

Fatma KURŞUN

T.C.
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Doktora Tezi

Poli(vinil alkol)-aşı-Poli(N-izopropilakrilamid)
ve Poli(vinil alkol)-aşı-Poli(N-Hidroksimetilakrilamid) Kopolimerinin
Sentezi, Karakterizasyonu ve Pervaporasyon, Evapomasyon, Sıcaklık Farklı
Evapomasyonda Kullanımı

Fatma KURŞUN

KÜ 2016

ARALIK 2016

T.C.
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Poli(vinil alkol)-aşı-Poli(N-izopropilakrilamid)
ve Poli(vinil alkol)-aşı-Poli(N-Hidroksimetilakrilamid) Kopolimerinin
Sentezi, Karakterizasyonu ve Pervaporasyon, Evapomasyon, Sıcaklık Farklı
Evapomasyonda Kullanımı

Fatma KURŞUN

ARALIK 2016

Bu çalışmamı
uzun ve meşakkatlı bu süreçte her zaman yanımnda olan
sevgilerini ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen
her birini canımdan çok sevdiğim değerli

‘‘KURŞUN’’ ailesine

ve özellikle annem Hatice KURŞUN’a

biricik babam Mevlt KURŞUN’a

canım ablam őerife KURŞUN’a

ithaf ediyorum.

ÖZET

POLİ(VİNİL ALKOL)-aşı-POLİ(N-İZOPROPİLAKRİLAMİD) ve POLİ(VİNİL ALKOL)-aşı-poli(N-HİDROKSİMETİLAKRİLAMİD) KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE PERVAPORASYON, EVAPOMASYON, SICAKLIK FARKLI EVAPOMASYONDA KULLANIMI

KURŞUN, Fatma

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Nuran IŞIKLAN

Aralık 2016, 162 sayfa

Çalışmanın birinci bölümünde, sıcaklığa duyarlı poli(vinil alkol)-aşı-poli(N-izopropilakrilamid) (PVA-aşı-PNIPAAm) membranlarının geliştirilerek, izopropil alkol/su (İPA/su) karışımlarının, pervaporasyon yöntemiyle ayrılması amaçlanmıştır. PVA-aşı-PNIPAAm kopolimerler mikrodalga destekli aşırı kopolimerizasyonla sentezlenmiştir. Kopolimer yapıları element analizi, FTIR, TGA/DTGA/DSC, ¹H-NMR, katı-¹³C-NMR ve SEC ile karakterize edilmiştir. PVA-aşı-PNIPAAm kopolimerler membran haline getirilip ısı olarak çapraz bağlanmıştır. PVA-aşı-PNIPAAm membran yapıları TGA/DTGA/DSC, XRD, SEM ve AFM ile karakterize edilmiştir. PVA-aşı-PNIPAAm'nin aşırı yüzdesi, sıcaklık ve besleme derişiminin pervaporasyonda ayırma faktörü ve akı üzerine etkileri araştırılmıştır. En yüksek ayırma faktörü % 87,4 İPA derişiminde 95 olarak PVA-aşı-PNIPAAm₂ membranda bulunmuştur. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm₂ membranlarının şişme davranışları da

pervaporasyon sonuçlarını desteklemiştir. Sıcaklıkla geçiş akılarının değişiminden Arrhenius aktivasyon parametreleri olan aktarım ve difüzyon aktivasyon enerjileri 16,47 ve 25,14 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. PVA-aşı-PNIPAAm₂ membranlar iyi bir pervaporasyon performansı sergilemişlerdir.

Çalışmanın ikinci bölümünde, poli(vinil alkol)-aşı-poli(N-hidroksimetilakrilamid) (PVA-aşı-PNHMAAm) membranlar geliştirilerek, İPA/su karışımlarının pervaporasyon, evapomasyon ve sıcaklık farklı evapomasyon (TDEV) yöntemleriyle ayrılması amaçlanmıştır. PVA-aşı-PNHMAAm kopolimerler mikrodalgasız aşılı kopolimerizasyon yöntemiyle sentezlenmişlerdir. Kopolimerlerin yapıları element analizi, FTIR, TGA/DTGA/DSC, ¹H-NMR, katı-¹³C-NMR ve SEC ile karakterize edilmiştir. Aşılı yüzdesi ve verimi üzerine tepkime süresi, tepkime sıcaklığı, NHMAAm ve başlatıcı derişiminin etkileri araştırılmıştır. Farklı aşılı yüzdellerinde PVA-aşı-PNHMAAm membranlar ısıll olarak çapraz bağlanmışlardır. PVA-aşı-PNHMAAm membran yapıları TGA/DTGA/DSC, XRD, SEM ve AFM ile karakterize edilmiştir. İPA/su karışımlarının ayırma ve geçiş özellikleri pervaporasyon, evapomasyon ve TDEV yöntemleri ile incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Özellikle, pervaporasyon yönteminde PVA-aşı-PNHMAAm'nin aşılı yüzdesi, membran kalınlığı, sıcaklık ve besleme derişiminin membran ayırma faktörü ve akı üzerine etkileri araştırılmıştır. Besleme derişimindeki su miktarının artmasıyla akının arttığı ayırma faktörünün azaldığı gözlenmiştir. Bu durumun tersine, membran kalınlığının artmasıyla akı azalmış ayırma faktörü artmıştır. Ayrıca, PVA-aşı-PNHMAAm'nin aşılı yüzdesinin artmasıyla hem akı hem de ayırma faktörü artmıştır. Evapomasyon ve TDEV yöntemleri için çalışma sıcaklığı ve besleme derişiminin ayırma faktörü ve akı üzerine etkileri araştırılmıştır. Her iki yöntemde de çalışma sıcaklığı ve besleme derişimindeki su miktarının artmasıyla

akının arttığı ayırma faktörünün azaldığı gözlenmiştir. Pervaporasyon ve evapomasyon yöntemleri ile PVA-aşı-PNHMAAm membranlar İPA/su karışımlarının geçişi için aktarım ve difüzyon aktivasyon enerjileri sırasıyla 23,69 ve 29,21, 26,80 ve 27,19 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. En iyi ayırma faktörü yaklaşık 1545 ve akı 0,0062 kg/m².h olarak % 87,4 İPA derişiminde TDEV yöntemi ile bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Poli(vinil alkol), N-İzopropilakrilamid, N-Hidroksimetilakrilamid, pervaporasyon, evapomasyon, sıcaklık farklı evapomasyon (TDEV), azeotropik karışım, izopropil alkol-su, sıcaklığa duyarlı membran.

ABSTRACT

CHARACTERIZATION of POLY(VINYL ALCOHOL)-g-POLY(N-ISOPROPYLACRYLAMIDE) and POLY(VINYL ALCOHOL)-g-(N-HYDROXYMETHYLACRYLAMIDE) COPOLYMERS and Its USAGE in PERVAPORATION, EVAPOMEATION, TEMPERATURE DIFFERENCE EVAPOMEATION

KURŞUN, Fatma

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, Ph. D. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Nuran IŞIKLAN

December 2016, 162 pages

In the first part of the study it was aimed to develop thermo-responsive poly(vinyl alcohol)-g-poli(N-Isopropylacrylamide) (PVA-g-PNIPAAm) membranes for separation of isopropyl alcohol/water (IPA/water) mixtures via pervaporation. PVA-g-PNIPAAm copolymers were synthesized by microwave-assisted graft copolymerization. Structures of copolymers were characterized by element analysis, FTIR, TGA/DTGA/DSC, ^1H -NMR, solid- ^{13}C -NMR and SEC. PVA-g-PNIPAAm copolymers were transformed to the membrane by crosslinking with heat treating. The structures of PVA-g-PNIPAAm membranes were characterized by TGA/DTGA/DSC, XRD, SEM and AFM. The effects of grafting percentage of PVA-g-PNIPAAm, operation temperature and feed concentration on the pervaporation separation factor and flux were investigated. The best separation factor

was found as 95 with flux of 0.011 kg/m².h at 87.4 % IPA concentration for PVA-g-PNIPAAm₂ membrane. Pervaporation results of PVA and PVA-g-PNIPAAm₂ membranes were supported by swelling behaviors. Permeation and diffusion activation energies as Arrhenius activation parameters were calculated as 16,47 and 25,14 kJ/mol from the change of permeation flux with temperature. PVA-g-PNIPAAm₂ membranes showed good pervaporation performance.

In the second part of the study aimed to develop poly(vinyl alcohol)-g-poly(N-hydroxymethylacrylamide) (PVA-g-PNHMAAm) membranes for separation of IPA/water mixtures via pervaporation, evapomeation and temperature difference controlling evapomeation (TDEV). PVA-g-PNHMAAm copolymers were synthesized without microwave by graft copolymerization. Structures of copolymers were characterized by element analysis, FTIR, TGA/DTGA/DSC, ¹H-NMR, solid-¹³C-NMR and SEC. The effects of polymerization time, reaction temperature, concentrations of NHMAAm and initiator on the grafting percentage and grafting efficiency were investigated. PVA-g-PNHMAAm membranes were crosslinked by heat treating. The structures of PVA-g-PNHMAAm membranes were characterized by TGA/DTGA/DSC, XRD, SEM and AFM. The permeation and separation characteristics for IPA/water mixtures in the pervaporation, evapomeation and TDEV methods were investigated and compared. In particular, the effects of grafting percentage of PVA-g-PNHMAAm, membrane thickness, temperature and feed concentration on the membrane separation factor and flux have been investigated for the pervaporation. It was observed that flux increased while separation factor decreased with the increasing amount of water in the feed. On the contrary, flux decreased whereas separation factor increased with the increase of membrane thickness. Besides, both flux and separation factor increased with the grafting

percentage of PVA-g-PNHMAAm. The effects of operation temperature and feed concentration on the membrane separation factor and flux have been carried out for the evapomeation and TDEV. In the both methods it was observed that flux increases while separation factor decreases with the increasing temperature and amount of water in the feed. The permeation and diffusion activation energies for IPA/water mixture through PVA-g-PNHMAAm membrane were calculated as 23.69 and 29.21, 26.80 and 27.19 kJ/mol for pervaporation and evapomeation methods. The best separation factor was found to be 1545 with a flux of 0.0062 kg/m².h for TDEV method at 87.4 % IPA concentration.

Key Words: Poly(vinyl alcohol), N-Isopropylacrylamide, N-Hydroxymethylacrylamide, pervaporation, evapomeation, temperature difference evapomeation (TDEV), azeotropic mixture, isopropyl alcohol, thermo-responsive membrane.

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması esnasında hiçbir yardımı esirgemeyen ve biz genç araştırmacılara büyük destek olan, bilimsel deney imkanlarını sonuna kadar bizlerin hizmetine veren, tez yöneticisi hocam, Sayın Prof. Dr. Nuran IŞIKLAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım esnasında, bilimsel konularda daima yardımlarını gördüğüm Tez İzleme Komitesi Üyeleri hocalarım Sayın Prof. Dr. Oya ŞANLI'ya ve Sayın Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU'na teşekkür ederim.

Tezimin birçok aşamasında yardım gördüğüm büyük fedakarlıklarla bana destek olan arkadaşlarım Uzman Ömer SONKAYA ve Uzman Ümit Haydar EROL'a teşekkür ederim. Aynı laboratuvarı paylaştığım ve yardımlaşmalarda bulunduğum çalışma arkadaşlarım Alper AKIN, Enes GÜNCÜM, Hacer KAZAN, Şeyma TOKMAK ve Zeynep ALTINIŞIK'a teşekkür ederim. Gazi Üniversitesi Fizikokimya Laboratuvarı'nda izoteniskop ölçümleri sırasındaki yardımlarından dolayı Dr. Merve OLUKMAN'na teşekkür ederim. DSC ve TGA/DTGA termogramlarının alınmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Can ŞAMİLOĞLU ve Likrom Ailesi'ne teşekkürlerimi sunarım.

2012/18 proje numaralı finansal desteklerinden dolayı Kırıkkale Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Kırıkkale Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Merkezi Araştırma Laboratuvarı, ODTÜ ve Bilkent Merkezi Laboratuvarı ve Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümü NMR Laboratuvarı ve Çalışanları'na teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
SİMGELER DİZİNİ	xxi
KISALTMALAR DİZİNİ	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Membranlar	3
1.2. Pervaporasyon Yöntemi.....	5
1.2.1. Pervaporasyon Yönteminin Kullanıldığı Alanlar	8
1.2.3. Pervaporasyon Yönteminin Avantajları	9
1.2.4. Pervaporasyon Yönteminin Dezavantajları	9
1.3. Evapomasyon Yöntemi (EV)	10
1.4. Sıcaklık Farklı Evapomasyon Yöntemi (TDEV)	12
1.5. Difüzyon Katsayısı	12
1.6. Pervaporasyon, Evapomasyon ve TDEV ile İlgili Literatür Özeti.....	13
2. MATERYAL VE YÖNTEM	17

2.1. Materyal	17
2.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	17
2.1.2. Kullanılan cihazlar	18
2.2. DENEYSEL YÖNTEM.....	21
2.2.1. Poli(vinil alkol)-aşı-Poli(N-izopropilakrilamid) ve Poli(vinil alkol)-aşı- Poli(N-Hidroksimetilakrilamid) Kopolimerlerinin Sentezi	21
2.2.2. PVA, PVA-aşı-PNIPAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm Membranlarının Hazırlanması.....	23
2.2.3. PVA, PVA-aşı-PNIPAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm Membranlarının Pervaporasyon İşlemlerinde Kullanılması	24
2.2.4. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm Membranlarının Evaporasyon İşlemlerinde Kullanılması	25
2.2.5. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm Membranlarının TDEV İşlemlerinde Kullanılması	26
2.2.6. İzoteniscope Ölçümleri	27
2.2.7. LCST Ölçümleri.....	29
2.2.8. PVA, PVA-aşı-PNIPAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm Membranlarının % Şişme Dereceleri.....	29
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	31
3.1. Mikrodalga Destekli Poli(vinil alkol)-aşı-Poli(N-izopropilakrilamid) Kopolimerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Pervaporasyonda Kullanımı	32
3.1.1. PVA-aşı-PNIPAAm Kopolimerleri ve Kopolimer Membranlarının Karakterizasyonu	32

3.1.1.1. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm Kopolimerlerinin Element Analizleri ..	32
3.1.1.2. PVA, PNIPAAm ve PVA-aşı-PNIPAAm ₂ Kopolimerlerinin FTIR Analizleri	33
3.1.1.3. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm Kopolimerlerinin DSC Termogramları	35
3.1.1.4. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm Membranlarının DSC Termogramları	37
3.1.1.5. PVA, PNHMAAm ve PVA-aşı-PNIPAAm Kopolimerlerinin TGA Termogramları	39
3.1.1.6. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm Membranlarının TGA Termogramları	43
3.1.1.7. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm ₂ Kopolimerlerinin SEC Analiz Sonuçları	45
3.1.1.8. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm ₂ Kopolimerlerinin ¹ H-NMR Spektrumları.....	46
3.1.1.9. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm ₂ Kopolimerlerinin Katı- ¹³ C-NMR Spektrumları.....	48
3.1.1.10. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm ₄ Membranlarının SEM Sonuçları	49
3.1.1.11. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm ₄ Membranların AFM Sonuçları	51
3.1.1.12. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm Membranların XRD Analizi	52
3.1.1.13. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm Kopolimer ve Membranların LCST Ölçüm Sonuçları.....	54
3.1.1.14. PVA-aşı-PNIPAAm'nin Önerilen Kopolimerizasyon Mekanizması	56

3.1.2. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm Membranlardan İzopropil Alkol-Su Karışımlarının Pervaporasyon Yöntemi ile Ayrılması	59
3.1.2.1. Aşı Yüzdesinin Pervaporasyon Yönteminde Ayırma Faktörü ve Akı Üzerine Etkisi.....	59
3.1.2.2. Besleme Derişiminin Pervaporasyon Yönteminde Ayırma Faktörü ve Akı Üzerine Etkisi.....	62
3.1.2.3. Sıcaklığın Pervaporasyon yönteminde Ayırma Faktörü ve Akı Üzerine Etkisi.....	66
3.2. Poli(vinil alkol)-aşı-Poli(N-Hidroksimetilakrilamid) Kopolimerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Optimizasyonu ve Pervaporasyon, Evapomasyon ve Sıcaklık Farklı Evapomasyonda Kullanımı.....	72
3.2.1. PVA-aşı-PNHMAAm Kopolimer ve Kopolimer Membranlarının Karakterizasyonu	72
3.2.1.1. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm Kopolimerlerinin Element Analiz Sonuçları	72
3.2.1.2. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm Kopolimerlerinin FTIR Analizleri ..	73
3.2.1.3. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm Kopolimerlerinin DSC Analizleri ...	75
3.2.1.4. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm Membranlarının DSC Analizleri	77
3.2.1.5. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm Kopolimerlerinin TGA Analizleri ...	79
3.2.1.6. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm Membranlarının TGA Analiz Sonuçları	82
3.2.1.7. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm ₆ Kopolimerlerinin SEC Analizleri ..	85

3.2.1.8. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm ₆ Kopolimerlerinin ¹ H-NMR	
Analizleri	86
3.2.1.9. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm ₆ Kopolimerlerinin Katı- ¹³ C-NMR	
Analizleri	88
3.2.1.10. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm ₆ Membranlarının SEM Görüntüleri	
.....	90
3.2.1.11. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm ₆ Membranlarının AFM Görüntüleri	
.....	91
3.2.1.12. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm ₆ Membranlarının XRD Analizleri	92
3.2.1.13. PVA-aşı-PNHMAAm'nin Önerilen Kopolimerizasyon	
Mekanizması	93
3.2.2. PVA-aşı-PNHMAAm Kopolimerizasyonunda Optimum Koşulların	
Belirlenmesi.....	97
3.2.2.1. Aşı Yüzdesi ve Verimine Tepkime Süresinin Etkisi	97
3.2.2.2. Aşı Yüzdesi ve Verimine Monomer Değişimi Etkisi.....	98
3.2.2.3. Aşı Yüzdesi ve Verimine Başlatıcı Değişimi Etkisi	99
3.2.2.4. Aşı Yüzdesi ve Verimine Sıcaklık Etkisi.....	101
3.2.3. PVA-aşı-PNHMAAm Membranlarda Pervaporasyon Yöntemi ile İPA/Su	
Karışımlarının Ayrılması	102
3.2.3.1. Aşı Yüzdesinin Pervaporasyon Yönteminde Ayırma Faktörü ve Akı	
Üzerine Etkisi.....	102
3.2.3.2. Membran Kalınlığının Pervaporasyon Yönteminde Ayırma Faktörü	
ve Akı Üzerine Etkisi	104

3.2.3.3. Besleme Derişiminin Pervaporasyon Yönteminde Ayırma Faktörü ve Akı Üzerine Etkisi.....	107
3.2.3.4. Sıcaklığın Pervaporasyon Yönteminde Ayırma Faktörü ve Akı Üzerine Etkisi.....	111
3.2.4. İPA/Su Karışımlarının PVA-aşı-PNHMAAm ₆ Membranlar Kullanılarak Evapomasyon Yöntemi ile Ayrılması.....	116
3.2.4.1. Besleme Derişiminin Evapomasyon Yönteminde Ayırma Faktörü ve Akı Üzerine Etkisi.....	116
3.2.4.2. Sıcaklığın Evapomasyon Yönteminde Ayırma Faktörü ve Akı Üzerine Etkisi.....	120
3.2.5. PVA-aşı-PNHMAAm ₆ Membranda Sıcaklık Farklı Evapomasyon (TDEV) Yöntemi ile İPA/Su Karışımlarının Ayrılması	125
3.2.5.1. Besleme Derişiminin TDEV Yönteminde Ayırma Faktörü ve Akı Üzerine Etkisi.....	126
3.2.5.2. Membran Bölgesi Sıcaklığının TDEV Yönteminde Ayırma Faktörü ve Akı Üzerine Etkisi	130
3.2.6. PVA-aşı-PNHMAAm ₆ Membranlarda Pervaporasyon, Evapomasyon ve TDEV Yöntemleri ile Elde Edilen Sonuçların Karşılaştırılması.....	132
3.2.7. PVA-aşı-PNIPAAm ₂ ve PVA-aşı-PNHMAAm ₆ Membranlarda Pervaporasyon Yöntemi ile Elde Edilen Sonuçların Karşılaştırılması	135
4. SONUÇLAR.....	138
KAYNAKLAR	142

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

Sayfa

1.1. Membrandan geçiş mekanizması.....	3
1.2. Membranların sınıflandırılması	4
1.3. Pervaporasyon geçiş mekanizması.....	6
1.4. Pervaporasyon yönteminde ayırmanın şematik gösterimi.....	6
1.5. Evapomasyon yönteminde ayırmanın şematik gösterimi.....	10
1.6. Sıcaklık farklı evapomasyon yönteminde ayırmanın şematik gösterimi	12
2.1. Pervaporasyon sisteminin şematik gösterimi	24
2.2. Pervaporasyon hücresinin şematik gösterimi	25
2.3. Evapomasyon hücresinin şematik gösterimi	26
2.4. TDEV hücresinin şematik gösterimi	27
2.5. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm ₂ membranlarda şişme derecesinin süre ile değişimi	30
2.6. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm membranlarda şişme derecesinin süre ile değişimi	30
3.1. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm ₂ 'nin FTIR spektrumları.....	34
3.2. PVA, PNIPAAm, PVA-aşı-PNIPAAm ₂ ve PVA-aşı-PNIPAAm ₄ kopolimerlerinin DSC termogramları	36
3.3. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm membranlarının DSC termogramları	38
3.4. PVA, PNIPAAm, PVA-aşı-PNIPAAm ₂ ve PVA-aşı-PNIPAAm ₄ kopolimerlerinin TGA termogramları	41
3.5. PVA, PNIPAAm, PVA-aşı-PNIPAAm ₂ ve PVA-aşı-PNIPAAm ₄ kopolimerlerinin DTGA termogramları.....	41

3.6. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm membranlarının TGA termogramları.....	44
3.7. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm membranlarının DTGA termogramları.....	44
3.8. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm ₂ 'nin SEC kromatogramları.....	46
3.10. PVA, PNIPAAm ve PVA-aşı-PNIPAAm ₂ kopolimerlerinin katı- ¹³ C-NMR sonuçları	49
3.11. PVA (a,c,e) ve PVA-aşı-PNIPAAm ₄ (b,d,f)'in SEM görüntüleri	50
3.12. PVA (a,c) ve PVA-aşı-PNIPAAm ₄ (b,d) membranların AFM görüntüleri.....	51
3.13. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm membranların XRD spektrumları	53
3.14. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm kopolimer çözeltilerinin geçirgenlik-sıcaklık değişimleri	55
3.15. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm kopolimer membranların şişme derecesi-sıcaklık değişimleri.....	55
3.16. PVA-aşı-PNIPAAm'nin önerilen kopolimerizasyon mekanizması.....	57
3.17. PNIPAAm'nin önerilen homopolimerizasyon mekanizması	58
3.18. PVA-aşı-PNIPAAm membranlarda aşı yüzdesinin ayırma faktörü ve akı üzerine etkisi.....	60
3.19. PVA-aşı-PNIPAAm membranlarda aşı yüzdesinin % şişme üzerine etkisi.....	60
3.20. PVA-aşı-PNIPAAm ₂ membranda besleme derişiminin ayırma faktörü ve akı üzerine etkisi.....	62
3.21. PVA-aşı-PNIPAAm membranda besleme derişiminin % şişme üzerine etkisi.....	64
3.22. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm ₂ membranların besleme derişimi ile β ve PSI değişimi	66
3.23. PVA-aşı-PNIPAAm ₂ membranda sıcaklığın ayırma faktörü ve akı üzerine etkisi.....	67
3.24. Sıcaklıkla membran yapısının değişimi	68

3.25. $\ln J$ ile $1/T$ değişimi	69
3.26. $\ln D$ ile $1/T$ değişimi	69
3.27. PVA, PNHMAAm ₃ , PVA-aşı-PNHMAAm ₃ ve PVA-aşı-PNHMAAm ₆ kopolimerlerinin FTIR spektrumları	74
3.28. PVA, PNHMAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm kopolimerlerinin DSC termogramları	76
3.29. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm membranlarının DSC termogramları	78
3.30. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm kopolimerlerinin TGA termogramları	80
3.31. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm kopolimerlerinin DTGA termogramları	80
3.32. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm membranlarının TGA termogramları	83
3.33. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm membranlarının DTGA termogramları	83
3.34. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm ₆ kopolimerlerinin SEC kromatogramları	86
3.35. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm ₆ 'nın ¹ H-NMR spektrumları	87
3.36. PVA, PNHMAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm ₆ 'nın katı- ¹³ C-NMR spektrumları	89
3.37. PVA (a,c,e) ve PVA-aşı-PNHMAAm ₆ (b,d,f)'in SEM görüntüleri	90
3.38. PVA (a,c) ve PVA-aşı-PNHMAAm ₆ (b,d)'in AFM görüntüleri	91
3.39. PVA, PVA-aşı-PNHMAAm ₃ ve PVA-aşı-PNHMAAm ₅ 'in XRD spektrumları	92
3.40. PVA-aşı-PNHMAAm'nin önerilen kopolimerizasyon mekanizması	94
3.40. PVA-aşı-PNHMAAm'nin önerilen kopolimerizasyon mekanizması (devamı)	95
3.41. PNHMAAm'nin önerilen homopolimerizasyon mekanizması	96
3.42. Tepkime süresinin aşı yüzdesi ve verimine etkisi	98
3.43. NHMAAm derişiminin aşı yüzdesi ve verimine etkisi	99
3.44. K ₂ S ₂ O ₈ derişiminin aşı yüzdesi ve verimine etkisi	100

3.45. Tepkime sıcaklığının aş1 yüzdesi ve verimine etkisi.....	101
3.46. Aş1 yüzdesinin ayırma faktörü ve akı üzerine etkisi	103
3.47. Aş1 yüzdesinin % şişme üzerine etkisi	103
3.48. Membran kalınlığının ayırma faktörü ve akı üzerine etkisi	105
3.49. $1/\delta$ 'nın akı ile değişimi	106
3.50. Besleme derişiminin ayırma faktörü ve akı üzerine etkisi	108
3.51. Besleme derişiminin % şişme üzerine etkisi	108
3.52. Pervaporasyon ayırma indeksi (PSI) ve zenginleştirme faktörü (β) sonuçları	111
3.53. Sıcaklığın ayırma faktörü ve akı üzerine etkisi	112
3.54. $\ln J$ 'nin $1/T$ ile değişimi.....	114
3.55. $\ln D$ 'nin $1/T$ ile değişimi	115
3.56. Besleme derişiminin ayırma faktörü ve akı üzerine etkisi	118
3.57. Besleme derişiminin % şişme üzerine etkisi	118
3.58. Evapomasyon ayırma indeksi (PSI) ve zenginleştirme faktörü (β) sonuçları .	120
3.59. Sıcaklığın ayırma faktörü ve akı üzerine etkisi	121
3.60. Sıcaklığın % şişme üzerine etkisi.....	121
3.61. $\ln J$ 'nin $1/T$ ile değişimi.....	124
3.62. $\ln D$ 'nin $1/T$ ile değişimi	124
3.63. Besleme derişiminin ayırma faktörü ve akı üzerine etkisi	126
3.64. TDEV ayırma indeksi (PSI) ve zenginleştirme faktörü (β) sonuçları.....	128
3.65. Besleme derişiminin ayırma faktörü ve akı üzerine etkisi	130
3.66. Membran bölgesi sıcaklığının ayırma faktörü ve akı üzerine etkisi	131
3.67. Pervaporasyon, evapomasyon ve TDEV yöntemleri ile elde edilen sonuçların karşılaştırılması.....	133

3.68. Pervaporasyon, evapomasyon ve TDEV yöntemleri ile elde edilen sonuçların karşılaştırılması.....	133
3.69. Pervaporasyon, evapomasyon ve TDEV yöntemlerinde PSI sonuçlarının karşılaştırılması.....	134
3.70. PVA-aşı-PNIPAAm ₂ ve PVA-aşı-PNHMAAm ₆ membranlar kullanılarak elde edilen ayırma faktörü sonuçların karşılaştırılması.....	136
3.71. PVA-aşı-PNIPAAm ₂ ve PVA-aşı-PNHMAAm ₆ membranlar kullanılarak elde edilen akı sonuçların karşılaştırılması.....	136



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Başlatıcı cinsinin aşı yüzdesine etkisi	22
2.2. 40 °C’ de İPA/su karışımları için buhar fazındaki kütle kesirleri	28
2.3. 30 °C’ de İPA/su karışımları için buhar fazındaki kütle kesirleri	28
2.4. % 87,4’lük İPA/su karışımları için buhar fazındaki kütle kesirleri	28
3.1. PVA-aşı-PNIPAAm kopolimerlerinin aşı yüzdeleri ve aşı verimleri	32
3.2. PVA, PNIPAAm, PVA-aşı-PNIPAAm ₂ ve PVA-aşı-PNIPAAm ₄ kopolimerlerin DSC sonuçları.....	37
3.3. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm membranlarının DSC sonuçları	38
3.4. Bazı ortalama bağ enerjileri.....	42
3.5. PVA, PNIPAAm, PVA-aşı-PNIPAAm ₂ ve PVA-aşı-PNIPAAm ₄ ’in TGA sonuçları	42
3.6. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm membranlarının TGA sonuçları	45
3.7. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm ₂ ’nin SEC kromatogram sonuçlarından elde edilen ortalama molekül kütleleri ve PDI değerleri	46
3.8. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm membranların % kristalinite değerleri	53
3.9. Farklı besleme derişimindeki PVA-aşı-PNIPAAm ₂ membranda su ve İPA’nın difüzyon katsayıları.....	65
3.10. Aktarım ve difüzyon için Arrhenius aktivasyon parametreleri ve sorpsiyon ısısı	70
3.11. PVA-aşı-PNHMAAm aşı kopolimerlerinin % N, aşı yüzdesi ve verimi	72
3.12. PVA, PNHMAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm kopolimerlerin DSC termogram sonuçları	77

3.13. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm membranların DSC termogram sonuçları	79
3.14. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm kopolimerlerin TGA termogram sonuçları.....	81
3.15. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm membranların TGA termogram sonuçları	84
3.16. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm ₆ 'nın SEC kromatogram sonuçlarından elde edilen ortalama moleköl kütleleri	86
3.17. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm'in % kristalinite değeri.....	93
3.18. Pervaporasyonda farklı besleme derişimindeki PVA-aşı-PNHMAAm ₆ membranda su ve İPA'nın difüzyon katsayıları	109
3.19. Aktarım ve difüzyon için Arrhenius aktivasyon parametreleri ve sorpsiyon ısısı	115
3.20. Evapomasyonda farklı besleme derişimindeki PVA-aşı-PNHMAAm ₆ membranda su ve İPA'nın difüzyon katsayıları	119
3.21. İPA ve suyun sıcaklıkla buhar basıncı değışimleri	122
3.22. Aktarım ve difüzyon için Arrhenius aktivasyon parametreleri ve sorpsiyon ısısı	125
3.23. PVA-aşı-PNIPAAm ₂ ve PVA-aşı-PNHMAAm ₆ membranların pervaporasyon çalışması sonuçlarının karşılaştırılması	137

SİMGELER DİZİNİ

α	Ayırma faktörü
A	Membran alanı (m ²)
β	Zenginleştirme faktörü
C _{SUF}	Besleme çözeltisindeki suyun derişimi (kg/m ³)
C _{SUP}	Üründeki suyun derişimi (kg/m ³)
C	Ürün derişimi (kg/m ³)
D _i	Difüzyon katsayısı
E _x	Aktarım ya da difüzyon aktivasyon enerjisi
F	Besleme çözeltisindeki bileşenin kütle kesri
i indisi	Su ya da İPA
J	Birim alandaki akı (kg/m ² h)
m _s	Şişmiş membran kütlesi
m _d	Kuru membran kütlesi
P	Üründeki bileşenin kütle kesri
P _A	A bileşenine ait kısmi buhar basıncı
P _B	B bileşenine ait kısmi buhar basıncı
P _T	Toplam buhar basıncı
R	İdeal gaz sabiti
SD	Şişme derecesi
t	Pervaporasyon süresi (saat)
T	Çalışma sıcaklığı (K)
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı

T_e	Erime sıcaklığı
T_b	Bozunma sıcaklığı
W	Besleme çözeltisindeki ürünün kütlesi (kg)
X_c ,	Kristalinite
X	J ya da D sabiti
X_o	J_o ya da D_o sabiti
ℓ	Membran kalınlığı (μm)
ΔH_f	Kopolimerin erime entalpisi (J/g)
ΔH_f^o	%100 kristalin PVA ya da PVA membranın erime entalpisi (J/g)
ΔH_s	Sorpsiyon ısısı (kJ/mol)

KISALTMALAR DİZİNİ

AIBN	α,α -Azobisisobütironitril
CAN	Seryum Amonyum Nitrat
EV	Evapomasyon
GC	Gaz kromatografisi
İPA	İzopropil alkol
KPS	Potasyum persülfat
LCST	Alt kritik çözünme sıcaklığı
M_n	Sayıca ortalama molekül kütlesi
M_p	Pikçe ortalama molekül kütlesi
M_w	Kütlece ortalama molekül kütlesi
M_z	Z-ortalama molekül kütlesi
NIPAAm	N-izopropilakrilamid
NHMAAm	N-hidroksimetilakrilamid
PDI	Polidispersite indeksi
PSI	Pervaporasyon ayırma indeksi
PVA	Poli(vinil alkol)
PV	Pervaporasyon
TEMED	N,N,N,N-tetrametiletildiamin
TDEV	Sıcaklık farklı evapomasyon

1. GİRİŞ

Pervaporasyon, ayrılması zor, geleneksel ayırma işlemlerinde fazla enerji maliyeti gerektiren organik-su, organik-organik veya alkol-su karışımlarının ayrılmasında kullanılan bir ayırma yöntemidir. Pervaporasyon, özellikle azeotropik karışımların ayrılmasında veya bu karışımlardan bazı bileşenlerin geri kazanılmasında etkin bir yöntem aracı olarak büyük önem kazanmıştır [1]. Son yıllarda sanayide polimerik membran yardımıyla ayırmanın gerçekleştiği pervaporasyon, ürünlerin saflaştırılmasında ve kimyasalların arıtılmasında kullanılmaktadır [2]. Bu yöntemde sıvı karışımı, seçici ve geçirgen ince bir membran yüzeyi ile doğrudan temas halinde tutulmakta ve uygulanan vakumla membranın diğer yüzeyinden buhar halinde ürün çıkmakta, yoğunlaştırıldıktan sonra sistemden alınmaktadır [3].

Pervaporasyon işlemi, klasik ayırma işlemlerine göre daha az enerji tüketmekte, daha yüksek ayırma faktörü değerine ulaşmakta, azeotrop oluşturan sistemler ile ayrılması zor karışımların ayrılmasında daha yararlı olmakta ve modüler bir yapıya sahip olması nedeniyle mevcut endüstriyel işlemlere daha kolay uyum sağlayabilmektedir [4]. Bunun sonucunda, yöntem genellikle 'temiz teknoloji' olarak kabul edilmektedir.

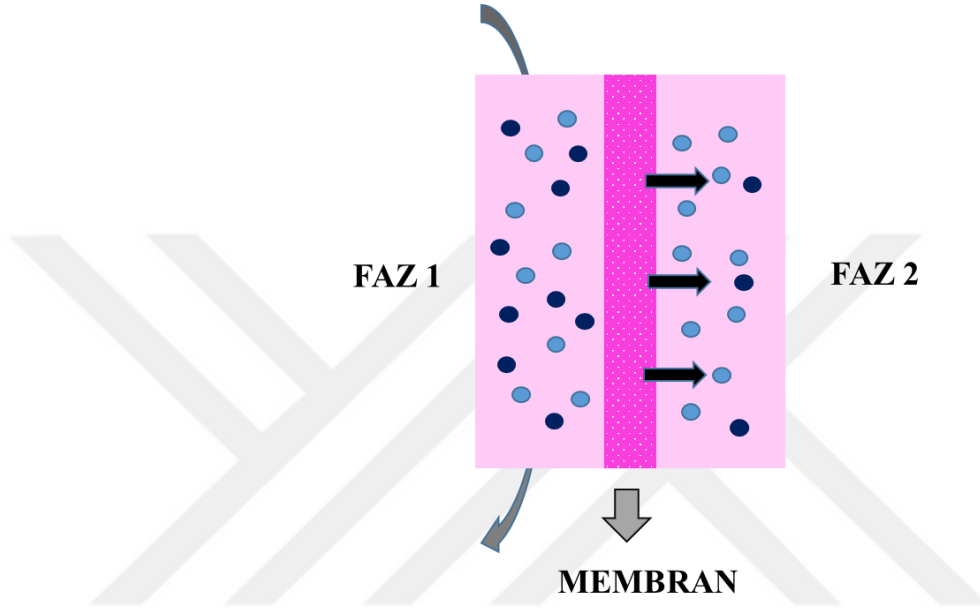
Alkoller arasında, özellikle azeotropik karışım oluşturan izopropil alkol (İPA) yarı iletken ve eczacılık endüstrisinde [5], temizlik ajanı olarak [6] kullanılan önemli bir alkoldür. İPA su ile azeotropik karışım oluşturduğu için geleneksel destilasyon yöntemiyle ayrılması zordur. Bu yüzden pervaporasyon İPA'nın dehidrasyonunda başarı ile kullanılabilmektedir [2,3,5].

Poli(vinil alkol) (PVA), hidrofilikliği, kimyasal stabilitesi ve mükemmel film oluşturabilmesi nedeniyle pervaporasyonda yaygın olarak kullanılan bir polimerdir [7]. Ancak, PVA aşırı hidrofilikliği ve suda yüksek çözünürlüğe sahip olmasından dolayı pervaporasyon işlemlerinde membran olarak direkt kullanılması uygun değildir. Bu nedenlerden dolayı PVA, karışım [8], çapraz bağlama [3] ya da aşılama [9] yöntemlerinden biri ile modifiye edilerek istenilen membran formuna ulaştırılabilir.

Bu çalışmada azeotropik karışım oluşturan İPA/su karışımlarının, PVA-aşı-PNIPAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm membranlar kullanılarak ayrılması amaçlanmıştır. İlk aşamada PVA-aşı-PNIPAAm kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu yapılarak, İPA/su karışımlarının pervaporasyon tekniği ile ayrılması gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise PVA-aşı-PNHMAAm kopolimerlerinin sentezlenerek optimize edilmiştir. PVA-aşı-PNHMAAm kopolimer ve membranları karakterize edilmiştir. Membranlardan İPA/su karışımlarının pervaporasyon, evapomasyon ve TDEV tekniği ile ayrılması gerçekleştirilmiştir.

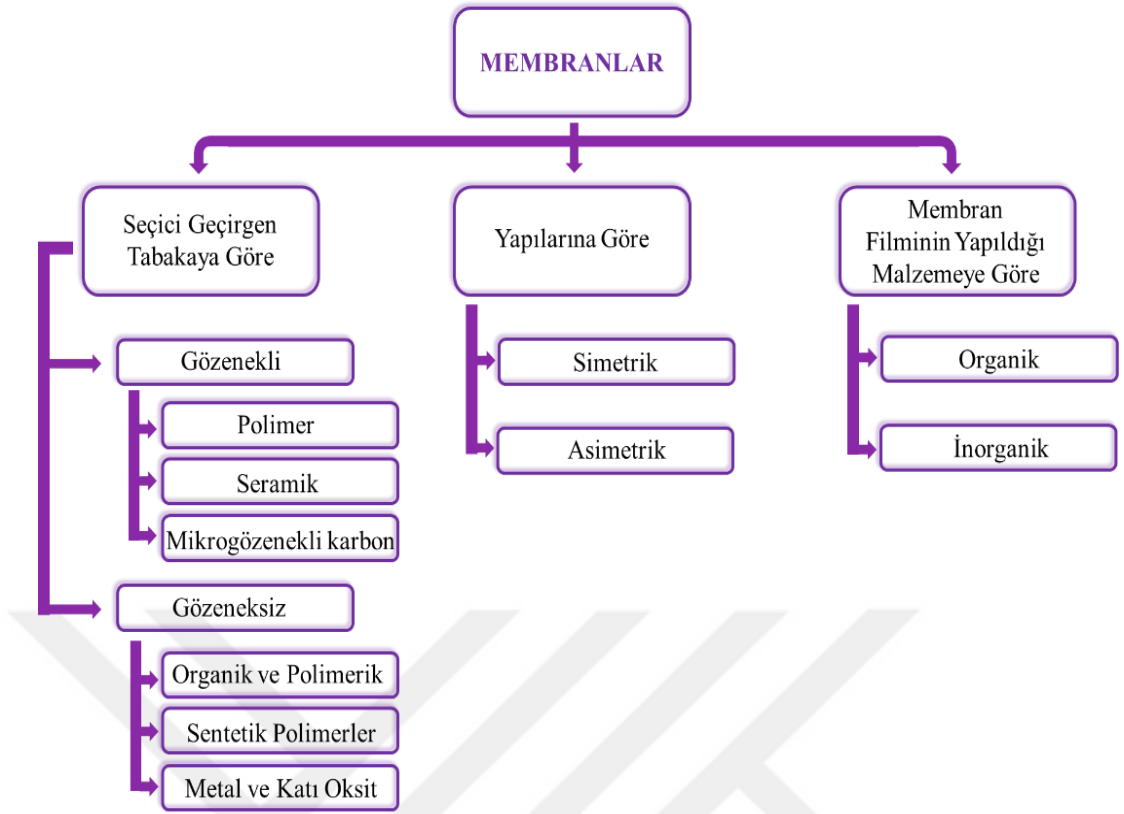
1.1. Membranlar

Membran, iki homojen sistem arasındaki seçici bariyer olarak tanımlanabilir ve Şekil 1.1'deki gibi gösterilebilir [10].



Şekil 1.1. Membrandan geçiş mekanizması [10]

Membrandan geçiş, faz 1'deki bileşenlere bir sürücü kuvvet uygulandığı zaman gerçekleşir (basınç farkı, derişim farkı, sıcaklık farkı). Membran bileşenlerden birini diğerine göre daha hızlı geçirir; bu durum seçici bariyer olarak tanımlanabilir. Farklı ihtiyaçlara göre farklı membran türlerine ihtiyaç vardır. Membranların sınıflandırılması Şekil 1.2'de verilmiştir [10].



Şekil 1.2. Membranların sınıflandırılması [10]

Membran teknolojileri bilimsel ve uygulamalı alanlarda giderek artan önem kazanmaktadır. Membranlı ayırma, membran teknolojilerinin en çok çalışılan konularından biridir. Membranlı ayırma yöntemleri;

- Gaz ayırma,
- Ultra-filtrasyon,
- Nano-filtrasyon,
- Ters ozmoz,
- Pervaporasyon olarak sıralanabilir [11].

Membran metaryalleri membranlı ayırma teknolojileri için kritik öneme sahiptir [11].

Bir membranin hidrofilik/hidrofobik özelliklerini kontrol etmek ve ayarlamak için birkaç teknik uygulanmaktadır;

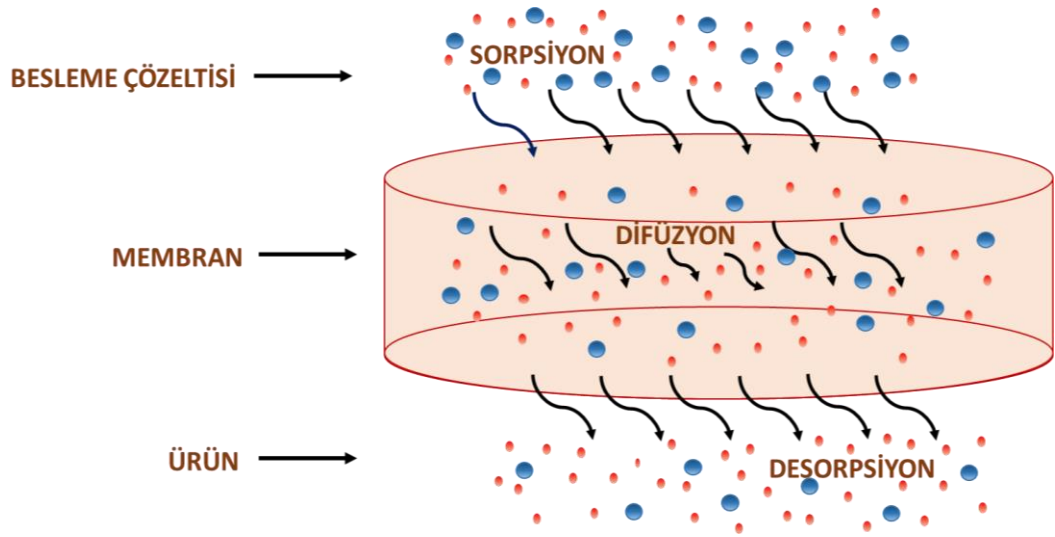
- Hidrofilik polimerin hidrofobik polimerle karıştırılması,
- Polimerin çapraz bağlanması,
- Polimerin aşırı kopolimerizasyonu [12].

1.2. Pervaporasyon Yöntemi

Kahlenberg 1906'da kauçuk membranlardan hidrokarbon/alkol karışımlarının geçişlerini incelemiştir. Ardından 1917 yılında Kober kolodyum membrandan suyun buharlaştırılmasını yayın haline getirmiş ve bu işlemi pervaporasyon olarak adlandırmıştır. 1960'larda Binning ve diğerleri pervaporasyonu ticarileştirme girişimlerinde bulunsalar da çok fazla başarılı olamamışlardır [13]. Son yıllarda ayırma yöntemleri, ürünlerin saflaştırılmasında ve kimyasalların arıtılmasındaki geri kazanım yöntemlerinde büyük önem kazanmıştır [10].

Pervaporasyonda ayrılacak sıvı karışımı membranın bir yüzeyi ile temas halindedir. Kütle akışı, hücrenin alt tarafının basıncının üst tarafa göre vakum uygulayarak ya da taşıyıcı gaz kullanarak, düşük tutulması ile sağlanmaktadır [14]. Pervaporasyon işlemi Şekil 1.3'de gösterildiği gibi üç aşamada gerçekleşmektedir;

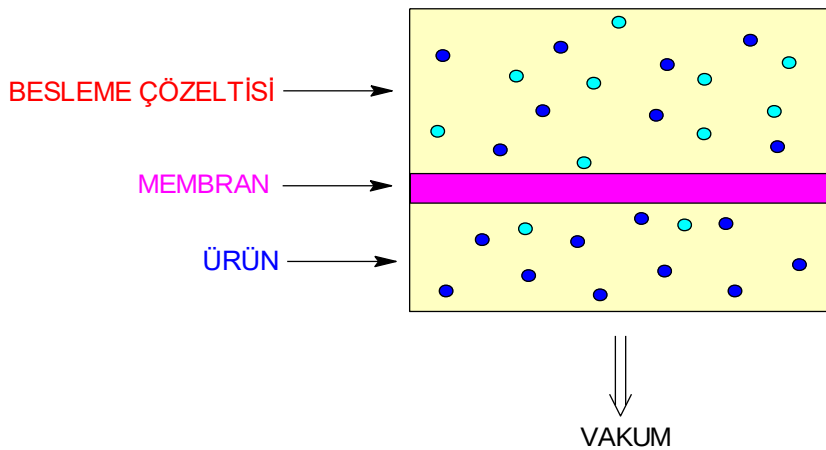
1. Besleme tarafında membrana seçici sorpsiyon,
2. Membranda seçici difüzyon,
3. Membranın diğer tarafından ürünün desorpsiyonu.



Şekil 1.3. Pervaporasyon geçiş mekanizması

Membran iki faz arasında (sıvı ve buhar fazları) seçici geçirgen bir bariyer olarak davranır. Geçişin başlayabilmesi için çözeltinin buharlaşma ısısının sağlanması gerekmektedir [15].

Pervaporasyon yönteminde ayırmanın şematik gösterimi Şekil 1.4'de sunulmuştur [1].



Şekil 1.4. Pervaporasyon yönteminde ayırmanın şematik gösterimi [1]

Pervaporasyonda membran performansını karakterize etmek için genellikle iki parametre kullanılmaktadır. Bunlar, membrandan geçen bileşenlerin toplam akı değeri ve ayırma faktörüdür.

Pervaporasyon yönteminde ayırma faktörü (α), besleme ile geçen üründeki sıvı bileşiminden hesaplanmaktadır;

$$\alpha_{su/iPA} = \left(\frac{P_{su}/P_{iPA}}{F_{su}/F_{iPA}} \right) \quad (1.1)$$

α : Ayırma faktörü

P : Üründeki bileşenin kütle kesri

F : Besleme çözeltisindeki bileşenin kütle kesri

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

$$J = \frac{W}{A.t} \quad (1.2)$$

J : Akı

W : Besleme çözeltisindeki ürünün kütlesi (kg)

A : Membran alanı (m²)

t : Pervaporasyon süresi (saat)

Pervaporasyon ayırma indeksi, besleme karışımının seçilmesinde, optimum ayırma faktörü ve akıyı veren membran performansının tanımlanmasında kullanılır [12]. Zenginleştirme faktörü ise besleme çözeltisindeki suyun hangi oranda membrandan geçtiğinin bir ölçüsüdür [16]. Zenginleştirme faktörü ve pervaporasyon ayırma indeksi aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanmaktadır:

$$PSI = J.\alpha \quad (1.3)$$

PSI : Pervaporasyon ayırma indeksi

$$\beta = \frac{C_{suP}}{C_{suF}} \quad (1.4)$$

β : C_{suP} / C_{suF}

β : Zenginleştirme faktörü

C_{suP} : Üründeki suyun derişimi

C_{suF} : Besleme çözeltisindeki suyun derişimi

1.2.1. Pervaporasyon Yönteminin Kullanıldığı Alanlar

Pervaporasyon tekniğı;

- Özellikle bilinen tekniklerle ayrılması güç olan azeotropik karışımların ayrılmasında (Su/İPA, su/etanol, su/THF, su/dioksan vb.),
 - Yakın kaynama noktalı karışımların ayrılmasında,
 - Gıda ve ilaç endüstrisinde,
 - Meyve sularının deriştirilmesinde,
 - Eser miktar safsızlıkların giderilmesinde,
 - Organik kirleticilerin deriştirilmesinde,
 - Atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında,
 - Analitik uygulamalarda,
- kullanılabilmektedir [1,5,6,10].

1.2.3. Pervaporasyon Yönteminin Avantajları

Pervaporasyon yönteminin avantajları şu şekilde sıralanabilmektedir:

- Düşük enerji tüketimi,
- Düşük yatırım maliyeti,
- Çok saf ürün elde edilebilmesi,
- Azeotropik ayırmaların başarılabilmesi,
- Sistemde sorun çıkarabilecek yardımcı maddelerin kullanımına ihtiyaç duyulmaması,
- Kirlilik içermemesi,
- Kapalı devre işletiminin olması,
- Minimum atık su imkanı sağlaması,
- Var olan süreçlere ilave edilerek kolayca birleştirilebilmesi [17,18].

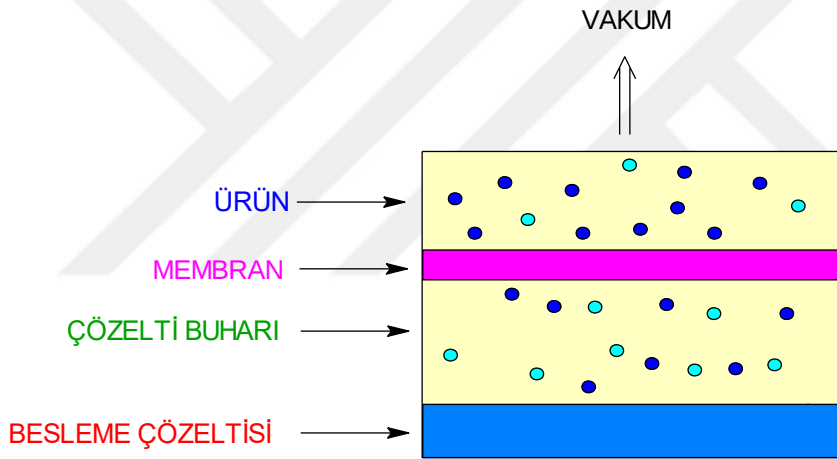
1.2.4. Pervaporasyon Yönteminin Dezavantajları

Pervaporasyon yönteminin dezavantajları şu şekilde sıralanabilmektedir:

- Membran gelişimindeki yetersizlikler, termal, kimyasal, mekanik açıdan uygun membran üretme zorluğu,
- Isısal işlemlerde organik membran bozunabilirliği,
- İşlem sırasında konsantrasyon polarizasyonunun oluşması,
- Düşük ürün akışı,
- Çözelti ile etkileşiminden kaynaklanan membran şişmesi [19].

1.3. Evapomasyon Yöntemi (EV)

1988 yılında Uragami ve diğerleri pervaporasyon yönteminin dezavantajlarını ortadan kaldırmak amacıyla evapomasyon yöntemini geliştirmişlerdir [19]. EV yönteminde membran besleme çözeltisi ile temas etmez. Membran besleme çözeltisi buharı ile temas halindedir. Böylece, membranın çözelti ile etkileşiminden kaynaklanan membranın şişmesi, büzülmesi gibi dezavantajlar ortadan kaldırılmış olur. Bu yöntem sayesinde, membran yapısı bozulmadan daha uzun süre kullanılabilir [20,21]. Evapomasyon yönteminde ayırmanın şematik gösterimi Şekil 1.5’de sunulmuştur.



Şekil 1.5. Evapomasyon yönteminde ayırmanın şematik gösterimi

EV yönteminde akı hesaplamaları PV yöntemine benzer şekilde yapılır. Ancak membranın besleme çözeltisi buharı ile temasta olması nedeniyle ayırma faktörü hesaplamaları biraz farklıdır. Ayırma faktörü hesaplanırken besleme çözeltisi kütle kesri yerine, buhar fazındaki bileşenlerin kütle kesri alınır [22].

$$\alpha_{su/iPA} = \left(\frac{P_{su}/P_{iPA}}{W_{su}/W_{iPA}} \right) \quad (1.5)$$

α : Ayırma faktörü

P : Üründeki bileşenin kütle kesri

W: Besleme çözeltisi buharındaki bileşenin kütle kesri

Besleme çözeltisindeki bileşenlere ait farklı sıcaklıklardaki saf buhar basınçları, ideal gaz yasasına uyduğu varsayımıyla, Clasius-Clapeyron eşitliği ile hesaplanır [23];

$$\ln \frac{P_B}{P_A} = \frac{\Delta H_{buh}}{R} \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \quad (1.6)$$

P_A ve P_B bileşenin T_A ve T_B sıcaklıklarındaki saf buhar basınçlarıdır.

Daltonun kısmi basınçlar yasasına göre bir gaz karışımının toplam basıncı, karışımı oluşturan bileşenlerinin ayrı ayrı kısmi basınçlarının toplamına eşittir.

$$P_T = P_A + P_B \quad (1.7)$$

P_A : A bileşenine ait kısmi buhar basıncı

P_B : B bileşenine ait kısmi buhar basıncı

P_T : Toplam buhar basıncı

Buhar fazın bileşenlerinin mol kesirleri yine Dalton Yasası kullanılarak hesaplanmaktadır [23].

