzenini bozmasından dolayı, CO₂ geçirgenliğinin arttığı söylenmiştir. Buradan tavlama ve kimyasal çapraz bağlama ile polimer zincirleri hareketsizleştirilerek plastizasyonun önlenilebileceği sonucu çıkarılmıştır.

Koros ve grubu [58] 6FDA-DAM:DABA kopoliimidini etilen glikol, butilen glikol, 1-4 sikoheksandimetanol ve 1-4 benzendimetanol ile çapraz bağlayarak gaz ayırma ve plastizasyon özelliklerini incelemişlerdir. Çapraz bağlamanın çapraz bağlanmamış polimere kıyasla seçiciliği az miktarda arttırdığını görmüşlerdir. Yüksek sıcaklıklarda 1-4 sikloheksandimetanol ve 1-4 butilenglikol ile çapraz bağlanan membranın yüksek miktarda geçirgenlik artışı verdiği ve CO₂ plastizasyonunu 40 atm'e kadar engelleyebildiğini belirtmişler; bunun nedeninin ise çapraz bağlanmaya sebep olan moleküllerin polimer zincirlerinin arasına yerleşip düzeni bozmaları olduğunu söylemişlerdir.

Koros ve grubu [59] 6FDA-DAM:DABA kopoliimidini sikloheksandimetanol ile çapraz bağlamışlardır. Termal tavlama ile 295°C'ye tabi tutulan her iki poliimidinde CO₂ plastizasyonuna karşı dayanıklı olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca 100°C ve 130°C tavlama sıcaklıklarında çapraz bağ ve güçlü moleküler etkileşimler gerçekleşmediğinden filmlerin plastizasyona dirençli olmadığını söylemişlerdir.

Koros ve grubu [60] 6FDA-DAM:DABA kopoliimidini CHDM ve BG ile çapraz bağlamış ve tavlama sıcaklığı arttıkça çapraz bağlanmış membranın CO₂ geçirgenliğinin arttığı ve 20 atm e kadar yüksek seçicilik verdiğini; çapraz bağlanmamış membranın ise CO₂ geçirgenliğinin düşerken seçiciliğinin ise değişmediğini görmüşlerdir.

Shao ve diğerleri [33] genel kullanılan çapraz bağlama ajanlarından farklı olarak 6FDA-Durene membranının diaminobutan dendrimeri ile çapraz bağlanmasını gerçekleştirerek gaz taşınım özelliklerini incelemişlerdir. Çapraz bağlanma süresi arttıkça O₂, CO₂, N₂, CH₄, H₂ ve He geçirgenliklerinde azalma, CO₂/CH₄, H₂/N₂ ve He/N₂ seçiciliklerinde ise artma gözlenmiştir. Ayrıca çapraz bağlanan 6FDA-Durene membranının gaz taşınım özelliklerinin üst sınır doğrusunun üzerinde olduğu

belirtilerek, yapılan işlemin poliimidlerin geliştirilmesi için büyük potansiyele sahip olduğu sonucunu çıkarmışlardır [33].

3.2.3 Olefin/Parafin ve Aromatik/Alifatik ayrımı üzerine yapılan çalışmalar

Olefin/parafin ve aromatik/alifatik ayrımı petrokimyasal endüstriler için en önemli proses olup günümüzde her iki ayırmada yüksek enerji gerektiren yöntemlerle gerçekleştirilmektedir (olefin/parafin ayrımı düşük sıcaklıklı distilasyon, aromatik/alifatik ayrımı fraksiyonel ise distilasyon ile). Membranlar basitlikleri ve düşük enerji gereksinimleri ile bu yöntemlere bir alternatif olarak ortaya çıkmaktadır. Olefin/parafin ayrımı membran esaslı gaz ayırma ile yapılırken, aromatik/alifatik ayırımında pervaporasyon yöntemi kullanılmaktadır. Poliimidler üstün kimyasal ve ısıl dayanıklılıklarından dolayı bu ayırmalarda çekici olmaktadır.

Tanaka ve diğerleri [62] 6FDA ve BPDA bazlı poliimidlerin etan, etilen, propan ve propilen gazları için ayırma özelliklerini incelemişlerdir. 6FDA bazlı poliimidlerin BPDA'den daha üstün özellikler verdiğini, membranın olefinlere parafinlerden daha geçirgen olduğunu, 6FDA-DAM ve 6FDA-Durene membranlarının propan/propilen ayırımında yüksek performans verdiklerini ($P_{C_3H_6} = 30-40$ Barrer, $\alpha = 8-11$) ve etan/etilen ayırımında seçiciliğin düşük moleküler boyut farkından dolayı propan/propilen seçiciliğinin üçte biri olduğunu belirtmişlerdir.

Hao ve diğerleri [63] çalışmalarında poliimidlere aromatik hidrokarbonlara karşı ilgisini arttıracak fonksiyonel gruplar ekleyerek ayırma özelliklerini geliştirmeyi amaçlamışlar ve bu nedenle sulfonil grupları içeren (DSDA-DDBT) poliimidi ile çalışmışlardır. Bu membranın diğer polimerlerle karşılaştırıldığında (BPDA-DAM vs.) benzene/ CH_x ayırımında düşük geçirgenliğe karşı yüksek seçicilik değeri verdiği görülerek poliimid yapısında bulunan sulfonil gruplarının membranın şişmesini önlemeleri ve aromatik komponentlere karşı ilgisini arttırmaları buna neden olarak verilmiştir.

Okamoto ve diğerleri [64] 6FDA-DAM ve 6FDA-DDBT poliimidlerinin 1,3 butadien/n-butan için ayırma özelliklerini incelemişlerdir. 6FDA-DAM membranının 1,3 butadien varlığında ve besleme basıncının artmasıyla plastize olurken, 6FDA-DDBT de bu olayın görülmediğini belirtmişlerdir. Ayrıca poliimid membranların

C₄H₆/C₄H₁₀ ayırımında C₃H₆/C₃H₈ ayırımından daha yüksek performans verdiği belirtilerek polimer zincirler sıkışıklığı az olan ve zincir mobilitesi sınırlandırılmış poliiimidlerin (6FDA-DDBT gibi) C₄H₆/C₄H₁₀ ayırımı için üstün özellikler vereceği sonucunu çıkarmışlardır.

Shimazu ve diğerleri [65] 6FDA bazlı poliiimidler için 1–3 butadien/n-butan ayırımında kimyasal yapı ve geçirgenlik arasındaki ilişkiyi incelemişler, 6FDA bazlı poliiimidlerde diamin kısmında bulunan ikili benzen halkası arasındaki köprü grubunun –C(CF₃)₂– den –O– ya değiştirmenin, ana zincirde para fenil grupları meta fenile dönüştürmenin ve imid grubuna orto bağlı bulunan metil gruplarını uzaklaştırmanın membrana bu ayırımında yüksek performans vereceği sonucunu çıkarmışlardır.

Fong ve diğerleri [66] etilen içeren kopoliimidleri ısı yoldan çapraz bağlayarak bunların benzen/CH_x ayırımı için pervaporasyon özelliklerini ve bu özelliklere çapraz bağlanmanın etkisini incelemişlerdir. BPDA-DAM ve DSDA-DAM/DEB membranlarını sentezleyerek, DSDA-DAM/DEB kopolimidini DEB diaminin etil içermesinden dolayı ısı yolla (350°C) çapraz bağlamışlardır. DSDA-DAM/DEB kopolimidi yapısında etil grupları içerdiği için ısı tavlama ile kolayca çapraz bağlanabilmektedir. Çapraz bağlı kopoliimidlerin çapraz bağlı olmayanlara nazaran daha iyi performans verdiğini belirtmişlerdir. Yüksek oranda DEB içeren kopoliimidlerin yüksek çapraz bağlanma derecesinden dolayı yüksek seçiciliğe sahip olduklarını, ayrıca DSDA içeren membranların BPDA içerenlerden daha düşük geçirgenliğe, daha yüksek seçiciliğe sahip olduklarını görmüşlerdir.

Okamoto ve arkadaşları [67], fosforlanmış BPDA-DAM poliiimidlerinin aromatik/alifatik hidrokarbon ayırımında pervaporasyon özelliklerini incelemişlerdir. BPDA-DAM membranının 200°C de 3 saat ve (ve ya) 1,2 diaminoethan çözeltisine daldırarak çapraz bağlanmasını sağlamışlar ve hem ısı yolla hem de diaminle çapraz bağlanan poliiimidin (TAC) hidrokarbon karışımlarına mükemmel dayanıklılık gösterirken, sadece ısı yolla çapraz bağlanan membranın yüksek benzen konsantrasyonlarında şiştiğini görmüşlerdir. TAC membranların yüksek çözünürlük seçiciliğine sahip olduklarını ve yapılarında bulunan fosforlu kısımların aromatik hidrokarbonlara karşı ilgisinden dolayı BPDA-DAM poliiimidine kıyasla yüksek pervaporasyon performansı verdiğini belirtmişlerdir.

Staudt-Bickel ve Koros [68] 6FDA bazlı poliimidlerinin etan, etilen, propan ve propen için ayırma özelliklerini ve yüksek besleme basıncında membranların plastizasyonunu incelemişlerdir. Özellikle, propan/propen ayırımı için 6FDA-6FpDA poliimidi ile iyi sonuçlar almışlardır [P_{propilen} : 0,89; α :16]. Etan/Etilen ayırımında plastizasyon olayı görülmezken, propan/propen ayırımında, hidrokarbonların çözünürlüklerinin poliimide yüksek olmasından dolayı basınç artışı ile geçirgenliklerde artışlar görmüşlerdir. Ayrıca olefin/parafin ayırımında sıcaklığın etkisini incelemişler ve etan/etilen ayırımı için sıcaklık artıka geçirgenlik ve seçicilikte artış olduğunu; propan/propen ayırımında ise çok düşük derecede sıcaklık artışının (10 K) geçirgenliği değıştirmezen seçiciliğı önemli miktarda düşürdüğünü belirtmişlerdir. Staudt-Bickel yüksek serbest hacimli, hareketsiz, bükölmez yapıya sahip poliimidlerin olefin/parafin ayırımında yüksek ayırma özellikleri vereceğı sonucunu çıkarmışlardır.

Schleiffelder ve Staudt-Bickel [69] 6FDA-6FpDA/DABA kopoliimid membranlarının p-/o-ksilene karşı pervaporasyon özelliklerini incelemişlerdir. Poliimiddeki DABA oranı arttıkça; toplam akının düştüğünü, seçiciliğın ise az miktarda azaldığını; kopoliimid yapısına Durene diamininin eklenmesi ile akının önemli miktarda artarken seçiciliğın değışmediğini görmüşlerdir. Kopoliimide bulunan DABA grupları etilen glikol yardımıyla çapraz bağlanıldığında ise akıda yüksek düşüş yaşanırken (24,9→6,9), seçicilikte artma (1,15→1,3) görüldüğünü söylemişlerdir. Ayrıca karboksilik asit grubu içeren (DABA dan dolayı) kopoliimidlerin p-/o-ksilen karışımlarına karşı daha kararlı olduğı sonucunu çıkarmışlardır.

Ren ve diğlerleri [70] çalışmalarında 6FDA bazlı kopoliimidlerin aromatik/alifatik ayırım özelliklerini incelemişlerdir. Aromatiklerin yüksek elektron yoğunluğuna sahip olmalarından dolayı ve bu özelliklerinin de aromatiklerle poliimid yapısı arasında güçlü etkileşime yol açması nedeniyle aromatiklerin adsorpsiyonunun alifatiklerden daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. 6FDA-Durene/DABA kopoliimidini etilen glikol ile çapraz bağlayarak, 6FDA-Durene poliimidi ile karşılaştırmışlar ve çapraz bağlanan kopoliimide benzen adsorpsiyonu değışmezken, siklo hekzan adsorpsiyonunun düştüğünü görmüşlerdir. Buradan çapraz bağlamanın ana seçiciliğı belirleyen çözünürlük seçiciliğini arttırdığı sonucunu çıkarmışlardır. Araştırmacılar çapraz bağlanmış ve bağlanmamış 6FDA-

Durene/DABA kopoliimidinin benzen/sikloheksan ayırımı için özelliklerini incelemişler ve iki kopoliimidin de benzen ve sikloheksan varlığında kararlılıklarının aynı olduğunu, çapraz bağlanmayan membranın çapraz bağlanmış olana nazaran seçicilikte az miktarda düşüşe rağmen yüksek akı verdiğini görmüşlerdir. Ayrıca yapısında DABA içeren kopoliimidlerin yüksek benzen konsantrasyonlarında kararlı olarak kalabildiklerini söylemişlerdir.

Chan ve arkadaşları [71] 6FDA-1,5 NDA membranının C_2 ve C_3 hidrokarbonlarına karşı ayırma özelliklerini incelemişlerdir. Membranın olefinlere karşı parafinlere oranla daha geçirgen olduğunu, basınç artışı ile C_2 ler için etilen geçirgenliğinin düştüğünü, C_3 ler için ise propen geçirgenliğinin ilk başlarda düşerken daha sonra arttığını görmüşlerdir. Buna neden olarak plastizasyon olayını göstererek, 16 atm'e kadar C_2 ler için plastizasyonun görülmediğini belirtmişlerdir. Aynı karbon atom sayısında olefinlerin daha yüksek diffusiviteye sahip olduklarını ve karbon atom sayısı arttıkça diffusivitede düşüş yaşadıklarını söylemişlerdir.

Xu ve diğerleri [72] 6FDA-DAM/DABA kopoliimidinin toluen/izo-oktan karışımlarına karşı pervaporasyon ile ayırma özelliklerini incelemişlerdir. Kopoliimide DABA miktarındaki artışın toluen/izo-oktan ayırımı için toplam akıyı düşürürken, seçiciliği arttırdığını görmüşlerdir. DABA grupları eklenmesinin polimeri daha polar yapacağı ve ayrılacak olan toluen ve izo-oktan karışımının apolar olması nedeniyle membranın şişmesini önleyeceğini fakat yüksek toluen içeren beslemelerde bu grupların şişmeyi önlemek için yeterli olamayacağını belirtmişlerdir.

Burn ve Koros [75] çalışmalarında C_3H_6/C_3H_8 ayırımı için literatürde yapılmış polimerik membran verilerini kullanarak Robeson'un çizdiği grafiğe benzer bir grafik çizerek bir üst sınır doğrusu belirlemişler ve 6FDA-DDBT ile 6FDA-DAM membranının bu üst sınır doğrusunun üstünde bulunduğunu görmüşlerdir.

3.2.4 Kopoliimid membranlarla yapılan çalışmalar

Kopoliimidler, bir dianhidrid ile iki diaminin veya iki dianhidrid ile bir diaminin reaksiyonundan oluşurlar. Kopoliimid membranlar hazırlamada amaç monomer oranlarını ayarlayarak homopoliimidlerle elde edilemeyen geçirgenlik ve seçicilik

değerlerini yakalamaya çalışmaktır. Genelde yüksek seçiciliğe düşük geçirgenlik veren homopoliimidlerle yüksek geçirgenliğe düşük seçicilik veren homopoliimidler kullanılarak optimum özelliklere sahip kopoliimidler elde edilmeye çalışılır. Literatürde çok geniş homopoliimid verisi olmasına karşın kopoliimidlerle yapılan çalışma sayısı azdır. Aşağıdaki Tablo 3.1’de literatürde şimdiye kadar yapılan kopoliimidlerin isimleri, O_2/N_2 ve CO_2/CH_4 ayrımı için geçirgenlik ve seçicilik değerleri verilmekte; bu kopoliimidlerin Robeson grafiği üstündeki yerleri Şekil 3.5 ile Şekil 3.6’da gösterilmektedir.

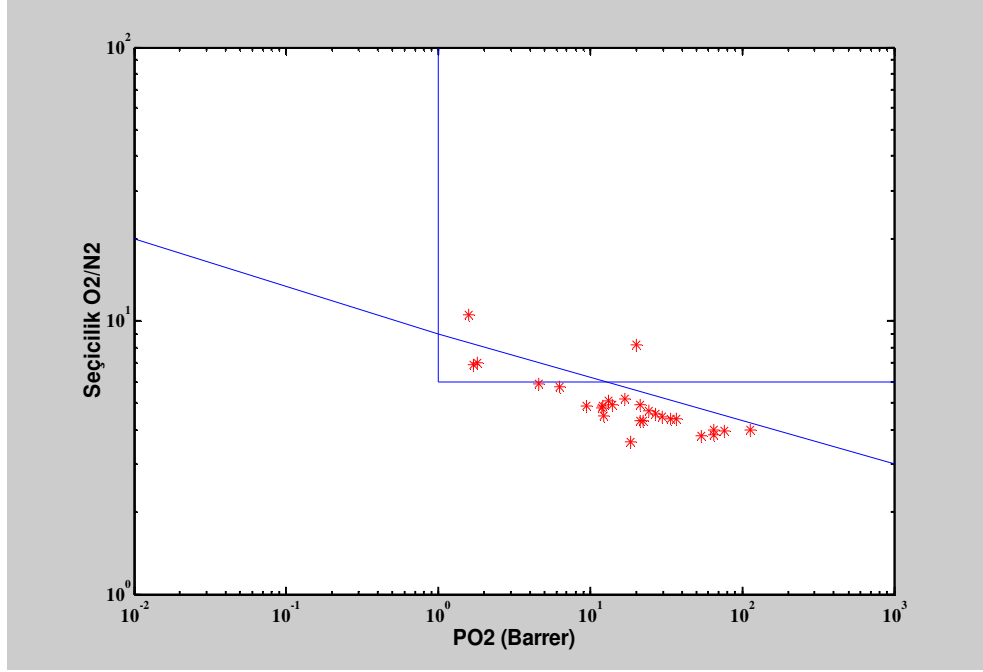
3.2.5 Diğer poliimid sentez çalışmaları

Literatürde gaz ayırma performansı yüksek poliimid membran hazırlamak üzere birçok poliimid membranın gaz taşınım özellikleri incelenmiş ve geniş bir veritabanı oluşmuştur. Aslında tüm poliimid çalışmaları bu bölüm içerisine girebilir. Ancak burada, genel olarak sadece poliimid sentezlenip, gaz taşınım özelliklerine bakılan çalışmaların bazıları ele alınmıştır.

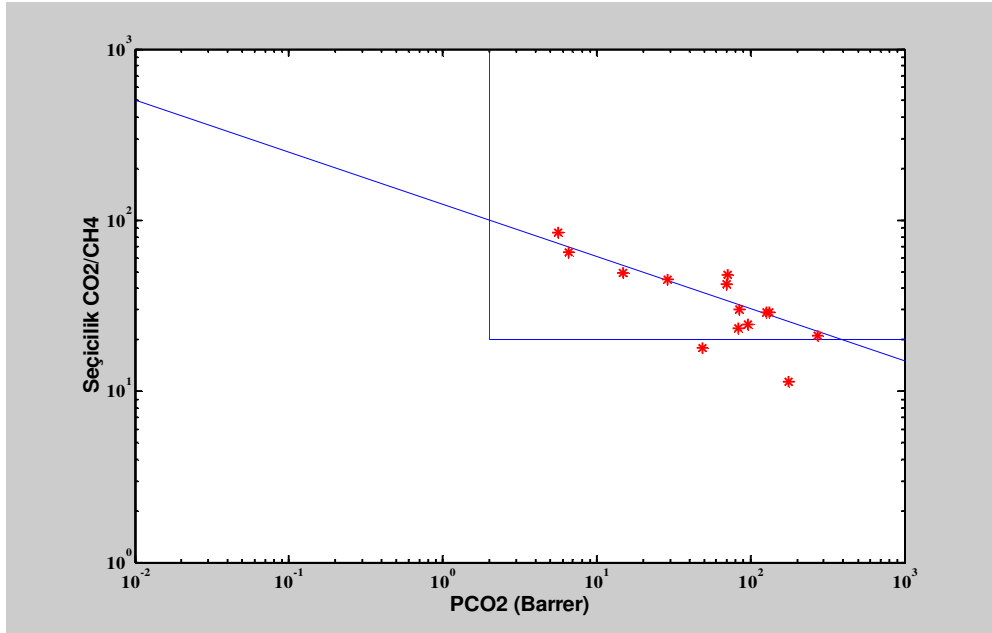
Kawakami ve diğerleri [82], 6FDA-mDDS asimetrik membranını üreterek, O_2 , N_2 , CO_2 ve CH_4 gazlarının geçirgenliklerine bakmışlar; asimetrik membranın yoğun membrandan daha yüksek geçirgenlik ve seçicilik verdiğini görmüşlerdir.

Lin ve diğerleri [83], 6FDA-Durene membranı ile çalışmış; basınç, sıcaklık ve yaşlanmanın gaz taşınım özelliklerine etkilerini incelemişlerdir. Bütün gazların geçirgenliklerinin belirli bir zaman diliminden sonra ve basınç artışı ile düştüğünü; sıcaklık artışı ile ise arttığını belirtmişlerdir. Buna karşılık seçiciliğin basınç artışı ile düştüğünü ve yaşlanmayla arttığını görmüşlerdir.

Xu ve diğerleri [84], 6FDA ve terfenil, bifenil ve fenil içeren poliimidlerle çalışmıştır. Bifenil ve terfenil seçilmesinin sebebi bu grupların komşu zincirleri uzaklaştırıp, yüksek serbest hacim yaratıp, yüksek geçirgenlik vermesidir. Terfenil kısmı katı ve uzun olduğundan ayrıca yüksek seviyede halka bükülmesi sağladığından terfenil içeren poliimidin geçirgenliği yüksek bulunmuştur.



Şekil 3.5: Literatürdeki kopoliimid verilerinin O_2/N_2 ayrımı için Robeson grafiği



Şekil 3.6: Literatürdeki kopoliimid verilerinin CO_2/CH_4 ayrımı için Robeson grafiği

Tablo 3.1: Literatürde sentezlenmiş olan kopoliimidlerin gaz geçirgenlik değerleri
(1 Barrer: $10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}). \text{cm. cm}^{-2}. \text{s}^{-1}. \text{cmHg}^{-1}$)

Kopoliimid		P _{O2} (Barrer)	$\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$	P _{CO2} (Barrer)	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$	Kaynak
6FDA-DAM/DABA	2:1	-	-	127	29	[58]
	1:2	-	-	29	45	
6FDA-6FpDA/DABA	2:1	-	-	133	29	[60]
6FDA-NDA/Durene	3:1	16.9	5.2	70	42.4	[74]
	1:1	29.6	4.44	96.4	24.5	
	1:3	75.8	3.97	274	21.2	
6FDA-Durene/mPDA	1:1	24.3	4.7	84.6	29.9	[55]
6FDA-ODA/NDA	1:1	12.0	4.8	-	-	[54]
6FDA/BPDA-DDBT	1:1	13.1	5.1	71	48	[75]
6FDA/PMDA-TMMDA		54.1	3.8	177	11.3	[76]
6FDA-mPDA/DABA	9:1	1.71	6.9	6.53	65.3	[52]
6FDA-Durene/3,3-DDS	3:1	27.0	4.58	84.7	-	[77]
	1:1	6.26	5.76	19.8	-	
	1:3	1.80	7.02	5.12	-	
6FDA-Durene/mMPD	3:1	64.8	3.99	220	-	[78]
	1:1	36.9	4.38	117	-	
	1:3	21.3	4.91	67.3	-	
6FDA-Durene/pPDA	4:1	64.8	3.84	230	-	[79]
	1:1	33.8	4.37	126	-	
	1:4	13.9	4.95	59.26	-	
BTDA/6FDA-DAM	1:1	12.3	4.5	48.3	18.02	[76]
	1:3	18.5	3.6	83.2	23.44	
	1:1 (UV-60 dak.)	1.58	10.5	5.58	85.2	
BTDA/6FDA-DAM	1:3 UV-30 dak.	4.57	5.9	14.9	49.33	[76]
6FDA-Durene/TDA-CP	0.96:0.04	113	4.0	-	-	[80]
	UV 30 dak.	20.0	8.2	-	-	
PMDA/BTDA-DAM	9:1	22.3	4.3	-	-	[81]
	8:2	21.4	4.3	-	-	
	5:5	12.1	4.9	-	-	
	3:7	9.42	4.9	-	-	

Kawakami ve diğerkleri [85], çalışmalarında 6FDA-APPS ve 6FDA-6FAP asimetrik membranlar üretmişlerdir. Asimetrik membranın aynı malzemelerden hazırlanmış yoğun membranlardan daha yüksek O_2/N_2 ve CO_2/CH_4 seçiciliğı verdiğini görmüşlerdir. Ayrıca, bu iki membranın CO_2 ve CH_4 için basınç artışına karşı plastize olma özelliklerini incelemişler ve 6FDA-6FAP membranının basınç artışı ile plastize olurken, 6FDA-APPS membranının olmadığını görmüşlerdir. Buradan, poliididin kimyasal yapısının membranın plastize olma özelliğini belirleyen önemli faktörlerden biri olduğı ve CF_3 grubunun hareketinin CO_2 plastizasyonuna neden olduğı sonucunu çıkarmışlardır.

3.3 Poliididlerin UV Işınları ile Modifiye Edilmesi

Yüksek oksijen geçirgenliğine ve O_2/N_2 seçiciliğine sahip polimerler elde etmek için başvuru olan yollardan birisi membran yüzeyinin modifiye edilmesidir. Yüzey modifikasyonu ile oluşan kompozit membran, modifiye olmuş katmanın çok ince (500 Å) olmasından dolayı yüksek seçicilik ve geçirgenlik gösterir. Membran yüzeyini modifiye etme yollarından biri de fotoirradiasyona tabi tutarak polimerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değıştirmektir [86].

UV ışınlama ile kimyasal özellik değışimine örnek olarak membranın çapraz bağlanması gösterilebilir. Çapraz bağlanmaya polimerin yapısındaki benzofenon yapısı ile alkilli yan zincirler sebep olmaktadır [87]. Mekanizma hakkında detaylı bilgi Anshyang ve diğerkleri [88]'nin makalesinde bulunabilir. UV ışınının polimer filminden 1µm kadar içeriye girebildiğı göz önünde tutulursa, çapraz bağlanmanın, kimyasal yoldan çapraz bağlanmada olduğı gibi bütün polimer boyunca değıl yalnızca ince üst tabakada gerçekleştiğı söylenebilir. Çapraz bağlanma derecesi ışınlama zamanı ile kontrol edilir.

Bir membranın çapraz bağlanması için gereken şart yapısında yukarıda da belirtildiğı üzere benzofenon ve alkilli gruplar içermesidir. Matsui ve diğerkleri [59] makalesinde bu grupları içermeyen 6FDA-DAM poliididi kullanmış fakat poliidide sentez aşamasında benzofenon (BP) veya 2-ethilantraquinon (2EA) katarak polimerin UV ile çapraz bağlanmasını sağlamıştır.

UV ışınlama ile çapraz bağlanma olup olmadığı birkaç şekilde belirlenebilir. Birinci yöntem membran ışınlanmadan önce çözündüğü bir çözücünde ışınlanmadan sonra yine çözünüyorsa çapraz bağlanmamış, eğer çözünmüyorsa çapraz bağlanmış demektir. Ayrıca FTIR analizi ile 1680 cm^{-1} deki benzofenon yapısındaki karbonil grup bandının şiddetindeki düşüş ve 3500 cm^{-1} bandının şiddetindeki (oluşan hidroksil gruplar) artış gözlemlenmesi çapraz bağlanmayı göstermektedir. Çapraz bağlanma derecesini gösteren reaksiyona giren benzofenon yüzdesi aşağıdaki formülden hesaplanır;

$$C = 1 - \frac{(I_{1678}/I_{863})_t}{(I_{1678}/I_{863})_0} \quad (3.1)$$

I_{1678} ve I_{863} 1678 ve 863 cm^{-1} deki peaklerin yoğunluğu, t indisi UV ile ışınlanmış olan numuneyi, 0 indisi ise olmayan numuneyi göstermektedir [87].

UV ışınlarının polimerin fiziksel özelliklerine etkisine gelince, UV süresince polimerin T_g 'sinin ve "d-spacing" değerinin (polimer zincirleri arasındaki ortalama uzaklık) azaldığı, özgül ağırlığının arttığı gözlemlenmiştir [89, 90]. Bu da UV ışınlamanın polimeri daha yoğun hale getirdiğinin bir göstergesi olarak yorumlanabilir. Yoğunlaşmaya neden olarak çapraz bağlanma gösterilse de, Matsui ve diğerlerinin [87] yaptığı çalışmada çapraz bağlanma özelliği bulunmayan ODPB-BAPP poliimid membranında da yoğunlaşma görülmesi bu yorumu geçersiz kılmaktadır.

