



**STİRENLENMİŞ YAĞ BAZLI YÜKLÜ MEMBRAN
HAZIRLAMA VE KARAKTERİZASYONUNUN
İNCELENMESİ**

Mehmet Semih BİNGÖL

Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı

Prof. Dr. Osman Nuri ATA

Doç. Dr. Neslihan Alemdar YAYLA

2019

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**STİRENLENMİŞ YAĞ BAZLI
YÜKLÜ MEMBRAN HAZIRLAMA VE
KARAKTERİZASYONUNUN İNCELENMESİ**

Mehmet Semih BİNGÖL

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı**

**ERZURUM
2019**



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**STİRENLENMİŞ YAĞ BAZLI YÜKLÜ MEMBRAN HAZIRLAMA VE
KARAKTERİZASYONUNUN İNCELENMESİ**

Prof. Dr. Osman Nuri ATA danışmanlığında, Doç. Dr. Neslihan Alemdar YAYLA'nın ortak danışmanlığında, Mehmet Semih BİNGÖL tarafından hazırlanan bu çalışma 23/05/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı – Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr.Ergün YILDIZ

İmza :

Üye : Prof.Dr.Osman Nuri ATA

İmza :

Üye : Dr.Öğr.Üyesi Zafer EKİNCİ

İmza :

Üye : Doç.Dr. Fatih DEMİR

İmza :

Üye : Dr.Öğr.Üyesi Ertuğrul ERKOÇ

İmza :

Üye : Dr.Öğr.Üyesi Ayşe KALEMTAŞ

İmza :

Üye: Doç.Dr.Neslihan ALEMDAR YAYLA

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 13.06.2019 tarih ve 24.38 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma BAP, projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 2015/145

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

STİRENLENMİŞ YAĞ BAZLI YÜKLÜ MEMBRAN HAZIRLAMA VE KARAKTERİZASYONUNUN İNCELENMESİ

Mehmet Semih BİNGÖL

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Osman Nuri ATA
Ortak Danışman: Doç. Dr. Neslihan Alemdar YAYLA

Bu çalışmada stiren, ayçiçek yağı ve grafen oksit kullanılarak katyon değiştirici membran hazırlanması ve hazırlanan numunelerin karakterizasyonu incelenmiştir. Çalışmada, literatürde ilk kez stirene, ayçiçek yağı ve grafen oksit katılarak daha iyi özelliklere sahip katyon değiştirici membran hazırlanması amaçlanmıştır.

Bu çalışmada polistiren bazlı heterojen katyon değişim membranları, döküm tekniği ile hazırlanmıştır. Membran hazırlanırken üretilen stirenlenmiş yağa katkı malzemesi olarak grafen oksit katılmıştır ve ardından sülfonlanmıştır. Polimer türü (polistiren-stirenlenmiş yağ), grafen oksit yüzdesi (%0,5-1-3-5) ve sülfonlanma süreleri(1-6-12-24 saat) gibi faktörlerin hazırlanan membranların özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Özellikle bu faktörlerin membranların su tutma kapasitesi, iyon değiştirme kapasitesi, temas açısı ve iletkenlik değerleri üzerine etkileri incelenmiştir. Hazırlanan membranların; kimyasal yapıları FT-IR ve NMR analizleriyle, yapısal ve morfolojik özellikleri SEM cihazıyla ve ısı özellikleride TGA analizi yapılarak karakterize edilmiştir.

Yapılan bu çalışmalar sonucunda, iyon değiştirme ve su tutma kapasitesi stirenlenmiş yağda, polistiren kullanılmasına göre daha yüksek çıkmıştır. Ayrıca grafen oksit ve sülfonlanma süresi arttıkça iyon değiştirme ve su tutma kapasitesinin de arttığı görülmüştür. Stirenlenmiş yağda, %3 grafen oksit konsantrasyonunda ve 24 saat sülfonlanma süresinde iletkenliğin en yüksek düzeyde olduğu tespit edilmiştir. Temas açısı sülfonlanma süresi arttığında azalmıştır. Elde edilen bu sonuçlara göre en uygun şartlar; grafen oksit %3, stirenlenmiş yağ kullanımı ve 24 saat sülfonlanma süresidir. Bu şartlarda hazırlanan katyon değiştirici membranın test hücresinde kullanılarak elektrokimyasal özellikleri bulunmuştur. Na⁺ iyonunun geçirgenlik ve akı özellikleri incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda yeni bir yöntemle katyon değiştirici membran elde edilmiştir.

2019, 112 sayfa

Anahtar Kelimeler: Polistiren, Ayçiçek yağı, grafen oksit, katyon değiştirici membran

ABSTRACT

PhD Thesis

INVESTIGATION OF STYRENATED OIL BASED POLAR MEMBRANE PREPARATION AND CHARACTERIZATION

Mehmet Semih BİNGÖL

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering
Department of Chemical Technologies

Supervisor: Prof. Dr. Osman Nuri ATA
Co-Supervisor: Assoc. Dr. Neslihan Alemdar YAYLA

In this study, the preparation of cation exchanger membrane using styrene, sunflower oil and graphene oxide and the characterization of the prepared samples were investigated. In this study, styrene, sunflower oil and graphene oxide were added for the first time in the literature to prepare the cation exchange membrane with better properties.

In this study, polystyrene based heterogeneous cation exchange membranes were prepared by casting technique. while the membrane was prepared, graphene oxide was added as an additive to the styrened oil produced and then sulfonated. Factors of such as polymer type, percentage of graphene oxide and sulfonation time were investigated what effects of prepared membranes on properties. In particular, the effects of these factors on water uptake capacity, ion exchange capacity, contact angle and conductivity values of membranes were investigated. Prepared membranes; The chemical structures were characterized by FT-IR and NMR analyzes, and their structural and morphological features were characterized by SEM and thermal properties by TGA analysis.

As a result, ion exchange and water uptake capacity were higher in styrenized oil than in polystyrene. In addition, as the amount of graphene oxide and sulphonation time increased, ion exchange and water uptake capacity increased. It has been determined that the highest level of conductivity in styrene oil, 3% graphene oxide concentration and 24 hours of sulfonation. Contact angle decreased when contact time increased sulfonation, Optimum conditions of these properties; graphene oxide: 3%, the use of styrenized oil and 24 hours of sulfonation. The electrochemical properties of the cation exchange membrane produced under these conditions were found. Na⁺ ion flux and permeability properties were investigated. As a result of the study, cation exchange membrane was obtained by a new method.

2019, 112 pages

Keywords: Polystyrene, Sunflower oil, graphene oxide, cation exchange membrane

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmam esnasında her konuda desteğini ve fedakârlığını esirgemeyen, tecrübeleri ve bilgisinden istifade ettiğim, çalışmayı titizlikle yöneten danışman hocam Sayın Prof. Dr. Osman Nuri ATA'ya ve ortak danışman hocam Sayın Doç. Dr. Neslihan ALEMDAR'A şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarım esnasında yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen Sayın Öğr. Gör. Emre ÇOMAKLI, Sayın Doktora Öğr. M.Raşit ÖNER ve Sayın Mak. Müh. Zülküf ÇUKUTLI'ye çok teşekkür ederim.

Yine tez çalışmam süresince yardım ve desteklerini esirgemeyen Kimya Mühendisliği bölümünün öğretim üyelerine de çok teşekkür ederim.

Hayatımda her şeyimi borçlu olduğum, öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevî her konuda desteklerini esirgemeyen fedakâr AİLEME saygılarımı sunar, onlara sonsuz teşekkürlerimi bildiririm.

Bu çalışmayı 2015/145 numaralı proje ile destekleyen Atatürk Üniversitesi BAP koordinasyon birimine teşekkür ederim.

Mehmet Semih BİNGÖL

Mayıs, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. Polimerler	5
2.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması.....	6
2.1.2. Polimerizasyon türleri	9
2.1.3. Polistiren.....	14
2.1.4. Polistiren özellikleri	14
2.2. Membranlar	16
2.2.1. Membran tarihçesi	16
2.2.2. Membran teknolojileri	17
2.2.3. Membran tipleri	19
2.2.4. Membran hazırlama yöntemleri	22
2.3. İyon Değiştirme	26
2.3.1. İyon değiştirmenin tarihçesi	26
2.3.2. İyon değişimi	27
2.3.3. İyon değiştiriciler	28
2.4. İyon Değiştiricilerin Genel Özellikleri	31
2.4.1. İşlevsellik.....	31
2.4.2. Kapasite	33
2.4.3. Seçicilik	34
2.4.4. Çapraz bağlanma	34
2.4.5. İyon değiştiricilerin fiziksel özellikleri	35
2.5. İyon Değiştiricilerin Uygulama Alanları.....	35

2.6. İyon Değişirici Membranlar	39
2.6.1. İyon değişim membranların yapısı	39
2.6.2. İyon değişirici membran prosesleri	41
2.6.3. İyon değişirici membranlarda ayırma işlemleri	41
2.6.4. İyon değişirici membran üretimi	42
2.7. Katyon Değişirici Membran Üretimi İle İlgili Yapılmış Literatür Çalışmaları	46
3. MATERYAL ve METOT	56
3.1. Malzemeler Temini	56
3.2. Deneylerin Yapılışı.....	56
3.3. Deney Planı	61
3.4. Üretilen Membranın Test Edileceği Hücre ve Deney Seti	63
3.5. Membranın Karakterizasyonu	65
3.5.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	65
3.5.2. H-NMR analizi	65
3.5.3. SEM analizi	66
3.5.4. Termal gravimetrik analiz	66
3.5.5. Su tutma kapasitesi	66
3.5.6. İyon değişirici kapasitesinin ölçülmesi	67
3.5.7. Temas açısının ölçümü	67
3.5.8. İletkenlik ölçümü.....	67
3.5.9. Üretilen membranın test hücresinde elektrokimyasal özelliklerinin bulunması	68
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	70
4.1. Karakterizasyon.....	70
4.1.1. FT-IR analiz sonuçları.....	70
4.1.2. NMR analizi	76
4.1.3. SEM görüntüleri	77
4.1.4. TGA analizi	78
4.1.5. Su tutma kapasitesi.....	80
4.1.6. İyon değiştirme kapasitesi	85
4.1.7. Temas açısı	90
4.1.8. İletkenlik analiz sonuçları	96

4.2. Hazırlanan Membranın Test Hücresinde Elektrokimyasal Özellikleri	98
5. SONUÇ	102
KAYNAKLAR	106
ÖZGEÇMİŞ	113



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

°	Derece
C	Santigrat
M	Molarite

Kısaltmalar

FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PS	Polistiren
PS-YAĞ	Stirenlenmiş yağ
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termal gravimetrik analiz

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Membranlar arasında moleküler taşınma mekanizmaları.....	1
Şekil 2.1. Ftalik anhidritin gliserol ile polimerizasyonu.....	7
Şekil 2.2. Jel Polimer	8
Şekil 2.3. Yoğunlaşma polimerizasyonu ile polyester oluşumu.....	10
Şekil 2.4. Yoğuşma polimerizasyonu yoluyla naylon 66 oluşumu.....	10
Şekil 2.5. Anyonik polimerizasyonun aşamaları	11
Şekil 2.6. Katyonik polimerizasyonun aşamaları	12
Şekil 2.7. Yayılma reaksiyonu	13
Şekil 2.8. Örnek bir sonlandırma şeması	13
Şekil 2.9. Polistiren yapısı	14
Şekil 2.10. Membran tiplerinin şematik gösterimi.....	21
Şekil 2.11. Su ve atık su için basınçla çalışan membranlar	22
Şekil 2.12. Düzenli delik boyutu ve dağılımı gösteren kazınmış bir membranın yüzeyi.	24
Şekil 2.13. Divinil benzen ile çapraz bağlanan sülfonlu polistirenin yapısı.....	32
Şekil 2.14. Formal dehit ile fenolün kopolimer yapısı.....	32
Şekil 2.15. Poliakrilik veya polimetakrilik asidin divinilbenzen ile kopolimer.	33
Şekil 2.16. Bir katyon değişim zarının yapısını gösteren şematik çizim.....	40
Şekil 2.17. Stiren-divinilbenzen katyon değiştirici membran.....	44
Şekil 2.18. Stiren-divinilbenzen anyon değiştirici membran.....	45
Şekil 2.19. Işınlanma Graft polimerizasyonu	46
Şekil 3.1. Stirenlenmiş yağ eldesi	57
Şekil 3.2. Deney düzeneği	57
Şekil 3.3. Grafen oksit ile stirenin etkileşimi.....	58
Şekil 3.4. Stirenlenmiş yağ-grafen oksitin oluşturma yöntemi.....	59
Şekil 3.5. Test Hücresinde kullanılan destek malzemesi.	60
Şekil 3.6. Hazırlanmış katyon değiştirici membran.....	61
Şekil 3.7. Deney seti	63
Şekil 3.8. Pompalama seti ve kontrol paneli.....	64

Şekil 3.9. Doğru akım güç kaynağı ve software ekran görüntüsü	64
Şekil 3.10. Hücre ve bileşenleri	65
Şekil 3.11. Deney akım şeması	69
Şekil 4.1. Polistiren FT-IR görüntüsü	71
Şekil 4.2. Karşılaştırılmış Polistiren ve polistiren-grafen oksit FT-IR görüntüsü	72
Şekil 4.3. Stirenlenmiş yağ FT-IR görüntüsü	73
Şekil 4.4. Polistiren ve stirenlenmiş yağ FT-IR görüntüsü	74
Şekil 4.5. Stirenlenmiş yağ ve Stirenlenmiş yağ-GO FT-IR görüntüleri	75
Şekil 4.6. Sülfonlanmış stirenlenmiş yağ- grafen oksit FT-IR görüntüsü.	76
Şekil 4.7. Stirenlenmiş yağın NMR analizi	77
Şekil 4.8. Elde edilen katyon değiştirici membranın SEM görüntüsü	78
Şekil 4.9. TGA analiz grafiği	79
Şekil 4.10. DTG analiz grafiği	80
Şekil 4.11. Su tutma kapasitesi sonuçları	81
Şekil 4.12. Polistiren-stirenlenmiş yağ bazlı membranların su tutma kapasitelerinin karşılaştırılması	82
Şekil 4.13. Grafen oksit oranına göre su tutma kapasitesinin değişimi	84
Şekil 4.14. Sülfolanma sürelerine göre su tutma kapasitesinin değişimi	85
Şekil 4.15. İyon değiştirme kapasitesi sonuçları	86
Şekil 4.16. Polistiren-stirenlenmiş yağ bazlı membranların iyon değiştirme kapasitelerinin karşılaştırılması	87
Şekil 4.17. Grafen oksit oranına göre iyon değiştirme kapasitesinin değişimi	88
Şekil 4.18. Sülfolanma sürelerine göre iyon değiştirme kapasitesinin değişimi	89
Şekil 4.19. Temas açısı görüntüleri	95
Şekil 4.20. Temas açısı analiz sonuçları	96
Şekil 4.21. İletkenlik sonuçları	98
Şekil 4.22. Test hücresinde iletkenliğin zamanla değişimi	99
Şekil 4.23. Zamanla akım ve voltaj değişimi	100
Şekil 4.24. Seyreltik taraftaki Na ⁺ molaritesinin zamanla değişimi	101
Şekil 4.25. Akının zamanla değişimi	101

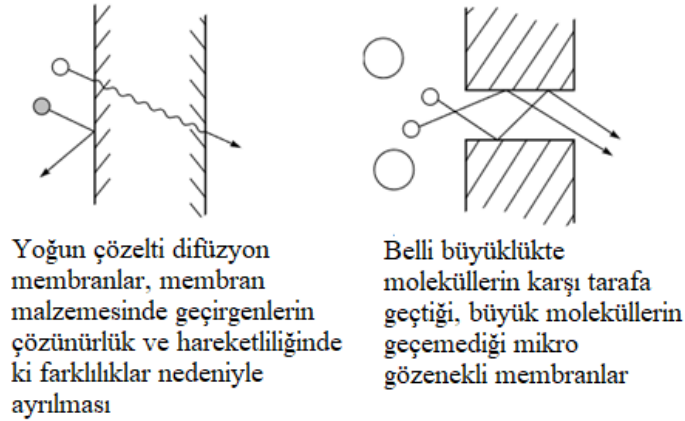
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Yaygın Polimerler.....	8
Çizelge 2.2. İtici kuvvetler, ayırma mekanizmaları ve membran işlemleri	18
Çizelge 2.3. Faz değişimi ile membran hazırlama yöntemleri.....	25
Çizelge 2.4. İyon değiştirici reçinelerin fonksiyonel grupları	31
Çizelge 3.1. Deney planı.....	62
Çizelge 4.1. Su tutma kapasitesi	81
Çizelge 4.2. İyon değiştirme kapasitesi sonuçları (%).....	86
Çizelge 4.3. Temas açısı analiz sonuçları:	90
Çizelge 4.4. İletkenlik analiz sonuçları.....	97

1. GİRİŞ

Membran teknolojisi ara yüzey teknolojisi olarak tanımlanabilmektedir. Bu teknoloji, sadece amaca yönelik seçilmiş tek bir hedef alanına yönelmekle kalmayıp farklı bilim dalları ve diğer disiplinler arasında da bir köprü rolü oynamaktadır. Örneğin, membran teknolojisi, malzeme bilimindeki prensiplerden faydalanırken aynı zamanda proses mühendisliğini ve kimya mühendisliğini de destekler. Uygulama alanının bu denli geniş olmasından dolayı, membran teknolojisinin geliştirilmesi, iyileştirilmesi oldukça önemli bir duruma gelmiştir.

Membranların en önemli özelliği, farklı türlerin geçirgenlik oranını kontrol edebilmeleridir. Geçirgenlik mekanizmasını tanımlamak için kullanılan iki model Şekil 1.1'de gösterilmektedir. Birincisi, geçirgenlerin membran malzemesinde çözündükleri ve daha sonra membran içinden bir konsantrasyon gradyanında dağıttığı çözelti difüzyon modelidir. Geçirgenler, membranda malzemelerin çözünürlüklerindeki farklılıklar ve malzemelerin membran boyunca yayılma hızlarındaki farklılıklar nedeniyle ayrılır. Diğer model, geçirgenlerin basınç tahrikli konvektifler tarafından küçük gözeneklerden geçirildiği taşınır modeldir. Ayrılma, geçirgenlerden birinin, diğer geçirgenlerin hareket ettiği membrandaki bazı gözeneklerden dışlanması (süzülmesinden) kaynaklanmaktadır.



Şekil 1.1. Membranlar arasında moleküler taşınma mekanizmaları

Membranların birçok çeşidi vardır. Bunlar mikrogözenekli, homojen, iyon değiştirici, asimetrik, simetrik, seramik, metal ve sıvıdır. Çalışmamızda inceleyeceğimiz iyon değiştirici membranlar yoğun ve mikrogözenekli olabilir. Genellikle mikrogözeneklere sahip iyon değiştiriciler kullanılır ve gözenek duvarları pozitif veya negatif yükler taşır. Sabit yükün işaretine göre anyonik ya da katyonik olabilir.

İyon değişim membranları eski zamanlardaki biyolojik membranlar kullanılarak incelenmiştir. İyon değişim membranlarının temel çalışmaları ve endüstriyel uygulamaları yarım asırdan daha önce başlamıştır. İyon değiştirme membranları elektrodializörde öncü bir rol oynar. Elektrodializ, tuzlu suyu tuzdan arındırma endüstrisindeki temel teknolojilerden biridir. Elektrodializ, aynı zamanda, demineralizasyon ve atık su veya endüstriyel atıkların yeniden kullanımı, amino asit çözeltilerinin hazırlanması, peynir altı suyu ve şeker likörünün demineralizasyonu gibi birçok alanda uygulanır. Ayrıca, membranlar, diğerlerinin yanı sıra elektrodializin ters çevrilmesi, bipolar membran elektrodializi, elektrotiyonizasyon, elektroliz, difüzyon diyalizi, yakıt hücresi gibi başarılı teknolojilerde uygulanır. Devam eden araştırma ve geliştirme çalışmaları sayesinde, iyon değişim membranları yaşam standartlarının iyileştirilmesine katkıda bulunur.