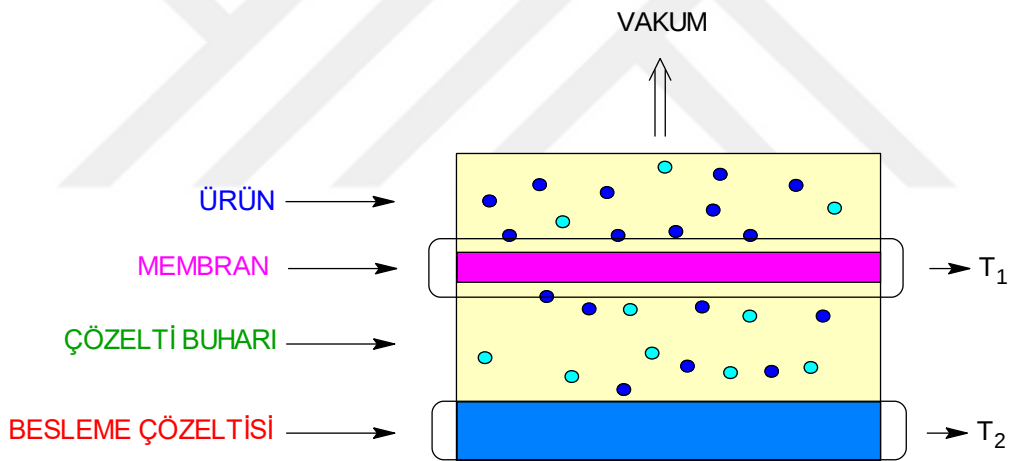
$$Y_A = \frac{P_A}{P_T} \quad (1.8)$$

$$Y_B = \frac{P_B}{P_T} \quad (1.9)$$

1.4. Sıcaklık Farklı Evapomasyon Yöntemi (TDEV)

TDEV yöntemi EV yönteminin daha da gelişmiş halidir. TDEV yöntemi, membran bölgesi sıcaklığı ile besleme çözeltisi sıcaklığının farklı tutulması temeline dayanmaktadır [24]. TDEV yönteminde ayırmanın şematik gösterimi Şekil 1.6'da sunulmuştur.

TDEV yöntemi iki şekilde uygulanabilir. Birinci durumda, besleme çözeltisi sıcaklığı (T_2) sabit tutulup, membran bölgesi sıcaklığı (T_1) değiştirilir. İkinci durumda ise, membran bölgesi sıcaklığı (T_1) sabit tutulup, besleme çözeltisi sıcaklığı (T_2) değiştirilir. TDEV yönteminde akı ve ayırma faktörü hesaplamaları EV yöntemi ile aynıdır [25].



Şekil 1.6. Sıcaklık farklı evapomasyon yönteminde ayırmanın şematik gösterimi

1.5. Difüzyon Katsayısı

Pervaporasyon yönteminde, gözenekli olmayan polimerik membrandan ikili karışımların geçişleri çözelti-difüzyon mekanizması ile tanımlanır. Bu mekanizma üç aşamadan oluşur; sorpsiyon, difüzyon ve evaporasyondur [26]. Akı ve ayırma

faktörü besleme çözeltisindeki ayrımı yapılacak olan karışımdaki her bir bileşenin çözünürlüğü ve difüzyonundan etkilenir. Difüzyon katsayısı Fick Yasası'ndan elde edilebilir [27];

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (1.10)$$

Burada, J birim alandaki akı ($\text{kg/m}^2\text{h}$), D difüzyon katsayısı (m^2/s), C ürün derişimi (kg/m^3), x difüzyon uzunluğu (m), i indisi su ya da İPA olarak tanımlanmaktadır. Difüzyon uzunluğunun sabit olduğu kabul edilerek eşitlik sadeleştirilmiştir [28];

$$J_i = \frac{D_i}{\delta} [C_{i(\text{besleme})} - C_{i(\text{ürün})}] \quad (1.11)$$

Burada, δ membran kalınlığını simgelemektedir.

1.6. Pervaporasyon, Evapomasyon ve TDEV ile İlgili Literatür Özeti

1988 yılında Urugami ve diğeri [19] kitosan membrandan pervaporasyon ve evapomasyon yöntemleri ile sulu etanol, metanol ve 1-propanol çözeltilerini ayırmaya çalışmışlardır. Her üç alkolde de EV yönteminde daha yüksek ayırma faktörü değerine ulaşmışlardır. Ayrıca alkollerin molekül boyutunun artmasıyla ayırma faktörü değerlerinin arttığını rapor etmişlerdir.

1989 yılında Urugami ve diğeri diğeri bir çalışmada [1], aljinik asit membranları kullanarak sulu alkol çözeltilerini PV ve EV yöntemleri ile ayırmaya çalışmışlardır. Her iki yöntemde de besleme çözeltisindeki alkol miktarı arttıkça, akının azaldığını ayırma faktörünün ise arttığını rapor etmişlerdir. EV yönteminde

ayırma faktörünün yüksek alkol derişimlerinde daha yüksek, akının ise düşük alkol derişimlerinde daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir.

1989 yılında Uragami ve diğerleri [29], poli(vinil klorür) ve poli(stiren) membranlarını kullanarak PV ve EV yöntemleri ile sulu alkol karışımlarını ayırmışlardır. Her iki yöntemle elde ettikleri sonuçlara göre membrandan seçimli olarak suyun geçtiğini ve alkol molekülünün büyüklüğünün arttıkça geçiş hızının azalarak ayırma faktörünün arttığını bulmuşlardır.

1989 yılında Uragami ve diğerleri [24] poli(dimetilsiloksan) membran kullanarak etanol/su karışımlarını TDEV yöntemi ile ayırmışlardır. Membran bölgesi sıcaklığının -30 °C'den +30 °C'ye artırılmasıyla akı değerinin arttığını ayırma faktörü değerinin azaldığını bildirmişlerdir.

1991 yılında Uragami ve diğerleri [30], modifiye edilmiş silikon kauçuk membranlar ile sulu alkol çözeltilerinin pervaporasyon, evapomasyon ve TDEV yöntemleriyle geçişlerini incelemişlerdir. Çalışmalarında sıcaklık, besleme çözeltisi derişimi ve membran bölgesi sıcaklığının akı ve ayırma faktörü üzerine olan etkilerini araştırmışlardır. Uragami ve diğerleri TDEV yöntemi ile daha yüksek ayırma faktörü değerlerine ulaştıklarını rapor etmişlerdir.

2001 yılında Toti ve diğerleri [31] sodyum aljinat (NaAlg) ve guar gum ile çapraz bağlı poli(akrilamit) karışım membranı hazırlamışlar ve İPA/su karışımlarını pervaporasyon yöntemiyle ayırabilmişlerdir. Besleme çözeltisindeki su miktarının artışı ile ayırma faktörünün azaldığını, membrandaki NaAlg miktarının azalması ile ayırma faktörünün arttığını belirlemişlerdir. Akının ise besleme çözeltisindeki su miktarının artışı ile arttığını, membrandaki NaAlg miktarının artışı ile azaldığını tespit etmişlerdir.

2004 yılında Işıklan ve diğerleri [32], poli(vinil alkol-aşı-itakonik asit) membranları kullanarak PV, EV ve TDEV yöntemleri ile asetik asit/su karışımlarını ayırmışlardır. Çalışmalar neticesinde TDEV yönteminin asetik asit-su karışımlarının ayrılmasında diğer yöntemlerden daha etkili olduğu rapor etmişlerdir.

2004 yılında Hilmioğlu ve diğerleri [33], poli(akrilik asit) (PAA) ile poli(vinil alkol) PVA karışım membranlarını hazırlamışlar ve İPA/su karışımlarını PV yöntemi ile ayırmışlardır. Membran karışımındaki PAA miktarının artması ile akının azaldığını ayırma faktörünün arttığını rapor etmişlerdir. 90/10 PVA/PAA karışımında en iyi ayırma faktörünü 4, akıyı ise 0,039 kg/m²h olarak bulmuşlardır.

2006 yılında Li ve diğerleri [34], sentezledikleri kitosan-Poli(vinil alkol)/poli(akrilonitril) (CS-PVA/PAN) kompozit membranlarından etanol/su karışımlarını PV yöntemi ile ayırmışlardır. Çalışmalarının sonucunda homojen kitosan membran, PVA/PAN membran ve CS-PVA/PAN membranlarını karşılaştırdıklarında toplam aktivasyon enerjisi, su ve etanol için aktivasyon enerjilerinin azaldığını rapor etmişlerdir.

2007 yılında Teli ve diğerleri [35], fosfomolibdik heteropoliasit yüklü PVA membranlarını sentezlemişler ve gluteraldehit ile çapraz bağladıktan sonra İPA/su karışımlarının ayrılmasını PV yöntemini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. 30 °C'de %10 İPA/su derişimde en iyi ayırma faktörünü 89,991, akıyı ise 0,032 kg/m²h olarak bulmuşlardır.

2011'de Das ve diğerleri [16], PVA membranı gluteraldehit, okzalik asit, dimetil üre ve tetra etil orto silikat çapraz bağlayıcıları ile ayrı ayrı çapraz bağlayarak elde ettikleri membranlardan İPA/su karışımlarını PV yöntemi ile ayırmışlardır. En

iyi ayırma faktörü değerini %2 gluteralehitte çapraz bağlanan PVA membran ile 72,71 olarak tespit etmişlerdir.

2013 yılında Kuila ve diğerleri [36] poli(akrilonitril-ko-metil akrilat) (PANMA) kopolimerlerinden İPA/su karışımlarının ayırımını PV yöntemi ile gerçekleştirmişlerdir. 30 °C'de %12,5 İPA/su derişimde en iyi ayırma faktörünü 63,5 olarak bulmuşlardır.

2015 yılında Olukman ve diğerleri [37] PVA magnetit membranlar sentezleyerek aseton/su karışımlarını PV, EV ve TDEV yöntemleri ile ayrılmasını incelemişlerdir. En yüksek akı değerine PV yöntemi ile, en yüksek ayırma faktörü değerine ise TDEV yöntemi ile ulaşmışlardır.

2016'da Nagasawa ve diğerleri [38], bis(trietoksilil)etan-türevi organik silika membran sentezlemişler ve İPA çözeltilerinin dehidrasyonunu pervaporasyon ve buhar ayırımı ile gerçekleştirmişlerdir. 75 °C'de % 10 su/İPA karışımları için en iyi ayırma faktörünü 800, en iyi akıyı ise 2,6 kg/m²h olarak hesaplamışlardır.

2016'da Xia ve diğerleri [39], iki yeni PVA/organosilika membranlarını sol-jel yöntemi ile sentezlemişler ve feniltrietoksisilan ve dietoksidifenilsilanı çapraz bağlayıcı olarak kullanmışlardır. % 85 etanol/su karışımı için 40 °C'de en iyi ayırma faktörünü 1026, en iyi akıyı ise 145 g/m²h olarak tespit etmişlerdir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar ve temin edildikleri firmalar aşağıda sunulmuştur:

- Poli(vinil alkol) (PVA) (72000 g/mol), (Merck),
- α,α -Azobisisobütironitril (AIBN) (Merck),
- N,N,N,N-tetrametiletildiamin (TEMED) (Merck),
- Potasyum persülfat (KPS) (Merck),
- Aseton, (Sigma Aldrich),
- İzopropil alkol (İPA), (Sigma Aldrich),
- N-izopropilakrilamid (NIPAAm) (Sigma Aldrich),
- N-hidroksimetilakrilamid (NHMAAm) (Sigma Aldrich),
- Metanol (Sigma Aldrich),
- Etanol (Riedel-de Haen).

PVA, % 2 hidrolize olmamış poli(vinil asetat) içermektedir. α,α -Azobisisobütironitril etanolle yeniden kristallendirilmiş ve vakum altında 40 °C’de kurutulmuştur. N-izopropilakrilamid kullanılmadan önce hacimce 1/1 oranında hekzan/benzen karışımında yeniden kristallendirilmiş ve vakum altında 40 °C’de kurutulmuştur.

2.1.2. Kullanılan cihazlar

Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR): PVA, PVA-aşı-PNIPAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm aşı kopolimerinin FTIR spektrumları Bruker marka Vartex 70V FT-IR spektrum cihazı ile orta infrared bölgede, ATR tekniği ile oda sıcaklığında alınmıştır.

Element Analizi: Elde edilen PVA-aşı-PNIPAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm aşı kopolimerinin C-, H-, N- miktarlarının tayini için elementel analiz Elementar vario MICRO cube Elemental Analiz Cihazı ile gerçekleştirildi.

Termogravimetrik Analiz (TGA): PVA, PVA-aşı-PNIPAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm aşı kopolimerinin ve aşı kopolimer membranlarının termogravimetrik analizleri TA TGA Q 500 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. 2-5 mg polimer örneği 10 °C/dk hızla 900 °C'ye ısıtılmıştır.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC): PVA, PVA-aşı-PNIPAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm aşı kopolimerinin ve aşı kopolimer membranlarının DSC analizleri TA DSC Q 2000 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. 2-5 mg polimer örneği 0 °C'den 75 °C'ye 10 °C/dk hızla ısıtılarak, 75 °C'de 20 dk izotermal olarak bekletilmiştir. Daha sonra 0 °C'ye soğutularak tekrar 10 °C/dk hızla 400 °C'ye ısıtılmıştır.

Katı-¹³C-Nükleer Manyetik Rezonans (Katı-¹³C-NMR): PVA, PVA-aşı-PNIPAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm aşı kopolimerinin katı-¹³C-NMR spektrumları Bruker Superconducting FT.NMR Spectrometer (Avance TM300 MHz) ile alınmıştır.

¹H-Nükleer Manyetik Rezonans (¹H-NMR): PVA, PVA-aşı-PNIPAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm aşı kopolimerinin ¹H-NMR spektrumları D₂O'da Bruker DPX FT-NMR (400 MHz) marka cihazda alınmıştır.

X-ışını Kırınım Yöntemi (XRD): PVA, PVA-aşı-PNIPAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm aşı kopolimerinin kristaliniteleri Rigaku Ultimate IV Difraktometre (Tokyo, Japan) cihazı ile 2θ açısı 0-50 derece arasında taranarak hesaplanmıştır.

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

Büyükölçek Ayırma Kromatografisi (SEC): PVA, PVA-aşı-PNIPAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm aşı kopolimerlerinin ortalama molekül kütleleri SEC ile belirlenmiştir. SEC analizi Agilent 1200 marka cihazda 30 °C’de (akış hızı 1 mL/dk), hareketli faz olarak 0,1 M NaNO₃ çözeltisi, PL aquajel-OH karışımı (8 µm) (MW: 100–10⁷) kolon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kopolimer örnekleri 0,1 M NaNO₃ çözeltisinde hazırlanmıştır. 0.45 µm gözenekli şırıngadan süzülerek, SEC düzeneğine 100 µL örnek enjekte edilmiştir. Polidispersite indeksi (M_w/M_n) ve sayıca, kütlece ve Z-ortalama molekül kütleleri poli(etilen glikol) standardı kullanılarak kalibrasyon eğrisinden hesaplanmıştır.

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM): PVA, PVA-aşı-PNIPAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm aşı kopolimer membranlarının AFM görüntüleri Vecoo Multi Mode V model cihazda alınmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): PVA, PVA-aşı-PNIPAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm aşı kopolimer membranlarının SEM görüntüleri JSM5600 30 kV’luk Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) model cihazda alınmıştır.

Yukarıdaki temel cihazların yanında şu cihazlar da kullanılmıştır;

- Manyetik karıştırıcı (Corning PC-420, Amerika)
- Mikrometre (Mitutoyo, Japonya)
- Etüv (Nüve FN-120, Türkiye)
- Analitik terazi (Ohaus, Amerika)
- Santrifüj (Nüve NF 1215, Türkiye)
- Mikrodalga fırın (Milestone, Amerika)



2.2. DENEYSEL YÖNTEM

2.2.1. Poli(vinil alkol)-aşı-Poli(N-izopropilakrilamid) ve Poli(vinil alkol)-aşı-Poli(N-Hidroksimetilakrilamid) Kopolimerlerinin Sentezi

PVA-aşı-PNIPAAm kopolimerlerinin aşılama işlemi azot gazı atmosferinde, 250 mL'lik üç boyunlu balonda, geri soğutucu altında mikrodalga fırında gerçekleştirilmiştir. % 5'lik (m/v) PVA çözeltisi saf su içerisinde, 85 °C'de su banyosunda 24 saat karıştırılarak elde edilmiştir. Çözeltiye gerekli miktarda N-izopropilakrilamid (NIPAAm) ilave edilmiş ve 70 °C'de 30 dakika süreyle azot gazı geçirilmiştir. Daha sonra karışıma 1 mL asetonda çözülmüş olan AIBN başlatıcısı ilave edilerek toplam çözelti hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Tepkime süresince ortamdaki azot gazı geçirilmeye devam edilmiştir. Aşılama tepkimesi 15 dk, 1 saat, 2 saat, 3 saat sürelerde gerçekleştirilmiştir. Polimerleşme sonunda polimer çözeltisi soğuk aseton üzerine dökülerek çöktürülmüştür. Süzülerek elde edilen aşılı kopolimer, homopolimerin uzaklaştırılması amacıyla sokslet cihazı içerisinde metil alkolle 15 saat yıkanmıştır. Homopolimerinden ayrılan aşılı kopolimer 40 °C'de etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Sokslet cihazından alınan metil alkol ve PNIPAAm homopolimer karışımı etüvde metil alkolü uçurularak PNIPAAm homopolimeri elde edilmiştir.

PVA-aşı-PNHMAAm kopolimerinin aşılama işlemi ise azot gazı atmosferinde, 250 mL'lik üç boyunlu balonda, geri soğutucu altında mikrodalga fırın kullanılarak ve mikrodalga fırın kullanılmadan ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. % 5'lik (m/v) PVA çözeltisine gerekli miktarda NHMAAm ilave edilmiş ve uygun sıcaklıklarda 30 dakika süreyle azot gazı geçirilmiştir. Daha sonra karışıma ayrı ayrı farklı başlatıcılar ilave edilerek toplam çözelti hacmi saf su ile 100 mL'ye

tamamlanmış, tepkimede ortamdan sürekli azot gazı geçirilmeye devam edilmiştir. Aşılama tepkimesi 3 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Polimerleşme süresi sonunda polimer soğuk asetonda çöktürülmüştür. Süzülerek elde edilen aşı kopolimer, homopolimerin uzaklaştırılması amacıyla sokslet cihazı içerisinde metil alkolle 15 saat yıkanmıştır. Homopolimerinden ayrılan aşı kopolimer 40 °C’de etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Sokslet cihazından alınan metil alkol ve PNHMAAm homopolimer karışımı etüvde metil alkolü uçurularak PNHMAAm homopolimeri elde edilmiştir. Elde edilen aşı kopolimerlerin element analizi alınarak aşı yüzdeleri hesaplanmış, sonuçlar aşağıdaki Çizelge 2.1’de verilmiştir. Her üç başlatıcı içerisinden en yüksek aşı yüzdesine sahip başlatıcı olan $K_2S_2O_8$ ’in, mikrodalgasız ortamda kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 2.1. Başlatıcı cinsinin aşı yüzdesine etkisi

Başlatıcı	Mikrodalga	Tepkime Sıcaklığı (°C)	Aşı Yüzdesi
AIBN	Yok	70	14,37
CAN + Nitrik Asit	Yok	40	13,94
$K_2S_2O_8$ + TEMED	Yok	40	15,24
$K_2S_2O_8$ + TEMED	Var	40	15,23

PVA-aşı-PNHMAAm kopolimerinin aşılama işlemi için başlatıcının seçiminden sonra tüm koşullar aynı tutularak $K_2S_2O_8$ başlatıcı ve TEMED hızlandırıcı olarak kullanılarak aşı kopolimerleşme gerçekleştirilmiştir.

Kopolimerlerdeki NIPAAm ve NHMAAm aşı yüzdesi element analizi ile tayin edilen azot miktarı temel alınarak Eşitlik 2.1 yardımıyla hesaplanmıştır. Aşı verimi ise Eşitlik 2.2 yardımıyla hesaplanmıştır;

$$\% Aşı = \frac{\%N}{14} \times M \quad (2.1)$$

$$Aşı Verimi = \frac{(W_2 - W_1)}{(W_2 - W_1) + W_3} \times 100 \quad (2.2)$$

M : N-izopropilakrilamid (113 g/mol) ya da N-hidroksimetilakrilamidin (101,1 g/mol) molekül kütlesi

W₁ : Başlangıçtaki PVA kütlesi (g)

W₂ : Aşılanmış PVA kütlesi (g)

W₃ : Homopolimer kütlesi (PNIPAAm ya da PNHMAAm) (g)

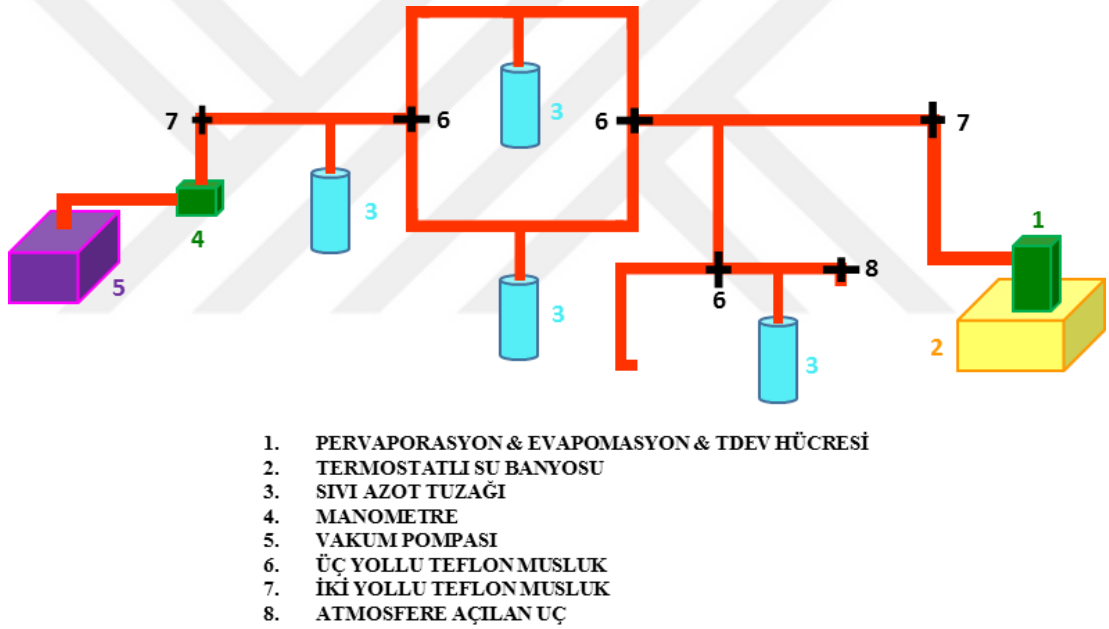
2.2.2. PVA, PVA-aşı-PNIPAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm Membranlarının Hazırlanması

Sabit tartıma getirilen PVA, PVA-aşı-PNIPAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm aşı kopolimerleri öğütülüp, belirli derişimlerde çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler belirli hacimlerde petri kaplarına dökölüp, tam kuruluğa kadar 40 °C’de etüvde kurutulmuştur. Kurutulan membranların kalınlıkları ölçölerek 150 °C’de ısı olarak çapraz bağlanmıştır. Bu şekilde farklı kalınlıklarda membranlar elde edilmiştir.

2.2.3. PVA, PVA-aşı-PNIPAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm Membranlarının Pervaporasyon İşlemlerinde Kullanılması

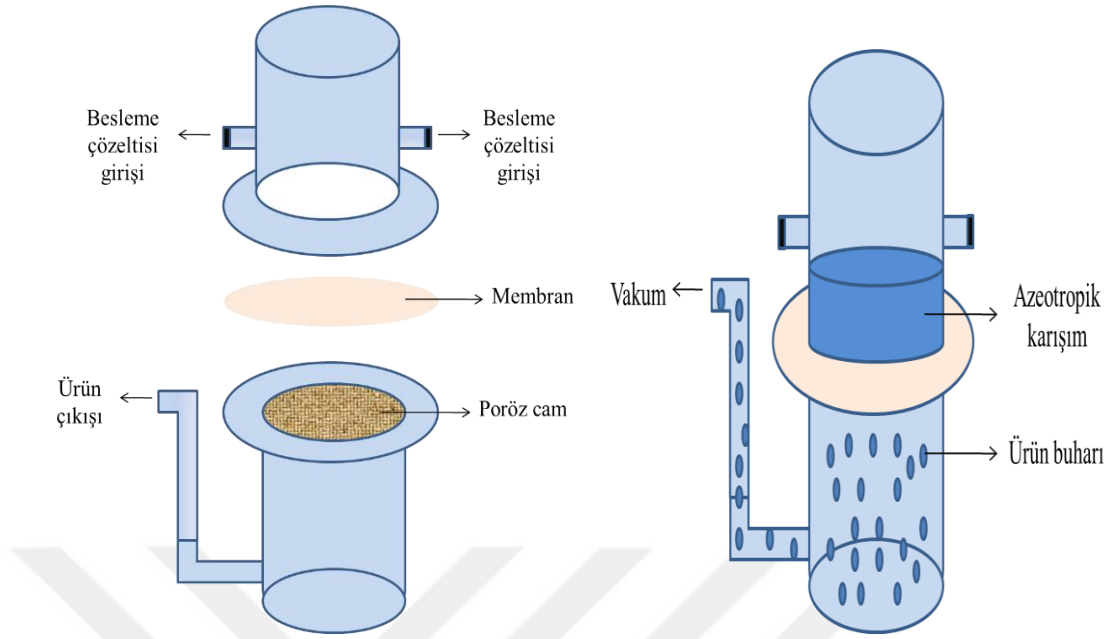
PVA, PVA-aşı-PNIPAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm membranlar Şekil 2.2'deki pervaporasyon hücresine takılmıştır. Hücre, sıcaklığı ayarlanabilen sabit su banyosuna yerleştirilerek 0,8 mmHg vakum altında 1 saat süreyle Şekil 2.1'deki sisteme yerleştirilerek farklı derişimlerde İPA/su karışımları geçirilerek deneyler yapılmıştır.

Pervaporasyon Sistemi:



Şekil 2.1. Pervaporasyon sisteminin şematik gösterimi

Pervaporasyon hücresi:



Şekil 2.2. Pervaporasyon hücresinin şematik gösterimi

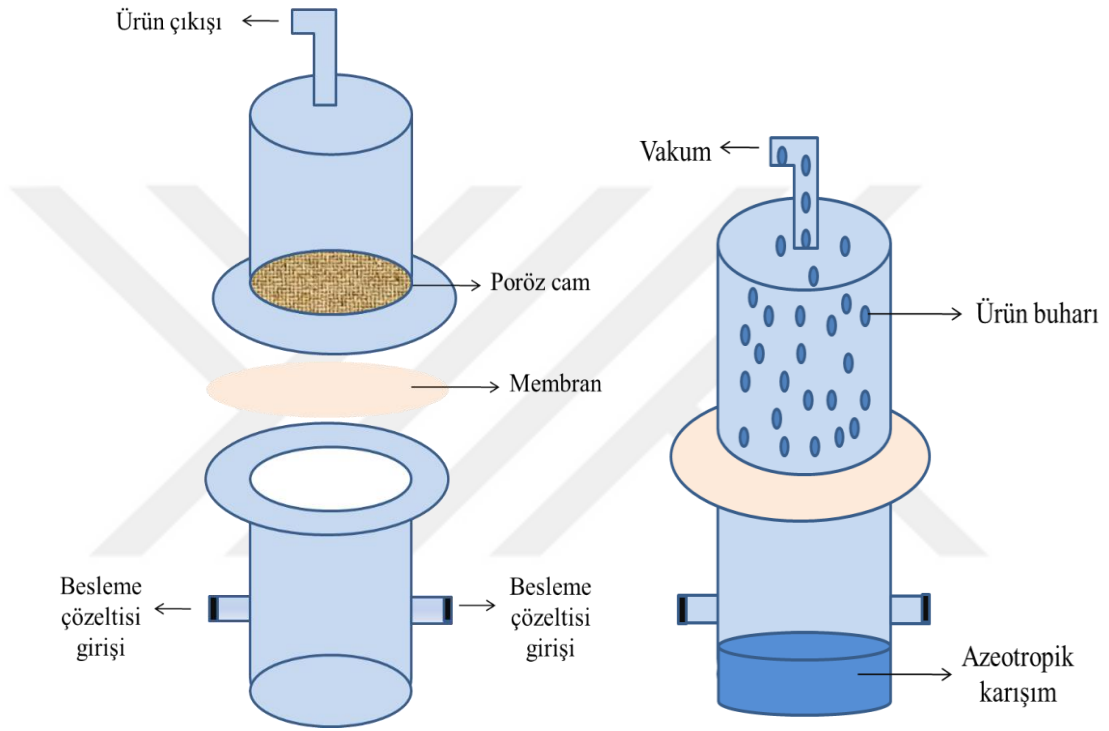
Ayrılan ürün sıvı azot ile soğutulmuş tuzaklarda toplanıp tartılarak alkol içerikleri GC’de kalibrasyon eğrileri kullanılarak bulunmuştur. Tuzaklarda toplanan ürün kütlelerinden akı ve ürün analizinden ayırma faktörü hesaplanmış ayrıca, zenginleşme faktörü ve pervaporasyon ayırma indeksi de belirlenmiştir.

2.2.4. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm Membranlarının Evapomasyon İşlemlerinde Kullanılması

PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm membranlar Şekil 2.3’deki evapomasyon hücresine takılmıştır. Hücre, sıcaklığı ayarlanabilen sabit su banyosuna yerleştirilerek, 0,8 mmHg vakum altında 1 saat süreyle Şekil 2.1’deki sisteme yerleştirilerek farklı derişimlerde izopropil alkol-su karışımları geçirilerek deneyler yapılmıştır. Ayrılan ürün sıvı azot ile soğutulmuş tuzaklarda toplanıp tartılarak

izopropil alkol içerikleri GC’de kalibrasyon eğrileri kullanılarak bulunmuştur. Tuzaklarda toplanan ürün kütlesinden akı ve ürün analizinden ayırma faktörü hesaplanmıştır.

Evapomasyon hücresi:



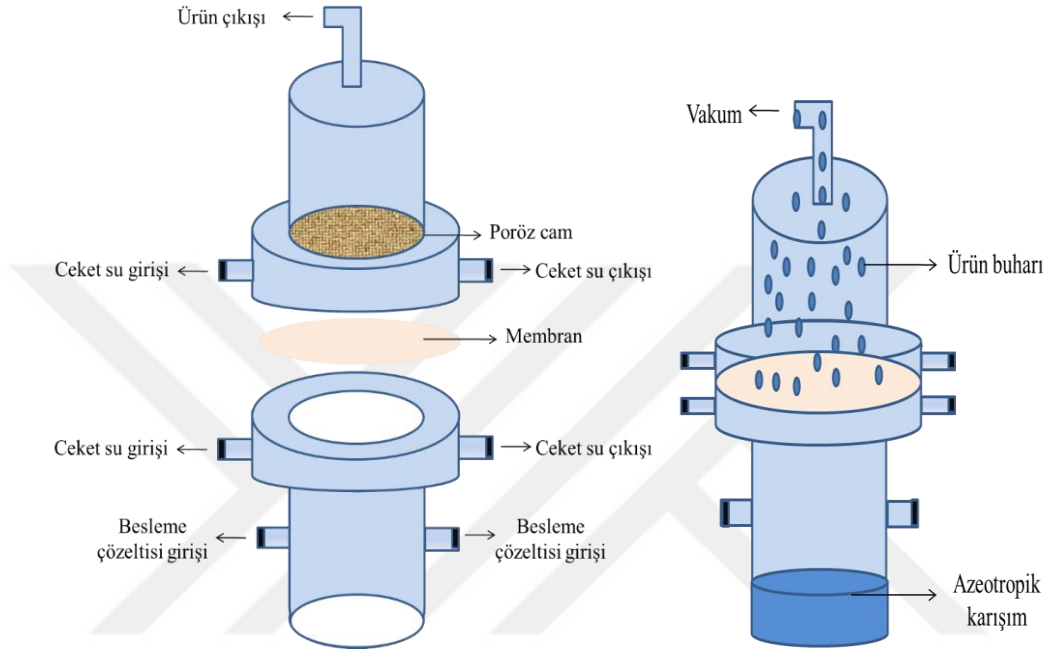
Şekil 2.3. Evapomasyon hücresinin şematik gösterimi

2.2.5. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm Membranlarının TDEV İşlemlerinde Kullanılması

PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm membranlar Şekil 2.4’deki TDEV hücresine takılmıştır. Hücre, sıcaklığı ayarlanabilen sabit su banyosuna yerleştirilerek 0,8 mmHg vakum altında 1 saat süreyle Şekil 2.1’deki sisteme yerleştirilerek farklı derişimlerde izopropil alkol-su karışımları geçirilerek deneyler yapılmıştır. Ayrılan ürün sıvı azot ile soğutulmuş tuzaklarda toplanıp tartılarak izopropil alkol içerikleri

GC’de kalibrasyon eğrileri kullanılarak bulunmuştur. Tuzaklarda toplanan ürün kütlesinden akı ve ürün analizinden ayırma faktörü hesaplanmıştır.

TDEV hücresi:



Şekil 2.4. TDEV hücresinin şematik gösterimi

2.2.6. İzoteniskop Ölçümleri

Evapomasyon ve TDEV yöntemlerinde İPA ve suyun besleme çözeltisi buharındaki mol kesirlerinin bulunması için izoteniskop ölçüm sonuçları kullanılmıştır. Çizelge 2.2, 2.3 ve 2.4’de farklı koşullarda besleme çözeltisi buharındaki İPA/su karışımlarının kütle kesirleri verilmiştir. Bu değerler evapomasyon ve TDEV yöntemlerinde ayırma faktörünün hesaplanmasında kullanılmıştır.

Çizelge 2.2. 40 °C’ de İPA/su karışımları için buhar fazındaki kütle kesirleri

% İPA	% Su	Y _{İPA}	Y _{SU}
87,4	12,6	0,792	0,052
80	20	0,633	0,082
60	40	0,572	0,193
40	60	0,393	0,297
20	80	0,219	0,444

Çizelge 2.3. 30 °C’ de İPA/su karışımları için buhar fazındaki kütle kesirleri

% İPA	% Su	Y _{İPA}	Y _{SU}
87,4	12,6	0,583	0,034
80	20	0,466	0,052
60	40	0,419	0,126
40	60	0,287	0,194
20	80	0,162	0,291

Çizelge 2.4. % 87,4’lük İPA/su karışımları için buhar fazındaki kütle kesirleri

Sıcaklık	Y _{İPA}	Y _{SU}
30	0,583	0,034
40	0,792	0,052
50	0,833	0,053
60	0,858	0,066

2.2.7. LCST Ölçümleri

PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm kopolimer çözeltilerinin LCST sıcaklıklarını belirlemek için % 1'lik çözeltisi hazırlanarak UV spektrofotometrede çözeltilerin 500 nm dalga boyundaki geçirgenlikleri ölçülmüştür. Sıcaklık dakikada 2 °C arttırılarak 20 °C'den 50 °C'ye kadar ölçümler alınmıştır. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm membranlar için LCST ölçümleri de saf su içerisinde gerçekleştirilmiştir. 20 °C-44 °C sıcaklık aralığında dakikada 4 °C arttırılarak ölçümler alınmıştır. LCST değeri sıcaklığa bağlı şişme değişiminin dönüm noktasından hesaplanmıştır.

2.2.8. PVA, PVA-aşı-PNIPAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm Membranlarının % Şişme Dereceleri

PVA, PVA-aşı-PNIPAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm membranlarının % şişme derecelerinin hesaplanması için, membranlar pervaporasyon, evapomasyon ve TDEV çalışmalarının koşullarında şişirilmiştir ve elde edilen sonuçlar Eşitlik 2.3 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% SD = \frac{(m_s - m_d)}{m_d} \times 100 \quad (2.3)$$

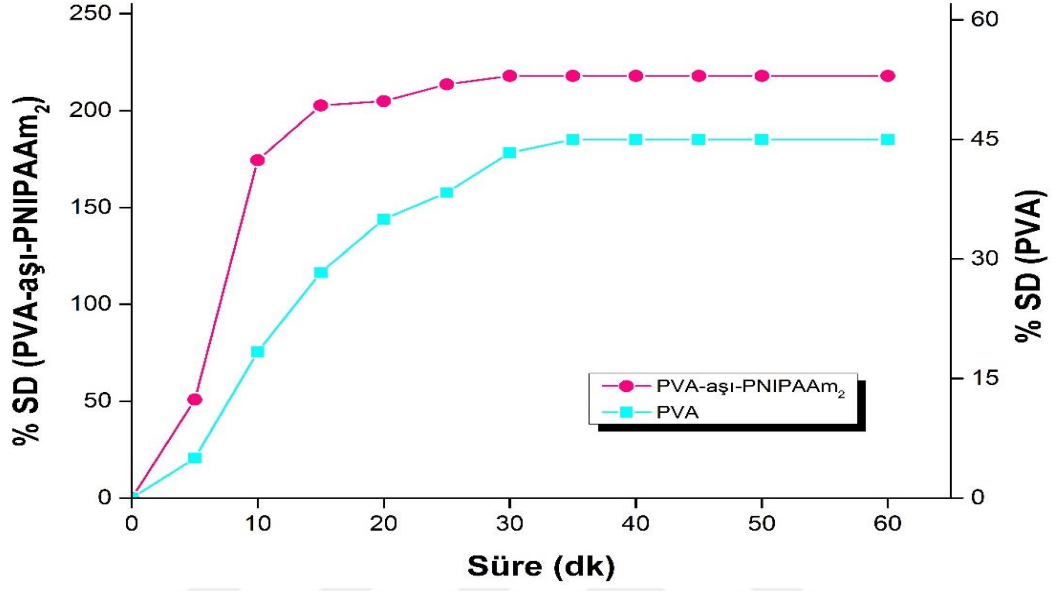
SD : Şişme Derecesi

m_s : Şişmiş membran kütlesi

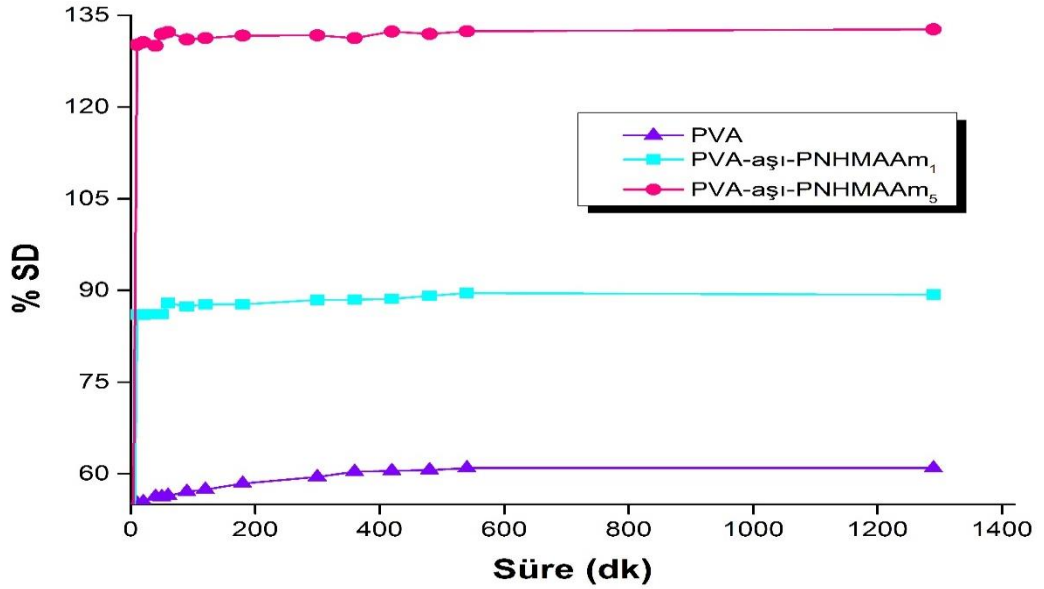
m_d : Kuru membran kütlesi

PVA, PVA-aşı-PNIPAAm₂ ve PVA-aşı-PNHMAAm kopolimer membranlarının denge şişme süreleri 18 °C'de, % 60'lık İPA/su karışımında

incelenmiş (Şekil 2.2 ve 2.3) ve membranların denge şişme süreleri yaklaşık 30 dk olarak tespit edilmiştir.



Şekil 2.5. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm₂ membranlarda şişme derecesinin süre ile değişimi



Şekil 2.6. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm membranlarda şişme derecesinin süre ile değişimi

2. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Azeotropik karışım oluşturan İPA/su karışımlarının ayrılmasında, pervaporasyon, evapomasyon ve sıcaklık farklı evapomasyon yöntemleri kullanılmıştır. Bu amaçla PVA-aşı-PNIPAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm kopolimer membranları sentezlenmiştir.

İlk aşamada, mikrodalga destekli PVA-aşı-PNIPAAm kopolimerleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Ardından kopolimerler membran haline getirilerek pervaporasyon yöntemiyle İPA/su karışımlarının ayrılmasında kullanılmıştır. Aşı yüzdesi, besleme derişimi ve sıcaklık parametrelerinin İPA/su karışımlarının ayrılmasındaki etkileri incelenmiştir.

İkinci aşamada ise PVA-aşı-PNHMAAm kopolimerleri sentezlenerek aşılama koşulları optimize edilmiştir. Kopolimerler karakterize edildikten sonra membran haline getirilerek pervaporasyon, evapomasyon ve TDEV yöntemleriyle İPA/su karışımlarının ayrılması incelenmiştir. Pervaporasyon çalışmalarında aşı yüzdesi, membran kalınlığı, sıcaklık ve besleme derişiminin ayırma faktörü ve akı üzerine etkileri araştırılmıştır. Evapomasyon ve TDEV yöntemleri için çalışma sıcaklığı ve besleme derişiminin membran ayırma faktörü ve akı üzerine etkileri araştırılmıştır.

3.1. Mikrodalga Destekli Poli(vinil alkol)-aşı-Poli(N-izopropilakrilamid) Kopolimerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Pervaporasyonda Kullanımı

3.1.1. PVA-aşı-PNIPAAm Kopolimerleri ve Kopolimer Membranlarının Karakterizasyonu

3.1.1.1.PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm Kopolimerlerinin Element Analizleri

PVA-aşı-PNIPAAm kopolimerlerinin element analizi ölçüm sonuçlarına göre aşılama süresi ve aşılama verimleri hesaplanmıştır. Aşılama süresi 15 dk ile 3 saat arasında değiştirilmiştir. Aşılama kopolimerlerin aşılama yüzdesi ve aşılama verimleri Çizelge 3.1’de görülmektedir.

Çizelge 3.1.. PVA-aşı-PNIPAAm kopolimerlerinin aşılama yüzdesi ve aşılama verimleri

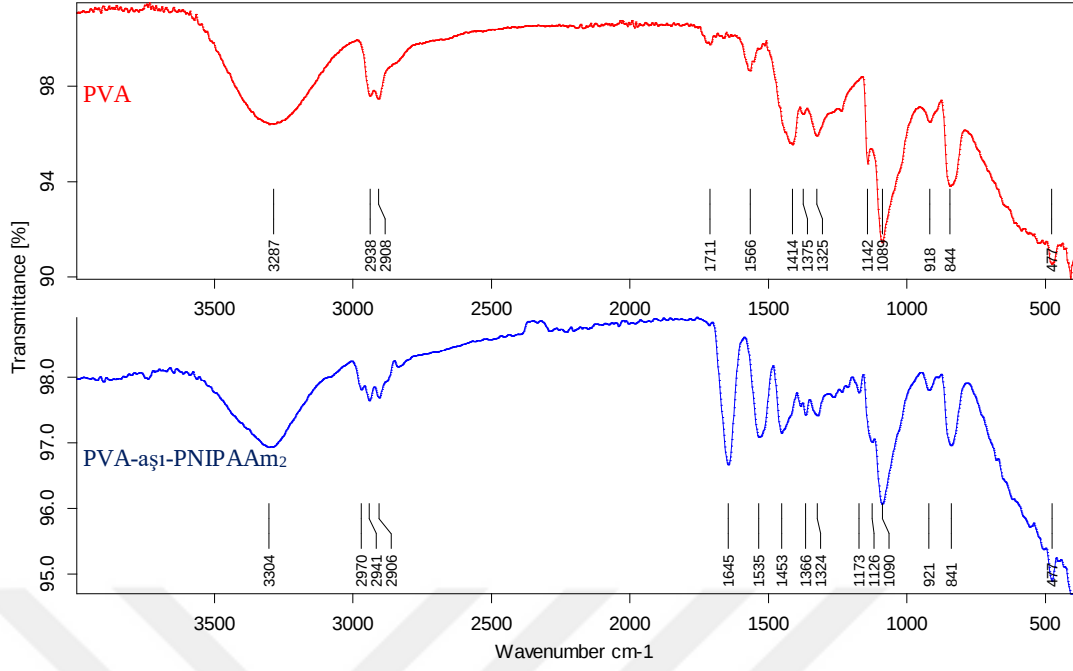
Polimer	Aşılama Süresi	Aşılama Yüzdesi	Aşılama Verimi (%)
PVA-aşı-PNIPAAm ₁	15 dk	10,9	19,39
PVA-aşı-PNIPAAm ₂	1 saat	29,6	56,40
PVA-aşı-PNIPAAm ₃	2 saat	51,6	89,63
PVA-aşı-PNIPAAm ₄	3 saat	40,7	85,03

([PVA]: % 5, [NIPAAm]: 0,4 M , [AIBN]: 0,0046 M, T:70 °C)

15 dk'dan 2 saate kadar olan aşılamalarda aşı yüzdeleri ve aşı verimleri artarken, 3 saatlik aşılama bir miktar azalmıştır. Maksimum aşı yüzdesi % 51,6 ve aşı verimi % 89,63 olarak 2 saatlik aşılama sonunda elde edilmiştir. Aşı yüzdesindeki artma PVA üzerinde süre ile birlikte daha fazla aktif merkez oluşmasına ve bu merkezlere eklenen NIPAAm sayısının artmasına atfedilebilir. Aşı yüzdesi ve veriminin sürenin arttırılması ile bir miktar azalması ortamda monomer ve başlatıcı miktarının azalmasından dolayı PVA zincirleri yüzeyindeki aktif merkezlerin belli bir süre sonunda doygunluğa ulaşması ile açıklanabilir. Ayrıca polimerleşme ile ortam viskozitesinin artması PVA zinciri üzerindeki aktif merkezlere NIPAAm monomerlerinin difüzyonunu yavaşlatmaktadır [40].

3.1.1.2. PVA, PNIPAAm ve PVA-aşı-PNIPAAm₂ Kopolimerlerinin FTIR Analizleri

Şekil 3.1'de PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm₂'nin FTIR spektrumları görülmektedir. PVA'nın FTIR spektrumunda, 3287 cm⁻¹'de gözlenen geniş bandın O-H gerilmesine, 2938 ve 2908 cm⁻¹'de gözlenen düşük şiddetteki bandların alifatik C-H gerilmelerine ait olduğu düşünülmüştür. 1711 ve 1566 cm⁻¹'deki bandların, PVA içerisinde bulunan hidrolize olmamış % 2'lik poli(vinil asetat)'daki -COO⁻ grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilmelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 1414 cm⁻¹'deki bandın O-H eğilmesine, 1142 ve 1089 cm⁻¹'de gözlenen bandların C-O gerilmelerine ait olduğu belirlenmiştir [8].



Şekil 3.1. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm₂'nin FTIR spektrumları

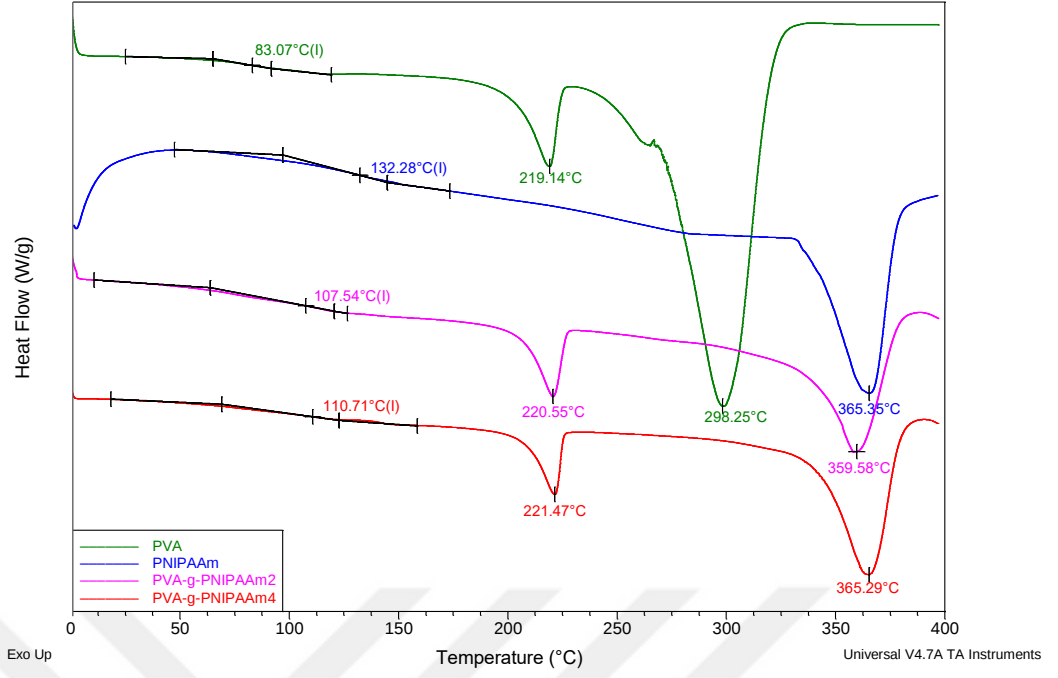
PVA-aşı-PNIPAAm₂'nin FTIR spektrumunda 3304 cm⁻¹'de gözlenen geniş bandın O-H ve N-H gerilmelerine, 2970, 2941 ve 2906 cm⁻¹'de gözlenen bandların –CH₃ ve –CH₂ birimlerindeki C-H gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. 1645 cm⁻¹'deki bandın C=O karbonil gerilme titreşimi (amid I), 1535 cm⁻¹'deki bandın alifatik N-H eğilme titreşiminden (amid II) kaynaklandığı düşünülmüştür. 1453 cm⁻¹'deki bandın –CH₃ ve –CH₂ birimlerindeki C-H eğilme titreşimlerine ve C-N gerilme titreşimine karşılık geldiği görülmüştür. 1366 ve 1324 cm⁻¹'deki bandların PNIPAAm -CH(CH₃)₂ yan zincirlerindeki -CH₃ birimlerine ait olduğu düşünülmektedir. 1173 cm⁻¹'deki bandın C-N eğilme titreşiminden (amid III) kaynaklandığı düşünülmüştür. 1126 ve 1090 cm⁻¹'de gözlenen bandların C-O gerilmelerine ait olduğu belirlenmiştir. Aşılansız kopolimerin FTIR spektrumunda PNIPAAm birimine ait bandlarının görülmesi aşılamanın gerçekleştiğini doğrulamıştır.

Benzer sonuçlar literatürde rapor edilmiştir [41-44]. Kim ve diğerleri PVA ve PNIPAAm hidrojellerini hazırlamışlar ve FTIR spektrumlarında benzer titreşimlerin olduğunu bildirmişlerdir [43].

3.1.1.3. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm Kopolimerlerinin DSC Termogramları

Şekil 3.2’de PVA, PNIPAAm, PVA-aşı-PNIPAAm₂ ve PVA-aşı-PNIPAAm₄ kopolimerlerin DSC termogramları sunulmuş ve sonuçlar Çizelge 3.2’de özetlenmiştir. DSC termogramlarından T_g değerleri sırasıyla 83,07, 132,28, 107,54 ve 110,71 °C olarak belirlenmiştir. Aşı kopolimerdeki NIPAAm miktarının artmasıyla aş kopolimerin T_g değerinin arttığı görülmektedir. PVA ana zincirine NIPAAm’in girmesi ile polimer zincirlerindeki eğilme-bükülme hareketlerinin zorlaştığı düşünülmektedir.

DSC sonuçlarından sırasıyla PVA-aşı-PNIPAAm₂ ve PVA-aşı-PNIPAAm₄ kopolimerlerinin erime noktaları 220,55 ve 221,47 °C, bozunma noktaları 359,58 ve 365,29 °C olarak bulunmuştur. PVA ana polimer zincirindeki hidroksil grupları birbirine komşudur. PVA-aşı PNIPAAm’deki PVA kısımlarındaki hidroksil grupları ise kısmen izole olmuştur. Bunun sonucunda, saf PVA’nın termal bozunması PVA-aşı-PNIPAAm kopolimerine göre daha kolay olduğu düşünülmektedir. Yapıya katılan NIPAAm’in miktarı arttıkça hidroksil grupları azalır ve bozunma sıcaklığı artar [45].