Yüzey modifikasyonuna hangi dalga boylu ışınların neden olduğunu bulmak için, Langsam ve diğerleri [86] çalışmalarında poliimidi iki absorpsiyon filtresi ile (Vycor filtresi, Kimax filtresi) ve filtresiz olarak UV ışınlamaya tabi tutmuşlardır. Kimax filtresi kullanılan poliimide UV ile seçicilikte çok küçük miktarda artış gözlemlenmiştir, bunun sonucu olarak ta yüzey modifikasyonu olmadığını söylemişlerdir. Kimax filtresi 280 nm dan küçük bütün ışığı engellediğinden 280 nm dan küçük dalga boylu ışınların yüzey modifikasyonuna sebep olduğunu belirtmişlerdir.

Langsam ve diğerleri aynı çalışmalarında UV ile yüzey modifikasyonlarında oksijenin etkisini araştırmak için polimer filmleri ortam havası, kuru azot, kuru hava ve kuru oksijen olmak üzere 4 değişik atmosferde ışınlamaya tabi tutmuşlardır. Kuru

azot ortamında yapılan ışınlama sonuçlarının ışınlama olmayan film sonuçlarına çok yakın olmasından dolayı UV ile yüzey modifikasyonları için oksijenin gerekli olduğu sonucunu çıkarmışlardır. Kuru oksijendeki seçicilik ortam havasındaki seçicilikten %30 daha fazladır. Sonuçların bu iki atmosfer ortamında da birbirine yakın olması atmosferdeki suyun fotokimyasal reaksiyona herhangi bir etkisi olmadığını göstermektedir. Ayrıca, oksijen gereksinimi reaksiyonun fotooksidatif olduğunu göstermektedir [86].

UV ışınlarının membranın gaz taşınım özelliklerine etkisine gelince, UV genelde geçirgenliği azaltırken, seçiciliği arttırmaktadır. Yamada ve diğerleri [91] Kapton poliimidinin UV ışınlarına maruz bırakıldığında O_2/N_2 seçiciliğinin 6.9'dan 9.34'e yükseldiğini belirtmişler, fakat herhangi bir seçicilik artışı görmek için poliimidi 48–96 saat ışınlamaya tabi tutmak gerektiğinden bahsetmişlerdir. Buna karşılık Langsam ve diğerleri [86] 6FDA/DDA/TDA-CP kopolimerinin 10–15 dakika UV ışınlaması ile O_2/N_2 seçiciliği artışı gösterdiğini belirtmişlerdir. UV ışınlama süresi arttıkça geçirgenlik sabitinin düştüğünü, seçiciliğin arttığını görmüşler; gaz geçirgenliklerindeki düşüşün büyük moleküllerde (CO_2 ve N_2 gibi) daha fazla olduğunu söylemişlerdir. Kita ve diğerleri [92] seçicilik artışının sebebini çapraz bağlanma oluşumu nedeniyle gaz moleküllerinin difüzyonunun azalmasına bağlasalar da Matsui ve diğerleri [89] çapraz bağlanma özelliği bulunmayan (membran yapısında benzofenon grubu bulundurmayan ya da sentez sırasında BP veya 2EA gibi fotoduyarlaştırıcılar katılmayan) 6FDA-DAM yoğun membranıyla yaptıkları çalışmalarda da aynı sonucu elde etmeleri nedenin çapraz bağlanmadan daha çok daha öncede belirtildiği üzere membranın densify olmasından kaynaklandığını göstermektedir. Ayrıca Matsui ve diğerleri [87] bir diğer çalışmalarında UV nin geçirgenlik sabitini azaltırken membran kalınlığını çapraz bağlanan ve çapraz bağlanmayan her iki membranda da azalttığını görmüşler; bu azalışın her iki membranda da görülmesinden dolayı çapraz bağlanmadan ziyade membrana kalınlığındaki bu azalışın UV nin polimeri daha yoğun hale getirmesinden dolayı olduğu sonucunu çıkarmışlardır.

Çapraz bağlanma yapmak için benzofenon grubu bulundurmayan poliimidlere katılan fotoduyarlaştırıcılarının gaz taşınım özelliklerine etkisi Matsui ve diğerleri [89] tarafından incelenmiştir. Membrandaki fotoduyarlaştırıcı (BP) oranı arttıkça seçicilik artışında herhangi bir değişiklik görülmemiştir. %1 BP içeren

membranlarda ışınlama süresi arttıkça seçicilikte artış görülmüştür. Seçicilik, yüksek kinetik çap farkı bulunan gaz çiftlerinde (H_2/CH_4 , H_2/N_2 gibi) UV olmadan önceki seçiciliklerin 10 katına kadar çıkmaktadır.

BP içermeyen membranlarda belli bir ışınlama süresine kadar seçicilik artmakta, fakat bundan sonra yapılacak olan UV ışınlama hem seçiciliği hem geçirgenliği düşürmektedir. %1 oranında BP içeren membranlarda ise UV zamanı arttıkça seçicilik devamlı olarak artmaktadır. UV zamanına üst sınır olarak membranın kırılğan bir yapı göstermeye başladığı 120 dakika verilebilir [89].

Langsam ve diğerleri [86] fotokimyasal yüzey modifikasyonunda seçicilik artışına sebep olarak membran yüzeyinde oksijen ile $-OH$, $COOH$, $-CO-$ polar grupların oluşumunu göstermektedirler. Bu gruplar birbirleri ile hidrojen bağı sayesinde etkileşimde bulunmakta ve bu polar-polar etkileşimden dolayı polimer zincirleri arasındaki uzaklığı azaltarak seçicilikte artışa sebep olmaktadır.

Sonuç olarak, UV nin gaz iletim özelliklerine etkisinde çok az kalınlıktaki üst tabakada meydana gelen kimyasal değişiklikten ziyade (çapraz bağlanma) membranın fiziksel özellik değişimlerinin (daha yoğun hale gelmesi) daha fazla etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca UV ışınlama ile poliimidler Robeson'un belirlediği ticari bölgeye girebilmektedirler.

4. POLİİMİDLERDE YAPI-GEÇİRGENLİK İLİŞKİSİ

Genelde polimerlerin gaz taşınım özelliklerini geliştirmek için yapılan çalışmalarda, geçirgenlik artışı sağlanırken seçicilik azalmakta veya bunun tam tersi gerçekleşmektedir. Fakat 6FDA dianhidridi kullanılarak sentezlenen poliimidlerde diğer dianhidridli poliimidlere oranla yüksek geçirgenlik ve makul miktarlarda seçicilikler elde edilmektedir. 6FDA bazlı polimidlerin yüksek geçirgenlik ve bu geçirgenlik değerine göre yüksek seçicilik verme nedeni aşağıdaki gibi açıklanabilir [45];

- $-C(CF_3)_2$ - grubu zincir içi etkileşimi azaltıp serbest hacmi arttırmaktadır.
- Geçirgenlik artışında aromatik poliimidlerde görülen yük transfer kompleksi (CTC) oluşumu önemlidir. $-C(CF_3)_2$ - grupları polimerin dianhidrid kısmından elektronları iterek CTC oluşumunu azaltmaktadırlar. Zayıf CTC oluşumu da serbest hacimde artış sağlayarak gaz geçirgenliğini arttırmaktadır. 6FDA bazlı poliimidlerde zayıf CTC oluşumu bu tip polimerlerin daha kolay çözülebilir olmalarıyla görülebilmektedir.
- $-C(CF_3)_2$ - grupları komşu fenil halkalarının bükülme hareketini engellemektedir.
- Polimer zincirinde $-C(CF_3)_2$ - grupları içeren karbon atomlarının eğilip burulmalarından dolayı polimer zincirlerinin aldığı heliks konfigürasyon polimere yüksek seçicilik kazandırmaktadır.
- 6FDA bazlı polimidlerde BPDA ve BTDA bazlılara oranla dianhidrid kısmında bulunan düşük eter grubu ($-O-$) konsantrasyonu yüksek değerlerde difüzyon oranı vermekte, bu da seçiciliği arttırmaktadır.

Poliimidlerde ve diğer camsı polimerlerde geçirgenlik ve seçicilik değerlerini etkileyen bazı faktörler şunlardır [39];

- Polimer ana zincirinin hareketsizliği (polimerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ile belirlenmektedir)
- Polimerin serbest hacim dağılımı ve zincirler arasındaki uzaklığın aritmetik ortalaması
- Poliimid yapısında oluşan yük transfer kompleksinin gücü
- Taşınan molekül ile polimer arasındaki etkileşim

Bu faktörler ışığında 6FDA, PMDA ve BPDA bazlı poliimidler kıyaslandığında, PMDA bazlı olanların 6FDA ve BPDA bazlı olanlardan daha yüksek T_g ye sahip oldukları görülmektedir. PMDA bazlı poliimidler yapı olarak hareketsiz ve düzlemsel olduklarından yüksek T_g gösterirlerken, BPDA ve 6FDA bazlı poliimidler asit kısımlarındaki fenil halkalarının kolay rotasyona sahip olmalarından dolayı daha düşük T_g gösterirler. PMDA bazlı poliimidlerin diğer poliimidlerden daha yüksek T_g ancak daha düşük geçirgenlik göstermesi, T_g ve geçirgenlik arasında bir bağlantı olabileceği sonucunu doğurmaktadır. Fakat yapılan çalışmalar $\ln D$ ile T_g arasındaki korelasyonun zayıf olduğunu, T_g nin tek başına geçirgenliği kontrol etmediğini ortaya koymaktadır [47].

PMDA bazlı poliimidler CO_2/CH_4 ayırımında diğer polimerlerden (selüloz asetat, polikarbonat, polisülfon) daha iyi gaz taşınım değerlerine sahiptirler. Bunun nedeni de PMDA bazlı poliimidlerin düşük segmental hareketliliklerinden dolayı yüksek T_g değerinden de görülebileceği üzere yüksek zincir sertliğine sahip olmalarıdır ki genelde sert polimerler yüksek seçicilik değeri vermektedirler. Fakat Stern ve diğerleri [38] PMDA bazlı poliimidlerden daha düşük T_g ye sahip 6FDA bazlı poliimidlerin CO_2/CH_4 ayırımında PMDA bazlı olanlardan daha yüksek geçirgenlik ve seçicilik değerlerine sahip olduğunu söyleyerek nedenlerini aşağıdaki şekilde açıklamışlardır;

- Aynı diamine sahip 6FDA bazlı poliimidlerin segmental hareketliliği PMDA bazlı poliimidlerinkinden düşüktür. Bu da 6FDA polimidinin zincir sertliğinin daha yüksek olduğunu göstermektedir. 6FDA poliimidlerinin, düşük konsantrasyonda –O– linkleri ve hareketlilik sınırlayıcı –C(CF₃)₂– grupları içermesi düşük segmental hareketliliğe sahip olmalarını doğurmaktadır. Bu özellik de bu tip poliimidlerin seçicilik değerlerini arttırmaktadır.
- 6FDA bazlı poliimidlerin ortalama zincir içi boşluk (“d-spacing”) değerinin yapılarında bulunan –C(CF₃)₂– gruplarından dolayı PMDA bazlı poliimidlerinkinden daha yüksek olduğu görülür. Yüksek “d-spacing” değeri de polimerin düşük zincir içi düzen yoğunluğuna sahip olduğunu göstermekte, bu da poliimidin gaz geçirgenliğinde artışa sebebiyet vermektedir.
- 6FDA bazlı poliimidlerin yapısında bulunan flor içeren gruplar taşınan molekülle etkileşim sağlayarak çözünürlük seçiciliğini ve toplam seçiciliği arttırmaktadır.

Yukarıda belirtilen bu özellikler T_g si yüksek olan poliimidlerin her zaman daha yüksek zincir sertliğine ve CO₂/CH₄ seçiciliğine sahip olacağı gibi bir yaklaşımın geçersiz olduğunu ve T_g nin yanında poliimidin diğer özelliklerinin de gaz taşınım özelliklerine etkilerinin bulunduğunu göstermektedir.

Koros ve diğerleri [36] PMDA-ODA poliimidinde PMDA dianhidridi yerine 6FDA kullanılmasının CO₂/CH₄ seçiciliğini değiştirmezken, CO₂ geçirgenliğini 6 kat arttırdığını görmüşlerdir. 6FDA dianhidridi kullanımının düzen bozulmasına ve imid grupları arasındaki segmentlerin hareketlerinin artmasına sebep olduğunu belirterek düzen bozulmasını “d-spacing” artışı ile de gözlemlemişlerdir. Hem “d-spacing” değerinin hem de yoğunluğun arttığını görmüşler, yoğunluk artışının sebebi olarak 6FDA de bulunan yüksek yoğunluklu flor atomlarını göstermişlerdir. PMDA dianhidridi yerine 6FDA kullanılması ile geçirgenlik artışı gözlenirken seçiciliğin sabit kalma nedenini ise –O– gruplarının konsantrasyonundaki düşüşe bağlamışlardır.

Poliimiddeki diamin yapısının gaz taşınım özelliklerine etkisine gelince diamin kısmına hacimli gruplar eklemek serbest hacmi arttıracığından dolayı gaz geçirgenliğini arttırmaktadır. Helms ve diğerleri [93] hacimli grupların zincir içi

düzeni azaltıp, zincir içi segmental hareketsizliği arttırarak geçirgenlik ve seçiciliği arttırdığını söylemiştir. Fakat bu durum bütün poliimidler için geçerli değildir. Hirayama ve diğerleri [47] çalışmalarında sentezlenen 6FDA-CDM poliimidi bir diğer poliimid olan 6FDA-DADM'den fazla olarak diamin kısmında iki Cl içermektedir. Fakat bu iki poliimidin geçirgenlik değerleri karşılaştırıldığında 6FDA-DADM in geçirgenliğinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

Yüksek gaz seçiciliğine sahip 6FDA poliimidi üretmek için gerekli yapısal kriterlerin biri de poliimiddeki diamin kısmının kısa ve katı, sert, eğilmez, bükülmez olmasıdır. Diamin kısmının yan zincir veya ana zincir boyutu arttıkça polimidin T_g 'si düşmekte yani parçasal hareketliliği artmaktadır. Yan zincir boyutu arttıkça polimerin yoğunluğu düşmekte buna karşılık ana zincir boyutu arttıkça yoğunluk artmakta, serbest hacim düşmektedir. Uzun diamin kısımlı yan zincir içermeyen poliimidlerde geçirgenlik değerleri T_g ve serbest hacim ile doğru orantı göstermektedir. Bu da diamin kısmının uzunluğu arttıkça poliimidin segmental hareketliliğinin ve zincir düzeninin arttığını göstermektedir. Geçirgenlikteki düşüşün sebebi olarak T_g den daha çok serbest hacim değerindeki düşüş önemlidir [40].

Yukarıda diamin kısmındaki fenil halkasına hacimli gruplar eklemenin serbest hacmi arttıracakı belirtilmiştir. Tanaka ve diğerleri [42] çalışmalarında 6FDA bazlı mPDA, pPDA, mMPD, pDiMPD, DAM, Durene diaminleri kullanarak poliimidler sentezlemişler, diamin kısımdaki fenil halkasına metil grubu eklenmesinin poliimidin serbest hacmini ve T_g sini arttırdığını görmüşlerdir. Metil grup eklemenin serbest hacmi arttırma sebebi olarak, metil grupların fenil halkası ile imid halkaları arasındaki bağda iç rotasyonu engellemesini ve bunun da T_g artışından da görülebileceği üzere polimeri daha sert yaptığını belirtmişlerdir. Polimer zincirlerinin biçimsel serbestliğinin düşük olmasının zincir düzenini azalttığını böylece serbest hacmi arttırdığını ve yüksek flor içeren poliimidlerin yüksek serbest hacme sahip olduğunu söylemişlerdir.

Diamin yapısı meta bağlı poliimidlerle (6FDA-3,4-ODA, 6FDA-TPE-R, 6FDA-3,3-BAPS) para bağlı (6FDA-4,4-ODA, 6FDA-TPE-Q, 6FDA-4,4-BAPS) kıyaslandığında meta bağlıların para bağlılardan daha düşük gaz geçirgenliği ve daha yüksek seçicilik değeri verdiği görülmektedir. Para bağlı poliimidlerde diamin kısımdaki benzen halkası kendi ekseninde dönebilirken, meta bağlılarda bu dönüşün

sterik olarak engellenmesinden dolayı yukarıda bahsedilen farklı gaz taşınım özellikleri ortaya çıkmaktadır. Para bağlı poliimidlerin meta bağlı olanlardan daha yüksek serbest hacim ve T_g ye sahip olmaları, bu poliimidlerde segmentler arası etkileşimin daha düşük olduğunun bir göstergesidir. Bu özellik para bağlı poliimidlerde gaz geçirgenliğini arttırırken, seçiciliği düşürmektedir [45]. Ayrıca Tanaka ve diğerleri [41] yaptıkları çalışmada mp-ODA ile hazırlanan poliimidler ile pp-ODA ile hazırlananları kıyaslamış ve mp-ODA içeren poliimidlerin pp-ODA içerenlerden daha yüksek serbest hacme sahip olduğunu görmüşlerdir. Buna neden olarak, meta bağlı ana zincirin para bağlı olana kıyasla daha yüksek derecede biçimsel serbestliğe sahip olduğundan polimer zincirlerinin etkin sıkışmasını sağlaması gösterilmiştir.

Diamin yapısındaki benzen halka sayısının poliimidlere gaz taşınım özelliklerine etkisi incelendiğinde iki benzen halkası içeren diaminlere sahip poliimidlerin dört benzen halkası içeren diaminlere sahip olanlardan daha yüksek seçicilik ve geçirgenlik değerine sahip oldukları görülmektedir. İki benzen halkalı diamine sahip poliimidlerin T_g sinin dört benzen halkalı diamine sahip poliimidlere göre yüksek olması bu tip poliimidlerin molekül yapısını daha sert yaparak seçiciliklerini arttırmaktadır [45]. Sonuç olarak poliimid zincirindeki benzen halkası sayısını arttırmak, geçirgenlik ve seçiciliği azaltmaktadır.

Stern ve diğerleri [40] sentezledikleri dallı ve uzatılmış diamin kısmı polimidlerin geçirgenlik ve seçicilik değerleri kısa ve hareketsiz diamin kısmı poliimidlerle karşılaştırdıklarında, dallı olanların değerlerinin kısa olanlardan çok düşük olduğunu görmüşlerdir. Sonuç olarak dallı diaminler kullanmanın gaz çiftlerinin ayırımında uygun olmayacağı öngörülmüştür.

Literatürde yapı-geçirgenlik ilişkisi üzerine yapılmış olan çalışmalarda elde edilmiş olan yoğunluk, serbest hacim, T_g , “d-spacing”, geçirgenlik ve seçicilik verileri Tablo 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4’de özetlenmiştir. Bu tablolardaki poliimidlerin molekül yapıları ise Şekil 4.1’de sunulmuştur.

Tablo 4.1: Aynı diamin farklı dianhidrid içeren poliimidlerin özellikleri

	ρ (g/cm ³)	T _g (°C)	V _f	P _{O2} (Barrer)	$\alpha_{O2/N2}$	P _{CO2} (Barrer)	$\alpha_{CO2/CH4}$	Kaynak
PMDA-ppODA	1.395	420	0.129	0.82	5.7	3.55	38	[41]
BPDA-ppODA	1.366	270	0.121	0.18	8.3	0.64	65	[41]
BTDA-ppODA	1.374	266	0.124	0.19	8.1	0.62	57	[41]
6FDA-ppODA	1.432	299	0.165	3.8	5.3	16.7	49	[41]

Tablo 4.2: Aynı dianhidrid farklı diamin içeren poliimidlerin özellikleri

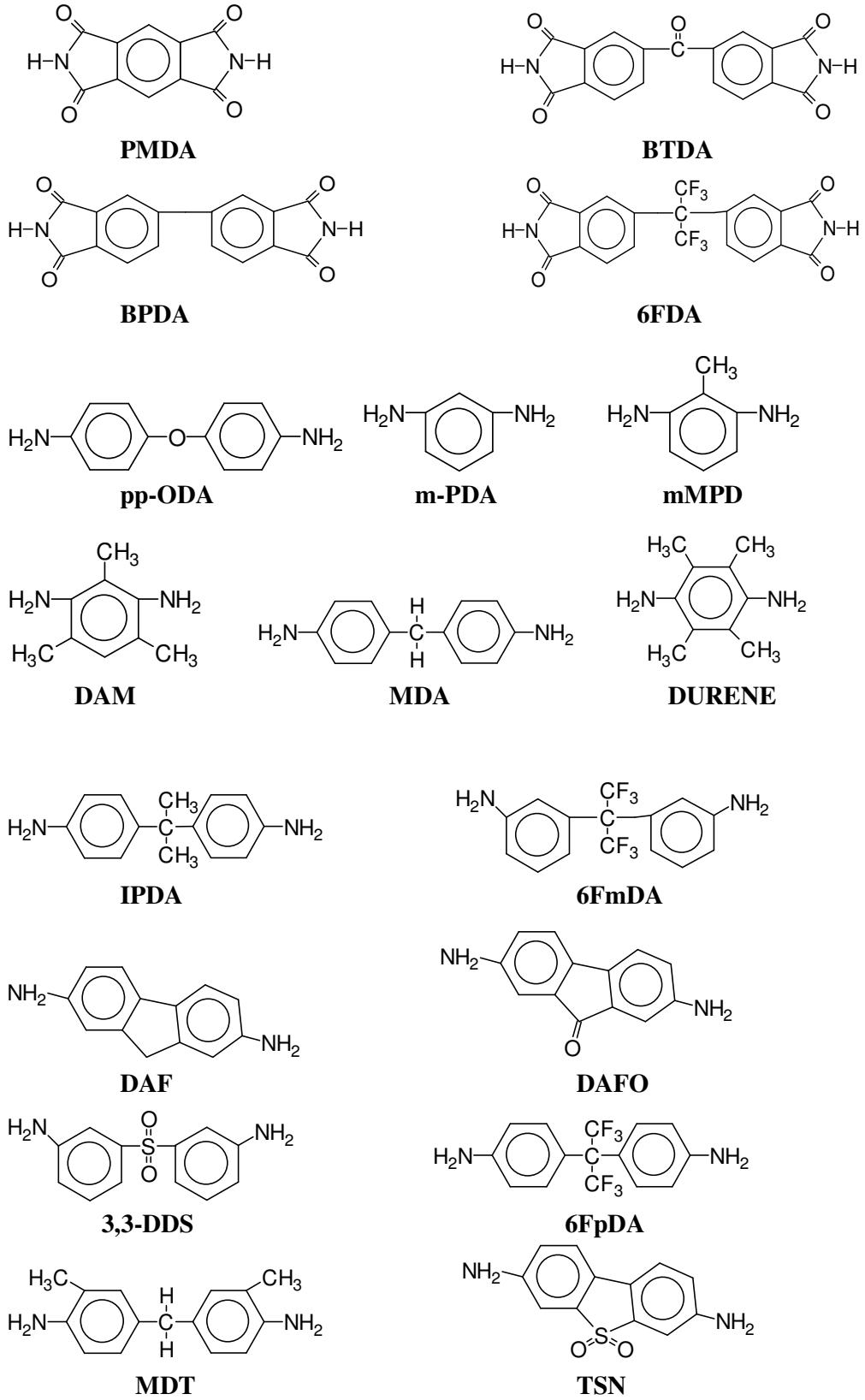
	ρ (g/cm ³)	T _g (°C)	V _f	P _{O2} (Barrer)	$\alpha_{O2/N2}$	P _{CO2} (Barrer)	$\alpha_{CO2/CH4}$	Kaynak
6FDA-mPDA	1.474	298	0.160	3.0	6.7	9.2	57.6	[42]
6FDA-mMPD	1.416	335	0.176	11.3	5.0	40.1	45.7	[42]
6FDA-DAM	1.352	377	0.182	109	3.5	431	16.6	[42]
6FDA-DURENE	1.330	430	0.182	122	3.4	440	15.6	[42]

Tablo 4.3: Aynı dianhidrid, farklı diamin içeren poliimidlerde diamin kısmında iki fenil arasındaki köprü grubu değiştirmenin etkisi

	“d-spacing”	ρ (g/cm ³)	T _g (°C)	V _f	P _{O2} (Barrer)	$\alpha_{O2/N2}$	P _{CO2} (Barrer)	$\alpha_{CO2/CH4}$	Kaynak
6FDA-ppODA	-	1.432	299	0.165	3.88	5.3	16.7	49.0	[41]
6FDA-MDA	5.6	1.400	304	0.160	4.60	5.7	19.0	45.0	[37]
6FDA-IPDA	5.7	1.352	310	0.168	7.50	5.8	30.0	42.9	[37]
6FDA-DAF	-	1.423	394	0.159	7.85	6.2	32.2	51.1	[1]
6FDA-DAFO	-	1.457	376	0.154	2.34	6.9	7.68	60.0	[47]
6FDA-3,3-DDS	-	1.478	-	0.151	0.68	8.4	1.84	-	[1]
6FDA-6FpDA	5.9	1.466	320	0.190	16.3	4.7	63.9	39.9	[37]
6FDA-MDT	5.87	1.352	288	0.168	2.51	6.2	8.75	44.2	[47]
6FDA-TSN	5.76	1.422	-	0.146	14.2	5.0	55.9	37.5	[47]

Tablo 4.4: Aynı dianhidrid, farklı diamin içeren poliimidlerde diamin kısmında meta ve para bağlanma kıyaslaması

	“d-spacing”	ρ (g/cm ³)	T _g (°C)	V _f	P _{O2} (Barrer)	$\alpha_{O2/N2}$	P _{CO2} (Barrer)	$\alpha_{CO2/CH4}$	Kaynak
6FDA-6FpDA	5.9	1.466	320	0.189	16.3	4.7	63.9	33.9	[37]
6FDA-6FmDA	5.7	1.493	254	0.174	1.8	6.9	5.1	63.8	[37]



Şekil 4.1: Tablo 4.1–4.5’de sunulan poliimidlerdeki monomerlerin molekül yapıları

Tablo 4.1’de görülen poliimidlerin yapısında bulunan dianhidridlere göre T_g değerleri karşılaştırıldığında $\text{PMDA} > 6\text{FDA} > \text{BTDA} \geq \text{BPDA}$ sırasında olduğu görülmektedir. T_g değeri polimerlerde polimer ana zincirinin hareketliliğinin bir göstergesi olup zincir bağlarının dönmesini zorlaştıran herhangi bir yapı T_g değerini arttırmaktadır. PMDA yapı olarak sert ve düzlemsel olduğundan yüksek T_g değeri gösterirken düşük segmental hareketliliğinden dolayı da yüksek zincir sertliğine sahiptir. 6FDA’in, BTDA ve BPDA’dan daha yüksek T_g değerine sahip olması $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ köprüsünün poliimidin komşu fenil halkalarının rotasyonunu azalttığını göstermektedir.

Tablo 4.1’deki serbest hacim (V_f) değerleri kıyaslandığında, $6\text{FDA} > \text{PMDA} > \text{BTDA} \geq \text{BPDA}$ sırasında değiştiği görülmektedir. 6FDA içeren poliimidlerde $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ bağından dolayı moleküller arası boşluklar artmakta bu da poliimidin V_f değerini arttırmaktadır. Ayrıca $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ grupları poliimidin dianhidrid kısmından elektronları iterek yük transfer kompleksi (CTC) oluşumunu azaltarak V_f değerini arttırmaktadırlar. PMDA içeren poliimidlerde ise dianhidrid kısmın hareketsiz yoğun yapısı, moleküler zincirlerinin düzgün sıkışmasını önleyerek bu tip poliimidlerin V_f değerinin BTDA VE BPDA içeren poliimidlerden daha yüksek olmasına sebep olmaktadır. Poliimidlerin O_2 ve CO_2 geçirgenlik değerleri kıyaslandığında serbest hacme benzer şekilde $6\text{FDA} > \text{PMDA} > \text{BTDA} \geq \text{BPDA}$ sırasında değiştiği görülmektedir. Bu da V_f ile geçirgenlik arasında bir bağ olduğunu göstermektedir.