İyon değiştirme membranları, elektrodializde öncü bir rol oynar ve elektrodializ performansı büyük ölçüde iyon değiştirme membranlarının özelliklerine bağlıdır. Bir elektrodializde etkin bir şekilde işletilmesi için membran özelliklerini kesin olarak anlamak gerekir.

Membran üretiminde, literatürde mevcut olan çalışmalarda üstesinden gelinmeye çalışılan bir dezavantaj da membranın kullanım sürecinde, membran filmi üzerinde birtakım çatlakların oluşmasıdır. Asahi Chemical Co. tarafından geliştirilen ve stiren-divinil benzenin kullanıldığı yöntemde katyon ve anyon değiştirici membranların esneklik özellikleri yeterince iyi olmadığı için membran filminde birtakım kırılmalar olmuştur. Bu sorunu gidermek için yeni formülasyonlar geliştirilmeye çalışılmıştır. Yapılması planlanan bu çalışmada, literatürde mevcut olmayan yeni bir membran

formülasyonu geliştirerek, membran uygulamalarında karşılaşılan bu sorunun (film çatlamlarının, kırılmalarının) giderilmesi amaçlanmıştır. Bu yönü ile çalışmada, literatüre yeni bir yöntemle katyon değiştirici membran hazırlanmasını gerçekleştirmiştir.

Çalışmada, membranlara esneklik kazandırmak ve çatlamları önlemek amacıyla membran üretiminde yenilenebilir kaynaklar arasında olan bitkisel yağlar kullanılacaktır. Keten yağı, tung yağı, hint yağı gibi trigliserid yağlar yapılarındaki çift bağlar ve polimerizasyona sebep olan fonksiyonel grupları sayesinde polimer kaynağı olarak kullanılmaktadırlar. Trigliserid yağların çift bağları reaktivitelerini artırmak için epokside edilebilmekte veya hidroksil gruplarına dönüştürülmektedir. Yalnızca birkaç yağ, yapısında doğal olarak hidroksi veya epoksi gibi özel fonksiyonel gruplar içermektedir. Trigliserid yağların yapısında, C=C çift bağı, konjuge olmayan vinil grupları bulunmaktadır. Yağların yapılarında bulunan bu çift bağlar, polimerize plastikleri oluşturmak için, zincir büyüme mekanizması yoluyla kullanılmaktadırlar. Hidroksil ya da epokside fonksiyonel gruplar ise, polimer oluşturmak üzere uygun bifonksiyonel reaktantlarla polimerize edilebildiği için yağları önemli kılmaktadır. Bu iki özellik sayesinde yağlar, tek ana zincir yapısında elastikliği ve aynı zamanda plastikliği kontrol etmek için eşsiz bir kaliteye sahiptir. Adım büyüme polimerizasyonunda, hidroksil grupların çapraz bağlanması adeta birbirinin içine geçmiş polimer ağına (IPN) sebep olmaktadır. Yağların sahip olduğu bu özelliklerden yararlanılarak katyon değiştiricinin membran üretiminde kullanılacak olan polimerik matriksin içerisinde yer alması sağlanacaktır.

Ayrıca çalışma içerisinde oluşturulacak ve katyon değiştirici membran olarak kullanılacak polimer matriksin içerisine grafen oksit eklenecektir. Bilindiği üzere, grafen oksit üzerinde hidroksil ve karboksil gruplarını taşıyan hidrofilik bir yapıya sahip, mekanik ve kimyasal dayanıklılığı çok iyi olan ve nüfus ettirildiği polimer matriksinde bu dayanımlarını artıran bir dolgu maddesi olarak günümüzde oldukça ilgi çekmektedir. Sülfonatlanmış grafen (SG), kompozit katyon değiştirici membranlar için mükemmel bir inorganik dolgusu olarak kabul edilmektedir (Gahlot *et al.* 2014).

Böylece bu çalışmada; katyon değiştirici membran üretiminde, literatürde ilk kez kullanılacak olan ayçiçek yağı ve grafen oksit yukarıda belirtilen önemli katkıları sağlamış olacaktır. Bunlardan başka yine bu çalışmada, ayçiçek yağının ve grafen oksitin iyon değiştirici membranlar için önemli olan elektriksel özellikleri geliştirmesi amaçlanmıştır.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Polimerler

Polimerler, modern toplumda farklı uygulama alanlarına sahip çok yüksek moleküler ağırlıklı malzemelerdir. Polimerler, genellikle kovalent bağlarla birbirine bağlanmış birkaç yapısal birimden oluşur (Leidner 1981). Polimerler, monomer adı verilen küçük moleküler bileşiklerin kimyasal reaksiyonu ile elde edilir. Polimerlerin oluşturulması için monomerler ya reaktif fonksiyonel gruplara ya da reaksiyonu tekrar üniteler arasında gerekli bağlantıları sağlayan çift (ya da üçlü) bağlara sahip olmalıdır. Polimerik malzemeler genellikle yüksek mukavemete sahiptir; cam geçiş sıcaklığına sahiptir; kauçuk elastikiyeti sergiler; erimiş veya çözelti olarak yüksek viskoziteye sahiptir. Polimerlere ait bu eşsiz özelliklerin çoğunun kullanılması, polimerleri insanlık için son derece yararlı hale getirmiştir. Polimerler, yiyecek paketlenme, giyim, ev eşyaları, nakliye, tıbbi cihazlar, bilgi teknolojisi vb. alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

İpek, yün ve pamuk gibi doğal elyaflar binlerce yıldır kullanılmaktadır. Bu yüzyılda ise polimerler takviye edilmiş ve bazı durumlarda naylon gibi sentetik elyaflar ve akrilikler ile değiştirilmişlerdir. Nitekim kendi kendine oluşan suni ipek, başka şekillerde ticari plastikler ve filmler olarak yıllarca hizmet etmiş, doğal olarak oluşan bir polimer olan selülozun bir modifikasyonudur. Poliolenler, polyesterler, akrilikler, naylonlar ve epoksi reçineleri gibi sentetik polimerler, plastikler, polimerler, yapıştırıcılar ve koruyucu kaplamalar gibi kapsamlı uygulamaları içerir. Proteinler, deoksiribonükleik asit (DNA) ve mukopolisakaritler gibi biyolojik materyallerin de polimerler olduğu ilave edilebilir. Çalışmaya değer olan polimerler, materyal olarak davranışları metallere ve diğer düşük moleküler ağırlıklı materyallerden farklıdır. Sonuç olarak, büyük oranda kimyager ve mühendisler olmak üzere polimer biliminde resmî bir seyir gerektiren polimer içeren işlerle uğraşmaktadır (Burns 1982).

2.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması

Polimerlerin sınıflandırılmasında kullanılan en eski yöntemlerden biri polimerlerin ısı karşısında verdikleri tepkidir. Bu sistemde 3 tip polimer vardır: Termoplastikler, termosetler ve elastomer. İlkinde, polimerler ısıya karşı “erimektedir” ve soğutmada katılaşmaktadırlar. Isıtma ve soğutma döngüleri, polimeristik özellikleri etkilemeden birkaç kez uygulanabilir. Öte yandan, termoset polimerleri sadece ilk ısıtıldıkları zaman erir. İlk ısıtma sırasında polimer “sertleşir”. Bundan sonraki süreçte polimerler yeniden ısıtmada erimez fakat bozulurlar. Elastomerler ise her zaman şekilsizdir ve Tg’nin üstünde kullanılırlar. Şekline kalıcı hasar vermeden son derece büyük miktarlarda elastik olarak deforme olma özelliğine sahiptirler.

Polimerlerin önemli sınıflandırmasının biri de moleküler yapıya dayanmaktadır. Bu sisteme göre, polimer aşağıdakilerden biri olabilir:

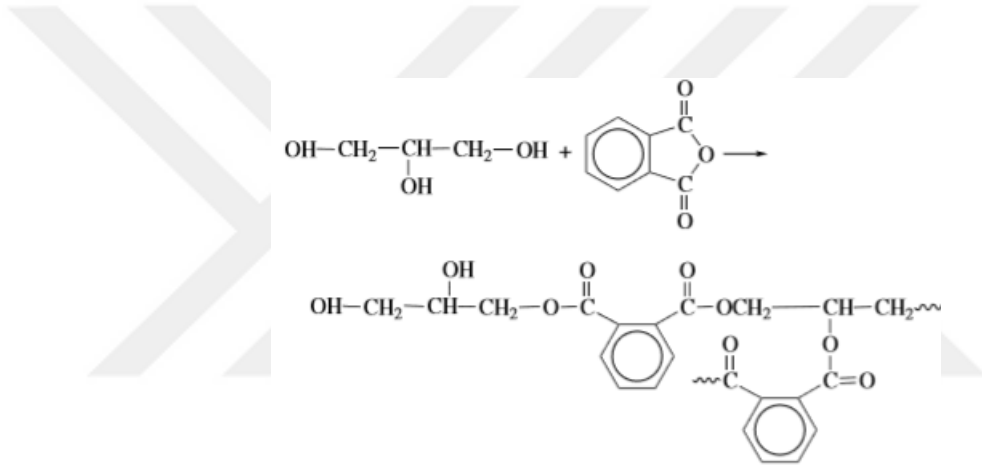
1. Doğrusal zincir polimer
2. Dallanmış zincirli polimer
3. Ağ veya jel polimer

Polimer oluşturmak için monomerlerin reaktif fonksiyonel gruplara veya çift veya üçlü bağlara sahip olması gerektiği zaten gözlenmiştir. Belirli bir monomerin işlevselliği, bu fonksiyonel grupların sayısı olarak tanımlanır; çift bağlar, 2 fonksiyonelliğine eşdeğer olarak kabul edilirken, üçlü bir bağ 4 fonksiyonelliğine sahiptir. Bir polimer oluşturmak için, monomer en azından iki fonksiyonlu olmalıdır; bifonksiyonel olduğunda, polimer zincirleri her zaman doğrusaldır. Tüm termoplastik polimerlerin esasen aşağıdaki gibi anlaşılan doğrusal moleküller olduğu belirtilmektedir (Kumar *et al.* 2003).

Doğrusal zincirlerde, tekrar birimleri güçlü kovalent bağlarla, farklı moleküller ise zayıf ikincil kuvvetlerle bir arada tutulur. Polimere termal enerji sağlandığında, ikincil kuvvetlerin üstesinden gelmeye çalışan moleküllerin rasgele hareketini arttırır. Tüm

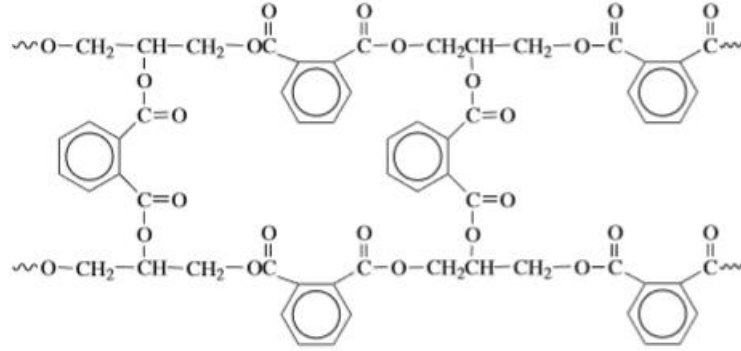
güçlerin üstesinden gelindiğinde, moleküller hareket etmekte serbest hale gelir ve polimer erir, bu da polimerlerin termoplastik yapısını açıklar (Kumar *et al.* 2003).

Dallanmış polimerler, dallardan rastgele yayılan dallarla doğrusal bir omurgaya sahip moleküller içerir. Bu malzeme sınıfını oluşturmak için, monomerin ikiden fazla yönden büyüme kabiliyetine sahip olması gerekir: Bu, başlangıç monomerinin 2'den büyük bir fonksiyonelliğe sahip olması gerektiği anlamına gelir. İkincisi üç işlevlidir. Örneğin, ftalik anhidritin gliserol ile polimerizasyonu, burada ikincisi üç fonksiyoneldir (Şekil 2.1) (Kumar *et al.* 2003).



Şekil 2.1. Ftalik anhidritin gliserol ile polimerizasyonu

Gösterilen dallanmış zincirler, yalnızca monomerlerin düşük dönüşümleri için oluşturulur. Bu şekilde oluşturulan polimerin gerçekten düşük molekül ağırlıklı olduğu anlamına gelir. Şekil 2.1’de büyük dönüşümlere tepki verilmesine izin verilirse polimer Şekil 2.2’da jel adı verilen üç boyutlu bir ağ haline gelir:



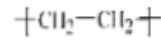
Şekil 2.2. Jel Polimer

Aslında, çok işlevli bir monomer ne zaman polimerize edilse; polimer, doğrusal bir zincir topluluğuyla, sonunda bir ağ (veya bir jel) polimeri oluşturan dallı zincir topluluğuna doğru gelişir. Açıkçası, jel polimer herhangi bir çözücü içinde çözülmez; fakat çözücünün moleküllerini kendi matrisine dâhil ederek şişer. Çizelge 2.1’de bazı polimerler ve yapıları gösterilmiştir (Kumar *et al.* 2003).

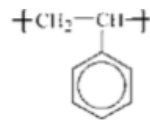
Çizelge 2.1. Yaygın Polimerler (Kumar *et al.* 2003)

Yaygın Termoplastikler

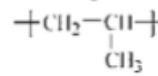
Polietilen



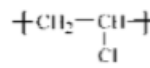
Polistiren



Polipropilen

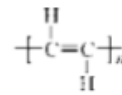


Polivinilklorid

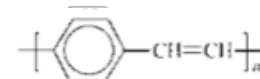


Elektronik Uygulamalarda ki Polimerler

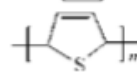
Poliastilen



Poli(p-fenil-vinil)

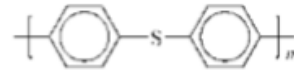


Polythiophene

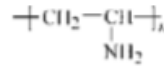


Çizelge 2.1. (devam)

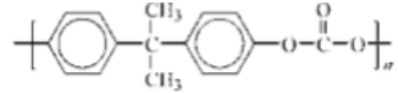
Polifenilsülfid



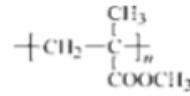
Polianilin

**Biomedikal Uygulamalar**

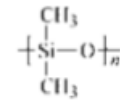
Polikarbonat



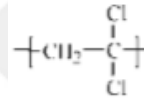
Polimetil methacrylate



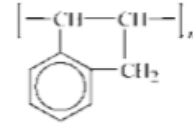
Silikon polimerler

**Özel Polimerler**

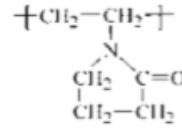
Polivinilid Klorid



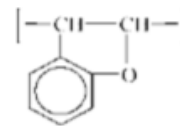
Polyindene



Polivinil Prolid



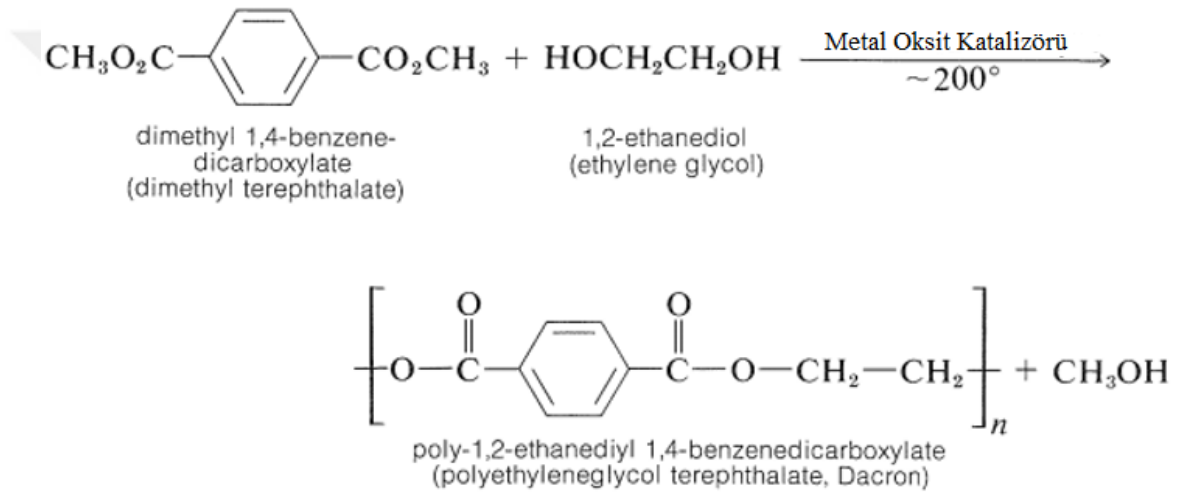
Coumarone polimer

**2.1.2. Polimerizasyon türleri**

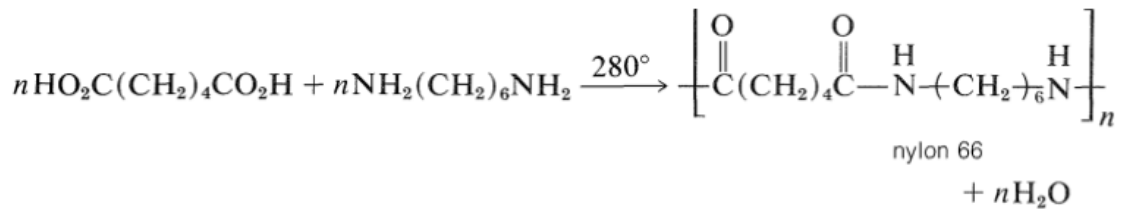
Sentetik polimerler, yoğunlaştırma polimerizasyonu ve ilave polimerizasyonu gibi farklı polimerizasyon türleri ile elde edilebilir. Ana polimerizasyon tipleri de çeşitli tekniklere sahiptir. Bu bölümde polimerizasyon teknikleri açıklanmıştır.

- **Yoğuşmalı polimerizasyon**

Prensip olarak yüksek polimerleri yapmak için çok çeşitli yoğuşma reaksiyonları vardır. Bununla birlikte, yüksek polimerler sadece yüksek verim veren reaksiyonlarda elde edilebilir ve bu sınırlama pratik herhangi bir öneme sahip olan yoğuşma reaksiyonlarının sayısını ciddi şekilde kısıtlar. Bu konu hakkında bazı yoğuşma polimerizasyon örnekleri Şekil 2.3 ve Şekil 2.4'de görülebilir.



Şekil 2.3. Yoğuşma polimerizasyonu ile polyester oluşumu.

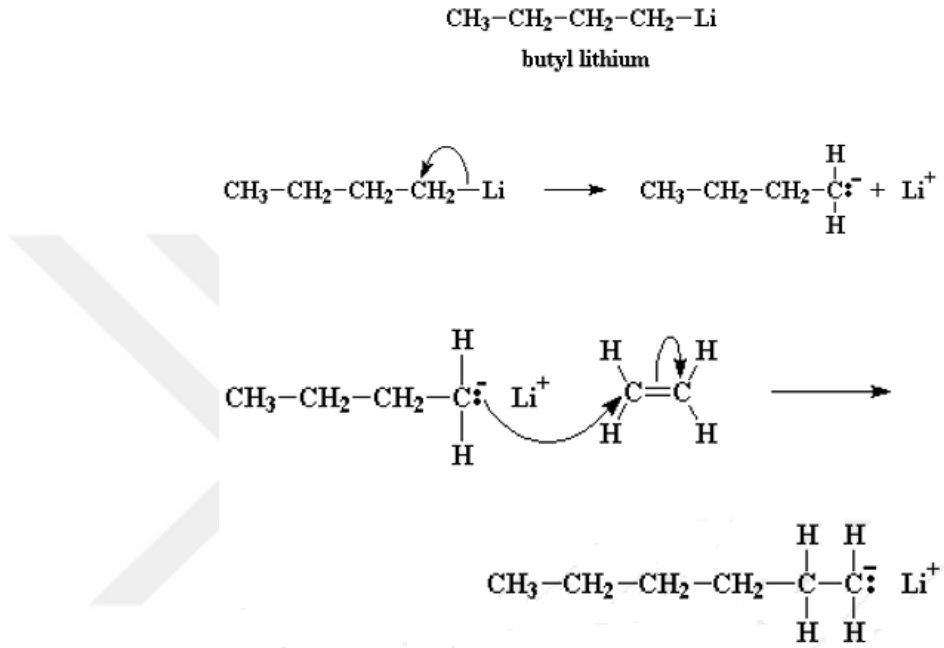


Şekil 2.4. Yoğuşma polimerizasyonu yoluyla naylon 66 oluşumu

- **İlave polimerizasyonu**

İlave polimerizasyon, radikal polimerizasyon ve iyonik polimerizasyon olarak adlandırılan iki ana parçaya sahiptir. Ayrıca, iyonik polimerizasyon katyonik polimerizasyon ve anyonik polimerizasyona bölünür.

