

FAZ DÖNÜŞÜM PROSESİYLE ASİMETRİK POLİMER MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI

Atilla EVCİN ⁽¹⁾ , Osman TUTKUN ⁽²⁾

⁽¹⁾ AKÜ, Uşak Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü AFYON

⁽²⁾ Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü SAKARYA

ÖZET

Membran, maddenin fazlar arasındaki transferine aktif veya pasif bir engel olarak hareket eden ve iki fazı ayıran bir ara faz olarak tanımlanmaktadır. Asimetrik membranlar gözenekli madde üzerine desteklenmiş mikrogözenekli ya da gözeneksiz yarı geçirgen tabakaya sahiptir. Bu çalışmada, membranlar selüloz asetat, poliviniliden florür ve poliakrilonitrilten hazırlanmıştır. Kuvvetli organik çözücüler döküm çözeltisinin hazırlanmasında çözücü olarak kullanılmıştır. Polimer çözeltisi bir bıçakla cam yüzey üzerine oda sıcaklığında dökülmüştür. Değişen bekletme sürelerin sonunda levha yüzeyi farklı sıcaklıklardaki koagülasyon banyolarına daldırılmıştır. Deneysel çalışmada membran morfolojisi ile döküm çözeltisi bileşimi, buharlaştırma ve koagülasyon ortamı gibi bazı membran parametrelerindeki ilişki taramalı electron mikroskop kullanılarak incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Membran, Polimer , Hazırlanması , Morfolojisi

PREPARATION OF ASYMMETRIC POLYMER MEMBRANES BY THE PHASE INVERSION PROCESS

ABSTRACT

A membrane has been defined as an intervening phase, separating two phase and/or acting as an active or passive barrier to the transport of matter between phases. Asymmetric membranes have a thin, finely microporous or dense permselective layer supported on a more open porous substrate. In this study, membranes are prepared from CA, PVDF and PAN. Forced organic solvents for the preparation of the casting solution. Polymer solutions were cast at room temperature on a glass plate with a knife. After exposure in air the plate was immersed in the coagulation bath. The morphology of membranes were

investigated in relation some preparation variables such as casting solution composition, evaporation conditions and coagulations conditions and examined with a scanning electron microscope.

Keywords : Membrane, Polymer, Preparation, Morphology

1. GİRİŞ

Membranlar fazlarına, yapılarına ve gözenekliliklerine göre sınıflandırılırlar. Bu sınıflandırma Tablo 1’de görülmektedir [1].

Tablo 1.1. Membranların Sınıflandırması.

MEMBRANLAR				
Fazlarına Göre		Yapılarına Göre		Gözenekliliklerine Göre
Katı	Sıvı	Simetrik	Asimetrik	
Seramik	Emülsiyon	Gözeneksiz	Gözeneksiz	Gözeneksiz
Metal	Destekli	Mikrogözenekli	Mikrogözenekli	Mikrogözenekli
Polimer				Gözenekli

Membranlarda ayırma faktörü, esasen bütün hallerde hem çözünürlük (sorpsiyon) hem de difüzyon faktörlerine dayanmaktadır [2]. Difüzyon, selektivitesi en küçük molekülleri tercih etmekte, sorpsiyon (çözünürlük) ise yoğunlaşabilir molekülü tercih etmektedir Küçük moleküllerin difüzyonu polimerlerin ve moleküllerin yapısına ve polimerik membranların hareket kabiliyetine bağlıdır [3].

$$P = S \times D \quad \dots\dots\dots(1.1)$$

$$\frac{P_A = S_A \times D_A}{P_B = S_B \times D_B} \Rightarrow \alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{S_A \times D_A}{S_B \times D_B} = \frac{S_A D_A}{S_B D_B} \quad \dots\dots(1.2)$$

Burada; P = Geçirgenlik S = Çözünürlük D= Difüzyon

α = Selektivite (geçirgenliklerin oranı)

Seçicilik (selektivite), hem çözünürlük sabiti oranı ve hem de difüzyon sabiti oranıyla verilir. Çözünürlük sabiti oranı, başlıca polimer ve içinden geçenlerin arasındaki etkileşimdeki fark

yardımıyla kontrol edilir. Diğer bir deyimle çözünürlük sabiti oranı morfoloji ve çok düzenli yapıdan etkilenmez [3].