Şekil 3.2. PVA, PNIPAAm, PVA-aşı-PNIPAAm₂ ve PVA-aşı-PNIPAAm₄ kopolimerlerinin DSC termogramları

DSC termogramlarından PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm kopolimerlerinin erime entalpileri belirlenerek, kopolimerlerin kristalinite yüzdeleri Eşitlik 2.2 yardımıyla hesaplanmıştır;

$$\% X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad (2.2)$$

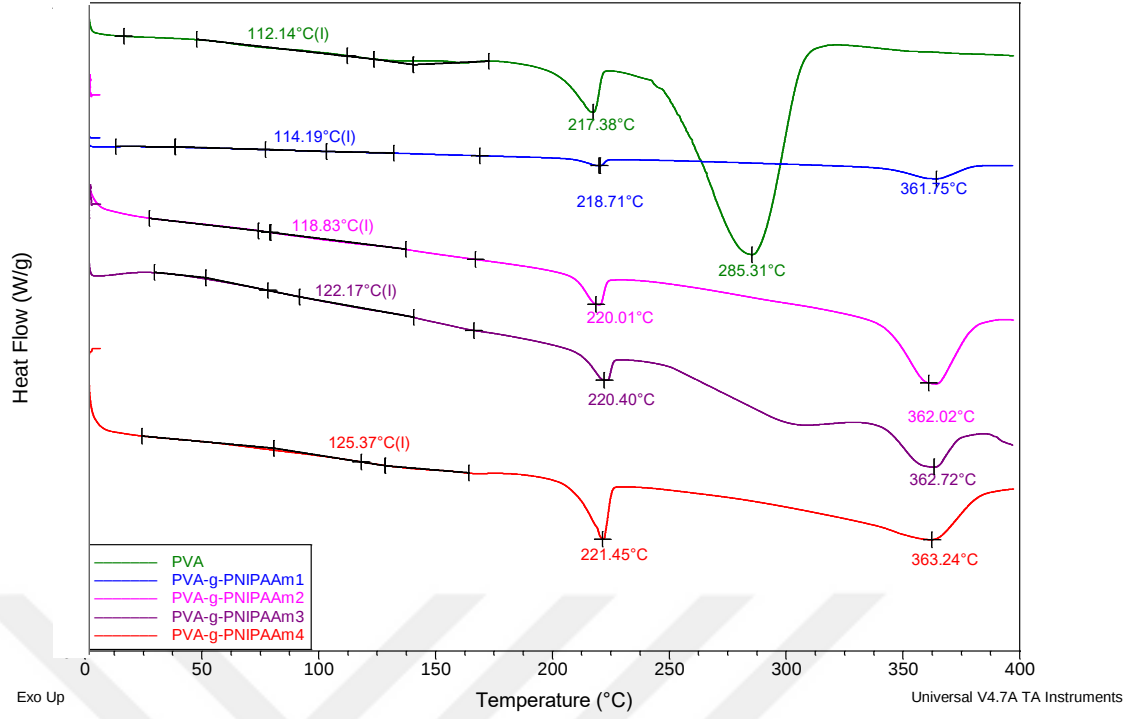
Burada X_c , % kristaliniteyi; ΔH_f kopolimerin erime entalpisini ve ΔH_f^0 ise % 100 kristalin PVA'nın erime entalpisini (138,6 J/g) [46,47] göstermektedir. Aşılamanın artmasıyla T_g değerleriyle uyumlu olarak kristalinite değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. PVA, PNIPAAm, PVA-aşı-PNIPAAm₂ ve PVA-aşı-PNIPAAm₄ kopolimerlerin DSC sonuçları

	T _g (°C)	T _e (°C)	T _b (°C)	ΔH _f	X _c (%)
PVA	83,07	219,14	298,25	34,01	24,54
PVA-aşı-PNIPAAm ₂	107,54	220,55	359,58	27,10	19,55
PVA-aşı-PNIPAAm ₄	110,71	221,47	365,29	30,20	21,79
PNIPAAm	132,28	-	365,35		-

3.1.1.4. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm Membranlarının DSC Termogramları

PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm kopolimer membranların termal davranışlarını incelemek amacıyla DSC termogramları alınmış ve Şekil 3.3’de sunulmuştur. PNIPAAm homopolimerinin membran oluşturma özelliğine sahip olmamasından dolayı DSC termogramı alınamamıştır. DSC termogram sonuçları Çizelge 3.2’de özetlenmiştir. DSC termogramlarından T_g değerleri sırasıyla 112,14, 114,19, 118,83, 122,17 ve 125,37 °C olarak belirlenmiştir. Aşı kopolimer membranlarında da benzer şekilde NIPAAm miktarının artmasıyla aşı kopolimerin T_g değerinin arttığı görülmektedir. Ayrıca ısıl çapraz bağlanmanın beklendiği üzere T_g değerlerini arttırdığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.3. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm membranlarının DSC termogramı

Çizelge 3.3. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm membranlarının DSC sonuçları

	T_g (°C)	T_e (°C)	T_b (°C)	ΔH_f	X_c (%)
PVA	112,14	217,38	285,31	41,43	24,81
PVA-aşı-PNIPAAm ₁	114,19	218,71	361,75	5,00	3,00
PVA-aşı-PNIPAAm ₂	118,83	220,01	362,02	17,46	10,46
PVA-aşı-PNIPAAm ₃	122,17	220,40	362,72	20,39	12,21
PVA-aşı-PNIPAAm ₄	125,37	221,45	363,24	37,42	22,41

DSC termogramlarından, aşılamanın artmasıyla PVA-aşı-PNIPAAm kopolimer membranlarının erime sıcaklıklarının 218,71 °C'den 221,45 °C'ye arttığı gözlenmiştir. Benzer şekilde bozunma sıcaklıklarının da 361,75 °C'den 363,24 °C'ye

arttığı tespit edilmiştir. Bu sonuç, aşılama ile PVA yapısındaki serbest hidroksil gruplarının azalmasına ve PNIPAAm gruplarının artmasına atfedilebilir [45].

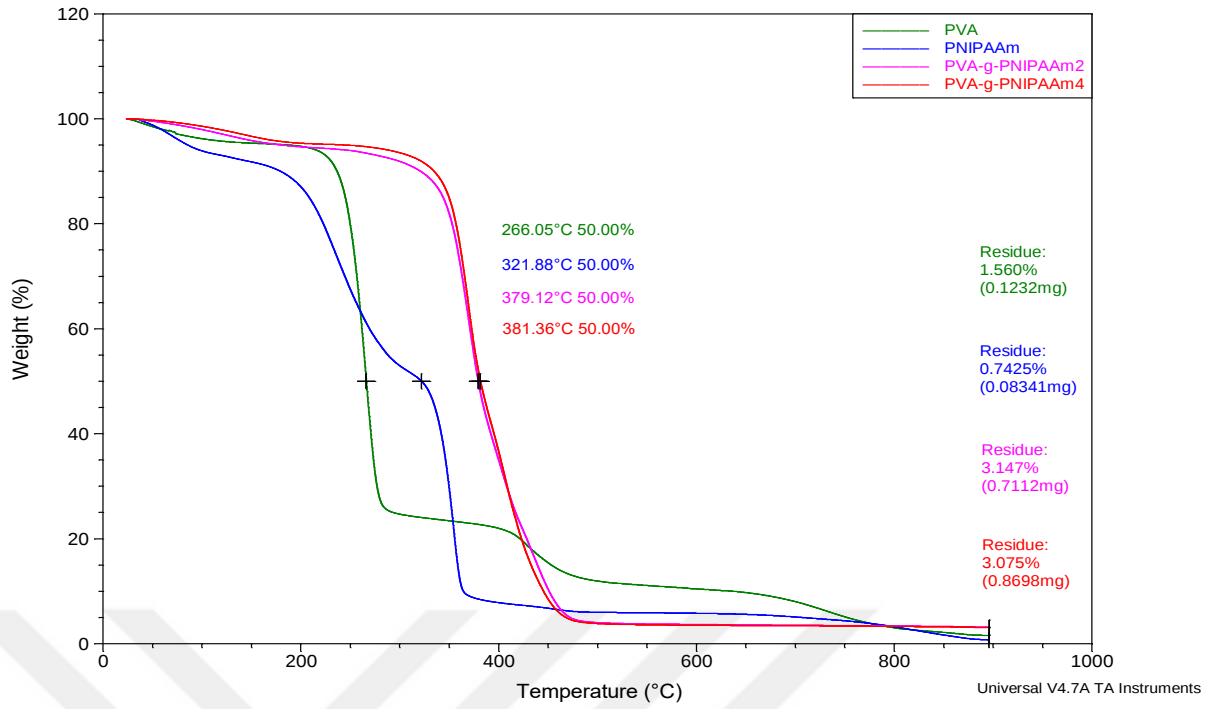
3.1.1.5. PVA, PNHMAAm ve PVA-aşı-PNIPAAm Kopolimerlerinin TGA Termogramları

Şekil 3.4 ve 3.5’de PVA, PNIPAAm, PVA-aşı-PNIPAAm₂ ve PVA-aşı-PNIPAAm₄’ün TGA ve DTGA termogramları verilmiş ve sonuçlar Çizelge 3.5’de özetlenmiştir. TGA termogramlarının sonuçları, PVA, PNIPAAm ve PVA-aşı-PNIPAAm yapılarındaki bağ enerjilerinin büyüklükleri ile açıklanabilir. Çizelge 3.4’de bazı ortalama bağ enerjileri sunulmuştur [48].

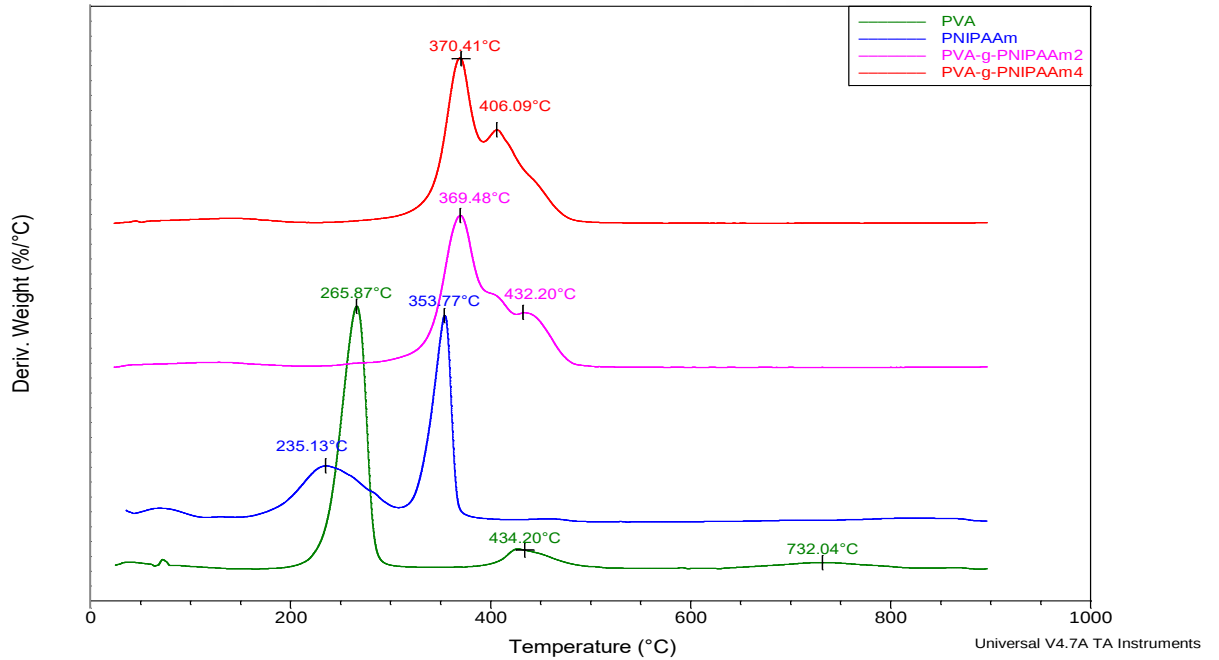
Termogramlarda 25-100 °C sıcaklık aralığında kopolimer yapısındaki absorbe suyun ayrıldığı düşünülmüştür. PVA’nın termogramında 200-300 °C ve 300-500 °C sıcaklık aralıklarında iki aşamada ısıl bozunmaya uğradığı gözlenmiştir. 200-300 °C sıcaklık aralığındaki bozunmanın polimerin depolimerizasyonuna ait olduğu düşünülmektedir. C-C bağ enerjisinin C-O bağ enerjisinden daha düşük olması nedeniyle C-C bağının yapıda daha önce kopacağı düşünülmüştür. Ayrıca, 200-300 °C sıcaklık aralığında polimerin kütlesinin yaklaşık % 72,75’ini kaybetmiş olması polimerik yapıda büyük bir ayrışmanın gerçekleştiğini desteklemektedir. 300-500 °C sıcaklık aralığında polimerin yapısındaki O-H bağlarının koparak yapıdan ayrıldığı düşünülmektedir. Bu basamakta polimer kütlesinin yaklaşık % 12,4’ünü kaybetmiştir ve maksimum bozunma hızını gösterdiği sıcaklık 434,20 °C’dir. PVA’nın termogramından kütlesinin % 50’sini kaybettiği sıcaklık ise 266,05 °C olarak bulunmuştur.

PNIPAAm'in termogramında 150-300 °C ve 300-400 °C sıcaklık aralıklarında iki aşamada ısıl bozunmaya uğradığı gözlenmiştir. İlk basamakta C-N ve C-C bağlarının koparak homopolimerin yapısından NH₃, CH₄ ve CO birimlerinin ayrıldığı düşünülmüştür. Bu basamakta homopolimer kütesinin yaklaşık % 40,48'ini kaybetmiştir ve maksimum bozunma hızını gösterdiği sıcaklık 235,13 °C'dir. İkinci basamakta ise, N-H, C=O ve C-H bağlarının parçalanarak yapıdan ayrıldıkları tahmin edilmektedir. Bu basamakta homopolimerin kütesinin yaklaşık % 51,20'sini kaybetmiş olması yapıdan ayrılan birimlerin doğruluğunu desteklemektedir. Homopolimerin bu basamaktaki maksimum bozunma hızını gösterdiği sıcaklık ise 353,77 °C'dir. Homopolimerin kütesinin % 50'sini kaybettiği sıcaklık 321,88 °C olarak bulunmuştur.

PVA-aşı-PNIPAAm₂ ve PVA-aşı-PNIPAAm₄'ün termogramlarında ise kopolimerlerin 300-400 °C ve 400-500 °C sıcaklık aralıklarında ısıl bozunmaya uğradıkları gözlenmiştir. 300 °C'de başlayıp 400 °C'de sonlanan birinci bozunma basamağında sırasıyla yaklaşık % 61,15 ve % 53,64'lük kütle kaybı oluşmuştur. Bu basamaktaki maksimum bozunma hızını gösterdiği sıcaklıklar sırasıyla 369,48 °C ve 370,41 °C'dir. 400 °C'de başlayıp 500 °C'de sonlanan ikinci bozunma basamağında ise kopolimerler kütlelerinin sırasıyla yaklaşık % 30,37 ve % 38,52'sini kaybetmiştir. Bu basamaktaki maksimum bozunma hızını gösterdiği sıcaklıklar sırasıyla 432,20 °C ve 406,09 °C'dir. Kopolimerlerin kütesinin % 50'sini kaybettiği sıcaklıklar sırasıyla 379,12 °C ve 381,36 °C olarak bulunmuştur. Kütle kayıplarının, kopolimerin yapısından NH₃, CH₄ ve CO birimlerinin ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.



Şekil 3.4. PVA, PNIPAAm, PVA-aşı-PNIPAAm₂ ve PVA-aşı-PNIPAAm₄ kopolimerlerinin TGA termogramları



Şekil 3.5. PVA, PNIPAAm, PVA-aşı-PNIPAAm₂ ve PVA-aşı-PNIPAAm₄ kopolimerlerinin DTGA termogramları

Çizelge 3.4.. Bazı ortalama bağ enerjileri

Bağ	Bağ Enerjisi (kJ/mol)
C-N	305
C-C	347
C-O	360
N-H	389
C-H	414
O-H	464
C=O	736

Çizelge 3.5. PVA, PNIPAAm, PVA-aşı-PNIPAAm₂ ve PVA-aşı-PNIPAAm₄'in TGA sonuçları

	Bozunma Basamakları (°C)	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	% 50 Kütle Kaybı
PVA	200-300/400-500	265,87	434,20	266,05
PNIPAAm	150-300/300-400	235,13	353,77	321,88
PVA-aşı-PNIPAAm ₂	200-300/400-500	369,48	432,20	379,12
PVA-aşı-PNIPAAm ₄	200-300/400-500	370,41	406,09	381,36

300 °C'de PVA, PNIPAAm ve PVA-aşı-PNIPAAm kopolimerlerinin TGA termogramları incelendiğinde, PVA'nın yaklaşık % 80'inin, PNIPAAm'in yaklaşık % 50'sinin bozunduğu tespit edilmiştir. Buna karşın PVA-aşı-PNIPAAm kopolimerlerinin yaklaşık % 10'unun bozunmuş olması kopolimerlerin termal dayanımının arttığını desteklemektedir [45,49].

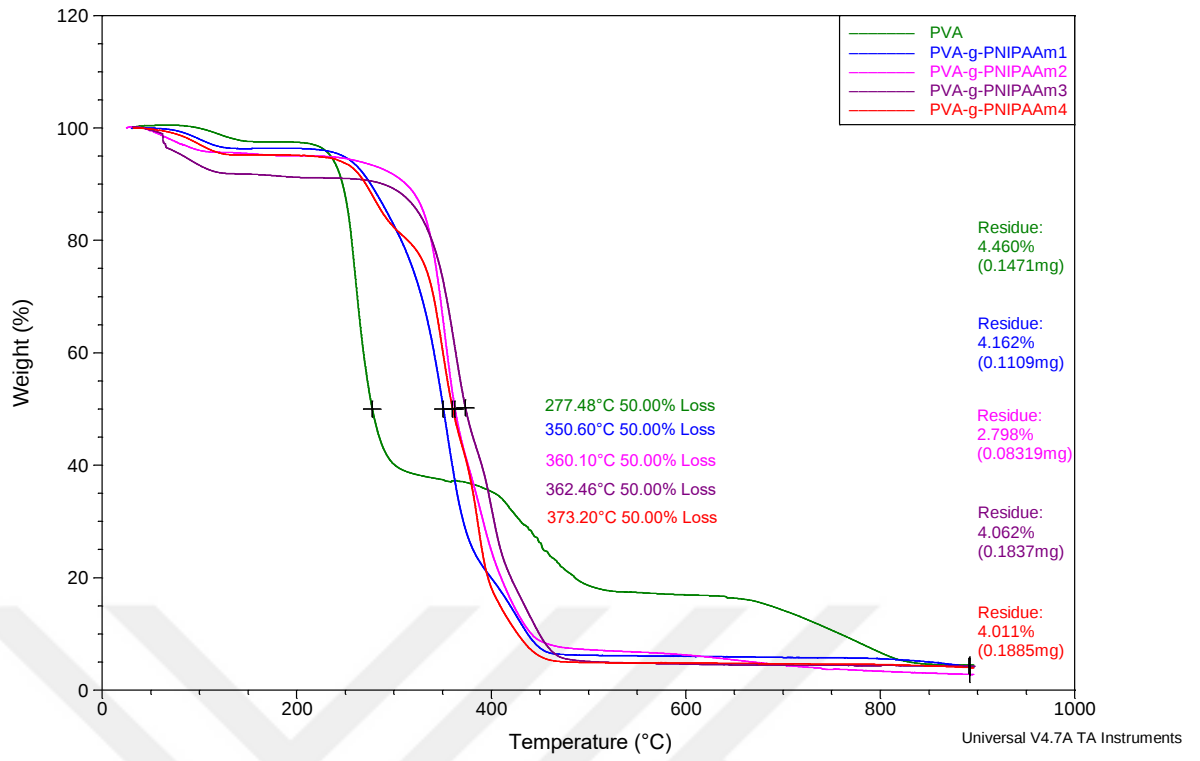
3.1.1.6. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm Membranlarının TGA Termogramları

Şekil 3.6 ve 3.7’de PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm membranların TGA ve DTGA termogramları verilmiş ve sonuçlar Çizelge 3.6’da özetlenmiştir. TGA termogramlarının sonuçları, PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm yapılarındaki bağ enerjilerinin büyüklükleri ile desteklenmiştir [48].

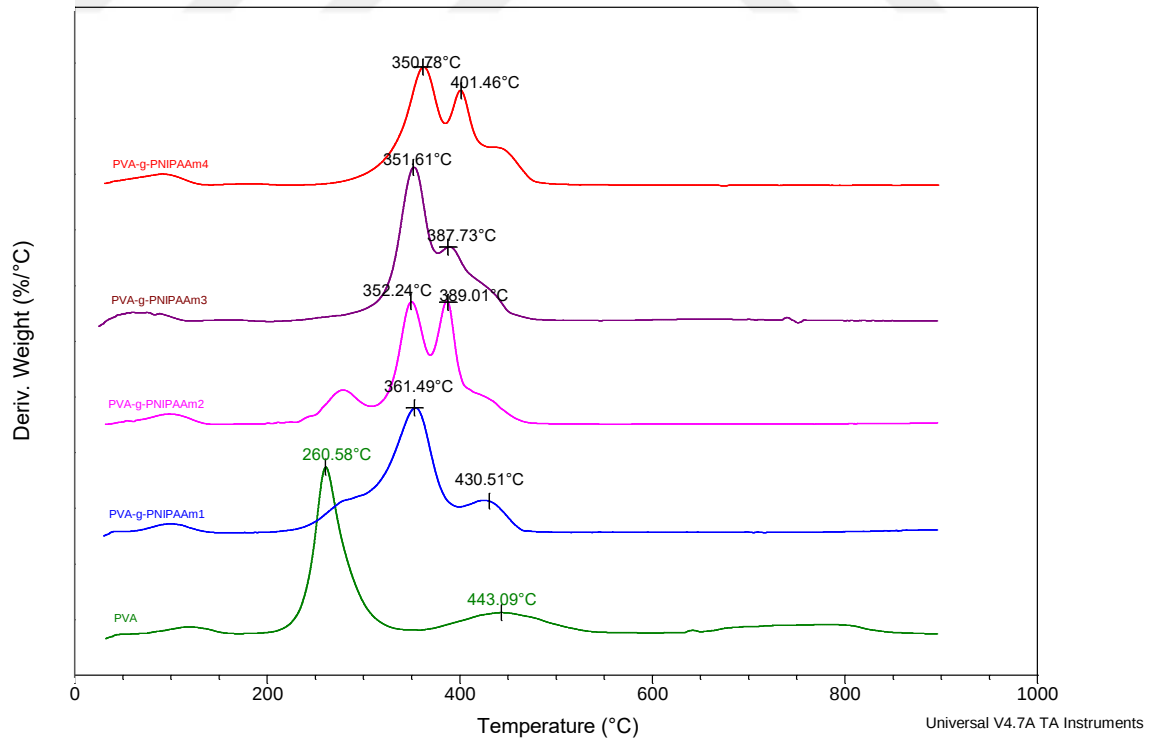
Termogramlarda 25-100 °C sıcaklık aralığında membran yapısındaki absorbe suyun ayrıldığı düşünülmüştür. PVA’nın termogramında 200-300 °C sıcaklık aralığındaki bozunma, polimerin depolimerizasyonuna atfedilebilir.

PVA-aşı-PNIPAAm membranların termogramlarında 300-400 °C ve 400-500 °C sıcaklık aralıklarında ısıl bozunmaya uğradıkları gözlenmiştir. Birinci bozunma basamağında membranların yaklaşık % 60’lık kütle kaybı tespit edilmiştir. Kütle kayıplarının, membranın yapısındaki C-N ve C-C bağlarının parçalanmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu basamaktaki maksimum bozunma hızını gösterdiği sıcaklıklar ise ortalama 355 °C civarındadır. İkinci bozunma basamağında ise membranlar kütlelerinin ortalama % 30’unu kaybetmişlerdir. Kütle kayıplarının membran yapısındaki N-H, C=O ve C-H bağlarının kopmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu basamaktaki maksimum bozunma hızını gösterdiği sıcaklık ortalama 400 °C’dir. Kolimerlerin kütlelerinin % 50’sini kaybettiği sıcaklıklar Çizelge 3.5’de sunulmuştur.

300 °C’de PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm membranların TGA termogramları incelendiğinde, PVA’nın yaklaşık % 60’ının bozunduğu tespit edilmiştir. Buna karşın PVA-aşı-PNIPAAm membranın yaklaşık % 15’inin bozunmuş olması kopolimer membranın bu sıcaklıkta termal dayanımının arttığını göstermektedir [45].



Şekil 3.6. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm membranlarının TGA termogramları



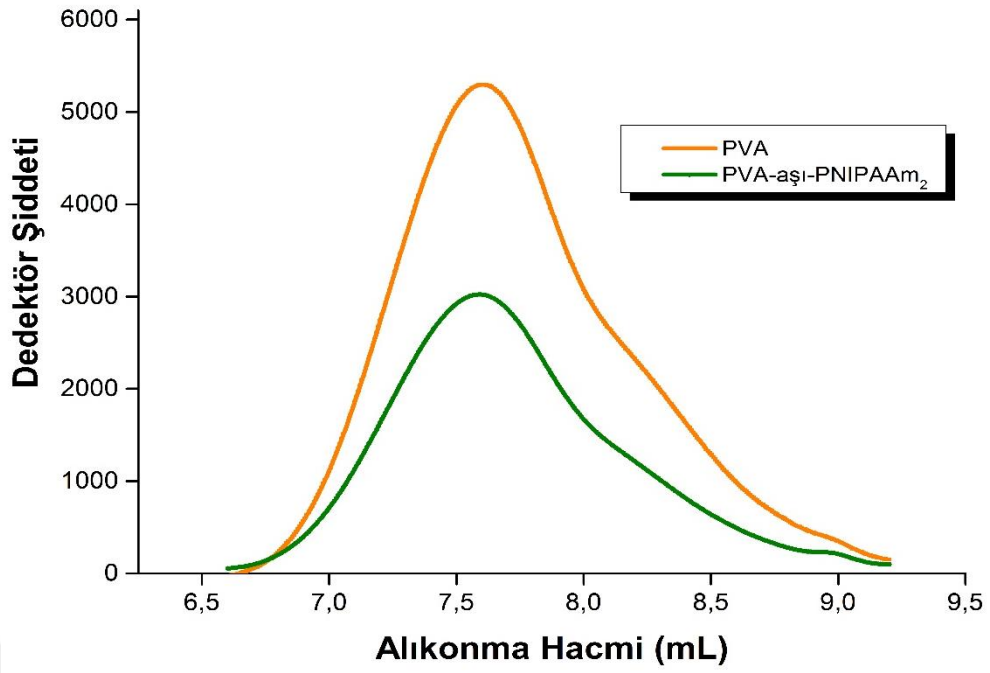
Şekil 3.7. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm membranlarının DTGA termogramları

Çizelge 3.6. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm membranlarının TGA sonuçları

	Bozunma Basamakları (°C)	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	% 50 Kütle Kaybı
PVA	200-300/400-500	260,58	443,09	277,48
PVA-aşı-PNIPAAm ₁	200-300/300-500	361,49	430,51	350,60
PVA-aşı-PNIPAAm ₂	200-300/400-500	352,24	389,01	360,10
PVA-aşı-PNIPAAm ₃	200-300/400-500	351,61	387,73	362,46
PVA-aşı-PNIPAAm ₄	200-300/400-500	350,78	401,46	373,20

3.1.1.7. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm₂ Kopolimerlerinin SEC Analiz Sonuçları

Şekil 3.8’de PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm₂ kopolimerlerin SEC analizinden elde edilen alıkonma hacim değişimleri verilmiştir. Şekilden PVA üzerine NIPAAm monomerlerinin aşılınması ile alıkonma hacminin çok az azaldığı görülmektedir. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm₂ kopolimerlerin ortalama molekül kütleleri ve PDI değerleri Çizelge 3.6’de sunulmuştur. Çizelgeden aşı kopolimerlerin tüm molekül kütleleri ortalamalarının PVA’dan daha büyük olduğu, PDI değerinin ise daha küçük olduğu görülmektedir. Sonuçlar, aşı kopolimerleşme ile daha uzun zincirler oluştuğunu göstermektedir. Öte yandan PDI değerindeki azalma ise aşılama ile daha yakın boyda polimer zincirlerinin oluşmasına atfedilebilir [50,51].



Şekil 3.8. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm₂'nin SEC kromatogramları

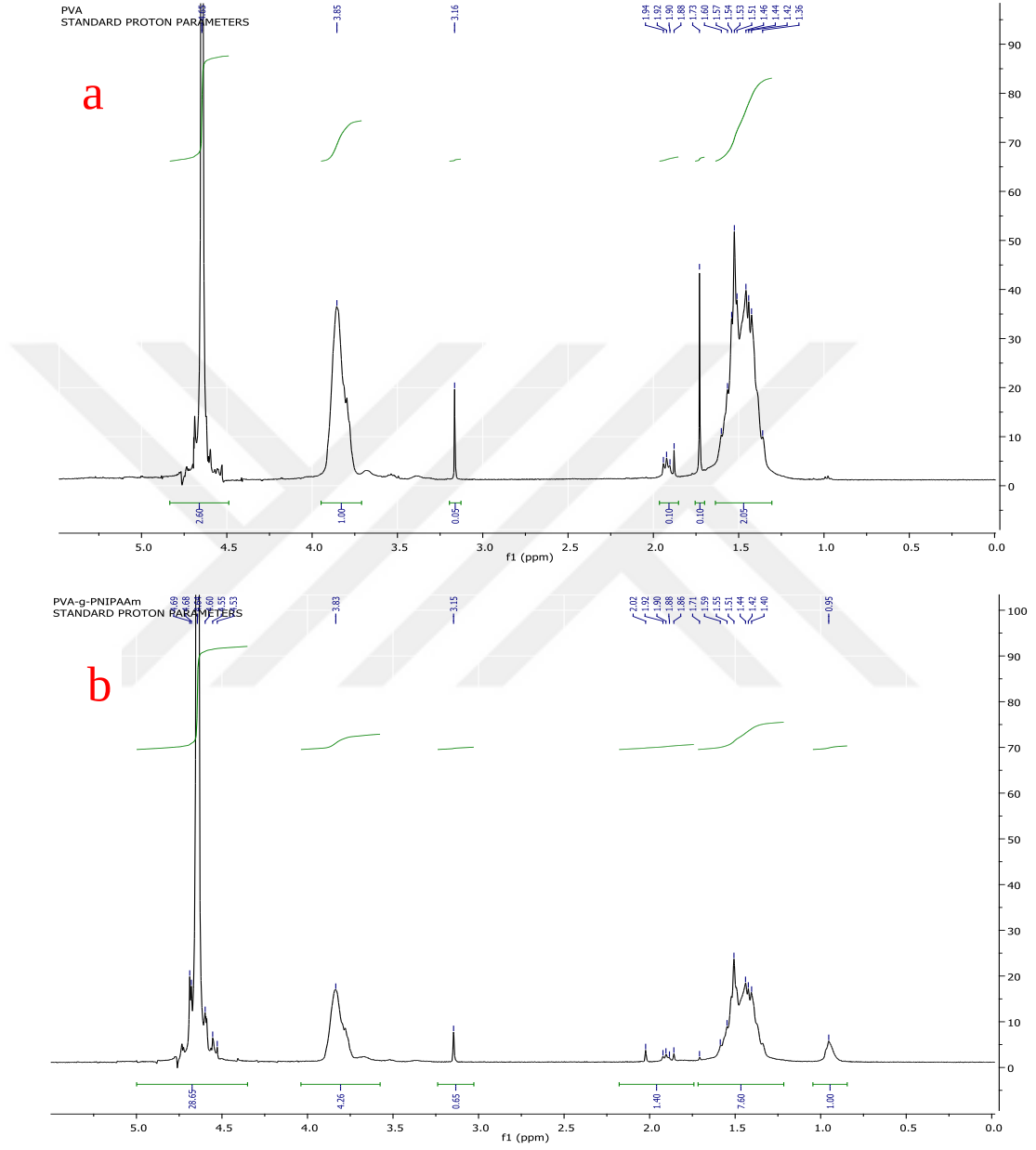
Çizelge 3.7. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm₂'nin SEC kromatogram sonuçlarından elde edilen ortalama molekül kütleleri ve PDI değerleri

Polimer	M _n (Da)	M _w (Da)	M _z (Da)	M _p (Da)	PDI
PVA	38677	142020	250830	134500	3,67
PVA-aşı-PNIPAAm ₂	49753	151400	258210	139170	3,04

3.1.1.8. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm₂ Kopolimerlerinin ¹H-NMR Spektrumları

PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm₂ kopolimerlerinin ¹H-NMR spektrumları Şekil 3.9'da verilmiştir. PVA'nın spektrumunda (Şekil 3.9 (a)), PVA ve poli(vinil asetat)'daki -CH₂ protonlarına ait pikler 1,5 ppm'de çoklu pik olarak çıkmıştır. Yaklaşık 1,7 ppm'de görülen pik poli(vinil asetat)'ın yapısındaki -CH₃ protonlarından kaynaklanmaktadır. 3,8 ppm ile 4 ppm aralığındaki çoklu pik PVA ve

poli(vinil asetat)'daki -CH protonlarına aittir. PVA'nın yapısındaki ve çözücünden gelen -OH protonları 4,5 ppm ile 4,8 ppm aralığında çıkmıştır [52].



Şekil 3.9. PVA (a) ve PVA-aşı-PNIPAAm₂ (b) kopolimerlerinin ¹H-NMR spektrumları

PVA-aşı-PNIPAAm₂'in spektrumunda (Şekil 3.9 (b)), 1 ppm'deki pik PNIPAAm'e ait izopropil gruplarındaki -CH₃ protonlarından kaynaklandığı

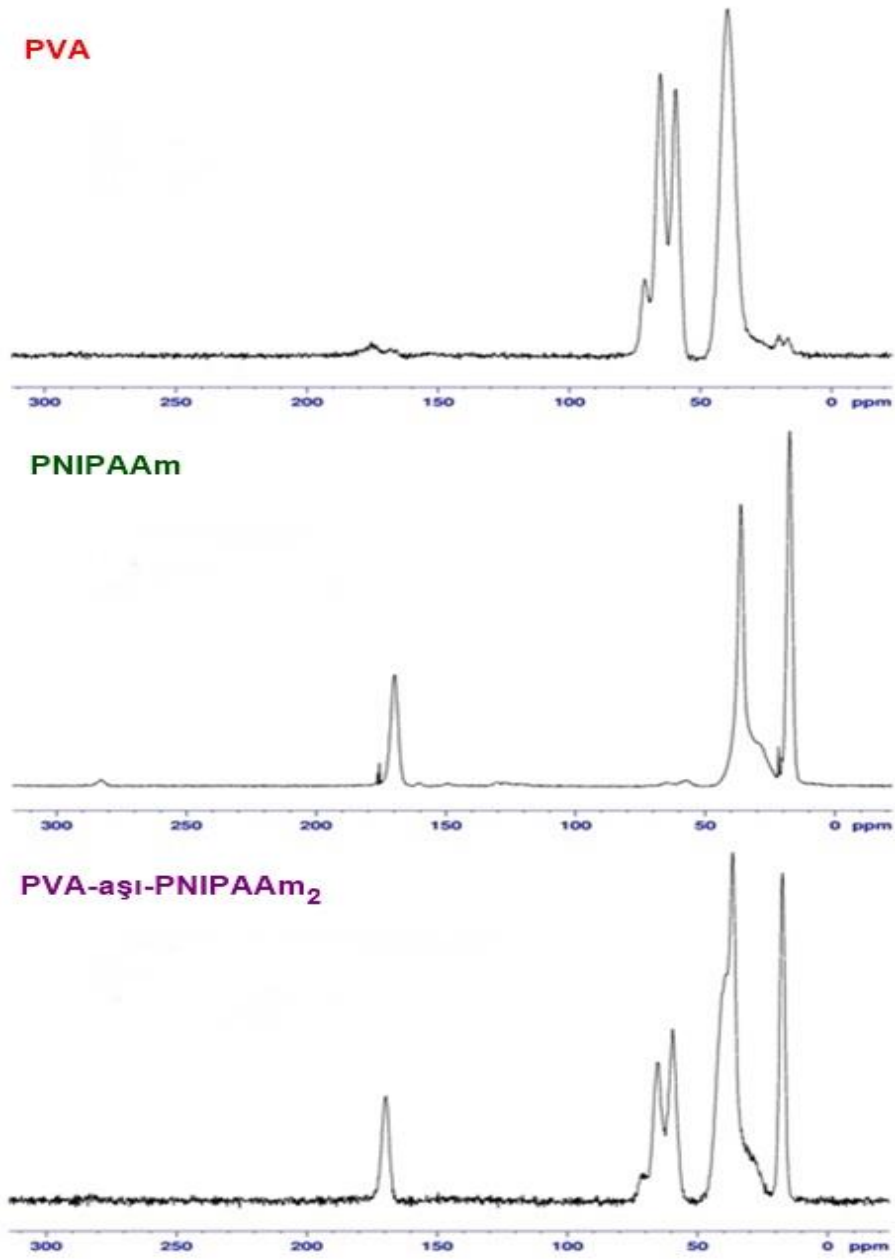
düşünülmüştür. PVA ve poli(vinil asetat)'daki $-CH_2$ protonlarına ait pikler 1,5 ppm'de, $-CH_3$ protonlarından kaynaklanan pikler 1,7 ppm'de, $-CH$ protonlarına ait pikler 3,8 ppm ile 4 ppm aralığında çoklu pik olarak görülmektedir. PVA'nın yapısındaki ve sudan gelen $-OH$ protonları 4,5 ppm ile 4,8 ppm aralığında çıkmıştır [42,53].

3.1.1.9. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm₂ Kopolimerlerinin Katı-¹³C-NMR Spektrumları

PVA, PNIPAAm, PVA-aşı-PNIPAAm₂ kopolimerlerinin katı-¹³C-NMR spektrumları Şekil 3.10'da verilmiştir. PVA'nın spektrumu incelendiğinde poli(vinil asetat)'daki $-CH_3$ karbonlarına ait pik 23 ppm'de çıkmıştır. 30 ppm ile 50 ppm aralığında görülen pik $-CH_2$ karbonlarından kaynaklanmaktadır. 55 ppm ile 70 ppm aralığındaki çoklu pik $-OH$ 'ın bağlı olduğu ve poli(vinil asetat)'daki $-CH$ karbonlarına atfedilebilir [54].

PNIPAAm'in spektrumunda yaklaşık 20 ppm'deki pik izopropil gruplarındaki $-CH_3$ karbonundan, 30 ppm ile 50 ppm aralığında görülen çoklu pik $-CH_2$ karbonlarından ve 175 ppm'deki pikin ise akrilamid gruplarındaki $-C=O$ karbonundan kaynaklandığı düşünülmüştür [55].

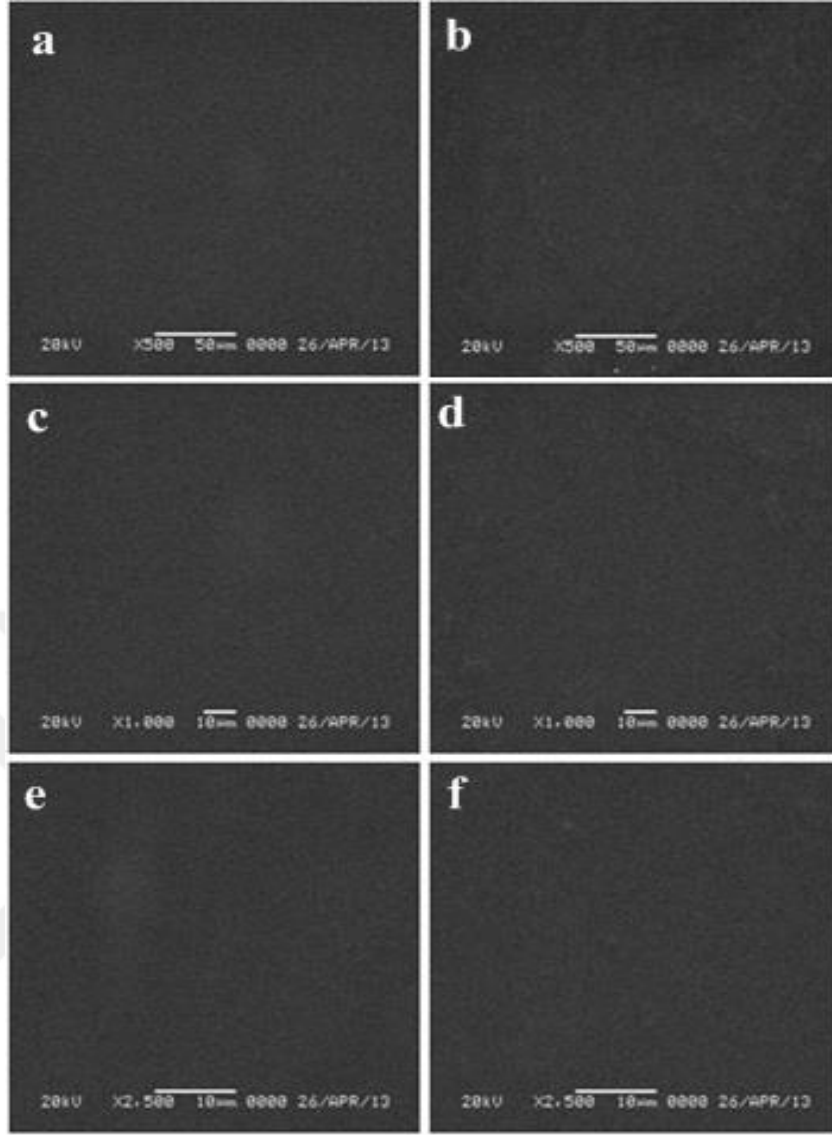
PVA-aşı-PNIPAAm₂'ın spektrumunda yaklaşık 20 ppm'deki pik izopropil gruplarındaki $-CH_3$ karbonundan, 30 ppm ile 50 ppm aralığında görülen çoklu pik $-CH_2$ karbonlarından, 55 ppm ile 70 ppm aralığındaki çoklu pik $-OH$ 'ın bağlı olduğu $-CH$ karbonlarından ve 175 ppm'deki pikin ise akrilamid gruplarındaki $-C=O$ karbonundan kaynaklandığı düşünülmüştür. Aşı kopolimerin spektrumunda gözlenen 20 ve 175 ppm'deki pikler PVA'ya NIPAAm'in aşılandığını göstermektedir.



Şekil 3.10. PVA, PNIPAAm ve PVA-aşı-PNIPAAm₂ kopolimerlerinin katı-¹³C-NMR sonuçları

3.1.1.10. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm₄ Membranlarının SEM Sonuçları

PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm₄ membranların yüzey morfolojisinin incelenmesi amacı ile SEM görüntüleri alınmıştır. Görüntüler Şekil 3.11'de verilmiştir.

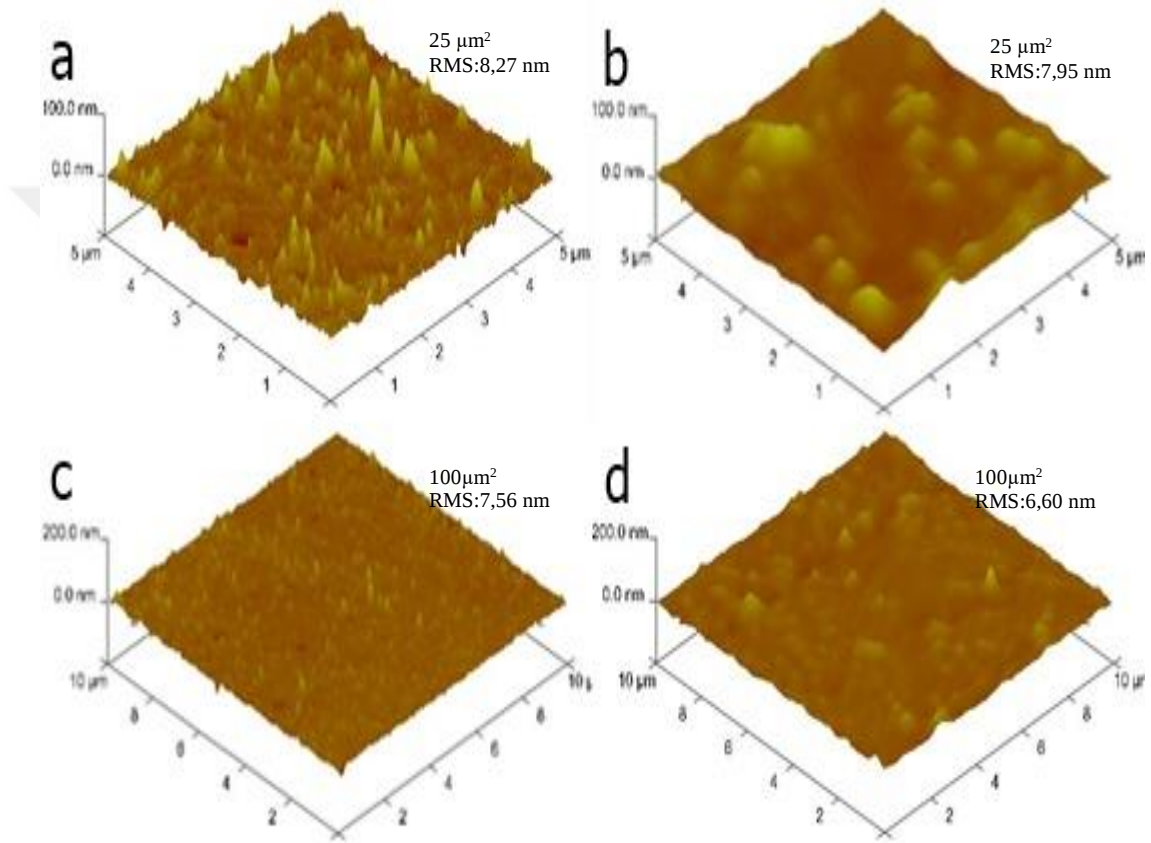


Şekil 3.11. PVA (a,c,e) ve PVA-aşı-PNIPAAm₄ (b,d,f)'in SEM görüntüleri

Fotoğraflardan tüm membranların pürüzsüz ve homojen oldukları, aşılama ve ısıtılma çapraz bağlama işlemleri sırasında değişimlerin oluşmadığı gözlenmiştir. Bu durum aşılama ve çapraz bağlanan membranların yüzeyinde homojen bir yapı oluşturduklarını göstermektedir [56].

3.1.1.11. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm₄ Membranların AFM Sonuçları

SEM görüntülerini desteklemek ve membran yapılarını daha ayrıntılı incelemek amacıyla PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm₄'ün AFM fotoğrafları çekilmiş ve Şekil 3.12'de sunulmuştur.



Şekil 3.12. PVA (a,c) ve PVA-aşı-PNIPAAm₄ (b,d) membranların AFM görüntüleri

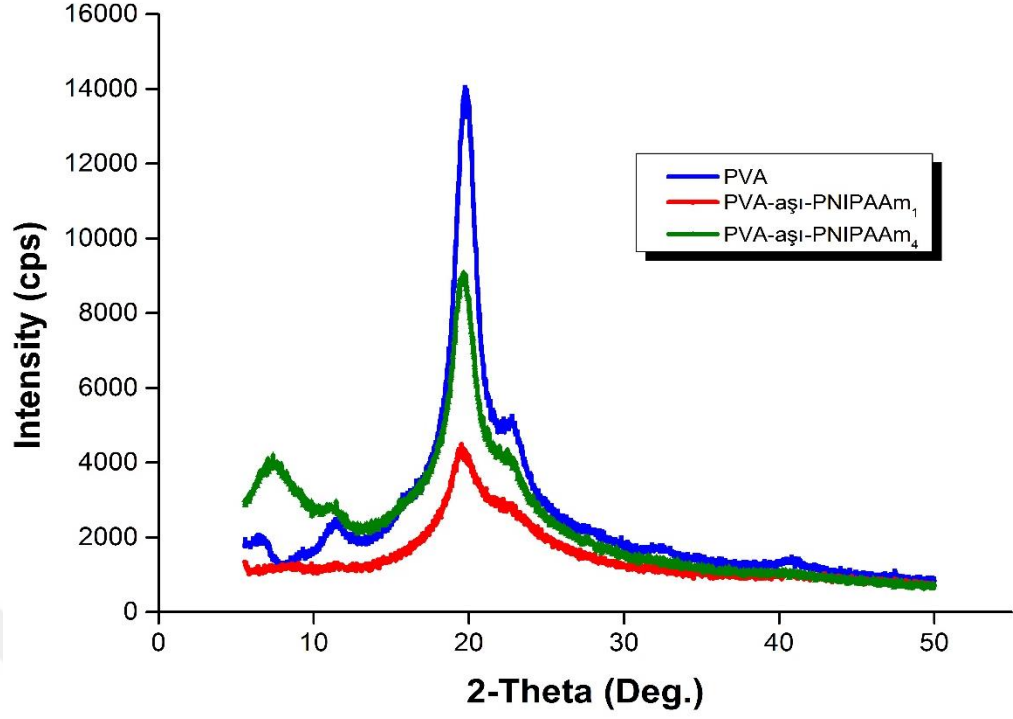
PVA yüzeyi için yüzey pürüzlülüğü (Root Mean Square [RMS]) 25μm² genişliğindeki alanda 8,27 nm, 100 μm² genişliğindeki alanda 7,56 nm olarak ölçülmüştür. Pürüzlülüğün küçük iğneler şeklinde olduğu ve mikroskobik faz ayrışmasının olmadığı gözlenmiştir.

PVA-aşı-PNIPAAm₄ kopolimer yüzeyi için yüzey pürüzlülüğü değeri 25 µm² genişliğindeki alanda 7,35 nm, 100 µm² genişliğindeki alanda 6,60 nm olarak ölçülmüştür. Pürüzlülüğün küçük yumrular şeklinde daha geniş çaplı şekiller oluşturduğu tespit edilmiş olup, mikroskobik faz ayrımı gözlenmemiştir [57].

3.1.1.12. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm Membranların XRD Analizi

PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm membranların XRD sonuçları Şekil 3.13’de verilmiştir. PVA membranın kristalin piki $2\Theta=9^\circ$ ve $2\Theta=20^\circ$ ’de, PVA-aşı-PNIPAAm membranların kristalin pikleri ise $2\Theta=8^\circ$ ’de ve $2\Theta=20^\circ$ ’de gözlenmiştir. XRD spektrumlarından kristal bölge alanlarının amorf ve kristalin bölge alanlarının toplamına oranlanmasıyla % X_c değerleri hesaplanmış ve Çizelge 3.8’de özetlenmiştir [58].

PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm membranın kristalin pik alanları karşılaştırıldığında PVA-aşı-PNIPAAm membranlarının pik şiddetlerinin PVA membrana göre azaldığı gözlenmektedir. Bu durum PVA üzerine NIPAAm birimlerinin aşılmasıyla polimerin amorf yapı oluşturmaya atfedilebilir. Bununla birlikte aşılama yüzdesinin artmasıyla kristalinitenin arttığı tespit edilmiştir. XRD sonuçlarının DSC sonuçlarıyla uyumlu olduğu gözlenmiştir [53,55].



Şekil 3.13. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm membranların XRD spektrumları

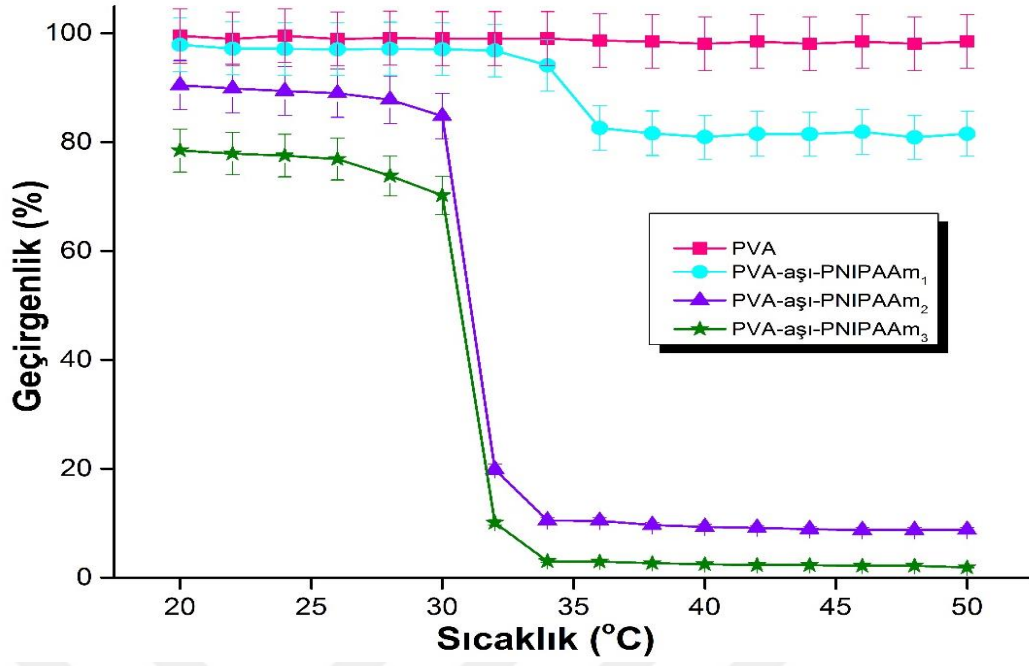
Çizelge 3.8. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm membranların % kristalinite değerleri

	Xc (%) (XRD)	Xc (%) (DSC)
PVA	20,47	26,22
PVA-aşı-PNIPAAm ₁ membran		3,17
PVA-aşı-PNIPAAm ₂ membran	12,12	11,05
PVA-aşı-PNIPAAm ₃ membran		12,91
PVA-aşı-PNIPAAm ₄ membran	17,43	23,68

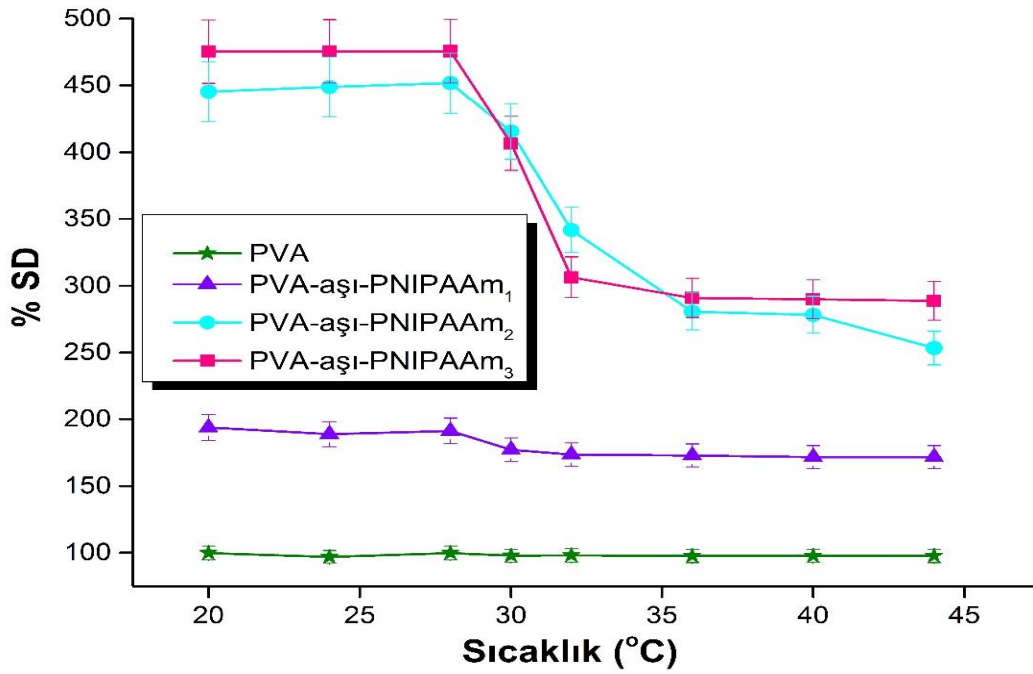
3.1.1.13. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm Kopolimer ve Membranların LCST Ölçüm Sonuçları

LCST, sıcaklığın arttırılmasıyla polimer çözeltisinin çözünür formdan çözünmeyen forma geçişi sırasında oluşan bulanıklığın ölçülmesi ile bulunan kritik çözünme sıcaklığıdır [59,60]. PNIPAAm'nin LCST değeri yaklaşık 32 °C'dir [51]. Bu sıcaklıkta polimerin hidrofobik etkileşimleri daha baskın hale dönüşür ve bu dönüşüm sırasında çözeltide bulanıklık oluşur [51]. Bu çalışmada aşî kopolimer çözeltilerin geçirgenlikleri ölçülerek Şekil 3.14'de verilmiştir.

PVA, sıcaklığın arttırılmasıyla faz geçişi göstermezken, PVA-aşı-PNIPAAm membranlarda berrak çözelti görünümünden opak çözelti görünümüne dönüşen faz geçişi gözlenmiştir. Aşı yüzdesi yüksek olan aşî kopolimerin (PVA-aşı-PNIPAAm₂ ve PVA-aşı-PNIPAAm₃) LCST değeri 32 °C, aşî yüzdesi en düşük olan PVA-aşı-PNIPAAm₁ aşî kopolimerin LCST değeri 35 °C olarak bulunmuştur. Düşük aşî yüzdesine sahip olan aşî kopolimerin, yapısında daha çok hidrofilik yapıya sahip olan PVA birimlerini içerdiği için LCST değeri daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Ayrıca membranların şişme derecelerinin sıcaklıkla değişimi tespit edilmiş ve Şekil 3.15'de gösterilmiştir. PVA membranda, sıcaklığın artması ile şişme değerlerinde değişim gözlenmemiştir. PVA-aşı-PNIPAAm membranlarda LCST değerinin altındaki şişme değerleri, LCST değerinin üstündeki şişme değerlerinden daha yüksek olduğu bulunmuştur [53,60].