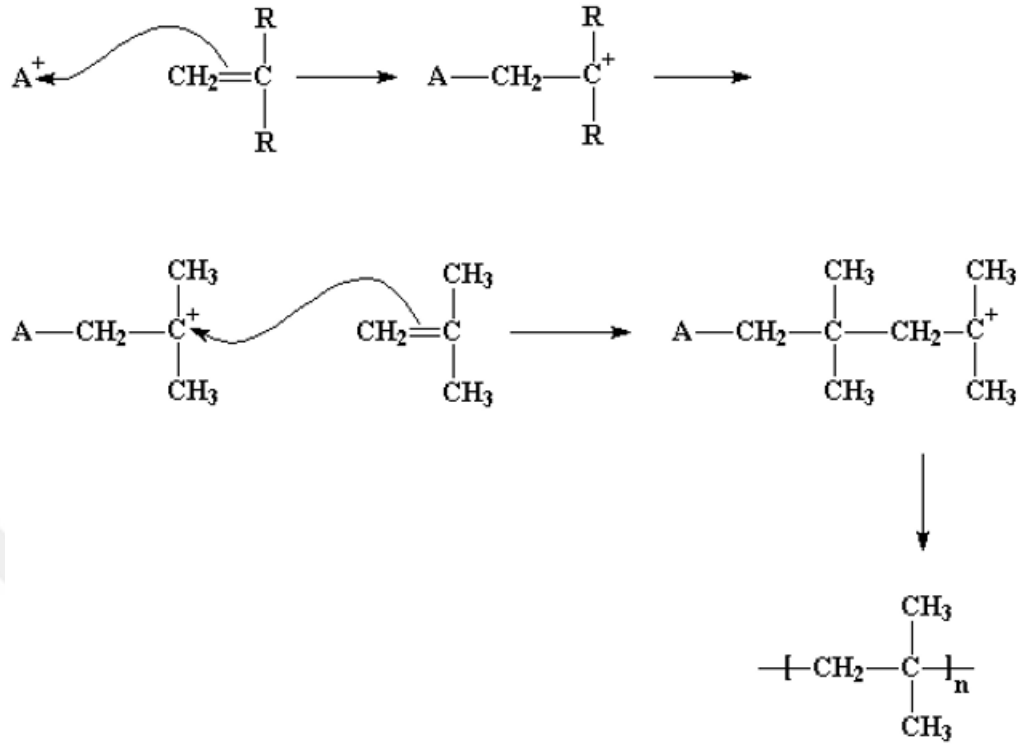
Polistiren ayrıca anyonik ve katyonik polimerizasyon ile sentezlenebilir; ancak bu çalışmada polistiren üretmek için radikal polimerizasyon kullanılmıştır. Anyonik polimerizasyonun aşamaları Şekil 2.5'de görülebilir.



Şekil 2.5. Anyonik polimerizasyonun aşamaları

Nem ve oksijen titizlikle dışarıda bırakılırsa, anyonik gruplar süresiz kararlıdır ve eğer daha fazla monomer eklenirse polimerizasyon devam eder. Bu nedenle, radikalın yol açtığı polimerizasyonun aksine "canlı polimer" adı, sadece yeni monomer ve taze başlatıcı ile yeniden başlatılabilir ve hatta mevcut zincirlerin uçlarında büyüme ile gelişemez (Singhal 2009).

Katyonik polimerizasyon aşamaları aşağıdaki şekilde gösterilebilir (Şekil 2.6). Sonlandırma genellikle karşı iyon ile tek moleküllü düzenlemesi aracılığıyla gerçekleşir. Bu işlemde karşı iyonun bir anyonik kısmı, propagating zincir ucuyla birleşir. Bu sadece büyüyen zinciri inaktive etmekle kalmaz, aynı zamanda başlatıcı-ortak başlatıcı kompleksinin konsantrasyonunu azaltarak kinetik zinciri de sonlandırır (Ebewele 2000).



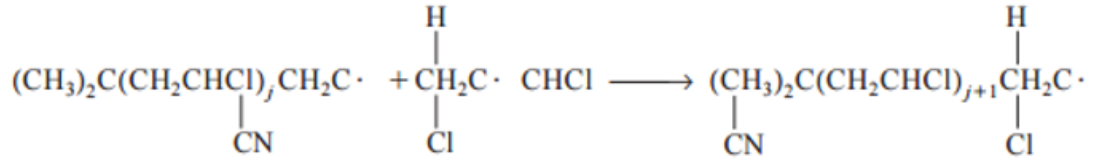
Şekil 2.6. Katyonik polimerizasyonun aşamaları

- **Radikal polimerizasyon**

Radikal polimerizasyonun bir başlatıcıya ihtiyacı vardır ve bu başlatıcı bir kerede bir tekrar eden ünite ekleyerek ilerler.

Başlatma: Radikal polimerizasyonlar farklıdır çünkü polimer zincirinin büyümesini başlatmak için bir başlangıç adımı gereklidir (Choi *et al.* 1988). Başlatma serbest radikallerin oluşturulması için yumuşak bir şekilde ayrılan az miktarda bir kimyasalın eklenmesiyle gerçekleştirilebilir. Başlatıcılar tek işlevli olabilir ve aynı serbest radikali yapabilirler. Aksine, başlatıcılar çok işlevli olabilir ve farklı radikaller yapabilirler. Çok fonksiyonlu başlatıcılar birden fazla değişken grup içerir.

Yayılma: Yayılma ilerlemesi bir monomer ve bir radika arasında gerçekleşir. Bir yayılma reaksiyonu örneği Şekil 2.7'de gösterilebilir.



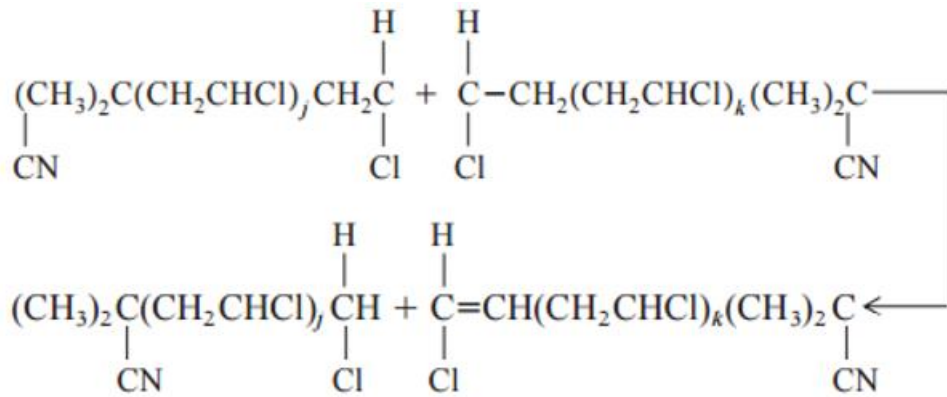
Şekil 2.7. Yayılma reaksiyonu

Özel reaksiyon hızlarının (k_p) her bir monomerin büyüyen zincirine eklenmesi için ayırt edilemeyeceği varsayılmaktadır. Bu genellikle iki veya daha fazla monomer R1'e eklendiğinde ve düşük monomer dönüşümleri için mükemmel bir varsayımdır. Özel reaksiyon oranı ki bu sıklıkla k_p 'ye eşittir.

Sonlandırma: Sonlandırma için, ölü polimerler iki mekanizma ile elde edilebilir;

1. İki büyüyen polimerin eklenmesi (birleştirme),
2. Orantısızlık ile sonlandırma.

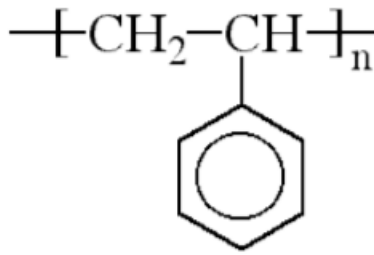
Sonlandırma için bir örnek, Şekil 2.8'de görülebilir;



Şekil 2.8. Örnek bir sonlandırma şeması

2.1.3. Polistiren

Polistiren; polietilen, polipropilen ve polivinilklorürü de içeren standart termoplastik gruba aittir. Polistiren Şekil 2.8’de gösterilen formül ile iyi elektriksel ve nem direncine sahip ataktik, amorf, ucuz, sert, kolay kalıplanmış bir polimerdir (Richardson *et al.* 2004). Şekil 2.9’da polistirenin yapısı gösterilmiştir;



Şekil 2.9. Polistiren yapısı

Benzen halkasının zincir sertleştirici etkisi nedeniyle, ticari malzemelerin Tg'si 90-100°C aralığındadır ve izotaktik polimerler benzer değerlere sahiptir (yaklaşık 100°C). Bu Tg değerinin ve polimerin amorf yapısının bir sonucu, oda sıcaklığında sert ve saydam bir malzemeye sahip olmasıdır. Yumuşama noktasının üstünde şeffaf polistiren, kolayca eriyebilen bir halde bulunur. Enjeksiyon kalıplama veya ekstrüzyon gibi tekniklerle işlenir. Küçük miktarlarda yağlayıcılar dâhili veya harici olarak işleme yardımcıları olarak kullanılabilir. Antistatik ajanlar, UV stabilizatörleri, renklendiriciler, uyumlulaştırıcılar ve cam elyafların ilavesi de yaygındır.

2.1.4. Polistiren özellikleri

Polistirenin Genel Özellikleri ve Uygulamalar

Polistirenler, bir ekstruderde polimerizasyon ile ticari olarak üretilmiştir (Fink, 2013). Polistiren petrolden, sürdürülebilir olmayan, yenilenemeyen, ağır kirlenen ve çabuk solmayan bir metadan üretilmiştir. Enerji tüketimi, sera gazı etkisi ve toplam çevresel etki

kategorilerinde polistiren üretiminin çevresel etkileri, alüminyumun ardında ikinci sırada yer almaktadır.

Polistiren biyolojik olarak bozulmaz. Polistiren için çevrede veya bir depolama sahasında bozulma yüzlerce yıl sürer. Polistiren, çöplüklerde kâğıttan daha fazla yer kaplar; su veya mekanik kuvvetler karayı ihlal ettiğinde çevreye yeniden girer. Polistiren, insanlar için tehlikeli olan zehirli maddeler olan stiren ve benzen, kuşku karsinojenler ve nörotoksinleri içerir.

Yaygın olarak "Styrofoam" adıyla bilinen polistiren köpüğü, petrol bazlı bir plastik malzeme olan polistirene bir şişirme maddesinin eklenmesiyle oluşturulur. Polistiren köpük, iyi yalıtım özelliklerine sahip, hafif (yaklaşık %95 hava) bir malzemedir ve içecekleri nakliye sırasında koruyan malzemelere sıcak veya soğuk tutan bardaktan elde edilen her türlü ürünlerde kullanılır.

Yaygın olarak kullanılan iki tip polistiren vardır: EPS (genişlemiş polistiren) ve XPS (ekstrüde polistiren). Aynı plastikten üretilmiştir (polistiren), ancak üretim süreçleri farklıdır. EPS, genişletilmiş ve kaynaşmış küçük elektrikli "boncuklar" olarak başlar, elektrikli cihazlar için koruyucu ambalaj gibi ürünler oluşturur.

XPS, sürekli bir erimiş malzeme kütlesi olarak başlar; daha sonra, süpermarketdeki taze et kesimleri için paketlenmiş öğle yemeği kutuları ve tepsiler gibi ürünlere dönüşür. XPS, genellikle gıda ile kontamine olduğundan ve geri dönüşümü mümkün olmayan yağdan dolayı az geri dönüşüm özelliğine sahiptir (Biron 2007).

Polistirenin bir bileşeni olan stiren, tıbbi kanıtların ve ABD Gıda ve İlaç Dairesi'nin polistiren kaplardan yiyecek ve içeceklerle liçler önerdiği bilinen bir tehlikeli maddedir. Polistiren gıda kapları, sıcak yiyecek veya içecek, alkol, yağlar ve asidik gıdalar ile temas ettiğinde, insan kirlenmesine neden olan ve insanlara doğrudan bir sağlık riski teşkil eden Stiren suyu kaplar. Bu yüzden, plastik çıkış konteynırlarının bir mikrodalgada ısıtılması

tavsiye edilmez. Stiren, insan sağlığını potansiyel olarak tehdit eden şüpheli bir kanserojen ve nşrotoksindir.

1986 yılında yapılan bir çalışmada EPA tarafından test edilen her erkek, kadın ve çocuğun yağ dokusunda saptanmıştır. Stiren, insan doku ř örneklerinde ve insan emziren sşt ř örneklerinde bulunmuştur (Biron 2007).

CD kapakları ve plastik bardaklar polistiren polistirenden yapılır. Bu polimerin, serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenen berrak bir kırılğan plastik olduğu bilinmektedir. Stirolşn serbest radikal polimerizasyonunu başlatmak için benzoil peroksit gibi bir başlatıcı kullanılır. Radikal başlatıcı, stirenin polimerizasyonunu başlattığında, polimer zincirini ‘‘gşlendiren’’ yayılma meydana gelir. Polimer zinciri ‘‘břyřdřđünde’’ ve istenen bir uzunlukta veya molekşler ağırlığa sahip olduğunda polimerizasyon sona erdirilir. Polimer daha sonra izole edilmiş, muhtemelen saflaştırılmış, karakterize edilmiş ve malzeme kullanımı için kullanılmıştır (Wşnsch 2000).

2.2. Membranlar

2.2.1. Membran tarihçesi

18 ve 19. yşzylda membran işlemleriyle ilgili bazı araştırmalar yapılmasına rağmen, şretilen ilk patentli membran 1920’lerde mikro gşzenekli membranlardır. 1950’ye kadar olan membranlar laboratuvar şleğinde kullanılmıştır. Membran filtrasyonu, 1950’lerde sıvı farmasştiklerin ve intravenşz solşsyonların sterilizasyonu için kullanılmaya başlandığında, ABD Halk Sağlığı Hizmeti (ABD PHS) 1957’de bakterileri ayırmak için membran kullanmıştır.

Daha sonra, meyve suyu, sşt şrşnleri, bitkisel yağlar gibi şrşnlerin arıtılması, konsantre edilmesi, saflaştırılması veya sterilize edilmesi için gıda işleme endşstrilerinde membran filtrasyonları kullanılmıştır.

Membran filtrasyonu ayrıca yağlı atık su arıtma, kostik asit ve tuzlu su geri kazanımı ve çeşitli diğer endüstriyel atık akımlarının iyileştirilmesi veya geri kazanımı gibi endüstriyel işlem ve atık arıtımı için kullanılmaya başlanmıştır. Mikrobiyolojik kirlenme ile ilgili endişelerden dolayı, 1980'lerde içme suyu için membran filtrelemesine ilgi duyulmuştur. ABD'de içme suyu üretimi için 225m³/d kapasiteli ilk membran filtrasyon tesisi 1987 yılında Colora'daki Keystone Resorts'ta ve 250 m³/d kapasiteli tesis 1988 yılında Fransa'da kurulmuştur. 1993 yılına kadar, membran sistemlerinin kullanımı hala yavaştı ki sadece ABD'de 3800 m³/d'den daha düşük kapasiteye sahip olan sekiz sistem kurulmuştur. 1993 yılında, geleneksel su arıtma tesisinde *Cryptosporidium oocysts* geçerek 400.000'den fazla hastalık ve 50 ölüme neden olmuştur. Bu olaydan sonra önemli bir membran muamelesi ihtiyacı ortaya çıkmıştır; zira membran filtrasyonu partikülleri süzerek çıkarır, bu da tam protozoanın temin edildiği anlamına gelir. Ardından membran filtrasyon tesislerinin kurulumunda kapasitesi yılda %50 ile %100 arasında artarak hızlı bir artış ile gerçekleşmiştir. O zamandan beri membran filtrasyonundaki ilgi devam etmektedir (Crittenden *et al.* 2012). Günümüzde membran teknolojileri; çevresel kalite kontrolü, kaynak geri kazanımı, kirlilik önleme, enerji üretimi ve çevresel izleme için büyük bir rol oynamaktadır (Wiesner *et al.* 2007). Son yıllarda inorganik nanometre boyutlu parçacıklar ayırma membranının modifikasyonu için büyük bir popülerlik kazanmıştır (Li *et al.* 2007). Bunlar arasında titania, yüksek su akışı, yarı iletkenlik, kataliz ve fotokatalitik membran reaksiyonlarındaki potansiyel uygulamaları gibi kendine has özellikleri nedeniyle dikkat çekicidir (Ding *et al.* 2006).

2.2.2. Membran teknolojileri

Kimyasal bileşenlerin ayrıştırılması ve saflaştırılması, teknolojik endüstrilerdeki en büyük zorluklardan biridir. Gıda ve ilaç şirketlerinde yüksek kaliteli ürünler üretmek, endüstriyel atıklardan toksik ya da değerli bileşenleri çıkarmak veya geri kazanmak için hassas ayırma işlemi istenir.

Ayrıca, istenmeyen bileşenlerin ve organizmaların içme suyundan ayrılması, içme suyu endüstrilerindeki ve atık su arıtma tesislerindeki en büyük zorluktur. Bu amaçla damıtma,

çökeltme, kristalizasyon ekstraksiyonu vb. gibi ayırma tekniklerinin çoğu icat edilmiştir (Morgan 1965). Son yıllarda, geleneksel ayırma tekniklerinin yerini yarı geçirgen membran almıştır (Maruf 2014).

Tipik olarak, kalınlıklarından çok daha büyük yanal boyutlara sahip olan zarlar, kütle taşınmasının çeşitli itici güçler altında gerçekleştiği yarı geçirgen bir bariyer sağlar (Petersen 1993).

Günümüzde çeşitli membranlar, deniz ve acı sudan içme suyu üretmek, endüstriyel atıkların temizlenmesi ve değerli kimyasal bileşenlerin geri kazanılması, gıda ve ilaç şirketlerinde fraksiyonat moleküler karışımları ve petrokimyasal süreçte ayrı gazlar ve buharların geri kazanılması için büyük ölçekte kullanılmaktadır (Baker, 2004; Lau *et al.* 2012). Membran ayırma işlemi kütle transferi için kullanılan membran tipi ve itici güç ile karakterize edilir. Membranlar, bir bileşenin diğerinden daha kolay bir şekilde taşınmasına, membranın fiziksel ve kimyasal özelliklerini ve bileşenlerin nüfuzunu kontrol ederek seçici olarak izin verir (Glaser *et al.* 1983; Fritzmann *et al.* 2007). Membran boyunca farklı taşıma süreçleri besleme tarafındaki tek tek bileşenlere etki eden itici kuvvetin bir sonucu olarak gerçekleşir. Bu itici kuvvetler, ayırma mekanizması ve membranın gözenek boyutu ile birlikte Çizelge 2.2’te verilmiştir.

Çizelge 2.2. İtici kuvvetler, ayırma mekanizmaları ve membran işlemleri (Rana *et al.* 2010).

Membran İşlemi	İtici Güç	Mekanizması
Mikrofiltrasyon	Basınç	Elek
Ultrafiltrasyon	Basınç	Elek
Nanofiltrasyon	Basınç(Kimyasal potansiyel	Elek+Difüzyon
Ters Osmoz	Basınç(Kimyasal potansiyel	Difüzyon
Diyaliz	Konsantrasyon	Difüzyon
Elektrodiyaliz	Elektrisel Potansiyeli	İyon değiştirme
Pervaporasyon	Konsantrasyon	Buharlaştırma

Tüm membran prosesleri, membranın kendisinin ötesinde, nüfuz akışına karşı ek dirençlere maruz kalır ve bu nedenle sistem performansının sabit kalması için, direnç üzerindeki ilave enerjinin basınç veya aktivite gradyanı biçiminde sağlanması gerekir.