1.1. Asimetrik Membranların Hazırlanması

Faz dönüşümü çözelti veya polimer çökeltilmesi olarak bilinen en önemli asimetrik membran hazırlama metodudur. Bir çözücüden polimer çökeltilmesi aşağıdaki gibi birkaç yolla gerçekleşir [4,5]. Bunlar:

- (i) Termal jelleşmeyle (soğutmayla) polimer çökeltilmesi
- (ii) Çözücü buharlaştırma ile polimer çökeltilmesi
- (iii) Su buharının emilmesiyle veya non-solvent banyoya daldırarak polimer çökeltilmesi.

Faz dönüşüm membranları polimer çözeltilerden hazırlanan gözeneksiz ve belli bir şekilde boşluk hacmine sahip membranlardır. Polimer çözeltilerden gözeneksiz membranların hazırlanması tamamen çözücü buharlaştırmasına dayanır. Faz dönüşüm prosesinde polimer çözeltisi iki faz içerisinde çöktürülür. Birincisi membran matrisini oluşturan polimerce zengin faz, diğeri ise membran gözenegini oluşturan polimerce zayıf çözücü fazıdır [6]. Faz dönüşüm metodunun işlem basamakları şunlardır [1] :

- Viskoz homojen polimer çözeltisinin hazırlanması
- Polimer çözeltisi filminin dökümü
- Çözücünün kısmen buharlaştırılması
- Polimer çökeltilmesi
- Tavlama işlemi

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler

Selüloz asetat (CA), poliakrilonitril (PAN) ve polivinilidenflorür (PVDF) gibi membran filmlerinin hazırlanmasında aşağıdaki kimyasal maddeler kullanılmıştır :

Selüloz Asetat : CA (Fluka, M_w : 37000 gr/mol, % 40 Asetil grup)
Poliviniliden florür : PVDF (Aldrich, M_w : 530000 gr/mol)
Poliakrilonitril : PAN (Aldrich)
Dimetilsülfoksit : DMSO (Fluka, M_w : 78.13 gr/mol, d = 1.10 gr/ml)
Dimetilformamid : DMF (Merck, M_w :73.10 gr/mol, d = 0.95 gr/ml)
Dimetilasetamid: DMAc (Fluka, M_w : 87.12 gr/mol, d = 0.94 gr/ml)
N-metil-2-pirolidon : NMP (Merck, % 99, d = 1.03 gr/ml)
Aseton : (Fluka, % 99, M_w : 58.08 gr/mol, d = 0.79 gr/ml)
Formamid : (Fluka, % 98, M_w : 45.04 gr/mol, d = 1.133 gr/ml)

2.2 Deneysel Metod

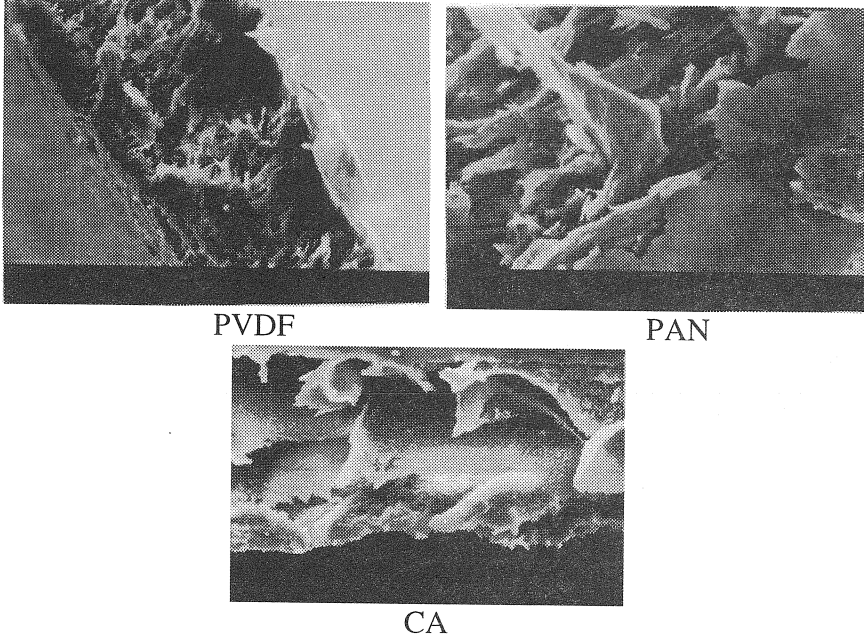
Bu çalışmada faz dönüşüm prosesinin üç farklı yöntemi de denendi. Polimer olarak selüloz asetat, poliviniliden florür, poliakrilonitril kullanıldı. Kuvvetli organik çözücülerde çözülen polimerler film haline getirilip, koagülasyon banyosunda membran oluşumu sağlandı.