Seçicilik değerleri kıyaslandığında, CO_2/CH_4 seçiciliği için, T_g değerlerinin aksine $\text{BPDA} > \text{BTDA} > 6\text{FDA} > \text{PMDA}$ şeklinde değiştiği görülmektedir. Polimerin T_g si arttıkça seçiciliğinin arttığı bilinmektedir. Bu da 6FDA ve PMDA içeren poliimidlerde T_g den dolayı gelen seçicilik artışının, V_f artışı tarafından bastırıldığı ve bunun da seçicilikte azalmaya sebep olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.2’deki poliimidlerin T_g değerleri karşılaştırıldığında $\text{Durene} > \text{DAM} > \text{mMPD} > \text{mPDA}$ şeklinde değiştiği görülmektedir. Bu da fenil halkasına hacimli grup eklemenin fenil halkasının rotasyonunu azalttığını göstermektedir. Rotasyon azalışının seçiciliği arttırdığı bilinmesine rağmen, seçiciliğin T_g ile tam zıt yönde ($\text{Durene} < \text{DAM} < \text{mMPD} < \text{mPDA}$) olması ise serbest hacimdeki artış ile açıklanmaktadır. Fenil halkasına hacimli grup eklemek seçiciliği T_g artışından dolayı,

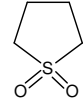
arttırırken, serbest hacim artışından dolayı azaltmaktadır. Serbest hacim artışından gelen seçicilik azalışı baskın çıktığından poliimidin seçiciliği hacimli grup eklenmesi ile azalmaktadır. Geçirgenlik değerleri karşılaştırıldığında ise beklenildiği gibi serbest hacimle aynı doğrultuda artma görülmektedir.

Tablo 4.3'deki poliimidlerde görüleceği üzere diamin kısımdaki iki fenil halkası arasına köprü grup eklemek polimer zincirleri arasındaki uzaklığı ("d-spacing") ve moleküler zincirlerinin hareketliliğini arttırmaktadır. Söz konusu poliimidlerin T_g

değerleri karşılaştırıldığında;  >  > $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ > $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ > $-\text{CH}_2-$ > $-\text{O}-$ şeklinde bir bağıntı olduğu görülmektedir. T_g deki bu durum O_2/N_2 seçicilik değerlerindeki duruma 6FDA-6FpDA hariç kısmen uymaktadır. 6FpDA ve 6FDA-DAF ta görülen sapmalar serbest hacimdeki artışlardan dolayıdır. Serbest hacimdeki artış T_g değerinden gelen seçicilik artışının yanında baskın çıkarak seçicilik düşüşüne sebep olmaktadır. V_f değerleri kıyaslandığında ise aşağıdaki sonuç elde edilmiştir;

$-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ > $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ > $-\text{CH}_2-$ > $-\text{O}-$ >  >  > $-\text{SO}_2-$

Geçirgenlikteki artış genelde V_f ile doğru orantılı olmasına rağmen 6FDA-DAF ta bir sapma görülmektedir.

Tablo 4.3'den görüleceği üzere, iki fenil halkası arasına, $-\text{CH}_2-$ yerine  grubu eklemek polimidin düzenini arttırmaktadır (V_f deki düşüşten de görüleceği üzere). Burada ilginç olan 6FDA-TSN de düzen artarken poliimidin O_2 ve CO_2 geçirgenliklerinin yaklaşık 6 kat artmasıdır. Geçirgenlikteki bu artışın ana sebebi difüzyon sabitinin artmasıdır.

Tablo 4.4'deki değerler karşılaştırıldığında, meta bağlı poliimidlerde, para bağlılara oranla T_g ve V_f düşüşü, buna karşılık seçicilik artışı görülmektedir. Geçirgenlik değeri meta bağlı poliimidlerde, V_f değeri azalışından dolayı beklenildiği gibi azalırken, T_g düşüşü olurken seçiciliğin artması ilginçtir. Bu da genel olarak kabul edilen T_g arttıkça seçicilik artar kuralının meta bağlı poliimidlerde geçerli olmadığını göstermektedir. Ayrıca para ve metalardaki geçirgenlik farkının ana olarak diffüzyon farkından doğduğu belirtilmiştir [37].

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

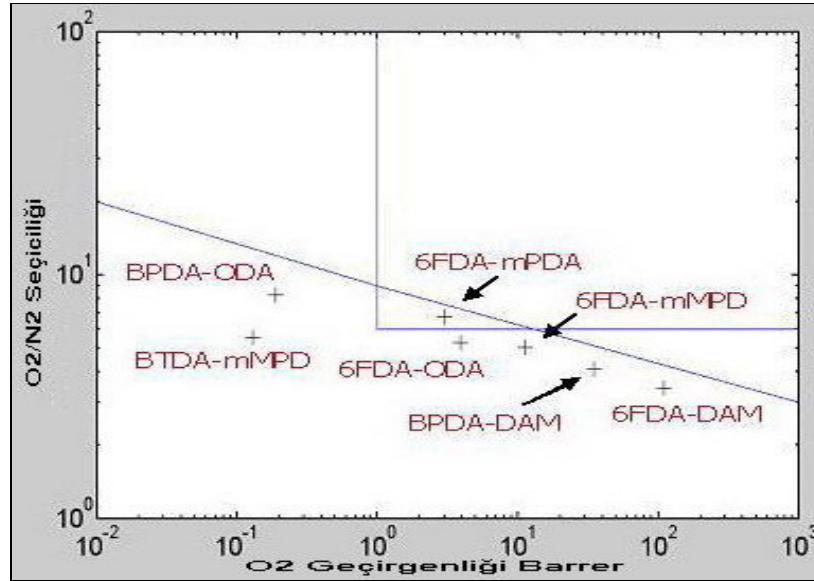
5.1 Sentezlenen Kopoliimidlerin Seçimi

Bu çalışmada sentezlenen kopoliimidlerin seçiminde Robeson'un O_2/N_2 ve CO_2/CH_4 gaz çiftleri için hazırlamış olduğu geçirgenlik-seçicilik grafikleri esas alınmıştır. Robeson, 1991 yılına kadar literatüre geçmiş bulunan polimerlerin seçiciliklerine karşı geçirgenlik değerlerini grafikleyerek bir üst sınır doğrusu tanımlamıştır; Koros ve diğ. [16] bu grafiği değerlendirerek ticari olarak çekici bulunan bir bölge belirlemiştir. Bir polimerik membranın O_2/N_2 ve CO_2/CH_4 ayırımında belirlenen ticari olarak ilgi çeken bölgeye girebilmesi için O_2/N_2 seçiciliğinin 5.8'den, O_2 geçirgenliğinin 1 Barrer'dan yüksek olması; CO_2/CH_4 ayırımında ise CO_2 geçirgenliğinin 2 Barrer'dan, CO_2/CH_4 seçiciliğinin ise 20'den yüksek olması gerekmektedir.

Kopoliimidler üç ya da daha fazla sayıda monomerden sentezlenebildiklerinden; bu sayede poliimid membranlarla elde edilemeyen geçirgenlik ve seçicilik değerlerinin kopoliimid membranlarla elde edilebileceği öngörülmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada kopoliimidler, düşük geçirgenliğe karşılık yüksek seçicilik veren poliimidler ile yüksek geçirgenliğe karşılık düşük seçicilik veren poliimidlerin kopoliimidleri sentezlenmiş, bu kopoliimid membranların ticari olarak ilgi çeken bölgede ayırma özelliklerine sahip olacağı düşünülmüştür. Ayrıca kopoliimidlerin ufak sapmalar olsa bile, seçicilik ve geçirgenlik değerlerinin sentezlerinde kullanılan monomerlerden hazırlanan poliimidlerin Robeson grafiği üzerinde bulundukları noktaları birleştiren çizgi üzerinde bulundukları bilinmektedir [78, 79]. Bu çalışmada kopoliimid sentezinde, poliimidler arasındaki düz çizginin ticari olarak anlamlı bölgeden geçtiği monomerler seçilmiştir. Monomer oranlarında ayarlamalar yapılarak elde edilen kopoliimid membranın geçirgenlik ve seçicilik değerlerinin ticari olarak ilgi çeken bölgeye düşmesi beklenmektedir.

Bu çalışmada BTDA (Benzofenon-3,3,4,4-tetrakarboksilik dianhidrid), BPDA (3,3-4,4-Bifeniltetra-karboksilik dianhidrid) ve 6FDA (4,4 (Heksafloroizopropiliden) difitalik anhidrid) dianhidritleri ile mPDA (1,3-Fenilendiamin), mMPD (2-Metil-m-fenilendiamin), DAM (2,4,6-Trimetil-m-fenilendiamin), ODA (Oxidianilin) diaminleri kullanılarak kimyasal ve ısı yoldan 6FDA/BTDA-mMPD, 6FDA-mPDA/mMPD, 6FDA-mPDA/DAM 6FDA/BPDA-ODA, BPDA-ODA/DAM kopoliimidleri sentezlenmiştir. Şekil 5.1 kullanılan monomerlerin poliimidlerinin geçirgenlik ve seçicilik özelliklerine ait literatür verilerini O₂/N₂ uygulaması için Robeson grafiği üzerinde göstermektedir.

Bu tezde ayrıca literatürde veri olmaması nedeniyle ve sentez prosedürlerinin oturtulması amacıyla bazı poliimidlerin sentezine de yer verilmiştir.



Şekil 5.1: Kullanılan monomerlerin poliimidlerinin O₂/N₂ ayırımı için geçirgenlik ve seçiciliklerini gösteren literatür verileri

5.2 Kullanılan Kimyasallar

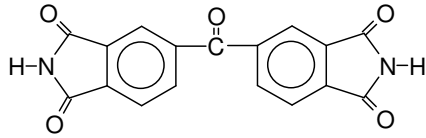
Polimer sentezinde kullanılan kimyasalların özellikleri ve temin edildikleri firmalar Tablo 5.1’de, molekül yapıları Şekil 5.2’de gösterilmiştir.

Poliimid ve kopoliimid sentezinde çözücü olarak NMP ve DMAc kullanılmıştır. NMP %99.5 saflıkta olup Riedel-de Haen firmasından, DMAc % 99 saflıkta olup

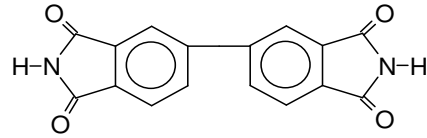
Merck firmasından temin edilmiştir. Çözücülerin molekül yapıları Şekil 5.3’de gösterilmiştir.

Tablo 5.1: Polimer sentezinde kullanılan monomerlerin özellikleri

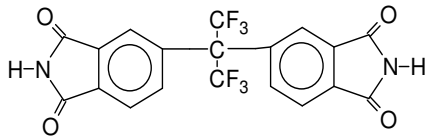
Monomerler	Molekül Ağırlık (g/mol)	Temin Edilen Firma	Safılık
Benzofenon–3,3,4,4-tetrakarboksilik dianhidrid (BTDA)	322.23	Merck	>%97
3,3–4,4-Bifeniltetra-karboksilik dianhidrid (BPDA)	294.22	Aldrich	%97
4,4-(Heksafloroizopropiliden) difitalik anhidrid (6FDA)	444.24	Fluka	>%99
1,4-Fenilendiamin (pPDA)	108.14	Merck	>%98
1,3- Fenilendiamin (mPDA)	108.14	Aldrich	>%99
2-Metil-m- Fenilendiamin (mMPD)	122.17	Aldrich	%97
2,4,6-Trimetil-m-Fenilendiamin (DAM)	150.22	Fluka	>%97
Oxidianilin (ODA)	200.24	Merck	>%98



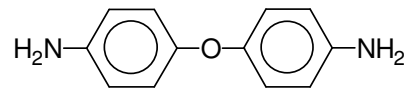
BTDA



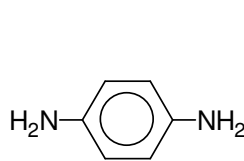
BPDA



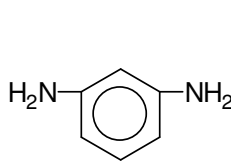
6FDA



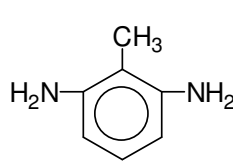
ODA



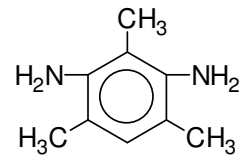
pPDA



mPDA

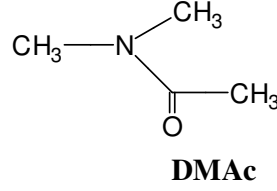
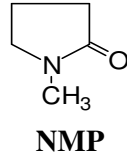


mMPD



DAM

Şekil 5.2: Polimer sentezinde kullanılan monomerlerin molekül yapıları



Şekil 5.3: Kullanılan çözücülerin molekül yapıları

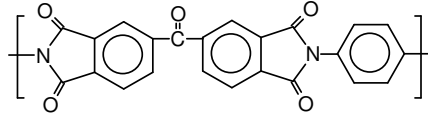
5.3 Poliimid ve Kopoliimid Sentezi

Bu çalışmada hazırlanan poliimid ve kopoliimidlerin sentezi iki aşamalı yöntemle ve hem ısı hem de kimyasal imidizasyon yolu ile gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada diamin ve dianhidritin reaksiyonundan poliamik asit elde edilmiş, daha sonra ikinci aşamada poliamik asit ısı ya da kimyasal imidizasyonla poliimide çevrilmiştir. Sentezlenen poliimid ve kopoliimidlerin yapıları Şekil 5.4'te sunulmuştur.

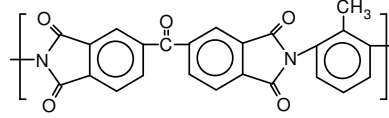
5.3.1 Isıl sentez

Çalışmada BTDA, BPDA, 6FDA dianhidritleri ile pPDA, mPDA, mMPD, ODA ve DAM diaminleri kullanılarak BTDA-pPDA, BTDA-mMPD, 6FDA-ODA ve 6FDA-DAM homopoliimidleri ile BPDA-ODA/DAM (0.5:0.5), 6FDA/BTDA-mMPD (0.5:0.5), 6FDA/BPDA-ODA (0.7:0.3), 6FDA-mPDA/mMPD (0.7:0.3), 6FDA-mPDA/mMPD (0.7:0.3) kopoliimidleri ısı imidizasyonla sentezlenmiştir.

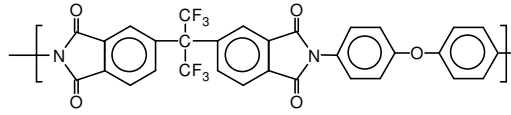
Sentezin ilk kademesi olan poliamik asit eldesi; diamin ile dianhidritin reaksiyonundan Şekil 5.5'te görülen dibi düz üç boyunlu bir balonda gerçekleştirilmiştir. Boyunlardan birine azot gazı beslemek için bir adaptör, diğerine de bir termometre yerleştirilmiştir. Üçüncü boyun ise azot gazı çıkışını sağlamak için boş bırakılmıştır. Poliimidlerin sentezinde balona ilk önce çözücü ile diamin koyulmuştur. Diaminin çözücü içerisinde çözündüğünden emin olunduktan sonra ekivalent miktarda dianhidrit yavaş yavaş balona eklenmiştir. Sentezde çözücü miktarı %15-20 (ağ.) katı olacak şekilde ayarlanmış ve reaksiyon oda koşullarında 24-48 saat sürdürülmüştür.



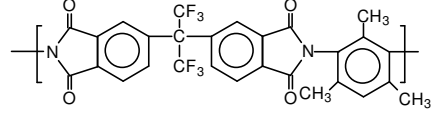
BTDA-pPDA



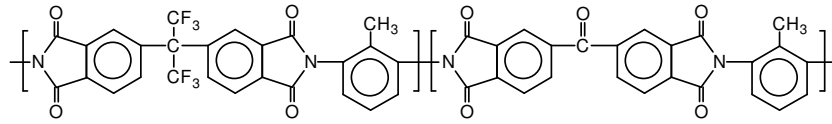
BTDA-mMPD



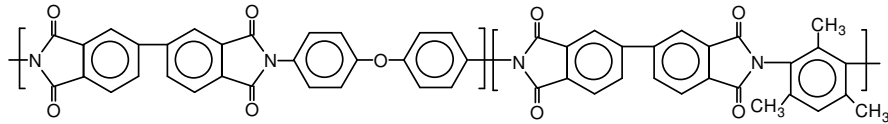
6FDA-ODA



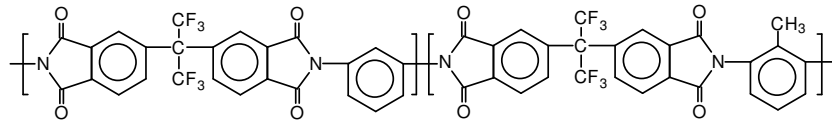
6FDA-DAM



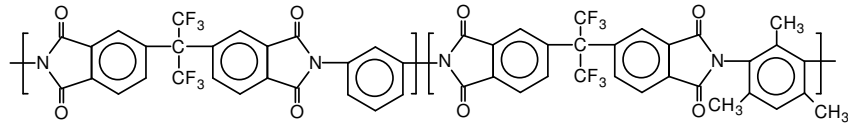
6FDA/BTDA-mMPD



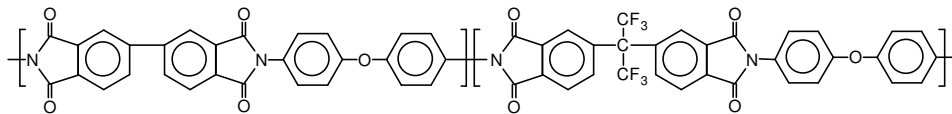
BPDA-ODA/DAM



6FDA-mPDA/mMPD

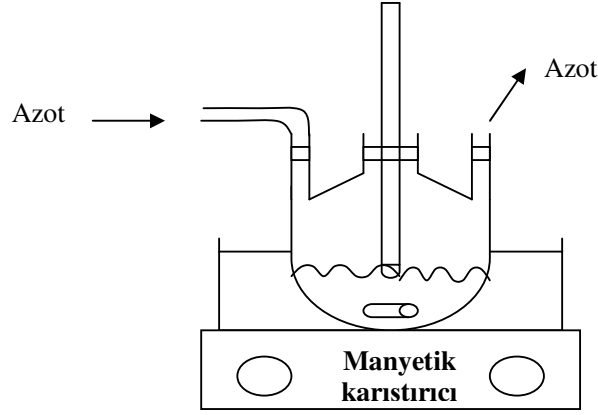


6FDA-mPDA/DAM



6FDA/BPDA-ODA

Şekil 5.4: Isıl sentezle hazırlanan (ko)poliimidlerin yapıları



Şekil 5.5: Poliimid sentezinde kullanılan deney düzeneği

Kopoliimidlerin sentezinde de poliimidlerin sentezindeki gibi eşit molar dianhidrid ve diamin kullanılmıştır. İki dianhidrid ve bir diaminden oluşan kopoliimidlerin sentezinde reaksiyon balonuna ilk önce diamin ve çözücü koyulmuştur. Diaminin çözücünde tamamen çözündüğünden emin olunduktan sonra dianhidridlerin katı karışımı 5 dakika aralıklarla reaksiyon balonuna katılmıştır. İki diamin ve bir dianhidridten oluşan kopoliimidlerin sentezinde ise reaksiyon balonuna önce iki diamin ve çözücü koyulmuş, diaminlerinlerin çözücünde çözündüğünden emin olunduktan sonra dianhidrid katısı yavaş yavaş balona eklenmiştir.

Elde edilen poliamik asit, 80°C de bir cam yüzey üzerine membran döküm bıçağı ile 300 µm kalınlıkta ince bir film halinde dökülerek 80°C de fırında 2 saat tutulmuştur. Daha sonra kontrollü fırında azot atmosferinde 300°C'ye çıkılarak ısıl imidizasyon sağlanmıştır. Oluşan poliimid film deiyonize su banyosuna daldırılarak cam üzerinden alınmış ve 100°C de 24 saat kurutulmuştur. Isıl sentezde kullanılan monomer ve çözücü miktarları Tablo 5.2'de verilmiştir.

5.3.2 Kimyasal sentez

Çalışmada 6FDA-DAM poliimidi ve BTDA/6FDA-mMPD (0.5:0.5), BPDA/6FDA-ODA (0.3:0.7), 6FDA-mPDA/mMPD (0.7:0.3) ve 6FDA-mPDA/DAM (0.7:0.3) kopoliimidleri kimyasal sentez yöntemiyle de hazırlanmıştır.

Kimyasal sentezde ilk aşamada poliamik asit eldesi Bölüm 5.3.1 de anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir; daha sonra bir dehidrasyon ajanı ve dehidrasyon katalizörü

yardımla poliamik asit poliimide çevrilmiştir. Bunun için elde edilen poliamik asit sentezinde kullanılan çözücü ile %5 (ağ.)'e seyreltilmiş, daha sonra sentezde kullanılan dianhidritin mol sayısının 4 katı mol dehidrasyon ajanı (asetik anhidrit ya da piridin) ve 4 katı mol dehidrasyon katalizörü (triethylamin) reaksiyona eklenerek imidizasyon sağlanmıştır. Reaksiyon azot ortamında oda sıcaklığında 1 saat, 50°C de 1 saat sürdürülmüştür. Elde edilen karışım 1 L metanol içerisine bir büret yardımıyla damla damla eklenerek poliimid çöktürülmüştür. Çöken poliimid filtre edilmiş ve metanol ile yıkandıktan sonra önce 150°C de 24 saat, sonra 150°C de vakum altında 24 saat kurutulmuştur. Kimyasal sentezde kullanılan monomer ve çözücü miktarları Tablo 5.3'te verilmiştir.

Hazırlanan poliimid ve kopolimerlerde döküm-evaporasyon yöntemi ile membranlar hazırlanmıştır. Elde edilen toz halindeki poliimid katısı bir çözücüde (diklorometan, kloroform ya da THF) %3-5 (ağ.) olacak şekilde çözüldükten sonra bir cam yüzey üzerine yerleştirilmiş bilezik içine dökülmüştür. Çözücünün yavaş buharlaşması için bileziğin üzeri bir huni ile kapatılmıştır. Atmosfer ortamında çözücü uzaklaştırılarak polimer filmi elde edilmiştir. Hazırlanan filmler önce 150°C de 24 saat, sonra 150°C de vakum altında 24 saat kurutulmuştur

5.4 Polimer Karakterizasyonu

Sentez sırasında poliamik asit oluşumu ve poliamik asitten poliimide geçiş Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi (Perkin-Elmer Spectrum One) ile izlenmiştir. Poliamik asit oluşumu için 2900–3200 cm^{-1} , 1710 cm^{-1} , 1660 cm^{-1} ve 1550 cm^{-1} civarındaki amik asit dalga boyları kontrol edilmiştir. İmidizasyon aşaması sonunda ise aromatik imid dalga boyları olan 1780 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} ve 725 cm^{-1} dalga boylarına bakılmıştır. Yan reaksiyon varlığı ise 1795–1820 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} , 921-934 cm^{-1} izoimid dalga boyları ile 1820 cm^{-1} anhidrid dalga boyu ve 3200 cm^{-1} amin dalga boy ile kontrol edilmiştir.

Tablo 5.2: Isıl sentezde kullanılan monomer ve çözücü miktarları

(Ko)poliimidler	BPDA (g)	BTDA (g)	6FDA (g)	ODA (g)	pPDA (g)	mPDA (g)	mMPD (g)	DAM (g)	DMAc (g)	NMP (g)
BTDA-pPDA	-----	2.98	-----	-----	1.02	-----	-----	-----	-----	16.0
BTDA-mMPD	-----	2.42	-----	-----	-----	-----	0.89	-----	-----	15.0
6FDA-ODA	-----	-----	1.50	0.67	-----	-----	-----	-----	-----	8.7
6FDA-DAM	-----	-----	1.52	-----	-----	-----	-----	0.52	-----	11.4
6FDA/BTDA-mMPD	-----	0.64	0.88	-----	-----	-----	0.49	-----	11.0	-----
6FDA-mPDA/mMPD	-----	-----	1.702	-----	-----	0.29	0.14	-----	10.7	-----
6FDA-mPDA/DAM	-----	-----	1.813	-----	-----	0.309	-----	0.184	11.5	-----
6FDA/BPDA-ODA	0.429	-----	1.513	0.974	-----	-----	-----	-----	14.6	-----
BPDA-ODA/DAM	1.5	-----	-----	0.51	-----	-----	-----	0.38	13.0	-----

Tablo 5.3: Kimyasal sentezde kullanılan monomer ve çözücü miktarları

(Ko)Poliimidler	BPDA (g)	BTDA (g)	6FDA (g)	ODA (g)	mPDA (g)	mMPD (g)	DAM (g)	DMAc (g)
6FDA-DAM	-----	-----	1.60	-----	-----	-----	0.54	10.7
6FDA/BPDA-ODA	0.38	-----	1.34	0.88	-----	-----	-----	12.7
6FDA/BTDA-mMPD	-----	0.67	0.93	-----	-----	0.51	-----	12.0
6FDA-mPDA/mMPD	-----	-----	1.64	-----	0.28	0.14	-----	11.7
6FDA-mPDA/DAM	-----	-----	2.20	-----	0.38	-----	0.22	14.0

Hazırlanan (ko)poliimidlerin yapıları ve dianhidrid/diamin, dianhidrid/dianhidrid veya diamin/diamin oranları proton ölçümüne olanak veren Nükleer Manyetik Rezonans (^1H -NMR) Spektroskopisi (Bruker, 250 MHz AC Aspect 3000) ile doğrulanmıştır. NMR analizlerinde çözücü olarak döteryumlu kloroform standart olarak tetrametilsilan kullanılmıştır. Hazırlanan (ko)poliimidlerin molekül ağırlığı (M_w) taşıyıcı fazı THF, standartı polisitren olan Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) (Agilent 1100), camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ise Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) (Perkin-Elmer Diamond) kullanılarak $20^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızı ile $400\text{--}450^\circ\text{C}$ 'ye çıkılarak azot ortamında ölçülmüştür. Camsı geçiş sıcaklıkları yarı cp ekstrapolasyon yolu ile hesaplanmıştır. Kopoliimidlerin morfolojileri Geniş Açılı X-Işını Difraktometresi (WA-XRD) (PANalytical X'Pert PRO) ($\text{CuK}\alpha$ radyasyonu, $\lambda_i=1.54 \text{ \AA}$) ile incelenmiş ve kırınım desenlerinden Bragg denklemi ($n \lambda = 2 d \sin \theta$) kullanılarak polimer zincirleri arasındaki uzaklık ("d-spacing") değerleri belirlenmiştir. (Ko)poliimidlerin ısı kararlılıkları ise Termogravimetrik Analiz (TGA) (Shimadzu TA50) ile kullanılarak incelenmiştir.