Membran sistemlerini olumsuz etkileyen birçok faktör vardır ve bunlar genellikle üç gruba ayrılabilir. Örneğin; çözelti kimyası, membran özellikleri ve çalışma koşulları. Bu faktörler kendi aralarında da etkileşime girebilir ve bu nedenle membranların direncini tahmin etmek genellikle çok karmaşık olabilir.

2.2.3. Membran tipleri

Membranlar farklı yönleri dikkate alınarak sınıflandırılabilir. İlk sınıflandırma köken olarak, biyolojik veya sentetik membranlarla ilgilidir. Bu iki membran türü yapı ve işlevsellik bakımından birbirinden tamamen farklıdır (Mulder 1996). İkinci olarak, sentetik membranlar organik ve inorganik olarak sınıflandırılabilir membranlardır. En önemli membran malzemesi sınıfı organiktir (esas olarak polimerik malzemeler). İnorganik membranlar seramik, cam veya metalik olabilir. İnorganik membranlar genellikle polimerik zarlardan daha iyi kimyasal ve termal stabiliteye sahip olsalar da, membran malzemesi olarak kullanımları sınırlıdır. Seramik membran mikro gözenekli membranların belirli bir türüdür. Solvent ve termal stabiliteye karşı direncin gerekli olduğu mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon uygulamaları için kullanılır.

Membranların başka bir sınıflandırması, morfoloji veya yapıya dayanmaktadır. Membranların ayırma mekanizması membran yapısına bağlı olduğundan, bu çok belirgin bir sınırdır (Mulder 1996).

Morfolojiye göre iki çeşit membran ayrılabilir; simetrik ve asimetrik zarlar.

Simetrik membranlar; gözenekli veya yoğun olabilirler. Kalınlıkları 10-200 µm arasında seçilebilir.

Gözenekli membranlar; fonksiyon ve yapı olarak simetrik mikro gözenekli membranlar ticari filtrelerle benzerdir. Kaba, boşluksuz konfigürasyona ve rastgele dağılmış, birbirine bağlı gözeneklere sahiptir. Ticari membranlardan farkı, çapı 0.01 ile 1 mikrometre arasında olan çok küçük gözenek boyutudur (Baker 2004). Membranın en

büyük gözeneklerinden daha büyük olan parçacıklar, membran gözenek büyüklüğünün dağılımına bağlı olarak nispeten reddedilmektedir. İlaveten, zarın en küçük gözeneklerinden çok daha küçük parçacıklar, zarları çaprazlar. Bu nedenle, mikro gözenekli membranlarda çözünenlerin ayrılması moleküler büyüklüğe bağlıdır.

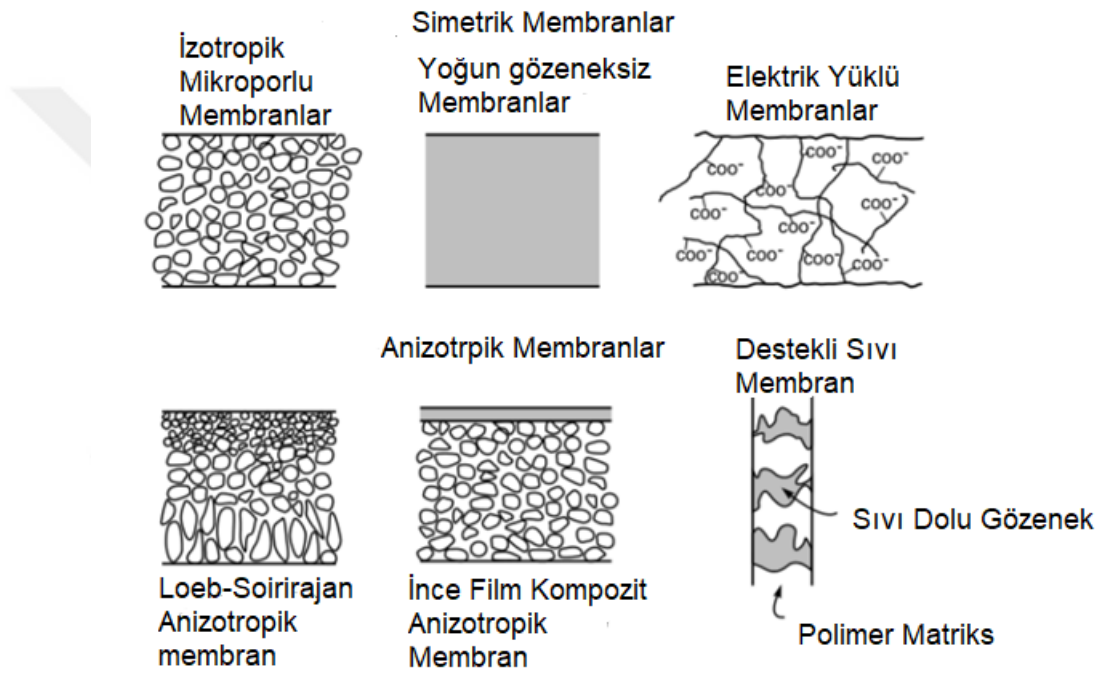
Yoğun membranlar; genellikle gözeneksiz membranlar olarak düşünülür. Membran malzemesindeki difüzivite ve çözünürlük, membran içindeki taşıma oranını doğrudan belirler. Yoğun membranlar çoğunlukla gaz ayırma, ters osmoz ve pervaporasyon membranlar için kullanılır. Genel olarak, bu membranlar akışı arttırmak için anizotropik yapılara sahiptir.

Elektriksel olarak yüklenen membranlar; elektrik yüklü membranlar yoğun veya mikro gözenekli olabilir, ancak genellikle çok ince mikro gözeneklidir, gözenekli duvarlar sabit pozitif veya negatif yüklü iyonlar taşır. Sabit pozitif yüklü iyonlara sahip bir membran, anyon değiştirici zar olarak adlandırılır çünkü etraftaki sıvıda anyonları bağlar. Benzer şekilde, sabit, negatif yüklü iyonları içeren bir membran, katyon değişim membranı olarak adlandırılır. Yüklü membranlarla ayırma, esas olarak, membran yapısının sabit iyonları ile aynı yüke sahip iyonların ve daha az bir ölçüde gözenek büyüklüğünün çıkarılmasıyla elde edilir. Ayırma, çözeltideki iyonların yükü ve konsantrasyonundan etkilenir. Örneğin, tek değerlikli iyonlar, iki değerlikli iyonlardan daha az etkilidir ve yüksek iyonik kuvvetli çözeltilerde, seçicilik azalır. Elektrodializde elektrolit çözeltileri işlemek için elektrik yüklü membranlar kullanılır.

Asimetrik membranlar; Üniform olmayan bir yapıya sahiptirler. Bir asimetrik membranın kalınlığı yaklaşık olarak 10-200 μm arasında değişmektedir. Bu membranlar, 50-150 μm arasında boşluklu yarı geçirgen bir alt tabaka ile bunun üzerine 0,1- 0,5 μm kalınlığında yoğun bir üst tabaka ile kaplıdır. Ayırma işlemi üst tabakada sağlanır.

30 yılı aşkın süredir, anizotropik membran yapıları için yeni şeritli membran imalat teknikleri geliştirmek için membran teknolojisinin en büyük yeniliklerinden biriydi. Anizotropik membranlar daha kalın, gözenekli temellere dayanan yoğun ince yüzey

tabakasından oluşmaktadır. Tek bir işlemde, tabaka ve alt yapı oluşturulabilir veya ayrı olarak oluşturulabilirler. Tabakalar genellikle kompozit membranlarda ayrı polimerlerdir. Yüzey tabakası ayırma özelliklerini ve geçirgenlik oranlarını belirler ve yüzey altı sadece mekanik destek içindir. Daha yüksek akışlar için, anizotropik membranlar neredeyse tüm ticari süreçlerin onları kullanması açısından çok avantajlıdır (Baker 2004). Membran tipleri Şekil 2.10'da gösterilmiştir.



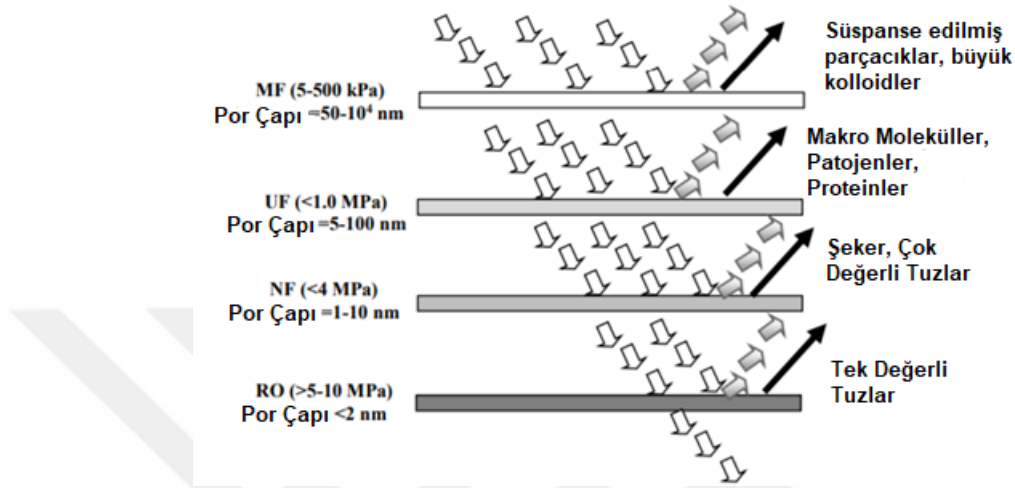
Şekil 2.10. Membran tiplerinin şematik gösterimi

Ayrıca, asimetrik membranların üst kısmına ince bir tabakanın eklenmesiyle imal edilirler. Bu ince tabaka toplam membran kalınlığının %1-3 kadardır (Mulder 1996).

Membranlar ayrıca gözenekli veya gözeneksiz olarak da sınıflandırılabilir.

Başka bir sınıflama itici güç tarafından yapılabilir. Ters osmoz, nanofiltrasyon (NF), ultrafiltrasyon (UF) ve mikrofiltrasyon (MF) membranlarının itici gücü basınçtır (ΔP). Pervaporasyon ve diyaliz membranlarının itici gücü konsantrasyondur (ΔC). Elektrodializ itici kuvvet, elektriksel potansiyeldir (ΔY). Ayrıca, itici kuvvetin sıcaklık

(ΔT) olduğu membranlar vardır (Drioli and Giorno 2010). Su ve atık su arıtımı için basınçlı tahrikli membranlar Şekil 2.11’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Su ve atık su için basınçla çalışan membranlar

Seramik, metal ve sıvı membranlar: Ticari olarak kullanılan membranların çok büyük bir kısmı polimerlerden imal edilir. Bununla beraber son yıllarda diğer malzemelerin kullanımında artış görülmektedir. Seramik membranlar; mikro gözenekli membranların özel bir sınıflandırılmış halidir, çözücü direnci ve ısı kararlılık gerektiren ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon uygulamalarında kullanılırlar. Yoğun metal membranlar; özellikle paladyum membranlar, gaz karışımlarından hidrojenin ayrılmasında düşünülmekte ve sıvı filmlerle desteklenmiş membranlar ise taşıyıcı için uygun olan süreçler için geliştirilmektedir (Baker 2004).

2.2.4. Membran hazırlama yöntemleri

Membran hazırlama sırasında, sentetik zarların hazırlanması için çeşitli teknikler bulunmaktadır. Bazıları hem organik hem de inorganik membranları hazırlamak için kullanılabilir. En önemli teknikler sinterleme, gerdirme, parçalama, faz dönüşümü ve kaplamadır (Mulder 1996).

- **Sinterleme**

Sinterleme, gözenekli membranların hem organik hem de inorganik materyallerden türetilmesini sağlayan basit bir tekniktir. Yöntem, boyutlandırılmış parçacıkların bir tozunun preslenmesini içerir.

Bir sonraki adım yüksek sıcaklıkta sinterlemedir. Sıcaklık gereksinimi kullanılan malzemeye bağlıdır. Sinterleme sırasında temas eden parçacıklar arasındaki arayüz kaybolur. Bu yöntemde polimerler, metaller, seramikler, grafit veya cam tozları gibi farklı malzemeler kullanılabilir. Tozun parçacık boyutu dağılımı, membran gözenek büyüklüğünü belirtir. Bu teknikle 0,1 ile 10 μm gözenek büyüklüğü elde edilebilir (Mulder 1996).

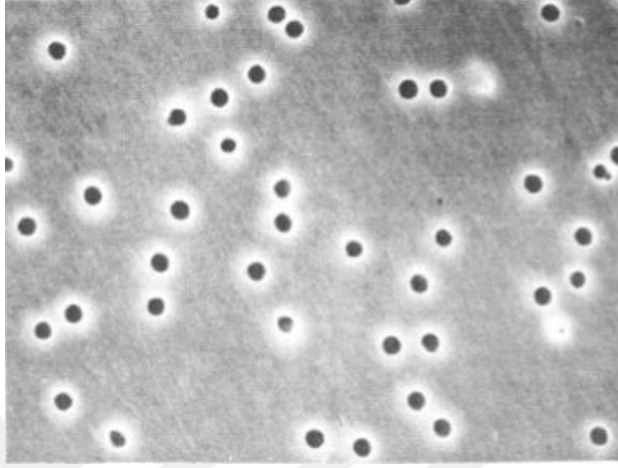
- **Gerdirme**

Bu teknik, bu bölgeye dik olan kısmen kristalli bir polimerik malzemeden yapılmış bir film veya folyo gererek kristal bölgeleri gerilme yönüne yerleştirir. Mekanik gerilme nedeniyle küçük yırtıklar oluştuğunda 0,1 μm ila 3 μm gözenek boyutu elde edilebilir. Bu yöntem için sadece yarı kristal polimerik malzeme kullanılabilir. Bu teknikle hazırlanan membranlar sinterleme ile üretilen membranlardan çok daha fazla gözenekliliğe sahiptir (Mulder 1996).

- **Yörüngeli aşındırma (Track-etching)**

Bu teknikte, bir film veya folyo, filme dik olarak kabul edilen yüksek enerji parçacık radyasyonuna maruz kalır ve polimer matrisi bu radyasyon nedeniyle zarar görür. Polimer film, tek biçimli bir çapa sahip temiz, silindirik gözeneklere dönüştürülen izler boyunca hızlandırılmış iyonlar tarafından hızla saldırıya uğrar. Membranın gözenek yoğunluğu, izleme aşaması sırasında, filmin hızını değiştirerek, açık bir çap aşındırma aşaması sırasında, aşındırma banyolarına daldırma zamanını değiştirerek kontrol edilir. İzleme aşaması sırasında oldukça enerjik bir Argon iyon ışınının kullanılması, daha eski

işlemlerde mümkün olduğundan daha kalın filmlerin delinmesine izin verir (Şekil 2.11). Gözenek boyutları bu yöntemle 0.02 ila 10 μm elde edilebilir (Scott 1995).



Şekil 2.12. Düzenli delik boyutu ve dağılımı gösteren kazınmış bir membranın yüzeyi (Scott 1995).

Bununla birlikte, yüzey gözenekliliği, çok yüksek değildir en fazla %10 kadardır (Mulder 1996).

- **Kalıp Filtreleme (Template Leaching)**

Kalıp filtreleme, gözenekli membran üretimi için bir filmde bileşenlerin bir kısmının ayrılması yoluyla yapılan başka bir üretim yöntemidir. Bu teknik gözenekli camsı membranların yapılmasına izin verir. Üç bileşenli bir sistemin homojen eriyiği, sistem bir fazın çözülebildiği ve diğerinin çözünmez olduğu iki faza ayrılana kadar ısıtılır. Çözünür faz asit veya baz ile ayrıştırılır. Daha sonra geniş bir gözenek aralığı yelpazesi temin edilebilir. Minimum boyut yaklaşık 0.05 μm 'dir (Mulder 1996).

- **Faz Dönüşümü**

Faz dönüşümü tekniği çoğunlukla ticari olarak temin edilebilen membranların üretimi için kullanılmaktadır. Bu yöntem çok amaçlıdır ve her tür morfoloji için kullanılabilir

(Mulder 1996). Bu işlemde ilk olarak polimeri, katkı maddeleri içeren solvent çözeltisinde eritmektir. Bu çözelti (döküm çözeltisi) bir döküm bıçağı kullanılarak doğrudan uygun bir yüzeye yayılır. Döküm kalınlığı tipik olarak 50-500 nm arasında değişebilir. Dökme filmi daha sonra çözücü ile çözücü olmayan (tipik olarak su) arasında değişimin meydana geldiği polimer çökmesine neden olan bir çözücü olmayan (jelasyon) banyoya aktarılır. Döküm sırasında atıl bir desteğin kullanılması, serbest membran formunu üretir. Çizelge 2.3'te faz değişim yöntemleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Faz değişimi ile membran hazırlama yöntemleri.

Çökeltme Yöntemi	Prensip
Solvent buharlaşması	İnert bir atmosferde inert destek veya gözenekli substrat üzerinde buharlaşma. Homojen yoğun membranlar üretilir.
Buhar fazı	Filmin, çözücü ve çözücü olmayan bir buhar fazına dökülmesi ile elde edilir.
Kontrollü buharlaşma	Polimer bir çözücü ve çözücü olmayan karışımda çözülür. Çözücünün buharlaştırma sırasında, buharlaşması işlemi bileşimi çözücü olmayan bir polimer içeriğine kaydırır. Bu polimerin çökmesini ve membran üzerinde bir tabakanın oluşmasını sağlar.
Termal Çökeltme	Faz ayrılmasını sağlamak için bir polimer ve çözücü çözeltisi soğutulur. Çözücünün buharlaştırılması, tabakalı bir oluşuma izin verebilir. Mikrofiltrasyon membranlarını hazırlamak için sıkça kullanılır.
Daldırma	Bir polimer çözeltisi (bir destek üzerine) dökülür ve bir katılaştırma banyosuna batırılır. Çökeltme, katılaşma banyosunda çözücü ve çözücü olmayan madde değişimi ile gerçekleşir.

Faz inversiyon membranlarının membran performans özellikleri (akı, seçicilik) birçok parametreye bağlıdır. Bunlar:

- Polimer konsantrasyonu
- Daldırmadan önce buharlaşma süresi
- Nem
- Sıcaklık
- Döküm çözeltisinin bileşimi
- Kaplama

Düşük akışlar yoğun membranlarda elde edilir. Membranın efektif kalınlığının azaltılması akıyı arttırmak için gereklidir. Kompozit membranların hazırlanması bu problemi çözebilir. Kompozit membranlar iki farklı malzemeden üretilmiştir. Daldırma kaplama, plazma polimerizasyonu, arayüzey polimerizasyonu ve in situ polimerizasyon gibi bu tür membranların hazırlanması için birçok kaplama metodu kullanılabilir (Mulder 1996).

2.3. İyon Değişirme

2.3.1. İyon değıştirmenin tarihçesi

İyon değışimi kavramı insanlık tarihinin başlangıcına kadar uzanmaktadır. H. S. Thompson iyon değıştirici maddeleri kullanan ilk kişidir. Thompson 1845 yılında, topraktan amonyak içeren bir sıvının geçirilmesi sırasında amonyak tuzunun adsorbe edildiğini ve bu işlem den sonra toprağın kireçle arıtılması durumunda amonyağın elde edilebildiğini gözlemleyip yayınlamıştır. Thomas Way, 1850 -1854 yılları arasında Thompson'un çalışmalarını devam ettirmiştir. Way, bu buluşları kapsamlı bir rapor şeklinde Royal Agricultural Society'e sunmuştur (Way 1850).

Way'in klasik deneylerini takip eden çok sayıda araştırmacı bu alanda çalışmalar başlatmıştır. Bu çalışmaların çoğu tarım alanındaydı ve toprak kimyası ile ilgiliydi. Ancak yeni maddelerle, özellikle sentetik reçinelerle, iyon değışimi uygulamaları su arıtımı için geliştirildi. Bu sentetik maddeler Way'in ilk çalıştığı iyon değıştirici topraklardan (zeolitler) farklı birçok kimyasal özelliğe sahiptiler (Way 1850).