Deneyde morfoloji üzerine çözücünün, polimer cinsi ve konsantrasyonun, döküm çözeltilisine katkıların, buharlaştırma süresinin, çökeltme yönteminin ve koagülasyon banyo ortamının etkisi incelendi. Polimer cinsi ve konsantrasyonunun etkisini görmek amacıyla % 15 polimer konsantrasyonundaki değişik polimerlerin çözeltileriyle % 3-5 ve 7 gibi farklı polimer konsantrasyondaki çözeltiler hazırlandı. Çözeltide kullanılan çözücü cinsinin etkisini görmek için % 15 PVDF'nin DMF , DMAc, DMSO ve NMP içerisindeki çözeltilerinden hazırlandı. Döküm çözeltilisine farklı miktarlarda ve cinslerde katılar katıldı çözeltiler hazırlandı. % 15 CA % 50 Aseton ve % 35 Formamid içeren çözeltilerin farklı buharlaştırma süresi sonunda membranlar hazırlandı. % 15 CA , % 50 Aseton ve % 35 Formamid içeren bileşimdeki çözeltiler üç farklı çökeltme metoduyla denenerek membranlar hazırlandı. % 8 PAN ve % 92 DMSO içeren polimer filmi farklı bileşim ve sıcaklıklardaki koagülasyon banyolarına daldırıldı.

3. SONUÇLAR

3.1. Polimer Cinsi Ve Polimer Konsantrasyonunun Membran Yapısına Etkisi

Polimerin cinsi, çözücüsü ve döküm çözelti bileşimleri farklı olduğundan gözenek dağılım ve büyüklüklerinde farklı yapı ortaya çıkmaktadır.

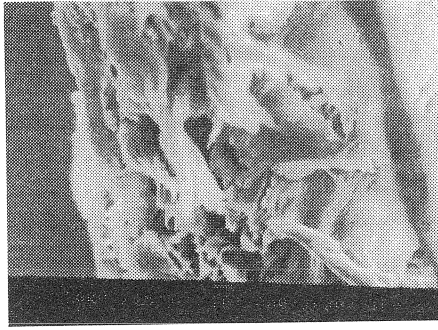


Şekil 3.1. Üç farklı polimer-çözücü sisteminin sudaki çökeltmeleri sonucu hazırlanan membranlarının arakesitlerinin SEM fotoğrafları

SEM fotoğrafları aynı büyütmede ve aynı konsantrasyonda olmasına rağmen Şekil 3.1. den PVDF membranının daha küçük ve CA membranının daha büyük gözeneğe sahip olduğu görülmektedir.

Şekil 3.2 'den görüleceği gibi membranda polimer konsantrasyonu azalırken büyük gözenekler oluşmakta, buna mukabil polimer konsantrasyonunun artmasıyla gözenekler küçülmektedir. Ayrıca polimer konsantrasyonunun artmasıyla membran kalınlığında artma

görülmektedir. Bu da polimer konsantrasyonu ve bileşiminin membran yapısını etkilediğini açıkça göstermektedir.