5.5 Gaz Geçirgenlik Ölçümleri

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. Bu çalışmada geçirgenlik ölçümleri yatışkın hgalde gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.7 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°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Deneyin başlangıcında ürün tarafı vakum altına alınan

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

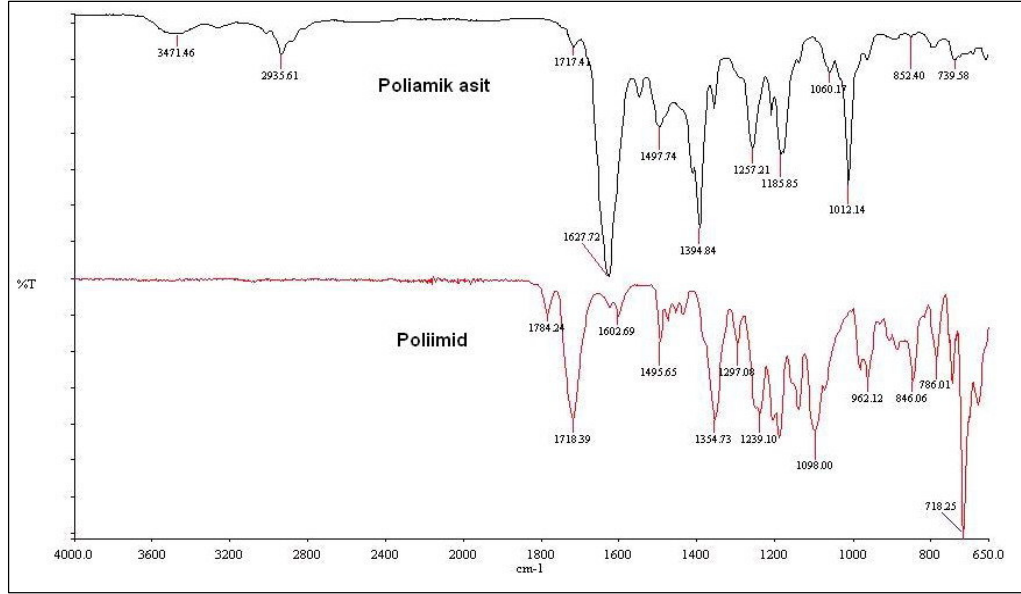
62

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

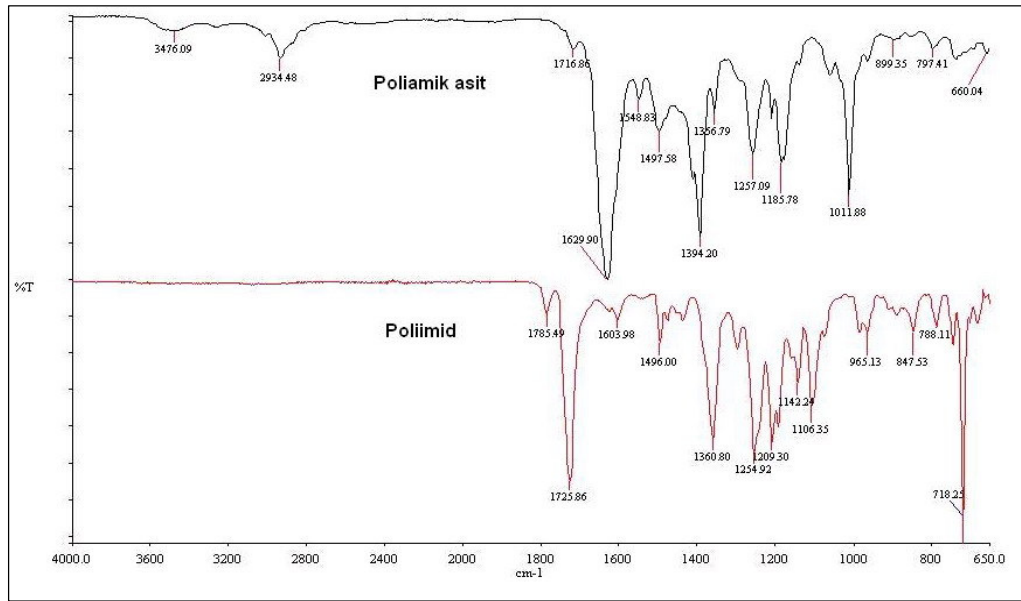
Bu çalışmada O_2/N_2 ve CO_2/CH_4 ayırma uygulamalarına yönelik Robeson'un belirlemiş olduğu üst sınır doğrusunun üzerine çıkabilecek ve ticari kullanıma uygun ayırma özelliklerine sahip 6FDA bazlı kopoliimid membranlar hazırlanması hedeflenmiştir. Bunun için farklı dianhidrid ve diaminler kullanılarak beş adet kopoliimid sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bu bölümde kopoliimid sentez ve karakterizasyon çalışmaları sunulacak ve tartışılacaktır. Bölüm 5'te belirtildiği üzere bu tezde kopoliimidlerin yanı sıra bazı poliimidlerin sentezi de gerçekleştirilmiştir; ancak bu çalışmaların sonuçlarına bu bölümde yer verilmemiştir. Poliimidlerle ilgili sonuçlar EK A'da sunulmuştur.

6.1 Kopoliimid Sentezi

İki aşamalı olarak gerçekleştirilen kopoliimid sentezi sırasında poliamik asit oluşumu ve imidizasyon FTIR spektroskopisi ile izlenmiştir. Bu bölümde sentezlenen kopoliimidlerden örnek olarak sadece ısı ve kimyasal imidizasyonla elde edilen 6FDA-mPDA/mMPD kopoliimidine ve poliamik asitine ait FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 6.1 ve Şekil 6.2'de verilmiştir. Sentezlenen diğer kopoliimidlere ait FTIR spektrumları ise Ek-B'de sunulmuştur. Şekil 6.1 ve Şekil 6.2'de poliamik asit spektrumlarında karakteristik asit pikleri 1660 cm^{-1} ve 2900 cm^{-1} dalga boylarında görülmektedir. Kopoliimid spektrumlarında ise asit piklerinin kaybolması ve 1785 cm^{-1} , 1716 cm^{-1} , 1351 cm^{-1} ve 718 cm^{-1} dalga boylarında karakteristik imid piklerinin görülmesi imidizasyonun gerçekleştirildiğine işaret etmektedir. İleride anlatılacak olan film oluşumunda karşılaşılan zorluklar nedeniyle tekrarlanan sentez denemelerinin tamamında söz konusu asit ve imid pikleri takip edilerek kimyasal yapıları doğrulanmıştır. Bütün kopoliimid spektrumlarında poliamik asit pikinin kaybolduğu gözlenmiş ve poliamik asitten polimide geçişin gerçekleştiği belirlenmiştir.



Şekil 6.1: Isıl yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/mMPD kopoliimidinin ve poliamik asitin FTIR spektrumları



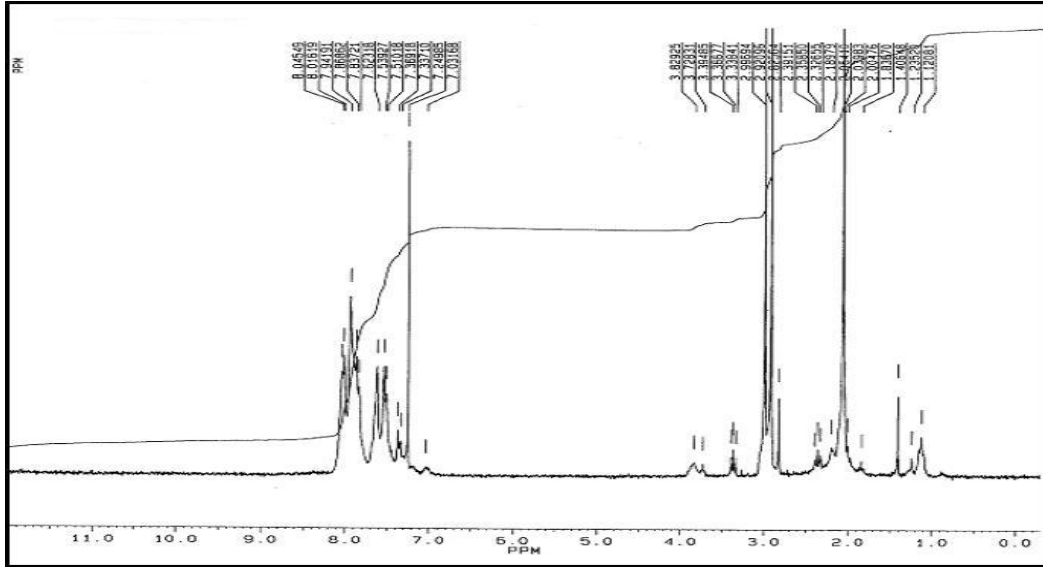
Şekil 6.2: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/mMPD kopoliimidinin ve poliamik asitin FTIR spektrumları (poliamik asit sentez süresi: 48 saat)

Kimyasal imidleşme yolu ile toz halinde hazırlanan 6FDA/BTDA-mMPD, 6FDA-mPDA/mMPD, 6FDA-mPDA/DAM kopolimidlerinden çözücü olarak diklorometan kullanılarak hazırlanan filmler kırılkan karakter gösterirken, 6FDA/BPDA-ODA kopolimidinden esnek filmler elde edilebilmiştir. Kırılkanlığın diklorometanın kaynama noktasının düşük olması nedeniyle (40°C) hızlı buharlaşmasından kaynaklandığı düşünülerek kaynama noktası daha yüksek olan THF (65°C), kloroform (61°C) ve DMAc (166°C) çözücülerinin kullanımı da kırılkanlığı önleyememiştir. Esnek 6FDA-mPDA/mMPD, 6FDA-mPDA/DAM filmler ancak poliamik asit reaksiyon süresinin 24 saatten 48 saate çıkarılması ve onu takiben kimyasal imidizasyona tabi tutularak toz halinde elde edildikten sonra çözücü olarak DMAc kullanıldığında elde edilebilmiştir, fakat bu filmlerin de 100°C’ de kurutulduğunda kırılkan bir yapı aldığı görülmüştür.

Kimyasal sentezle film olarak elde edilemeyen 6FDA/BTDA-mMPD, 6FDA-mPDA/mMPD, 6FDA-mPDA/DAM kopolimidleri ve herhangi bir çözücüde çözünmediğinden kimyasal imidleşme yolu ile sentezlenemeyen BPDA-ODA/DAM kopolimidi ısı yoldan sentezlenmiştir. Isıl sentez sırasında da sentez süresi 48 saat olan poliamik asit çözeltileri kullanılmıştır. Bu kopolimidlerin poliamik asitleri cam yüzey üzerine çok ince film halinde dökülüp, literatürdeki genel yöntem göre, 80°C de 2 saat tutulduktan sonra kontrollü fırında 2°C/dak ısıtma hızı ile sırasıyla 100, 200, 300°C de birer saat tutularak sentezlenmiş, ancak filmlerin cam yüzey üzerinde kırıldığı gözlenmiştir. Literatürde ısı sentez sırasında poliamik asitin 100-200°C arasında molekül ağırlığı düşüşü yaşadığı ve sıcaklık arttıkça molekül ağırlığının tekrar arttığı belirtildiğinden [94], 80°C’den 300°C’ye 30°C/dak.’lık hızlı bir sıcaklık artışı ile çıkılmış ve bu sıcaklıkta film 1 saat tutulmuştur. Bu şekilde esnek filmler hazırlanabilmiş ancak yapılan FTIR analizinde poliamik asit piklerine rastlanmıştır. İmidizasyonun tamamen gerçekleşebilmesi için filmler 300°C’de 1 saat yerine 2 saat bekletilmiş ve esnek kopolimid filmler elde edilmiştir. Kimyasal imidizasyonla esnek film verecek şekilde sentezlenmiş olan 6FDA/BPDA-ODA kopolimidinin sentezi ısı imidizasyon yolu ile Bölüm 5’te genel yöntem kullanılarak tekrarlandığında da esnek filmler hazırlanabilmiştir.

6.2 Kopoliimidlerin Yapısal Karakterizasyonu

Sentezlenen kopoliimidlerin yapı analizleri ^1H -NMR ile gerçekleştirilmiş, dianhidrid/diamin oranları ve bir dianhidrid-iki diaminden oluşan kopoliimidlerin diamin/diamin oranları doğrulanmıştır. İki dianhidrid-bir diaminden oluşan kopoliimidlerde dianhidrid kısımlar arasında ayırt edici herhangi bir hidrojen bulunmadığından dianhidrid/dianhidrid oranları kontrol edilememiştir. BPDA-ODA/DAM kopoliimidi döteryumlu kloroformda (CDCl_3) çözünmediği için NMR analizi yapılamamıştır. 6FDA-mPDA/mMPD kopoliimidinin ^1H -NMR grafiği Şekil 6.3’de, diğer kopoliimidlerin grafikleri ise Ek-D’de sunulmuştur. Bu grafiklerden sentezlenen kopoliimidler için elde edilen aromatik ve alifatik proton değerleri Tablo 6.1’de verilmiştir. Hem kimyasal hem de ısıl yolla hazırlanan 6FDA-mPDA/DAM kopoliimidinin her iki yöntem için de ^1H -NMR analizinde alifatik ve aromatik protonlara ait rezonans sinyalleri aynı kimyasal kayma (δ) değerlerinde görülmüş olduğundan her iki yolla da başarıyla kopoliimid sentezlenebildiği ve yapılarının doğru olduğu sonucu çıkarılmıştır.



Şekil 6.3: Isıl yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/mMPD kopoliimidinin ^1H -NMR grafiği

Tablo 6.1: Hazırlanan kopoliimidlerin ¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃) analizi verileri

Kopoliimid	-CH ₃	Aromatik Proton
6FDA/BPDA-ODA (KS)	-	8.23 - 7.70 (m, anhidrid halkası) 7.62 - 7.08 (m, amin halkası)
6FDA/BTDA-mMPD (IS)	2.05 (s)	8.26 - 7.37 (m, anhidrid halkası)
6FDA-mPDA/mMPD (IS)	2.06 (s)	8.04 - 7.83 (m, anhidrid halkası) 7.68 - 7.33 (m, amin halkası)
6FDA-mPDA/DAM (IS)	2.20 (s), 2.06 (s)	8.07 - 7.83 (m, anhidrid halkası) 7.68 - 7.51 (m, amin halkası)
6FDA-mPDA/DAM (KS)	2.20 (s), 2.06 (s)	8.09 - 7.83 (m, anhidrid halkası) 7.62 - 7.51 (m, amin halkası)
s: singlet m: multipler KS: Kimyasal Sentez IS: Isıl Sentez		

Tablo 6.2: Sentezlenen kopoliimidlerin ortalama moleköl ağırlıkları

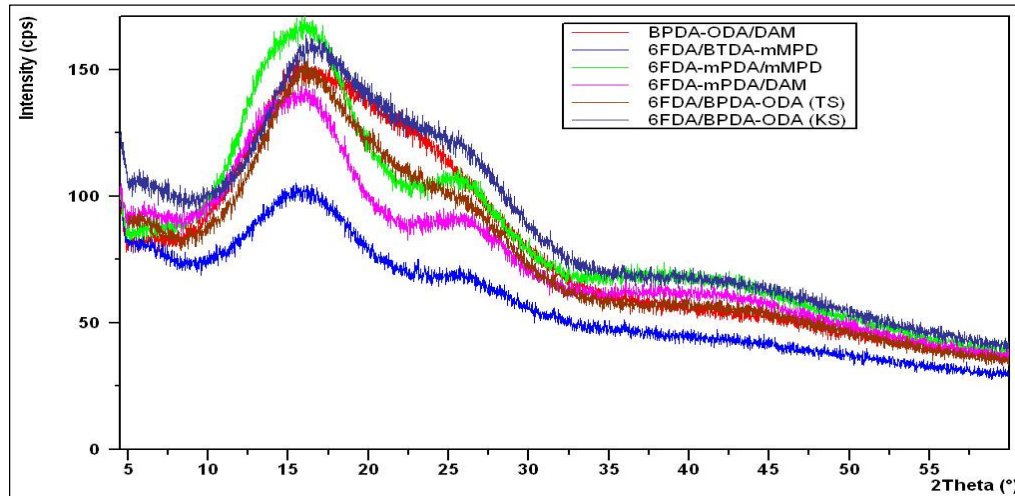
Kopoliimid	Poliamik Asit Oluşum Süresi (Saat)	Moleköl Ağırlığı (M _w)	Polidispersite İndisi
6FDA-mPDA/mMPD (IS)	48	5.4 x 10 ⁴	2.0
6FDA-mPDA/DAM (IS)	48	6.7 x 10 ⁴	2.2
6FDA/BTDA-mMPD (IS)	48	-----	-----
6FDA/BPDA-ODA (IS)	48	-----	-----
6FDA/BTDA-mMPD (KS)	24	1.3x 10 ⁴	2.2
	48	1.6 x 10 ⁴	1.6
6FDA/BPDA-ODA (KS)	24	3.9 x 10 ⁴	2.0
6FDA-mPDA/mMPD (KS)	24	1.7 x 10 ⁴	3.0
	48	3.1 x 10 ⁴	1.9
6FDA-mPDA/DAM (KS)	48	3.9x 10 ⁴	2.7
KS: Kimyasal sentez IS: Isıl sentez			

Isıl ve kimyasal imidleşme ile sentezlenen kopoliimidlerin GPC ile ölçülen moleköl ağırlıkları ve polidispersiteleri Tablo 6.2’de verilmiştir. Isıl yoldan sentezlenen BPDA-ODA/DAM, 6FDA/BTDA-mMPD ve 6FDA/BPDA-ODA kopoliimdleri THF içerisinde çözünmediğinden moleköl ağırlıkları ölçülemedi. Her iki

yöntemle sentezlenen kopoliimidlerin molekül ağırlıkları oldukça yüksek ve polidispersite değerleri makul aralıklarda bulunmuştur. Isıl sentezle hazırlanan kopoliimidlerin kimyasal sentezle hazırlananlara kıyasla daha yüksek molekül ağırlığına sahip oldukları görülmüştür.

6FDA/BTDA-mMPD ve 6FDA-mPDA/mMPD kopoliimidlerinin sentezi sırasında poliamik asit reaksiyon süresi 24 saat ve 48 saat olan kopoliimidlerin molekül ağırlıkları kıyaslandığında, poliamik asit oluşum süresinin 48 saate çıkarılması ile daha yüksek molekül ağırlığında ve daha düşük polidispersitede kopoliimidler elde edilmiş olması poliamik asit dönüşümünün 24 saatte tamamlanmadığına ve bu sürenin arttırılması ile dönüşümün arttığına işaret etmektedir.

Kimyasal ve ısı yoldan hazırlanan toz ya da film halindeki kopoliimidlerin morfolojileri 1.54 Å dalga boylu, bakır ışıma yapan nikel filtreli WA-XRD analizi ile incelenmiştir. Isıl yoldan sentezlenen kopoliimid filmlerin ve kimyasal yoldan sentezlenen toz halindeki 6FDA/BPDA-ODA kopoliimidinin WA-XRD desenleri örnek olarak Şekil 6.4’de verilmiştir.



Şekil 6.4: Hazırlanan kopoliimidlerin WA-XRD desenleri

Sentezlenen kopoliimidlerden esnek film olarak hazırlanabilenler, WA-XRD analizlerinde film halinde hazırlanamayanlar ise toz halinde incelenmiştir. Kopoliimidlerin X-ışınları kırınım desenlerinden Bragg denklemi ile hesaplanan “d-spacing” değerleri Tablo 6.3’de sunulmuştur.

Tablo 6.3: Hazırlanan kopoliimidlerin “d-spacing” değerleri

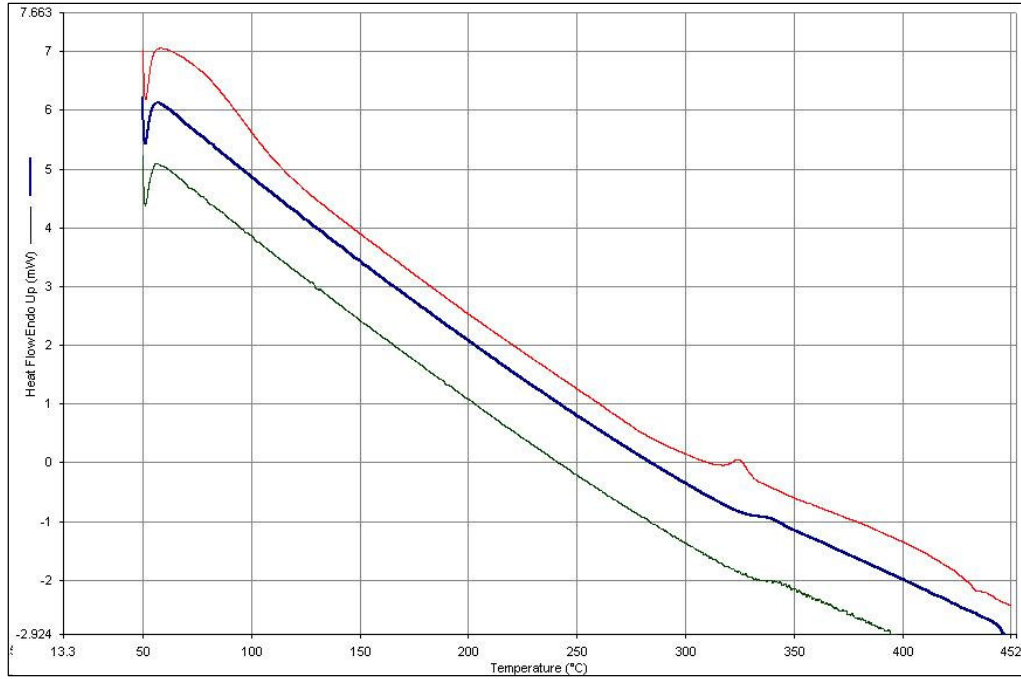
Kopoliimid	“d-spacing” Değeri (Å)		
	Isıl sentez	Kimyasal Sentez	
		PA ¹ :24 saat	PA: 48 saat
6FDA-mPDA/mMPD	5.39 (3.33)	5.13 (3.45)	5.25 (3.40)
6FDA-mPDA/DAM	5.51 (3.47)	-----	5.28 (3.40)
6FDA/BTDA-mMPD	5.66 (3.42)	5.14 (3.44)	5.20 (3.45)
6FDA/BPDA-ODA	5.60 (3.40)	5.32 (3.33)	-----
BPDA-ODA/DAM	5.52	-----	-----
¹ : Poliamik asit oluşum süresi			

WA-XRD analizlerinde sentezlenen tüm kopoliimidlerin amorf yapıda olduğu görülmüştür. Tablo 6.3’den görüldüğü üzere ısıt sentezlenen 6FDA bazlı kopoliimid filmleri ve kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA bazlı kopoliimid tozları iki “d-spacing” değeri verirken ısıt sentezlenen BPDA-ODA/DAM kopoliimid filmi tek “d-spacing” değeri vermektedir. İkinci “d-spacing” değerini hazırlanan tüm 6FDA bazlı kopoliimidler 3.3 Å ve 3.4 Å değerlerinde vermektedir. İki “d-spacing” değerinin varlığı, literatürde yapılan bazı polimid çalışmalarında da görülmüş olup serbest hacmin biyomodal dağılımına işaret etmektedir. 3.3 Å ve 3.4 Å “d-spacing” değerleri çok sıkı paketlenmiş polimer matrisini göstermektedir [95, 96] .

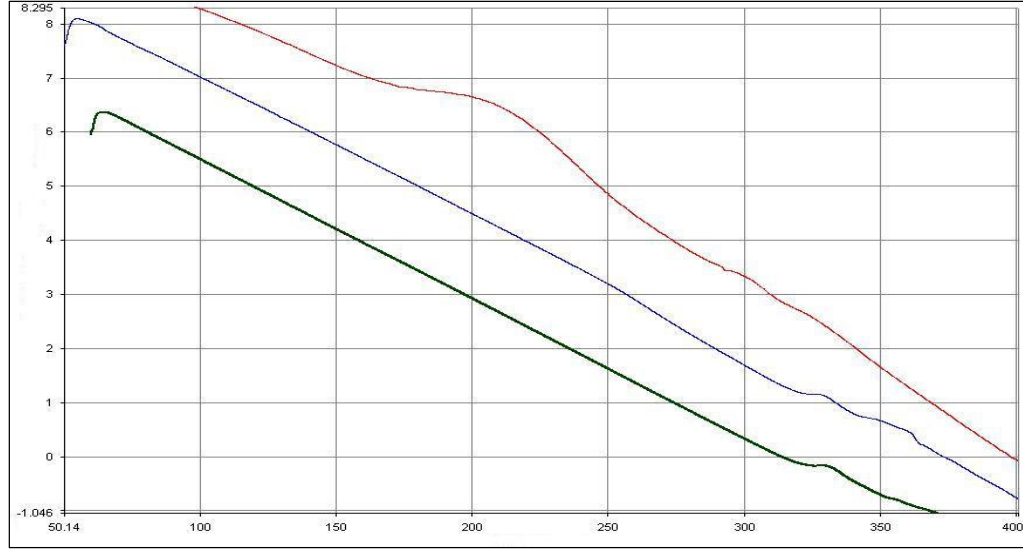
6FDA-mPDA/DAM kopoliimidinin “d-spacing” değerinin 6FDA-mPDA/mMPD’den yüksek olması polimide diamin kısmında bulunan fenil halkasına –CH₃ grubu eklemenin polimerin serbest hacmini arttırdığını göstermektedir. BPDA-ODA/DAM kopoliimidinin “d-spacing” değerinin 6FDA-mPDA/mMPD ve 6FDA-mPDA/DAM kopoliimidlerinden yüksek olması ise ODA diaminindeki iki fenil halkası arasındaki –O– köprüsünün ve DAM diaminindeki fenil halkasına bağlı 3 adet –CH₃ grubunun BPDA-ODA/DAM kopolimidinin sıkı paketlenmesini önleyerek serbest hacmi arttırmasına bağlanabilir.

6.3 Kopoliimidlerin Isıl Özellikleri

Isıl ve kimyasal sentezle hazırlanan kopoliimidlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile 20°C/dak ısıtma hızı ile azot ortamında 400–450°C sıcaklığa çıkılarak ölçülmüştür. Kopoliimidler ilk taramadan sonra 400°C'den 50°C'ye soğutulmuş ve ikinci kez ısıtmaya maruz bırakılarak ölçümler tekrarlanmıştır. Ölçümler üçüncü kez tarama yapılarak teyit edilmiştir. Isıl ve kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/DAM kopoliimidinin DSC termogramları örnek olarak Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'da, diğer kopoliimidlerin DSC termogramları ise Ek-C'de sunulmuştur. Hazırlanan tüm kopoliimidlerin hesaplanan camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri Tablo 6.4'de verilmiştir.



Şekil 6.5: Isıl yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/DAM kopoliimidinin DSC termogramı (kırmızı: 1. tarama, mavi: 2. tarama, yeşil: 3. tarama)



Şekil 6.6: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/DAM kopoliimidinin DSC termogramı (poliamik asit sentez süresi: 48 saat, kırmızı: 1. tarama, mavi: 2. tarama, yeşil: 3. tarama)

Tablo 6.4: Kopoliimidlerin ölçülen camsı geçiş sıcaklıkları

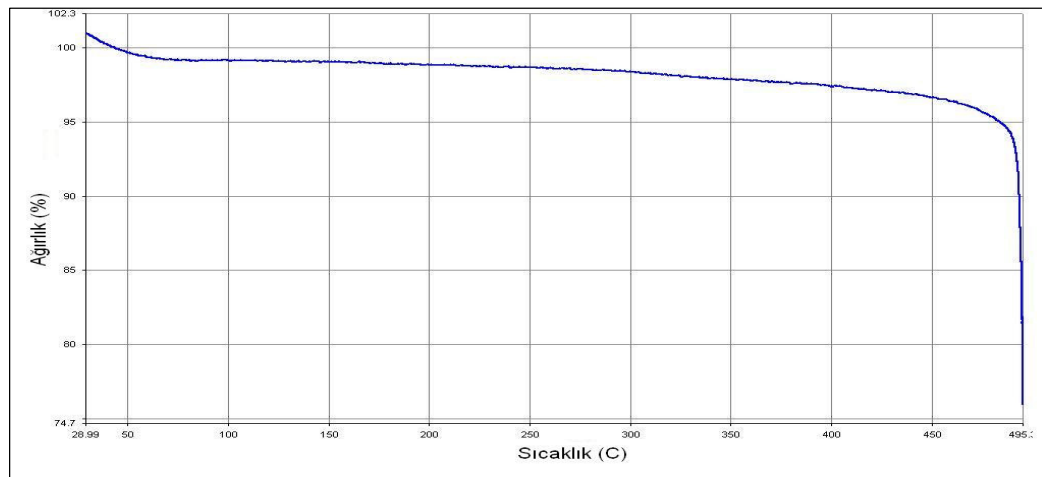
Kopoliimid	Camsı Geçiş Sıcaklıkları (T_g)		
	Isıl sentez	Kimyasal sentez	
		PA ¹ :24 saat	PA: 48 saat
6FDA-mPDA/mMPD	317	306	309
6FDA-mPDA/DAM	333	---	323
6FDA/BTDA-mMPD	352	325	320
6FDA/BPDA-ODA	301	293	---
BPDA-ODA/DAM	----	----	----
¹ Poliamik asit oluşum süresi			

Sentezlenen kopoliimidlerden 6FDA bazlı olanlar yüksek T_g değerleri verirken, BPDA-ODA/DAM kopoliimidi için T_g değeri görülmemiştir. Kimyasal sentezde poliamik asit oluşumunun 24 saat veya 48 saat sürdürülmesi ile aynı monomerlerden sentezlenen kopoliimidlerin birbirlerine yakın T_g değerleri verdiği görülmüştür. Isıl sentezle elde edilen kopoliimidler kimyasal sentezle elde edilenden daha yüksek T_g değeri göstermişlerdir. Isıl sentezde kimyasal sentezden farklı olarak yüksek

sıcaklıklara çıkılması (300°C), yüksek sıcaklığın da polimerin çapraz bağlanmasına sebep olarak rijitliğini arttırması buna neden olabilir. İkinci taramadan hesaplanan T_g değerlerinin ilk taramadan hesaplananlara kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. Buna neden olarak ilk taramada 400°C'ye çıkılması ile polimer segmentlerinin yeniden oryantasyonu ve oluşan çapraz bağlanma gösterilebilir.