Way, silikatlarla iyon değışimi işleminin geri dönüşlü olduğunu tam olarak gösterememiştir. Eichhorn'un bu reaksiyonun geri dönüşlü olduğunu tespit etmesi ancak 10 yıl sonra gerçekleşebilmiştir (Way 1850).

1905 yılında bir Alman Kimyacı Robert Gans, kil, kum ve sodyum karbonatı birleştirerek yapay iyon değıştirici minarelleri üretmiştir. Gans bu ürüne “permutit” adını vermiştir

(Powell 1954). Bu, sudaki sertliği gidermek için pratikte kullanılan ilk sentetik maddeydi. Ancak alumino silikatlar pH 7'nin altına düştüğünde suda çözüldüklerinden çok küçük bir değiştirme kapasitesine sahiptiler (Abrams *et al.* 1997).

İyon değiştiricilerin gelişiminde bir sonraki adım sulfone kömürün bulunması olmuştur. Sulfone kömür sudaki pozitif yüklü iyonları değiştirme kabiliyetine sahip bir fonksiyonel gruba sahiptir. Bu değişim aynı zamanda geri dönüşlüdür. Sulfone kömürle daha geniş bir pH aralığında çalışılabilmesi bu buluşu önemli kılmıştır (Abrams *et al.* 1997).

Sulfone kömürün bulunmasından bir kaç yıl sonra 1940 yılında fenol formaldehit reçinesi sentezlenmiştir. Bu reçine bir kuvvetli asidik katyon oluşturacak şekilde sulfone edilmiştir. Aynı basit polimerin sadece bir aminle fonksiyonalize edilmesiyle ilk zayıf bazik anyon üretilmiştir. Katyon, hidrojen formunda ve anyon da serbest formda (OH) kullanıldığında deiyonize su elde edilebiliyordu. Ancak bu reçineler yüksek pH değerlerine dayanmamakta ve büyük miktarda renk bırakmaktaydılar.

Stiren ve divinilbenzen polimerlerinin sentezi II. Dünya Savaşı'ndan sonrasına (1948) kadar sürmüştür. Bu polimer, kuvvetli asidik katyon ve kuvvetli bazik anyonun üretimi için kullanılmıştır. Bir kuvvetli asidik katyon oluşturmak için ara polimer sülfürik asitle yıkanmıştır. Anyonik iyon değiştirici içinse polimer önce klor metillendirildi ve sonra aminasyon uygulanmıştır. Bu yöntem günümüzde yumuşatma ve deiyonizasyon proseslerinde kullanılan reçinelerin üretiminde hala kullanılmaktadır (Keller, 2005).

Daha sonraları su arıtım endüstrisinde önemli bir yere sahip olan gözenek ve akrilik reçineler üretildiler. Doksanlı yılların sonlarına doğru da aynı tanecik çapa sahip “aynı boyutlu” iyon değiştiriciler üretilmiştir.

2.3.2. İyon değişimi

İyon değiştirici olarak bir katı maddenin etrafındaki sıvıdan belirli iyonları alıp, buna karşılık eş değer miktarda diğer iyonları sıvıya vermesi esasına dayanan fizikokimyasal

olaya “iyon değişimi” denir. Başka bir deyişle iyon değişimi, sıvılar (çoğunlukla da su) içinde çözünmüş haldeki iyonların, iyon değiştirici maddeler üzerinde bağlı bulunan aynı değerlikli iyonlarla yer değiştirmeleri, yani onları serbest hale geğirerek kendilerinin iyon değiştirici maddeye bağlanma işlemidir. İşlem esnasında değiştirici maddenin yapısında değişikler oluşmaz. Değişim, aynı değerlikli iyonlar arasında çoğunlukla geri döneşlü (reversible) olarak geręekleřir. Böylece uygulanan reaksiyonun tam tersi geręekleřtirilerek bağlanan iyonlar tekrar çözeltiliye alınırlar (Vergili 2000).

2.3.3. İyon değiştiriciler

İyon değiştiriciler, değiştirilebilir katyonlar veya anyonlar taşıyan çözünmeyen katı maddelerdir. İyon değiştiriciler, moleküler yapılarında asidik veya bazik fonksiyonel gruplar bulundurlar. İyon değiştiricilerde bulunan bu iyonlar, elektrolit çözeltileri ile temas halindeyken, aynı işaretin diğer iyonlarının stokiyometrik olarak eşdeğer miktarı ile değiştirilebilir. Bu değişim geręekleřirken iyon değişiminde hiğbir değişiklik meydana gelmez. Katyon taşıyıcılarına katyon değiştiriciler, değiştirilebilir anyon taşıyıcılarına anyon değiştirici, hem katyon hem de anyon değişimine muktedir olan malzemelere amfoterik iyon değiştiriciler denir (Helfferich 1962).

İyon değiştiriciler, karakteristik özelliklerini yapılarının kendine özgü bir niteliğine boręludur. İyon değiştiriciler, kimyasal bağlar veya kafes enerjisiyle birlikte tutulan bir çerçeveden oluşur. Bu çerçevede, pozitif veya negatif bir elektrik yükü taşır. Karşıt iyonlar çerçeve içinde serbestçe dolaşabilir ve aynı işaretin diğer iyonlarıyla değiştirilebilir (Helfferich 1962). Bir iyon değiştiricinin anyon ve katyon değiştiriciliğini yük taşıyıcı grubun cinsi belirler. Eğer matriks $-SO_3H$ ve $-COOH$ gibi asidik gruplar taşıyorsa bir katyon değiştirici söz konusudur. Eğer bir iyon değiştirici $-NH_2$ gibi bazik gruplara sahipse bir anyon değiştiricidir.

İyon değiştirme özelliği gösteren doğal ve sentetik iyon değiştiriciler vardır. Hareketli karşıt iyon ve elektrik yüklü ağ yapı, bütün iyon değiştiricilerin genel yapısal

özellikleridir. Ancak, farklı tip maddeler farklı davranışlar sergileyebilirler. 5 tip iyon değiştirici vardır. Bunlar;

- **Mineral iyon değiştiriciler:**

Bu maddelerin karakteristik adı zeolittir. Bu tanım, analisit ($\text{Na}[\text{Si}_2\text{AlO}_6]2\text{H}_2\text{O}$), kabazit ($((\text{Ca},\text{Na})[\text{Si}_2\text{AlO}_6]26\text{H}_2\text{O})$, harmotom ($((\text{K},\text{Ba})[\text{Si}_5\text{Al}_2\text{O}_{14}]5\text{H}_2\text{O})$, hölandit ($\text{Ca}[\text{Si}_3\text{AlO}_8]5\text{H}_2\text{O}$) ve natrolit ($\text{Na}_2[\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_{10}]2\text{H}_2\text{O}$)'in yanında bir çok başka mineralin de ortak adıdır. Bu maddeler alüminosilikat kafeste kanalları ve bağlantıları olan nispeten açık üç boyutlu ağ yapısına sahiptirler. Zeolit, kafes tetrahedral oksijen atomlarına sahip olan SiO_4 ve AlO_4 içerirler. Alüminyum trivalent olduğundan kafes negatif bir elektrik yükü taşır. Bu yük, sabit bir pozisyonda olmayan kafes ağ kanallarında serbestçe hareket eden alkali ya da toprak alkali katyonlar ile dengelenir. Bu iyonlar, karşıt iyonlar gibi rol oynar ve diğer katyonlarla yer değiştirebilir. Yapılarında Cl , SO_4^{-2} , PO_4^{-3} , OH taşıyan ve bunun üzerinden iyon değişimi yapan apatit ($[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$), hidroksiapatit ($[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$) gibi mineral anyon değiştiriciler de vardır.

- **Sentetik inorganik iyon değiştiriciler:**

Çoğunlukla silika, alümina ve alkali içeren çözeltilerin hidrotermal olarak bilinen bir yöntemle yüksek sıcaklıkta kristallenmesiyle üretilen düzenli yapılı zeolitlerdir. Dar, rijit ve üniform por yapıları yüzünden kristal yapıdaki açıklıklardan küçük molekülleri absorplayan büyük molekülleri tamamen dışarıda bırakan moleküler elekler gibidirler. Bu özellikleri ile yüksek spesifik sorbent olarak oldukça kullanışlıdır; ancak, asitlerde ve bazlarda çözündükleri için pratik önemleri düşüktür. V. ve VI. grubun asidik oksitleri ile IV. grup oksitlerin bileşiminden hazırlanan oldukça çözünmez, iyon değiştirme kapasiteleri ve hızları yüksek güçlü radyasyon ve termal stabiliteye sahip ürünler de üretilmiştir. Ancak, yüksek pH değerlerinde hidrolize olurlar ve bağlı iyonik grupları kaybetme eğilimi oluştururlar.

- **İyon değıştirici kömürler:**

Linyit ve bitümimsi kömürler ve antrasitler sülfonasyonla güçlü katyon değıştirici reçinelere dönüştürülebilirler. Sülfürik asit muamelesi, polikondenzasyon reaksiyonlarına ve kömürün jelleşmesine neden olur. Bu, kömürün kimyasal ve mekanik stabilitesini artırır. Bağlı iyonik gruplara ve bir jel yapıya sahip olmaları sebebiyle sülfonlanmış kömürler organik iyon değıştirici reçinelere benzerler. Ancak bileşimleri daha az üniformdur; mekanik ve kimyasal stabiliteleri (özellikle alkalilere dirençleri) yetersizdir.

- **Sıvı iyon değıştiriciler:**

Çözünmez katıların yanı sıra karışmayan iki sıvı faz arasında da iyon değışimi meydana gelebilir. Kerosen, trikloroetilen, kloroform ve ksilen gibi suyla karışmayan organik çözücülerde iyonojenik gruplu çözülmüş bileşiklerden hazırlanır. Suyla temas ettikten sonra organik fazın bozulmadan kalması için bu iyonojenik bileşiklerin hidrofobik gruplar içermesi gerekir.

- **İyon değıştirici reçineler:**

İyon değıştiricilerin en önemli sınıfı organik iyon değıştirici reçinelerdir. Bunların inorganik iyon değıştiricilere göre en önemli avantajları; yüksek kimyasal ve mekanik stabiliteleri, yüksek değıştirme kapasiteleri ve hızlarıdır (Wakeman *et al.* 1998). Ayrıca, özel değışim uygulamaları için üretilebilir ve kullanılabilirler. Bunların çerçeve denilen matriksi, hidrokarbon zincirinde düzensiz bir, makromoleküler, üç boyutlu ağ içerir. Matris, katyon değıştiricilerde;

$-\text{SO}_3^-$, $-\text{COOH}^-$, $-\text{PO}_3^{-2}$, $-\text{AsO}_3^{-2}$ gibi iyonik grupları ve Anyon değıştiricilerde;

$-\text{NH}_3^+ = \text{NH}_2^+$, $= \text{N}^+ =$, $\equiv \text{S}^+$ taşır (Helfferich 1962).

Amfoterik iyon değişimi reçineleri hem asidik hem de bazik fonksiyonel grupları içerir. Bu tipte çeşitli iyon değiştiriciler hazırlanmıştır, ancak en önemlileri ‘‘yılan kafesli polielektrolitler’’ olup bunlardan sadece birkaç tanesi için uygulamalar bulunmuştur. Bunlar ana değiştiricide, anyon ve katyon değiştirici iyon içeren malzemelerdir. Bir değiştiricinin iyonlara olan yakınlığı, ilgili özel iyonu göre farklılık gösterir. Bu nedenle bu tip reçineler, ortak bir iyonu paylaşan elektrolitler için tersine çevrilebilir seçici sorbantlar olarak bir uygulamaya sahiptir ve elektrolit karışımlarının ‘‘iyon geciktirme’’ olarak bilinen bir ilkeyle ayrılmasını kolaylaştırmaya hizmet eder.

2.4. İyon Değiştiricilerin Genel zellikleri

2.4.1. İşlevsellik

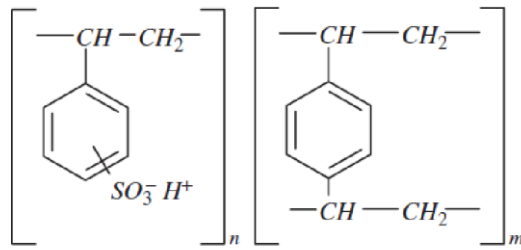
Fonksiyonel grupların kimyasal özellikleri, belirli bir iyon değişim reçinesi tipini tanımlar. Katyon ve anyon değiştiriciler, sırasıyla izelge 2.4’te listelenen negatif ve pozitif yüklü grupları taşıyan iki tiptir ve bu nedenle katyonları veya anyonları değiştirebilirler.

Çizelge 2.4. İyon değiştirici reçinelerin fonksiyonel grupları

Katyon Değiştiriciler		Anyon Değiştiriciler	
Tip	Fonksiyonel Grup	Tip	Fonksiyonel Grup
Sulfonik Asit	$-\text{SO}_3^- \text{H}^+$	Kuaterner amin	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{OH}^-$
Karboksilik Asit	$-\text{COO}^- \text{H}^+$	Kuaterner amin	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{EtOH})^+ \text{OH}^-$
Fosforik Asit	$-\text{PO}_3^- \text{H}^+$	Tersiyer amin	$-\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+ \text{OH}^-$
Fosfonik Asit	$-\text{HPO}_2^- \text{H}^+$	Sekondary amin	$-\text{NH}_2(\text{CH}_3)^+ \text{OH}^-$
Fenolik	$-\text{O}^- \text{H}^+$	Primary amin	$-\text{NH}_3^+ \text{OH}^-$
Arsonik	$-\text{HASO}_3^- \text{H}^+$		

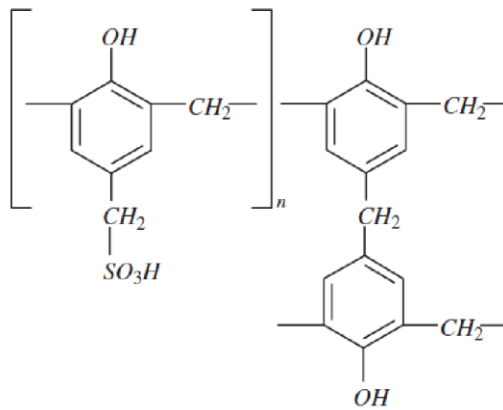
İyon değişimi reçinesi dört ana grupta toplanabilir;

Kuvvetli asidik reçineler: Sülfonik asit gruplarına sahip reçineler ve en bilinen iyon değiştirme reçinesi, sülfonatlı divinil benzen ile stirenin çapraz bağlanmış kopolimeridir (şekil 2.13).



şekil 2.13. Divinil benzen ile çapraz bağlanan sülfonlu polistirenin yapısı (Zagorodni 2007b).

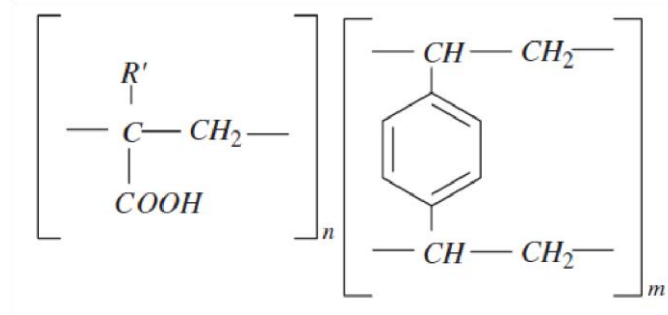
Bu tip reçinelerin bir başka yaygın rneği de formaldehit ile fenolün kopolimerleridir (şekil 2.14).



şekil 2.14. Formal dehit ile fenolün kopolimer yapısı

Zayıf asidik reçineler: Karboksilik asit grupları bu tip reçinelerdir. Bu reçinelerin hazırlanması için metakrilik asit veya maleik anhidrit içeren çeşitli işlemler

gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.15'te gösterilen divinilbenzen ile poliakrilik veya polimetakrilik asit kopolimerleri yaygın bir örnek olabilir.



Şekil 2.15. Poliakrilik veya polimetakrilik asidin divinilbenzen ile kopolimer (Zagorodni 2007b).

Kuvvetli Bazik: Örnek; trimetilamonyum gruplarına sahip reçineler...

Zayıf Bazik: Örnek, amino gruplarına sahip reçineler...

2.4.2. Kapasite

Kapasite, mevcut fonksiyonel grup sayısı olarak tanımlanmaktadır. Bu fonksiyonel grup sayısı, belli miktarda malzemenin belli iyon tipinde ağırlattığı maksimum iyon sayısı olarak tanımlanabilir (Zagorodni 2007b). Bir iyon değiştiricinin en önemli özelliğidir, çünkü iyon değiştirici tarafından çekirdeğin kaç tane zıt yük alınabileceğinin nicel olarak belirlenmesine izin verir.

Kapasite, pH'ın önemli olduğu çeşitli şartlara bağlıdır. Düşük pH'ta zayıf asidik reçinelerin kısmi veya eksik ayrılması ve yüksek pH'taki zayıf bazik reçineler ve bu reçinelerin H^+ ve OH^- iyonlarına karşı davranışlarındaki yüksek seçicilikleri onların iyon değişim kapasitelerinin ortamın pH'a güçlü bir şekilde bağımlı hale getirir (Kohlschütter 1960; Dorfner 1972; Zagorodni 2007b).

Bir katyon değişim reçinesinin değişim kapasitesi genellikle, laboratuvarı; hidrojen formundaki bir kuru reçinesi tarafından emdirilen sodyum iyonunun miligram eğdeğerinin sayısının belirlenmesiyle ölçölür (Kohlschütter 1960).

2.4.3. Seçicilik

Bir iyon değiştiricinin seçiciliği, farklı iyonlar veya sadece yüksek yakınlık için tercihli bir aktivite sergilemek üzere belirli bir iyon değiştiricinin özelliği olarak tanımlanır.

Seçicilik aşığıda belirtilen faktörlere bağlıdır (Dorfner 1972):

1. Değiştirilebilir iyonlar (boyut ve yük),
2. İyon değiştiricinin özellikleri, yani parçacık boyutu, çapraz bağlama derecesi, kapasite ve fonksiyonel grupların türü,
3. Ortamın doğası, yani hem çözünebilen hem de değişmeyen mevcut iyonların konsantrasyonu,
4. Reaksiyon periyodu.

2.4.4. Çapraz bağlanma

Bitişik polimer zincirleri arasında temel kimyasal bağları sağlar, böylece reçinenin doğal fiziksel mukavemetini verir (Harland 2007). Polimerik zincirler arasındaki çapraz bağların yoğunluğu çapraz bağlanma derecesi olarak adlandırılır. Matrisin yapısını, esnekliğini, malzemenin şişme kabiliyetini ve iyon değiştirici içindeki karşıtların hareketliliğini etkiler. Yüksek çapraz bağlamaya sahip malzemeler sert, kırılğandır. Bununla birlikte, bu tür materyallerdeki difüzyon, ozmotik etkilere karşı artan duyarlılıklarından ötürü tüm işlemlerin oranının düşmesine neden olan yavaşlıktadır (Dorfner 1972; Zagorodni 2007b). Düşük çapraz bağlama derecesine sahip olan iyon değiştiriciler, şişmiş haldeyken bile jöle benzeri, yumuşak ve mekanik olarak kararsız olabilirler. Stabilitate, etkileşimlerin hızlı kinetiğinden yararlanmada düşük olabilir (Zagorodni 2007b).

2.4.5. İyon değiştiricilerin fiziksel özellikleri

Makromoleküler, fonksiyonel grupları taşıyan üç boyutlu hidrokarbon zincir ağlarıdır. Matris ve fonksiyonel gruplar, polimerin kimyasal özelliklerini tanımlar. Bununla birlikte, kimyasal yapının yanı sıra, malzemenin fiziksel konfigürasyonu da performans için çok önemlidir, çünkü bunlar yüzey alanını, mekanik stabiliteyi, sıvı akışına direnci, gibi özelliklerdir. İyon değişiminin termodinamik ve kinetik özellikleri bile malzemenin makro yapısına bağlıdır.