% 3



% 5



% 7

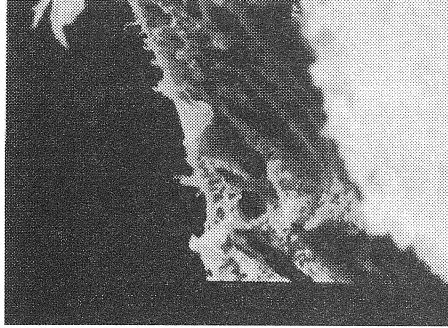
Şekil 3.2. Farklı bileşimlerdeki PAN 'in DMSO' daki çözeltisinden hazırlanan membranların arakesitlerinin SEM fotoğrafları. Oluşum şartları: 20 da. çözeltiliye daldırma Banyo sıcaklığı : 20°C su

3.2. Çözücünün Membran Yapısına Etkisi

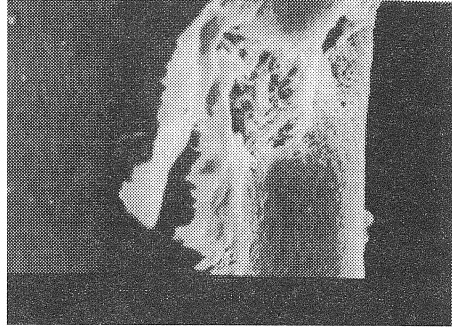
Şekil 3.3'den görüleceği gibi % 15 PVDF' nin içeren DMAc çözeltisinden elde edilen membranda gözenekler diğerlerine göre daha büyük olmasına rağmen % 15 PVDF içeren NMP çözeltisinden elde edilen membranda ise gözenekler daha küçük ve miktar bakımından daha fazladır.

Polimer, çözücü ve non-solvent arasındaki farklı etkileşimler sonucu çukur şekiller, boyutları ve membran kalınlığı çözücünün değişimiyle

farklılaştığından çözücünün membran yapısını etkilediği görülmektedir.



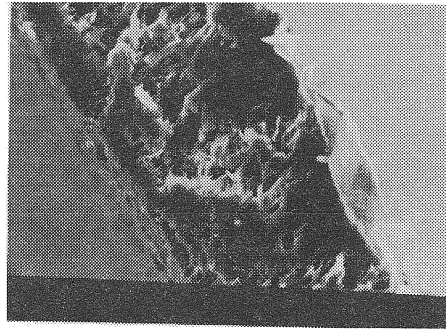
a : DMAc



b : DMF



c : DMSO



d : NMP

Şekil 3.3. Farklı çözücülerdeki % 15 PVDF çözeltisinden hazırlanan membranların arakesitlerinin SEM fotoğrafları.

3.3. Döküm Çözeltisine Katkılarının Membran Yapısına Etkisi

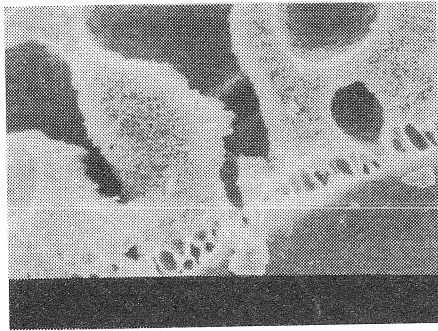
Şekil 3.4'den formamid miktarının artması ile membran gözeneklerinde artma görülmektedir.