6FDA-mPDA/DAM kopoliimidini 6FDA-mPDA/mMPD'a kıyasla fenil halkasında fazladan iki $-CH_3$ grubu bulundurduğundan ve bu gruplar fenil halkasının rotasyonunu engellediğinden daha yüksek T_g değeri göstermektedir. Kimyasal sentezle elde edilen toz halindeki 6FDA-mPDA/mMPD, 6FDA-mPDA/DAM, 6FDA/BTDA-mMPD kopoliimidlerinde ilk taramada Şekil 6.6'da görüldüğü üzere, 200–250°C arasında endotermik pikler görülmektedir. Bu pikler ikinci taramada görülmediğinden sentezde imidleşmenin tam olarak gerçekleşmediği ve bu kopoliimidlerin yapılarında poliamik asit barındırdıkları düşünülmektedir.

Kopoliimidlerin ısı kararlılıkları Termogravimetrik Analiz (TGA) ile azot ortamında 20°C/dak ısıtma hızı ile 500°C veya 600°C'ye çıkılarak incelenmiş, ilk bozunma sıcaklıkları %10 kütle kaybı olduğu nokta gözönüne alınarak hesaplanmıştır. Isıl yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/DAM kopoliimidinin TGA grafiği Şekil 6.7'de, diğer kopoliimidlerin TGA grafikleri ise Ek-C'de verilmiştir. Tablo 6.5'de görüldüğü üzere kopoliimidlerin ilk bozunma sıcaklıkları ve dolayısıyla ısı kararlılıkları oldukça yüksek çıkmıştır. Hem kimyasal hem de ısıl yoldan sentezlenen kopoliimidlerin birbirine yakın bozunma sıcaklıkları verdiği görülmüştür.



Şekil 6.7: Isıl yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/DAM kopoliimidinin TGA grafiği

Tablo 6.5: Kopoliimidlerin bozunma sıcaklığı değerleri

Kopoliimid	%10 Kütle kaybında sıcaklık	
	Isıl sentez	Kimyasal sentez
6FDA/BTDA-mMPD	465	-----
6FDA/BPDA-ODA	548	545
6FDA-mPDA/mMPD	528	525
6FDA-mPDA/DAM	495	500
BPDA-ODA/DAM	500	-----

6.4 Gaz Geçirgenlik Katsayısı Ölçümleri

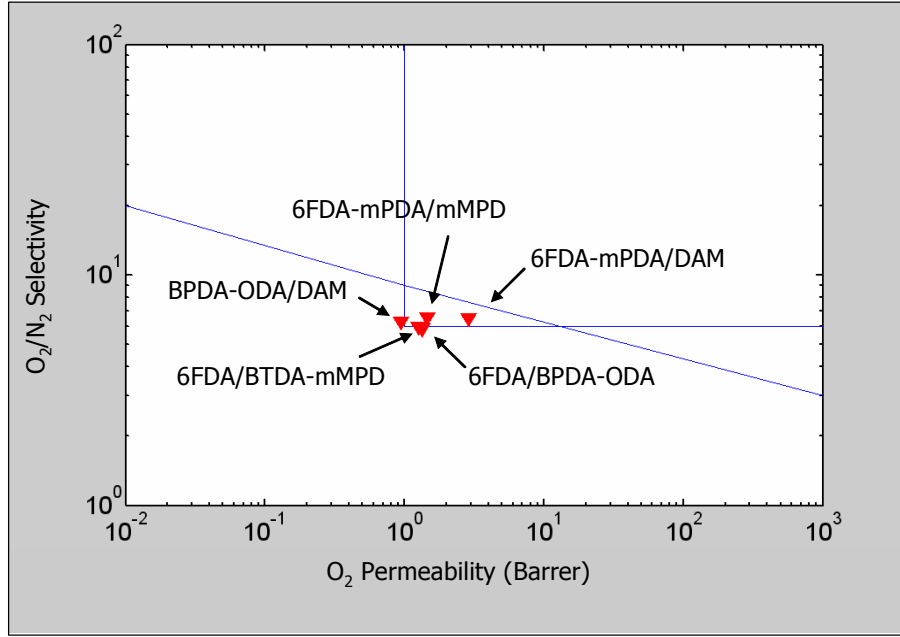
Isıl sentezle esnek filmler halinde hazırlanan yoğun kopoliimid membranların O_2 , N_2 , CO_2 ve CH_4 gazları için $28^\circ C$ de 2 atm besleme basıncında ölçülen geçirgenlik katsayıları ve bu değerler kullanılarak hesaplanan O_2/N_2 ve CO_2/CH_4 ideal seçicilikleri (α), Tablo 6.6'da, ve Robeson grafiğindeki yerleri Şekil 6.8 ve 6.9'da gösterilmiştir.

Tablo 6.6: Hazırlanan kopoliimidlerin geçirgenlik ve ideal seçicilik değerleri

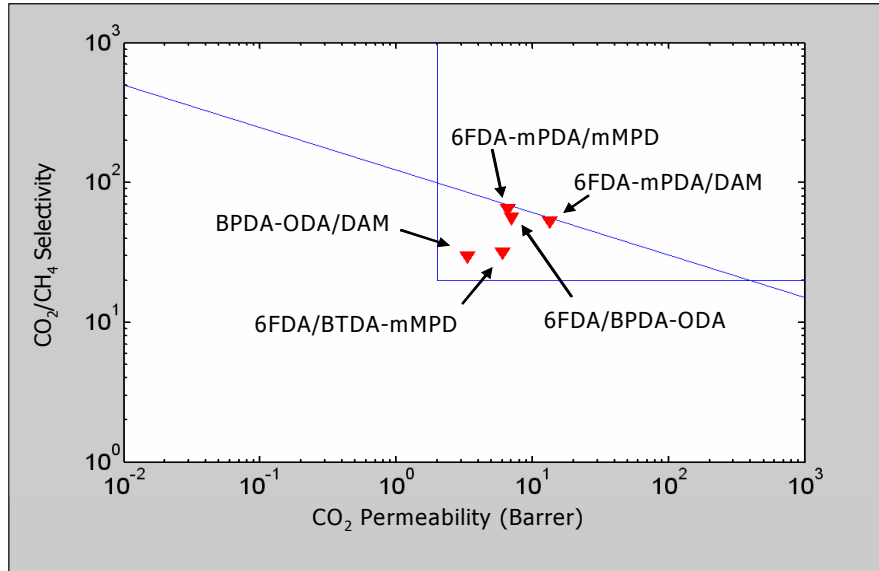
Kopoliimid	P_{O_2}	P_{N_2}	P_{CO_2}	P_{CH_4}	α_{O_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}
6FDA-mPDA/mMPD	1.46	0.22	6.59	0.10	6.6	65.9
6FDA-mPDA/DAM	2.87	0.44	13.4	0.25	6.5	53.6
6FDA/BTDA-mMPD	1.26	0.21	6.0	0.19	6.0	32.1
6FDA/BPDA-ODA	1.30	0.23	7.22	0.13	5.7	55.5
BPDA-ODA/DAM	0.94	0.15	3.32	0.11	6.3	30.2

6FDA bazlı kopoliimidler, BPDA-ODA/DAM kopoliimidine kıyasla dianhidrid yapılarında bulunan $-CF_3$ gruplarının polimerin serbest hacmin artırmalarından ve dianhidriddeki fenil halkalarının rotasyonunu engellediklerinden dolayı daha yüksek geçirgenlik ve seçicilik değerleri vermiştir. En yüksek geçirgenlikler 6FDA-mPDA/DAM, en düşük geçirgenlikler ise BPDA-ODA/DAM kopoliimidleri için

elde edilmiştir. 6FDA-mPDA/mMPD ve 6FDA-mPDA/DAM kopoliimidleri kendi aralarında kıyaslandığında diamin grubundaki fenil halkasına $-CH_3$ grupları eklemenin geçirgenliği artırırken, seçiciliği düşürdüğü görülmüştür. Sentezlenen kopoliimidler genelde Robeson grafiğindeki ticari bölgeye girerken, 6FDA-mPDA/DAM ve 6FDA-mPDA/mMPD kopoliimidleri en iyi ayırma özelliklerini vermiştir.



Şekil 6.8: Hazırlanan kopoliimidlerin O_2/N_2 ayırma özellikleri



Şekil 6.9: Hazırlanan kopoliimidlerin CO_2/CH_4 ayırma özellikleri

7. VARGILAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada 6FDA, BPDA ve BTDA dianhidridleri ve DAM, ODA, mMPD ve mPDA diaminleri kullanılarak beş adet kopoliimid hem ısıtılma hem de kimyasal yoldan sentezlenmiştir. Sentez aşamalarının takibi FTIR spektroskopisi ile yapılmış ve sentezlenen kopoliimidlerin yapıları ile dianhidrid ve diamin oranları ¹H-NMR ile doğrulanmıştır.

Kimyasal sentez genelde kırılma filmleri vermiş, termal sentezde ise poliamik asit reaksiyon süresi 24 saatten 48 saate ve sıcaklık artış hızının 2°C/dak'dan 30°C/dak'ya çıkarılması ile esnek filmler elde edilebilmiştir. Kimyasal sentezde kırılma filmleri elde edilmesinin sentez sırasında gerçekleşmesi muhtemel yan reaksiyonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Kimyasal sentez prosedürünün iyileştirilmesi gerekmektedir.

Sentezlenen tüm kopoliimidlerin WA-XRD analizlerinde amorf yapıda oldukları görülmüştür. BPDA-ODA/DAM kopoliimidi tek bir zincirler arası uzaklık ("d-spacing") değeri verirken 6FDA bazlı kopoliimidlerin iki farklı "d-spacing" değeri vermesi bimodal serbest hacim dağılımı ve polimer matrisinin bir kısmının sıkı paketlenmiş olduğuna işaret etmektedir.

Kopoliimidlerin DSC analizlerinde ısıtılma yoldan elde edilenlerin kimyasal yoldan elde edilenlerden daha yüksek camı geçiş sıcaklığına sahip olduğu görülmüştür. Isıl sentezde yüksek sıcaklıklara çıkılmasının polimerde çapraz bağlanmaya sebep olarak rijiditesini arttırdığı düşünülmektedir. Kopoliimidlerin TGA analizleri ise ısıtılma kararlılıklarının oldukça yüksek olduğunu göstermiştir.

Hazırlanan tüm kopoliimidler içerisinde en düşük geçirgenlikler BPDA-ODA/DAM en yüksek geçirgenlikler ise 6FDA-mPDA/DAM kopoliimidleri için elde edilmiştir. 6FDA bazlı kopoliimidler BPDA bazlı olana kıyasla daha yüksek geçirgenlik ve seçicilik değerleri vermiştir. Diamin grubundaki fenil halkasına -CH₃ grupları eklemenin geçirgenliği artırırken seçiciliği düşürdüğü görülmüştür. Sentezlenen

kopoliimidler genelde Robeson grafiğindeki ticari bölgeye girerken, 6FDA-mPDA/mMPD ve 6FDA-mPDA/DAM kopoliimidleri en iyi ayırma özelliklerini vermiştir.

En iyi ayırma özellikleri veren 6FDA-mPDA/mMPD ve 6FDA-mPDA/DAM kopoliimid membranları UV ışınları ile modifiye edilerek ayırma özellikleri geliştirilebilir. Hazırlanan kopoliimidlerin yoğunlukları ölçülerek kısmi serbest hacimleri hesaplanabilir ve kısmi serbest hacim değerleri kopoliimidlerin gaz geçirgenlik değerleri ile ilişkilendirilebilir. İstenen ayırma özelliklerine sahip membranlar hazırlamak üzere aday kopoliimidler belirlemek için literatürde geliştirilmiş olan grup katkısı yöntemlerinden faydalanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Ghosh, M.K., and Mittal, K.L.**, 1996. Polyimides: Fundamentals and Applications, Marcel Dekker, New York.
- [2] **Mulder, M.**, 1996. Basic Principles of Membrane Technology, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers.
- [3] **Koros, W.J., and Mahajan, R.**, 2000. Pushing The Limits on Possibilities for Large Scale Gas Separation: Which Strategies?, *J. Membrane Sci.*, **175**, 181-196.
- [4] **Nunes, S.P., and Peinemann, K.V.**, 2001. Membrane Technology in the Chemical Industry, Wiley-VCH, New York.
- [5] **Seader, J.D., and Henley, J.E.**, 1998. Separation Process Principles, John Wiley & Sons.
- [6] **Robeson, L.M.**, 1999. Polymer Membranes for Gas Separation, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **4**, 549-5523.
- [7] **Harper, C.A.**, 1992. Handbook of Plastics, Elastomers and Composites, pp.241-243 ,Chp. 2, 2nd ed., McGrawHill.
- [8] **Ohya, H., Kudryatsev, V.V., and Semenova, S.I.**, 1996. Polyimide Membranes-Applications, Fabrications and Properties, Gordon and Breach Publishers, Tokyo.
- [9] **Koros, W.J., Fleming, G.K., Jordon, S.M., Kim, T.H., and Hoehn, H.H.**, 1988. Polymeric membrane Materials for Solution-Diffusion Based Permeation Separations, *Prog. Polym. Sci.*, **13**, 339.
- [10] **Loeb, S., and Sourirajan, S.**, 1962. Sea Water Demineralization by Means of An Osmotic Membrane, *Adv. Chem. Ser.*, **38**, 117.
- [11] **Kesting, R.E.**, 1985. Synthetic Polymeric membranes. A Structural Perspective, 2nd Ed., John Wiley&Sons, NewYork.
- [12] **Henis, J.M.S., and Tripodi, M.K.**, 1980. Multicomponent Membranes for Gas Separation, *U.S. Patent*, No. 4230463.
- [13] **Henis, J.M.S., and Tripodi, M.K.**, 1981. Composite Hollow Fiber Membranes for Gas Separations: The Resistance Model Approach, *J. Memb. Sci.*, **8**, 233.

- [14] **Baker, R.W.**, 2002. Future Directions of Membrane Gas Separation Technology, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1393-1411.
- [15] **Pandey, P., and Chauhan, R.S.**, 2001. Membranes for Gas Separation, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 853-893.
- [16] **Robeson, L.M.**, 1991. Correlation of Separation Factor versus Permeability for Polymeric Membranes, *J. O. Membr. Sci.*, **62**, 165-185.
- [17] **Koros, W.J.**, 1990. Gas Separation, Chap.3 in Membrane Separation Systems:A Research Need Assessment, W.J.Koros, R.W.Baker, E.L.Cussler, W. Eykamp, R.L. Riley and H. Strathmann (Eds.), United States Department of Energy, Report No: DOE/ER/30133-H1, V2.
- [18] **Freeman, B.D., and Lin, H.**, 2005. Materials Selection Guidelines for Membranes That Remove CO₂ from Gas Mixtures, *J. O. Molecular Structure*, **739**, 57-74.
- [19] **Wang, R., Cao, C., and Chung, T.S.**, 2002. A Critical Review on Diffusivity and The Characterization of Diffusivity of 6FDA-6FpDA Polyimide membranes for Gas Separation, *J. O. Membrane Science*, **198**, 259-271.
- [20] **George, S.C, and Thomas, S.**, 2001. Transport Through Polymeric Systems, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 985-1017.
- [21] **Chung, T.S., and Kafchinski, E.R.**, 1997. The Effects of Spinnig Conditions on Asymetric 6FDA/6FDAM Polyimide Hollow Fibers for Air Separation, *J. App. Polym. Sci.*, **65**, 1555.
- [22] **Raymond, R.Z., and Gregory, K.F.**, "Theory", Chap. 3 in "Membrane Handbook", Winston, W.S., Kamalesh, K.S., (Edi.), Chapman&Hall.
- [23] **Wang, R., Chan, S.S., Liu, Y., and Chung, T.S.**, 2002. Gas Transport Properties of poly (1,5-naphthalene-2,2-bis (3,4-phthalic) hexafluoropropane) diimide (6FDA-1,5-NDA) dense Membranes, *J. O. Membrane Sci.*, **199**, 191-202.
- [24] **Pinnau, I., and Freeman, B.D.**, 1999. Formation and Modification of Polymeric Membranes: Overview in Membrane Formation and Modification, ACS Symposium Series 744, American Chemical Society: Washington, D.C.
- [25] **Koros, W.J., and Chern, R.T.**, 1987. Separation of Gaseous Mixtures Using Polymer Membranes, Chap. 20 in Handbook of Separation Process Technology, R.W. Rousseau (Ed.), John Wiley&Sons, NewYork, 862-953.
- [26] **Ohya, H.**, 1996. Industrial Application of Polyimide Membranes, Chap. 6 in Polyimide Membranes-Applications, Fabrications and Properties, Ohya,H.; Kudryavtsev, V.V.; Semenova, S.I., 241-311.

- [27] **Prasad, R., Shaner, R.L., and Doshi, K.J.**, 1994. Comparison of Membranes with Other Gas Separation Technologies, Chap.11 in *Polymeric Gas Separation Membranes*, Paul, D.R., Yampolskii, Y.P. (Ed.), CRC Press, 531-615.
- [28] **Rodney, J.A., Bredezen, R., and Drioli, E.**, 2003. CO₂ Separation Technologies, Chap.2 in *Carbon Dioxide Recovery and Utilization*, Aresta, M. (Ed.), Kluwer Academic Publishers, 53-121.
- [29] **Spillman, R.W.**, 1989. Economics of Gas Separation Membranes, *Chem. Eng. Prog.*, **41**, 41-62.
- [30] **Hagg, M.B.**, 1998 Membranes in Chemical Processing: A Review of Application and Novel Developments, *Separation and Purification Methods*, **27**, 51-168.
- [31] **Prasad, R., Notaro, F., and Thompson, D.R.**, 1994. Evolution of Membranes in Commercial Air Separation, *J. O. Membr. Sci.*, **94**, 225-248.
- [32] **Dine-Hart, R.A., and Wright, W.W.**, 1967. Preparation and fabrication of Aromatic Polyimides, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 609.
- [33] <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-051799-162256/unrestricted/polyimide1.pdf> (04.06.2006)
- [34] **Hergenrother, P.M.**, 1990. Polyimides, Blackie, Chapman and Hall, NY.
- [35] **Bessonov, M.I., and Zubkov, V.A.**, 1993. Polyamic Acids and Polyimides: Synthesis, Transformations and Structure, CRC Press.
- [36] **Kim, T.H., Koros, W.J., Husk, G.R., and O'Brien, K.C.**, 1988. Relationship Between Gas Separation Properties and Chemical Structure in a Series of Aromatic Polyimides, *J. Memb. Sci.*, **37**, 45-62.
- [37] **Coleman, M.R., Koros, W.J.**, 1990. Isomeric Polyimides Based on Fluorinated Dianhydrides and Diamines for Gas Separation Applications, *J. Memb. Sci.*, **50**, 285-297.
- [38] **Stern, S.A., Mi, Y., and Yamamoto, H.**, 1989. Structure/Permeability Relationships of Polyimide Membranes.Applications to the Separation of Gas Mixtures, *J. Poly. Sci. Part B; Polymer Physics*, **27**, 1887-1909.
- [39] **Yamamoto, H., Mi, Y., and Stern, S.A.**, 1990. Structure/Permeability Relationships of Polyimide membranes.II, *J. Poly. Sci. Part B; Polymer Physics*, **28**, p.2291-2304.
- [40] **Stern, S.A., Liu,Y., and Feld, W.A.**, 1993. Structure/Permeability Relationships of Polyimide with Branched or Extended Diamine Moieties, *J. Poly. Sci. Part B; Polymer Physics*, **31**, 939-951.

- [41] **Tanaka, K., Kita, H., Okano, M., and Okamoto, K.**, 1992. Permeability and Permselectivity of Gases in fluorinated and Non-Fluorinated Polyimides, *Polymer*, **33**, 585-591.
- [42] **Tanaka, K., Okano, M., Toshino, H., Kita, H., and Okamoto, K.**, 1992. Effect of Methyl Substituents on Permeability and Permselectivity of Gases in Polyimides Prepared from Methyl-Substituted Phenylenediamines, *J. Poly. Sci. Part B; Polymer Physics*, **30**, 907-914.
- [43] **Tanaka, K., Osada, Y., Kita, H., and Okamoto, K.**, 1995. Gas Permeability and Permselectivity of Polyimides With Large Aromatic Rings, *J. Poly. Sci. Part B; Polymer Physics*, **33**, 1907-1915.
- [44] **Langsam, M., and Burgoyne, W.F.**, 1993. Effects of Diamine Monomer Structure on the Gas Permeability of Polyimides.I.Bridged Diamines, *J. Poly. Sci. Part A; Polymer Chemistry*, **31**, 939-951.
- [45] **Matsumoto, K., and Xu, P.**, 1993. Gas Permeation of Aromatic Polyimides. II.Influence of Chemical Structure, *J. Memb. Sci.*, **81**, 23-30.
- [46] **Costello, L.M., and Koros, W.J.**, 1995. Thermally Stable Polyimide Isomers for Membrane-based Gas Separations at Elevated Temperatures, *J. Poly. Sci. Part B; Polymer Physics*, **33**, 135-146.
- [47] **Hirayama, Y., Yoshinaga, T., Kusuki, Y., Ninomiya, K., Sakakibara, T., and Tamari, T.**, 1996. Relation of Gas Permeability with Structure of Aromatic Polyimides I, *J. Memb. Sci.*, **111**, 169-182.
- [48] **Li, Y., Wang, X., Ding, M., and Xu, J.**, 1996. Effects of Molecular Structure on the Permeability and Permselectivity of Aromatic Polyimides, *J. App. Polym. Sci.*, **61**, 741-748.
- [49] **Liu, Y., Pan, C., Ding, M., and Xu, J.**, 1999. Gas Permeability and Permselectivity of Polyimides Prepared From Phenylenediamines with Methyl Substitution at the Ortho Position, *Polym. Int.*, **48**, 832-836.
- [50] **Kim, J., Lee, S., and Kim, S.Y.**, 2000. Incorporation Effects of Fluorinated Side Groups into Polyimide membranes on Their Physical and Gas Permeation Properties, *J. App. Polym. Sci.*, **77**, 2756-2767.
- [51] **Koros, W.J., and Hellums, M.W.**, 1989. In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd ed., John Wiley and Sons, New york, 724-803.
- [52] **Bickel, C., and Koros, W.J.**, 1999. Improvement of CO₂/CH₄ Separation Characteristics of Polyimides by Chemical Crosslinking, *J. Memb. Sci.*, **155**, 145-154.
- [53] **Liu, Y., Wang, R., and Chung, T.S.**, 2001. Chemical Cross-Linking Modification of Polyimide Membranes for Gas Separation, *J. Memb. Sci.*, **189**, 231-239.

- [54] **Ren, J., Wang, R., Chung, T.S., Li, D.F., and Liu, Y.**, 2003. The Effects of Chemical Modifications on Morphology and Performance of 6FDA-ODA/NDA hollow fiber membranes for CO₂/CH₄ Separation, *J. Memb. Sci.*, **222**, 133-147.
- [55] **Liu, Y., Chng, M.L., Chung, T.S., and Wang, R.**, 2003. Effects of Amidation on Gas Permeation Properties of Polyimide Membranes, *J. Memb. Sci.*, **214**, 83-92.
- [56] **Chung, T.S., Ren, J., Wang, R., Li, D., Liu, Y., Pramoda, K.P., Cao, C., and Loh, W.W.**, 2003. Development of Asymetric 6FDA-2,6 DAT Hollow fiber Membranes for CO₂/CH₄ Separation Part 2. Suppression of Plasticization, *J. Memb. Sci.*, **214**, 57-69.
- [57] **Wind, J.D., Sirard, S.M., Paul, D.R., Green, P.F., Johnston, K.P., and Koros, W.J.**, 2003. Carbon Dioxide-Induced Plasticization of Polyimide Membranes: Pseudo-Equilibrium Relationships of Diffusion, Sorption and Swelling, *Macromolecules*, **36**, 6433-6441.
- [58] **Wind, J.D., Bickel, C.S., Paul, D.R., and Koros, W.J.**, 2003. Solid-State Covalent Cross-Linking of Polyimide Membranes for Carbon Dioxide Plasticization Reduction, *Macromolecules*, **36**, 1882-1888.
- [59] **Wind, J.D., Sirard, S.M., Paul, D.R., Green, P.F., Johnston, K.P., and Koros, W.J.**, 2003. Relaxation dynamics of CO₂ Diffusion, Sorption and Polymer Swelling for Plasticized Polyimide Membranes, *Macromolecules*, **36**, 6442-6448.
- [60] **Wind, J.D., Paul, D.R., and Koros, W.J.**, 2004. Natural Gas Permeation in Polyimide Membranes, *J. Memb. Sci.*, **228**, 227-236.
- [61] **Shao, L., Chung, T.S., Goh, S.H., and Pramoda, K.P.**, 2004. Transport Properties of Cross-linked polyimide Membranes Induced by Different Generations of Diaminobutane (DAB) Dendrimers, *J. Memb. Sci.*, **238**, 153-163.
- [62] **Tanaka, K., Taguchi, A., Hao, J., Kita, H., and Okamoto, K.**, 1996. Permeation and Separation Properties of Polyimide membranes to Olefins and Paraffins, *J. Memb. Sci.*, **121**, 197-207.
- [63] **Hao, J., Tanaka, K., Kita, H., and Okamoto, K.**, 1997. The Pervaporation Properties of Sulfonyl-containing Polyimide membranes to Aromatic/Aliphatic Hydrocarbon Mixtures, *J. Memb. Sci.*, **132**, 97-108.
- [64] **Okamoto, K., Noborio, K., Hao, J., Tanaka, K., and Kita, H.**, 1997. Permeation and Separation properties of Polyimide Membranes to 1,3-Butadiene and n-Butane, *J. Memb. Sci.*, **134**, 171-179.

- [65] Shimazu, A., Miyazaki, T., Matsushita, T., Maeda, M., and Ikeda, K., 1999. Relationships between Chemical Structures and Solubility, Diffusivity and Permselectivity of 1,3-Butadiene and n-Butane in 6FDA-Based Polyimides, *J. Poly. Sci. Part B; Polymer Physics*, **37**, 2941-2949.
- [66] Fang, J., Tanaka, K., Kita, H., and Okamoto, K., 1999. Pervaporation properties of Ethynyl-containing Copolyimide Membranes to Aromatic/Non-Aromatic Hydrocarbon Mixtures, *Polymer*, **40**, 3051-3059.
- [67] Okamoto, K., Wang, H., Ijyuin, T., Fujiwara, S., Tanaka, K., and Kita, H., 1999. Pervaporation of Aromatic/Non-Aromatic Hydrocarbon Mixtures through Crosslinked Membranes of Polyimide with pendant Phosphonate Ester Groups, *J. Memb. Sci.*, **157**, 97-105.
- [68] Bickel, C.S., and Koros, W.J., 2000. Olefin/Paraffin Gas Separations with 6FDA-based Polyimide Membranes, *J. Memb. Sci.*, **170**, 205-214.
- [69] Schleiffelder, M., and Staudt-Bickel, C.S., 2001. Crosslinkable Copolyimides for the Membrane-based Separation of p-/o-xylene Mixtures, *Reactive & Functional Polymers*, **49**, 205-213.
- [70] Ren, J., Bickel, C.S., and Lichtenthaler, R.N., 2001. Separation of Aromatics/Aliphatics with Crosslinked 6FDA-based Copolyimides, *Separation and Purification Technology*, **22**, 31-43.
- [71] Chan, S.S., Wang, R., Chung, T.S., and Liu, Y., 2002. C₂ and C₃ Hydrocarbon Separations in poly (1,5-naphthalene - 2,2-bis (3,4-phthalic) hexafluoropropane) diimide (6FDA-1,5-NDA) Dense Membranes'', *J. Memb. Sci.*, **210**, 55-64.
- [72] Xu, W., Paul, D.R., and Koros, W.J., 2003. Carboxylic Acid containing Polyimides for Pervaporation Separations of Toluene/Iso-Octane Mixtures, *J. Memb. Sci.*, **219**, 89-102.
- [73] Burns, R.L., and Koros, W.J., 2003. Defining the Challenges for C₃H₆/C₃H₈ Separation using Polymeric Membranes, *J. Memb. Sci.*, **211**, 299-309.
- [74] Chan, S.S., Chung, T.S., Liu, Y., and Wang, R., 2003. Gas and Hydrocarbon (C₂ and C₃) Transport Properties of Co-Polyimides synthesized from 6FDA and 1,5-NDA (naphthalene)/Durene Diamines, *J. Memb. Sci.*, **218**, 235-245.
- [75] Yoshino, M., Nakamura, S., Kita, H., Okamoto, K., Tanihara, N., and Kusuki, Y., 2003. Olefin/Paraffin Separation Performance of Asymmetric Hollow Fiber Membrane of 6FDA/BPDA-DDBT Copolyimide, *J. Memb. Sci.*, **212**, 13-27.
- [76] Kita, H., Inada, T., Tanaka, K., and Okamoto, K., 1994. Effect of Photocrosslinking on Permeability and Permselectivity of Gases through Benzophenone-containing Polyimide, *J. Memb. Sci.*, **87**, 139-147.