Bir iyon değişim reçinesinin sentezlenmesinde, birkaç temel gereksinimin göz önüne alınması gerekir. Bunlar aşağıdaki gibidir:

- Reçine, yeterince çapraz bağlanmış olmalı ve ihmal edilebilir bir çözünürlükte olmalıdır.
- Reçine, yapı boyunca sonlu ve kullanılabilir bir hızda iyonların yayılmasına izin vermek için yeterince hidrofilik olmalıdır.
- Reçine, yeterli sayıda erişilebilir iyon değişim grubu içermelidir.
- Reçine yapısı kimyasal olarak stabil olmalıdır.
- Reçine, mekanik mukavemet ve yıpranmaya karşı direnç bakımından fiziksel olarak sağlam olmalıdır.
- Reçine, termal stabiliteye sahip olmalıdır.
- Reçine, kontrollü ve etkili değişim kapasitesine sahip olmalıdır.
- Reçine, planlı kullanımı ile uyumlu tutarlı parçacık boyutuna ve etkili yüzey alanına sahip olmalıdır (Harland 2007).

2.5. İyon Değiştiricilerin Uygulama Alanları

İyon değiştirici reçineler kimyanın her dalında ve endüstride çok çeşitli uygulama alanları olan maddelerdir. Bazı geleneksel ve ileriye dönük uygulamalar şunlardır (Zagorodni 2007a):

- Farklı amaçlar için su hazırlama (Bolto *et al.* 1982; Legenchenko *et al.* 1987):

Saf ve ultra saf suyla arıtılmış suyun hazırlanması, Su yumuşatma, İçme suyu hazırlama

- Şeker ve polihidrik alkollerin Saflaştırılması (Shuey 1990; Schick *et al.* 1995; Miesiac 2005):

Kamış, mısır ve pancar şekerinin arıtılması, fruktozun arındırılması, monosakkaritlerin ayrılması, gliserin püresi, sorbitol tedavisi.

- Özel bileşenlerin kaldırılması (Heijman *et al.* 1999; Sinha *et al.* 2000; Kaya *et al.* 2002):

Dealkalizasyon, Fluoride kaldırma, Organik maddenin ayrılması özellikle renklendiriciler, oksijen giderimi, demir ve manganez çıkarılması, Cd^{2+} içme suyundan uzaklaştırma, Nitrat giderimi, Amonyak giderimi, Radyonüklidlerin içme suyundan uzaklaştırılması, Diğer zararlı iyonların içme suyundan temizlenmesi Ksilitolün geri kazanımı.

- Gıda endüstrisi (Das *et al.* 1995):

Tadı ve kokuları gidermek, glutamik asitin geri kazanımı, steviosidlerin saflaştırılması, Meyve suyunun deasidizasyonu.

- Diğer zararlı iyonların içme suyundan temizlenmesi
- İyon değişim membranlar
- Nükleer sanayi (Nakanishi *et al.* 1996; Harjula *et al.* 2001):

Uranyum izotoplarının ayrılması, atık dekontaminasyonu, radyoaktif atıkların depolanması.

- Mandıra (Cayot *et al.* 1992):

Laktoperoksidaz ve laktoferrin ekstraksiyonu, kazeinin saflaştırılması.

- Atık akışlarının dekontaminasyonu ve geri kazanımı (Dobbs *et al.* 1975; Hanine *et al.* 1992; Fries *et al.* 1993; Harjula *et al.* 2001):

Endüstriyel suyun geri dönüşümü, ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması, metallerin geri kazanımı, amonyak giderimi, kalsiyum aconitate geri kazanımı, radyoaktif maddelerin uzaklaştırılması.

- Şaraphane (Sarmiento *et al.* 2000):

Şarap üretiminde şarap proteinlerinin adsorpsiyonu, şarabın stabilizasyonu.

- İzotop ayrımı (Botros *et al.* 1991; Tsukamoto *et al.* 1991; Araki *et al.* 1998):

Lityum, bor, azot izotopları, izotop analizi.

- Biyolojik ve biyokimyasal maddelerin geri kazanımı ve saflaştırılması (Shuey 1990; Dunn *et al.* 1991; Natarajan *et al.* 2000; Silva *et al.* 2000):

Amino asitler, proteinler, enzimler, DNA, antikorlar

- Selüloz ve kâğıt endüstrisi:

Çözeltilerden inorganik tuzların uzaklaştırılması, biyo-ekim için transfer edilen yan ürünlerin detoksiasyonu.

- Biyoteknoloji (Shuey 1990; Vaccari *et al.* 1994):

Laktik asidin fermentatif et suyundan ayrılması, l-glutamin üretimi, sitrik asit üretimi, organik asitler (Shuey 1990).

- Hidrometalurjide geri kazanım ve saflaştırma (Pavel *et al.* 2004):

Uranyum, toryum, nadir topraklar, tungsten, geçiş metalleri, altın, gümüş, platin, paladyum

- İlaç ve Tıp (Belter 1985):

Antibiyotikler, vitaminler, aktif maddeler, tadı maskeleyme, tablet parçalanması, kontrollü ve sürekli ilaç salınımı, ilaçların taşıyıcı bir fonksiyonda hareketsizleştirilmesi.

- Reaktif arındırma.
- Solvent temizleme.
- Tamponlama
- Analiz:

Kromatografi, örnek hazırlama: ayırma, konsantre etme, arındırma.

- İnorganik tuzların hazırlanması
- Farklı ortamların kurutulması (Malinovskii *et al.* 1992):

Zeolitli solventlerin kurutulması, polimer eşanjörler ve zeolitlerle gaz kurutulması.

- Kataliz (Tabata *et al.* 1995):

Zeolitlerle petrol çıkartılması, etilbenzen sentezi, olefin izomerleştirme, azot oksitlerin katalitik indirgenmesi.

- Toprak bilimi ve teknolojisi:

Kirlenmiş toprakların iyileştirilmesi, toprak özelliklerinin değerlendirilmesi.

2.6. İyon Değiştirici Membranlar

İyon değiştirme membranları, temel konseptleri, pratik uygulamaları ve teknik uygunlukları bakımından oldukça farklı olabilen bir dizi işlemde kullanılabilir. Bununla birlikte, tüm bu işlemlerde, iyonik türlerin taşınmasını kontrol etmek ve seçici olarak bir karışımdan ayırmak için elektrik yükleri taşıyan membranlar kullanılır. İyon değiştirici membranlar uygulamalarına bağlı olarak ayırma işlemleri üç ana başlıkla sınıflandırılabilir:

- Elektrodializ, Donnan ve difüzyon diyalizi ve bipolar membranlarla elektrodializ gibi kütle ayırma işlemleri.
- Klor-alkalin elektrolizi ve su elektrolizi ile hidrojen ve oksijen üretimi gibi kimyasal sentez işlemleri.
- Yakıt pilleri ve elektrik pilleri gibi enerji dönüşüm ve depolama işlemleri.

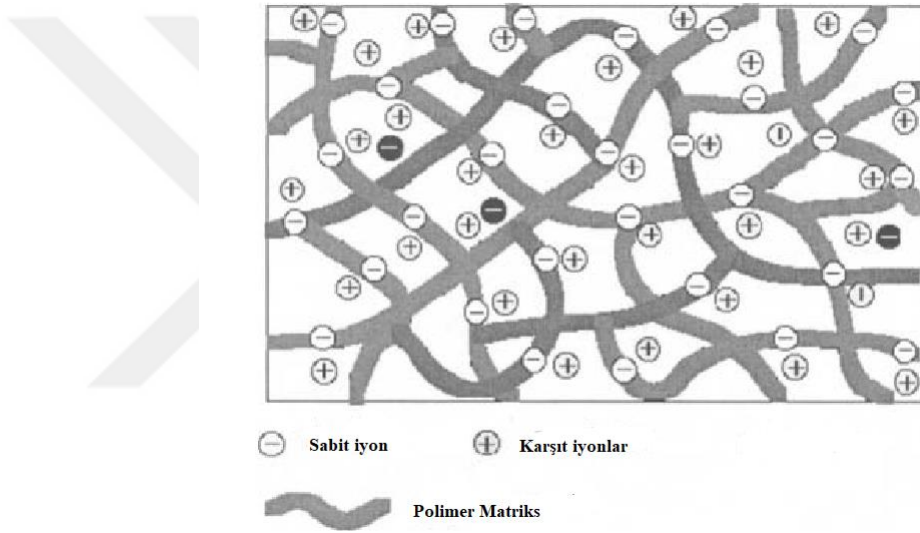
Tüm iyon değişim membranı ayırma işlemleri, elektrik yüklerinin taşınması ve elektrik akımı ile kütle taşınımı gibi aynı temel prensiplere bağlıdır (Strathmann, 2004).

2.6.1. İyon değişim membranların yapısı

Elektrodializ ve ilgili proseslerinin kilit rolü iyon değişim membranlarıdır. İki farklı tipte iyon değiştirme membranı vardır: Polimer matrisine sabitlenmiş negatif yüklü gruplar

içeren katyon değişim membranları ve polimer matrisine sabitlenmiş pozitif yüklü gruplar içeren anyon değiştirme membranları (Strathmann 2004).

Bir katyon değişim membranında, Şekil 2.16'da belirtildiği gibi sabit negatif yükler, polimerin aralıkları içinde mobil katyonlarla elektriksel dengededir; bu, katyon değiştirici zar ile sabit katyonlar ve hareketli katyonları matriks olarak şematik olarak gösterir; karşı iyonlar olarak adlandırılır (Strathmann 2004).



Şekil 2.16. Bir katyon değişim zarının yapısını gösteren şematik çizim

İyon değiştirme membranlarının özellikleri, polimer ağının yoğunluğu, matris polimerinin hidrofobik veya hidrofilik karakteri ve polimer içindeki yüklerin türü ve konsantrasyonu ve zarın morfolojisi gibi farklı parametrelerle belirlenir (Helfferich 1962).

İyon değişim membranlarının en çok istenen özellikleri:

- Yüksek geçirgenlik
- Düşük elektrik direnci
- İyi mekanik ve form kararlılığı
- Yüksek kimyasal ve termal stabilite

Günümüzün mevcut membranlarının çoğu bu gereksinimlerin çoğunu karşılamaktadır. Özellikle film tipi katyon değiştirme membranı, klor-alkalin elektrolizlerdeki ve elektrodializdeki uygulamalar için oldukça tatmin edici özelliklere sahiptir (Eisenberg *et al.* 1982). Anyon değiştirme membranları, genellikle güçlü alkali çözeltilerde katyon değiştirme membranlarından daha düşük stabilite gösterir (Strathmann 2004).

2.6.2. İyon değiştirici membran prosesleri

İyon değiştirici membranların prosesleri üç tipe ayrılabilir. Birincisi iyon değişim membranı işlemlerinin türü, tuzlar veya asitler ve bazlar gibi bileşenlerin elektrolit çözeltilerinden ayrılmasını içerir. Bu işlemlerde iyonların bir fazdan diğerine taşınması için itici güç, geleneksel elektrodializde veya difüzyon diyalizinde ve Donnan diyalizinde olduğu gibi bir konsantrasyon gradyanında olduğu gibi elektriksel bir potansiyeldir.

İkinci tür işlemler, klor, asitler ve bazlar gibi bazı kimyasallar veya inorganik/ organik bileşikler üreten bir elektrokimyasal reaksiyonu içerir. Klor-alkalin işlemi, kilit bileşen olarak bir iyon değişim membranına sahip olan en belirgin elektrokimyasal üretim işlemidir.

Üçüncü tip iyon değişim membran işlemleri kimyasalın elektrik enerjisine dönüştürülmesini içerir; Katı polimer elektrolit yakıt hücresi, günümüzde enerji dönüşüm cihazlarında iyon değişim membranlarının en önemli uygulamasıdır.

2.6.3. İyon değiştirici membranlarda ayırma işlemleri

İyon değiştirme difüzyon diyaliz, donnan diyaliz ve elektrodializ iyon değiştirme membranlı ayırma işlemlerinde birçok yönü ile nötr membranlarla sıradan diyalize benzer. Dört işlemin hepsinde, bazı düşük moleküler ağırlıklı bileşenler, yarı geçirgen bir membran boyunca bir besleme çözeltisinden çıkarılır. Bununla birlikte diyalizde, bileşenlerin taşınması için itici güç, bir membranla ayrılmış iki çözelti arasındaki

konsantrasyon farkıdır. Difüzyon diyalizinde ve Donnan diyalizinde, işlem için itici kuvvet aynı zamanda bir konsantrasyon gradyanıdır; ancak iki çözeltiyi ayıran membran, sabit iyonlar şeklinde pozitif veya negatif elektrik yükleri taşır ve membranın farklı iyonlar için geçirgenliği; membran ve geçirgen iyonların yükleri. Elektrodializde bazı bileşenlerin bir besleme çözeltisinden bir alıcı çözeltiye taşınması için itici güç, iki çözeltiyi ayıran bir membran boyunca elektriksel potansiyel farkıdır. Tuzların, asitlerin ve bazların sulu çözeltilerden ayrılması ve konsantrasyonu ile sınırlı olan klasik elektrodializ işleminde yapılan değişiklikler birçok yeni uygulamaya yol açmıştır. Bipolar membranlarda elektriksel olarak zorla su ayrışması ile birleştirildiğinde, elektrodializ, karşılık gelen tuzlardan asit ve bazlar üretmek için de kullanılır (Mani 1991). Sadece anyon değiştirme membranlarını kullanan difüzyon diyalizi, bugün dekapaj çözeltilerinden asitleri geri kazanmak için büyük ölçekte kullanılmaktadır (Kobuchi *et al.* 1987). Donnan diyalizi, su yumuşatmak veya organik asitleri tuzlarından geri kazanmak için kullanılır.

2.6.4. İyon değiştirici membran üretimi

Kimyasal yapıları söz konusu olduğunda iyon değiştirme membranları normal iyon değiştirme reçinelerine çok benzerdir; Kimyasal açıdan bakıldığında, bu reçineler yüksek seçicilik ve iletkenliğe sahip mükemmel membranlar oluşturur (Tanaka 2007).

Membranlar ve reçineler arasındaki fark büyük ölçüde membran işleminin mekanik gereksinimlerinden kaynaklanmaktadır. Ne yazık ki, iyon değişim reçineleri mekanik olarak zayıftır, katyon değişim reçineleri kırılabilir ve anyon değişim reçineleri yumuşak olma eğilimindedir (Helfferich 1962). Farklı koşullar altında değişim miktarlarında su içine çeken reçine boyut olarak değişebilir. Elektrolit konsantrasyonundaki, iyonik formdaki veya sıcaklıktaki değişiklikler, su alımında ve dolayısıyla reçinenin hacminde büyük değişikliklere neden olabilir. Bu değişiklikler küçük küresel tanelerde tolere edilebilir, ancak bir cihaza uyacak şekilde kesilmiş büyük tabakalarda kabul edilmezler. Dolayısıyla, aynı şekilde hazırlanan malzeme tabakalarının kullanılması genellikle mümkün değildir. Bu sorunun en yaygın çözümü, gerekli sağlamlığı ve boyutsal

kararlılığı sağlayan stabil bir takviye malzemesinin desteğiyle bir membran hazırlanmasıdır. İyon değiştirici membran hazırlanması için çeşitli metotlar vardır. Bunlar aşağıda açıklanmıştır (Tanaka 2007).

1. Sandiviç metodu

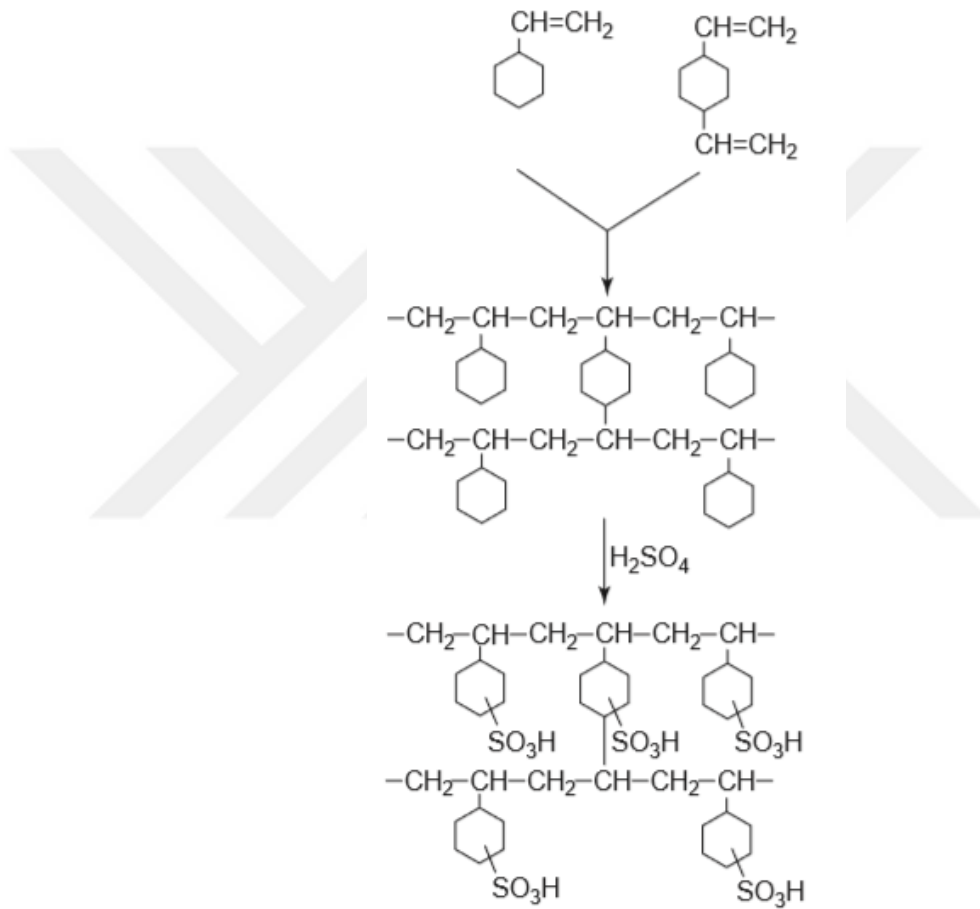
Bu yöntem Ionics Inc. tarafından geliştirilmiştir (MacDonald *et al.* 1992). Yüzey, silindir üzerinden geçer ve yatay silindirler arasında dikey yönde aşağı doğru devam eder. Yüzey üzerinde elektriksel olarak ısıtılır ve yüzeye silindir yüzeylerle belli basınç uygulanır. Yüzeyin üstündeki reçine polimerleşme gerçekleştikten sonra işlem bittiğinde polimer tabakadan kolayca ayrılır.