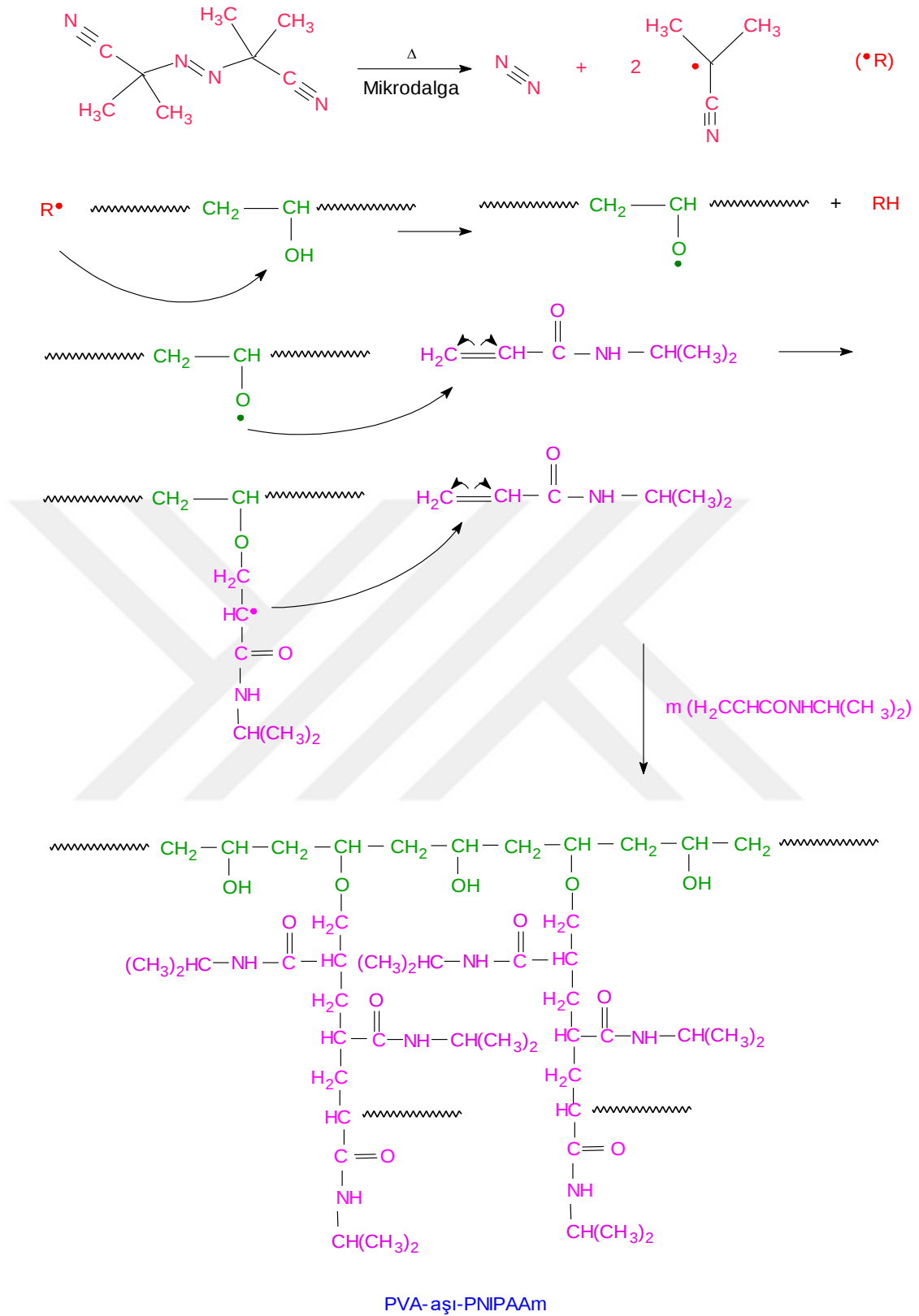
Şekil 3.14. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm kopolimer çözeltilerinin geçirgenlik-sıcaklık değişimleri



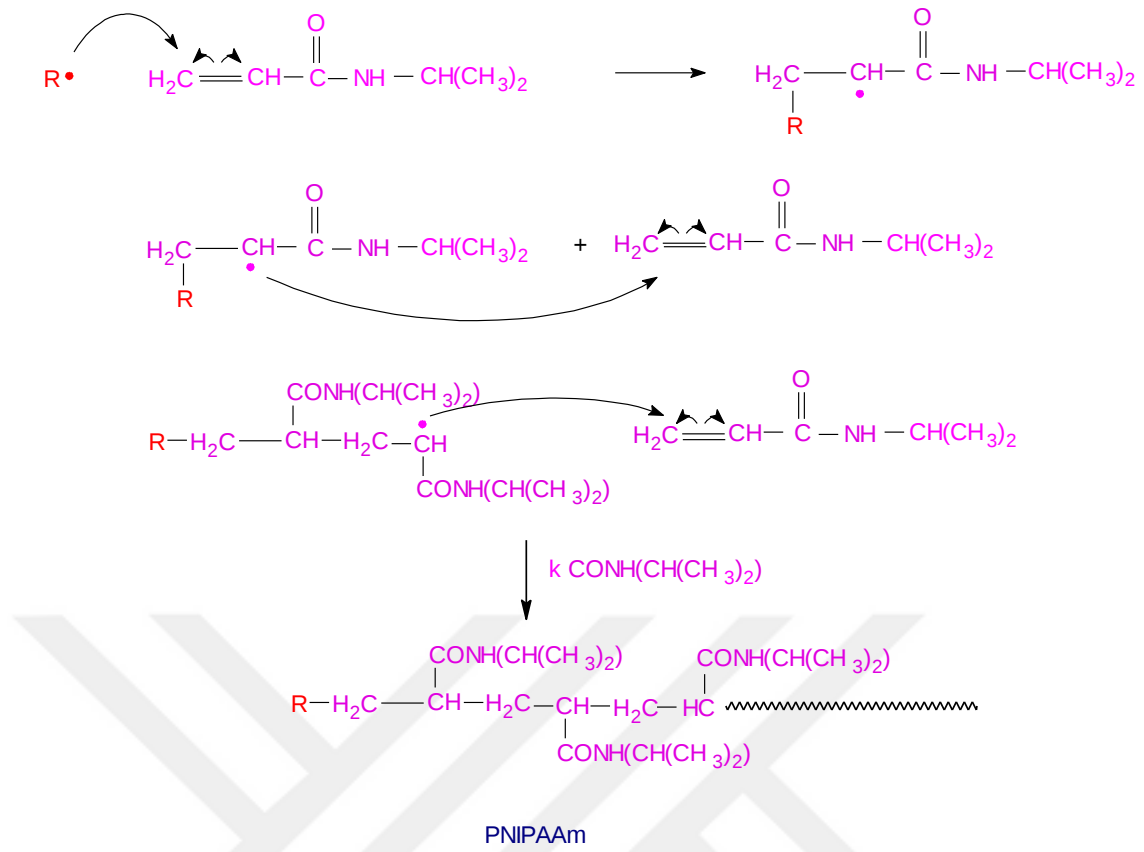
Şekil 3.15. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm kopolimer membranların şişme derecesi-sıcaklık değişimleri

3.1.1.14. PVA-aşı-PNIPAAm'nin Önerilen Kopolimerizasyon Mekanizması

PVA-aşı-PNIPAAm kopolimerinin oluşum mekanizması Şekil 3.16 ve 3.17'deki gibi önerilebilir. AIBN mikrodalga ve sıcaklık etkisiyle parçalanıp siyanopropil radikalini oluşturur. PVA yapısındaki $-OH$ grubunun siyanopropil radikali ile etkileşimi sonucu H çıkarılması ile PVA yapısında $-O\cdot$ radikali oluşur. Bu radikal ile NIPAAm yapısındaki $C=C$ çift bağı etkilenir ve açılır. Böylece ilk monomerin aşılması başlamış olur. Aynı zamanda ortamda oluşan PNIPAAm yapısındaki makroradikaller birbirleriyle de etkileşerek PNIPAAm'i oluşturabilirler [61].



Şekil 3.16. PVA-aşı-PNIPAAm'nin önerilen kopolimerizasyon mekanizması



Şekil 3.17. PNIPAAm'nin önerilen homopolimerizasyon mekanizması

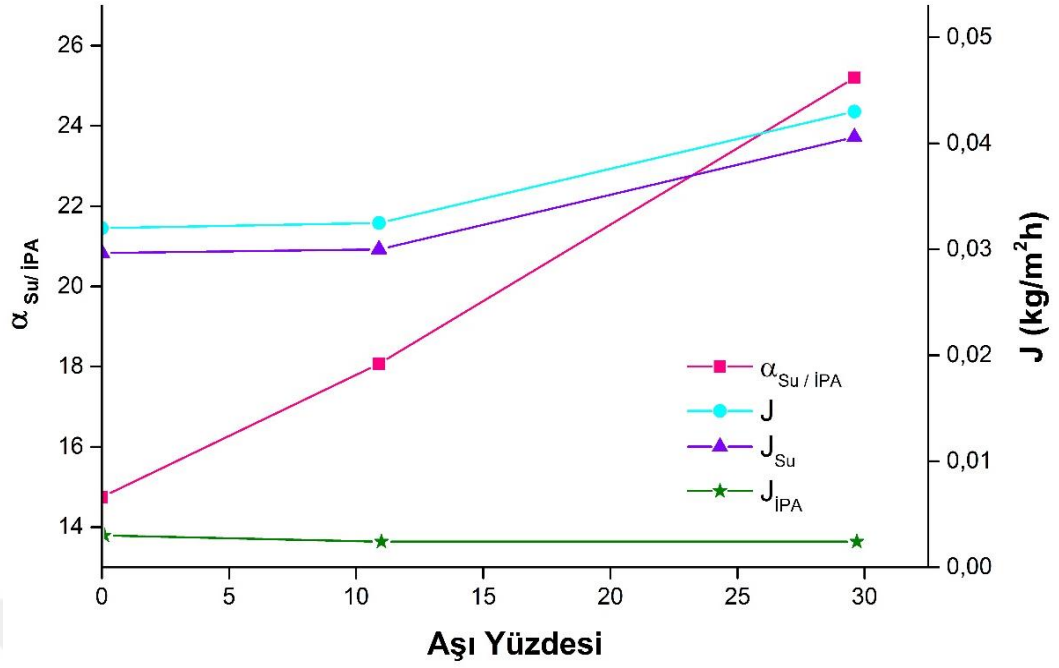
3.1.2. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm Membranlardan İzopropil Alkol-Su Karışımlarının Pervaporasyon Yöntemi ile Ayrılması

3.1.2.1. Aşı Yüzdesinin Pervaporasyon Yönteminde Ayırma Faktörü ve Akı Üzerine Etkisi

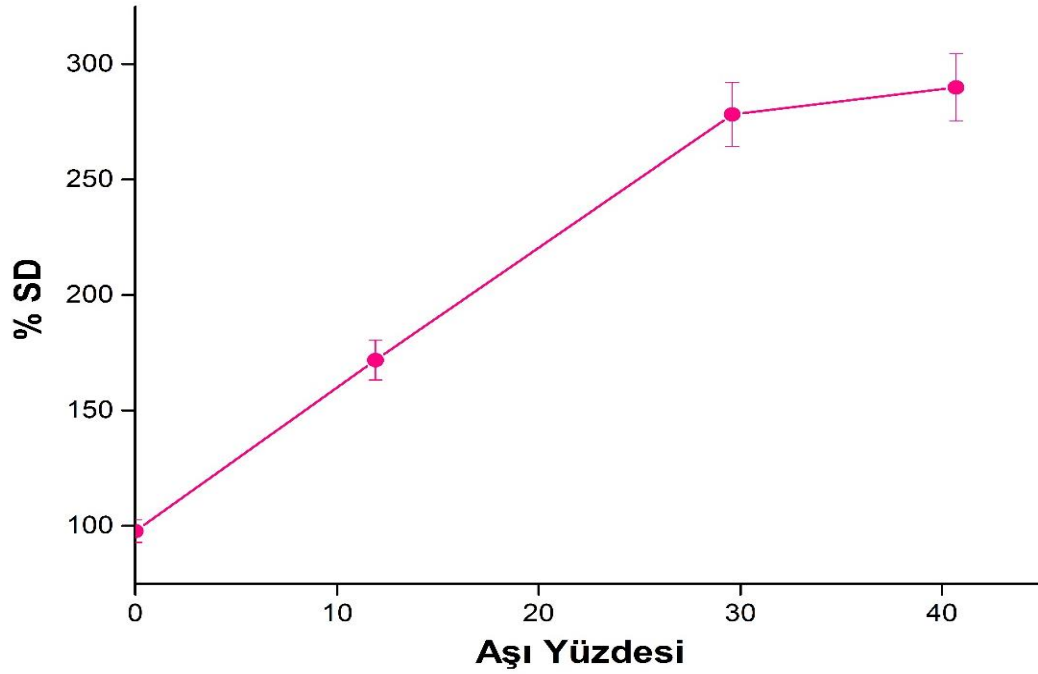
Aşı yüzdesinin ayırma faktörü ve akı üzerine etkisini incelemek amacıyla, 90 µm kalınlıktaki farklı aşı yüzdesine sahip PVA-aşı-NIPAAm membranlar kullanılarak, 40 °C'deki su banyosuna yerleştirilen pervaporasyon hücresinde, 0,8 mmHg vakum altında, 1 saat süre ile % 60'lık İPA/su karışımlarının geçişi yapılmıştır. Pervaporasyon çalışması sonucu elde edilen İPA-su karışımları gaz kromatografisi (GC)'nde analiz edilmiş, elde edilen alanlardan kalibrasyon grafiği kullanılarak ayırma faktörü ve akı hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 3.18'de verilmiştir.

PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm membranların değişimleri karşılaştırıldığında, PVA membrana göre aşı membranların ayırma faktörü ve toplam akılarının arttığı gözlenmiştir. Ayrıca suyun ve İPA'nın akılarının arttığı da tespit edilmiştir. % 29,6 aşı yüzdesine sahip PVA-aşı-PNIPAAm membranda % 60'lık İPA/su derişiminde 40 °C'de en iyi ayırma faktörü 25 ve bu ayırma faktörü değeriindeki toplam akı 0,043 kg/m².h olarak hesaplanmıştır.

Su ve İPA'nın pervaporasyon geçiş mekanizması çözelti ile polimerik membran arasındaki etkileşimleri temel alan çözelti-difüzyon modeli üzerinden yürümektedir [62]. Membran yüzeyine sorpsiyon ve membranda difüzyonu suyun daha fazla olduğundan, su molekülleri membrandan daha öncelikli geçiş gösterirler [63].



Şekil 3.18. PVA-aşı-PNIPAAm membranlarda aşı yüzdesinin ayırma faktörü ve akı üzerine etkisi (T: 40 °C, t: 1 saat, P: 0,8 mmHg, İPA/Su: % 60)



Şekil 3.19. PVA-aşı-PNIPAAm membranlarda aşı yüzdesinin % şişme üzerine etkisi (T: 40 °C, t: 30 dk, İPA/Su: % 60)

Şekil 3.18’de membrandan geçen suyun akısı ile toplam akının birbirlerine yakın olduğu görülmektedir. Bu eğilim membranın suya karşı daha öncelikli olarak geçirgenlik sağladığını göstermektedir. PVA membranın aşılama ile birlikte ayırma performansındaki değişim, membranın hidrofilik/hidrofobik dengesindeki değişimle açıklanabilir. PVA üzerine PNIPAAm gruplarının aşılama ile membran içerisindeki $-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$ hidrofobik ve $>\text{C}=\text{O}$, $>\text{NH}$ hidrofilik gruplar arasındaki dengenin değişmesi, su molekülleri ile membran arasındaki etkileşimin artmasına neden olmuştur ve suya karşı seçiciliği arttırmıştır [64].

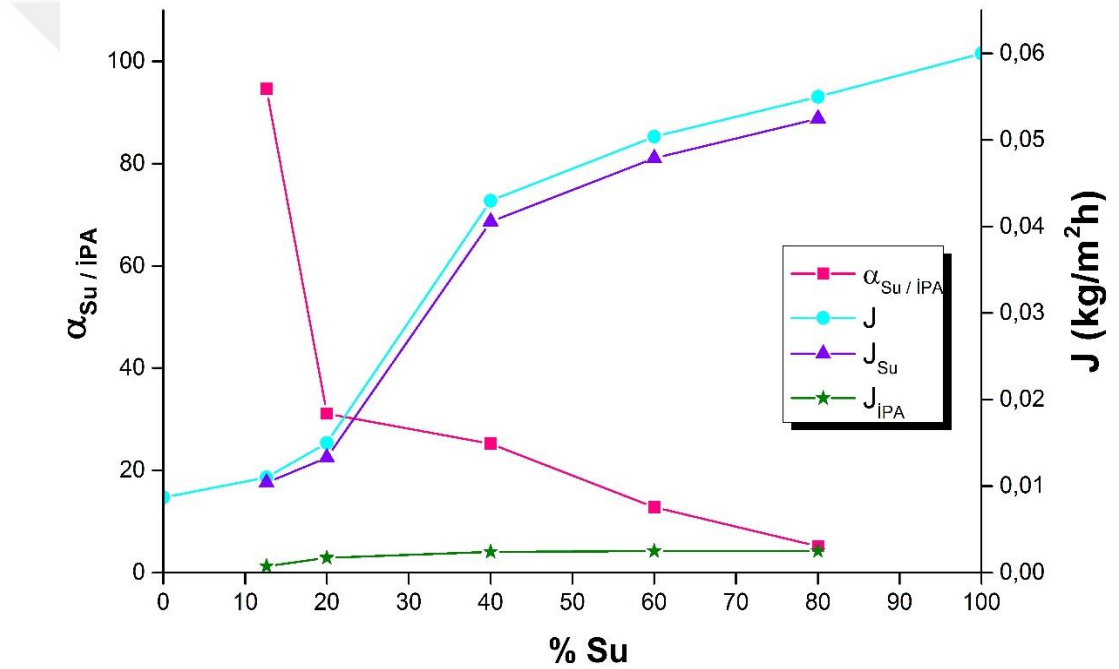
Şekil 3.19’da görüldüğü gibi PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm membranların şişme sonuçları da pervaporasyon çalışmalarını desteklemektedir. Aşı yüzdesinin artmasıyla şişme değerleri sürekli artan bir eğilim göstermiştir. Aşılama ile membranındaki hidrofilik gruplar ile su molekülleri arasındaki etkileşimin artmasıyla membran içerisine difüzlenen su miktarı artmış ve akı değerlerinin artmasına sebep olmuştur.

Benzer sonuçlar literatürde rapor edilmiştir [9,65]. Sajjan ve diğerleri [9] kitosan üzerine glisidiltrimetilamonyum klorid (GTMAC) aşılama ile membranlar sentezlemişler ve İPA/su karışımlarını pervaporasyon yöntemiyle ayırmışlardır. Membran yapısındaki GTMAC miktarının artmasıyla ayırma faktörü ve akının birlikte arttığını rapor etmişlerdir.

Yüksek ayırma faktörü ve uygun akı değerinden dolayı bir sonraki çalışma için PVA-aşı-PNIPAAm₂ membranı seçilmiştir.

3.1.2.2. Besleme Derişiminin Pervaporasyon Yönteminde Ayırma Faktörü ve Akı Üzerine Etkisi

Besleme derişiminin pervaporasyon işlemi üzerindeki etkisini incelemek üzere 90 µm kalınlıkta PVA-aşı-NIPAAm₂ membran kullanılmıştır. 40 °C'deki su banyosuna yerleştirilen pervaporasyon hücresinde 1 saat süresinde % 0-100'lük İPA-su karışımlarının geçişi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 3.20'de verilmiştir.



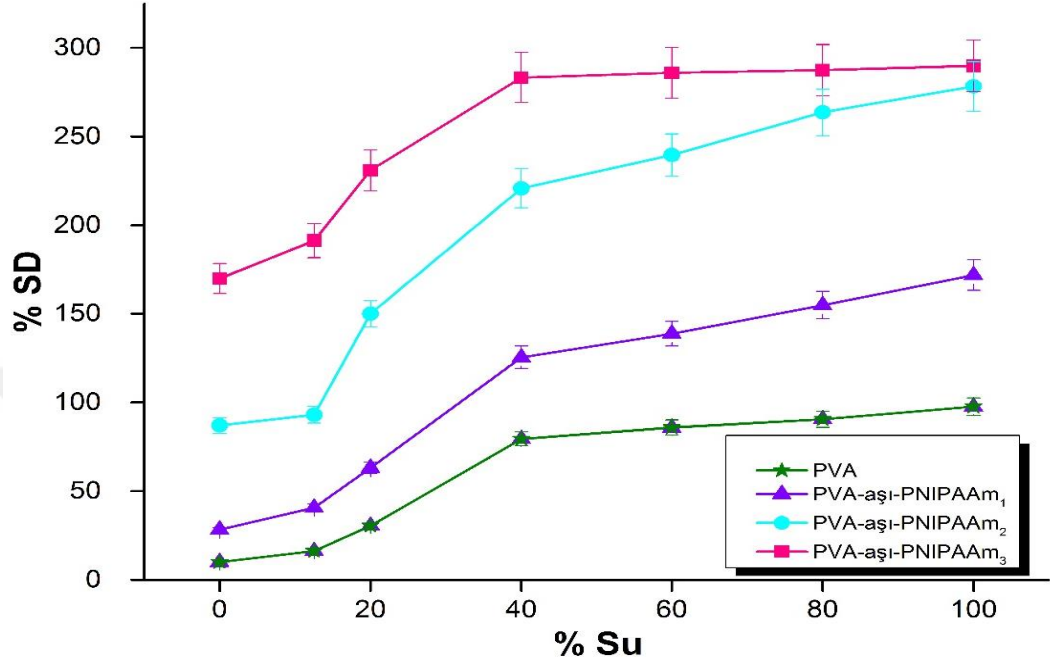
Şekil 3.20. PVA-aşı-PNIPAAm₂ membranda besleme derişiminin ayırma faktörü ve akı üzerine etkisi (T: 40 °C, t: 1 saat, P: 0,8 mmHg)

Besleme derişimi ile membranın pervaporasyon performansı incelendiğinde, su yüzdesi % 12,6'dan % 80'e arttıkça ayırma faktörünün azaldığı görülmüştür. Bu eğilimin tersine su yüzdesi %12,6'dan % 80'e arttıkça su, İPA ve toplam akı artmıştır. En yüksek ayırma faktörü azeotropik noktada 95 olarak bulunmuştur.

Suyun moleköl boyutu (0,296 nm) İPA'nın moleköl boyutundan (0,470 nm) yaklaşık 2 kat daha küçüktür [66,67]. Bundan dolayı suyun membrana difüzyonu daha fazladır. Ayrıca, kopolimer membran ile İPA ya da suyun çözünürlük parametreleri arasındaki fark ne kadar küçük ise aralarındaki etkileşim o kadar büyük olur. Çözünürlük parametreleri (δ) PVA'nın 47,85 MPa^{1/2}, İPA'nın 23,5 MPa^{1/2} ve suyun ise 47,9 MPa^{1/2} değerindedir [29,68]. Su ve İPA molekülleri ile kopolimer membranın çözünürlük parametreleri arasındaki fark sırasıyla 0,05 ve 24,4 MPa^{1/2} olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada, kopolimer membran ile su molekülleri arasında çözünürlük farkının düşük olması PVA bazlı membranla suyun aralarındaki etkileşimin fazla olduğunu göstermektedir. Bunun sonucunda membran suya karşı daha seçici davranır. Besleme çözeltisindeki su miktarı arttıkça membrandan İPA'ya nazaran daha çok su moleküllerinin geçişi akı değerini artırır. Besleme çözeltisindeki su yüzdesi arttığında toplam akı ve suyun akısı yaklaşık olarak aynı değerdedir. Bu durum aşılınmış membrandan öncelikli olarak suyun aktarıldığını da desteklemektedir. Ayrıca, besleme çözeltisindeki su derişiminin artmasıyla su molekülleri ve membran arasındaki etkileşimler arttığı için membranın şişme derecesi artmaktadır (Şekil 3.21). Şişmiş olan membrandan su moleküllerinin yanı sıra İPA moleküllerinin geçişi kolaylaşır, bu durum ayırma faktörünün azalmasına neden olur.

Hilmioğlu ve diğerleri poli(vinil alkol)-poli(akrilik asit) (PVA-PAA) blend membranlarından İPA/su geçişlerini incelemişler, beslemedeki su yüzdesinin ve blend karışımındaki PVA miktarının artmasıyla akının arttığını ayırma faktörünün azaldığını gözlemişlerdir [69]. Sridhar ve diğerleri poli(vinil alkol)-Naylon 66 (PVA-NYLON 66) blend membranlarından 2-bütanol/su karışımlarını ayırmışlardır. Besleme çözeltisindeki su yüzdesinin artmasıyla ayırma faktörünün 145,9'dan

5,96'ya azaldığını, akının 0,495 kg/m².h'den 4,425 kg/m².h'e arttığını rapor etmişlerdir [58].



Şekil 3.21. PVA-aşı-PNIPAAm membranda besleme derişiminin % şişme üzerine etkisi (T: 40 °C, t: 1 saat)

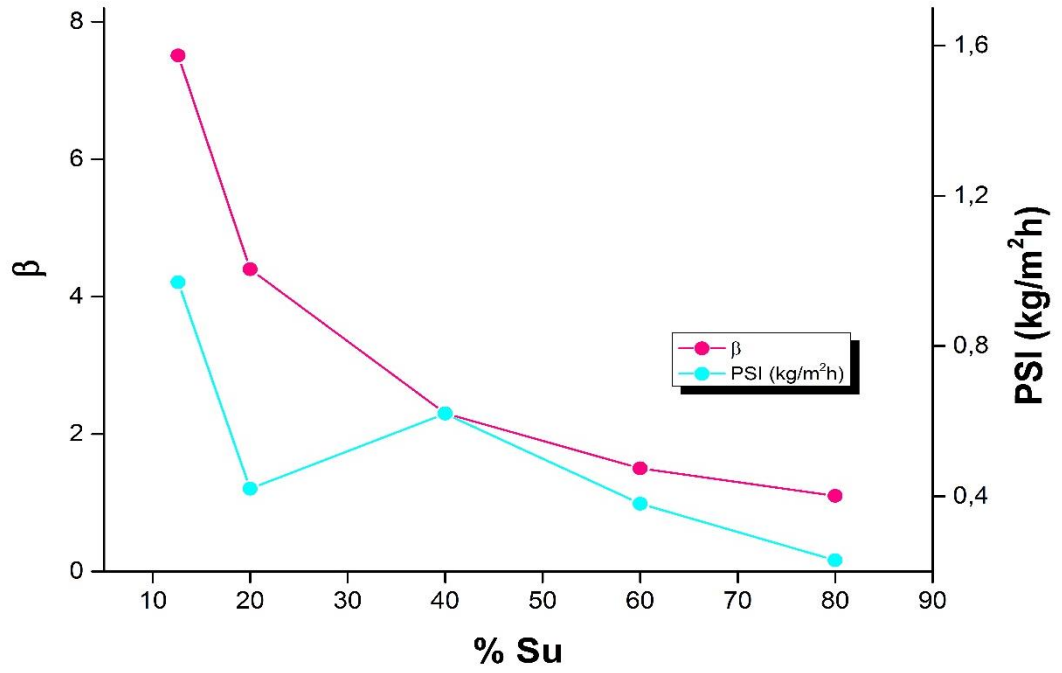
İPA ve suyun PVA-aşı-PNIPAAm₂ membrandan geçiş özelliklerini daha iyi açıklayabilmek amacıyla, su ve İPA'nın difüzyon katsayıları Eşitlik 1.11 yardımıyla hesaplanarak Çizelge 3.9'da sunulmuştur. Su ve İPA'nın difüzyon katsayısı sonuçlarının pervaporasyon sonuçlarıyla uyumlu olduğu görülmektedir. Çizelgeden besleme çözeltisindeki su miktarının artmasıyla su ve İPA'nın D_i değerlerinin arttığı görülmektedir. Su ve İPA'nın D_i değerleri karşılaştırıldığında, suyun D_i değerlerinin İPA'nın D_i değerinden daha yüksek olması, aşılınmış PVA membranda suyun difüzyonunun daha fazla olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, bu çalışmada sentezlenen membranın yüksek su seçiciliğine sahip olduğunu kanıtlar. Su ve

İPA'nın D_i değerlerinin sürekli olarak artması, besleme derişimindeki su yüzdesinin artmasıyla membran yapısındaki serbest hacmin artmasına atfedilebilir [28,70].

Çizelge 3.9. Farklı besleme derişimindeki PVA-aşı-PNIPAAm₂ membranda su ve İPA'nın difüzyon katsayıları

PVA-aşı-PNIPAAm ₂		
% Su	$D_{Su}.10^8$ (m ² /s)	$D_{İPA}.10^8$ (m ² /s)
12,6	4,18	0,31
20	6,28	0,81
40	14,01	0,81
60	27,27	1,39
80	110,36	5,26

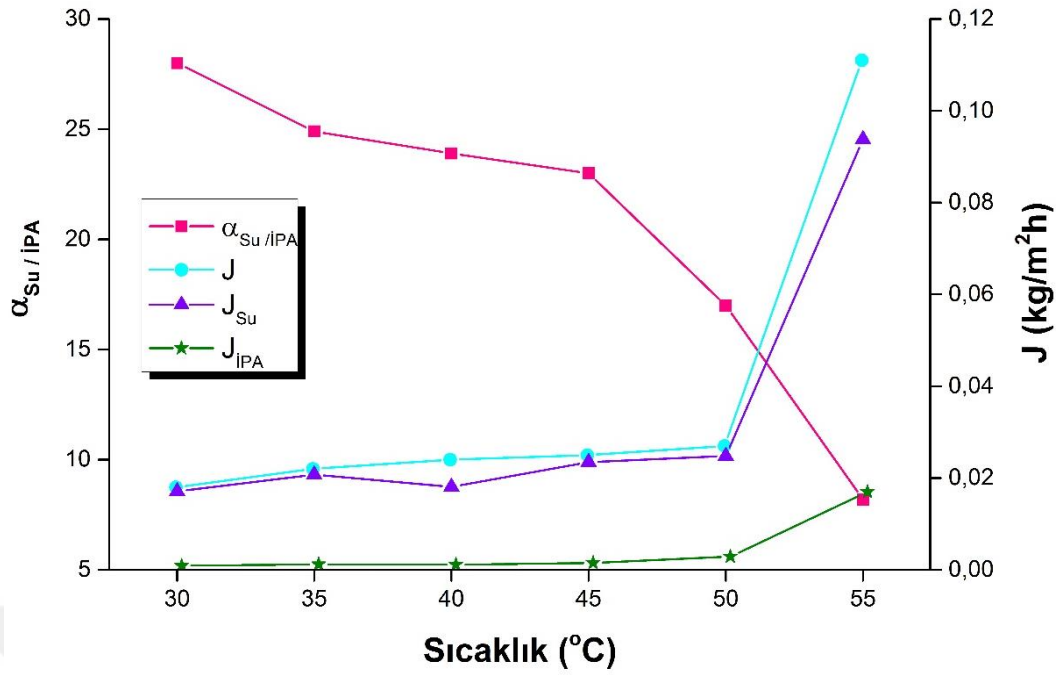
Pervaporasyonda, en iyi ayırma faktörü ve akı değerinin elde edildiği besleme çözeltisi derişimini belirlemek ve membranın suyu ne ölçüde geçirdiğini saptamak amacıyla pervaporasyon ayırma indeksi ve zenginleştirme faktörü değerleri Eşitlik 1.3 ve 1.4 yardımı ile hesaplanmıştır. Şekil 3.22'de 40 °C'de beslemedeki % Su (w/w) derişimi ile PSI ve β derişimini göstermektedir. PVA-aşı-PNIPAAm₂ membran, besleme çözeltisindeki su yüzdesinin artması ile sürekli azalan bir PSI ve β derişimi göstermiştir. Bu eğilimden, düşük su derişimlerinde özellikle azeotropik noktada PVA-aşı-PNIPAAm₂ membran ile pervaporasyon tekniği kullanılarak ayırmanın daha etkili olduğu anlaşılmaktadır [35].



Şekil 3.22. PVA ve PVA-aşı-PNIPAAm₂ membranların besleme derişimi ile β ve PSI değişimi (T: 40 °C, t: 1 saat, P: 0,8 mmHg)

3.1.2.3. Sıcaklığın Pervaporasyon yönteminde Ayırma Faktörü ve Akı Üzerine Etkisi

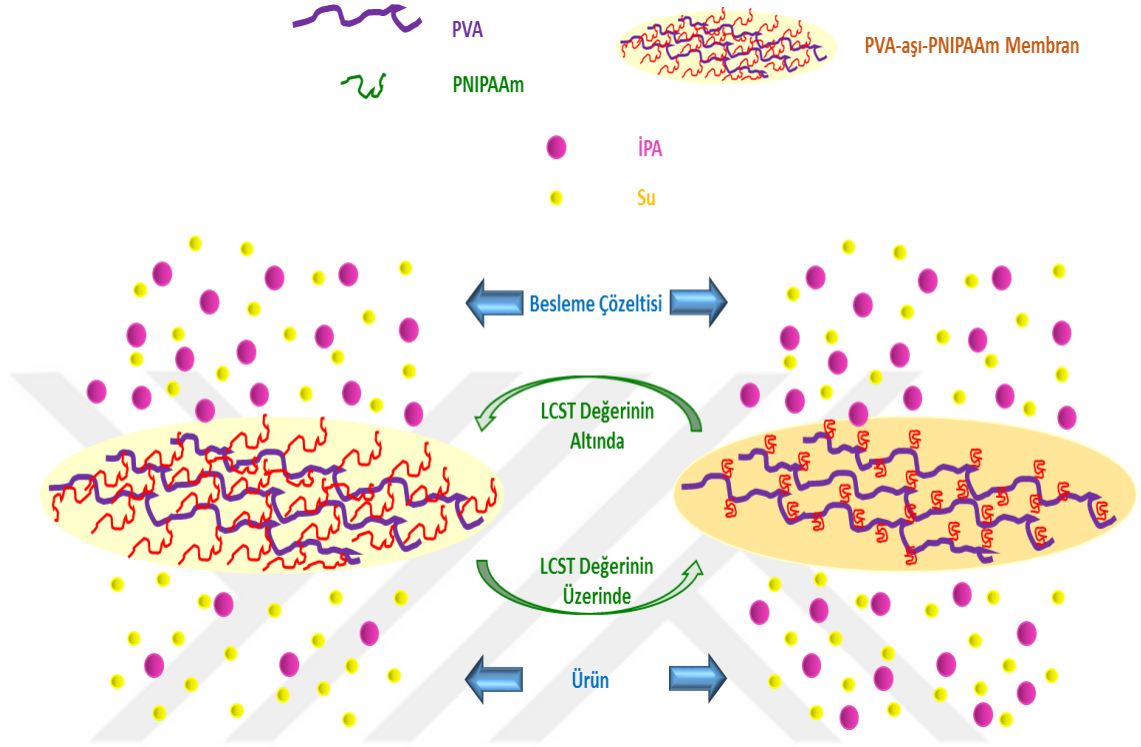
Pervaporasyonda İPA/su karışımlarını ayırmada sıcaklığın etkisi çalışma sıcaklığı 30-55 °C arasında değiştirilerek PVA-aşı-PNIPAAm₂ membranlarda incelenmiştir. Pervaporasyon çalışması 0,8 mmHg vakumda, 1 saat sürede % 60'lık İPA/su karışımları geçirilerek yapılmıştır. Deney sonucu elde edilen İPA-su karışımları GC'de analiz edilerek alkol-su yüzdeleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.23'de verilmiştir. Sıcaklığın 30 °C'den 55 °C'ye arttırılması ile ayırma faktörü azalan eğilim gösterirken, kısmi akılar ve toplam akı artan eğilim göstermiştir. En iyi ayırma faktörü 30 °C'de 31 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.23. PVA-aşı-PNIPAAm₂ membranda sıcaklığın ayırma faktörü ve akı üzerine etkisi (t: 1 saat, P: 0,8 mmHg, İPA/Su: % 60)

PVA üzerine yaklaşık 32 °C’de LCST gösteren sıcaklığa duyarlı PNIPAAm aşılınması ile sıcaklığa duyarlı özellik gösteren bir kopolimer elde edilmiştir. Pervaporasyon çalışma sıcaklığı LCST değerinin altındayken PNIPAAm zincirleri uzayarak membran yapısındaki boşlukları doldurmakta ve membran serbest hacmini azaltmaktadır [71]. Pervaporasyon çalışma sıcaklığı LCST değerinin üstündeyken PNIPAAm zincirleri hidrofobik etkileşimler nedeniyle büzülerek membran yapısında boşluk oluşturmakta ve membran serbest hacmini arttırmaktadır [71-73]. Bu nedenle pervaporasyon çalışma sıcaklığının artmasıyla su ve İPA’nın membrandan geçişi kolaylaştığından akı değerleri artmakta ve ayırma faktörü değerleri azalmaktadır. Şekil 3.24’de sıcaklıkla membran yapısının değişimi şematize edilmiştir. Ayrıca, besleme çözeltisi sıcaklığı arttırıldığında, su ve İPA moleküllerinin hareketlilikleri artar. İPA’nın molekül boyutunun su moleküllerinden daha büyük olmasına rağmen, sıcaklığın artmasıyla su ile birlikte İPA’nın molekül hareketliliği arttığı için su

moleküllerinin yanı sıra İPA moleküllerinin membrandan geçişi kolaylaşır. Sonuç olarak ayırma faktörü değerleri sıcaklıkla azalırken akı değerleri artar [3,74,75].

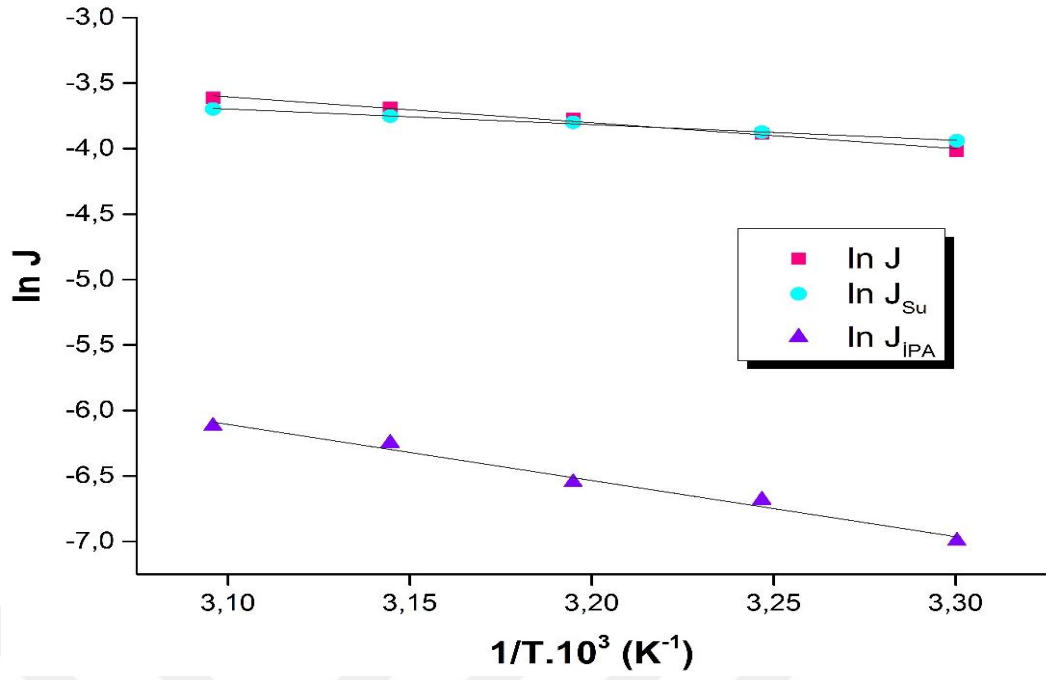


Şekil 3.24. Sıcaklıkla membran yapısının değişimi

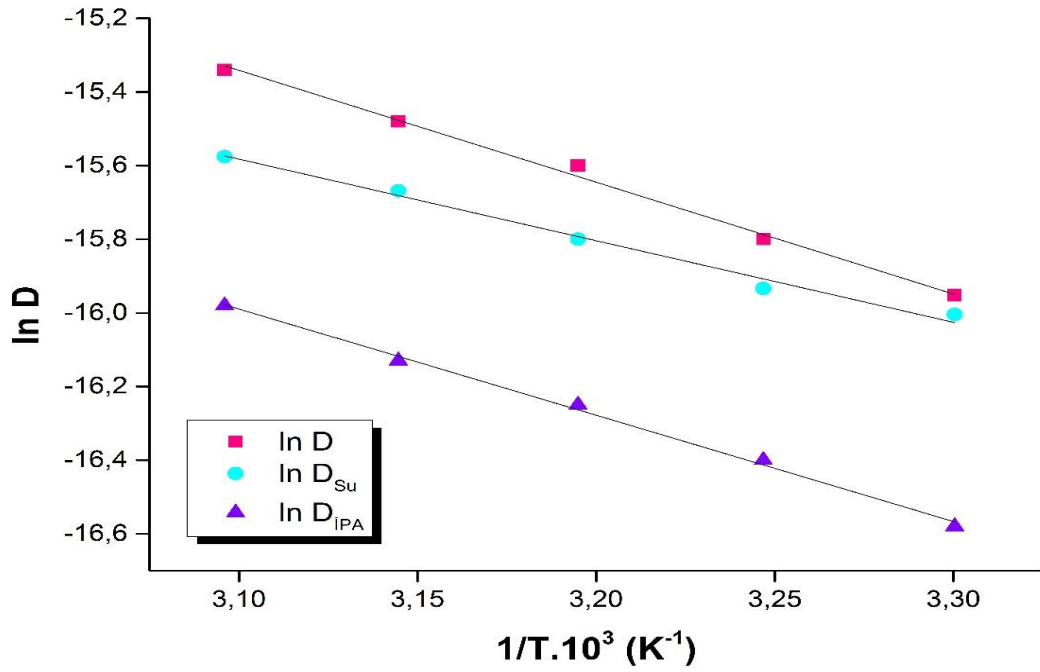
Membrandan ürün transferinin sıcaklıkla değişimi Arrhenius bağıntısı ile verilir [76,77].

$$X = X_0 \exp\left(\frac{-E_x}{RT}\right) \quad (2.4)$$

Burada X; J ya da D, X_0 ; J_0 ya da D_0 sabiti, E_x aktarım ya da difüzyon aktivasyon enerjisi, T çalışma sıcaklığı (K), R ise ideal gaz sabitidir. ln J ve ln D 'ye karşı 1/T grafikleri çizilerek Şekil 3.25 ve 3.26'da sunulmuştur. Aktarım ve difüzyon aktivasyon enerjileri grafiklerin eğimlerinden hesaplanmıştır. Aynı şekilde su ve İPA için aktarım (E_{psu} ve $E_{pİPA}$) ve difüzyon (E_{Dsu} ve $E_{DİPA}$) aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve Çizelge 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.25. $\ln J$ ile $1/T$ değişimi (t: 1 saat, P: 0,8 mmHg, İPA/Su: % 60)



Şekil 3.26. $\ln D$ ile $1/T$ değişimi (t: 1 saat, P: 0,8 mmHg, İPA/Su: % 60)

Çizelge 3.10. Aktarım ve difüzyon için Arrhenius aktivasyon parametreleri ve sorpsiyon ısısı

Aktivasyon Enerjisi	kJ/mol
E_{psu}	9,92
E_{piPA}	35,64
E_p	16,47
$E_{piPA} - E_{psu}$	25,72
E_{DSu}	18,25
E_{DiPA}	23,94
E_D	25,14
$\Delta H_s = E_p - E_D$	-8,67

Bir molekülün aktarım ya da difüzyon aktivasyon enerjisi ne kadar büyükse o molekülün membrandan geçişi için o kadar fazla enerjiye ihtiyaç duyulur. Aktivasyon enerjileri incelendiğinde E_{piPA} 'nın E_{psu} ve E_{DiPA} 'nın E_{DSu} 'dan daha büyük olduğu görülmektedir. Bu sonuç suyun molekül boyutunun (0,296 nm) İPA'nın molekül boyutundan (0,470 nm) daha küçük olmasına ve suyun polarite indeksinin (10,2) İPA'nın polarite indeksinden (3,9) daha büyük olmasına atfedilebilir [66,78]. Elde edilen sonuçlar aşî membranın suya karşı yüksek seçiciliğe sahip olduğunu doğrulamaktadır. Ayrıca $E_{piPA} - E_{psu}$ değerinin pozitif olması sıcaklığına artmasıyla ayırma faktörünün azalacağı, sonucun negatif olması ise ayırma faktörünün artacağı anlamına gelmektedir. $E_{piPA} - E_{psu}$ değerinin 25,72 kJ/mol olarak bulunması sıcaklığın artmasıyla ayırma faktörünün azaldığını doğrulamaktadır. Bunun yanında, E_p ve E_D kullanılarak sorpsiyon ısısı (ΔH_s) hesaplanmıştır;

$$\Delta H_s = E_p - E_D \quad (2.5)$$

ΔH_s değeri membrandan moleküllerin sorpsiyonunun endotermik ya da ekzotermik olduğu hakkında bilgi verir. Bu değer, Henry ve Langmuir tip geçişleri

kapsayan kompozit bir parametredir. Geçişlerde Henry tip sorpsiyon endotermik, Langmuir tip sorpsiyon ekzotermik geçiş olduğunu gösterir. Bu alışmada ΔH_s değerinin negatif olması Langmuir tip sorpsiyon olduğunu kanıtlamaktadır [9,36,50].

Xiao ve diğerleri İPA'nın pervaporasyonu için trimesoyl (TMC) ile çapraz bağlanmış PVA membranlar kullanmışlardır. Çalışmada ortam sıcaklığının arttırılmasıyla, akının artarken ayırma faktörünün azaldığını tespit etmişlerdir [79]. Yu ve diğerleri çapraz bağlı asimetrik PVA membranlardan İPA'nın pervaporasyon performanslarını incelemişlerdir. Çalışma sıcaklığının arttırılması ile ayırma faktörünün azaldığını rapor etmişlerdir [77]. Rachipudi ve diğerleri sülfonlanmış PVA membrandan İPA/su karışımlarını pervaporasyon yöntemi ile ayırmışlardır. Sıcaklığın artması ile ayırma faktörünün azaldığı akının arttığını bildirmişlerdir. Toplam, su ve İPA için aktarım ve difüzyon aktivasyon enerjilerini hesaplamışlar, geçişlerde Langmuir tip sorpsiyonun etkili olduğunu bulmuşlardır [56].

PVA-aşı-PNIPAAm membranlar kullanılarak İPA/su karışımlarının pervaporasyon yöntemiyle ayrılmasında çok yüksek ayırma faktörü değerlerine ulaşılamadığından dolayı evapomasyon ve sıcaklık farklı evapomasyon yöntemleri kullanılmamıştır.

3.2. Poli(vinil alkol)-aşı-Poli(N-Hidroksimetilakrilamid) Kopolimerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Optimizasyonu ve Pervaporasyon, Evapomasyon ve Sıcaklık Farklı Evapomasyonda Kullanımı

3.2.1. PVA-aşı-PNHMAAm Kopolimer ve Kopolimer Membranlarının Karakterizasyonu

3.2.1.1. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm Kopolimerlerinin Element Analiz Sonuçları

PVA-aşı-PNHMAAm kopolimerlerinin element analizi ölçüm sonuçları Çizelge 3.11’de görülmektedir.

Çizelge 3.11. PVA-aşı-PNHMAAm aşısı kopolimerlerinin % N, aşısı yüzdesi ve verimi

Polimer	NHMAAm	% N	Aşısı Yüzdesi	Aşısı Verimi (%)
PVA-aşı-PNHMAAm ₁	0,05	0,92	6,64	90,59
PVA-aşı-PNHMAAm ₂	0,075	1,67	11,72	92,64
PVA-aşı-PNHMAAm ₃	0,10	2,39	17,33	93,46
PVA-aşı-PNHMAAm ₄	0,15	3,21	23,18	94,77
PVA-aşı-PNHMAAm ₅	0,20	3,50	25,28	95,35
PVA-aşı-PNHMAAm ₆	0,25	4,71	34,01	96,64

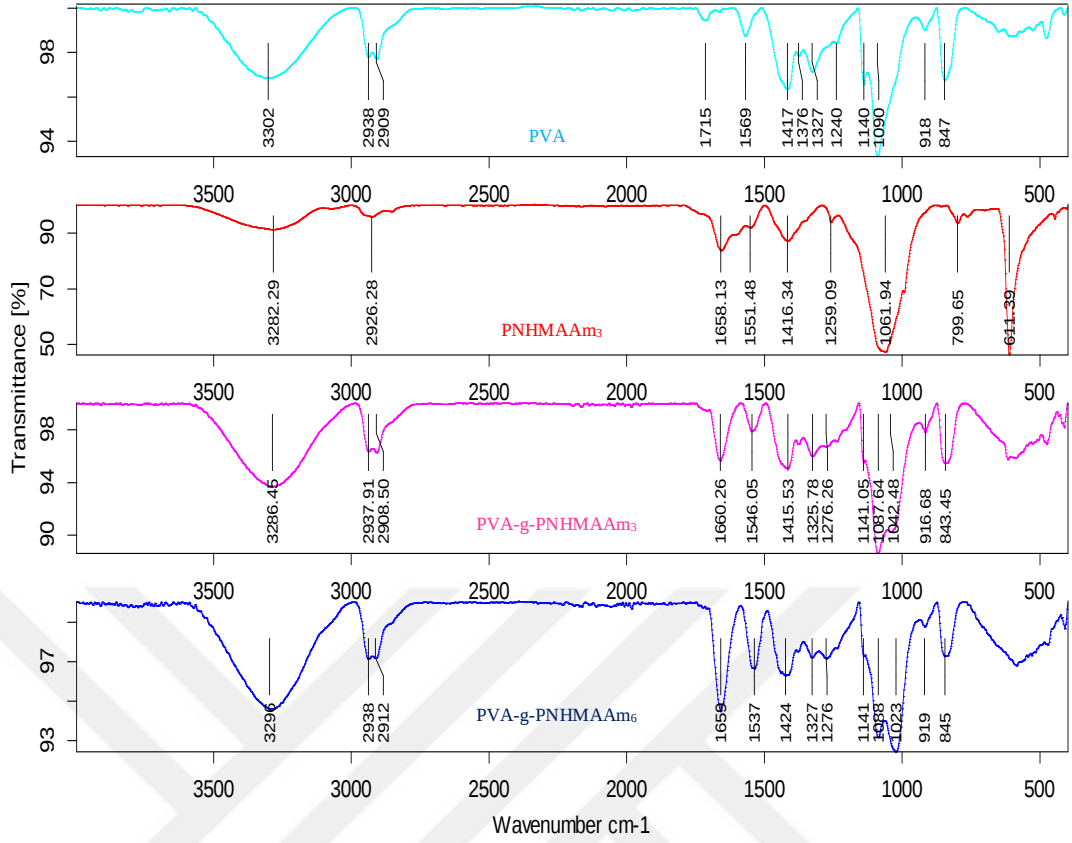
(T=40 °C, t=120 dk, [PVA]= % 5, [K₂S₂O₈]=4,56.10⁻³ M, [TEMED]= 6,6.10⁻⁴ M)

Elde edilen aşı kopolimerlerde monomer derişiminin artışı ile kopolimerdeki azot miktarı ve aşı yüzdesi artmaktadır. Bu artış düşük monomer derişiminde PVA içersine difüzlenen monomer miktarının az, yüksek monomer derişiminde PVA içersine difüzlenen monomer miktarının fazla olmasına atfedilebilir.

3.2.1.2. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm Kopolimerlerinin FTIR Analizleri

Şekil 3.27’de PVA, PNHMAAm₃, PVA-aşı-PNHMAAm₃ ve PVA-aşı-PNHMAAm₆’nın FTIR spektrumları görölmektedir. PVA’nın FTIR spektrumunda, 3287 cm⁻¹’de gözlenen geniş bandın O-H gerilmesine ait olduğu düşünölmüştür. 1414 cm⁻¹’deki bandın O-H eğilmesine ve 1142 ve 1089 cm⁻¹’de gözlenen bantların C-O gerilmelerine ait olduğu belirlenmiştir.

PNHMAAm₃’in FTIR spektrumunda 3282,29 cm⁻¹’de gözlenen geniş bandın O-H ve N-H gerilmelerine ve 2926,28 cm⁻¹’de gözlenen bandın -CH₂ birimlerindeki C-H gerilmesine ait olduğu düşünölmektedir [80]. 1658,13 cm⁻¹’deki bandın C=O karbonil gerilme titreşimi (amid I) ve 1551,48 cm⁻¹’deki bandın alifatik N-H eğilme titreşiminden (amid II) kaynaklandığı görölmektedir. 1416,34 cm⁻¹’deki band -CH₂ birimlerindeki C-H eğilme titreşimine ve C-N gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. 1259,09 cm⁻¹’deki bandın O-H eğilmesine ve 1061,94 cm⁻¹’de gözlenen bandın C-O gerilme titreşimine karşılık geldiğı düşünölmüştür [81].