- [77] **Liu, S.L., Wang, R., Chung, T.S., Chng, M.L., Liu, Y., and Vora, R.H.,** 2002. Effect of Diamine Composition on the Gas Transport Properties in 6FDA-durene/3,3-diaminodiphenyl Sulfone Copolyimides, *J. Memb. Sci.*, **202**, 165-176.
- [78] **Liu, S.L., Wang, R., Liu, Y., Chng, M.L., and Chung, T.S.,** 2001. The physical and Gas Permeation Properties of 6FDA-Durene/2,6-diaminotoluene Copolyimides, *Polymer*, **42**, 8847-8855.
- [79] **Lin, W., Vora, R.H., and Chung, T.S.,** 2000. Gas Transport Properties of 6FDA-Durene/1,4-phenylenediamine (pPDA) Copolyimides, *J. Poly. Sci. Part B: Polymer Physics*, **38**, 2703-2713.
- [80] **Meier, I.K., Langsam, M., and Klotz, H.C.,** 1994. Selectivity Enhancement via Photooxidative Surface Modification of Polyimide Air Separation Membranes, *J. Memb. Sci.*, **94**, 195-212.
- [81] **Liu, Y., Pan, C., Ding, M., and Xu, J.,** 1999. Gas Permeability and Permselectivity of Photochemically Crosslinked Copolyimides, *J. App. Polym. Sci.*, **73**, 521-526.
- [82] **Kawakami, H., Mikawa, M., and Nagaoka, S.,** 1996. Gas Permeability and Selectivity Through Asymmetric Polyimide Membranes, *J. App. Polym. Sci.*, **62**, 965-971.
- [83] **Lin, W., and Chung, T.S.,** 2001. Gas Permeability, Diffusivity, Solubility and Aging Characteristics of 6FDA-Durene Polyimide Membranes, *J. Memb. Sci.*, **186**, 183-193.
- [84] **Xu, J.W., Chng, M.L., Chung T.S., He, C.B., and Wang, R.,** 2003. Permeability of Polyimides Derived from Non-Coplanar Diamines and 4,4-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic Anhydride, *Polymer*, **44**, 4715-4721.
- [85] **Kawakami, H., Nakajima, K., Shimizu, H., and Nagaoka, S.,** 2003. Gas Permeation Stability of Asymmetric Polyimide Membrane with Thin Skin Layer: Effect of Polyimide Structure, *J. Memb. Sci.*, **212**, 195-203.
- [86] **Meier, I.K., Langsam, M., and Klotz, H.C.,** 1994. Selectivity Enhancement via Photooxidative Surface modification of Polyimide Air Separation Membranes, *J. Memb. Sci.*, **94**, 195-212.
- [87] **Matsui, S., Ishiguro, T., Higuchi, A., and Nakagawa, T.,** 1997. Effect of Ultraviolet Light Irradiation on Gas Permeability in Polyimide Membranes. 1. Irradiation with Low Pressure Mercury Lamp on Photosensitive and Nonphotosensitive Membranes, *J. Polymer Sci. Part B: Polymer Physics*, **35**, 2259-2269.

- [88] **Lin, A.A., Sastri, V.R., Tesoro, G., and Reiser, A.,** 1988. On the Cross-Linking Mechanism of Benzophenone-Containing Polyimides, *Macromolecules*, **21**, 1165-1169.
- [89] **Matsui, S., Sato, H., and Nakagawa, T.,** 1998. Effects of Low Molecular weight Photosensitizer and UV Irradiation on Gas Permeability and Selectivity of Polyimide Membrane, *J. Memb. Sci.*, **141**, 31-43.
- [90] **Matsui, S., and Nakagawa, T.,** 1998. Effect of Ultraviolet Light Irradiation on Gas Permeability in Polyimide Membranes. II. Irradiation of Membranes with High Pressure Mercury Lamp, *J. App. Polymer Sci.*, **67**, 49-60.
- [91] **Yamada, S., and Taguchi, K.,** 1983. Permeation and Separation of Helium through UV-irradiated Aromatic Linear Polymers, *Kobunshi Ronbunshu*, **40**, 35.
- [92] **Kita, H., Inada, T., Tanaka, K., and Okamoto, K.,** 1994. Effect of Photocrosslinking on Permeability and Permselectivity of Gases through Benzophenone-containing Polyimide, *J. Memb. Sci.*, **87**, 139-147.
- [93] **Hellums, M.W., Koros, W.J., Husk, G.R., and Paul, D.R.,** 1989. Fluorinated Polycarbonates for Gas Separation Applications, *J. Memb. Sci.*, **46**, 93-112.
- [94] **Young, P.R., Davis, J.R.J., and Chang, A.C.,** 1989. Molecular Weight Characterization of Advanced Thermoplastic Resins, *Sci. Adv. Matl. Proc. Eng. Ser.*, **34**, 1235-1249.
- [95] **Burns, L.R., and Koros, W.J.,** 2003. Structure-Property Relationships for Poly(pyrrolone-imide) Gas Separation Membranes, *Macromolecules*, **36**, 2374-2381.
- [96] **Zimmerman, C.M., and Koros, W.J.,** 1999. Polypyrrolones for Membrane Gas Separation I. Structural comparison of gas transport and sorption properties, *J. Polymer Sci. Part B: Polymer Physics*, **37**, 1235-1249.

EKLER

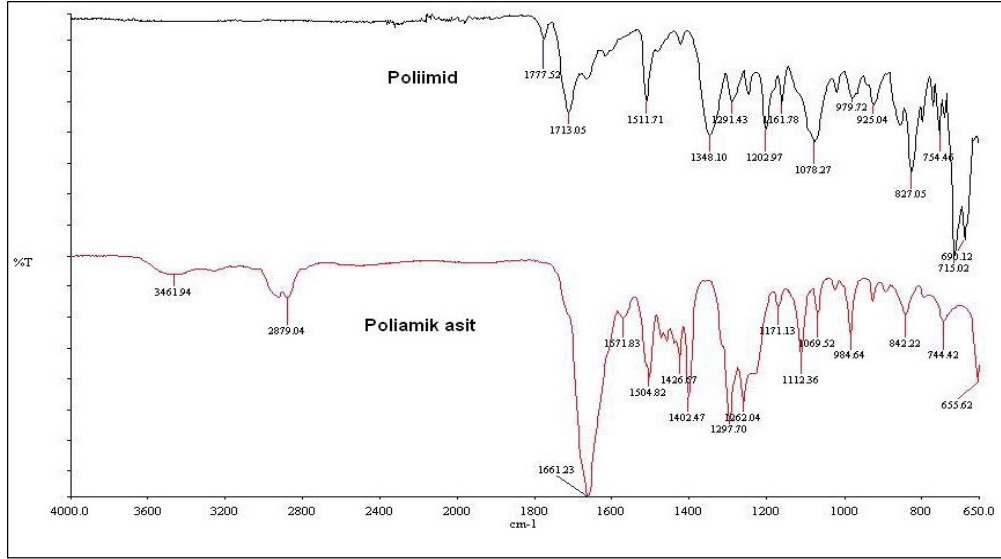
EK-A Poliimid Sentezi ve Karakterizasyonu

Bu tezde 6FDA bazlı kopoliimid membranlar hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Ancak çalışmada kopoliimidlerin yanısıra bazı poliimidlerin sentezine de yer verilmiştir. BTDA-pPDA ve BTDA-mMPD poliimidlerine ait literatür verisine rastlanmadığından 6FDA ile kopoliimid oluşturmada önce homopoliimidlerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Ayrıca genel sentez prosedürlerinin oluşturulabilmesi için 6FDA-ODA ve 6FDA-DAM poliimidlerinin de sentezi yapılmıştır. Bu ekte bu poliimidlerin sentezi ve karakterizasyonu sonucunda elde edilen sonuçlar sunulmaktadır.

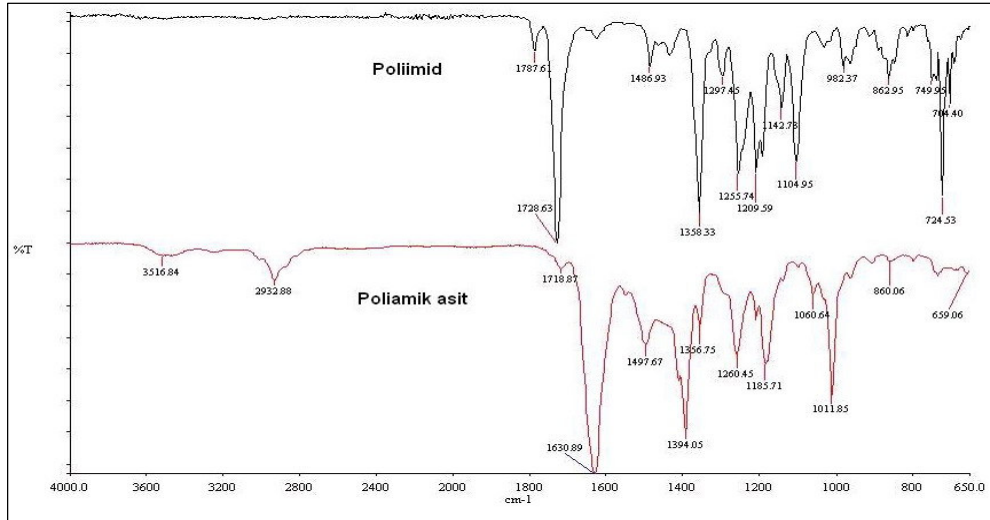
BTDA-pPDA, BTDA-mMPD, 6FDA-ODA poliimidleri ısı yoldan 6FDA-DAM poliimidi ise hem ısı hem de kimyasal yoldan sentezlenmiştir. Sentez sırasında poliamik asit oluşumu ve poliamik asitten poliimide geçiş FTIR spektroskopisi ile izlenmiştir. Poliamik asit sentezinde 1660 cm^{-1} ve 2900 cm^{-1} dalga boylarındaki karakteristik asit pikleri kontrol edilmiştir. Poliimid sentezinde ise 1785 cm^{-1} , 1716 cm^{-1} , 1351 cm^{-1} ve 718 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler izlenmiştir. Şekil A.1-A.4'deki FTIR spektrumları kıyaslandığında poliamik asit pikinin kaybolduğu ve poliamik asitten polimide geçişin gerçekleştiği görülmektedir.

6FDA-DAM poliimidinin ısı sentezinde hazırlanan poliamik asit $300\text{ }\mu\text{m}$ film halinde cam yüzey üzerine dökülüp önce 80°C 'de 2 saat tutulduktan sonra kontrollü olarak ($2^{\circ}\text{C}/\text{dak}$) 100°C , 200°C , 300°C sıcaklıklarına çıkarılıp birer saat bekletilmiştir. Ancak elde edilen filmin cam yüzey üzerinde çatlayıp kırıldığı görülmüştür. Kırılmanın film kalınlığının ince ($300\text{ }\mu\text{m}$) olmasından kaynaklandığı düşünülmüş ve $800\text{ }\mu\text{m}$ kalınlığında film hazırlanıp aynı işlemler uygulanmış; oluşan filmin yine kırılma olduğu görülmüştür. Isıtma sırasında oluşabilecek ısı stresleri azaltmak üzere ısıtma hızı $2^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ 'dan $1^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ 'ya düşürülmüş, fakat bunun da kırılma önleyemediği görülmüştür. 6FDA-DAM filmi ısı yoldan

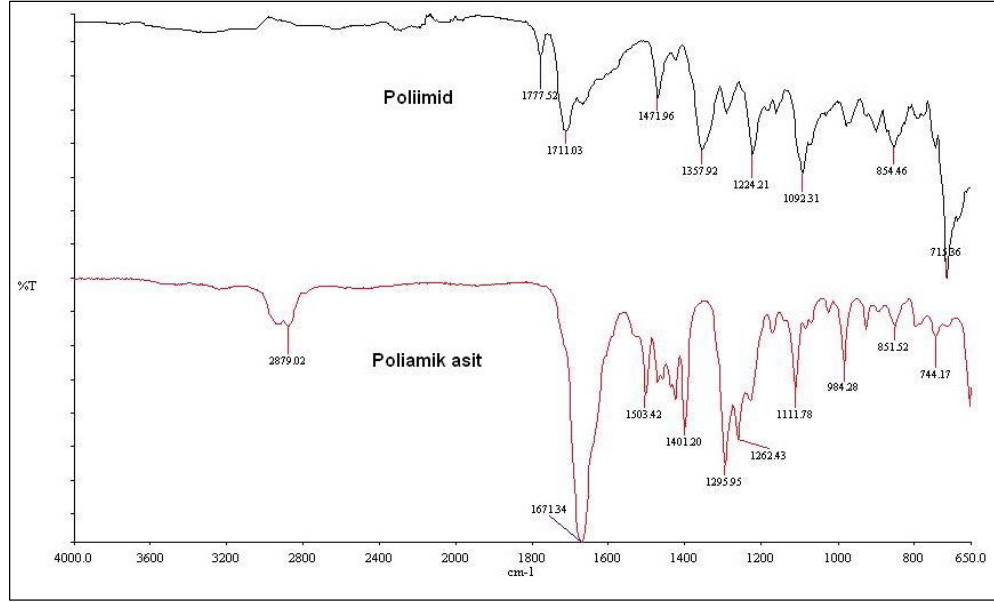
hazırlanamadığından kimyasal senteze geçilmiş, kimyasal yoldan hazırlanan toz halindeki poliimidden THF, diklorometan ve kloroform çözücülerile %3–5 (ağ.) çözeltiler hazırlanıp, bilezik içine dökülerek film elde edilmeye çalışılmış, ancak bu filmlerinde kırılkan olduğu gözlenmiştir. Filmlerdeki kırılkanlık ancak poliamik asit reaksiyonunun 24 saat yerine 48 saat sürdürülmesi ile önlenilebilmiş ve esnek film elde edilebilmiştir. BTDA-pPDA, BTDA-mMPD ve 6FDA-ODA poliimid filmleri ısı yoldan Bölüm 5’te anlatıldığı şekilde sentezlendiğinde esnek film elde edilmiştir



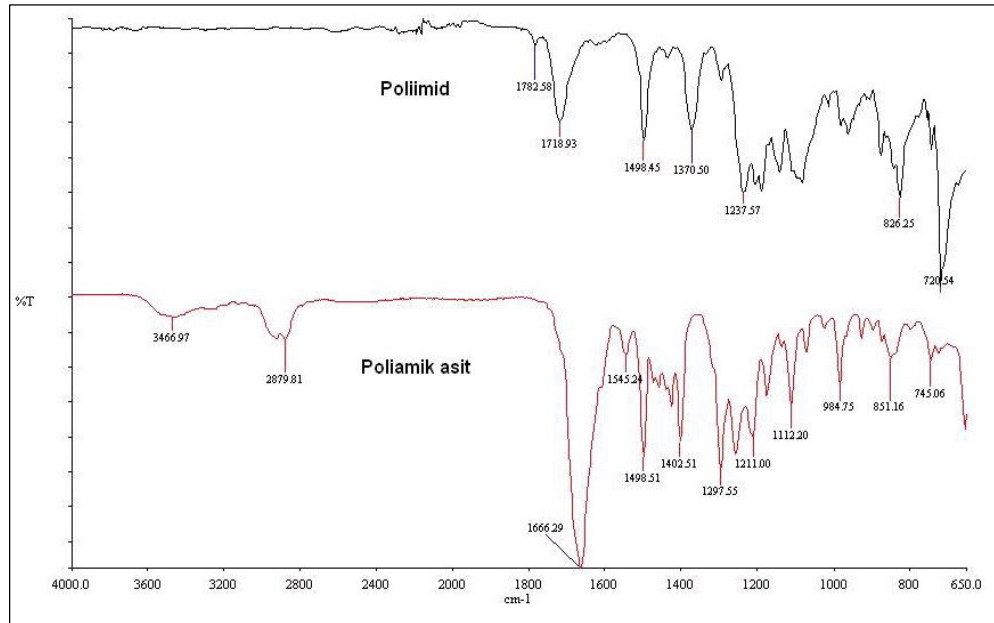
Şekil A.1: Isıl yoldan sentezlenen BTDA-pPDA poliimidinin ve poliamik asitin FTIR spektrumları



Şekil A.2: Isıl yoldan sentezlenen BTDA-mMPD poliimidinin ve poliamik asitin FTIR spektrumları



Şekil A.3: Isıl yoldan sentezlenen 6FDA-ODA poliimidinin ve poliamikasitinin FTIR spektrumları



Şekil A.4: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA-DAM poliimidinin ve poliamikasitinin FTIR spektrumları (poliamik asit sentez süresi: 48 saat)

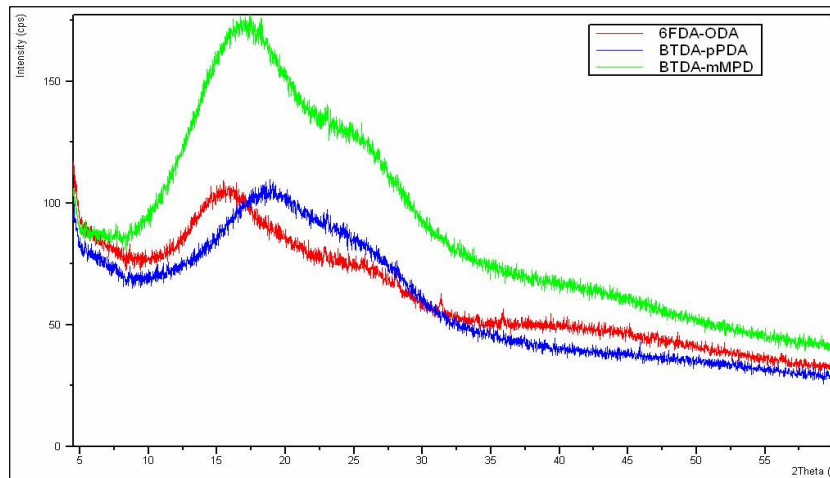
Hazırlanan poliimidlerin GPC ile belirlenen molekül ağırlıkları Tablo A.1’de verilmiştir. BTDA-pPDA, BTDA-mMPD poliimidleri THF içerisinde çözünmediklerinden molekül ağırlıkları GPC ile belirlenememiştir. Hazırlanan poliimidlerin molekül ağırlıkları oldukça yüksek olup poliimidlerden beklenen büyüklükte (2-2.8) polidispersite değerleri elde edilmiştir. 6FDA-DAM sentezinde ısı yoldan sentezlenen poliimidin kimyasal yoldan sentezlenene kıyasla daha yüksek molekül ağırlığına sahip olduğu görülmüştür.

Isıl yoldan sentezlenen poliimid filmlerinin ve poliimid tozlarının WA-XRD grafikleri Şekil A.5’de, hesaplanan “d-spacing” değerleri ise Tablo A.2’de verilmektedir.

Tablo A.1: Hazırlanan poliimidlerin molekül ağırlıkları

Poliimid	Molekül Ağırlık (M_w)	Polidispersite İndisi
6FDA-DAM (IS)	4.03×10^4	1.78
6FDA-DAM ¹ (KS)	2.47×10^4	2.20
6FDA-ODA (IS)	4.62×10^4	2.22

KS: Kimyasal sentez IS: Isıl sentez ¹: Poliamik asit sentezi 48 saat sürdürülmüştür



Şekil A.5: Hazırlanan poliimidlerin WA-XRD desenleri

BTDA-pPDA, BTDA-mMPD, 6FDA-DAM poliimidlerinde iki "d-spacing" değeri belirlenmiştir. İkinci değer Tablo A.2'de parantez içinde verilmiştir. Poliimidler ikinci "d-spacing" değerini 3.3-3.4 Å arasında göstermişlerdir. Bölüm 6'da anlatıldığı gibi iki "d-spacing" varlığı serbest hacmin bimodal dağılımını gösterirken, 3.3 ve 3.4 Å daki "d-spacing" değerleri çok sıkı paketlenmiş polimer matris kısımlarını göstermektedir. En düşük "d-spacing" değerini BTDA-pPDA filmi göstermekte; BTDA-mMPD, 6FDA-ODA ve 6FDA-DAM sırasıyla "d-spacing" değeri artmaktadır. Bu da Bölüm 4'te anlatılan serbest hacim değerleri arasındaki ilişki (6FDA > BTDA) ile uyum göstermektedir. Başka bir ifadeyle serbest hacim arttıkça "d-spacing" değeri artmaktadır

Tablo A.2: Hazırlanan poliimidlerin "d-spacing" değerleri

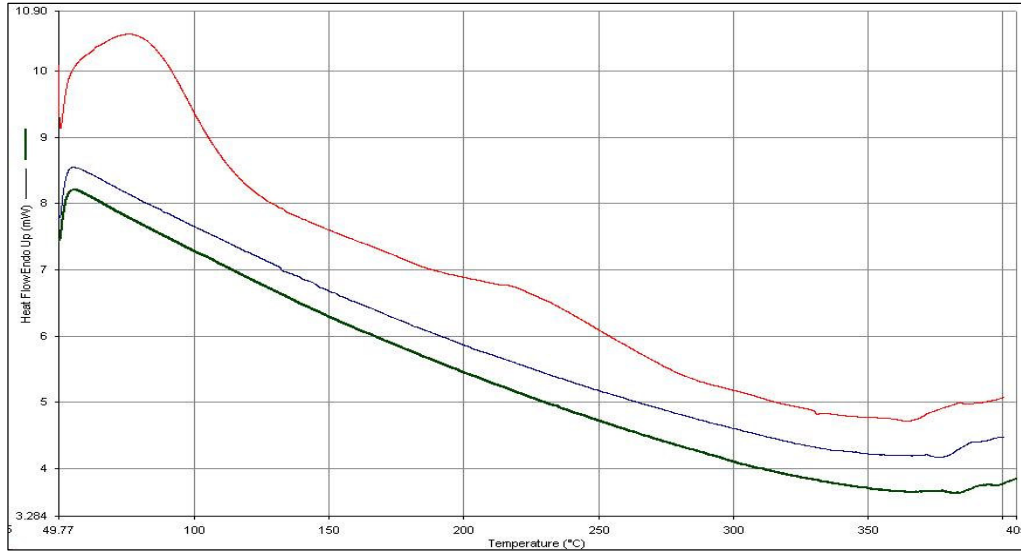
Poliimid	"d-spacing" Değeri (Å)
BTDA-pPDA (IS)	4.76
BTDA-mMPD (IS)	5.30 (3.4)
6FDA-ODA (IS)	5.66 (3.4)
6FDA-DAM ¹ (KS)	5.70 (3.3)
KS: Kimyasal sentez IS: Isıl sentez ¹ : Poliamik asit sentezi 48 saat sürdürülmüştür	

Poliimidlerin "d-spacing" değerleri karşılaştırıldığında, poliamik asit sentez aşaması 48 saat sürdürülen 6FDA-DAM poliimidinin en yüksek değeri verdiği belirlenmiştir. Bunun nedeninin, diamin yapısındaki fenil halkasına bağlı üç adet metil grubunun serbest hacmi arttırmasından dolayı olduğu sonucuna varılmıştır.

Poliimidlerin hesaplanan T_g değerleri Tablo A.3'de, kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA-DAM poliimidinin DSC termogramı Şekil A.6'da verilmiştir.

Tablo A.3: Poliimidlerin camsı geçiş sıcaklıkları

Poliimid	Camsı Geçiş Sıcaklığı (T _g , °C)
BTDA-mMPD (IS)	350
6FDA-ODA (IS)	282
6FDA-DAM ¹ (KS)	385
KS: Kimyasal sentez IS: Isıl sentez ¹ Poliamik asit sentezi: 48 saat	



Şekil A.6: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA-DAM poliimidinin DSC termogramı (poliamik asit sentez süresi: 48 saat, kırmızı: 1.tarama, mavi: 2.tarama, yeşil: 3.tarama)

Kimyasal yoldan elde edilen 6FDA-DAM poliimidlerinin DSC termogramlarına bakıldığında ilk taramalarında 200-250°C arasında Bölüm 6’da kopoliimidlerde de rastlanan endotermik pikler görülürken, ikinci taramada bu piklerin yok olduğu görülmektedir. İmidleşmenin tamamlanmamasından dolayı poliimidlerin yapılarında az miktarda da olsa poliamik asit barındırmaları ve bu poliamik asitin 200-250°C’lerde tepkimeye girerek poliimide çevrilmesi bu endotermik piklerin varlığına neden olmaktadır.

Yapısında fenil halkasına bağlı üç adet metil grubu içeren diamin kullanılarak sentezlenen 6FDA-DAM poliimidinin en yüksek T_g değerine sahip olduğu

belirlenmiştir. Metil gruplarının fenil halkasının rotasyonunu sınırlandırarak poliimidi rijit yapmalarından dolayı 6FDA-DAM yüksek T_g değeri göstermiştir.

Isıl sentezle esnek film halinde elde edilebilen BTDA-pPDA ve BTDA-mMPD poliimidlerinin O_2 , N_2 , CO_2 ve CH_4 gazları için $28^\circ C$ 'de, 4 atm besleme basıncında ölçülen geçirgenlik değerleri ve bu değerler kullanılarak hesaplanan ideal seçicilikleri Tablo A.4'de verilmiştir.