2. Lateks metodu

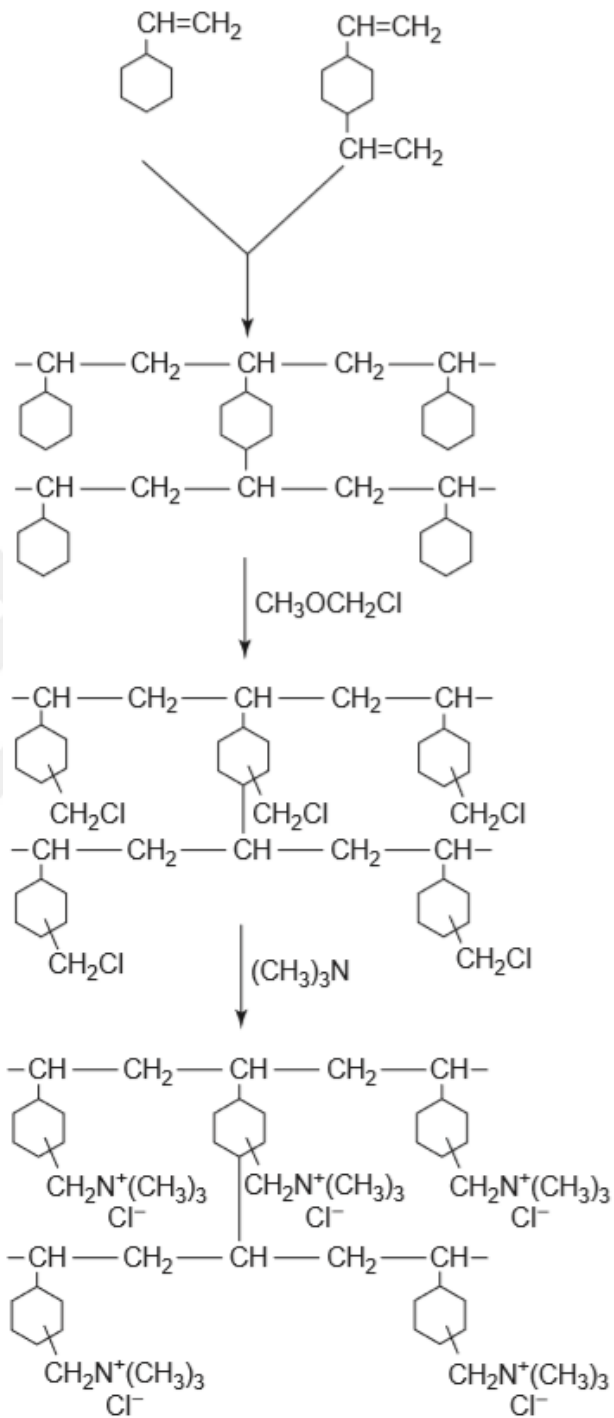
Bu yöntem Asahi Glass şirketi tarafından ilk defa uygulanmıştır. Bu metoda örnek olarak olarak bir katyon değiştirici membran şu şekilde üretilir: Fiber glass iplikler Stiren bütadien lateksine belli bir süre daldırılır daha sonra belirli bir sıcaklıkta çekilir ve kurutulur. Film, bir sülfürik asit çözeltisi içinde sülfonlanır ve çapraz bağlanır. Sonra suyla yıkanarak film elde edilir. Bu yöntemle anyon değiştirici membran elde etmek için de aynı şekilde elde edilen bu bağ bu sefer sülfürik asit yerine bazı işlemlerden geçirilip kloro metil çözeltisi içinde metillenir ve metanolle yıkanır. Bu membranın en önemli özelliği, polimer yapısının boyutsal olarak değiştirilmesine izin veren ve membran gövdesinin çatlamasını önleyen benzen halkaları arasında mevcut uzun zincirli hidrokarbonlara sahip olmasıdır. Öte yandan, yöntemin en önemli olumsuz tarafı, reaksiyonun tamamlanmasından sonra, membranların çalışması sırasında çift bağların kalması nedeniyle yırtılmaya uygun olmasıdır. Ayrıca anyon değiştirici membranları üç adımda sentezlenir (köprüleme, klorometilleme ve aminasyon), bu nedenle reaksiyon çözeltileri aşamalar boyunca kontamine olur. Bu kusurlardan dolayı, bu yöntem çok uygulanmaz (Tanaka 2007).

3. Blok polimerizasyon

Bu metot, Asahi Chemical şirketi tarafından geliştirilmiştir. Membranı oluşturan malzeme, bir blok polimerden dilimleme ile elde edilmektedir. şekil 2.17 ve 2.18’de stiren-divinilbenzen kopolimerinin blok polimerizasyonu gösterilmiştir (Tanaka 2007).



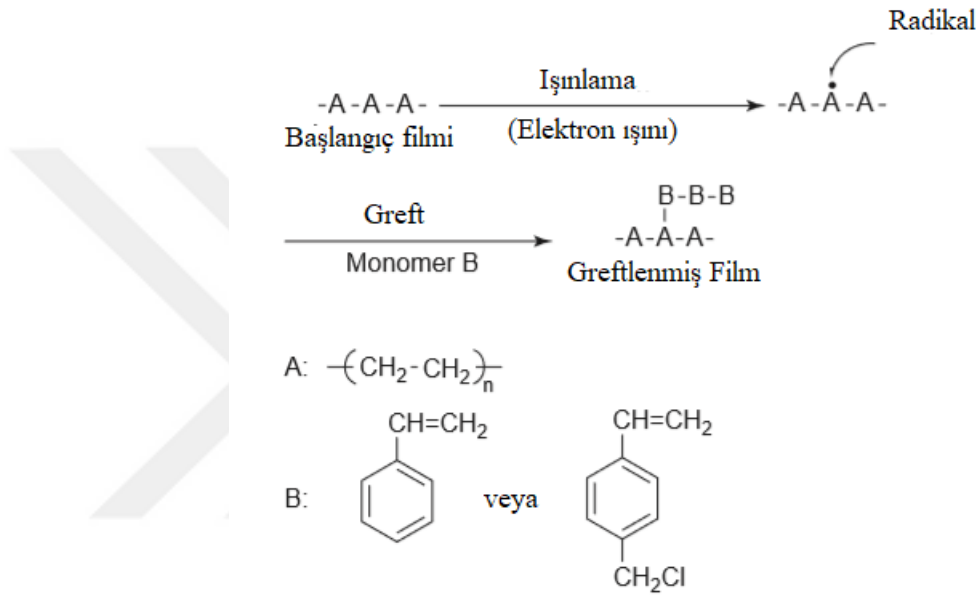
şekil 2.17. Stiren-divinilbenzen katyon değiştirici membran



Şekil 2.18. Stiren-divinilbenzen anyon değiştirici membran

4. Işınlanma Greft polimerizasyonu

Işınlanma grefti polimerizasyonu, Şekil 2.19'da gösterilmiştir. Bir polimerin elektron ışınına maruz kalıp radikallerin oluşturulup, bir monomerinin (stiren, klorometil stiren vb.) radikallere bağlanmasıyla meydana gelmektedir (Kwo and Wei 1966).



Şekil 2.19. Işınlanma Greft polimerizasyonu

2.7. Katyon Değiştirici Membran Üretimi İle İlgili Yapılmış Literatür Çalışmaları

Hwang ve arkadaşları elektrodializ işlemini uygulamak amacıyla yeni tipte bir iyon değişim membranı araştırmıştır. Katyon değişim membranı, el yapımı polisülfon (PSf) ve polifenilen sülfürsülfon (PPSS) blok kopolimerlerinin sülfonasyonu ile hazırlanmıştır. 2 M (mol / dm³) KCl sulu çözeltisi içinde dengelenen ölçülen en düşük membran alanı direnci 2.5 Ω cm² idi. Katyon değişim kapasitesi 1.9 meq / (g-dry-resin) seviyesine ulaştı ve K⁺ taşıma sayısı 0.77-0.87 aralığında bulmuştur (Hwang *et al.* 1999).

Nasef ve Saidi katyon değiştirici membran hazırlamış ve karakterizasyon çalışmaları yapmıştır. Sülfonik asit grupları içeren çapraz bağlı katyon değişim membranları, poli

(tetrafloroetilen-ko-perflorovinil eter) (PFA) filmleri üzerine radyasyona bağılı stiren grefti ve ardından sülfonasyon reaksiyonları ile hazırlamışlardır. Greftleme derecesinin, irradyasyon süresi ve dökme çözeltideki DVB konsantrasyonu dâhil greftleme parametrelerine bağılı olduğu bulunmuşturlar. İyon değışim kapasitesi, su tutma kapasitesi ve iyonik iletkenlik gibi membranların fiziko-kimyasal özellikleri, aşılama derecesi ve çapraz bağlanma seviyesine bakmıştırlar. Membranların tüm özelliklerinin aşılama derecesinin bir işlevi olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte, polistiren greftlerin DVB ile çapraz bağlanmasının, iyon değışim kapasitesi üzerinde bir etki göstermezken, su tutma kapasitesi ve membranların iyonik iletkenliğini önemli ölçüde azalttığı bulunmuştur. Kükürt giderme sıcaklığı ile temsil edilen membranların ısıl stabilitesinin çapraz bağlanmadan bağımsız olduğu bulunmuştur. %24 (%0 DVB), %24 (%2 DVB) ve %17 (%4 DVB) aşılama derecelerine sahip olan membranlar, fiziko-kimyasal özelliklerin iyi bir kombinasyonuna sahip olduğu bulunmuştur (Nasef *et al.* 2003).

Hosseini ve arkadaşları katyon değıştirici membran hazırlamış ve karakterizasyon çalışmaları yapmışlardır. Bu araştırmada, yeni polivinilklorür bazlı heterojen katyon değışim membranları, döküm tekniğı ile hazırlanmıştır. Membran imalatında katkı maddesi olarak demir oksit nanoparçacık da kullanılmıştır. Katkı maddesi konsantrasyonunun, el yapımı membranların elektrokimyasal özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. SEM görüntüleri, membranlar için homojen parçacık dağılımı ve nispeten homojen yüzeyler göstermiştir. Membran su içeriğı ve iyon değışim kapasitesi başlangıçta katkı maddesi yükleme oranının ağırlıkça %2'ye çıkarılmasıyla arttırılmış ve daha sonra ilave katkı maddesi içeriğı tarafından ağırlıkça %8'e kadar düşüş eğilimi göstermiştir. Membran potansiyeli, geçirgenlik ve taşıma sayısı, sodyum ve baryum klorür iyonik çözeltilerinde katkı maddesi içeriğinin arttırılmasıyla arttırılmıştır. Kurşun nitrat iyonik çözeltilerindeki membranlar için farklı davranışlar gösterdiler. Membranlar, iki değıerli iyonlar için tek değıerlilere kıyasla daha düşük potansiyel, seçicilik ve taşıma sayısı sergilemiştir. Geçirgenlik ve akı, başlangıçta ağırlıkça %2'ye kadar artışla sodyum ve baryum klorür iyonik çözeltilerinde arttırılmış ve daha sonra ilave katkı yükü ile azalmaya başlamıştır. Elektrodializ deney sonuçları, diyaliz ile kurşun iyonları çıkarma oranının, ilave konsantrasyonun artmasıyla açıkça arttığını göstermiştir. Modifiye edilmiş

membranlar, saf olana kıyasla daha iyi elektrokimyasal özellikler göstermiştir (Hosseini *et al.* 2014).

Thakur ve arkadaşları katyon değiştirici membran hazırlamış ve karakterizasyon çalışmaları yapmışlardır. Çapraz bağlı divinilbenzen (DVB) bazlı çift fonksiyonlu kopolimer (BFC), serbest radikal kopolimerizasyon reaksiyonu ile akrilik asit ve 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit (AMPS) kullanılarak sentezlenmiş. Plastikleştirici olarak polivinil alkol (PVA) kullanılarak iki fonksiyonlu katyon değişimi membranlarını imal etmek için basit çözelti döküm tekniği kullanılmıştır. Fonksiyonel grupların yoğunluğunu görmek için yapısal ve morfolojik analizleri yapılmış, suyun durumu ve gelişmiş membranların iletkenliği, fizikokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır. İyi optimize edilmiş PVA / BFC-70 membranı, yüksek membran iletkenliği ($3.67 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) ve iyon değişim kapasitesi (1.30 meq g^{-1}) ile su tutma kapasitesi (%3.60) bulunmuştur (Thakur *et al.* 2015).

Choi ve arkadaşları, polistiren katyon değişim membranları, PVC bazlı, yarı iç içe geçmiş polimer ağı (IPN) yöntemi ile hazırlamışlardır. Hazırlama yönteminde polimerizasyon ve sülfonasyon sırasındaki reaksiyon davranışları incelenmiştir. Hazırlanan membranlar, fiziksel ve elektrokimyasal özellikler açısından tanımlandı. Membranlar, polistiren-divinilbenzen (DVB) / poli (vinil klorür) (PVC) (RSt) DVB oranına sahip bir iyon değişim membranı için makul mekanik özellikleri göstermiştir. Fourier dönüşümü kızılötesi / zayıflatılmış toplam yansıma, diferansiyel taramalı kalorimetre ve taramalı elektron mikroskobu çalışmaları homojen bir zarın oluşumunu ortaya çıkarmışlardır. Elde edilen membran, $2,0 \Omega \text{ cm}^2$ membran elektrik direnci ve $3,0 \text{ meq g}^{-1}$ kuru membran iyon değişim kapasitesi göstermiştir. Membranın akım-gerilim (I-V) eğrileri, polistiren membranlarının yüksek akım yoğunluğunda düzgün bir şekilde kullanılabileceğini ve membrandaki katyon değişim bölgelerinin dağılımının, ticari olarak olduğundan daha homojen olduğunu göstermiştir (Choi *et al.* 2003).

Amado ve arkadaşları, yüksek etkili polistiren ve polianilin karışımlarından oluşan membran elde etmişlerdir. Membranların karakterizasyonu şişme kapasitesi, iyon

değiştirme kapasitesi, termogravimetrik (TGA) ve dinamik mekanik (DMA) analizi ile yapılmıştır. Elektrodializ için daha uygun çözeltiyi seçmek için asidik, alkali ve oksitleyici ortamlardaki kimyasal stabilite değerlendirilmiştir. Transfer sayıları ve bu membranlar kullanılarak elde edilen ekstraksiyon yüzdesi sonuçları, ticari membran Nafion 450 ile elde edilenler ile karşılaştırılmıştır. Termogravimetrik analiz, membranların, 230°C'den önce bozulmaya maruz kalmadığını görülmüştür. Elektrodializden sonra, membranların ticari membran Nafion 450'ye kıyasla ekstraksiyon yüzdesinin yanı sıra iyi bir çinko iyon taşınması sağladığı doğrulanmıştır (Amado *et al.* 2004).

Guo ve arkadaşları, proton değiştirici membran eldesi ve karakterizasyon çalışması yapılmıştır. H₂ / O₂'de ve doğrudan metanol yakıt hücrelerinde kullanım için proton değişim membranları, önce baz polimerin SO₃ ile sülfonlanması ve sonra çözelti dökümlü ince filmler ile poli [bis (3-metilfenoksi) fosfazen]'den imal edilmiştir. Membranın iyon değişim kapasitesi 1.4 mmol / g idi. Polimer çapraz bağlama, benzofenon foto başlatıcıyı membran döküm çözeltisi içinde çözerek ve daha sonra elde edilen filmleri, çözücü buharlaştırdıktan sonra UV ışığına maruz bırakarak gerçekleştirildi. Çapraz bağlanmış membranlar, özellikle olası proton değişim membranı (PEM) yakıt hücresi uygulamaları için umut verici görünmektedir. Sülfonlanmış ve çapraz bağlanmış bir polifosfazen membran, hem su hem de metanolde Nafion 117'den daha az şişmiştir. 25°C ila 65°C arasındaki sıcaklıklarda çapraz bağlanmış ve çapraz bağlanmamış 200 mikron kalınlığında su ile dengelenmiş polifosfazen filmlerde proton iletkenlikleri esasen aynı ve Nafion 117 için olanlardan sadece %30 daha düşüktü. Ek olarak, çapraz bağlanan su ve metanol farklılıkları polifosfazen zarı çok düşüktü ($\leq 1,2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{s}$). Sülfonatlanmış / çapraz bağlanmış polifosfaten filmler, 173°C'ye kadar herhangi bir mekanik arıza belirtisi (yumuşama) ve 800 kPa basınç göstermedi ve sıcak bir hidrojen peroksit / demir iyon çözeltisine batırıldığında kimyasal olarak bozulmadığı görülmüştür (Guo *et al.* 1999).

Shin ve arkadaşları, doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMFC'ler) için sülfonatlanmış polistiren (SPS) / politetrafloroetilen (PTFE) kompozit membranların hazırlanması ve

karakterizasyonu çalışmışlardır. SPS / PTFE kompozit membranları, gözenekli PTFE substrat membranlarına emprenye edilmiş reaksiyon karışımlarında stiren / divinilbenzen (DVB) oranının ayarlanmasıyla hazırlandı. Islatılmış substratlar daha sonra termal olarak polimerleştirildi ve klorosülfonik asit ile sülfonlamışlardır. SEM ve ATR-FT-IR gözlemleri, gözenekli PTFE substratlarının SPS ile başarıyla doldurulduğunu doğrulamışlardır. Su içeriği, IEC değerleri, metanol geçirgenliği ve iyon iletkenliği, sülfonatlı membranlarda artan stiren / DVB oranı ile artmıştır. Kompozit membranlar, kıyaslanabilir veya daha yüksek iyon iletkenliği ve Nafion® 113 membrandan daha düşük metanol geçirgenliği gösterdi; bu, kompozit membranların, DMFC'ler için alternatif bir membran olabileceğini göstermişlerdir (Shin *et al.* 2005).

Safronova ve arkadaşları, bir polietilen film üzerinde stiren divinilbenzen ile radyasyon kimyasal aşılama polimerizasyonu ile elde edilen sülfonatlı katyon değişim membranlarının incelenmesi üzerine çalışmışlardır. Çeşitli miktarlarda çapraz bağlama (%0-3.5) ve polistiren grefti dereceleri (%23–32) ile elde edilen membranların mekanik ve taşıma özellikleri (iletkenlik, difüzyon geçirgenliği ve nakil sayıları) incelenmiş ve piyasada satılan membranlar ile karşılaştırılmış. 15-20 MPa civarında gerilme mukavemeti değerleri elde edilmiş ve çapraz bağlayıcı miktarları arttıkça arttığı gözlemlenmiştir. Çapraz bağlama maddesinin miktarı arttıkça, membranlardaki su alımı ve yüksek bağıl nemdeki iletkenlikleri azalırken, iletkenliğin aktivasyon enerjisi artmıştır. Düşük nemde (RH=%30), su tutma ve iletkenlik, çapraz bağlama ajanının miktarının artmasıyla artmıştır. Çapraz bağlı polistiren bazlı membranlar düşük difüzyon geçirgenliğine sahipken, ilişkili katyon taşıma sayıları ticari Nafion® 117 membranlı olanlardan daha yüksek olduğu bulunmuştur (Safronova *et al.* 2016).

Sun ve arkadaşları polystyrene/PVDF cation değiştirici membranların hazırlamış ve karakterize etmişlerdir. Polistiren DVB / PVDF alaşımlı partiküller, stiren/DVB/PVDF'nin polimerizasyon ürününün DMF içinde toz haline getirilmesiyle hazırlanmış ve daha sonra, sıcak pres makinesi tarafından doğrudan termoformize edilen katyon değişim alaşımı tozunun elde edilmesi için konsantre sülfürik asit ile sülfonatlandı yarı pekiştirici polimer ağ yapısına sahip başlıklı katyon değişim alaşım membranlarını oluşturmuşlardır.

Polistiren DVB'nin PVDF kütle oranına ve monomerlerdeki DVB içeriğinin hazırlanan alaşım zarlarının fiziksel ve elektrokimyasal özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmış. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) membranların bileşenlerini doğrularken, taramalı elektron mikroskobu (SEM) alaşım membranlarının işlevsel grupların düzgün bir dağılımına sahip olduğunu ve DVB içeriği ve PVDF içeriğinin artmasıyla daha yoğun bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymuşlardır. Optimum hazırlanmış membranlar elektriksel direnç değerlerine sahip olduğu, ticari olarak heterojen katyon değişim membranına göre daha iyi özelliklere sahip olduğunu bulmuşlardır (Sun *et al.* 2013).

Arslanova ve Rafiuddin, polistiren bazlı membran sentezlemiş ve karakterizasyon çalışmaları yapmışlardır. Polistiren bazlı mangan tungstat kompozit membran sol-gel yöntemi uygulanarak hazırlanmışlardır. Membran, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi, X ışını kırınımı, termogravimetrik analiz, diferansiyel termal analiz, taramalı elektron mikroskobu ve (LCR) çalışması ile karakterize edilmiştir. Membran kristalli olarak bulundu, partikül düzeni tek biçimliydi ve gözle görülür bir kırılma veya çatlak belirtisi yoktu. Potansiyelin teorik değeri Teorell-Meyer – Sievers, yöntem ve elektrokimyasal özellik potansiyometre ile ölçülmüştür. Gözlemden sonra, membran potansiyelinin elektrolitlerin konsantrasyonunu azaltarak artacağı ve yük yoğunluğunun potansiyellerin ters sırasını takip ettiği transfer sayısının gözlenmesiyle hareketlilik oranı, dağıtım katsayısı ve ücret etkinliği çok kolay bir şekilde hesaplanabilir olduğunu bulmuşlardır (Arslanova *et al.* 2018).