Şekil 3.27. PVA, PNHMAAm₃, PVA-aşı-PNHMAAm₃ ve PVA-aşı-PNHMAAm₆ kopolimerlerinin FTIR spektrumları

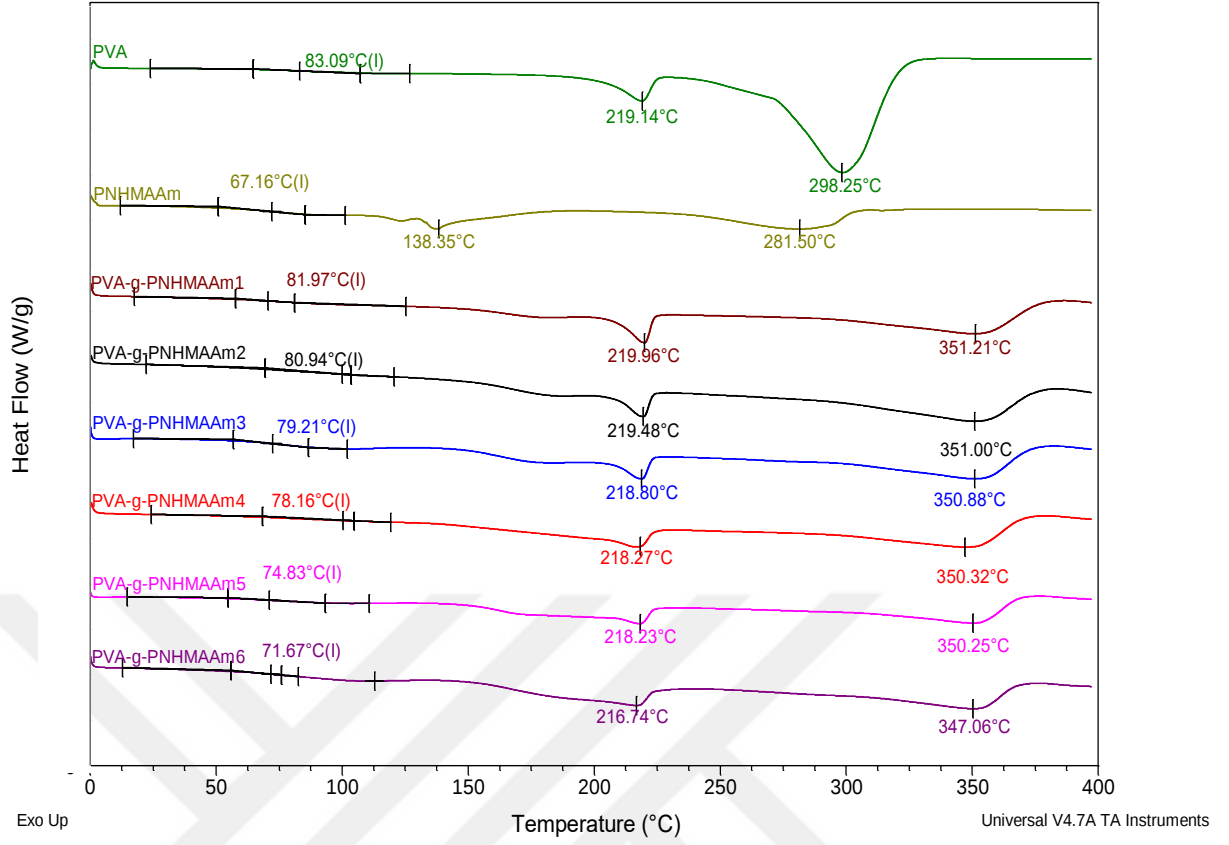
PVA-aşı-PNHMAAm₃ ve PVA-aşı-PNHMAAm₆'in FTIR spektrumlarında sırasıyla 3286,45 ve 3296 cm⁻¹'de gözlenen geniş bandların O-H ve N-H gerilmelerine karşılık geldiği görülmektedir. Spektrumlardaki 2937,91 ve 2908,50 ile 2938 ve 2912 cm⁻¹'de gözlenen bandların -CH₂ birimlerindeki C-H gerilmelerine aittir. 1660,26 ve 1658 cm⁻¹'deki bandların C=O karbonil gerilme titreşiminden (amid I), 1546,05 ve 1537 cm⁻¹'deki bandların alifatik N-H eğilme titreşiminden (amid II) kaynaklandığı görülmektedir. 1415,53 ve 1424 cm⁻¹'deki bandların -CH₂ birimlerindeki C-H eğilme titreşimine ve C-N gerilme titreşimine atfedilebilir. 1325,78 ve 1276,26 ile 1327 ve 1276 cm⁻¹'deki bandların C-H birimlerine ait oldukları düşünülmektedir. 1141,05 ve 1141 cm⁻¹'de gözlenen bandların C-N eğilme

titreşimine (amid III) karşılık geldiği görülmüştür. 1087,64 ve 1042,48 ile 1088 ve 1023 cm^{-1} 'de gözlenen bandlar C-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Aşılanmış kopolimerin FTIR spektrumunda PNHMAAm karakteristik bandlarının görülmesi aşılamanın gerçekleştiğini doğrulamıştır.

Sonuçlar literatürle de uyumludur. Fundueanu ve diğerleri, poli(N-izopropilakrilamid-ko-poli(N-hidroksimetilakrilamid) kopolimerini sentezlemişlerdir [82]. Benzer şekilde, Wang ve diğerleri, poli(N,N-izopropilakrilamid-ko-poli(N-hidroksimetilakrilamid)-b-kaprolaktan sentezlemişlerdir [42]. Her iki çalışmada da PVA-aşı-PNHMAAm'nin FTIR spektrumundaki gibi benzer titreşimler rapor edilmiştir.

3.2.1.3. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm Kopolimerlerinin DSC Analizleri

Şekil 3.28'de PVA, PNHMAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm kopolimerlerin DSC termogramları verilmiş ve sonuçlar Çizelge 3.12'de özetlenmiştir. DSC termogramlarından PVA üzerine PNHMAAm gruplarının aşılama ile T_g değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. PVA zincirlerine NHMAAm gruplarının bağlanmasıyla oluşan dallanmalardan dolayı polimer yapısı içerisindeki serbest hacim artacağından T_g değerlerinde azalma olduğu düşünülmektedir [83]. Benzer şekilde aşılama ile erime ve bozunma sıcaklıkları azalmıştır.



Şekil 3.28. PVA, PNHMAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm kopolimerlerinin DSC termogramı

Ayrıca DSC termogramlarından erime entalpileri belirlenerek PVA ve kopolimerlerin kristalinite yüzdeleri Eşitlik 2.2 yardımıyla hesaplanmıştır. % 100 kristalin PVA'nın erime entalpisi 138,6 J/g olarak alınmıştır [46,47]. Çizelge 3.12'den PVA yapısındaki PNHMAAm birimlerinin artmasıyla kopolimerin kristalinite yüzdelerinin azaldığı görülmektedir.

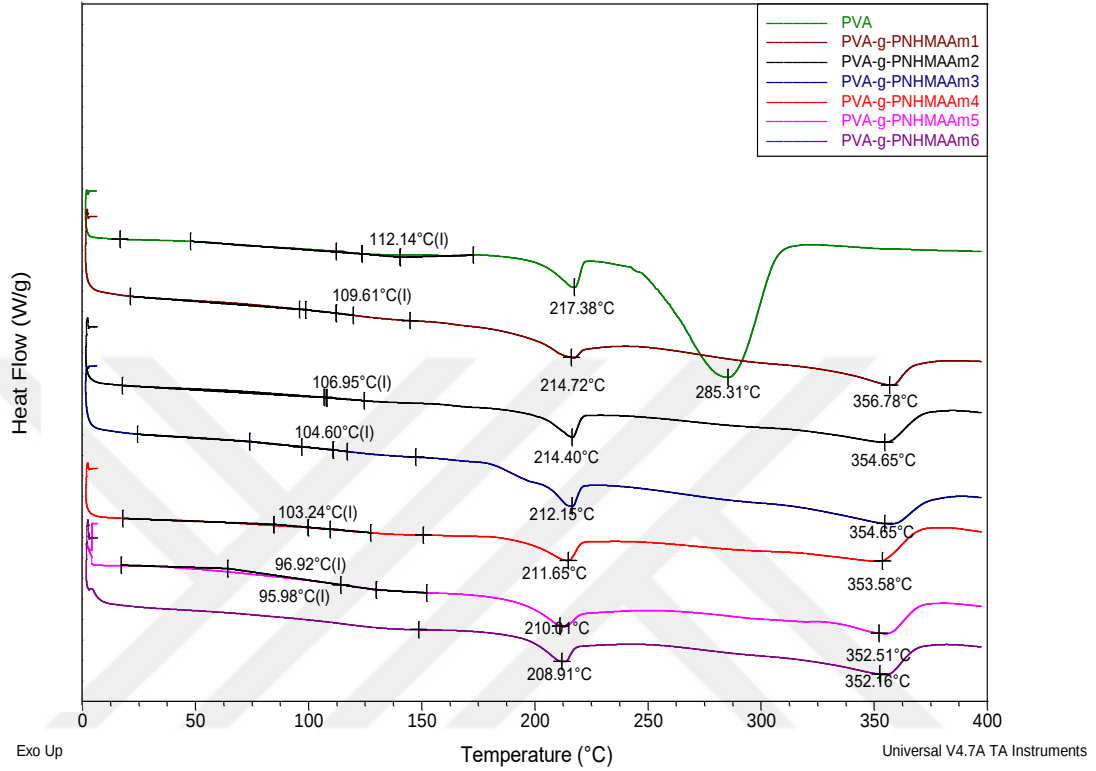
Çizelge 3.12. PVA, PNHMAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm kopolimerlerin DSC termogram sonuçları

	T_g (°C)	T_e (°C)	T_b (°C)	ΔH_f	X_c (%)
PVA	83,07	219,14	298,25	34,01	24,54
PNHMAAm	67,16	134,81	295,39	18,23	13,15
PVA-aşı-PNHMAAm ₁	81,97	219,92	352,74	33,50	24,17
PVA-aşı-PNHMAAm ₂	80,94	219,58	351,90	29,54	21,31
PVA-aşı-PNHMAAm ₃	79,21	219,06	351,00	28,40	20,49
PVA-aşı-PNHMAAm ₄	78,16	218,24	349,35	25,12	18,12
PVA-aşı-PNHMAAm ₅	74,83	217,11	348,51	20,15	14,54
PVA-aşı-PNHMAAm ₆	72,64	216,74	347,98	18,82	13,58

3.2.1.4. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm Membranlarının DSC Analizleri

PVA, PNHMAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm membranlarının DSC termogramları Şekil 3.29’da verilmiş ve sonuçlar Çizelge 3.13’de özetlenmiştir. Membranların termogramları incelendiğinde kopolimer yapılarında olduğu gibi T_g değerlerinde azalan eğilim gösterdikleri saptanmıştır. PVA zinciri üzerine NHMAAm gruplarının bağlanmasıyla polimer yapısındaki dallanmalar ile serbest hacim artacağından T_g değerlerinde azalma gözlenmektedir [83]. Ayrıca membran oluşturma sırasında gerçekleştirilen ısı çapraz bağlanma ile polimer zincir yapısının daha düzenli hale gelmesi T_g değerlerinde, kopolimer yapısıyla kıyaslandığında

artmaya neden olmuştur. Aşılama membranının erime ve bozunma sıcaklıkları azalmıştır.



Şekil 3.29. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm membranlarının DSC termogramları

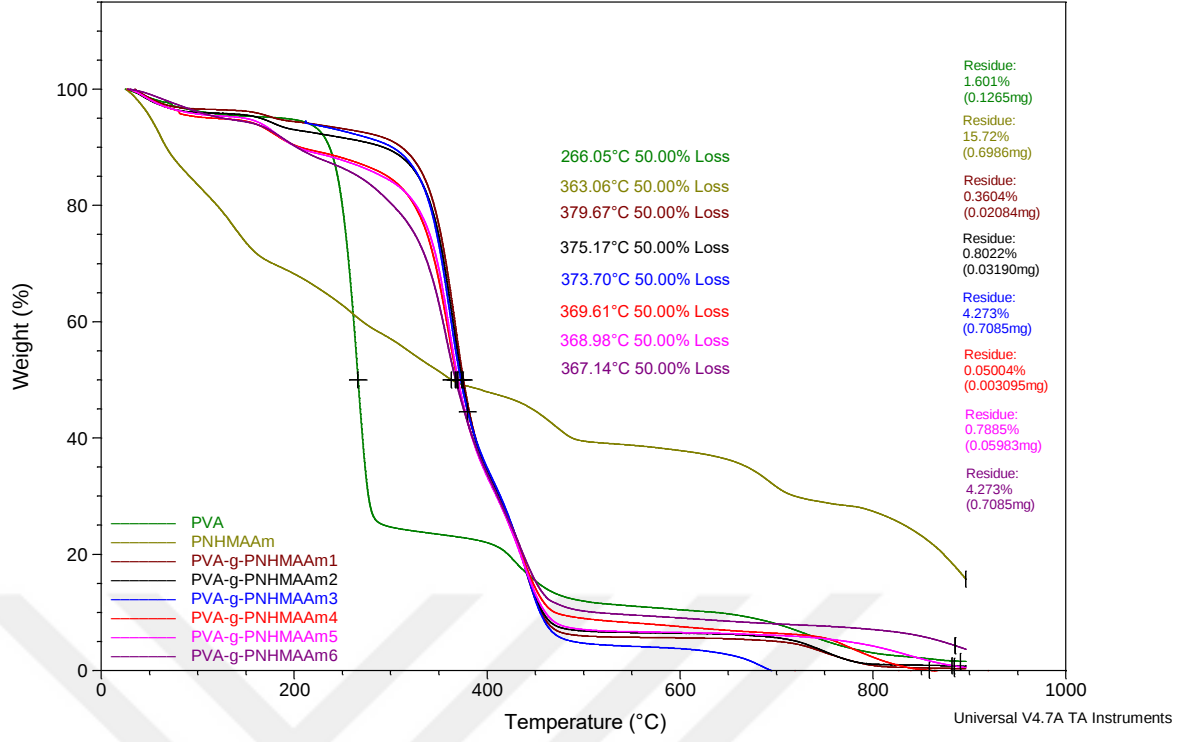
DSC termogramlarından erime entalpileri belirlenerek PVA ve kopolimer membranların kristalinite yüzdeleri Eşitlik 2.2 yardımıyla hesaplanmıştır. % 100 kristalin PVA membranının erime entalpisi 158 J/g olarak alınmıştır [49]. Çizelge 3.13 ve Şekil 3.29 incelendiğinde aşılamanın artmasıyla kristalinite değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. PVA-aşı-PNHMAAm membranların kristalinite değerleri PVA membranının kristalinite değerinden daha düşüktür ve aşılamanın artmasıyla kristalinite değerleri azalmıştır.

Çizelge 3.13. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm membranların DSC termogram sonuçları

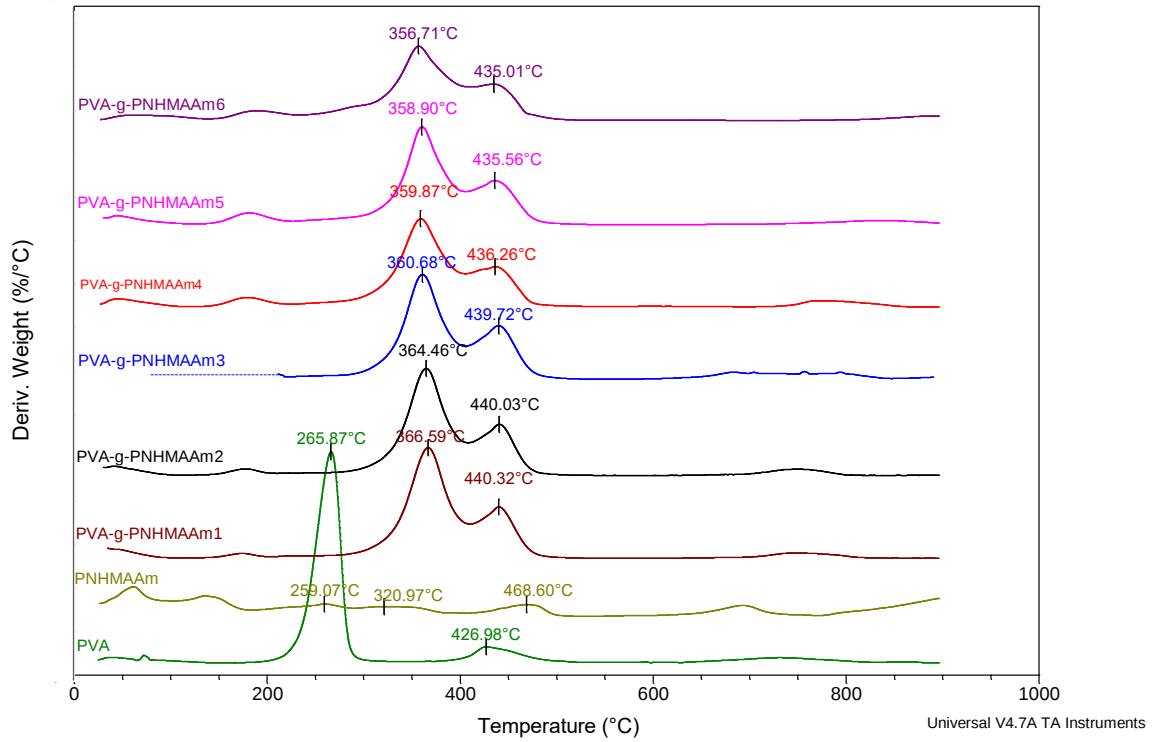
	T_g (°C)	T_e (°C)	T_b (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PVA	112,14	217,38	285,31	41,43	24,81
PVA-aşı-PNHMAAm ₁	109,61	214,72	351,83	35,83	21,46
PVA-aşı-PNHMAAm ₂	106,95	214,40	352,76	31,62	18,93
PVA-aşı-PNHMAAm ₃	104,60	212,15	355,89	31,48	18,85
PVA-aşı-PNHMAAm ₄	103,24	211,65	356,80	28,27	16,93
PVA-aşı-PNHMAAm ₅	96,92	210,01	357,70	27,46	16,44
PVA-aşı-PNHMAAm ₆	95,98	204,18	358,42	16,64	9,94

3.2.1.5. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm Kopolimerlerinin TGA Analizleri

Şekil 3.30 ve 3.31’de PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm’nin TGA ve DTGA sonuçları verilmiştir. Ayrıca Çizelge 3.14’de PVA, PNHMAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm kopolimerlerinin bozunma basamakları ile % 50 kütle kayıpları özetlenmiştir.



Şekil 3.30. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm kopolimerlerinin TGA termogramı



Şekil 3.31. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm kopolimerlerinin DTGA termogramı

Çizelge 3.14. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm kopolimerlerin TGA termogram sonuçları

	Bozunma Basamakları (°C)	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	% 50 Kütle Kaybı
PVA	200-300/400-500	265,87	426,98	266,05
PNHMAAm	200-300/400-600	259,07	468,60	363,06
PVA-aşı-PNHMAAm ₁	300-400/400-500	366,59	440,32	379,67
PVA-aşı-PNHMAAm ₂	300-400/400-500	364,46	440,03	375,17
PVA-aşı-PNHMAAm ₃	300-400/400-500	360,68	439,72	373,10
PVA-aşı-PNHMAAm ₄	300-400/400-500	359,87	436,26	369,61
PVA-aşı-PNHMAAm ₅	300-400/400-500	358,90	435,56	368,98
PVA-aşı-PNHMAAm ₆	300-400/400-500	356,71	435,01	367,14

Termogramlarda 25-100 °C sıcaklık aralığında PVA, PNHMAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm yapısındaki absorbe suyun ayrılmasına atfedilebilir. PVA'nın termogramında 200-300 °C sıcaklık aralığındaki bozunmanın polimerin depolimerizasyonuna ait olduğu düşünülmektedir.

PNHMAAm'in termogramından iki basamakta ısıl bozunmaya uğradığı gözlenmiştir. İlk basamakta homopolimerin yapısındaki C-N ve C-C bağlarının parçalandığı düşünülmüştür. Bu basamakta homopolimer kütesinin yaklaşık % 42,37'sini kaybetmiştir. İkinci basamaktaki bozunma yapıdaki N-H C=O ve C-H bağlarının parçalanmasına atfedilebilir. Bu basamakta homopolimerin kütesinin yaklaşık % 41,74'ünü kaybetmiştir. Bozunma basamaklarında, homopolimer

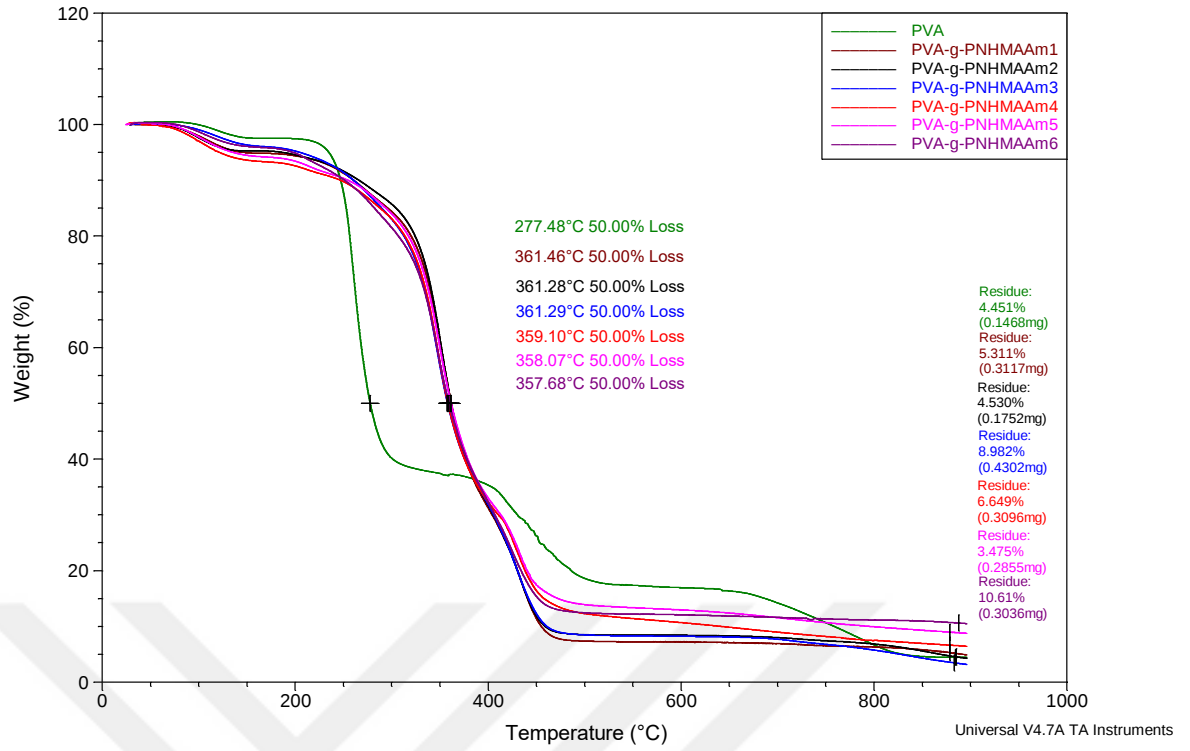
yapısından NH_3 , CH_4 ve CO birimlerinin ayrıldığı düşünülmüştür. Homopolimerin kütlesinin % 50'sini kaybettiği sıcaklık 363,06 °C olarak bulunmuştur.

PVA-aşı-PNHMAAm kopolimerlerinin termogramlarında kopolimerlerin 300-400 °C ve 400-500 °C sıcaklık aralıklarında ısıl bozunmaya uğradıkları gözlenmiştir. 300 °C'de başlayıp 400 °C'de sonlanan birinci bozunma basamağı yaklaşık % 57'lik kütle kaybına denk gelmektedir. 400 °C'de başlayıp 500 °C'de sonlanan ikinci bozunma basamağında ise kopolimerler kütlelerinin yaklaşık % 23'ünü kaybetmişlerdir. Bozunma basamaklarında, kopolimer yapılarından NH_3 , CH_4 ve CO birimlerinin ayrıldığı düşünülmüştür.

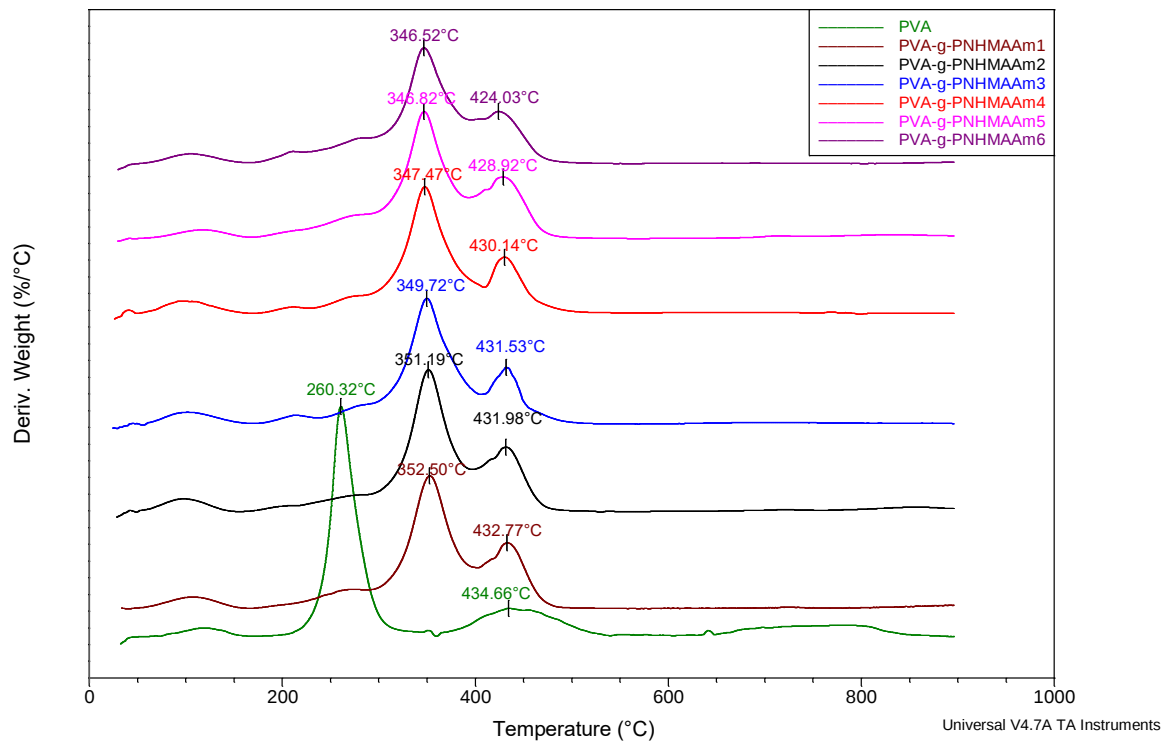
300 °C'de PVA, PNHMAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm'nin TGA termogramları incelendiğinde, PVA'nın yaklaşık % 80'inin, PNHMAAm'nin yaklaşık % 50'sinin bozunduğu tespit edilmiştir. Buna karşın PVA-aşı-PNHMAAm'nin yaklaşık % 10'unun bozunmuş olması kopolimerin termal dayanımının arttığını desteklemektedir [84].

3.2.1.6. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm Membranlarının TGA Analiz Sonuçları

PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm membranların TGA ve DTGA sonuçları Şekil 3.32 ve 3.33'de verilmiştir. Ayrıca Çizelge 3.15'de PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm kopolimer membranlarının bozunma basamakları, bu basamaklardaki maksimum bozunma sıcaklıkları ve % 50 kütle kayıpları özetlenmiştir.



Şekil 3.32. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm membranlarının TGA termogramı



Şekil 3.33. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm membranlarının DTGA termogramı

Çizelge 3.15. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm membranların TGA termogram sonuçları

	Bozunma Basamakları (°C)	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	% 50 Kütle Kaybı
PVA	200-300/400-500	260,32	434,99	277,48
PVA-aşı-PNHMAAm ₁	300-400/400-500	352,50	432,77	361,46
PVA-aşı-PNHMAAm ₂	300-400/400-500	351,19	431,53	361,28
PVA-aşı-PNHMAAm ₃	300-400/400-500	346,82	428,92	361,29
PVA-aşı-PNHMAAm ₄	300-400/400-500	347,30	430,31	359,10
PVA-aşı-PNHMAAm ₅	300-400/400-500	349,72	431,98	358,07
PVA-aşı-PNHMAAm ₆	300-400/400-500	346,01	423,53	357,68

Termogramlarda 25-150 °C sıcaklık aralığında membran yapılarındaki absorbe suyun ayrıldığı görülmektedir. PVA membranın termogramında 200-300 °C sıcaklık aralığındaki bozunmanın polimerin depolimerizasyonundan kaynaklanmaktadır.

PVA-aşı-PNHMAAm kopolimer membranlarının termogramlarında 300-400 °C ve 400-500 °C sıcaklık aralıklarında iki ısıl bozunmaya uğradıkları gözlenmiştir. Yaklaşık % 60'lik kütle kaybına karşılık gelen birinci bozunma basamağında kopolimer membranların yapısındaki C-N ve C-C bağlarının kırıldığı düşünülmüştür. Yaklaşık % 25'lik kütle kaybına karşılık gelen ikinci bozunma basamağında kopolimer membranların yapısından N-H C=O ve C-H bağlarının

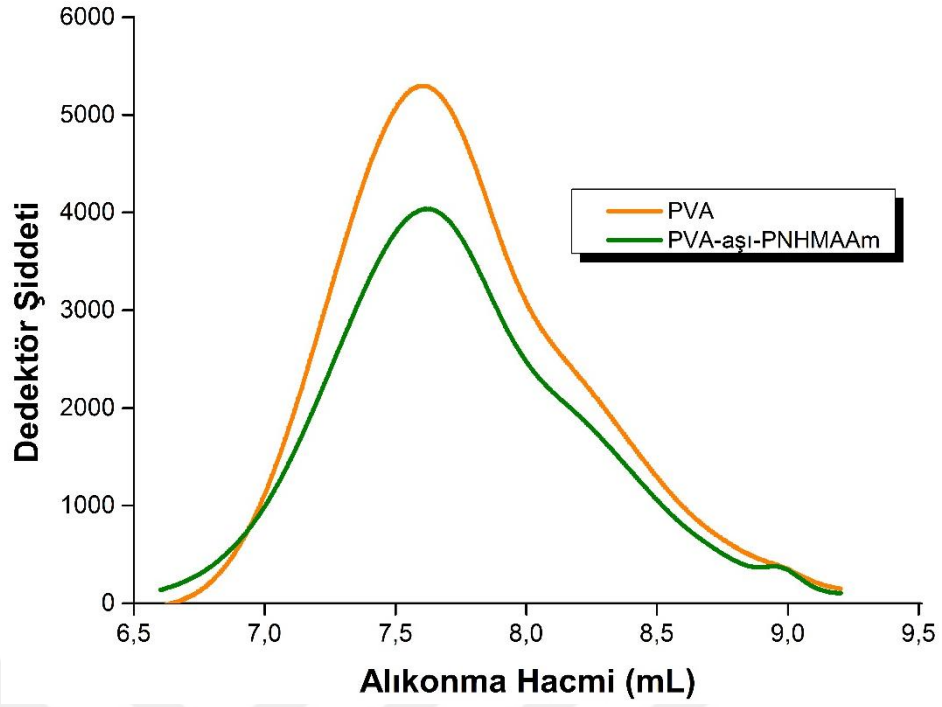
parçalandığı tahmin edilmektedir. Bozunma basamaklarında, kopolimerlerin yapısından NH_3 , CH_4 ve CO birimlerinin ayrıldığı düşünülmüştür.

DTGA termogramında 300 °C’de PVA membranın yaklaşık % 60’ı bozunurken, aşı kopolimer membranların sadece yaklaşık % 10’u bozunmuştur. Ayrıca, kopolimer membranların TGA termogramları ile kopolimerlerin TGA termogramları karşılaştırıldığında; kopolimer membranların bozunma sıcaklıklarında azalma gözlenmiştir. PVA membran çapraz bağlanmayı –OH birimleri üzerinden gerçekleştirirken, PVA-aşı-PNHMAAm membranlarda çapraz bağlanma PNHMAAm grupları üzerinden gerçekleşmektedir. PVA-aşı-PNHMAAm membranlarda, PVA ana zincir üzerindeki –OH birimleri serbest olduklarından, aşılama ile bozunma sıcaklıkları azalmaktadır [84].

3.2.1.7. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm₆ Kopolimerlerinin SEC Analizleri

PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm₆ kopolimerlerin ortalama molekül kütlelerini belirlemek amacıyla SEC analizleri yapılmıştır. SEC analizinden elde edilen alıkonma hacim değişimleri Şekil 3.34’de, ortalama molekül kütleleri ve PDI değerleri Çizelge 3.16’da verilmiştir.

Şekilden PVA üzerine NHMAAm monomerlerinin aşılınması ile alıkonma hacminin çok az azaldığı görülmektedir. Ayrıca çizelgeden aşı kopolimerlerin tüm molekül kütleleri ortalamalarının PVA’dan daha büyük olduğu, PDI değerinin ise daha küçük olduğu görülmektedir. Sonuçlar, aşı kopolimerleşmenin uzun zincirler şeklinde gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Öte yandan PDI değerindeki azalma ise aşılama ile polimer zincirlerinin daha yakın boylarda oluştuğunu kanıtlamaktadır [85].



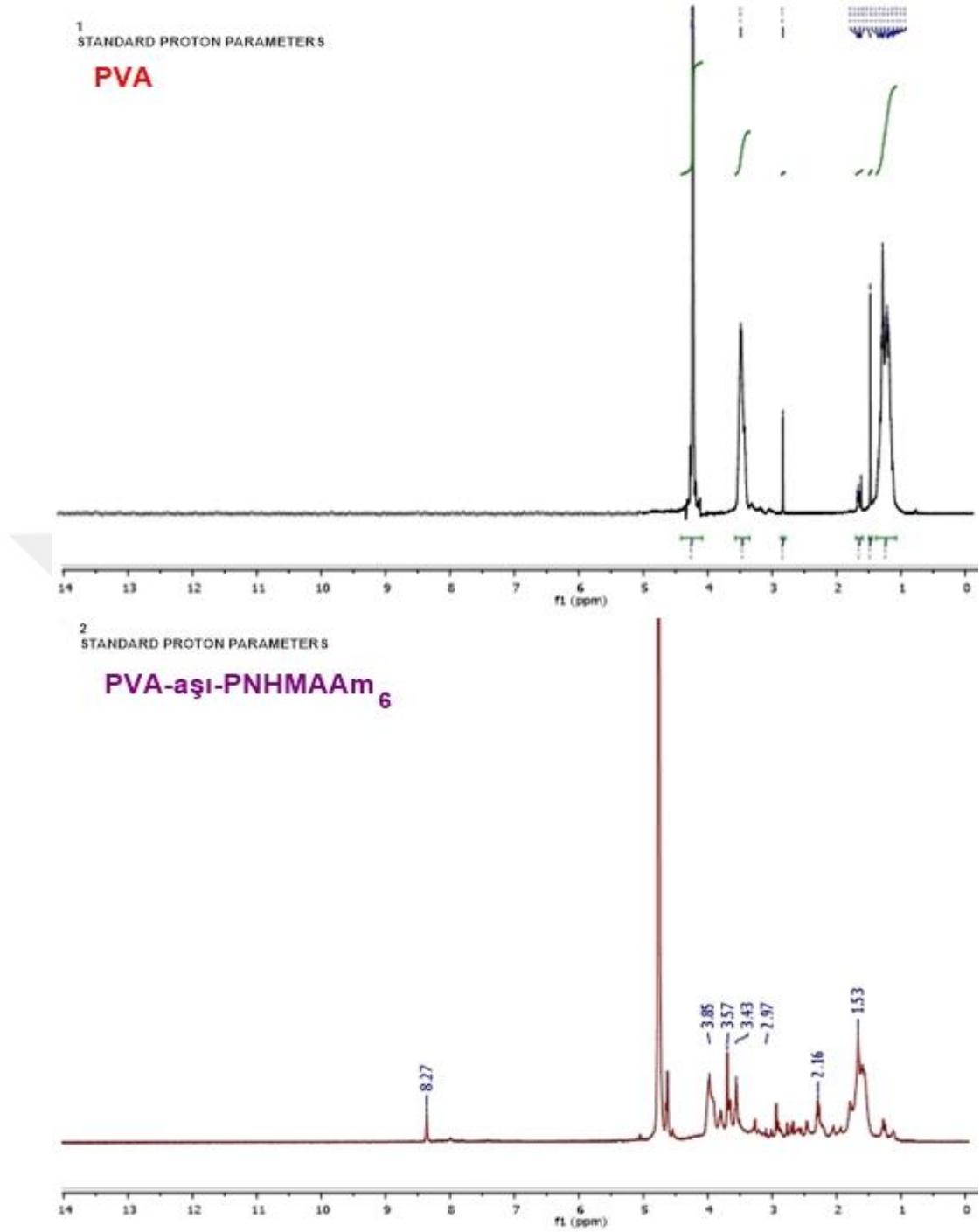
Şekil 3.34. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm₆ kopolimerlerinin SEC kromatogramları

Çizelge 3.16. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm₆'nın SEC kromatogram sonuçlarından elde edilen ortalama molekül kütleleri

Polimer	M_n (Da)	M_w (Da)	M_z (Da)	M_p (Da)	PDI
PVA	38677	142020	250830	134500	3,67
PVA-aşı-PNHMAAm ₆	70894	154650	258200	130020	2,18

3.2.1.8. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm₆ Kopolimerlerinin ¹H-NMR Analizleri

PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm₆'nın ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.35'de verilmiştir. PVA'ya ait en karakteristik pik olan -OH protonları 4,5 ppm ile 4,8 ppm aralığında çıkmıştır.



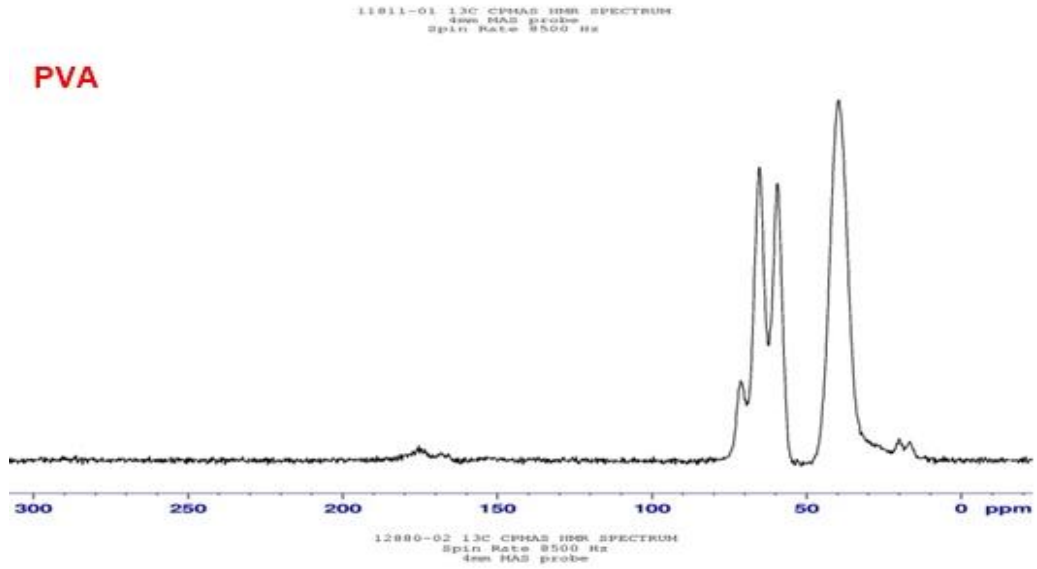
Şekil 3.35. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm₆'nın ¹H-NMR spektrumları

PVA ve poli(vinil asetat)'daki -CH₂ protonlarına ait pikler 1,53 ppm'de, PNHMAAm birimlerine ait -CH₂ protonlarından kaynaklanan pikler 2,16 ppm'de çıkmıştır. 3,8 ppm ile 4 ppm aralığındaki çoklu piklerin PVA ve poli(vinil asetat)'daki -CH protonlarına ait olduğu düşünülmektedir. PVA ve PNHMAAm

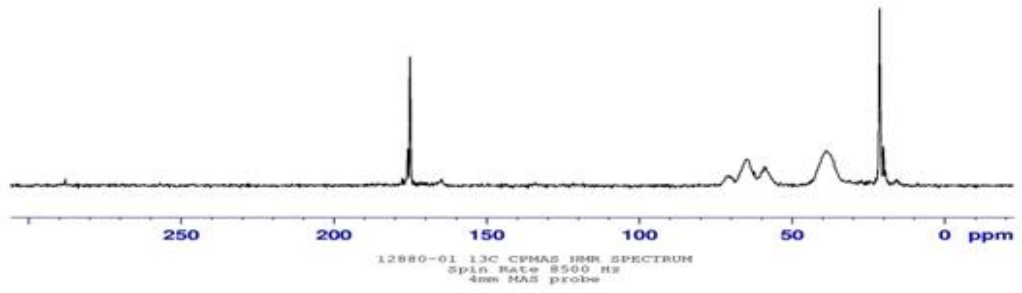
yapılarındaki -OH protonları ve çözücünden gelen -OH protonları 4,5 ppm ile 4,8 ppm aralığında çıkmıştır. 8,27 ppm'deki N-H protonuna ait pik aşılamanın gerçekleştiğini kanıtlamaktadır [81,86].

3.2.1.9. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm₆ Kopolimerlerinin Katı-¹³C-NMR Analizleri

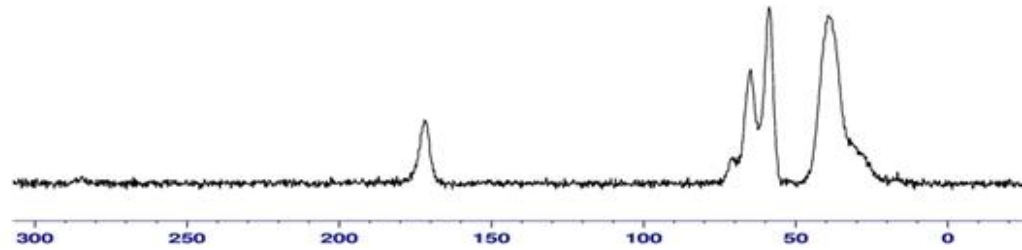
PVA, PNHMAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm₆'nın ¹³C-NMR spektrumları Şekil 3.36'da verilmiştir. PVA'nın spektrumu incelendiğinde 55 ppm ile 70 ppm aralığındaki çoklu pik -OH'ın bağlı olduğu ve poli(vinil asetat)'daki -CH karbonlarına atfedilebilir. PNHMAAm'in spektrumunda 20 ppm'de ana zincirdeki -CH₂ karbonlarından, 30-35 ppm'de -CH karbonlarından, 55-70 ppm'de yan zincirdeki -CH₂ karbonlarından, 175 ppm'de -C=O karbonlarından kaynaklanmaktadır. PVA-aşı-PNHMAAm₆'in spektrumu incelendiğinde 170 ppm'deki -C=O karbonuna ait pik aşılamanın gerçekleştiğini kanıtlamaktadır [87].



PNHMAAm



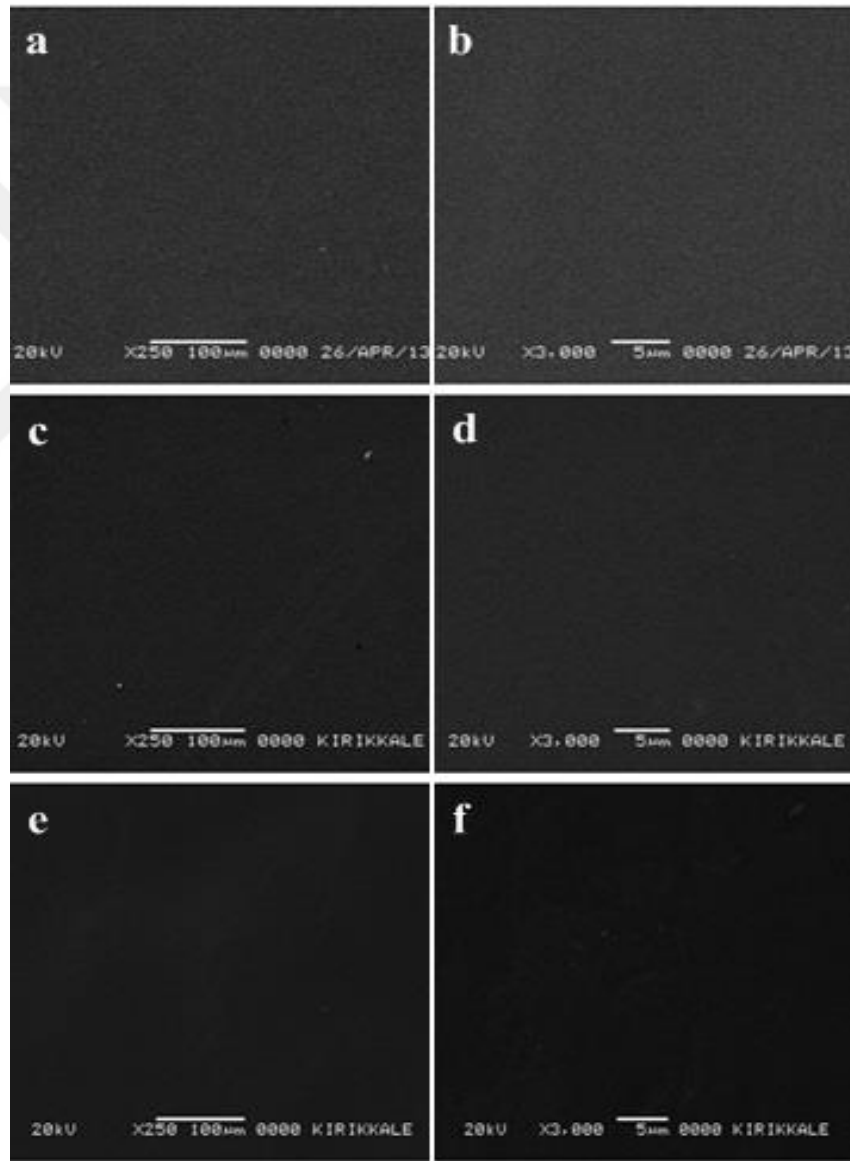
PVA-aşı-PNHMAAm₆



Şekil 3.36. PVA, PNHMAAm ve PVA-aşı-PNHMAAm₆'nın katı-¹³C-NMR spektrumları

3.2.1.10. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm₆ Membranlarının SEM Görüntüleri

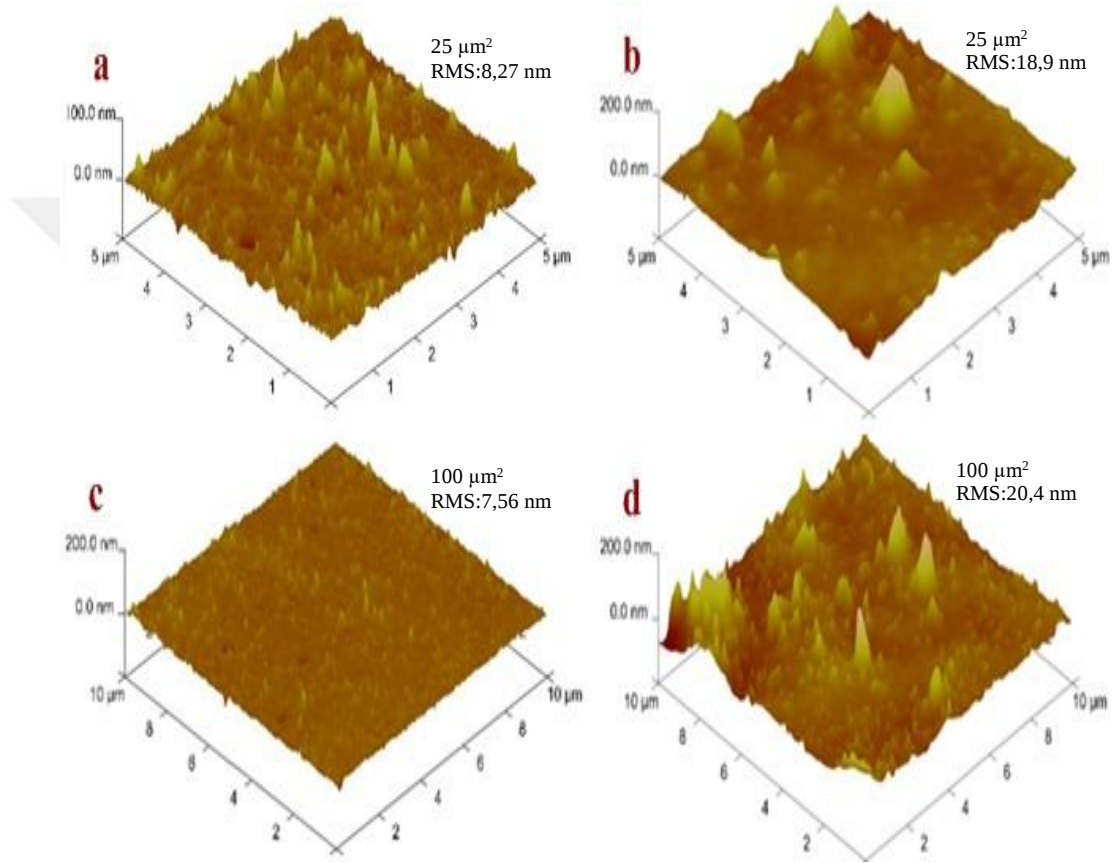
PVA, PVA-aşı-PNHMAAm₆ membranların yüzey morfolojisinin incelenmesi amacı ile SEM görüntüleri alınmıştır. Görüntüler Şekil 3.37’de verilmiştir. Sonuçlardan tüm membranların pürüzsüz ve homojen oldukları, aşılama işlemi ile morfolojik değişimlerin oluşmadığı gözlenmiştir [37].



Şekil 3.37. PVA (a,c,e) ve PVA-aşı-PNHMAAm₆ (b,d,f)’in SEM görüntüleri

3.2.1.11. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm₆ Membranlarının AFM Görüntüleri

SEM görüntülerini desteklemek ve membran yapılarını daha ayrıntılı incelemek amacıyla PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm₆'nın AFM fotoğrafları çekilmiş ve Şekil 3.38'da gösterilmiştir.

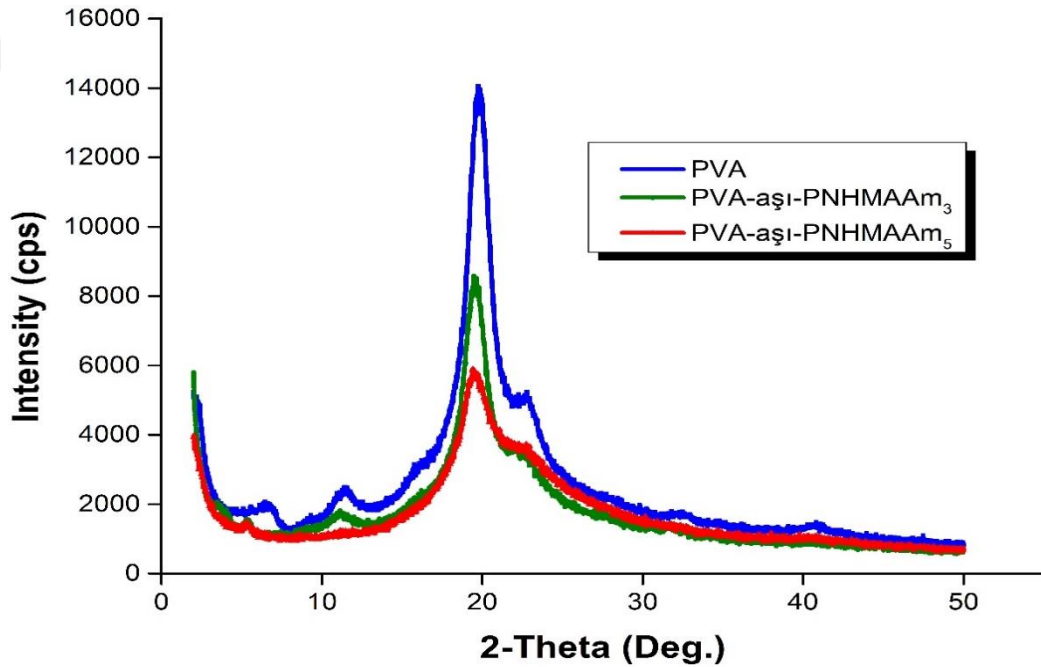


Şekil 3.38. PVA (a,c) ve PVA-aşı-PNHMAAm₆ (b,d)'in AFM görüntüleri

PVA-aşı-PNHMAAm₆ kopolimer yüzeyi için yüzey pürüzlülüğü değeri 25 μm² genişliğindeki alanda 18,9 nm, 100 μm² genişliğindeki alanda 20,4 nm olarak ölçülmüştür. RMS değerlerinden aşılama ile yüzey pürüzlülüğünün arttığı görülmektedir. Aşı kopolimer membranın yüzey pürüzlülüğünün PVA'ya göre homojen olmayan geniş çaplı iğneler şeklinde oluştuğu ve mikroskobik faz ayrımının oluşmadığı gözlenmiştir [88,89].

3.2.1.12. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm₆ Membranlarının XRD Analizleri

PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm₆ membranların XRD sonuçları Şekil 3.39’da gösterilmiştir. PVA membranın kristalin piki $2\theta=20^\circ$ ’de, PVA-aşı-PNHMAAm₆ membranın kristalin pikleri ise $2\theta=11^\circ$ ve $2\theta=20^\circ$ ’de gözlenmiştir. XRD spektrumlarından kristal bölge alanlarının toplam pik alanlarına oranlanmasıyla % X_c değerleri hesaplanmış ve Çizelge 3.17’de sunulmuştur.



Şekil 3.39. PVA, PVA-aşı-PNHMAAm₃ ve PVA-aşı-PNHMAAm₅’in XRD spektrumları

PVA ve kopolimer membranın kristalin pik alanları karşılaştırıldığında kopolimer membranların pik şiddetlerinin PVA membrana göre azaldığı gözlenmektedir. Ayrıca aşılamanın artmasıyla kristalinitenin azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum PVA üzerine PNHMAAm birimlerinin aşılmasıyla polimer

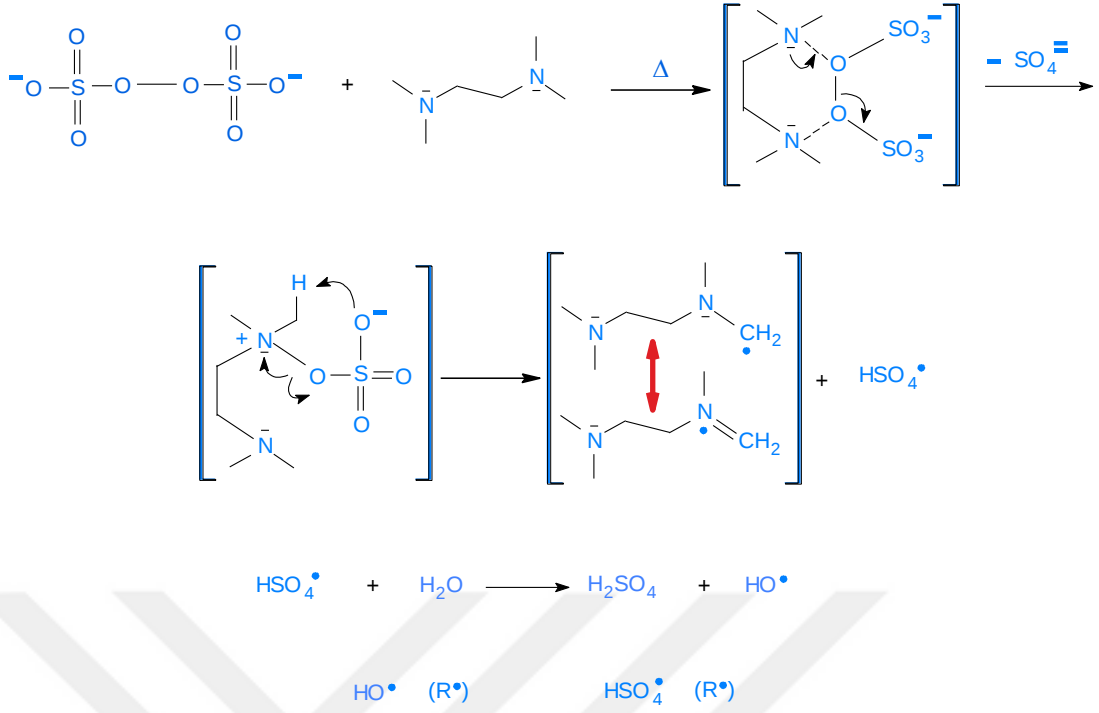
membran yapısının daha amorf özellik göstermesine atfedilebilir. XRD sonuçlarının DSC sonuçlarıyla uyumlu olduğu gözlenmiştir [49].