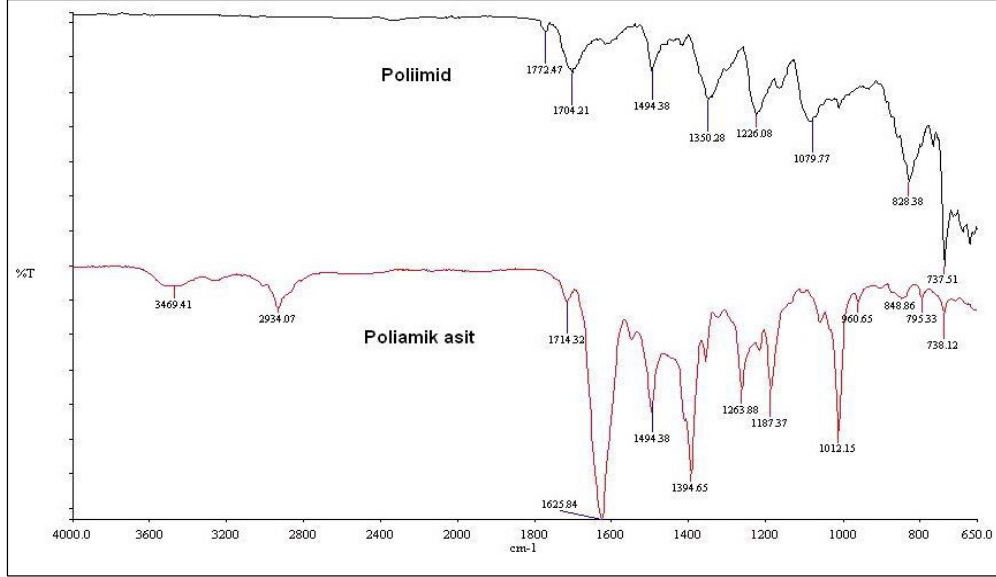
BTDA-pPDA ve BTDA-mMPD poliimidleri kıyaslandığında, fenil halkasına bağlı metil grupları içeren diaminden sentezlenen poliimidlerin daha yüksek geçirgenliğe sahip olurken seçiciliklerinin daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Tablo A.4: Hazırlanan poliimidlerin geçirgenlik katsayısı ve ideal seçicilik değerleri

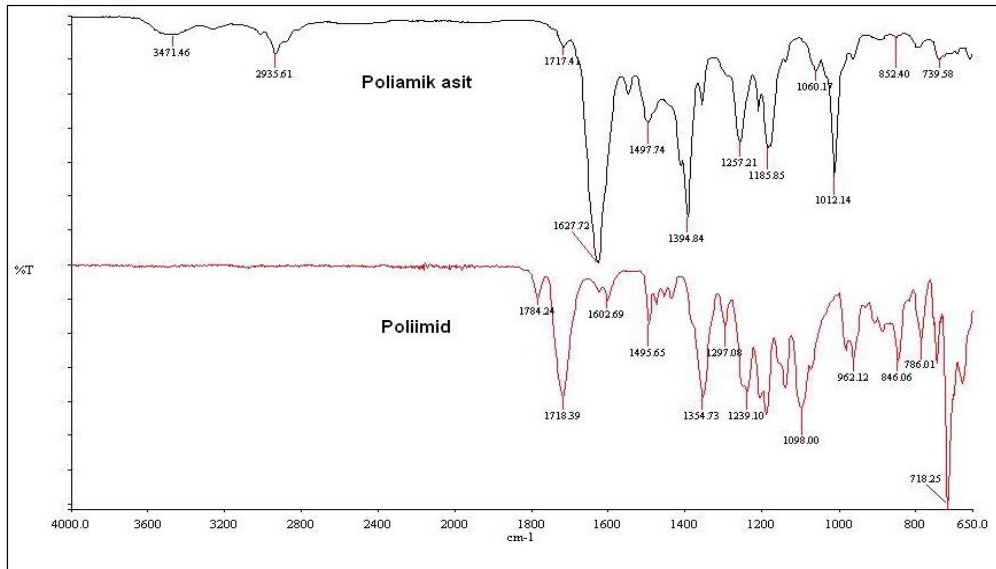
Poliimid	P_{O_2}	P_{N_2}	P_{CO_2}	P_{CH_4}	α_{O_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}
BTDA-pPDA	0.023	0.003	0.096	0.0026	7.7	36.9
BTDA-mMPD	0.126	0.023	0.509	0.021	5.5	23.9

Ek-B Hazırlanan kopoliimidlerin FTIR spektrumları

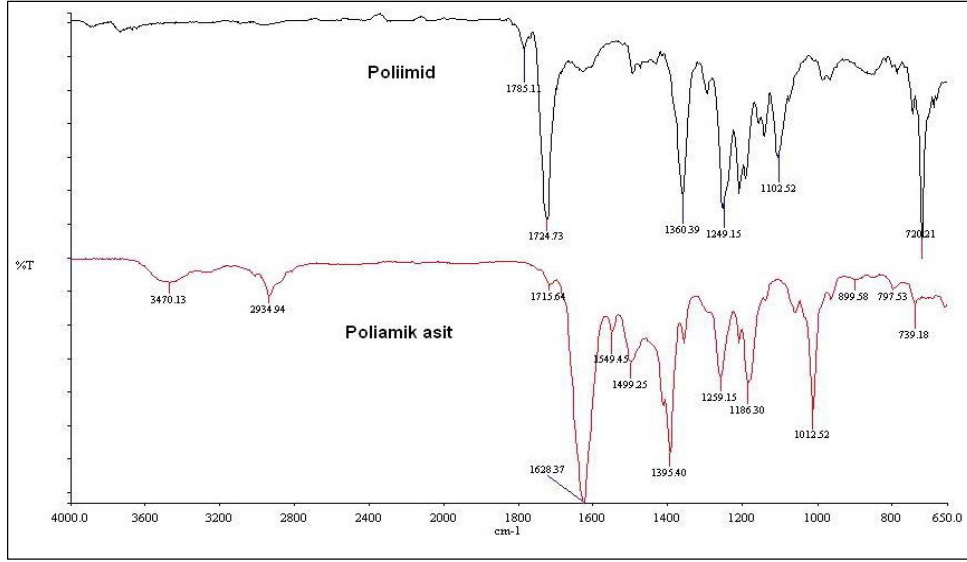
Bu bölümde iki aşamalı sentez yöntemiyle tez kapsamında hazırlanan kopoliimidlere ve poliamik asitlerine ait FTIR spektrumları sunulmuştur



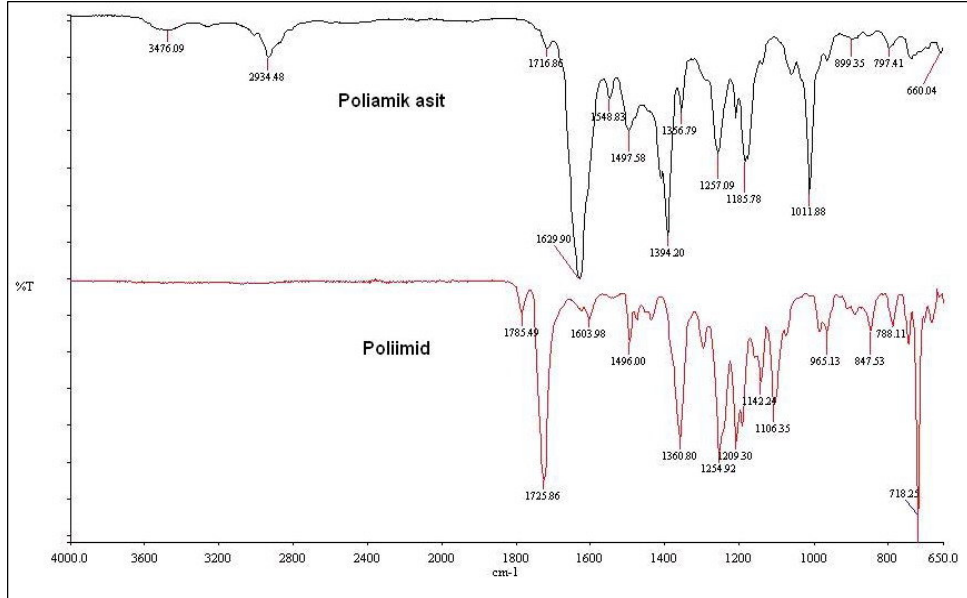
Şekil B.1: Isıl yoldan sentezlenen BPDA-ODA/DAM kopoliimidinin ve poliamikasitinin FTIR spektrumları



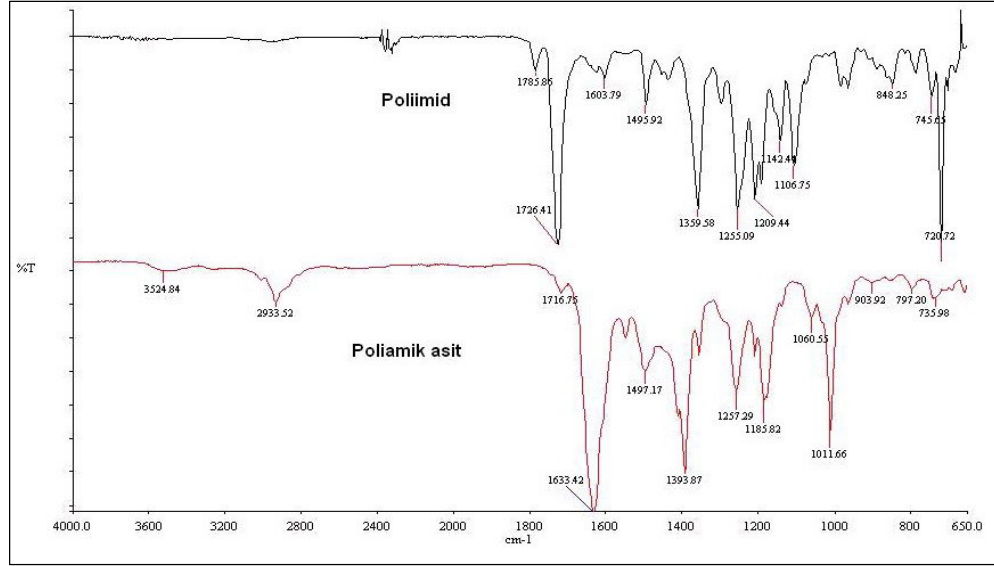
Şekil B.2: Isıl yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/mMPD kopoliimidinin ve poliamikasitinin FTIR spektrumları



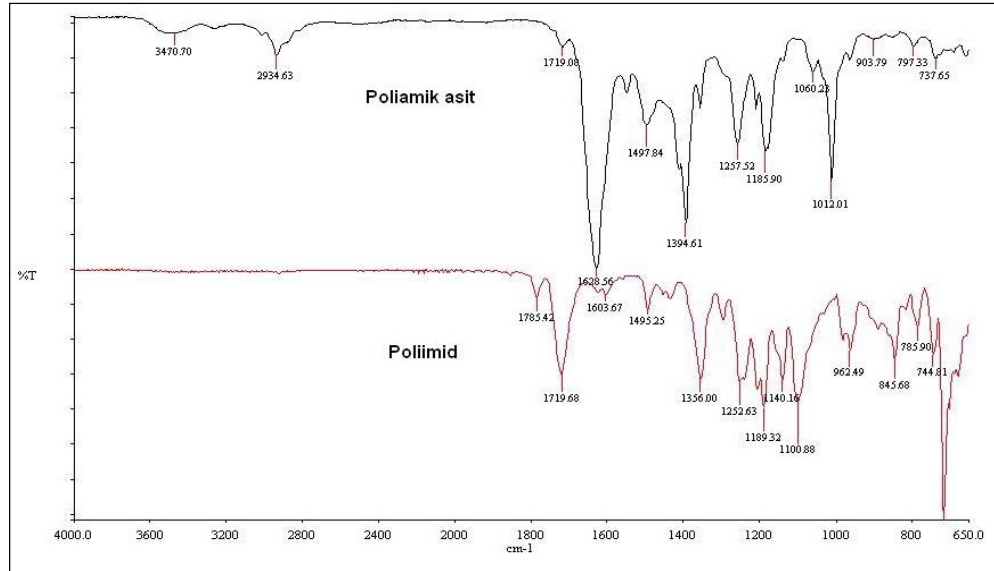
Şekil B.3: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/mMPD kopoliimidinin ve poliamikasitinin FTIR spektrumları (poliamik asit sentez süresi: 24 saat)



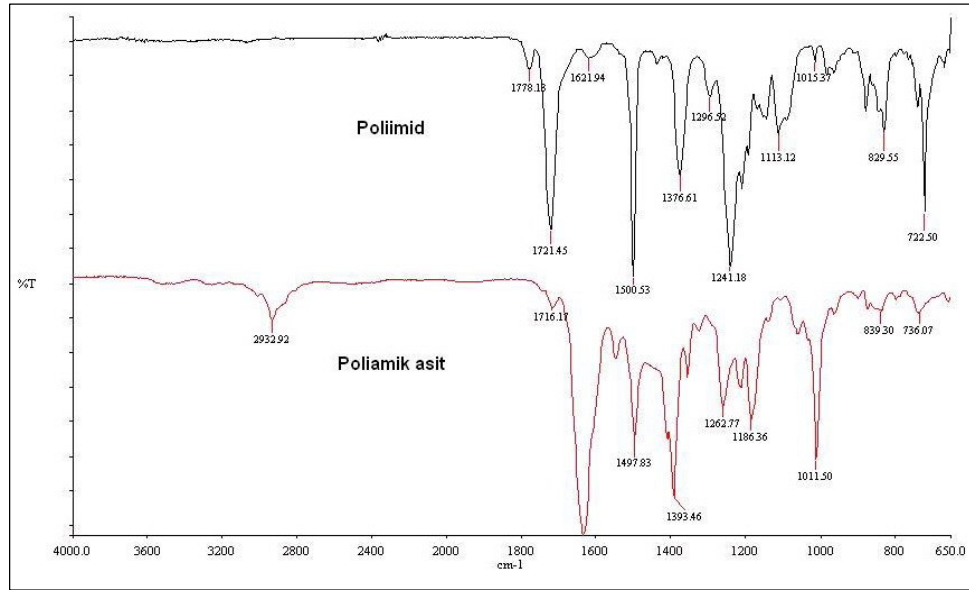
Şekil B.4: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/mMPD kopoliimidinin ve poliamikasitinin FTIR spektrumları (poliamik asit sentez süresi: 48 saat)



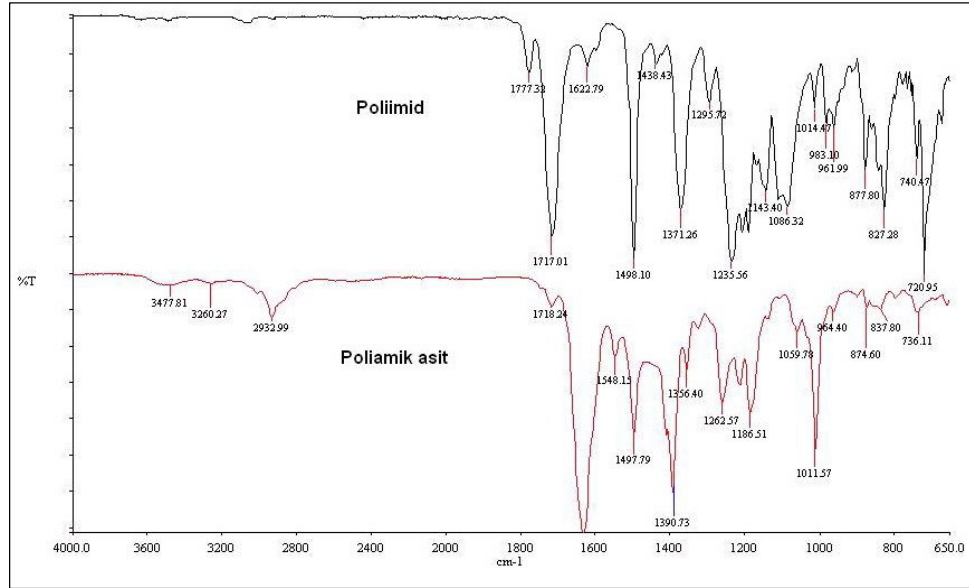
Şekil B.5: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/DAM kopoliimidinin ve poliamikasinin FTIR spektrumları (poliamik asit sentez süresi: 48 saat)



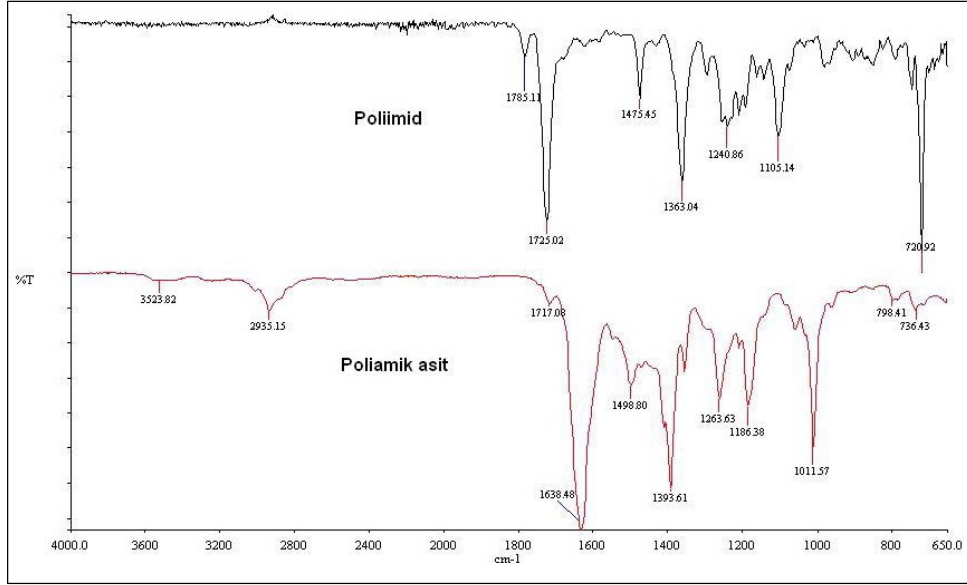
Şekil B.6: Isıl yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/DAM kopoliimidinin ve poliamikasinin FTIR spektrumları



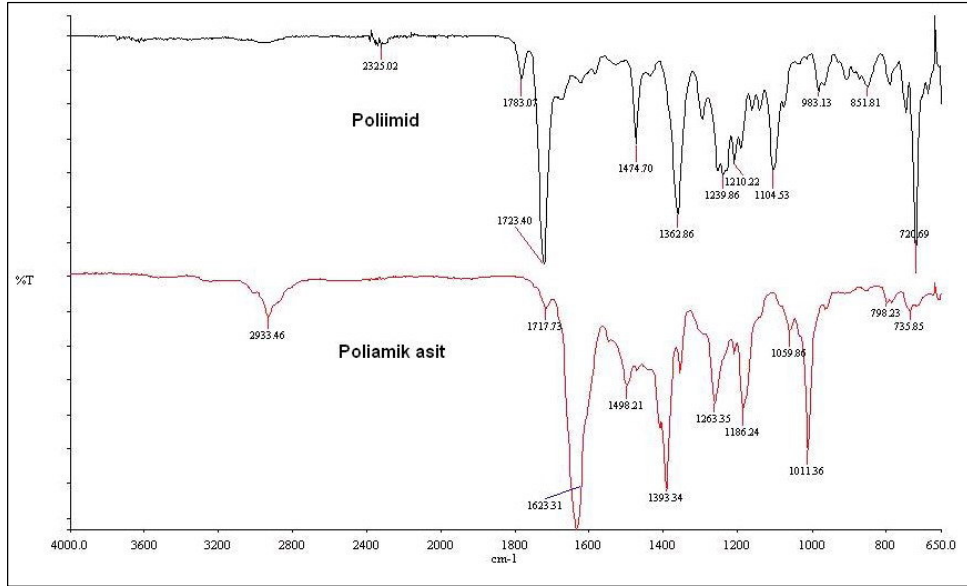
Şekil B.7: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA/BPDA-ODA kopoliimidinin ve poliamikasitinin FTIR spektrumları (poliamik asit sentez süresi: 24 saat)



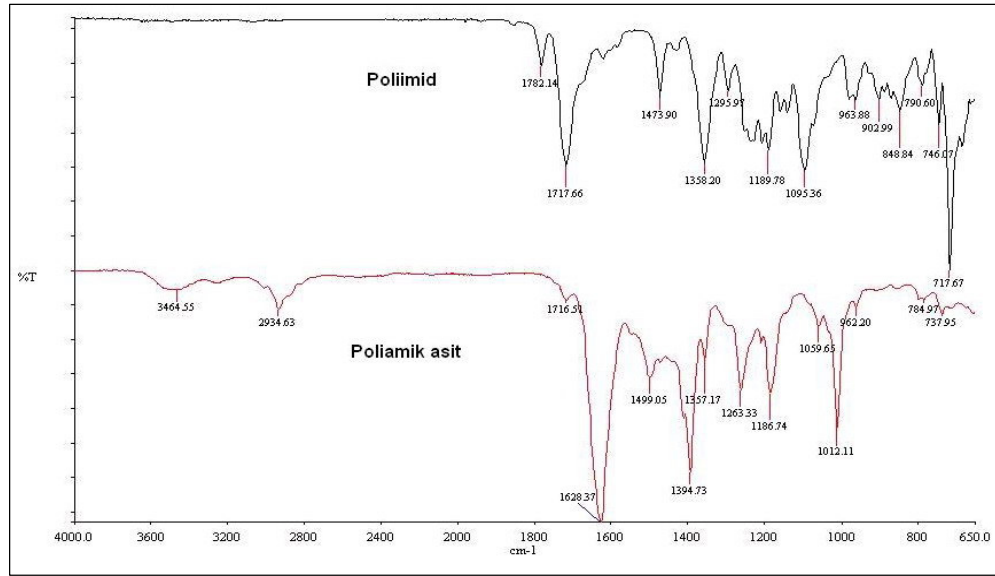
Şekil B.8: Isıl yoldan sentezlenen 6FDA/BPDA-ODA kopoliimidinin ve poliamikasitinin FTIR spektrumları



Şekil B.9: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA/BTDA-mMPD kopoliimidinin ve poliamikasitinin FTIR spektrumları (poliamik asit sentez süresi: 24 saat)



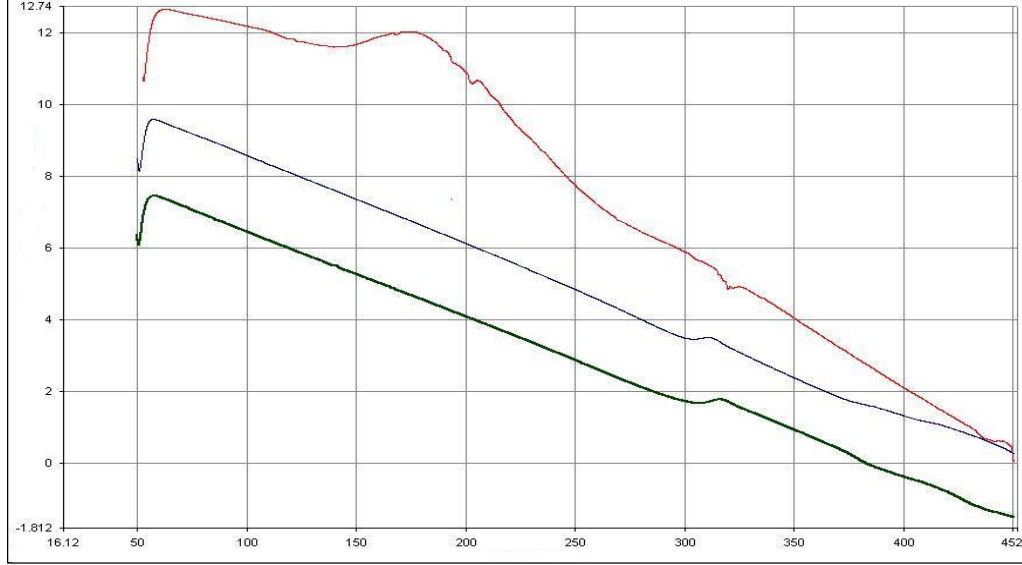
Şekil B.10: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA/BTDA-mMPD kopoliimidinin ve poliamikasitinin FTIR spektrumları (poliamik asit sentez süresi: 48 saat)



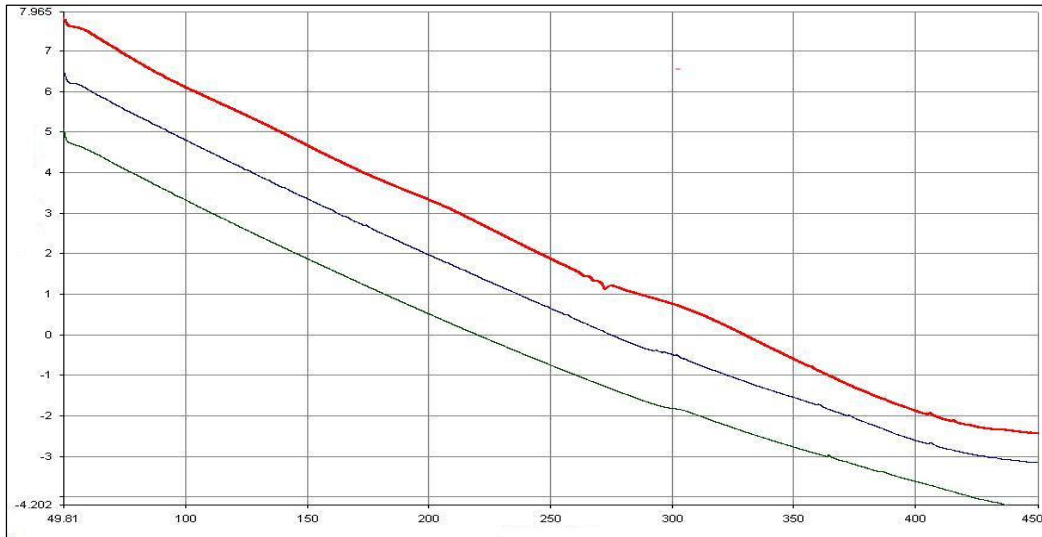
Şekil B.11: Isıl yoldan sentezlenen 6FDA/BTDA-mMPD kopoliimidinin ve poliamikasitinin FTIR spektrumları

EK-C Hazırlanan kopoliimidlerin DSC ve TGA Analizi Grafikleri

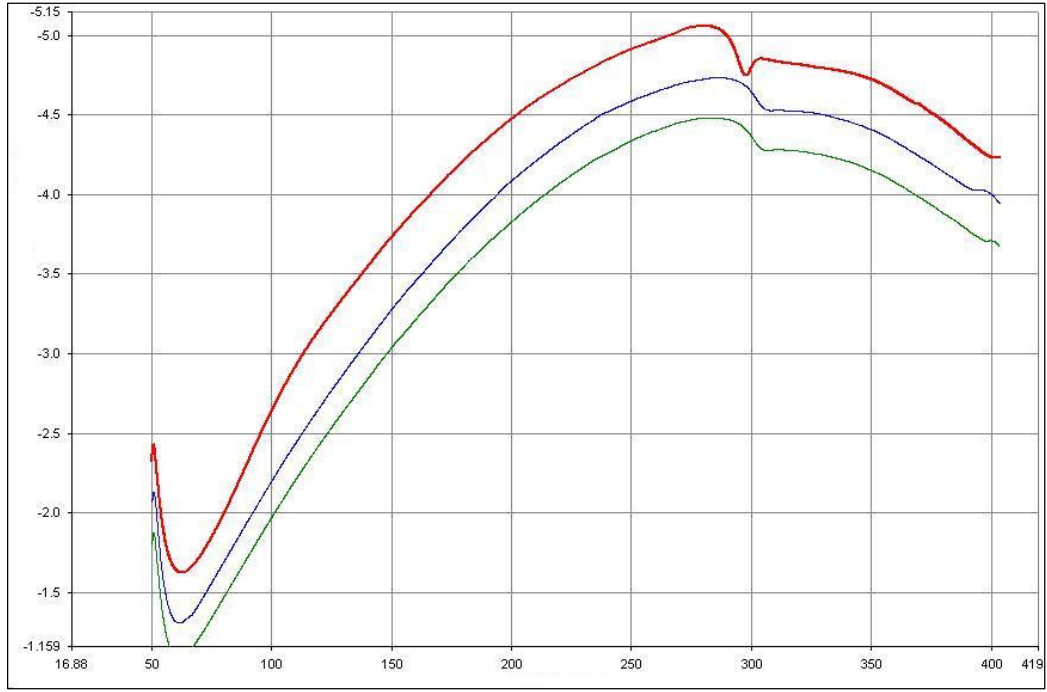
Bu bölümde termal ve kimyasal yoldan sentezlenen kopolimidlerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) grafikleri sunulmuştur.