a : 0.75 gr Formamid



b : 1.50 gr Formamid

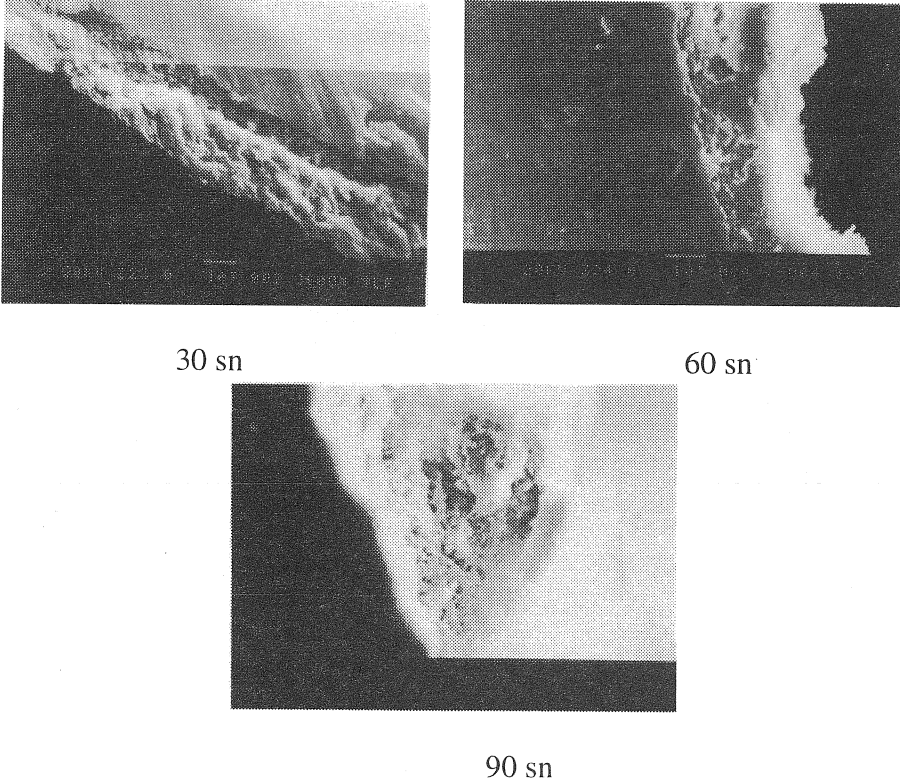


c : 2.25 gr Formamid

Şekil 3.4. (3.75 gr CA ve 18 cc Aseton) karışımına farklı miktarlardaki formamid katılmasıyla hazırlanan membranların arakesitlerinin SEM fotoğrafları

3.4. Buharlaştırma Süresinin Membran Yapısına Etkisi

Hazırlanan döküm çözeltisinin bir non-solvente daldırılmadan önceki buharlaştırma süresinin artmasıyla Şekil 3.5 'de görüldüğü gibi süngersi bir yapı ortaya çıkmaktadır.



Şekil 3.5. Farklı buharlaştırma sürelerinde hazırlanan membranların ara kesitlerinin SEM fotoğrafları.

3.5. Çökeltme Metodunun Membran Yapısına Etkisi

Şekil 3.6'da görüleceği gibi dört ayrı şekilde hazırlanan membranların yapılarında farklılıklar vardır. Non-solvente daldırarak hazırlanan membran şekilden görüleceği gibi daha büyük gözeneklere sahiptir.

4. KAYNAKLAR

- [1] **RAUTENBACH, R., ALBRECHT, R.**, Membrane Processes, John Wiley and Sons, New York, p.21,1989
- [2] **TUTKUN, OSMAN**, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Membran Prosesleri Ders Notları, 1995
- [3] **TSUJITA, Y.**, The physical Chemistry of Membranes, (Ed) Yoshihito Osada and Tsotomu Nakagawa, in Membrane Science and Technology, New York, pp 1-58, 1992
- [4] **BAKER, R.W., EYKAMP, W., KOROS, W.J., RILEY, R.L., CUSSLER, E.L., STRATHMANN, H.**, Membrane Separation Systems, A Research and Development Needs Assesment Final Report, Vol II, pp 1-40, Mart, 1990
- [5] **STRATHMANN, H.**, Preparation of Microporous Membranes by Phase Inversion Processes, in Membranes and Membrane Processes, (Ed) E.Drioli and M. Nakagaki, Plenum Press, New York, p 115, 1986
- [6] **KESTING, R.E.**, Porous Phase Inversion Membranes, in Synthetic Polymeric Membranes, (Ed) William G. Salo, Mc Graw-Hill Book Com., New York, pp 116-156, 1971