Çizelge 3.17. PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm'in % kristalinite değerleri

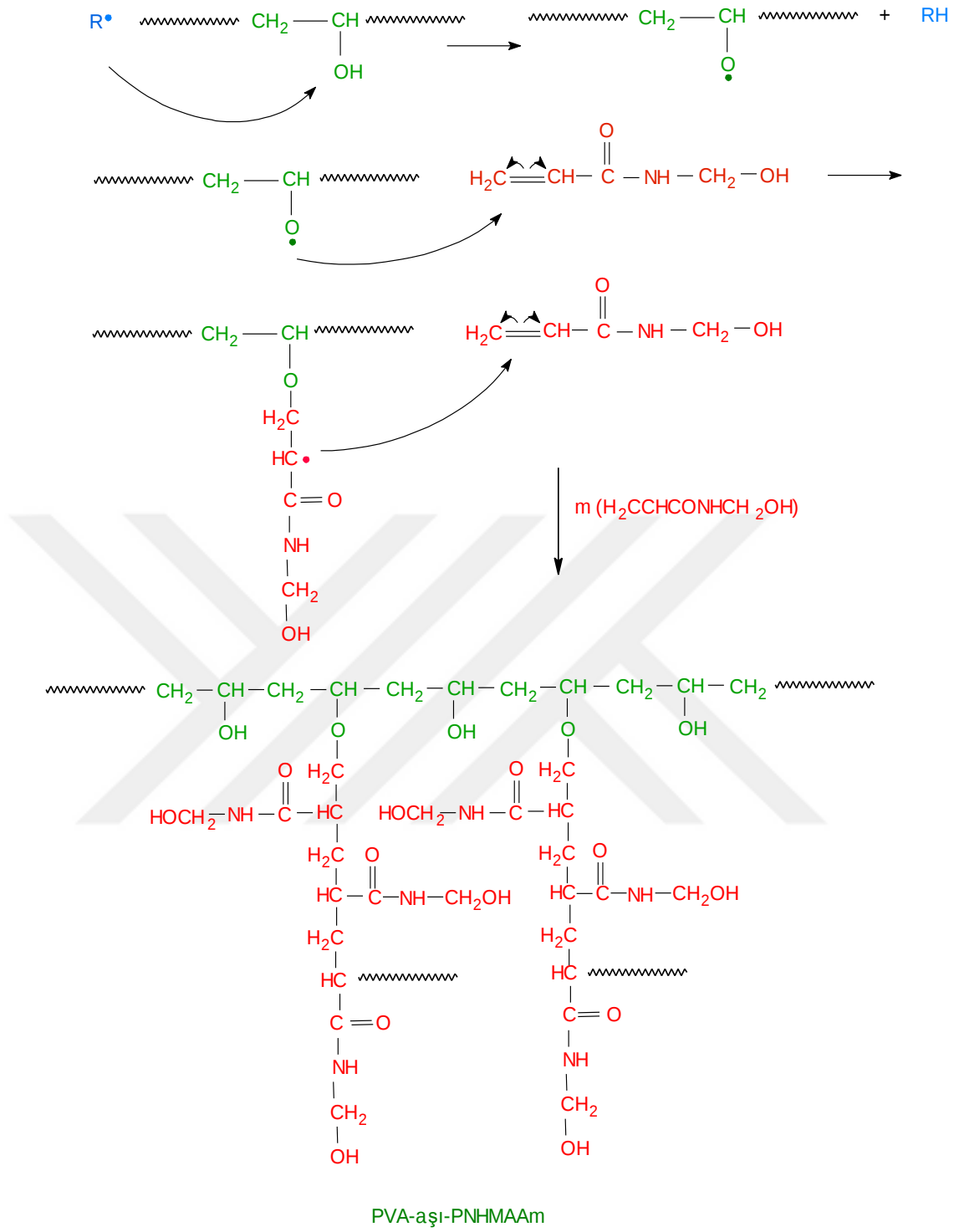
	Xc (%) (XRD)	Xc (%) (DSC)
PVA	20,47	26,22
PVA-aşı-PNHMAAm ₁		22,68
PVA-aşı-PNHMAAm ₂		20,01
PVA-aşı-PNHMAAm ₃	17,16	19,92
PVA-aşı-PNHMAAm ₄		17,89
PVA-aşı-PNHMAAm ₅	12,91	17,38
PVA-aşı-PNHMAAm ₆		10,51

3.2.1.13. PVA-aşı-PNHMAAm'nin Önerilen Kopolimerizasyon Mekanizması

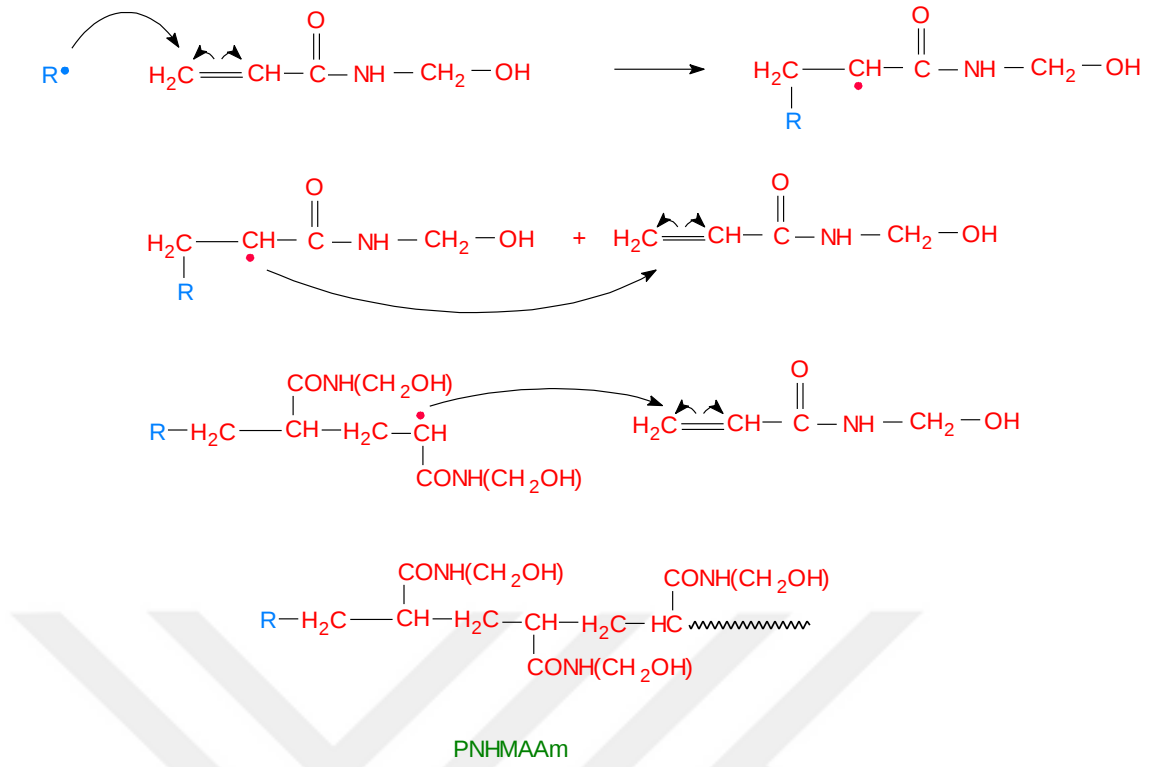
PNHMAAm gruplarının PVA üzerine aşılama mekanizması tam olarak bilinmemesiyle birlikte Şekil 3.40 ve 3.41'deki gibi önerilebilir. $K_2S_2O_8$ 'in yükseltgeyici PVA'nın indirgeyici olduğu bir redoks sistemi düşünülebilir. TEMED, $K_2S_2O_8$ 'in homolitik parçalanmasını hızlandırmaktadır. Tepkime başlangıcında TEMED serbest radikalleri ve hidroksil serbest radikalleri oluşur. Bu serbest radikaller PVA yapısındaki -OH grubundan H çıkararak, PVA yapısında -O• makro radikalini oluşturur. Bu radikal ile NHMAAm yapısındaki C=C çift bağı açarak monomerle kovalent bağ oluşur. Böylece ilk monomerin aşılama başlamış olur. Aynı zamanda ortamda oluşan PNHMAAm makro radikalleri birbirleriyle de etkileşerek PNHMAAm'i oluşturabilirler [90-92].



Şekil 3.40. PVA-aşı-PNHMAAm'nin önerilen kopolimerizasyon mekanizması



Şekil 3.40. PVA-aşı-PNHMAAm'nin önerilen kopolimerizasyon mekanizması
(devamı)



Şekil 3.41. PNHMAAm'nin önerilen homopolimerizasyon mekanizması

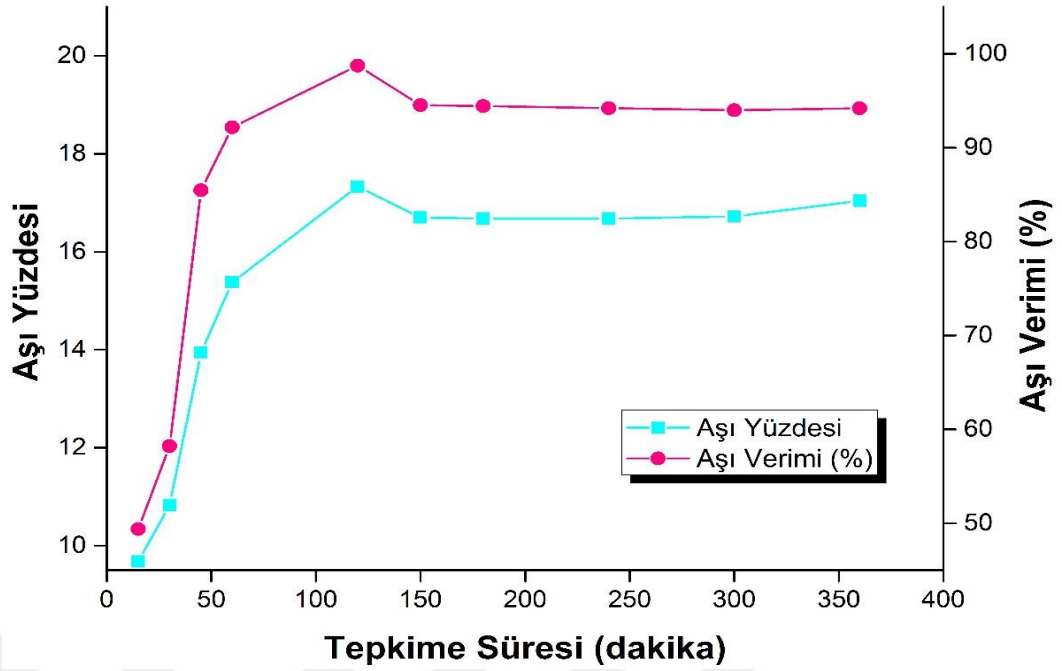
3.2.2. PVA-aşı-PNHMAAm Kopolimerizasyonunda Optimum Koşulların Belirlenmesi

3.2.2.1. Aşı Yüzdesi ve Verimine Tepkime Süresinin Etkisi

Farklı aşı yüzdelерinde kopolimerler elde etmek için ilk olarak sürenin kopolimerleşmeye etkisi incelenmiştir. Tepkime süresinin aşı yüzdesi ve verimi üzerine etkisi Şekil 3.42’de sunulmuştur. Süre etkisi incelenirken diğer parametreler (T: 40 °C, [NHMAAm]: 0,1 M, PVA: % 5, [K₂S₂O₈]: 4,56.10⁻³ M, [TEMED]: 6,6.10⁻⁴ M) sabit tutularak, tepkime süresi 15-360 dk aralığında değiştirilmiştir. Sabit tutulan parametrelerde; sıcaklık, K₂S₂O₈ redoks başlatıcısı olmasından dolayı, K₂S₂O₈ derişimi bir önceki PVA-aşı-PNIPAAm sentezindeki AIBN miktarı ile aynı olmasından dolayı, PVA yüzdesi en uygun ortam vizkozitesine sahip olduğu için ve monomer derişimi düşük değerde olduğundan seçilmiştir.

Şekil incelendiğinde maksimum aşı yüzdesi ve verimi 120 dk sonunda sırasıyla % 17,33 ve % 98,74 olarak bulunmuştur. Bundan sonra yapılan kopolimerizasyon çalışmalarında süre 120 dk olarak alınmıştır.

Aşı yüzdesi ve verimi tepkime süresiyle önce artmış daha sonra hemen hemen sabitlenmiştir. Bu artış, PVA üzerinde süre ile birlikte daha fazla aktif merkez oluşmasına ve bu merkezlere eklenen monomer sayısının artmasına atfedilebilir. Aşı yüzdesi ve veriminin ilerleyen süreyle sabitlenmesi ortamda monomer ve başlatıcı miktarının azalmasından dolayı, PVA zincirlerinin yüzeyindeki aktif merkezlerin belli bir süre sonunda doygunluğa erişmesi ile açıklanabilir. Ayrıca polimerleşme ile ortam viskozitesinin artması PVA zinciri üzerindeki aktif merkezlere monomer difüzyonunu yavaşlatacak ve aşılamanın sabitlenmesine sebep olacaktır [93,94].



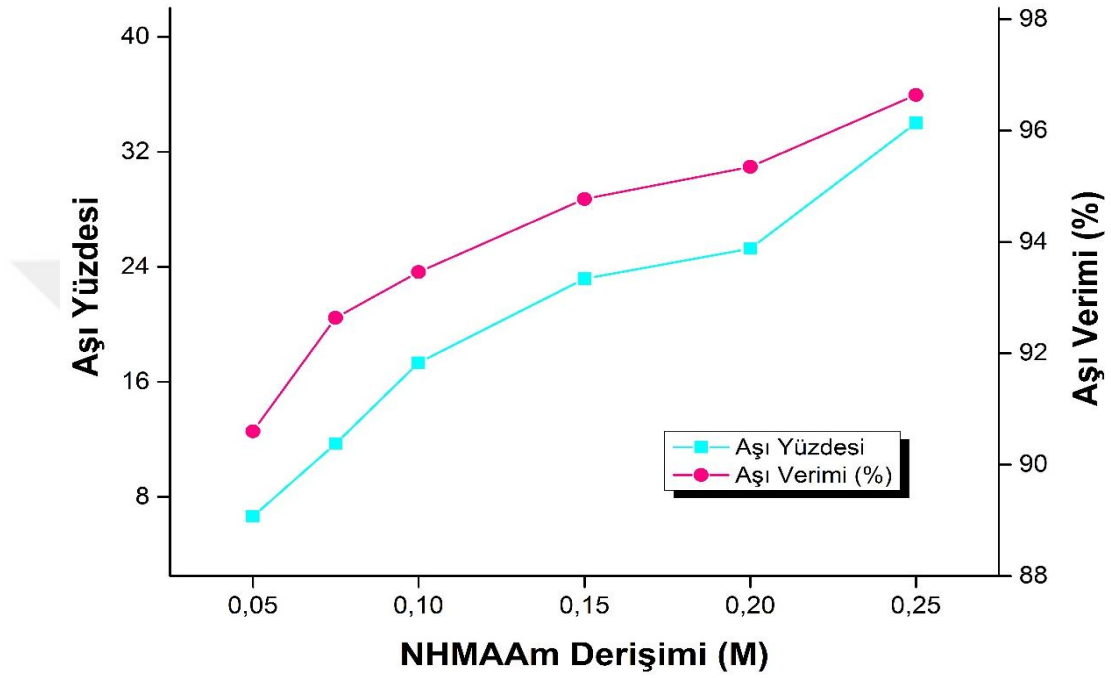
Şekil 3.42. Tepkime süresinin aşı yüzdesi ve verimine etkisi (T: 40 °C, [NHMAAm]: 0,1 M, PVA: % 5, [K₂S₂O₈]: 4,56.10⁻³ M, [TEMED]: 6,6.10⁻⁴ M)

3.2.2.2. Aşı Yüzdesi ve Verimine Monomer Derişimi Etkisi

Aşılama üzerine NHMAAm derişiminin etkisi, NHMAAm derişimi 0,05-0,25 M aralığında değıştirilirken diğere parametreler (T: 40 °C, t: 120 dk, [PVA]: % 5, [K₂S₂O₈]: 4,56.10⁻³ M, [TEMED]: 6,6.10⁻⁴ M) sabit tutularak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.43’de verilmiştir.

Düşük monomer derişiminde PVA içersine difüzlenen monomer miktarının az, yüksek monomer derişiminde PVA içersine difüzlenen monomer miktarının fazla olması sebebiyle, monomer derişiminin artmasıyla aşı yüzdesi ve verimi artmıştır. Maksimum aşı yüzdesi ve verimi 0,25 M monomer derişiminde sırasıyla % 34,01 ve % 96,64 olarak bulunmuştur. Ancak aşılamanın artmasıyla ortam viskozitesindeki aşırı artışın, tepkime süresince ortamın homojen karışmasına engel oluşturması sebebiyle bir diğere parametreye geçilirken 0,2 M monomer derişimi kullanılmıştır.

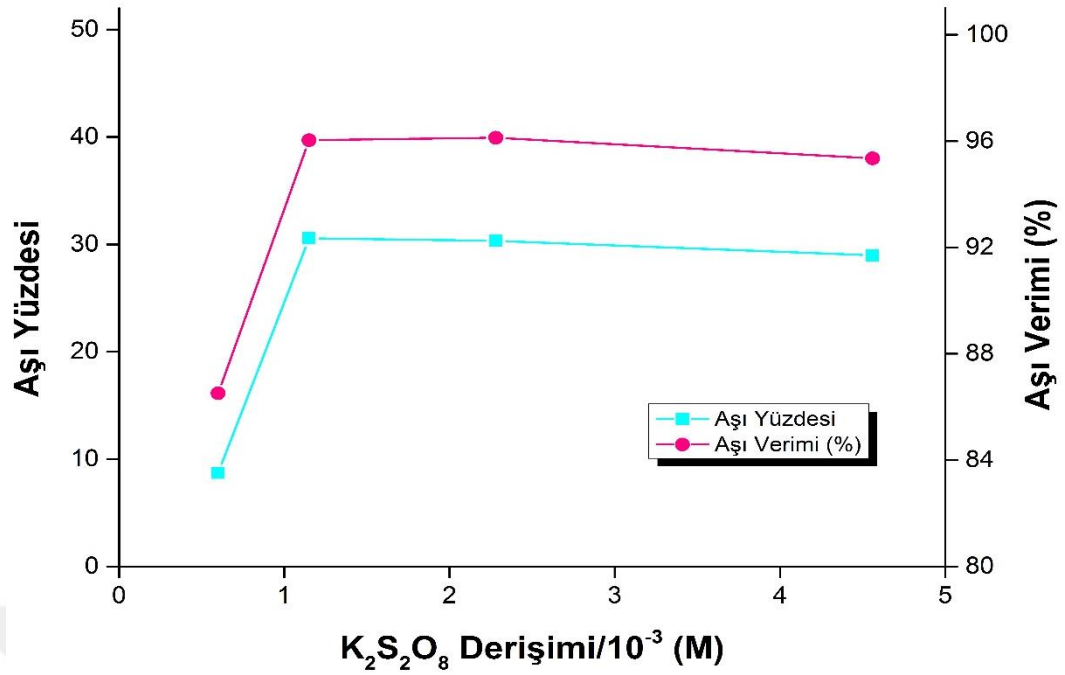
Sonuçlar literatürle uyumludur. Liu ve diğerleri [95] propilen üzerine HMAAm aşılama ve HMAAm miktarının artırılmasıyla aşı yüzdesinin sürekli olarak arttığını rapor etmişlerdir.



Şekil 3.43. NHMAAm derişiminin aşı yüzdesi ve verimine etkisi (T: 40 °C, t: 120 dk, [PVA]: % 5, [K₂S₂O₈]: 4,56.10⁻³ M, [TEMED]: 6,6.10⁻⁴ M)

3.2.2.3. Aşı Yüzdesi ve Verimine Başlatıcı Derişimi Etkisi

Aşılama üzerine K₂S₂O₈ derişiminin etkisi, K₂S₂O₈ derişimi 0,6.10⁻³ – 27,36.10⁻³ M aralığında değıştirilirken diğ er parametreler (T: 40 °C, t: 120 dk, [PVA]: % 5, [NHMAAm]: 0,2 M, [TEMED]: 6,6.10⁻⁴ M) sabit tutularak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.44’de verilmiştir.

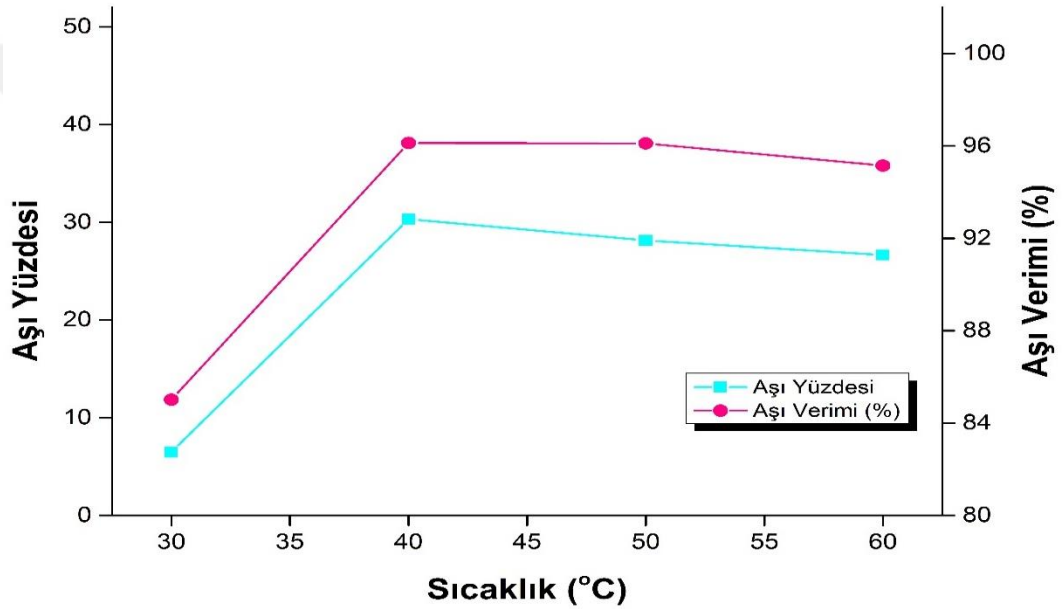


Şekil 3.44. $K_2S_2O_8$ derişiminin aşı yüzdesi ve verimine etkisi (T: 40 °C, t: 120 dk, [PVA]: % 5, [NHMAAm]: 0,2 M, [TEMED]: $6,6 \cdot 10^{-4}$ M)

$K_2S_2O_8$ derişiminin $0,6 \cdot 10^{-3}$ M'dan $1,15 \cdot 10^{-3}$ M'a arttırılmasıyla aşı yüzdesi ve aşı verimi artmıştır. Ortamdaki başlatıcı derişiminin arttırılması PVA üzerindeki aktif merkez sayısını arttıracığından kopolimerleşmeyi de olumlu yönde etkilemiştir. Tepkime ortamındaki $K_2S_2O_8$ derişimindeki artış ile ortamda daha fazla yükseltgenme indirgenme tepkimesi gerçekleşecektir. Böylelikle PVA üzerinde daha fazla aktif merkez oluşacağı ve daha fazla NHMAAm bağlanacağı için aşılamanın başlatıcı derişimi ile arttığı düşünülmüştür. $1,15 \cdot 10^{-3}$ M $K_2S_2O_8$ derişiminden sonra ortam viskozitesinin artması, PVA zinciri üzerindeki aktif merkezlere monomer difüzyonunu yavaşlattığı için aşı yüzdesinin azalmasına sebep olduğu düşünülmüştür [90,91].

3.2.2.4. Aşı Yüzdesi ve Verimine Sıcaklık Etkisi

Aşı yüzdesi ve verimi üzerine sıcaklığın etkisi, sıcaklığın 30-60 °C aralığında değiştirilip diğer parametreler (t: 120 dk, [PVA]: % 5, [NHMAAm]: 0,2 M, [K₂S₂O₈]: 1,15.10⁻³ M [TEMED]: 6,6.10⁻⁴ M) sabit tutularak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.45’de verilmiştir. Maksimum aşı yüzdesi % 30,33 ve aşı verimi % 96,13 olarak 40 °C’de bulunmuştur.



Şekil 3.45. Tepkime sıcaklığının aşı yüzdesi ve verimine etkisi (t: 120 dk, [PVA]: % 5, [NHMAAm]: 0,2 M, [K₂S₂O₈]: 1,15.10⁻³ M [TEMED]: 6,6.10⁻⁴ M)

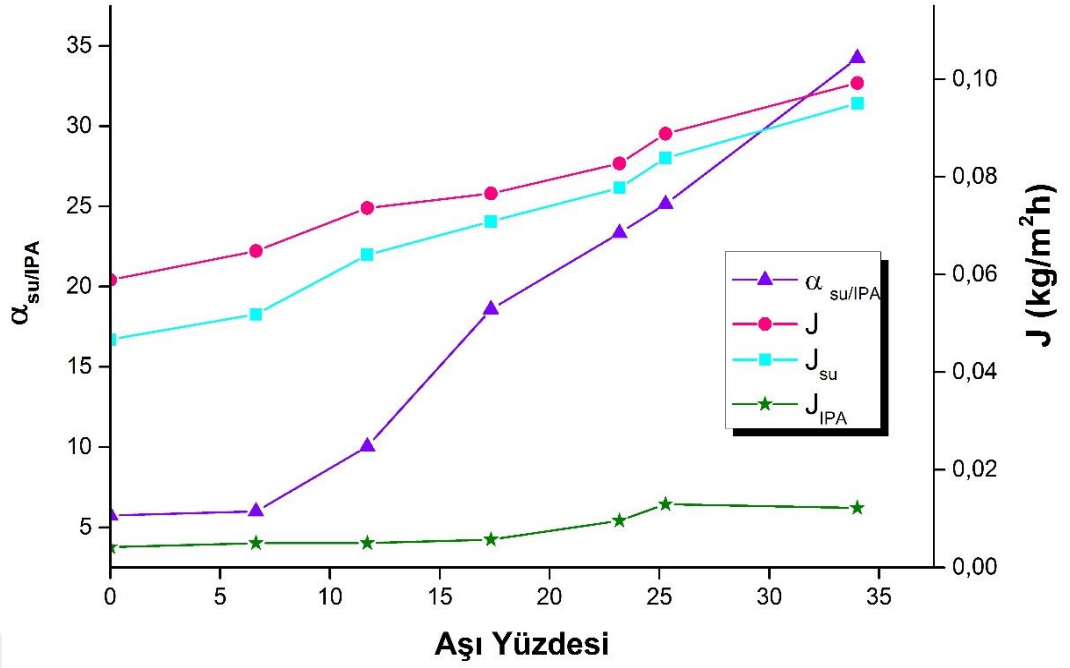
Aşı yüzdesi ve verimi tepkime sıcaklığı ile 40 °C’ye kadar artmış daha sonra ise azalmıştır. Sıcaklık artışı ortamdaki monomer ve başlatıcı moleküllerinin hareketliliğini artırır. Bu durum, PVA makro-radikallerinin sayısını arttırarak daha hızlı monomer difüzyonunu sağlayacağı için aşı yüzdesi ve veriminde artma gözlenmiştir. 40 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda sonlanma ve zincir transfer tepkimelerinin hızlanmasının aşı yüzdesi ve aşı verimini azalttığı düşünülmüştür [80].

3.2.3. PVA-aşı-PNHMAAm Membranlarda Pervaporasyon Yöntemi ile İPA/Su Karışımlarının Ayrılması

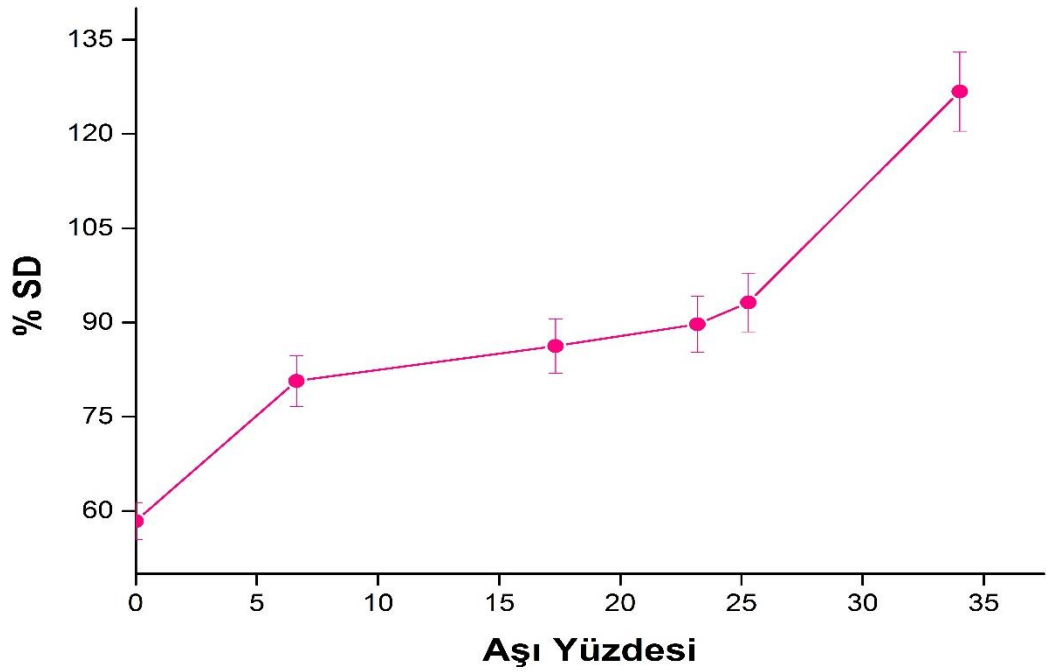
3.2.3.1. Aşı Yüzdesinin Pervaporasyon Yönteminde Ayırma Faktörü ve Akı Üzerine Etkisi

Aşı yüzdesinin akı ve ayırma faktörü üzerine etkisini incelemek amacıyla % 60'luk İPA-Su karışımları, farklı aşı yüzdesine sahip PVA-aşı-PNHMAAm membranlar kullanılarak 40 °C 1 saat süreyle ayrılmıştır. Pervaporasyon çalışması sonucu ayırma faktörü ve akı hesaplanmış, Şekil 3.46'da sunulmuştur.

Şekil 3.46 incelendiğinde aşı yüzdesinin % 34,01'e artmasıyla ayırma faktörü ile toplam ve kısmi akıların arttığı gözlenmiştir. PVA membranın ayırma faktörü değerinin (~6) PVA-aşı-PNHMAAm₆ membranın ayırma faktörü değerinden (~34) yaklaşık 6 kat az olduğu görülmektedir. Bu sonuç, aşılama ile membran seçiciliğinin anlamlı derecede arttırıldığını göstermektedir. En yüksek ayırma faktörü ve toplam akı sırasıyla 34 ve 0,099 kg/m².h olarak PVA-aşı-PNHMAAm₆ membranda elde edilmiştir. Toplam akı değerlerinin su akısı değerlerine çok yakın olması, membranın suya karşı daha öncelikli olarak geçirgenlik sağladığını göstermektedir. Kopolimer membranın performansındaki artma aşılama sonrasında hidrofilik gruptaki artışa atfedilebilir.



Şekil 3.46. Aşı yüzdesinin ayırma faktörü ve akı üzerine etkisi (T: 40 °C, t: 1 saat, P: 0,8 mmHg, İPA/Su: % 60)



Şekil 3.47. Aşı yüzdesinin % şişme üzerine etkisi (T: 40 °C, t: 1 saat, İPA/Su: % 60)

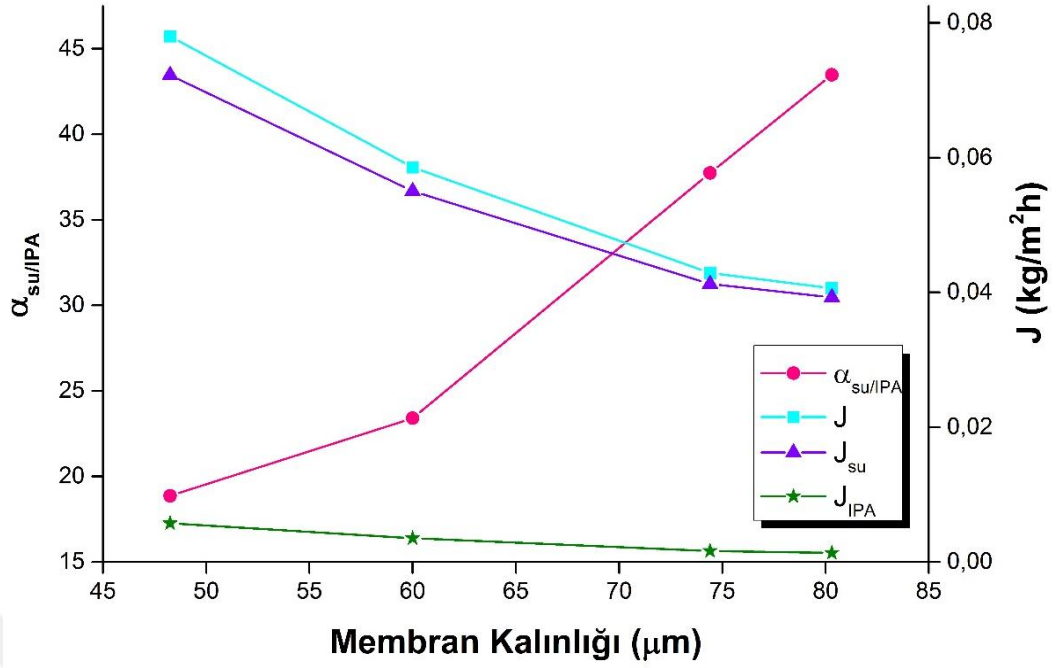
Şekil 3.47’de görüldüğü gibi PVA ve PVA-aşı-PNHMAAm membranların şişme sonuçları da pervaporasyon çalışmalarını desteklemektedir. Aşı yüzdesinin artmasıyla şişme değerleri PVA membrana göre yaklaşık 2 kat artan bir eğilim göstermiştir. Aşılanmış membrandaki hidrofilik gruplar ile su molekülleri arasındaki etkileşimin artmasıyla membran içerisine difüzenen su miktarı artmış ve bu da akı değerlerinin artmasını desteklemiştir.

Literatürde benzer sonuçlara rastlanmıştır [3,65]. Ruckenstein ve diğerleri poli(vinil alkol)-poliakrilamid karışımlarını (PVA-PAAM IPN) membran haline getirerek etil alkol/su karışımlarının ayrılmasında kullanmışlardır. PVA-PAAM IPN membranlarda PAAM miktarının artırılmasıyla ayırma faktörü ve akı değerlerinin arttığını bildirmişlerdir. En yüksek ayırma faktörünü 620 ve en yüksek akıyı 350 g/m².h olarak bulmuşlardır [65].

Yüksek seçicilik ve akı değerlerinden dolayı diğer parametrelerin incelenmesinde PVA-aşı-PNHMAAm₆ membran kullanılmıştır.

3.2.3.2. Membran Kalınlığının Pervaporasyon Yönteminde Ayırma Faktörü ve Akı Üzerine Etkisi

Membran kalınlığının etkisini incelemek için 50-80 µm kalınlıklarda PVA-aşı-PNHMAAm₆ membran kullanılarak % 60’lık İPA-su karışımlarının geçişi yapılmıştır. Pervaporasyonda membran kalınlığının ayırma faktörü ve akı üzerine etkisinin sonuçları Şekil 3.48’de verilmiştir. En iyi ayırma faktörü 80 µm kalınlığa sahip PVA-aşı-PNHMAAm₆ membranda yaklaşık 44, bu değerdeki toplam akı ise 0,0406 kg/m².h olarak hesaplanmıştır.

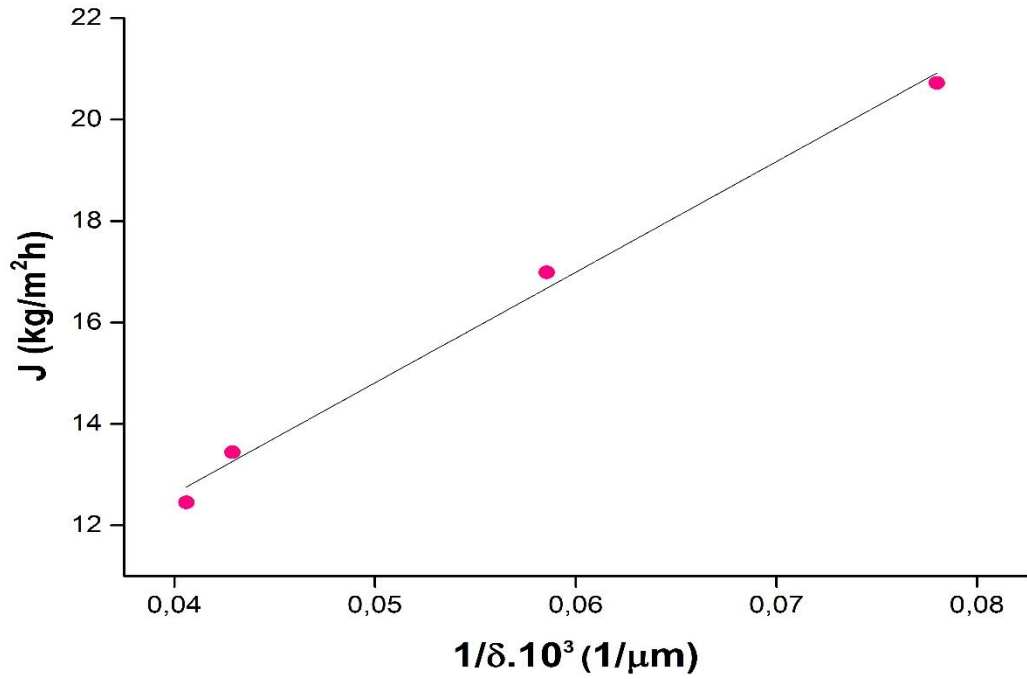


Şekil 3.48. Membran kalınlığının ayırma faktörü ve akı üzerine etkisi (T: 40 °C, t: 1 saat, P: 0,8 mmHg, İPA/Su: % 60)

Değişimler incelendiğinde membran kalınlığının artmasıyla ayırma faktörünün arttığı, toplam ve kısmi akıların ise azaldığı gözlenmiştir. Bu etki membrandan besleme çözeltisindeki moleküllerin geçiş mekanizması ile uyumludur. Akı, membrandan geçişin bir fonksiyonu olarak düşünülebilir. Membran kalınlığının artması ile besleme çözeltisindeki moleküllerin membranda difüzyonu yavaşlar. Bu nedenle, büyük molekül boyutlu İPA'nın membrandan geçişi zorlaşacak, küçük molekül boyutlu olan su moleküllerinin membrandan geçişi öncelikli olacağı için, membran kalınlığının artmasıyla ayırma faktörü artacak ve akı azalacaktır. Membran kalınlığı azaldıkça, besleme çözeltisiyle temas halinde olan membran yüzeyi şişer ve plastikleştirici etki nedeniyle membrandan su moleküllerinin yanı sıra İPA moleküllerinin geçişleri de kolaylaşır. Tersine, membran kalınlığı arttıkça membran, sadece küçük molekül boyutuna sahip su moleküllerini geçiren sınırlayıcı bir bariyer

gibi davranır. Bunun sonucunda membran kalınlığının artmasıyla ayırma faktörü artar [96].

Li ve diğerleri, etanol/su karışımlarını ayırmak için kitosan-PVA/PAN kompozit membranları kullanmışlar ve membran kalınlığının 12 μm 'den 18 μm 'ye artmasıyla akının azaldığını, ayırma faktörünün arttığını tespit etmişlerdir. En iyi ayırma faktörünü yaklaşık 78 değeriyle 18 μm kalınlığındaki membranda elde etmişlerdir [34].



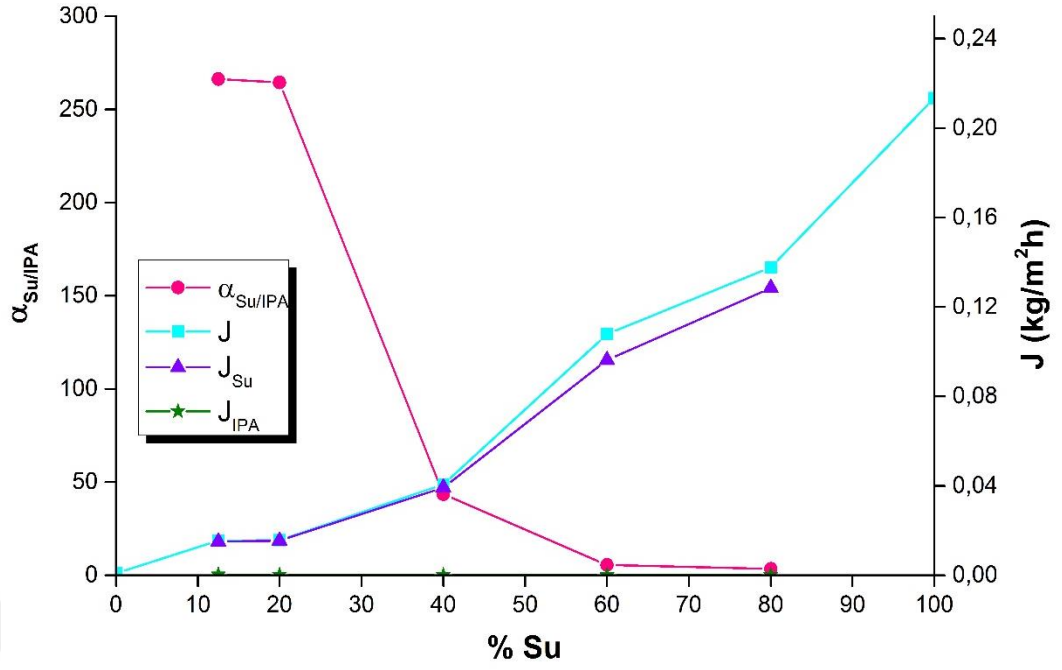
Şekil 3.49. $1/\delta$ 'nın akı ile değişimi (T: 40 °C, t: 1 saat, P: 0,8 mmHg, İPA/Su: % 60)

Şekil 3.49'da kalınlığın tersi ile akının doğrusal değişim gösterdiği ve Fick yasası ile uyumlu olduğu görülmüştür. Eşitlik 2.2 incelendiğinde akı ile membran kalınlığının ters orantılı olduğu görülmektedir. Eşitliğe göre membran kalınlığının artmasıyla akı değerlerinin azalması beklenen bir durumdur [97].

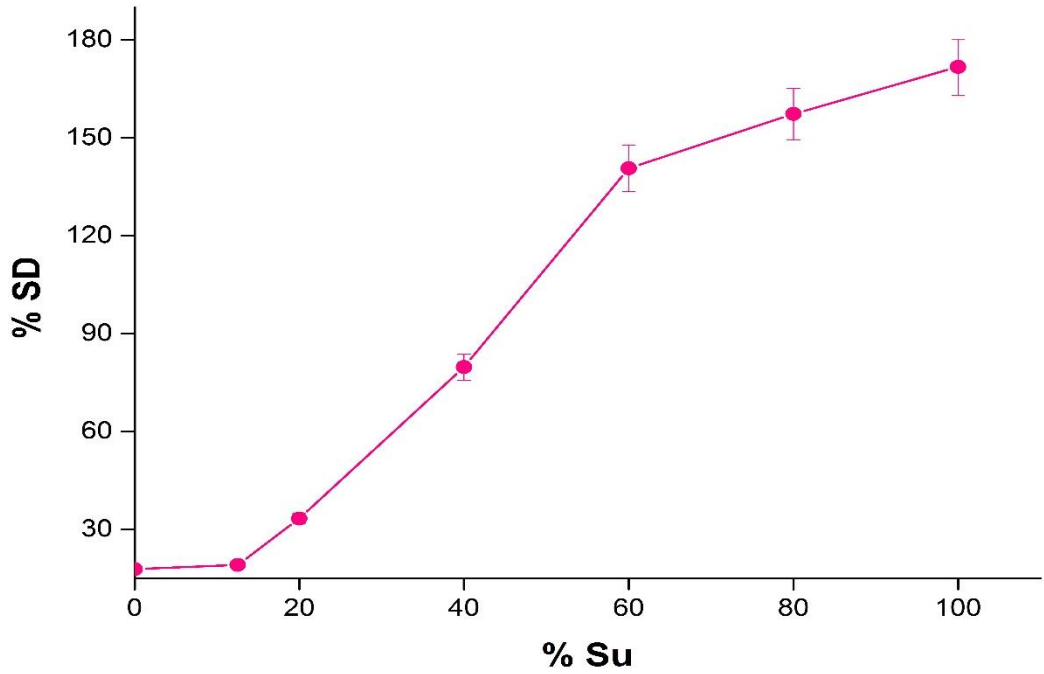
3.2.3.3. Besleme Derişiminin Pervaporasyon Yönteminde Ayırma Faktörü ve Akı Üzerine Etkisi

Besleme derişiminin akı ve ayırma faktörü üzerine etkisi 80 µm kalınlıkta PVA-aşı-NHMAAm₆ membran kullanılarak % 0-100'lük İPA-su karışımlarının geçişi yapılarak incelenmiştir. Pervaporasyon çalışması sonucu Şekil 3.50'de verilmiştir. Besleme karışımındaki su yüzdesi % 12,6'dan % 80'e arttıkça toplam akı $9,6 \cdot 10^{-4}$ kg/m².h değerinden 0,21 kg/m².h değerine artarken ve ayırma faktörü yaklaşık 266 değerinden 3 değerine azalmıştır. Su ve İPA'nın akıları da toplam akı ile aynı eğilimi göstererek, besleme karışımındaki su yüzdesinin artmasıyla artmıştır. Suyun kısmi akı değerlerinin toplam akı değerlerine yakın olduğu gözlenmiştir. En yüksek ayırma faktörü % 87,4'lük İPA/su derişimindeki azeotropik noktada yaklaşık 266 olarak hesaplanmıştır.

PVA-aşı-NHMAAm₆ membran aşısı veriminin % 34 olduğu, dolayısıyla membranın PVA karakterinin ağırlıklı olduğu kabul edilebilir. Bu kabule göre, PVA-aşı-NHMAAm₆ membran, moleküler boyut ve çözünürlük parametreleri farkından dolayı suya karşı daha seçici davranarak, suyu öncelikli olarak aktardığını göstermektedir.



Şekil 3.50. Besleme derişiminin ayırma faktörü ve akı üzerine etkisi (T: 40 °C, t: 1 saat, P: 0,8 mmHg)



Şekil 3.51. Besleme derişiminin % şişme üzerine etkisi (T: 40 °C, t: 1 saat)

Bu eğilim, şişme ölçümleri ile desteklenmiş ve Şekil 3.51'de gösterilmiştir. Besleme çözeltisindeki su derişiminin artmasıyla membranın şişme derecesi artmaktadır. Şişmiş olan membrandan su moleküllerinin yanı sıra İPA moleküllerinin geçişi kolaylaşır, bu durum akının artmasına, ayırma faktörünün azalmasına neden olur.

Adoor ve diğerleri [98], sodyum montmorillonit ile doldurulmuş PVA membranlarından İPA/Su karışımlarının pervaporasyon yöntemi ile ayrılması çalışmalarında besleme çözeltisindeki su yüzdesinin artmasıyla akının arttığını ayırma faktörünün azaldığını gözlemişlerdir.

PVA-aşı-PNHMAAm₆ membranlarda, pervaporasyon yöntemi için su ve İPA'nın membrandan geçiş özellikleri aydınlatmak amacıyla difüzyon katsayıları Eşitlik 1.11 yardımıyla hesaplanarak Çizelge 3.18'de gösterilmiştir.

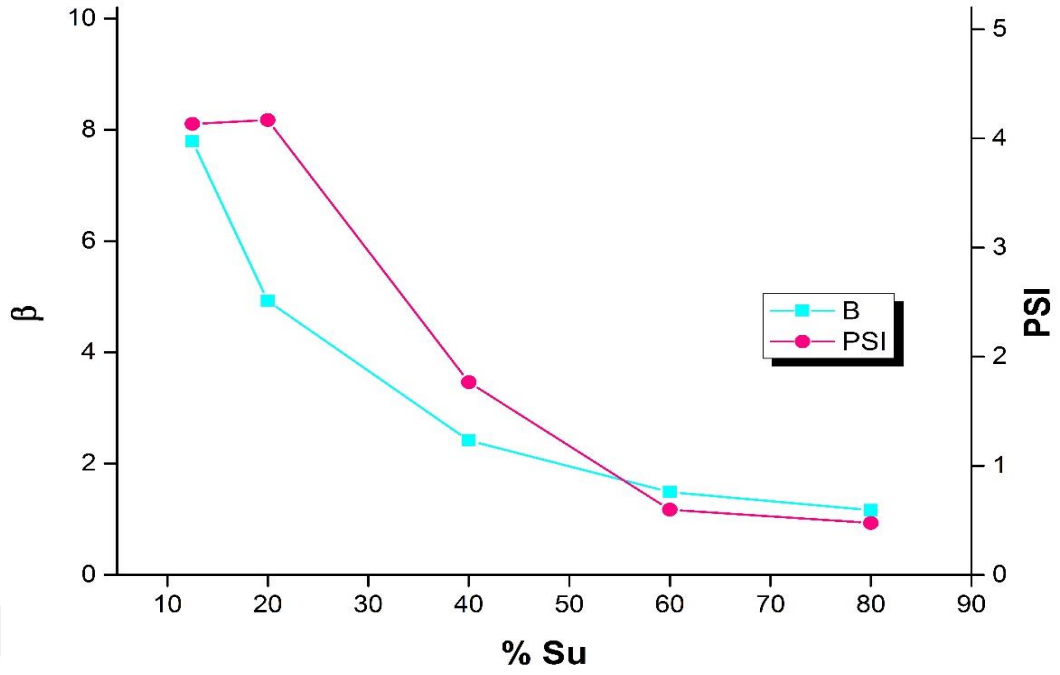
Çizelge 3.18. Pervaporasyonda farklı besleme derişimindeki PVA-aşı-PNHMAAm₆ membranda su ve İPA'nın difüzyon katsayıları

% Su	$D_{Su} \cdot 10^8 \text{ (m}^2/\text{s)}$	$D_{İPA} \cdot 10^9 \text{ (m}^2/\text{s)}$
12,6	6,08	1,09
20	7,33	1,11
40	56,94	19,64
60	88,92	106,9
80	270,2	196,0

Çizelgeden besleme çözeltisindeki su yüzdesinin % 12,6'dan % 80'e artmasıyla, su ve İPA'nın D_i değerlerinin arttığı görülmektedir. Ayrıca, suyun D_i değerlerinin İPA'dan daha yüksek olduğu ve öncelikli olarak membrandan su moleküllerinin geçtiği açıkça görülmektedir. Difüzyon katsayısı sonuçları pervaporasyon sonuçlarını desteklemektedir. Besleme derişimindeki su yüzdesinin artmasıyla, membran yapısındaki serbest hacmin artması ile su moleküllerinin membrandan difüzyonu kolaylaşmaktadır. Membrandan kolaylıkla geçen su molekülleri beraberinde İPA moleküllerini de sürükleyerek ayırma faktörü değerlerinin azalmasına neden olmaktadır. Sonuçlar, PVA-aşı-PNHMAAm₆ membranın yüksek su seçiciliğine sahip olduğunu kanıtlar [99].

PVA-aşı-PNHMAAm₆ membranda, 40 °C'de, beslemedeki % Su (w/w) değişimi ile pervaporasyon ayırma indeksi ve zenginleştirme faktörü Eşitlik 1.3 ve 1.4 yardımı ile hesaplanmış ve Şekil 3.52'de gösterilmiştir.

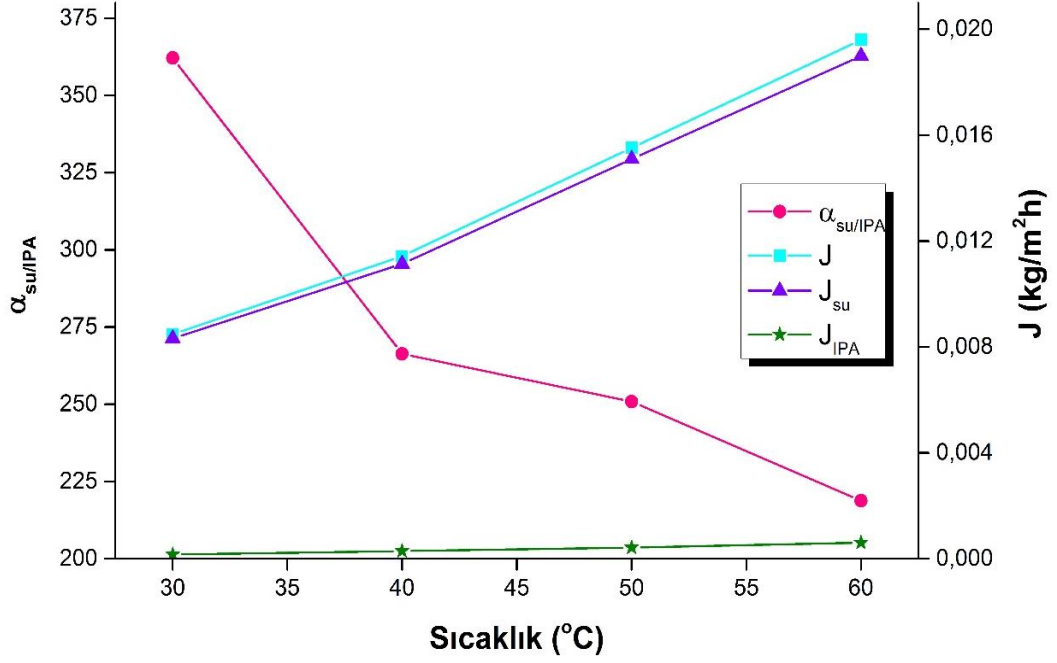
Besleme çözeltisindeki su yüzdesinin artması ile sürekli azalan bir PSI ve β değişimi göstermiştir. Bu değişimden, düşük su derişimlerinde, özellikle azeotropik noktada membran seçiciliğinin en yüksek olduğu, bu derişimlerde pervaporasyon tekniği ile ayırmanın daha etkili olduğu anlaşılmaktadır. Burshe ve diğerleri [100] multifonksiyonel çapraz bağlayıcı ajanlarla çapraz bağladıkları PVA membranlarından ikili alkol-su karışımlarının pervaporasyonu ile ayrılmasını gerçekleştirmişlerdir. Deneylerinin sonucunda PSI ve β değerlerinin beslemedeki % Su (w/w) değişiminin ve çapraz bağlayıcı derişiminin artmasıyla PSI ve β değerlerinin azaldığını rapor etmişlerdir.