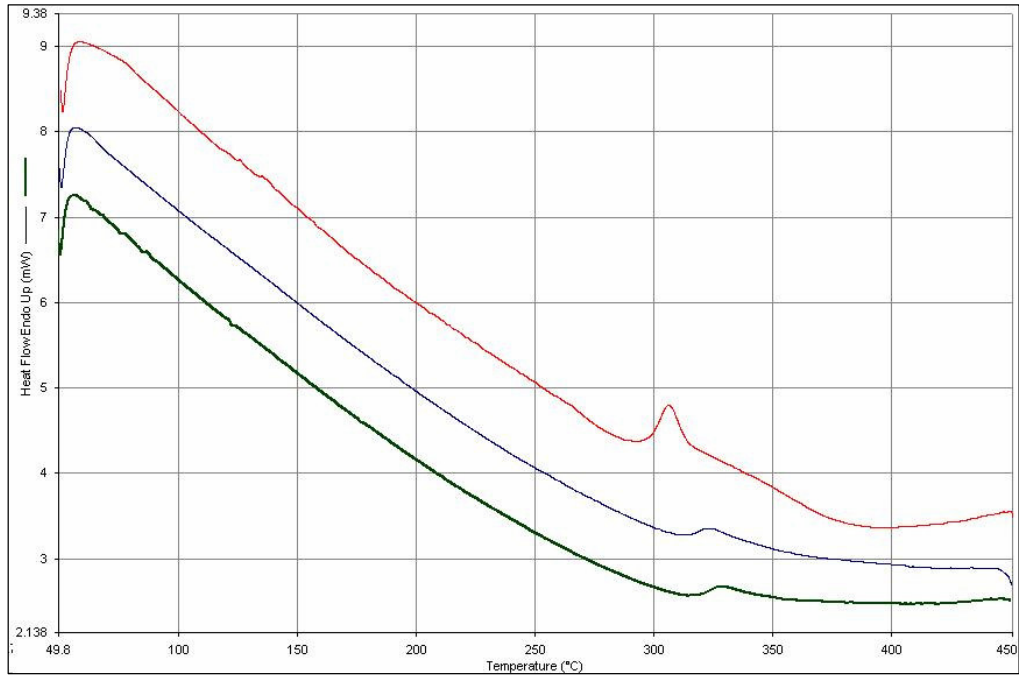
Şekil C.1: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/mMPD kopolimidinin DSC termogramı (poliamikasit sentez süresi: 24 saat, kırmızı: 1.tarama, mavi: 2.tarama, yeşil: 3.tarama)



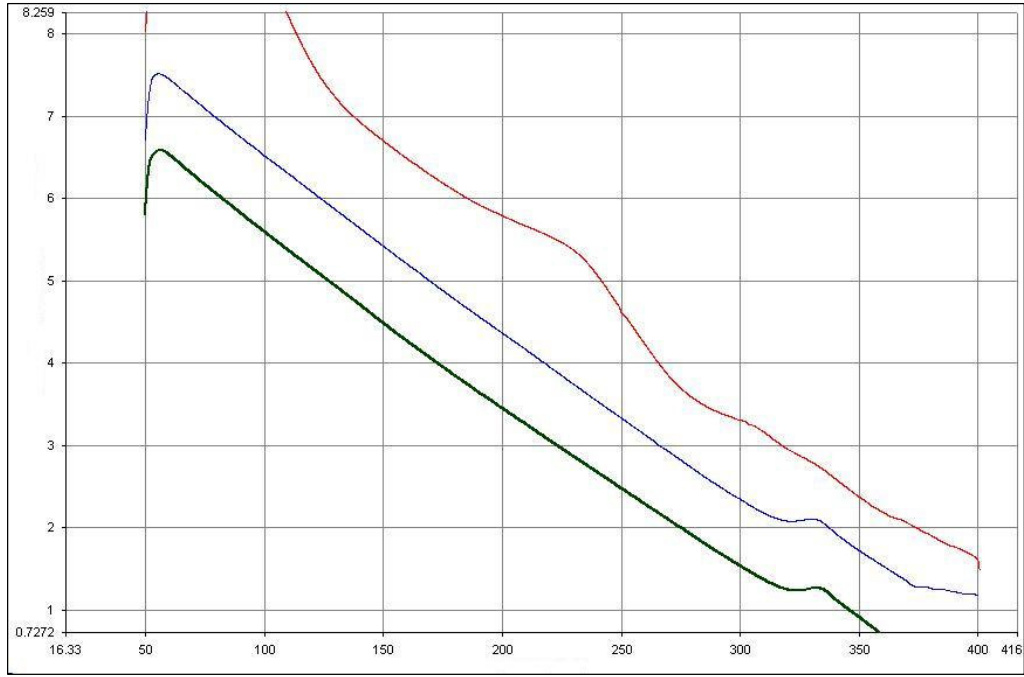
Şekil C.2: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA/BPDA-ODA kopolimidinin DSC termogramı (kırmızı: 1.tarama, mavi: 2.tarama, yeşil: 3.tarama)



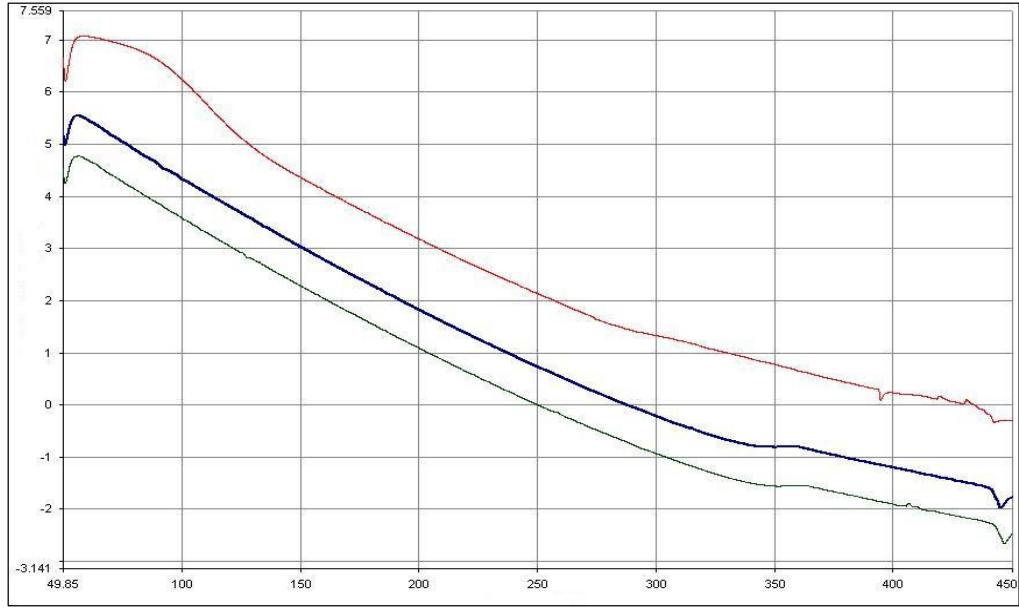
Şekil C.3: Isıl yoldan sentezlenen 6FDA/BPDA-ODA kopoliimidinin DSC termogramı (kırmızı: 1.tarama, mavi: 2.tarama, yeşil: 3.tarama)



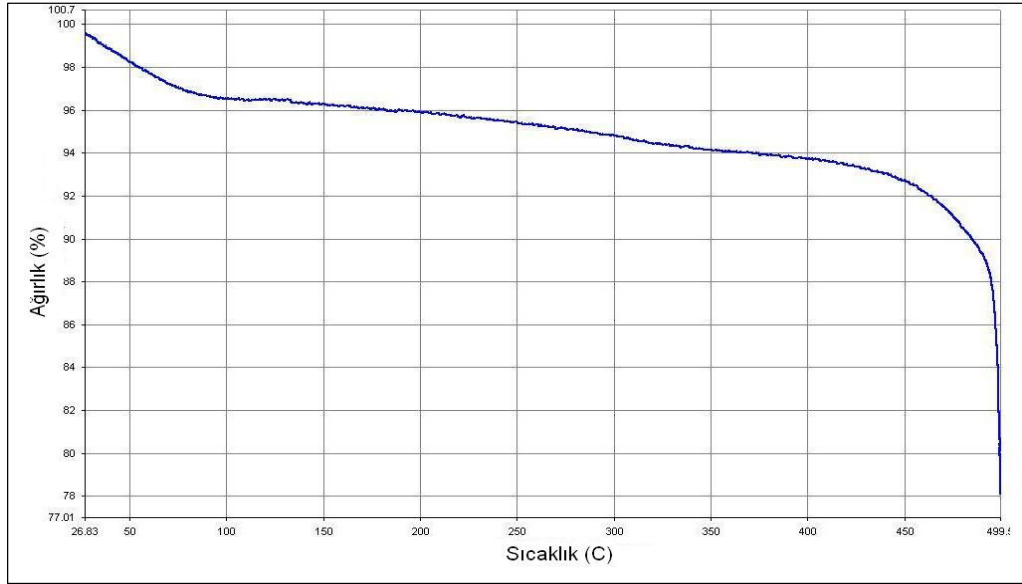
Şekil C.4: Isıl yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/DAM kopoliimidinin DSC termogramı (kırmızı: 1.tarama, mavi: 2.tarama, yeşil: 3.tarama)



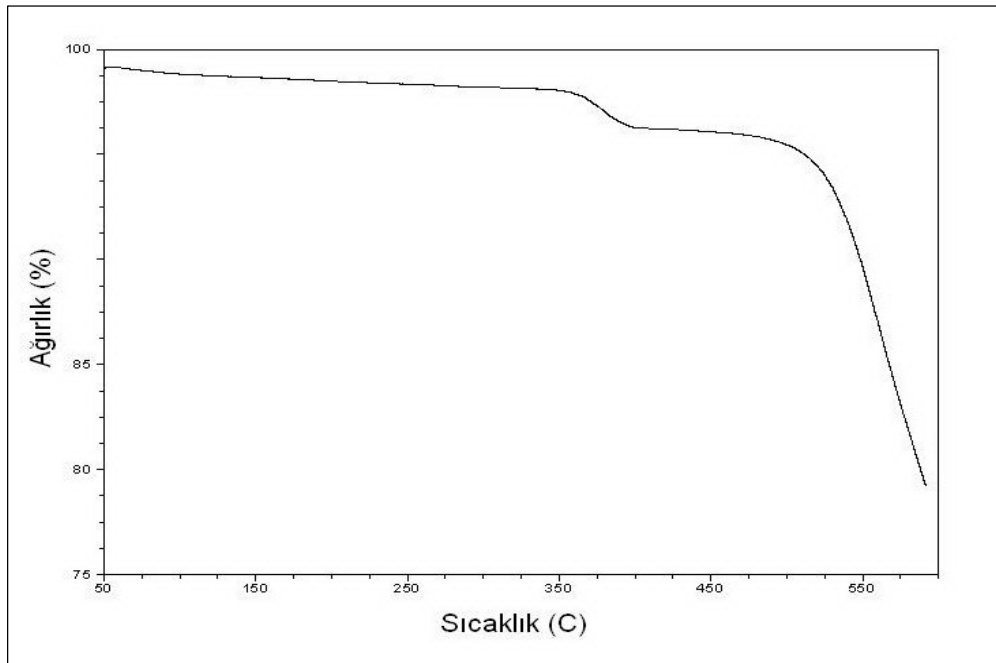
Şekil C.5: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA/BTDA-mMPD kopoliimidinin DSC termogramı (poliamikasit sentez süresi: 24 saat, kırmızı: 1.tarama, mavi: 2.tarama, yeşil: 3.tarama)



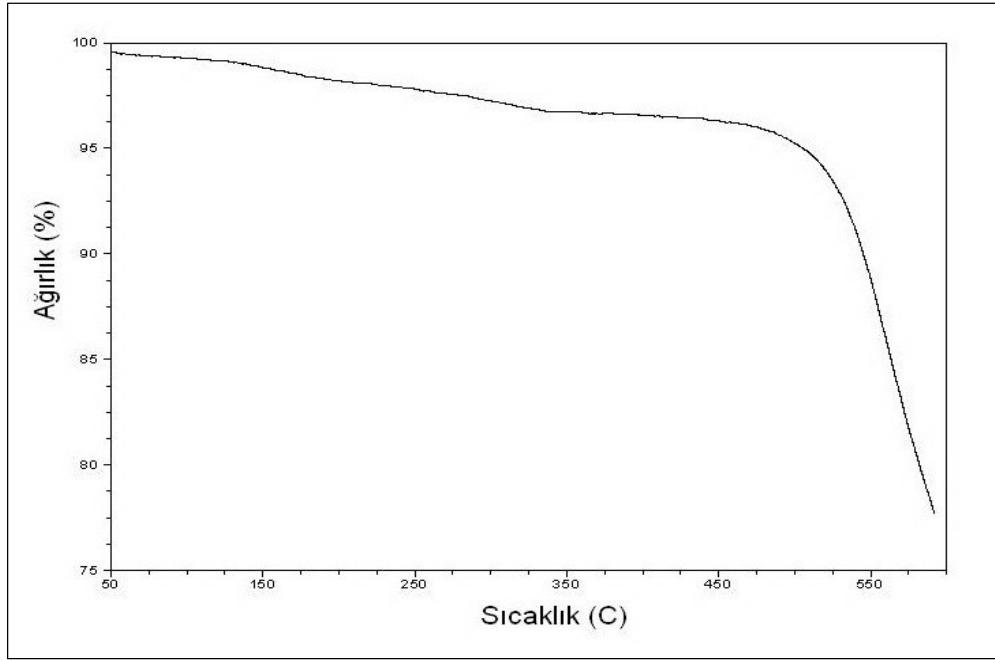
Şekil C.6: Isıl yoldan sentezlenen 6FDA/BTDA-mMPD kopoliimidinin DSC termogramı (kırmızı: 1.tarama, mavi: 2.tarama, yeşil: 3.tarama)



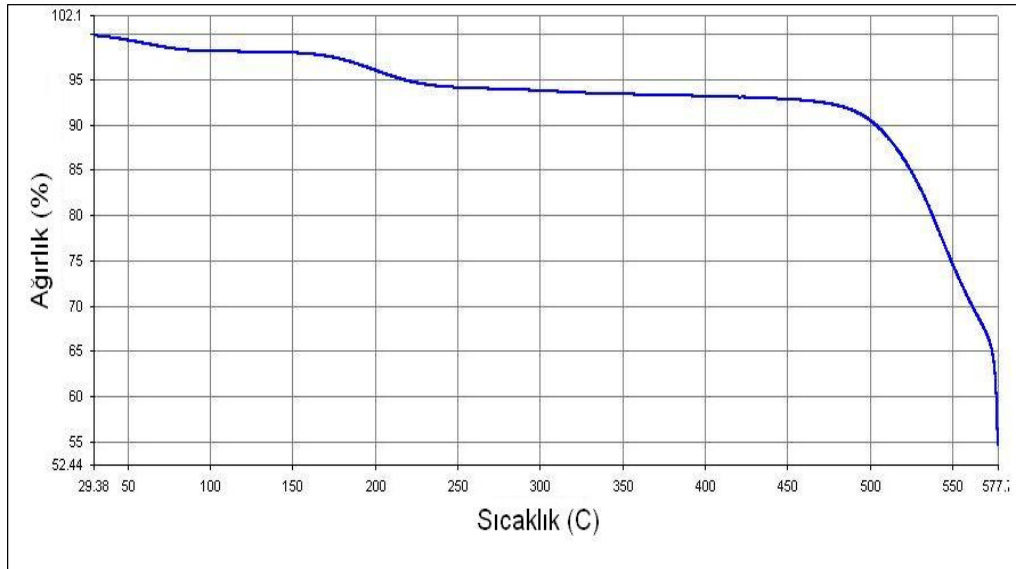
Şekil C.7: Isıl yoldan sentezlenen BPDA-ODA/DAM kopoliimidinin TGA grafiği



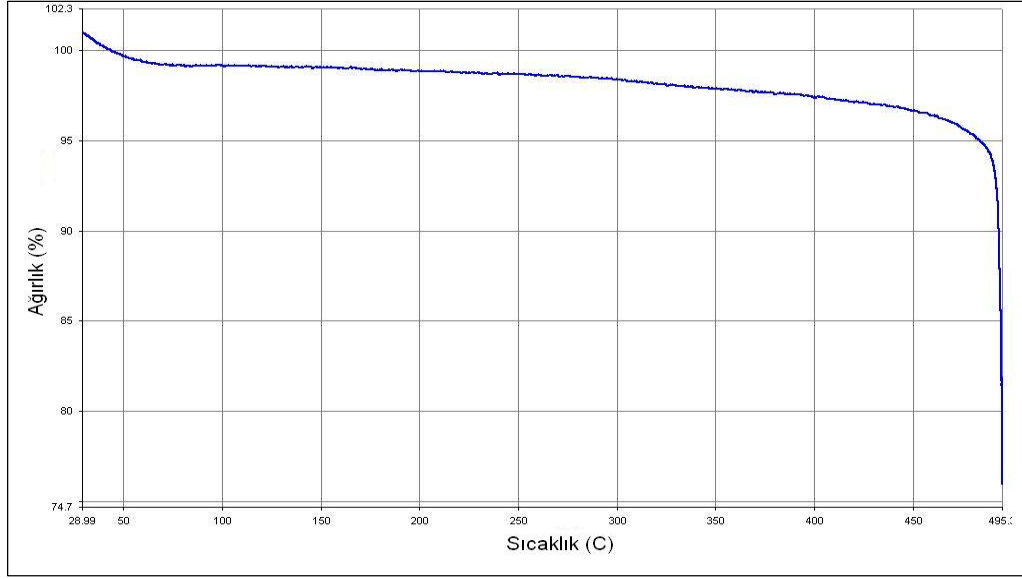
Şekil C.8: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA/BPDA-ODA kopoliimidinin TGA grafiği



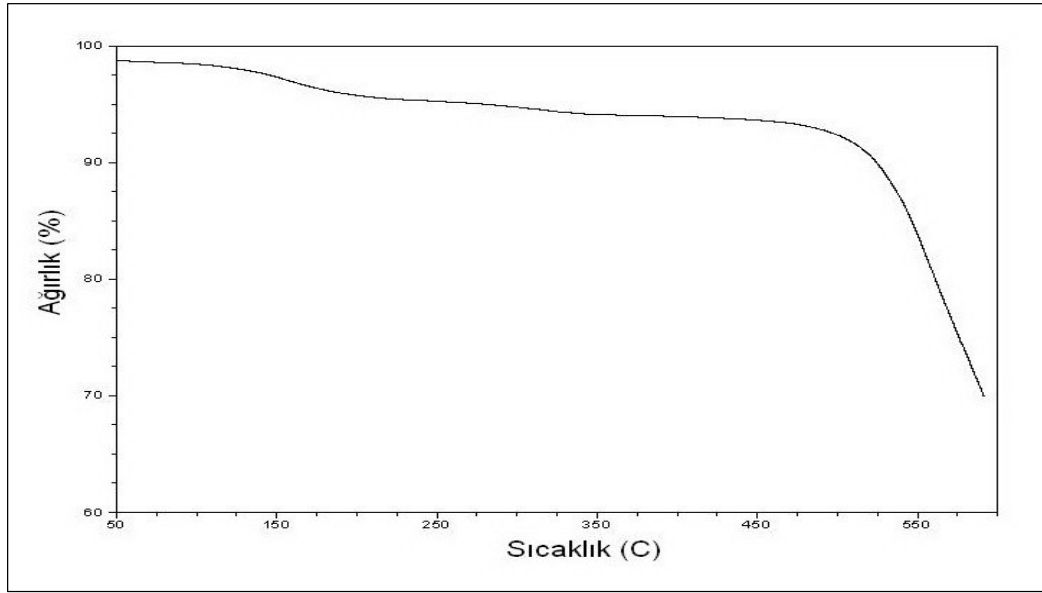
Şekil C.9: Isıl yoldan sentezlenen 6FDA/BPDA-ODA kopoliimidinin TGA grafiği



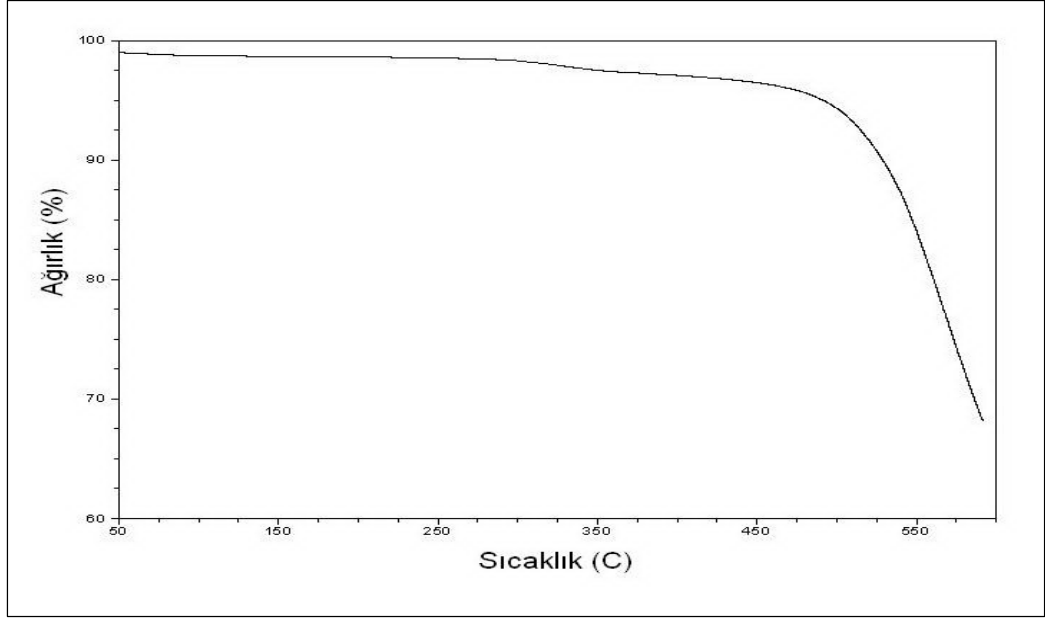
Şekil C.10: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/DAM kopoliimidinin TGA grafiği (poliamikasit sentez süresi: 48 saat)



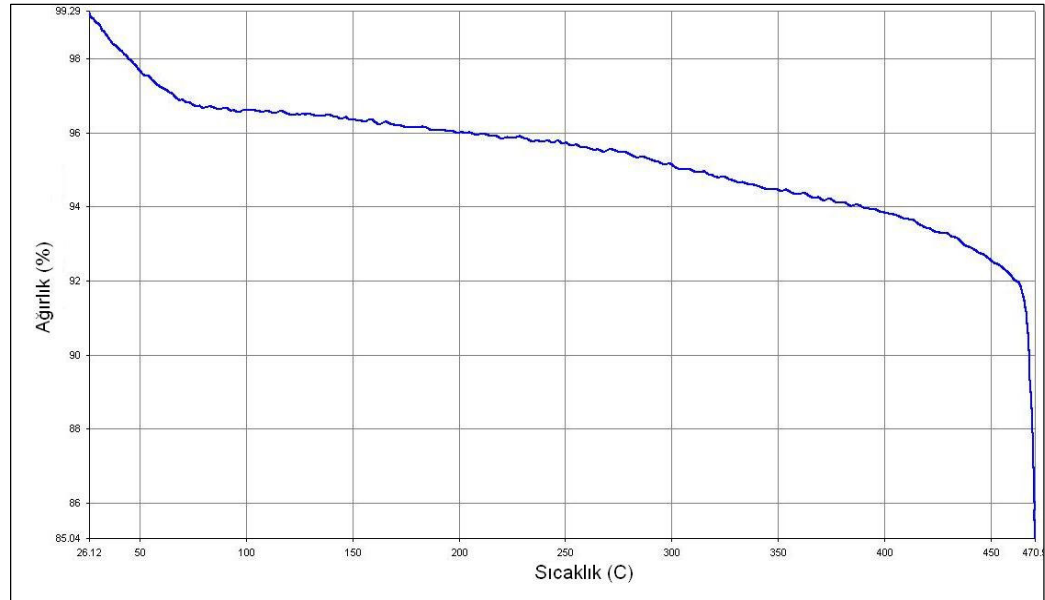
Şekil C.11: Isıl yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/DAM kopoliimidinin TGA grafiği



Şekil C.12: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/mMPD kopoliimidinin TGA grafiği (poliamik asit sentez süresi: 48 saat)



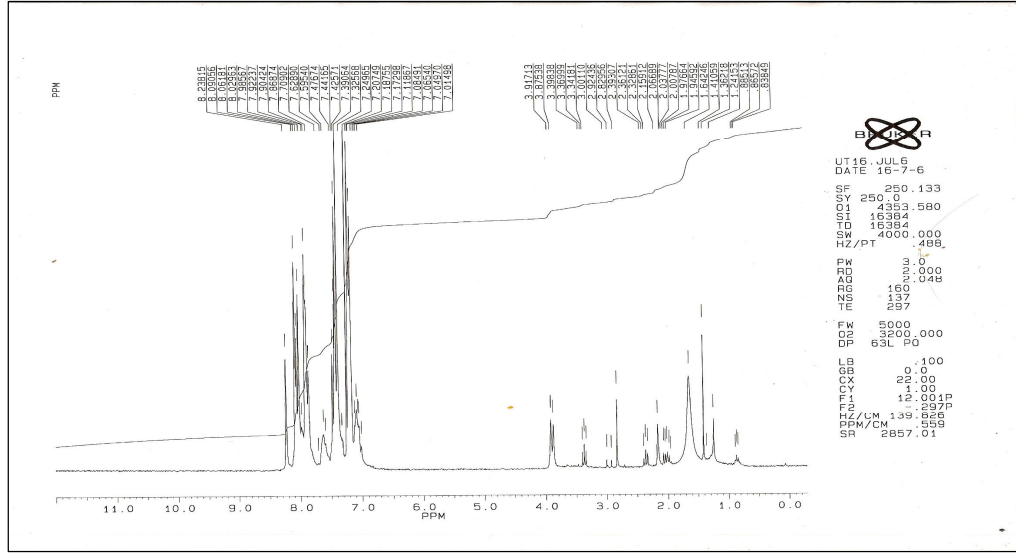
Şekil C.13: Isıl yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/mMPD kopoliimidinin TGA grafiği



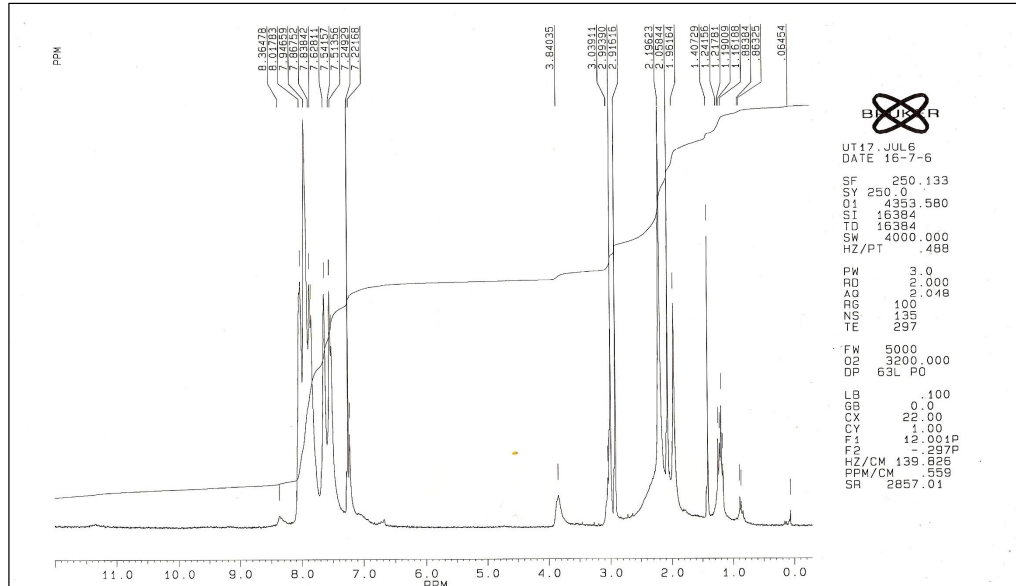
Şekil C.14: Isıl yoldan sentezlenen 6FDA/BTDA-mMPD kopoliimidinin TGA grafiği

EK-D Hazırlanan kopoliimidlerin 1H-NMR Analizi Grafikleri

Bu bölümde termal ve kimyasal yoldan sentezlenen kopoliimidlerin 1H-NMR grafikleri sunulmuştur.



Şekil D.1: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA/BPDA-ODA kopoliimidinin 1H-NMR grafiği



Şekil D.2: Kimyasal yoldan sentezlenen 6FDA-mPDA/DAM kopoliimidinin 1H-NMR grafiği (poliamik asit sentez süresi: 48 saat)

ÖZGEÇMİŞ

Ömer Orçun ER, 1980 yılında Trabzon’da doğdu. İlk ve orta eğitimini Trabzon’da tamamladıktan sonra 1998 yılında Ortadoğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde lisans eğitimine başladı ve aynı bölümden 2003 yılında mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans öğrenimine başladı ve halen aynı bölümde çalışmalarını sürdürmektedir.