Şekil 3.52. Pervaporasyon ayırma indeksi (PSI) ve zenginleştirme faktörü (β) sonuçları (T: 40 °C, t: 1 saat, P: 0,8 mmHg)

3.2.3.4. Sıcaklığın Pervaporasyon Yönteminde Ayırma Faktörü ve Akı Üzerine Etkisi

% 87,4'lük İPA-su karışımının 80 μ m kalınlıktaki PVA-aşı-PNHMAAm₆ membranlardan geçişi ile sıcaklığın ayırma faktörü ve akı üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışma sıcaklığı 30-60 °C arasında değiştirilmiş ve sonuçlar Şekil 3.53'de verilmiştir. Sıcaklığın 30 °C'den 60 °C'ye artırılması ile ayırma faktörünün azalan eğilim gösterdiği, akının ise arttığı görülmüştür. En yüksek ayırma faktörü 30 °C'de yaklaşık 362, bu değerdeki akı ise 0,0085 kg/m².h olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.53. Sıcaklığın ayırma faktörü ve akı üzerine etkisi (t: 1 saat, P: 0,8 mmHg, İPA/Su: % 87,4)

Sıcaklığın artmasıyla polimer zincir hareketliliği artar ve böylece serbest hacim artar [101]. İPA molekül boyutunun su moleküllerinden daha büyük olmasına rağmen, sıcaklığın artmasıyla zincirler arası serbest hacim arttığı için su moleküllerinin yanı sıra İPA moleküllerinin membrandan geçişi kolaylaşır [97]. Ayrıca, sıcaklığın artması ile su ve İPA'nın kinetik enerji artarak, moleküllerin hareketliliği ve difüzyonu artmaktadır [101].

Lee ve diğerleri, farklı derecelerde hidrolize edilmiş PVA membranlardan İPA/Su pervaporasyon geçiş özelliklerini incelemişlerdir. 40 °C'deki ayırma faktörü değerinin yaklaşık 300 iken, 20 °C'deki ayırma faktörü değerinin yaklaşık 900 olduğunu rapor etmişlerdir [74]. Zhang ve diğerleri poli(vinil alkol)-silikon hibrit membranlarından İPA/su karışımlarını pervaporasyon yöntemi ile ayırmışlardır. Sıcaklığın 30 °C'den 50 °C'ye artması ile ayırma faktörü değerleri yaklaşık 460'dan

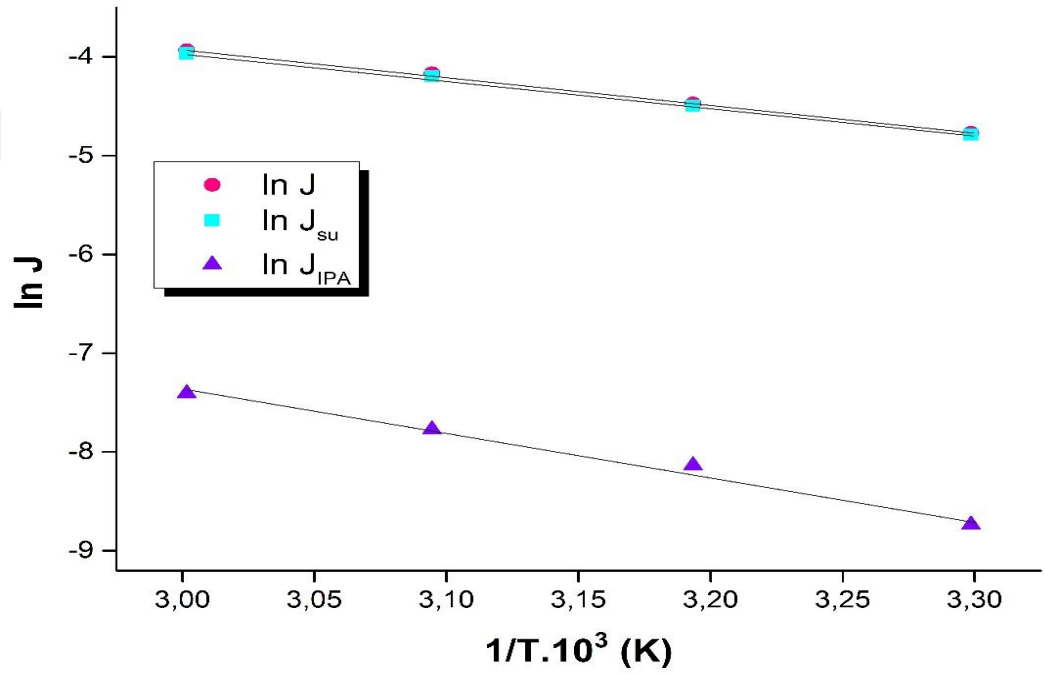
300'e azalırken, toplam akı değerleri 0,1871 kg/m².h'den 0,6416 kg/m².h'e arttığını bildirmişlerdir [6].

PVA-aşı-PNHMAAm₆ membranlarda aktarım ve difüzyon aktivasyon enerjileri, $\ln J$ ve $\ln D$ 'ye karşı $1/T$ grafikleri çizilerek ve Eşitlik 2.4 yardımıyla hesaplanmış, Şekil 3.54 ve 3.55'de gösterilmiştir. Aynı şekilde su ve İPA için aktarım (E_{psu} ve E_{piPA}) ve difüzyon (E_{Dsu} ve E_{DiPA}) aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve Çizelge 3.19'da verilmiştir.

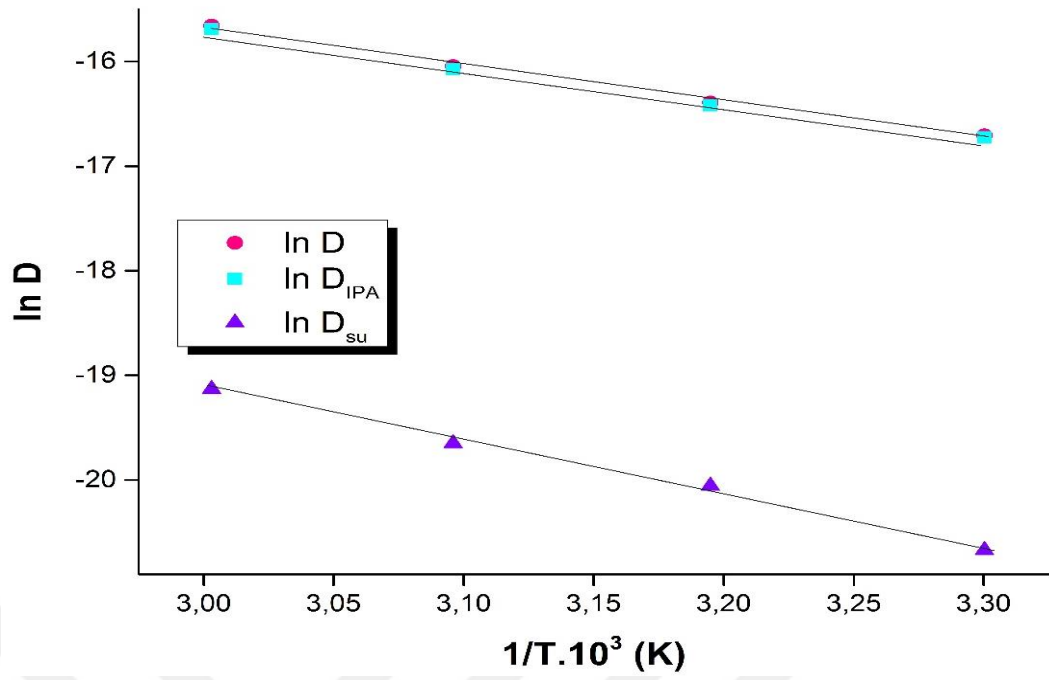
Su ve İPA'nın aktivasyon enerjileri incelendiğinde, suyun aktarım ve difüzyon aktivasyon enerjilerinin İPA'dan daha küçük olduğu görülmektedir. Aktivasyon enerjilerindeki fark, suyun molekül boyutunun İPA'nın molekül boyutundan daha küçük olması ve suyun polarite indeksinin İPA'nın polarite indeksinden daha büyük olması ile açıklanabilir [66,78]. PVA-aşı-PNHMAAm₆ membrandan İPA moleküllerinin geçişi için daha yüksek enerji gerektiği görülmektedir. Ayrıca $E_{piPA} - E_{psu}$ değerinin 13,28 kJ/mol olarak bulunması, sıcaklığın artmasıyla ayırma faktörünün azalacağı anlamına gelmektedir. Sorpsiyon ısısı (ΔH_s), E_p ve E_D kullanılarak Eşitlik 2.5 yardımıyla -5,52 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada ΔH_s değerinin negatif olması Langmuir tip sorpsiyon olduğunu kanıtlamaktadır [102].

Li ve diğerleri CS-PVA/PAN kompozit membranlardan etanol/su karışımlarını pervaporasyon yöntemi ile ayırmışlardır. PVA/PAN membran ve CS-PVA/PAN membranlarını karşılaştırdıklarında toplam, su ve etanolün aktivasyon enerjilerinin azaldığını rapor etmişlerdir [34]. Hua ve diğerleri boşluklu fiber (HF) membranlardan İPA/su karışımlarının pervaporasyon yöntemiyle ayrılmasında aktivasyon enerjilerini hesaplamışlar ve toplam, su ve İPA'nın aktivasyon enerjilerini

sırasıyla 37,4, 37,0 ve 66,5 kJ/mol olarak hesaplamışlardır [103]. Rachipudi ve diğerleri kitosanın polielektrolit kompleks membranlarını hazırlamışlar ve İPA'nın dehidrasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Aktarım ve difüzyon aktivasyon enerjilerini hesaplamışlar ve İPA/su karışımlarının ayrılmasında Langmuir tip sorpsiyonun olduğunu bildirmişlerdir [27].



Şekil 3.54. $\ln J$ 'nin $1/T$ ile değişimi (t: 1 saat, P: 0,8 mmHg, İPA/Su: % 87,4)



Şekil 3.55. $\ln D$ 'nin $1/T$ ile değişimi (t: 1 saat, P: 0,8 mmHg, İPA/Su: % 87,4)

Çizelge 3.19. Aktarım ve difüzyon için Arrhenius aktivasyon parametreleri ve sorpsiyon ısısı

Aktivasyon Enerjisi	kJ/mol
E_{psu}	23,36
E_{piPA}	36,64
E_p	23,69
$E_{piPA} - E_{psu}$	13,28
E_{Dsu}	28,88
E_{DiPA}	42,15
E_D	29,21
$\Delta H_s = E_p - E_D$	-5,52

3.2.4. İPA/Su Karışımlarının PVA-aşı-PNHMAAm₆ Membranlar Kullanılarak Evapomasyon Yöntemi ile Ayrılması

Evapomasyon yönteminde, pervaporasyon yönteminden farklı olarak membran besleme çözeltisi yerine besleme çözeltisinin buharı ile temas halindedir. Ayırma faktörü hesaplamaları için pervaporasyon çalışmalarından farklı şekilde, besleme çözeltisinin buhar bileşimleri kullanılmaktadır.

3.2.4.1. Besleme Derişiminin Evapomasyon Yönteminde Ayırma Faktörü ve Akı Üzerine Etkisi

Evapomasyon yönteminde besleme derişiminin etkisini incelemek amacıyla PVA-aşı-NHMAAm₆ membran kullanılarak, 40 °C'deki su banyosuna yerleştirilen evapomasyon hücresinde, % 0-100'lük İPA-su karışımlarının geçişi yapılmıştır. Evapomasyon çalışması sonucu elde edilen İPA-su karışımlarının analizinden alkol-su yüzdeleri hesaplanmıştır ve sonuçlar Şekil 3.56'de verilmiştir. Besleme derişimindeki su yüzdesinin % 12,6'dan % 80'e arttırılmasıyla ayırma faktörünün azaldığı, toplam ve kısmi akıların arttığı görülmüştür. En iyi ayırma faktörü azeotropik noktada yaklaşık 348 ve bu değerdeki akı ise 0,061 kg/m².h olarak hesaplanmıştır.

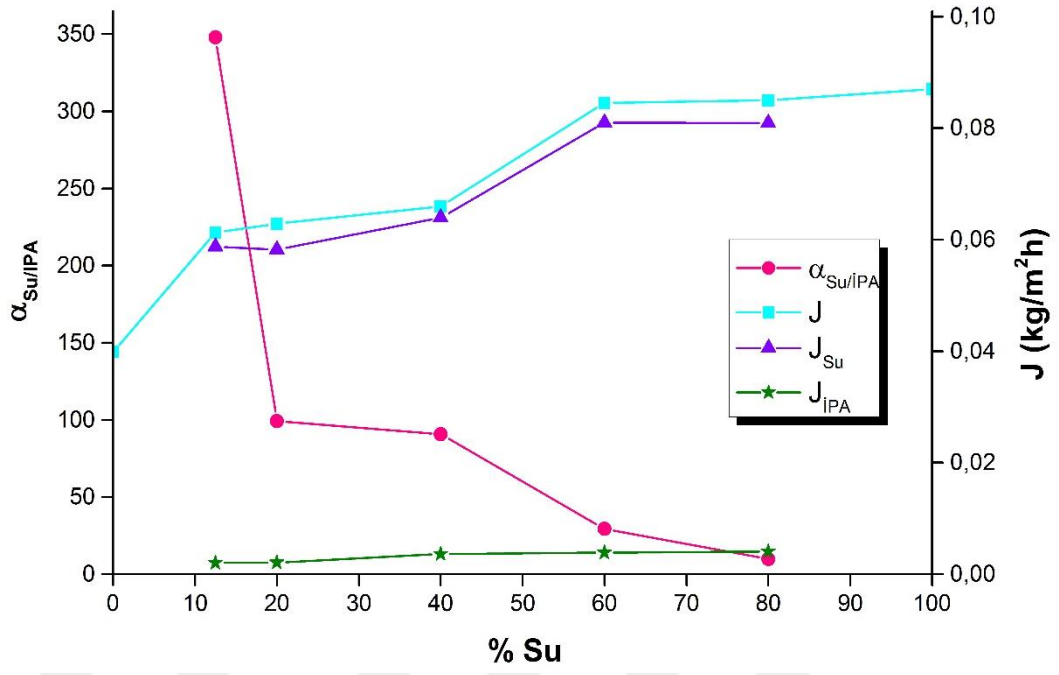
Akı değerlerindeki artış, besleme çözeltisindeki ve dolayısı ile buharındaki su miktarının artmasıyla, membran içerisine difüzlenen su miktarının artmasına ve membranın Şekil 3.57'de görüldüğü gibi daha fazla şişmesine atfedilebilir [29,103]. Artan membran şişmesi ile oluşan serbest hacimden İPA moleküllerinin geçişi de daha fazla olacağı için ayırma faktörü azalır. Evapomasyon yönteminde, besleme

çözeltisinin buharı membranla temas halinde olduğu için, su ve İPA monomoleküller geçiş sergilerler. Bu nedenle, çözünme ya da difüzyon su ve İPA'nın molekül boyutuna bağlıdır [29].

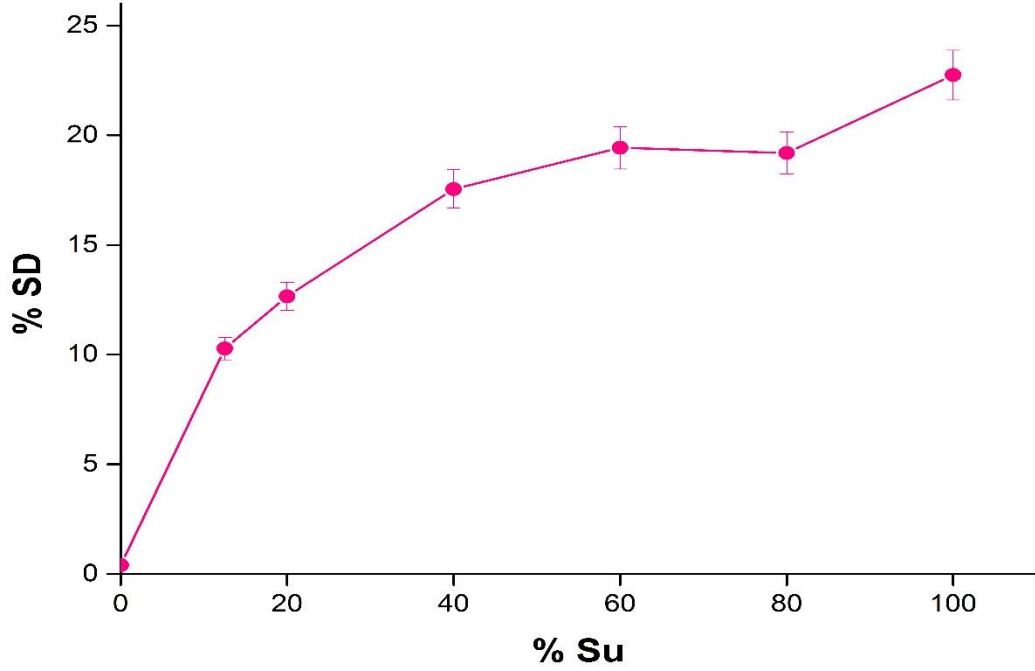
Evapomasyon akı sonuçları ile pervaporasyon akı sonuçları karşılaştırıldığında, evapomasyonda elde edilen akı değerlerinin pervaporasyonda elde edilen akı değerlerinden daha düşük olduğu gözlenmiştir. Akı değerlerindeki azalma, evapomasyonda membranın şişme kaynaklı esnekliğinin azalarak su molekülleri ile birlikte geçen İPA molekül miktarının azalmasına atfedilebilir. Ayrıca su moleküllerinin sürüklediği İPA molekül miktarının azalması, evapomasyon yönteminde elde edilen ayırma faktörü değerlerinin pervaporasyon yöntemine göre yüksek olmasının bir sonucudur.

Uragami ve diğerleri, gluteraldehit ve n-bütil aldehit gibi aldehitlerle kitosan membranları kimyasal olarak modifiye ederek analiz etmişlerdir. Evapomasyon yöntemi ile etanol/su karışımlarının ayrılmasını çalışmışlar ve besleme çözeltisindeki su miktarının artmasıyla akının arttığını, ayırma faktörünün azaldığını gözlemişlerdir [104].

Lee ve diğerleri hidrolize edilmiş vinil asetat ile naylon-4 membranları hazırlamışlar ve alkol/su karışımlarının evapomasyon yöntemiyle ayrılmasında kullanmışlardır. Besleme çözeltisindeki etanol yüzdesinin % 90'dan % 10'a azalmasıyla ayırma faktörünün yaklaşık 86'dan 11'e azaldığını, akının 88 g/m².h'den 86,9 g/m².h'e arttığını bildirmişlerdir [105].



Şekil 3.56. Besleme derişiminin ayırma faktörü ve akı üzerine etkisi (T: 40 °C, t: 1 saat, P: 0,8 mmHg)



Şekil 3.57. Besleme derişiminin % şişme üzerine etkisi (T: 40 °C, t: 1 saat)

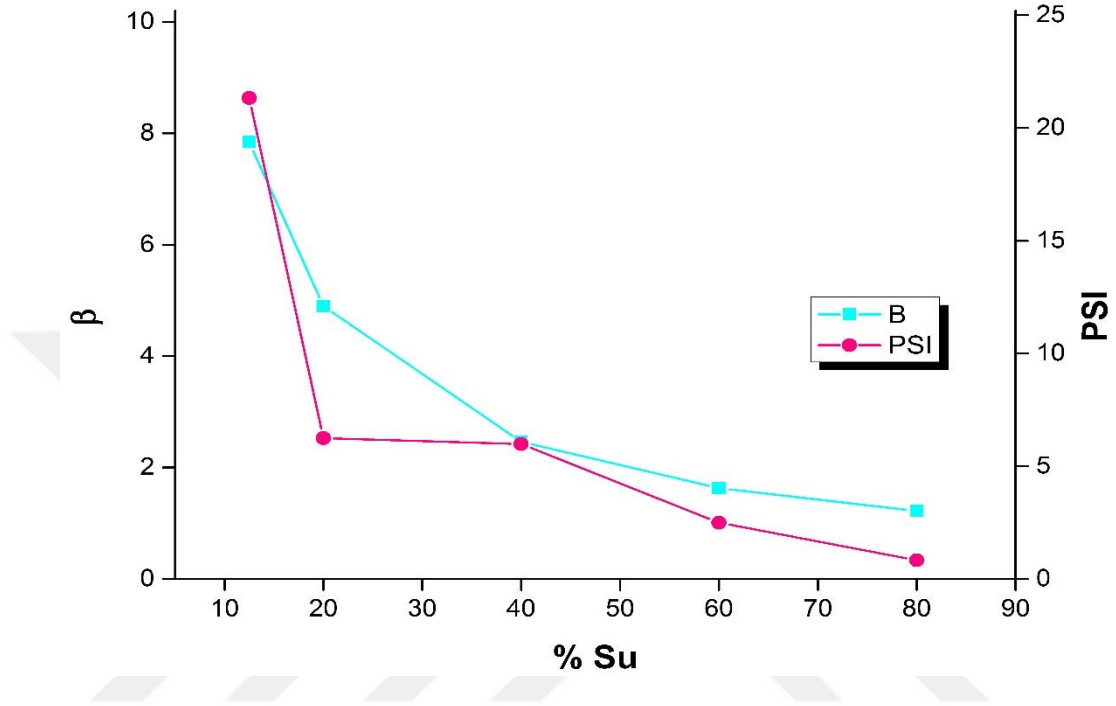
PVA-aşı-PNHMAAm₆ membranda, evapomasyon yöntemi için su ve İPA'nın difüzyon katsayıları Eşitlik 1.11 yardımıyla hesaplanarak Çizelge 3.12'de gösterilmiştir. Su ve İPA'nın D_i değerleri karşılaştırıldığında, pervaporasyon sonuçlarına benzer şekilde, suyun D_i değerlerinin İPA'nın D_i değerinden daha yüksek olması, aşılınmış PVA membranda suyun difüzyonunun daha fazla olduğunu kanıtlamaktadır. Besleme derişimindeki su yüzdesinin artmasıyla su ve İPA'nın D_i değerlerinin sürekli olarak artması membran yapısındaki serbest hacmin artmasına atfedilebilir. Membran yapısındaki serbest hacmin artması su moleküllerinin membrandan difüzyonu kolaylaşmaktadır.

Çizelge 3.20. Evapomasyonda farklı besleme derişimindeki PVA-aşı-PNHMAAm₆ membranda su ve İPA'nın difüzyon katsayıları

Su (wt. %)	$D_{Su}.10^8 (m^2/s)$	$D_{İPA}.10^9 (m^2/s)$
12,6	22,83	9,99
20	25,98	11,79
40	36,43	11,90
60	73,39	32,70
80	172,3	86,46

PVA-aşı-PNHMAAm₆ membranda, 40 °C'de, beslemedeki % Su (w/w) değişimi ile evapomasyon ayırma indeksi ve zenginleştirme faktörü Eşitlik 1.3 ve 1.4 yardımı ile hesaplanmış ve Şekil 3.58'de gösterilmiştir. Besleme çözeltisindeki su yüzdesinin 12,6'dan % 80'e artması ile sürekli azalan bir PSI ve β değişimi göstermiştir. Bu eğilimden, düşük su derişimlerinde, özellikle azeotropik noktada

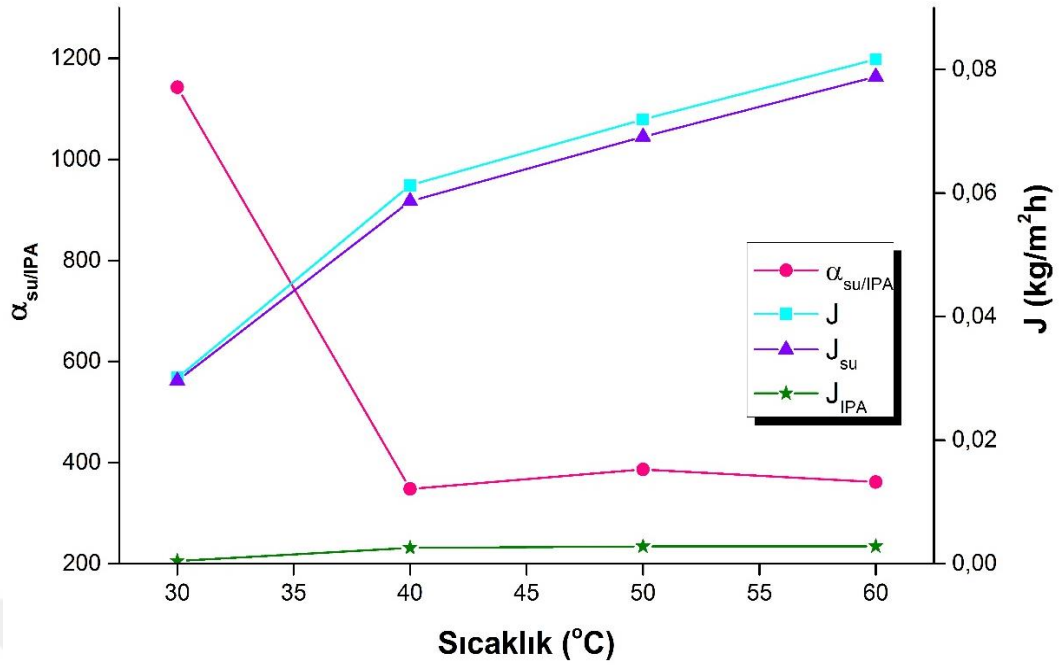
membran seçiciliğinin en yüksek olduğu, bu derişimlerde evapomasyon tekniğı ile ayırmanın daha etkili olduğu anlaşılmaktadır.



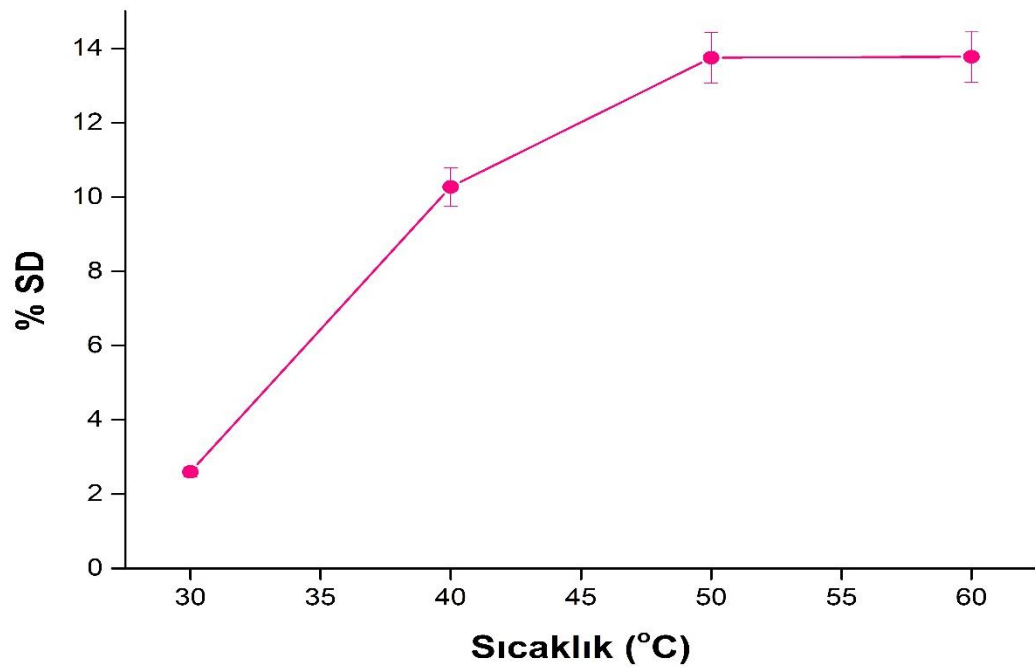
Şekil 3.58. Evapomasyon ayırma indeksi (PSI) ve zenginleştirme faktörü (β) sonuçları (T: 40 °C, t: 1 saat, P: 0,8 mmHg)

3.2.4.2. Sıcaklığın Evapomasyon Yönteminde Ayırma Faktörü ve Akı Üzerine Etkisi

Evapomasyon yönteminde sıcaklığın ayırma faktörü ve akı üzerine etkisini araştırmak için PVA-aşı-PNHMAAm₆ membran kullanılarak % 87,4'lük İPA/su karışımları, çalışma sıcaklığı 30-60 °C arasında değiştirilerek ayrılmıştır. Evapomasyon çalışması sonuçları Şekil 3.59'da verilmiştir.



Şekil 3.59. Sıcaklığın ayırma faktörü ve akı üzerine etkisi (t: 1 saat, P: 0,8 mmHg, İPA/Su: % 60)



Şekil 3.60. Sıcaklığın % şişme üzerine etkisi (t: 1 saat, İPA/Su: % 60)

Çalışma sıcaklığının 30 °C'den 60 °C'ye artırılması ile ayırma faktörü değerlerinde yaklaşık 1143'den 362'ye azalma, toplam akı değerlerinde ise 0,03 kg/m².h'den 0,08 kg/m².h'e artma gözlenmiştir. Suyun akı değeri 0,029 kg/m².h'den 0,079 kg/m².h'e artarken, İPA'nın akı değeri ise 4,45.10⁻⁴ kg/m².h'den 0,0028 kg/m².h'e artmıştır. En yüksek ayırma faktörü 30 °C'de yaklaşık 1143, akı ise 0,03 kg/m².h olarak hesaplanmıştır.

Evapomasyon yönteminde pervaporasyona benzer şekilde, sıcaklığın artırılmasıyla polimer zincirlerinin termal hareketliliklerinde artma gözlenmiş ve bu artış İPA/Su karışımının membrandan transferi için serbest hacim oluşmasına yol açmıştır. Bununla birlikte, Çizelge 3.21'de görüldüğü üzere, İPA'nın buhar basıncı suyun buhar basıncından daha büyüktür [106,107]. Bundan dolayı sıcaklığın artmasıyla buhar faza geçen İPA moleküllerinin sayısı artacaktır. Serbest hacmin artması ve buhar basıncı farkının etkisiyle su moleküllerinin yanında, İPA moleküllerinin de membrandan geçişi kolaylaştığından ayırma faktörü değerleri azalmış, akı değerleri artmıştır. Şekil 3.60'daki şişme çalışmaları, bu sonuçları desteklemiştir.

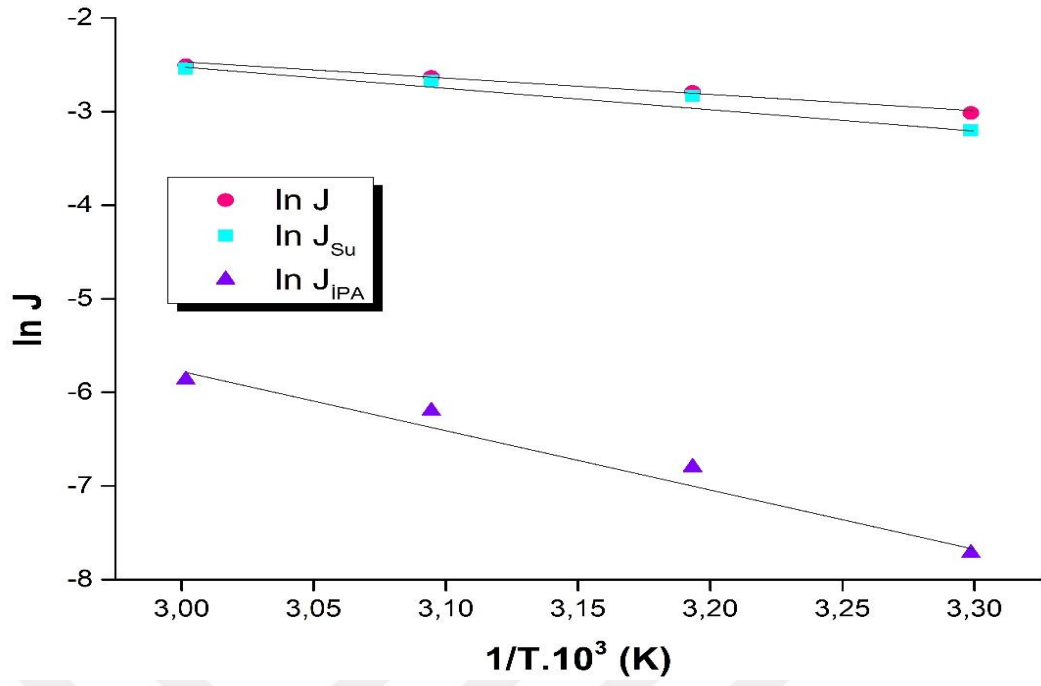
Çizelge 3.21. İPA ve suyun sıcaklıkla buhar basıncı değişimleri [105,106]

Sıcaklık (°C)	P _{İPA} (mmHg)	P _{Su} (mmHg)
30	59,1	31,8
40	105,6	55,3
50	176,8	92,5
60	228,5	149,4

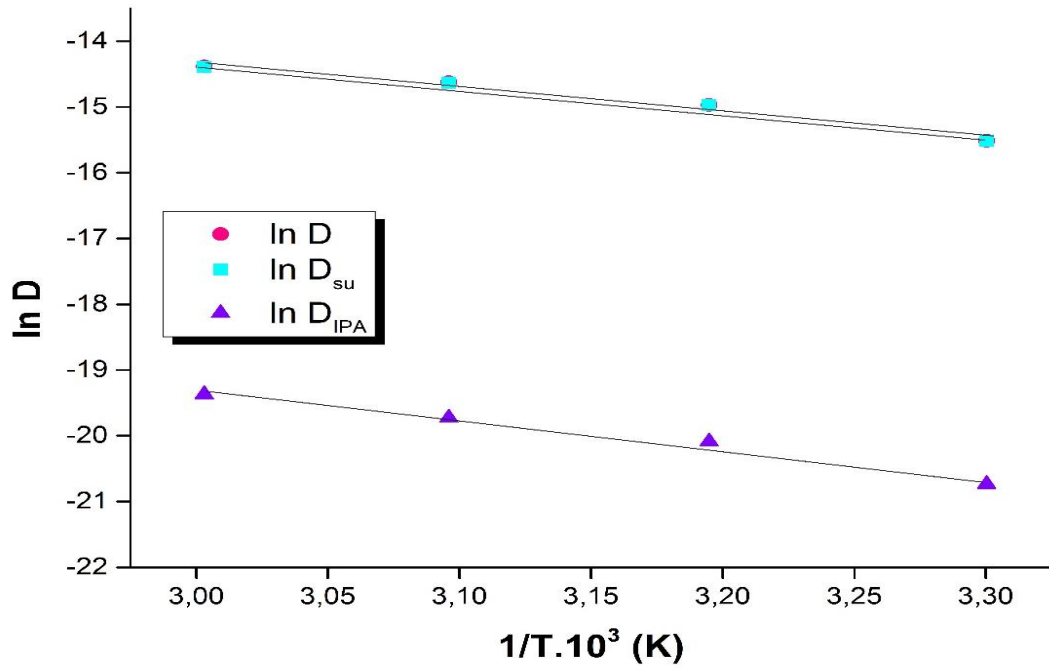
Benzer şekilde literatürde sıcaklığın artması ile akının arttığı, ayırma faktörünün azaldığı çalışmalar çokça bulunmaktadır. Işıklan ve diğerleri poli(vinil alkol)-malik asit membranlarından asetik asit/su karışımlarını evapomasyon yöntemiyle ayırmaya çalışmışlardır. Sıcaklığın 30 °C'den 50 °C'ye artması ile ayırma faktörünün azaldığını akının arttığını rapor etmişlerdir. En yüksek ayırma faktörünü 30 °C'de yaklaşık olarak 260 olarak bulmuşlardır [25].

Evapomasyon yöntemi ile İPA/su karışımları için aktarım ve difüzyon aktivasyon enerjileri, $\ln J$ ve $\ln D$ 'ye karşı $1/T$ grafikleri çizilerek Eşitlik 2.4 yardımıyla hesaplanmış, Şekil 3.61 ve 3.62'de gösterilmiştir. Aynı şekilde su ve İPA için aktarım (E_{psu} ve $E_{pİPA}$) ve difüzyon (E_{Dsu} ve $E_{DİPA}$) aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve Çizelge 3.22'de verilmiştir.

Su ve İPA'nın aktarım ve difüzyon aktivasyon enerjileri incelendiğinde, İPA'nın aktarım ve difüzyon aktivasyon enerjilerinin suyun aktarım ve difüzyon aktivasyon enerjilerinden daha büyük olduğu görülmektedir. Bu sonuç, suyun küçük moleküller boyutu ve yüksek polarite indeksine atfedilebilir. Ayrıca $E_{pİPA} - E_{psu}$ değerinin 25,72 olarak bulunması, sıcaklığın artmasıyla su moleküllerinin membrandan geçişinin azalacağı anlamına gelmektedir. Bunun yanında, E_p ve E_D kullanılarak sorpsiyon ısısı (ΔH_s) Eşitlik 2.5 yardımıyla hesaplanmıştır. Bu çalışmada ΔH_s değerinin negatif olması Langmuir tip sorpsiyon olduğunu göstermektedir [40,62].



Şekil 3.61. $\ln J$ 'nin $1/T$ ile değişimi (t: 1 saat, P: 0,8 mmHg, İPA/Su: % 60)



Şekil 3.62. $\ln D$ 'nin $1/T$ ile değişimi (t: 1 saat, P: 0,8 mmHg, İPA/Su: % 60)

Çizelge 3.22. Aktarım ve difüzyon için Arrhenius aktivasyon parametreleri ve sorpsiyon ısısı

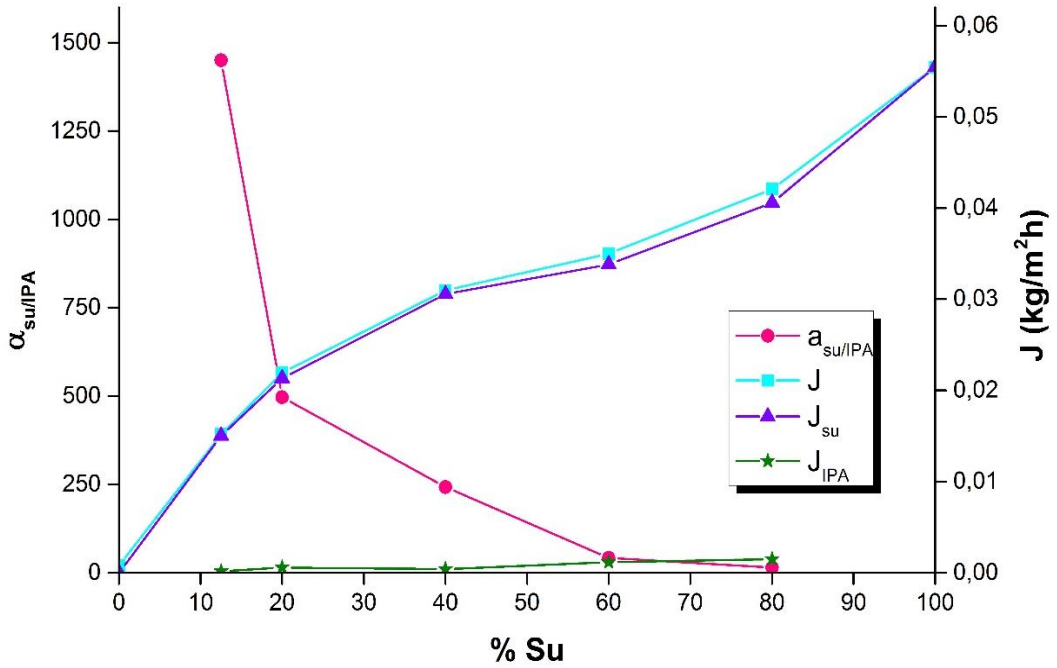
Parametreler	kJ/mol
E_{psu}	26,30
E_{pIPA}	48,28
E_p	26,80
$E_{pIPA} - E_{psu}$	21,98
E_{Dsu}	27,13
E_{DIPA}	37,47
E_D	27,19
$\Delta H_s = E_p - E_D$	-0,39

3.2.5. PVA-aşı-PNHMAAm₆ Membranda Sıcaklık Farklı Evapomasyon (TDEV) Yöntemi ile İPA/Su Karışımlarının Ayrılması

TDEV yönteminde, evapomasyon yönteminden farklı olarak membran bölgesi sıcaklığı, besleme çözeltisi sıcaklığından farklı tutularak İPA/su karışımlarının geçişleri yapılmaktadır. Ayırma faktörü hesaplamaları için, evapomasyon yönteminde olduğu gibi besleme derişiminin buhar bileşimleri kullanılmaktadır.

3.2.5.1. Besleme Derişiminin TDEV Yönteminde Ayırma Faktörü ve Akı Üzerine Etkisi

TDEV işlemi, PVA-aşı-NHMAAm₆ membran kullanılarak, membran bölgesi sıcaklığı 10 °C sabitlenen TDEV hücresinin besleme çözeltisinin konulduğu kısım 30 °C'deki su banyosuna yerleştirilerek % 0-100'lük İPA-su karışımlarının geçişi yapılarak gerçekleştirilmiştir. TDEV çalışması sonucu elde edilen İPA-su karışımları analiz edilerek alkol-su yüzdeleri hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 3.63'de verilmiştir.



Şekil 3.63. Besleme derişiminin ayırma faktörü ve akı üzerine etkisi

(T_{Membran bölgesi sıcaklığı}: 10 °C, T_{Besleme çözeltisi sıcaklığı}: 30 °C, t: 1 saat, P: 0,8 mmHg)

Besleme çözeltisindeki su derişiminin artması ile ayırma faktörünün yaklaşık 1450'den 15'e azalırken, toplam akının 8.10⁻⁴ kg/m².h'den 0,055 kg/m².h'ye arttığı

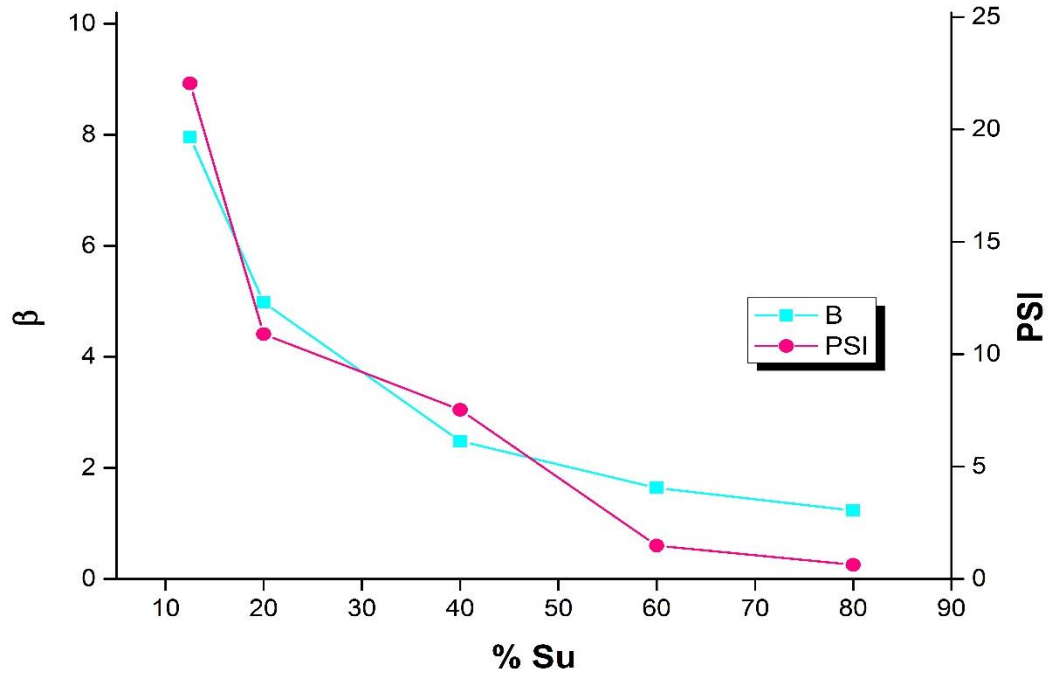
gözlenmiştir. En iyi ayırma faktörü % 87,4'lük İPA/Su derişimindeki azeotropik noktada yaklaşık 1450, akı ise 0,0152 kg/m².h olarak hesaplanmıştır. Ayrıca şekilden suyun akı değerleri ile İPA'nın akı değerleri arasında çok fazla fark olduğu ve suyun akı değerlerinin toplam akı değerlerine yakın olduğu gözlenmiştir.

Besleme çözeltisindeki su yüzdesinin artması ile akı değerlerindeki artış membrandan geçen su miktarının artmasına bağlanabilir. Membrandan geçen su miktarının artması, besleme çözeltisi buharındaki su miktarının artmasıyla, membran içerisine difüzenen su miktarının artmasına ve membranın suya karşı daha seçici davranmasına atfedilebilir. TDEV yönteminde, membran besleme çözeltisinin buharı ile temas halindedir. Buhar halindeki su ve İPA molekülleri arasındaki etkileşimler çok az olduğu için su ve İPA monomoleküller davranış sergilerler. Su ve İPA'nın monomoleküller olarak davranmaları, suyun moleköl boyutunun İPA'dan daha küçük olması ve suyun çözünürlük parametresinin kopolimer membrana yakın olması, membranın suya karşı daha seçici davranmasına ve su moleküllerinin membrandan geçişinin kolaylaşmasına neden olacaktır. Membrandan çok fazla su moleküllerinin geçişi sırasında membran şişme yüzdesi artacaktır. Böylece, su molekülleri membrandan İPA moleküllerini de beraberinde sürükleyerek akı değerlerinin artmasına, ayırma faktörü değerlerinin azalmasına neden olacaktır.

TDEV yönteminde evapomasyon yönteminde olduğu gibi, membran besleme çözeltisinin buharı ile temas halinde olduğu için membranın şişmesi pervaporasyon yöntemine göre daha az olmaktadır. TDEV akı sonuçları ile evapomasyon akı sonuçları karşılaştırıldığında, TDEV yöntemiyle elde edilen akı değerlerinin evapomasyonda elde edilen akı değerlerinden daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bu da daha düşük sıcaklıklarda membran şişmesinin azalmasına atfedilebilir. Evapomasyon yönteminde azeotropik noktada ayırma faktörü değeri yaklaşık 348 ve bu değerdeki

akı değeri 0,061 kg/m².h iken, TDEV yönteminde ayırma faktörü değeri yaklaşık 1450 ve bu değerdeki akı değeri 0,0152 kg/m².h olarak hesaplanmıştır.

PVA-aşı-PNHMAAm₆ membranda, beslemedeki su yüzdesi değişimi ile TDEV ayırma indeksi ve zenginleştirme faktörü hesaplanmış ve Şekil 3.64'de gösterilmiştir. Besleme çözeltisindeki su yüzdesinin artması ile sürekli azalan bir PSI ve β değişimi göstermiştir. Bu eğilimden, düşük su derişimlerinde, özellikle azeotropik noktada membran seçiciliğinin en yüksek olduğu, bu derişimlerde TDEV tekniği ile ayırmanın daha etkili olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 3.64. TDEV ayırma indeksi (PSI) ve zenginleştirme faktörü (β) sonuçları

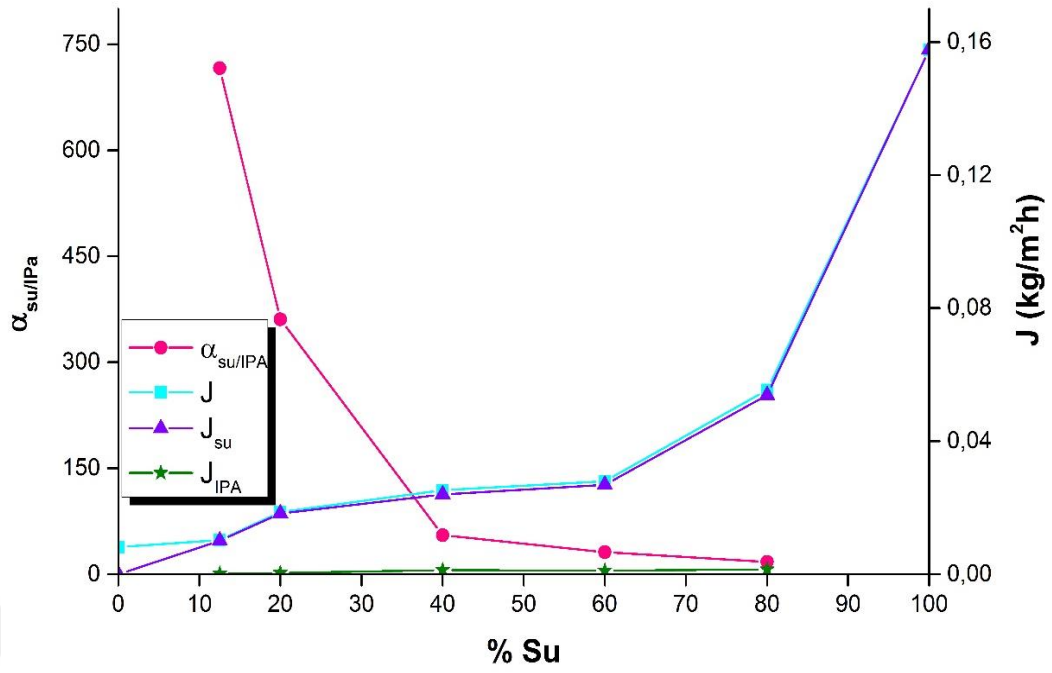
($T_{\text{Membran bölgesi sıcaklığı: 10 }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Besleme çözeltisi sıcaklığı: 30 }^{\circ}\text{C}$, t : 1 saat, P : 0,8 mmHg)

Işıklan ve diğerleri poli(vinil alkol-aşı-itakonik asit) membranları kullanılarak TDEV yöntemi ile asetik asit/su karışımlarını ayırmışlardır. Besleme çözeltisindeki

asetik asit miktarının % 20'den % 90'a artması ile ayırma faktörü değerinin yaklaşık 120'den 686'ya arttığını, akının $0,354 \text{ kg/m}^2\cdot\text{h}$ 'den $0,144 \text{ kg/m}^2\cdot\text{h}$ 'e azaldığını bildirmişlerdir [32]. Kahya ve diğerleri NaAlg/PVA membranlarından TDEV yöntemi ile DMF/su karışımlarını ayırmışlardır. Besleme çözeltisindeki su miktarının artmasıyla ayırma faktörünün yaklaşık 42'den 25'e azaldığını, akının $0,082 \text{ kg/m}^2\cdot\text{h}$ 'den $0,31 \text{ kg/m}^2\cdot\text{h}$ 'e arttığını rapor etmişlerdir [99].

TDEV'de besleme derişiminin etkisi, evapomasyon deneylerinin sonuçlarına uygun olarak ilerlemesi açısından besleme çözeltisinin konulduğu kısmın sıcaklığı değiştirilerek tekrarlanmıştır. PVA-aşı-NHMAAm₆ membran kullanılarak, membran bölgesi sıcaklığı 10 °C sabitlenen TDEV hücresinin besleme çözeltisinin konulduğu kısım 40 °C'deki su banyosuna yerleştirilerek % 0-100'lük İPA-su karışımlarının geçişi yapılmış ve sonuçlar Şekil 3.65'de verilmiştir.

Sonuçlar bir önceki sıcaklık çalışması ile uyumluluk göstermiş olup en iyi ayırma faktörü azeotropik nokta olan % 87,4'lük İPA/Su derişiminde yaklaşık 716, akı ise $0,0103 \text{ kg/m}^2\cdot\text{h}$ olarak hesaplanmıştır.

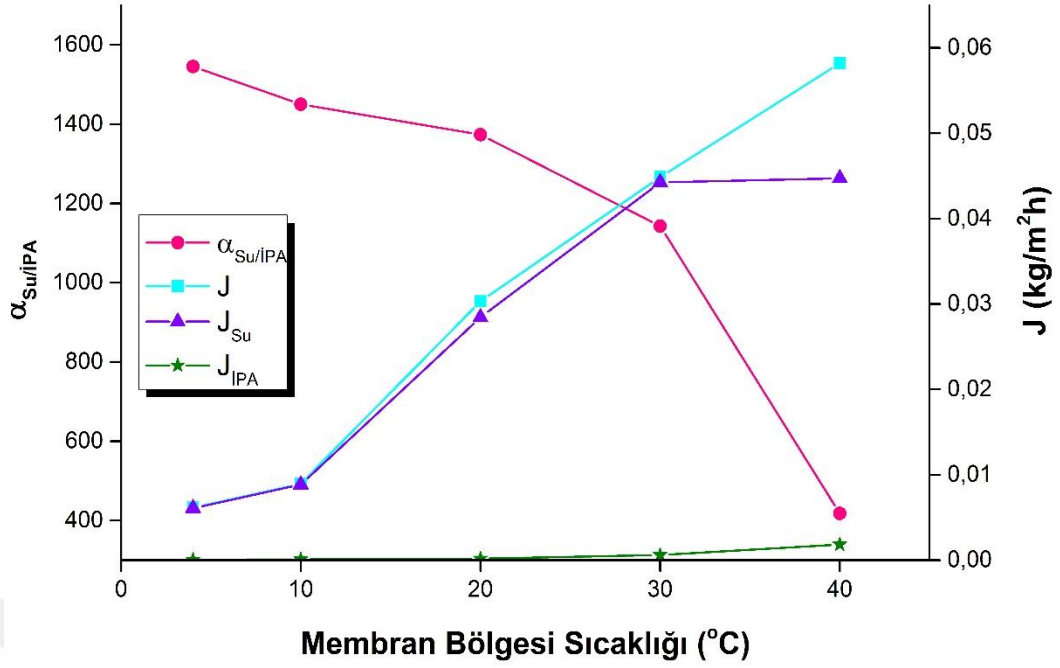


Şekil 3.65. Besleme derişiminin ayırma faktörü ve akı üzerine etkisi

($T_{\text{Membran bölgesi sıcaklığı: } 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Besleme çözeltisi sıcaklığı: } 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, t : 1 saat, P : 0,8 mmHg)

3.2.5.2. Membran Bölgesi Sıcaklığının TDEV Yönteminde Ayırma Faktörü ve Akı Üzerine Etkisi

TDEV yönteminde membran bölgesi sıcaklığının ayırma faktörü ve akı üzerine etkisini incelemek için PVA-aşı-NHMAAm₆ membran kullanılarak, membran bölgesi sıcaklığı 4-40 °C arasında değiştirilip, TDEV hücresinin besleme çözeltisinin konulduğu kısım 30 °C'deki su banyosuna yerleştirilerek % 87,4'lük İPA/su karışımları ayrılmıştır. TDEV çalışmaları sonucu elde edilen ürün analiz edilmiş ve sonuçlar Şekil 3.66'da verilmiştir. Şekil incelendiğinde membran bölgesi sıcaklığının azalmasıyla ayırma faktörü artmış, toplam akı değerleri azalmıştır. En iyi ayırma faktörü yaklaşık 1545 değeri ile membran bölgesi sıcaklığı 4 °C'de tutulduğunda elde edilmiştir.



Şekil 3.66. Membran bölgesi sıcaklığının ayırma faktörü ve akı üzerine etkisi
(T_{Besleme çözeltisi sıcaklığı}: 30 °C, t: 1 saat, P: 0,8 mmHg, İPA/Su: % 87,4)

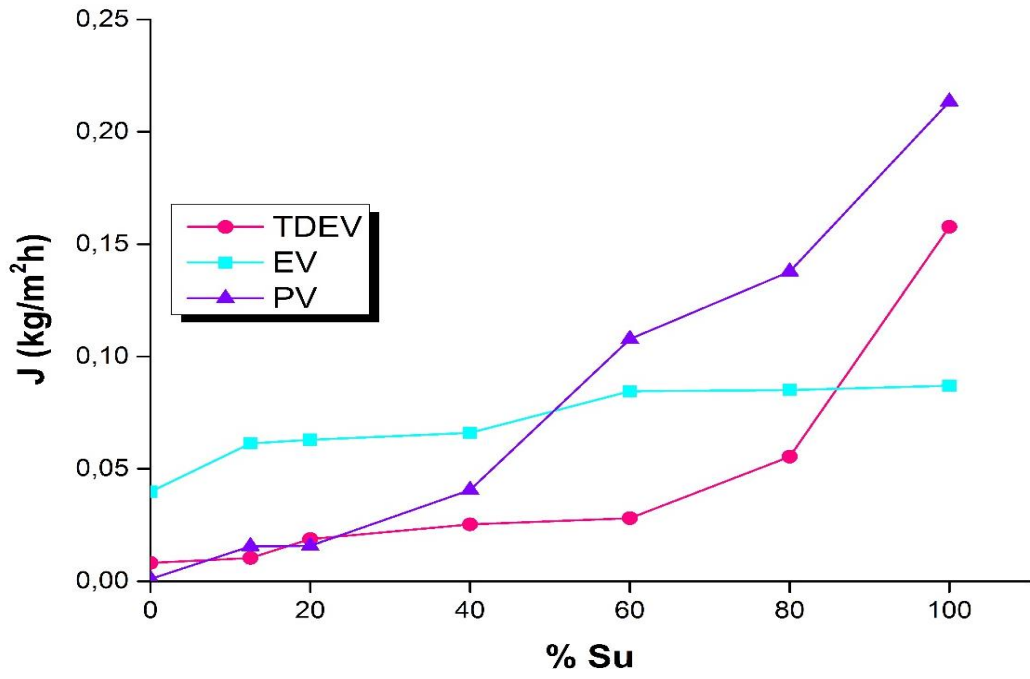
Sıcaklığın arttırıldığında polimer zincirlerinin termal hareketlilikleri artar. Bu artış besleme çözeltisi buharının membrandan transferi için serbest hacim oluşmasına yol açar. Artan serbest hacim sebebiyle su buharı moleküllerinin yanında, İPA buharı molekülleri de membrandan geçiş gösterirler. İPA'nın buhar basıncının suyun buhar basıncından yaklaşık 2 kat daha büyük olması, buhar fazına geçen İPA miktarını arttıracak ve membrandan geçen İPA miktarı artacaktır. Bu nedenle, sıcaklığın artmasıyla ayırma faktörü değerleri düşerken akı değerleri artacaktır. TDEV yönteminde ayırma faktörü değerlerinin EV yöntemine göre daha yüksek değerlere ulaşması, TDEV yönteminin İPA/su karışımlarının ayrılmasında daha üstün olduğunu göstermektedir.

Benzer sonuçlar literatürde bulunmaktadır. Uragami ve diğerleri poli(dimetilsiloksan) membran kullanarak etanol/su karışımlarını TDEV yöntemiyle

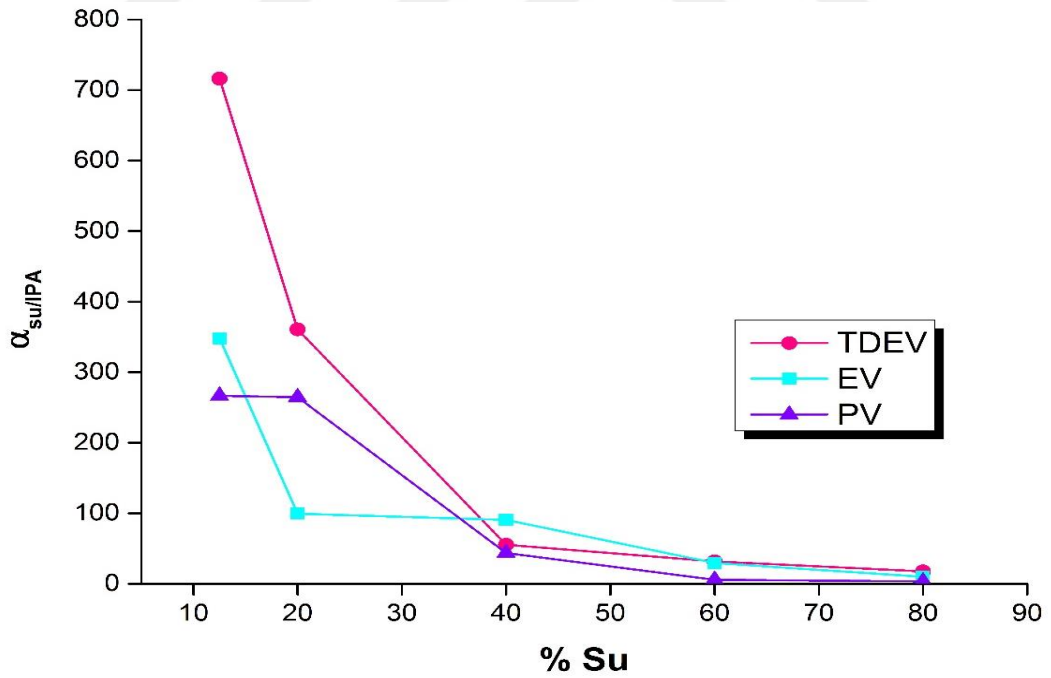
ayırılmışlardır. Membran bölgesi sıcaklığının $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye arttırılmasıyla ayırma faktörünün yaklaşık 12'den 2'ye azalırken, akının yaklaşık $2\text{ g/m}^2\cdot\text{h}$ 'den $40\text{ g/m}^2\cdot\text{h}$ 'e arttığını rapor etmişlerdir [24]. Olukman ve diğerleri poli(vinil alkol) magnetit (Fe_3O_4) nanokompozit membranlarından aseton/su karışımlarının ayrılması için pervaporasyon, evapomasyon ve TDEV yöntemlerini kullanmışlardır. TDEV yönteminde membran bölgesi sıcaklığının $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye artmasıyla ayırma faktörünün yaklaşık 750'den 250'ye azaldığını, akının yaklaşık $0,03\text{ kg/m}^2\cdot\text{h}$ 'den $0,1\text{ kg/m}^2\cdot\text{h}$ 'e arttığını rapor etmişlerdir [37].

3.2.6. PVA-aşı-PNHMAAm₆ Membranlarda Pervaporasyon, Evapomasyon ve TDEV Yöntemleri ile Elde Edilen Sonuçların Karşılaştırılması

Besleme çözeltisi derişiminin ayırma faktörü ve akı üzerindeki etkisi pervaporasyon, evapomasyon ve TDEV yöntemleriyle, aynı deney koşullarında incelenmiş ve sonuçlar Şekil 3.67 ve 3.68'de verilmiştir. Sonuçlar karşılaştırıldığında en yüksek ayırma faktörü TDEV yönteminde ve en yüksek akı ise pervaporasyon yönteminde elde edilmiştir.

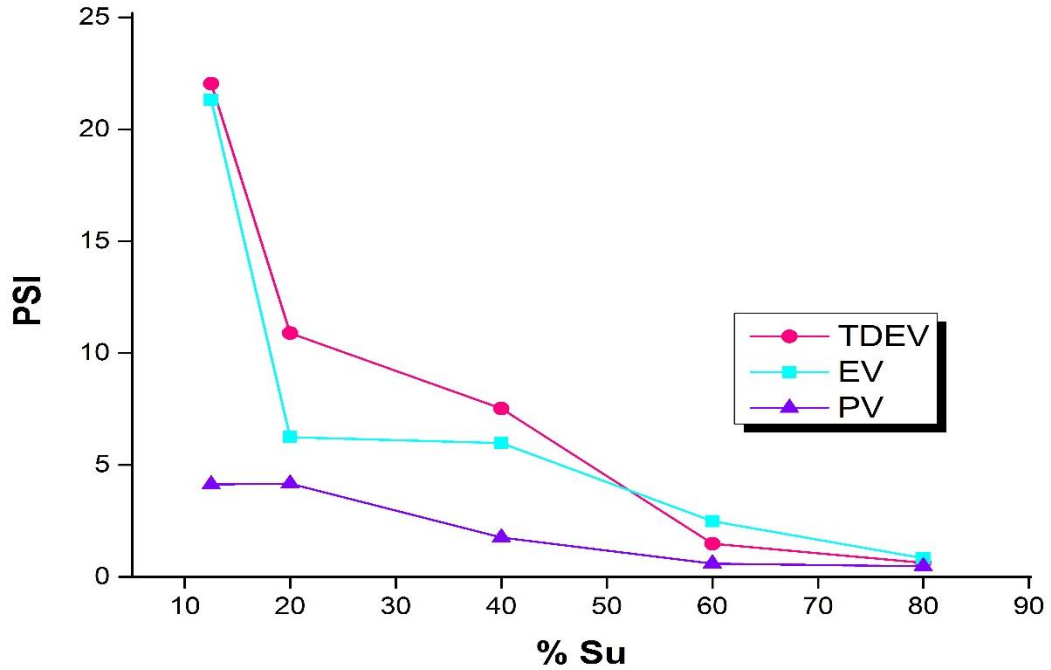


Şekil 3.67. Pervaporasyon, evapomasyon ve TDEV yöntemleri ile elde edilen sonuçların karşılaştırılması (T: 40 °C, t: 1 saat, P: 0,8 mmHg)



Şekil 3.68. Pervaporasyon, evapomasyon ve TDEV yöntemleri ile elde edilen sonuçların karşılaştırılması (T: 40 °C, t: 1 saat, P: 0,8 mmHg)

Pervaporasyon, evapomasyon ve TDEV yöntemlerinden en iyi membran performansını gösteren yöntemi belirlemek amacıyla, pervaporasyon, evapomasyon ve TDEV yöntemlerinin PSI sonuçları karşılaştırılmış ve Şekil 3.69'da sunulmuştur. Şekil incelendiğinde azeotropik noktada, Evapomasyon ve TDEV yöntemlerinin PSI değerlerinin pervaporasyon yönteminin PSI değerinden yaklaşık 5,5 kat daha büyük olduğu görülmektedir. Evapomasyon ve TDEV yöntemleri karşılaştırıldığında, özellikle azeotropik noktada TDEV yöntemi ile İPA/su karışımlarının PVA-aşı-PNHMAAm₆ membranından ayrılmasının daha uygun olduğu düşünülebilir.

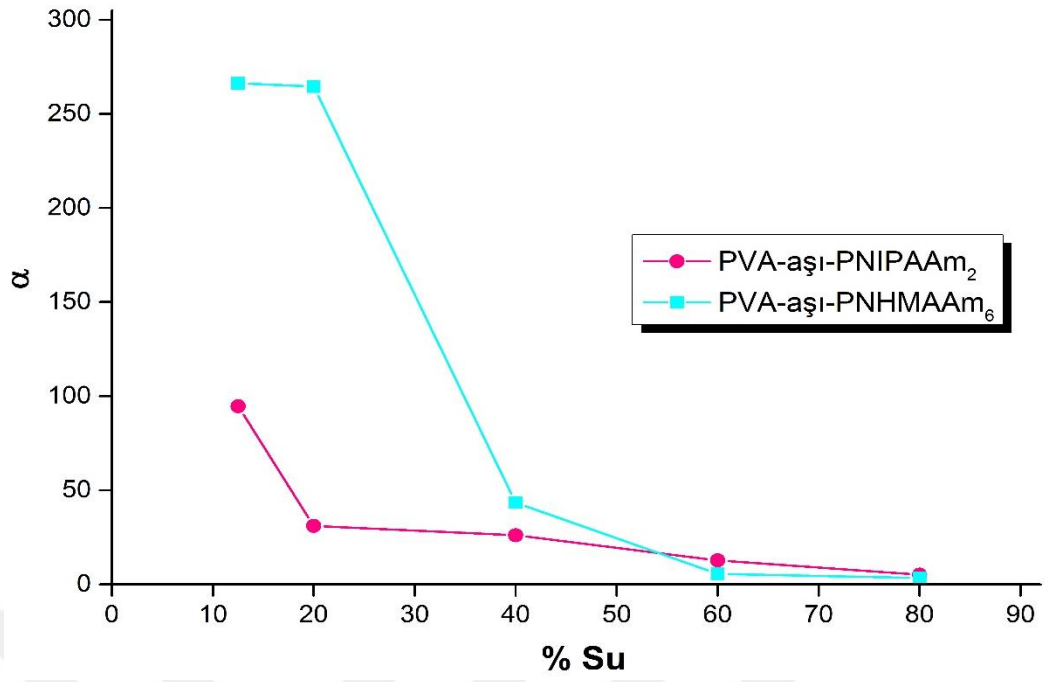


Şekil 3.69. Pervaporasyon, evapomasyon ve TDEV yöntemlerinde PSI sonuçlarının karşılaştırılması (T: 40 °C, t: 1 saat, P: 0,8 mmHg)

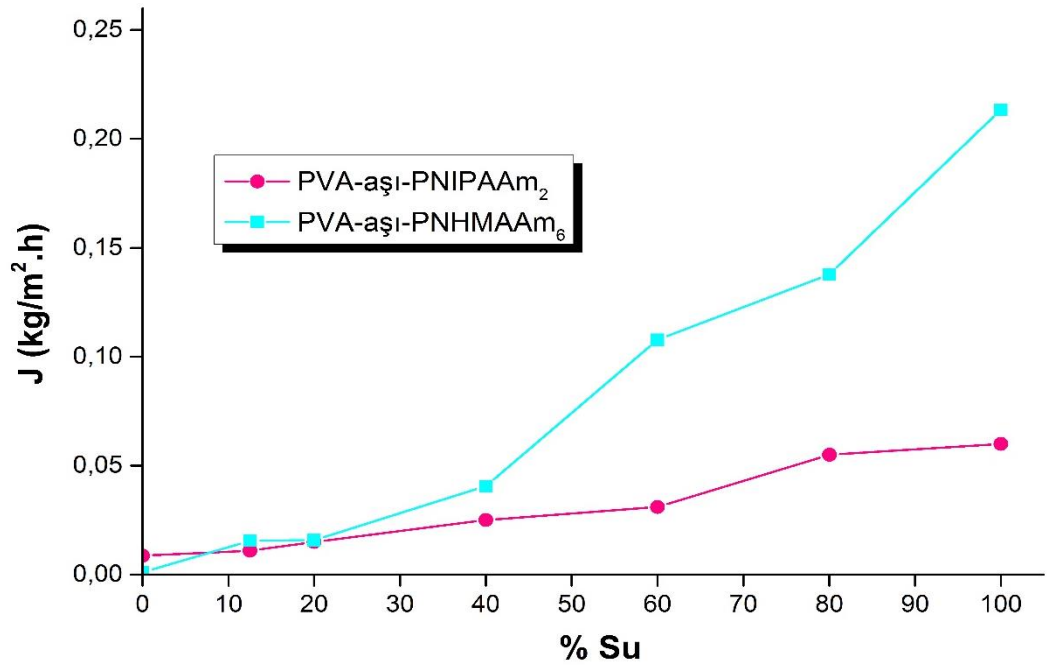
3.2.7. PVA-aşı-PNIPAAm₂ ve PVA-aşı-PNHMAAm₆ Membranlarda Pervaporasyon Yöntemi ile Elde Edilen Sonuçların Karşılaştırılması

PVA-aşı-PNIPAAm₂ ve PVA-aşı-PNHMAAm₆ membranlar kullanılarak gerçekleştirilen pervaporasyon yöntemleri, besleme derişimi etkisi açısından karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 3.70 ve 3.71’de sunulmuştur. Çizelge 3.23’de ise PVA-aşı-PNIPAAm₂ ve PVA-aşı-PNHMAAm₆ membranların aşı yüzdesi, besleme derişimindeki su yüzdesi ve sıcaklıkla ayırma faktörü, akı ve PSI değışimleri verilmiştir.

Şekiller ve çizelge incelendiğinde en iyi ayırma faktörünün azeotropik noktada ve PVA-aşı-PNHMAAm₆ membran kullanıldığında elde edildiğı tespit edilmiştir. Bu durum, PVA üzerine aşıl原因an PNIPAAm ya da PNHMAAm gruplarından su moleküllerini geçirmelerinde, PNHMAAm gruplarının yapısındaki –OH birimlerinden dolayı daha etkili olmasına atfedilebilir. Ayrıca PSI değęlerinin PVA-aşı-PNHMAAm₆ membranda PVA-aşı-PNIPAAm₂ membrandan daha büyük olması, PVA-aşı-PNHMAAm₆ membranın İPA/su karışımının ayrılmasında daha iyi performans sergilediğı söylenebilir.



Şekil 3.70. PVA-aşı-PNIPAAm₂ ve PVA-aşı-PNHMAAm₆ membranlar kullanılarak elde edilen ayırma faktörü sonuçların karşılaştırılması (T: 40 °C, t: 1 saat, P: 0,8 mmHg)



Şekil 3.71. PVA-aşı-PNIPAAm₂ ve PVA-aşı-PNHMAAm₆ membranlar kullanılarak elde edilen akı sonuçların karşılaştırılması (T: 40 °C, t: 1 saat, P: 0,8 mmHg)

Çizelge 3.23. PVA-aşı-PNIPAAm₂ ve PVA-aşı-PNHMAAm₆ membranların pervaporasyon çalışması sonuçlarının karşılaştırılması

	PVA-aşı-PNIPAAm ₂			PVA-aşı-PNHMAAm ₆		
	α	J (kg/m ² .h)	PSI	α	J (kg/m ² .h)	PSI
Aşı Yüzdesi	25	0,043	1,08	34,24	0,099	3,39
Besleme Derişimi	95	0,0087	0,97	266,34	0,0155	4,13
Sıcaklık	31	0,018	0,56	362,13	0,0085	3,08

4. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- PVA-aşı-PNIPAAm kopolimerler mikrodalga destekli aşı kopolimerizasyonla başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve kopolimer yapıları element analizi, FTIR, TGA/DTGA/DSC, ^1H -NMR, katı- ^{13}C -NMR ve SEC ile karakterize edilmiştir.
- PVA-aşı-PNIPAAm kopolimer membran yapıları TGA/DTGA/DSC, XRD, SEM and AFM ile incelenmiştir.
- PVA-aşı-PNIPAAm kopolimer ve kopolimer membranların TGA/DTGA/DSC sonuçlarından termal dayanımlarının ve T_g değerlerinin, XRD ve DSC sonuçlarından % kristalinite değerlerinin aşı yüzdesinin artmasıyla arttığı tespit edilmiştir.
- PVA-aşı-PNIPAAm kopolimer ve kopolimer membranların SEM görüntülerinde ayırt edici bir fark gözlenmezken, AFM görüntülerinden yüzey pürüzlülüklerinin aşı yüzdesinin artmasıyla arttığı gözlenmiştir.
- SEC kromatogram sonuçlarından PVA-aşı-PNIPAAm kopolimerlerin ortalama molekül kütlelerinin PVA'dan daha büyük olduğu ve PDI değerlerinin daha küçük olduğu bulunmuştur.
- PVA-aşı-PNIPAAm kopolimer membranda % 87,4'lük İPA/su derişiminde, 40 °C'de, PVA-aşı-PNIPAAm₂ membranda en yüksek ayırma faktörü 95 ve bu değerdeki akı 0.011 kg/m².h olarak bulunmuştur.

- PVA-aşı-PNIPAAm₂ kopolimer membranda pervaporasyon aktarım ve difüzyon aktivasyon enerjileri sırasıyla 16,47 ve 25,14 kJ/mol olarak bulunmuştur.
- PVA-aşı-PNHMAAm kopolimeri ve kopolimer membranların TGA/DTGA/DSC sonuçlarından termal dayanımlarının ve T_g değerlerinin, XRD ve DSC sonuçlarından % kristalinite değerlerinin aşı yüzdesinin artmasıyla azaldığı tespit edilmiştir.
- PVA-aşı-PNHMAAm kopolimer membranların AFM görüntülerinden yüzey pürüzlülüklerinin aşı yüzdesinin artmasıyla azaldığı gözlenmiştir.
- SEC kromatogram sonuçlarından PVA-aşı-PNHMAAm kopolimerlerin ortalama molekül kütlelerinin PVA'dan daha büyük olduğu ve PDI değerlerinin daha küçük olduğu bulunmuştur.
- PVA-aşı-PNHMAAm kopolimeri için aşı yüzdesi ve verimi üzerine tepkime süresi, tepkime sıcaklığı, NHMAAm ve başlatıcı derişiminin etkileri araştırılmıştır. Optimum aşılama koşulları t=2 saat, T=40 °C, [NHMAAm]=0,25 M, [K₂S₂O₈]=1.1510⁻³ M olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda aşı yüzdesi % 34,01, aşı verimi % 96,64 olarak bulunmuştur.
- PVA-aşı-PNHMAAm kopolimer membranlarda pervaporasyon çalışmalarında aşı yüzdesinin artmasıyla hem akı hem de ayırma faktörü artmıştır. Bunun yanında, besleme derişimindeki su miktarının artmasıyla akının arttığı ayırma faktörünün azaldığı gözlenmiştir. Bu durumun aksine, membran kalınlığının artmasıyla akı azalmış ayırma faktörü artmıştır.

- PVA-aşı-PNHMAAm kopolimer membranlarda pervaporasyon çalışmaları sonucunda % 87,4'lük İPA/su derişiminde, 30 °C'de, 80 µm kalınlıktaki PVA-aşı-PNHMAAm kopolimer membranda en yüksek ayırma faktörü yaklaşık 362 ve bu değerdeki akı 0,0085 kg/m².h olarak bulunmuştur.
- PVA-aşı-PNHMAAm kopolimer membranları için evapomasyon ve TDEV yöntemleri için çalışma sıcaklığı ve besleme derişiminin membran akı ve ayırma faktörünün etkileri araştırılmıştır. Her iki yöntemde de çalışma sıcaklığı ve besleme derişiminindeki su miktarının artmasıyla akının arttığı ayırma faktörünün azaldığı gözlenmiştir.
- PVA-aşı-PNHMAAm kopolimer membranları için evapomasyon yönteminde % 87,4'lük İPA/su derişiminde, 30 °C'de PVA-aşı-PNHMAAm kopolimer membranda en yüksek ayırma faktörü yaklaşık 1143 ve bu değerdeki akı 0,03 kg/m².h olarak bulunmuştur.
- PVA-aşı-PNHMAAm kopolimer membranları için TDEV yönteminde % 87,4'lük İPA/su derişiminde, besleme çözeltisi sıcaklığı 30 °C'de, membran bölgesi sıcaklığı 4 °C'de, PVA-aşı-PNHMAAm kopolimer membranda en iyi ayırma faktörü yaklaşık 1545 ve bu değerdeki akı 0,0062 kg/m².h olarak bulunmuştur.
- PVA-aşı-PNHMAAm kopolimer membranları için İPA/su karışımlarının ayrılması pervaporasyon, evapomasyon ve TDEV yöntemleri ile kıyaslandığında en yüksek ayırma faktörü değerine sahip olan yöntemin TDEV yöntemi olduğu tespit edilmiştir.

- PVA-aşı-PNHMAAm₆ kopolimer membranları için pervaporasyon, evapomasyon ve TDEV yöntemleri için PSI sonuçları karşılaştırılmış ve özellikle azeotropik noktada TDEV yöntemi ile İPA/su karışımlarının PVA-aşı-PNHMAAm₆ membranından ayrılmasının diğer yöntemlerden daha uygun olduğu tespit edilmiştir.
- PVA-aşı-PNHMAAm₆ kopolimer membranları için pervaporasyon ve evapomasyon yöntemleri için sıcaklık etkisi çalışmalarında aktarım ve difüzyon aktivasyon enerjileri sırasıyla 23,69 ve 29,21, 26,80 ve 27,19 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
- Pervaporasyon yöntemi ile İPA/su karışımlarının ayrılmasında, PVA-aşı-PNIPAAm₂ kopolimer membran ile PVA-aşı-PNHMAAm₆ kopolimer membranlar besleme derişimi etkisi ve PSI büyüklükleri açısından karşılaştırıldığında, en iyi ayırma faktörü ve daha büyük PSI değerine PVA-aşı-PNHMAAm₆ membranlar kullanıldığında elde edildiği tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Uragami, T., Saito, M., Studies on syntheses and permeabilities of special polymer membranes. 68. Analysis of permeation and separation characteristics and new technique for separation of aqueous alcoholic solutions through alginic acid membranes. *Separ. Sci. Tech.* 24: 541-554, 1989.
- [2] Zafar, M., Ali, M., Khan, S.M., Jamil, T., Butt, M.T.Z., Effect of additives on the properties and performance of cellulose acetate derivative membranes in the separation of isopropanol/water mixtures. *Desalination* 285: 359-365, 2012.
- [3] Premakshi, H.G., Ramesh, K., Kariduraganavar, M.Y., Modification of crosslinked chitosan membrane using NaY zeolite for pervaporation separation of water-isopropanol mixtures. *Chem. Eng. Res. Des.* 94: 32-43, 2015.
- [4] Fouad, E.A., Feng, X., Use of pervaporation to separate butanol from dilute aqueous solutions: Effects of operating conditions and concentration polarization. *J. Membr. Sci.* 323: 428-435, 2008.
- [5] Salehian, P., Chua, M.L., Askari, M., Shi, G.M., Chung, T.S., In situ regulation of micro-pore to design high performance polyimide membranes for pervaporation dehydration of isopropanol. *J. Membr. Sci.* 493: 299-310, 2015.
- [6] Zhang, Q.G., Liu, Q.L., Chen, Y., Chen, J.H., Dehydration of Isopropanol by Novel Poly(vinyl alcohol)-Silicone Hybrid Membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46: 913-920 (2007).

- [7] Halake, K., Birajdar, M., Kim, B.S., Bae, H., Lee, C.C., Kim, Y.J., Kim, S., Kim, H.J., Ahn, S., An, S.Y., Lee, J., Recent application developments of water-soluble synthetic polymers. *J. Ind. Eng. Chem.* 20:3913-3918 (2014).
- [8] Bano, S., Mahmood, A., Kim, S.J., Lee, K.H., Chlorine resistant binary complexed NaAlg/PVA composite membrane for nanofiltration. *Sep. Purif. Tech.* 137: 21-27, 2014.
- [9] Sajjan, A.M., Premakshi, H.G., Kariduraganavar, M.Y., Synthesis and characterization of GTMAC grafted chitosan membranes for the dehydration of low water content isopropanol by pervaporation, *J. Ind. Eng. Chem.* 25: 151-161, 2015.
- [10] Mulder, M.H.V., Pervaporation separation of ethanol-water and isomeric xylenes. 9-33, Enschede, The Netherlands, 1951.
- [11] Zhao, Q., Qian, J., An, Q., Zhu, M., Yin, M., Sun, Z., Poly(vinyl alcohol)/polyelectrolyte complex blend membrane for pervaporation dehydration of isopropanol. *J. Membr. Sci.* 343: 53-61, 2009.
- [12] Işıklan, N., Şanlı, O., Separation characteristics of acetic acid-water mixtures by pervaporation using poly(vinyl alcohol) membranes modified with maleic acid. *Chem. Eng. Proces.* 44: 1019-1027, 2005.

- [13] Kober, P.A., Pervaporation, perstillation and percrystallization. *J. Membr. Sci.* 100: 61-64, 1995.
- [14] Zielińska, K., Kujawski, W., Chostenko, A.G., Chitosan hydrogel membranes for pervaporative dehydration of alcohols. *Sep. Purif. Tech.* 83: 114-120, 2011.
- [15] Deng, S., Shiyao, B., Sourirajan, S. Matsuura, T., A study of the pervaporation of isopropyl alcohol/water mixtures by cellulose acetate membranes. *J. Coll. Int. Sci.* 136: 283-291, 1990.
- [16] Das, P., Ray, S.K., Kuila, S.B., Samanta, H.S., Singha, N.R., Systematic choice of crosslinker and filler for pervaporation membrane: A case study with dehydration of isopropyl alcohol-water mixtures by polyvinyl alcohol membranes. *Sep. Purif. Tech.* 81: 159-173, 2011.
- [17] Zheng, H., Yoshikawan, M., Molecularly imprinted cellulose membranes for pervaporation separation of xylene isomers. *J. Membr. Sci.* 478: 148–154, 2015.
- [18] Mangindaan, D.W., Shi, G.M., Chungn, T.S., Pervaporation dehydration of acetone using P84 co-polyimide flat sheet membranes modified by vapor phase crosslinking. *J. Membr. Sci.* 458: 76–85, 2014.
- [19] Uragami, T., Saito, M., Takigawa, K., Studies on syntheses and permeabilities of special polymer membranes, 69^a) Comparison of permeation and separation

characteristics for aqueous alcoholic solutions by pervaporation and new evapomeation methods through chitosan membranes. *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* 9: 361-365, 1988.

[20] Urugami, T., Morikawa, T., Studies on syntheses and permeabilities of special polymer membranes, 70^a) Permeation and separation characteristics for aqueous alcoholic solutions by evapomeation and pervaporation through polystyrene membranes. *Makromol. Chem.* 190: 399-404, 1989.

[21] Urugami, T., Takigawa, K., Permeation and separation characteristics of ethanol-water mixtures through chitosan derivative membranes by pervaporation and evapomeation. *Polym.* 31: 668-672, 1990.

[22] Urugami, T., Morikawa, T., Permeation and separation characteristics of alcohol-water mixtures through poly(dimethyl siloxane) membrane by pervaporation and evapomeation. *J. Apply. Polym. Sci.* 44: 2009-2018, 1992.

[23] Atkins, P.W., *Physical Chemistry*, 20-23, Oxford Universty Press, New York, 1998.

[24] Urugami, T., Morikawa, T., Permeation of ethanol through poly(dimethylsiloxane) membranes using temperature differences in membrane permeation processes of the evapomeation method. *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* 10: 287-291, 1989.

- [25] Işıklan, N., Şanlı, O., Permeation and Separation Characteristics of Acetic Acid-Water Mixtures Through Poly(Vinyl Alcohol)/Malic Acid Membranes by Evapomeation and Temperature Difference Controlled Evapomeation. Sep. Sci. Tech. 40: 1083–1101, 2005.
- [26] Lee, Y.M., Bourgeois, D., Belfort, G., Sorption, diffusion and pervaporation of organics in polymer membranes. J. Membr. Sci. 44: 161-181, 1989.
- [27] Rachipudi, P.S., Kittur, A.A., Choudhari, S.K., Varghese, J.G., Kariduraganavar, M.Y., Development of polyelectrolyte complexes of chitosan and phosphotungstic acid as pervaporation membranes for dehydration of isopropanol. Europ. Polym. J. 45: 3116-3126, 2009.
- [28] Al-ghezawi, N., Şanlı, O., Işıklan, N., Permeation and Separation Characteristics of Acetic Acid-Water Mixtures by Pervaporation through Acrylonitrile and Hydroxy Ethyl Methacrylate Grafted Poly(vinyl alcohol) Membrane, Sep. Sci. Tech. 41: 2913-2931, 2006.
- [29] Uragami, T., Morikawa, T., Okuno, H., Characteristics of permeation and separation of aqueous alcohol solutions through hydrophobic polymer membranes, Polym. 30, June, (Conference issue), 1989.
- [30] Uragami, T., Shinomiya, H., Concentration of aqueous alcoholic solutions through a modified silicone rubber membrane by pervaporation and evapomeation, Makromol. Chem. 192: 2293-2305, 1991.

- [31] Toti, U., Aminabhavi, T.M., Pervaporation separation of water–isopropyl alcohol mixtures with blend membranes of sodium alginate and poly(acrylamide)-grafted guar gum. *Journal of Applied Polymer Science*. 85: 2014–2024, 2002.
- [32] Işıklan, N., Şanlı, O., Permeation and Separation Characteristics of Acetic Acid/ Water Mixtures through Poly(vinyl alcohol-g-itaconic acid) Membranes by Pervaporation, Evapomeation, and Temperature-Difference Evapomeation. *J. Appl. Polym. Sci.* 93: 2322–2333, 2004.
- [33] Hilmioglu, N.D., Tulbentci, S., Separation of IPA/water mixtures by pervaporation: sorption and pervaporation results. *Vacuum* 72: 35-40, 2004.
- [34] Li, B.B., Xu, Z.L., Qusay, F.A., Li, R., Chitosan-poly (vinyl alcohol)/poly (acrylonitrile) (CS–PVA/PAN) composite pervaporation membranes for the separation of ethanol–water solutions. *Desalination* 193: 171-181, 2006.
- [35] Teli, S. B., Gokavi, G. S., Sairam,M., Aminabhavi, T. M., “Mixed matrix membranes of poly(vinyl alcohol) loaded with phosphomolybdic heteropolyacid for the pervaporation separation of water–isopropanol mixtures”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspec.* 301: 55–62, 2007.

- [36] Kuila, S.B., Ray., Separation of isopropyl alcohol-water mixtures by pervaporation using copolymer membrane: Analysis of sorption and permeation. *Chem. Eng. Res. Des.* 91: 377-388, 2013.
- [37] Olukman, M., Şanlı, O., Solak, E.K., Synthesis of magnetite in poly(vinyl alcohol) matrix and its use in separation of acetone/water mixtures via pervaporation, vapor permeation with and without temperature difference methods. *Vacuum*. 120: 107-115, 2015.
- [38] Nagasawa, H., Matsuda, N., Kanezashi, M., Yoshioka, T., Tsuru, T., Pervaporation and vapor permeation characteristics of BTESE-derived organosilica membranes and their long-term stability in a high-water-content IPA/water mixture. *J. Membr. Sci.* 498: 336-344, 2016.
- [39] Xia, L.L., Li, C.L., Wang, Y., In-situ crosslinked PVA/organosilica hybrid membranes for pervaporation separations. *J. Membr. Sci.* 498: 263-275, 2016.
- [40] Işıklan, N., Küçükbalcı, G., Microwave-induced synthesis of alginate-graft-poly(N-isopropylacrylamide) and drug release properties of dual pH- and temperature- responsive beads. *Europ. J. Pharm. Biopharm.* 82: 316-331, 2012.
- [41] Gürdağ, G., Öz, G.M., A novel poly(N-isopropylacrylamide-co-N-hydroxymethyl acrylamide) gel:preparation in the absence/presence of a pore-forming agent and characterization. *Polym. Adv. Technol.* 20: 216-224, 2009.

- [42] Wang, X., Li, S., Wan, Z., Quan, Z., Tan, Q., Investigation of thermo-sensitive amphiphilic micelles as drug carriers for chemotherapy in cholangiocarcinoma in vitro and in vivo. *Int. J. Pharm.* 463: 81-88, 2014.
- [43] Kim, S.J., Park, S.J., Kim, S.I., Synthesis and characteristics of interpenetrating polymer network hydrogels composed of poly(vinyl alcohol) and poly(N-isopropylacrylamide). *Reac. Func. Polym.* 55: 61–67, 2003.
- [44] Meléndez-Ortiz, H.I., Bucio, E., Burillo, G., Radiation-grafting of 4-vinylpyridine and N-isopropylacrylamide onto polypropylene to give novel pH and thermos-sensitive films. *Radiat. Phys. Chem.* 78: 1-7, 2009.
- [45] Yang, J., Hu, D., Zhang, H., Preparation and thermally induced adhesion properties of a poly(vinyl alcohol)-g-N-isopropylacrylamide copolymer membrane. *Reac. Func. Polym.* 72: 438–445, 2012.
- [46] Asran, A.S., Henning, S., Michler, G.H., Polyvinyl alcohol-collagen-hydroxyapatite biocomposite nanofibrous scaffold: Mimicking the key features of natural bone at the nanoscale level, *Polym.* 51: 868-876, 2010.
- [47] Papancea, A., Patachia, S., Dobritoiu, R. Crystal violet dye sorption and transport in/through biobased PVA cryogel membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* DOI: 10.1002/APP.41838, 2015.

- [48] Petrucci, R.H., Harwood, W.S., Herring, F.G., Çeviri Editörleri; Uyar, T., Aksoy, S., Genel Kimya 1, 422, Palme Yayıncılık, Ankara, 2010.
- [49] Sambudi, N.S., Kim, M.G., Park, S.B., The formation of web-like connection among electrospun chitosan/PVA fiber network by the reinforcement of ellipsoidal calcium carbonata. Mater. Sci. Eng. C, 60: 518-525, 2016.
- [50] Tamura, A., Kobayashi, J., Yamato, M., Okano, T., Thermally responsive microcarriers with optimal poly(N-isopropylacrylamide) grafted density for facilitating cell adhesion/detachment in suspension culture, A. Biom. 8: 3904-3913, 2012.
- [51] Park, K.C., Idota, N., Tsukahara, T., Synthesis of NIPAAm-based polymer-grafted silica beads by surface-initiated ATRP using Me₄Cyclam ligands and the thermo-responsive behaviors for lanthanide(III) ions, React. Funct. Polym. 79: 36-46, 2014.
- [52] Hu, S., Horii, F., Odani, H., ¹H NMR study of the solvation and gelation in a poly(vinyl alcohol)/DMSO-d₆/H₂O system. Bull. Inst. Chem. Res. 67: 239-248, 1989.
- [53] Feng, X., Guo, Y., Chen, X., Zhao, Y., Li, J., He, X., Chen, L., Membrane formation process and mechanism of PVDF-g-PNIPAAm thermos-sensitive membrane. Desalination, 290: 89-98, 2012.

- [54] Kaity, S., Ghosh, A., Facile preparation of acrylamide grafted locust bean gum-poly(vinyl alcohol) interpenetrating polymer network microspheres for controlled oral drug delivery. *J. D. Del. Sci. Tech.* 33: 1-12, 2016.
- [55] Jaiswal, M.K., Banerjee, R., Pradhan, P., Bahadur, D., Thermal behavior of magnetically modalized poly(N-isopropylacrylamide)-chitosan based nanohydrogel. *Coll. Surf. B: Bioint.* 81: 185-194, 2010.
- [56] Rachipudi, P.S., Kariduraganavar, M.Y., Kittur, A.A., Sajhan, A.M., Synthesis and characterization of sulfonated-poly(vinyl alcohol) membranes for the pervaporation dehydration of isopropanol. *J. Membr. Sci.* 383: 224-234, 2011.
- [57] Akın, O., Temelli, F., Probing the hydrophobicity of commercial reverse osmosis membranes produced by interfacial polymerization using contact angle, XPS, FTIR, FE-SEM and AFM. *Desalination* 278: 387-396, 2011.
- [58] Sridhar, S., Smitha, B., Reddy, A.A., Separation of 2-butanol-water mixtures by pervaporation through PVA-NYL 66 blend membranes. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 280: 95-102, 2006.
- [59] Zhang, X.Z., Wu, D.Q., Chu, C.C., Synthesis, characterization and controlled drug release of thermosensitive IPN-PNIPAAm hydrogels. *Biomaterials* 25: 3793-3805, 2004.

- [60] Wandera, D., Wickramasinghe, S.R., Husson, S.M., Stimuli-responsive membranes. *J. Membr. Sci.* 357: 6-35, 2010.
- [61] Wu, Y., Lin, H., Zhang, G., Xu, T., Wu, C., Non-charged PVA–SiO₂ hybrid membranes for potential application in diffusion dialysis. *Sep. Purif. Tech.* 118: 359–368, 2013.
- [62] Moon, G.Y., Pal, R., Huang, R.Y.M., Novel two-ply composite membranes of chitosan and sodium alginate for the pervaporation dehydration of isopropanol and ethanol, *J. Membr. Sci.* 156: 17-27, 1999.
- [63] Fraga, S.C., Kujawska, A., Kujawski, W., Brazinha, C., Crespo, J.G., Transport of dilute organics through dense membranes: Assessing impact on membrane-solute interaction, *J. Membr. Sci.* 523: 346-354, 2017.
- [64] Singha, N.R., Kar, S., Ray, S., Ray, S.K., Separation of isopropyl alcohol-water mixtures by pervaporation using crosslink IPN membranes, *Chem. Eng. Process.* 48: 1020-1029, 2009.
- [65] Ruckenstein, E., Liang, L., Pervaporation of ethanol-water mixtures through polyvinyl alcohol-polyacrylamide interpenetrating polymer network membranes unsupported and supported on polyethersulfone ultrafiltration membranes: a comparison. *J. Membr. Sci.* 110: 99-107, 1996.

- [66] Bowen, T.C., Noble, R.D., Falconer, J.L., Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes, *J. Membr. Sci.* 245: 1-33, 2004.
- [67] Nawawi, M.G.M., Huang, R.Y.M., Pervaporation dehydration of isopropanol with chitosan membranes, *J. Membr. Sci.* 124: 53-62, 1997.
- [68] Zhang, S., Zou, Y., Wei, T., Mu, C., Liu, X, Tong, Z., Pervaporation dehydration of binary and ternary mixtures of n-butyl acetate, n-butanol and water using PVA-CS blended membranes, *Separation and Purification Technology* 173: 314 - 322, 2017.
- [69] Hilmioğlu, N.D., Tülbentci, S., Pervaporative separation of isopropyl alcohol/water mixtures: effects of the operation conditions. *Desal. W. Treat.* 48: 191-198, 2012.
- [70] Kusumocahyo, S.P., Sudoh, M., Dehydration of acetic acid by pervaporation with charged membranes, *J. Membr. Sci.* 161: 77-83, 1999.
- [71] Kurşun, F., Işıklan N., Development of thermo-responsive poly(vinyl alcohol)g-poly(N-isopropylacrylamide) copolymeric membranes for separation of isopropyl alcohol/water mixtures via pervaporation, *J. Ind. Eng. Chem.* Doi: 10.1016/j.jiec. 2016.07.011.
- [72] Li, H., Liao, J., Xiang, T., Wang, R., Wang, D., Sun, S., Zhao, C., Preparation and characterization of pH- and thermo-sensitive polyethersulfone hollow fiber

membranes modified with P(NIPAAm-MAA-MMA) terpolymer, *Desalination*, 309: 1-10, 2013.

- [73] Koriyama, T., Asoh, T.A., Kikuchi, A., Preparation of a thermoresponsive polymer grafted polystyrene monolithic capillary for the separation of bioactive compounds, *Coll. Surf. B: Bioint.* 147: 408-415, 2016.
- [74] Lee, C.H., Hong, W.H., Influence of different degrees of poly(vinyl alcohol) membrane on transport properties in pervaporation of IPA/water mixture, *J. Membr. Sci.* 135: 187-193, 1997.
- [75] Zhang, R., Su, Y., Peng, J., Fan, X., Jiang, Z., Zhao, X., Liu, J., Li, Y., Zhao, J., pH and temperature responsive porous membranes via an in situ bulk copolymerization approach, *Polym.* 55 (6): 1347-1357, 2014.
- [76] Huang, R.Y.M., Yeom, C.K., Pervaporation separation of aqueous mixtures using crosslinked polyvinyl alcohol membranes. III. Permeation of acetic acid-water mixtures. *J. Membr. Sci.* 58: 33-47, 1991.
- [77] Yu, J., Lee, C.H., Hong, W.H., Performances of crosslinked asymmetric poly(vinyl alcohol) membranes for isopropanol dehydration by pervaporation. *Chem. Eng. Proces.* 41: 693-698, 2002.

- [78] Park, J.Y., Jung, H.C., Raju, S.R. Moon, B.K., Jeong, J.H., Choi, H.Y., Kim, J.H., Facile solvothermal synthesis and polarity based tunable morphologies of ZnO nanocrystals. *Ceram. Int.* 39: 6599-6608, 2013.
- [79] Xiao, S., Huang, R.Y.M., Feng, X., Preparation and properties of trimesoyl chloride crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes for pervaporation dehydration of isopropanol. *J. Membr. Sci.* 286: 245-254, 2006.
- [80] Pandey, V.S., Verma, S.K., Behari, K., Graft [partially carboxymethylated guar gum-g-polyN-(hydroxymethyl) acrylamide] copolymer:From synthesis to applications. *Carboh. Polym.* 110: 285–291, 2014.
- [81] Liu, X.M., Pramoda, K.P., Yang, Y.Y., Chow, S.Y., He, C., Cholesteryl-grafted functional amphiphilic poly(N-isopropylacrylamide-co-N-hydroxymethylacrylamide): synthesis, temperaturesensitivity, self-assembly and encapsulation of a hydrophobic agent. *Biomaterials*, 25: 2619–2628, 2004.
- [82] Fundueanu, G., Constantin, M., Ascenzi, P., Poly(vinyl alcohol microspheres with pH- and thermosensitive properties as temperature-controlled drug delivery. *Acta Biom.* 6: 3899-3907, 2010.
- [83] Pizarro, G.C., Jeria, M., Marambio, O.G., Huerta, M., Rivas, B.L., Hydrophilic functional copolymers from N-maleoyl glycine and hydroxymethylacrylamide:synthesis, characterization and thermal properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 98: 1903-1908, 2005.

- [84] Verma, S.K., Pandey, V.S., Yadav, M., Behari, K., Grafting of N-(hydroxymethyl) acrylamide on to k-carrageenan: Synthesis, characterization and applications. *Carboh. Polym.* 102: 590-597, 2014.
- [85] Cheng, C., Wei, H., Zhang, X.Z., Cheng, S.X., Zhuo, R.X., Thermo-triggered and biotinylated biotin-P(NIPAAm-co-NHMAAm)-b-PMMA micelles for controlled drug release. DOI:10.1002 / jbm.a.31770.
- [86] Cheng, C., Wei, H., Shi, B.X., Cheng, H., Li, C., Gu, Z.W., Cheng, S.X., Zhang, Z.X., Zhuo, R.X., Biotinylated thermoresponsive micelle self-assembled from double-hydrophilic block copolymer for drug delivery and tumor target. *Biomaterials* 29: 497–505, 2008.
- [87] Rivas, B.L., Moreno-Villoslada, I., Synthesis and behaviour of two copolymers of poly[acrylamide-co-(N-(hydroxymethyl)acrylamide)] in ultrafiltration experiments. *Polym. Bull.* 44: 159–165, 2000.
- [88] Kaboorani, A., Riedi, B., Blanchard, P., Fellin, M., Hosseinaei, O., Wang, S., Nanocrystalline cellulose (NCC): A renewable nano-material for polyvinyl acetate (PVA) adhesive, *Europ. Polym. J.* 48: 1829-1837, 2012.
- [89] Fernandes, D.M., Hechenleitner, A.A.W., Lima, S.M., Andrade, L.H.C., Caires, A.R.L., Pineda, E.A.G., Preparation, characterization, and

photoluminescence study of PVA/ZnO nanocomposite films, Mater. Chem. Phys. 128:371-376.

- [90] Stenekes, R.J.H., Hennink, W.E., Polymerization kinetics of dextran-bound methacrylate in an aqueous two phase system, Polymer, 41: 5563-5569, 2000.
- [91] Feng, X.D., Guo, X.Q., Qiu, K.Y., Study of the initiation mechanism of the vinyl polymerization with the system persulphate/N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine, Macromol. Chem. 189: 77-83, 1988.
- [92] Guilherme, M.R., Silva, R., Rubira, A.F., Geuskens, G., Muniz, E.C., Thermo-sensitive hydrogels membranes from PAAm networks and entangled PNIPAAm: effect of temperature, cross-linking and PNIPAAm contents on the water uptake and permeability, React. Func. Polym. 61: 233-243, 2004.
- [93] Thakur, V.K., Thakur, M.K., Gupta, R.K., Development of functionalized cellulosic biopolymers by graft copolymerization Int. J. Biol. Macromol. 62: 44-51, 2013.
- [94] Işıklan, N, Kuşun, F., İnal, M., Graft copolymerization of itaconic acid onto sodium alginate using benzoyl peroxide, Carboh. Polym. 79: 665-672, 2010.
- [95] Liu, C., Wang, Q., Solid-Phase Grafting of Hydroxymethyl Acrylamide onto Polypropylene through Pan Milling. J. Appl. Polym. Sci. 78: 2191-2197, 2000.

- [96] Devi, D.A., Smitha, B., Sridhar, S., Aminabhavi, T.M., Novel crosslinked chitosan/poly(vinylpyrrolidone) blend membranes for dehydrating tetrahydrofuran by the pervaporation technique, *J. Membr. Sci.* 280: 45-53, 2006.
- [97] Solak, E.K., Şanlı, O., Separation characteristics of dimethylformamide/water mixtures using sodium alginate-g-N-vinyl-2-pyrrolidone membranes by pervaporation, *Chem. Eng. Proces.* 47: 633-641, 2008.
- [98] Adoor, S.G., Sairam, M., Manjeshwar, L.S., Raju, K.V.S.N., Aminabhavi, T.M., Sodium montmorillonite clay loaded novel mixed matrix membranes of poly(vinyl alcohol) for pervaporation dehydration of aqueous mixtures of isopropanol and 1,4-dioxane. *J. Membr. Sci.* 285: 182–195, 2006.
- [99] Kahya, S., Solak, E.K., Şanlı, O., Sodium alginate/poly(vinyl alcohol) alloy membranes for the pervaporation, vapour permeation and vapour permeation with temperature difference separation of dimethylformamide/water mixtures: A comparative study. *Vacuum*, 84: 1092-1102, 2010.
- [100] Burshe, M.C., Sawant, S.B., Joshi, J.B., Pangarkar, V.G., Sorption and permeation of binary water-alcohol systems through PVA membranes crosslinked with multifunctional crosslinking agents. *Sep. Purif. Tech.* 12: 145-156, 1997.
- [101] Liu, G., Jiang, Z., Cao, K., Nair, S., Cheng, X., Zhao, J., Goma, H., Wu, H., Pan, F., Pervaporation performance comparison of hybrid membranes filled

with two-dimensional ZIF-L nanosheets and zero-dimensional ZIF-8 nanoparticles, J. Membr. Sci. 523: 185-196, 2017.

[102] Toti, U.S., Aminabhavi, T.M., Different viscosity grade sodium alginate and modified sodium alginate membranes in pervaporation separation of water + acetic acid and water + isopropanol mixtures. J. Membr. Sci. 228: 199-208, 2004.

[103] Hua, D., Chung, T.S., Universal surface modification by aldehydes on polymeric membranes for isopropanol via pervaporation, J. Membr. Sci. 492: 197-208, 2015.

[104] Uragami, T., Shinomiya, H., Concentration of aqueous dimethyl sulfoxide solutions through a chitosan membrane by permeation with a temperature difference, J. Membr. Sci. 74: 183-191, 1992.

[105] Lee, K.R., Chen, R.Y., Lai, J.Y., Plasma deposition of vinyl acetate onto Nylon-4 membrane for pervaporation and evapomeation separation of aqueous alcohol mixtures. J. Membr. Sci. 75: 171-180, 1992.

[106] Petrucci, R.H., Harwood, W.S., Herring, F.G., Çeviri Editörleri; Uyar, T., Aksoy, S., Genel Kimya 1, 484, Palme Yayıncılık, Ankara, 2010.

[107] Parks, G.S., Barton, B., Vapor pressure data for isopropyl alcohol and tertiary butyl alcohol, contribution from the chemistry department of Stanford universty, 50: 24-26, 1928.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Fatma KURŞUN

Doğum Tarihi :1982

Yabancı Dil :İngilizce

Eğitim Durumu :

Lisans : Kırıkkale Üniversitesi (2005)

Yüksek Lisans : Kırıkkale Üniversitesi (2008)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl/Yıllar:

Cimedis Cihan İlaç Sanayi (2008-2009)

Kırklareli Üniversitesi (2010)

Yayınları (SCI) :

1. Kurşun Fatma, Işıklan Nuran (2016). Development of thermo-responsive poly(vinyl alcohol)g-poly(N-isopropylacrylamide) copolymeric membranes for separation of isopropyl alcohol/water mixtures via pervaporation. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, (41), 91-104. (Yayın No: 2850082)

2. Işıklan Nuran, Kurşun Fatma (2013). Synthesis and characterization of graft copolymer of sodium alginate and poly(itaconic acid) by the redox system. Polym. Bull.(70), 1065-1084. (Yayın No: 489137)
3. Işıklan Nuran, Kurşun Fatma, İnal Murat, Ercan Gülden (2011). pH responsive itaconic acid grafted alginate microspheres for the controlled release of nifedipine. Carbohydrate polymers (84), 933-943. (Yayın No: 489016)
4. Işıklan Nuran, Kurşun Fatma, İnal Murat (2010). Graft copolymerization of itaconic acid onto sodium alginate using benzoyl peroxide. Carbohydrate polymers (79), 665-672. (Yayın No: 488907)
5. Işıklan Nuran, Kurşun Fatma, İnal Murat (2009). Graft Copolymerization of Itaconic Acid onto Sodium Alginate Using Ceric Ammonium Nitrate as Initiator. Journal of Applied Polymer Science (114), 40-48. (Yayın No: 486878)

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan bildiriler:

1. Kurşun Fatma (2016). Permeation and Separation Characteristics of IPA/Water Mixtures Through Poly(vinyl alcohol)-g-Poly(N-Hydroxymethylacrylamide) Copolymer Membrane by Pervaporation, Evapomeation and TDEV. MACRO 2016 - 46th IUPAC WORLD POLYMER CONGRESS (Sözlü Bildiri) (Yayın No:2850087).
2. Kurşun Fatma (2013). Microwave Assisted Synthesis, Characterization of Thermo-responsive Poly(vinyl alcohol)-g-Poly(N-Isopropylacrylamide) Copolymer

and Its usage in Pervaporation. 44th World Chemistry Congress (Poster) (Yayın No:489597).

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan bildiriler:

1. Kurşun Fatma (2015). Poli(vinil alkol)-aşı-Poli(N-Hidroksimetilakrilamid) Kopolimerinin Sentezi, Optimizasyonu, Karakterizasyonu ve Pervaporasyonda Kullanımı. 27. Ulusal Kimya Kongresi, (Yayın No:1543210).
2. Kurşun Fatma (2014). Mikrodalga Destekli Poli(vinil alkol)-aşı-Poli(N-izopopilakrilamid) Kopolimerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Pervaporasyonda Kullanımı. V.Ulusal Polimer ve Bilim ve Teknolojisi Kongresi, (Yayın No:1083459).
3. Kurşun Fatma (2010). Karboksilik Asit Grupları Hidrolize Edilmiş İtakonik Asitin Sodyum Aljinata Redox Başlatıcısı İle Aşılması Ve Optimum Koşulların Belirlenmesi. III. Ulusal Polimer Bilim Ve Teknoloji Kongresi, (Yayın No:489419).
4. Kurşun Fatma (2008). Benzoil Peroksit Başlatıcısı Kullanılarak Sodyum Aljinat Üzerine İtakonik Asit Aşılması. XII. Ulusal Kimya Kongresi, (Yayın No:489291).
5. Kurşun Fatma (2008). İtakonik Asit Aşılmalı Sodyum Aljinat Mikrokürelerden Nifedipinin Kontrollü Salımı. XII. Ulusal Kimya Kongresi, (Yayın No:489253).

Araştırma Alanları : Polimer, Membran, Kontrollü ilaç salım sistemleri, Pervaporasyon, Evaporasyon, TDEV.