Qiu ve arkadaşları polietileni sülfonlanmış polistiren ile çapraz bağlayarak katyon değiştirici membran eldesi ve karakterizasyonu üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada, sülfonatlı polistiren, çapraz bağlama maddesi (ağırlıkça %5,15) ve radikal bir başlatıcı ile doldurulmuş gözenekli polietilen (PE) membranları çapraz bağlanmış sülfonlatla doldurulmuş şekilde membran hazırlanmıştır. PE-CSPS membranları çok ince (27 μm) idi ve orta derecede su alımı (ağırlıkça %26–35) ve iyon değişim kapasitesi (0.70-1.0 meq /g) ve düşük elektrik dirençleri (0.33-0.62 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) sergilemiş. MCDI hücreleri, bir PE-CSPS-5 membranı veya bir ticari katyon değiştirme membranı (CMX, IEC 1.5-1.8 meq /

g) ile birleştirildi ve bunların performansları, 500 ppm'lik bir NaCl çözeltisi kullanılarak çalışılmıştır. PE-CSPS-5-bazlı MCDI hücresinin mevcut verimliliği, membranın oldukça düşük elektrik direncine (0.33'e karşı 2.9 cm- cm²) bağlı olan ticari CMX-bazlı MCDI hücresinden biraz daha yüksek olduğunu göstermiştir. Çalışmamız, iyon değişimli polimerler ile doldurulmuş destekleyici membranların, MCDI uygulaması için membran hazırlanmasında, boyutsal stabilite ve kalınlık açısından, zarlara döküm avantajlarına sahip olduğunu ortaya koymuşlardır (Qiu *et al.* 2017).

Yin-Lin ve arkadaşları, polistiren bazlı katyon değiştirici membran hazırlamış ve tuzdan ayırma prosesini incelemişlerdir. Polistiren bazlı kuvvetli asidik katyon değişim reçinelerinin klasik sülfonasyon metodu ile polistiren / poliviniliden florür (PVDF) alaşım partikülleri, daha sonra yarı iç içe geçen bir polimer ağ katyon değişim zarını hazırlamak üzere doğrudan termoform olan bir katyon değişim reçinesi elde etmek için sülfonlamışlardır. Sonuçlar, %80'in üzerinde uygun bir sülfonasyon derecesinin ve 1.5-2.4 mmol / g'lık uygun bir iyon değişim kapasitesinin elde edilebileceğini, sülfonasyon ajanı olarak konsantre sülfürik asit ve şişme ajanı olarak 1,2-dikloroetan ile elde edilebileceğini göstermişlerdir. Hazırlanan katyon değişim membranın akan elektrik direnci ve tuzdan arındırma etkisi pilot ölçekli bir elektrodializde ölçülmüş ve sadece ticari olarak heterojen bir katyon değişim membranını aşmamış, aynı zamanda ticari bir homojen membrana çok yakın olmuştur. Bu şekilde, yazarlar, yeni, düşük fiyatlı, ancak nispeten yüksek performanslı bir polistiren / PVDF katyonunu başarılı bir şekilde geliştirmek için, polistiren bazlı katyon değişim reçinelerinin klasik sülfonasyon yöntemini, düşük maliyetli, fakat nispeten yüksek performanslı bir polistiren / PVDF katyonunu geliştirmişlerdir (Lei *et al.* 2014).

Zhilyaeva ve arkadaşları, polietilen eklenmiş sülfonlamış polistirenli katyon değiştirici membran eldesi üzerine çalışmışlardır. Sülfonatlı katyon değişim membranları, 20 um kalınlığında düşük yoğunluklu bir polietilen film üzerinde stirenin postradiasyon greft polimerizasyonu ve ardından aşılansız polistirenin sülfonasyonu ile hazırlanmışlardır. Sülfonatlı polistirenin membranlarda değişken aşılama derecesinde dağılımı IR spektroskopisi verileri kullanılarak tarif edilmiştir. Membranların etan ve etilen

geçirgenliğinin, aşılama derecesinin artmasıyla azaldığı gösterilmiştir. Etilen içeriği düşük olan gaz karışımlarının kullanılması, etan geçirgenlik katsayısının bastırılmasına ve ayırma faktöründe bir artışa yol açtığı bulunmuştur. %57'nin en yüksek ayrılma faktörü,%5 etilen içeren bir karışımdan polimerin %140 aşılama derecesinde elde etmişlerdir (Zhilyaeva *et al.* 2016).

Cao ve arkadaşları sülfonlanmış grafen oksitli poli(eter eter ketone) ile katyon değiştirici membran elde edilmesi üzerine çalışmışlardır. Proton değişim membranının baz malzemesi olarak sülfonatlı poli (eter eter keton) (SPEEK) seçilmiştir. Sülfonlanmış grafen (SG), hidrojen bağlarının elimine edilmesiyle SPEEK ile çapraz bağlanmıştır. Elde edilen membranda sülfonik asit gruplarının ve hidrofilik oksijen gruplarının belirgin şekilde arttığı bulundu. Saf SPEEK membranı ile karşılaştırıldığında, SG takviyeli membran daha iyi proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği önleme sergilemişlerdir. Sonuçlar, SG / SPEEK'in yakıt hücrelerinde yeni bir proton değişim embreni olarak uygulanabileceğini göstermişlerdir (Cao *et al.* 2018).

Jiang ve Ladewig yüksek iyon değiştirme kapasiteli ortahomjen katyon değiştirici membran eldesi üzerine çalışmışlardır. Üstün iyon değişim kapasitesine (IEC) sahip yarı homojen katyon değişim membranları, gözenekli polipropilen desteğinde yeni bir polimerizasyon ve sülfonasyon yaklaşımı ile sentezlenmişlerdir. Fonksiyonel polimerin membran desteğine yüksek kütle oranı nedeniyle, membranların IEC değeri 3 mmol / g'ye ulaşabilmiştir. Özellikle, teorik IEC eşik değeri, deneysel eşik değer ile iyi bir şekilde anlaşarak, IEC'nin kapsamlı deneyler yapmadan özel olarak tasarlanabileceğini göstermişlerdir. Ayrıca, sülfonat grupları, hem membran yüzeyine hem de sentezlenmiş membranların yüksek IEC değerlerine karşılık gelen zarların üzerine dağıtılmıştır. Ek olarak, yarı mamul membran, polistiren oluşumu nedeniyle hidrofobik özellik göstermiştir. Buna karşılık, nihai membranlar, polistirenin yeterli sülfonatlandığını gösteren süper hidrofilik özellik göstermiştir. Ayrıca, sülfonasyon reaksiyon süresi arttığında, membranların iletkenliği de iletkenlik ve IEC arasındaki pozitif ilişkiyi ortaya çıkaran bir artış eğilimi göstermiştir. Son olarak, nihai membranlar, su tuzunun

giderilmesi gibi elektrodializ uygulamaları için yeterli termal stabilite göstermiştir (Jiang *et al.* 2017).

Abdrashitov ve arkadaşları sülfonlanmış polistiren nanocompozit membralar sentezlemiş ve özelliklerini incelemişlerdir. Nanoyapılı gerilmiş politetrafloroetilen-sülfonatlı polistiren (strPTFE-sPS) iyon değişim membranları nanokompozit strPTFE implante edilmiş PS filmlerin sülfonasyonu ile sentezlenmiştir. PS'nin (ağırlıkça %17-76) implantasyonu, gerilmiş PTFE filminde 90°C'de bir stiren-divinilbenzen-tolüen çözeltisinden emilen stirenin termal polimerizasyonu ile gerçekleştirildi. StrPTFE-sPS membranlarının değişim kapasitesi 2.3 mmol g⁻¹e ulaşır. Suyu doymuş numunelerin proton iletkenliği, Nafion-115 ve MF-4SC'den 2-2.5 kat daha yüksektir. Sentezlenen zarların bir metanol difüzyon katsayısına ve su geçirgenliğinden 1.5 kat daha düşük olan geçirgenliğe sahip olduğu bulunmuştur. Oda sıcaklığında bir hidrojen-hava yakıt hücresindeki karşılaştırmalı laboratuvar testleri, strPTFE-sPS membranlı hücrenin akım-gerilim ve güç karakteristiklerinin büyük ölçüde Nafion-115 membran ile aynı olduğunu göstermişlerdir (Abdrashitov *et al.* 2016).

Arslanova ve arkadaşları, Nafion ile çapraz bağlanmış sülfonlanmış polistiren ile katyon değiştirici membran eldesini incelemişlerdir. Ticari perflorlu Nafion-115 membran ve çapraz bağlı sülfonatlı polistiren bazlı yeni bileşik membranlar sentezlenmiş ve araştırılmıştır. Membranlar, Nafion polimer matrisinde bir çapraz bağlama maddesi divinilbenzenin mevcudiyetinde stirenin radikal polimerizasyonu ve daha sonra oluşan polistirenin sülfonasyonu ile hazırlanmıştır. Ağırlıkça %5 ila %10 oranında çapraz bağlı polistiren içeren ve 1.1 ila 1.3 meq/ g iyon değişim kapasitesine sahip zarlar elde edilmiştir. Sülfonatlı polistiren ile modifikasyon, nem içeriğinde bir artışa ve 15 ila 100 RH nem aralığında membranların proton iletkenliğine yol açtığı gözlemlenmiştir (Arslanova *et al.* 2018).

Sivasankaran ve arkadaşları, sülfonlanmış polistiren etilen butilen ve SiO₂ ile katyon değiştirici membra eldesi üzerine çalışmışlardır. Proton değişim membranı tek odacıklı mikrobiyal yakıt hücrelerini (SCMFC'ler) üretmek için yeni bir sülfonatlı SiO₂ (S-SiO₂)

ve sülfonatlanmış polistiren etilen butilen polistiren (SSEBS) nanokompozit kullanılmıştır. Çeşitli konsantrasyonlarda S-SiO₂ (%2.5, %5, %7.5 ve %10) içeren SSEBS hazırlandı. Nanomalzemeler ve nanokompozit membranlar, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi, X ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskobu ve X ışını fotoelektron spektroskopisi ile tanımlandı. Nanokompozit membranlar ayrıca iyon değişim kapasiteleri (IEC), su alımı, proton iletkenliği ve oksijen geçişi açısından incelendi. SSEBS-S-SiO₂ membranlı MFC (%7,5), $1209 \pm 17 \text{ mW m}^{-2}$ olan daha yüksek pik güç yoğunluğunu, diğer kompozit membranlardan daha yüksek göstermiştir. SSEBS ve SSEBS-SiO₂ membran sistemlerinde, en yüksek güç yoğunluğu sırasıyla $680 \pm 13 \text{ mW m}^{-2}$ ve $852 \pm 11 \text{ mW m}^{-2}$ idi. Kompozit membran, Nafion 117 membrandan ($290 \pm 7 \text{ mW m}^{-2}$) 4 kat daha fazla güç yoğunluğu göstermiştir. Genel olarak, kompozit membran (özellikle S-SiO₂ -7.5'te), S-SiO₂ tarafından verilen yüksek proton iletkenliği nedeniyle MFC işleminde uygun bir teknolojidir (Sivasankaran *et al.* 2016).

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Malzeme Temini

Denemelerde kullanılan malzemeler ticari olarak satın alınmıştır. Aldrich'den Grafen oksit toz, Merck'ten stiren, benzoil peroksit, sülfirik asit, dimetilformamid, ksilen, etanol, metanol alınmıştır.

3.2. Deneylerin Yapılışı

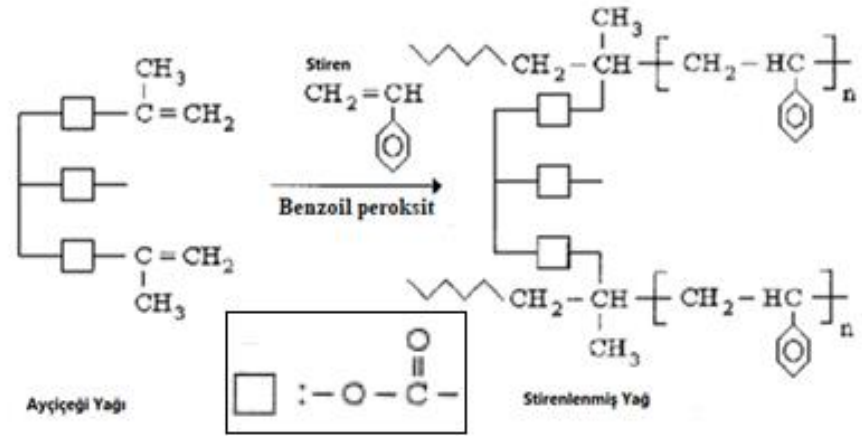
Kasyon değiştirici tabakanın hazırlanması 4 aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada iki farklı polimer hazırlanmıştır. Hazırlanan bu polimere daha sonra ikinci aşama olarak grafen oksit yerleştirilmiştir. Ardından bu hazırlanan reçine istenilen şekle dökülmüştür. Son olarak olarak dökülen bu membran sülfonlanmıştır.

1.1. Adım: Polistiren Hazırlanması

Polistiren üretimi, stiren içerisine %5 oranında başlatıcı olarak benzoil peroksit katılarak, polimerizasyon reaksiyonu 70°C'de ve 24 saat boyunca ultrasonik karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir.

1.2. Adım: Stirenlenmiş yağ eldesi ve divinilbenzen kopolimerizasyonu

Stirenlenmiş yağ eldesi literatürde belirtilen klasik yöntemle göre elde edilecektir. Buna göre 55 mL Ayçiçek yağı, 45 mL stiren, 1.9 mL divinilbenzen, 43 mL ksilen ve başlatıcı olarak 0,6 gram benzoil peroksit 150°C sıcaklıkta 24 saat boyunca inert ortamda karıştırılarak reaksiyon gerçekleştirildi (Şekil 3.1). Bu işlemin sonunda reaksiyon karışımı birkaç kez metanol ile muamele edildi çöken kısım vakum içerisinde kurutulmuştur. Şekil 3.2'de deney düzeneği gösterilmiştir.



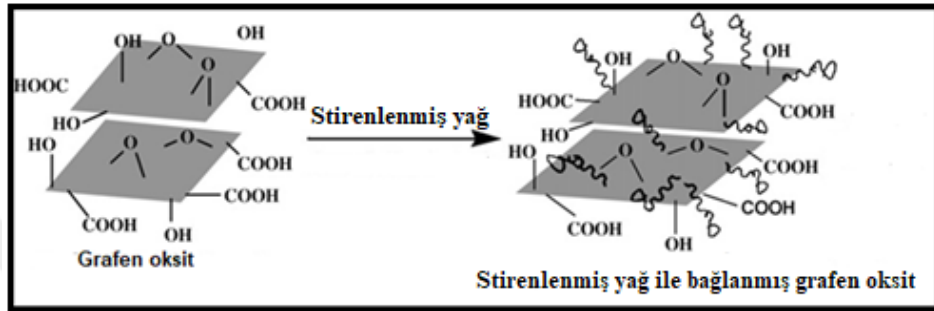
Şekil 3.1. Stirenlenmiş yağ eldesi



Şekil 3.2. Deney düzeneği

2. Adım: Stirenlenmiş yağın/polistirenin içerisine grafen oksit yerleştirilmesi

Grafen oksit (GO) üzerinde yer alan karboksil grupları ile vinil grupları arasındaki etkileşim sonucunda (Şekil 3.3) stirenlenmiş yağ yapısı veya polistiren içerisine graphene oksitin başarılı bir şekilde eklenmesi düşünülmüştür.

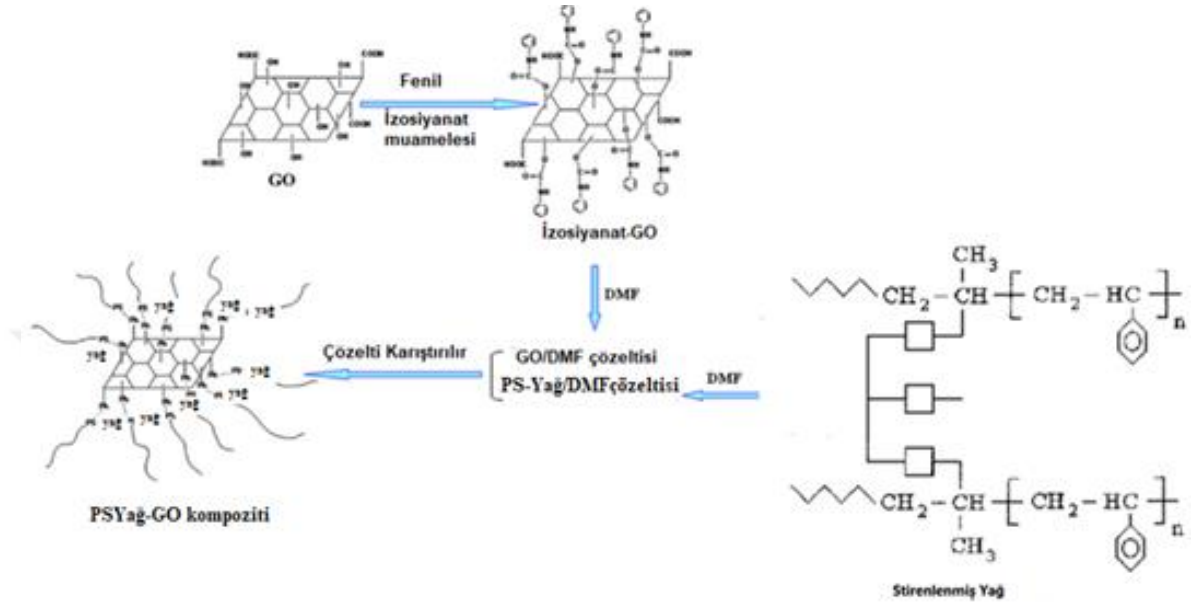


Şekil 3.3. Grafen oksit ile stirenin etkileşimi.

Şekil 3.3'den görüleceği üzere grafen oksit üzerinde taşıdığı gruplar sebebiyle oldukça hidrofilik bir yapıdadır. Membran üretiminde kullanılan polimerik ve katkı malzemelerinin hidrofilik olması, membran performansı üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir. Çünkü membran eğer bipolar membranda kullanılacaksa yapı ne kadar hidrofilik ise membran ve su molekülleri arasında o kadar kuvvetli etkileşim olacaktır ve bu da ara yüzeyde suyun daha kolay ayrışmasını sağlayacaktır.

Burada ilk olarak grafen oksit içindeki nemi uzaklaştırmak için 100°C de vakum altında kurutulmuştur. Daha sonra 50 mL lik Schlink şişesine 250 mg kurutulmuş grafen oksit tozları 25 mL suyu alınmış dimetilformamid (DMF) ile inert ortamda karıştırılır. İnert ortam sağlandıktan sonra 2 mL fenil izosiyanat sisteme ilave edildi. Ardından 3 saat ultrasonik karıştırıcıda sonrasında ise 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Elde edilen çözeltide santrifüj ile grafen oksit çöktürüldü ve DMF ile tekrar yıkandı. Yıkanan GO, DMF içinde 30 dakika karıştırıldı. Bu şekilde DMF içinde Grafen oksit levhaları hazırlanmıştır. Polistiren peletleri ise DMF içinde karıştırılarak çözündürülür. Daha sonra stirenlenmiş yağ çözeltisi DMF içindeki grafen oksitle 15 dakika süre ile karıştırılır.

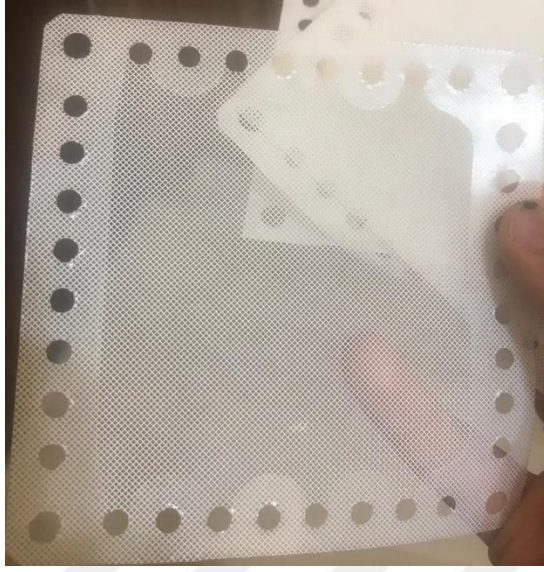
Çökelti süzülerek birkaç kez daha etanolle yıkanır Şekil 3.4'te deney akış şeması özetlenmiştir (Yang *et al.* 2011).



Şekil 3.4. Stirenlenmiş yağ-grafen oksitinin oluşturma yöntemi

3. Adım: Membranın Dökülmesi

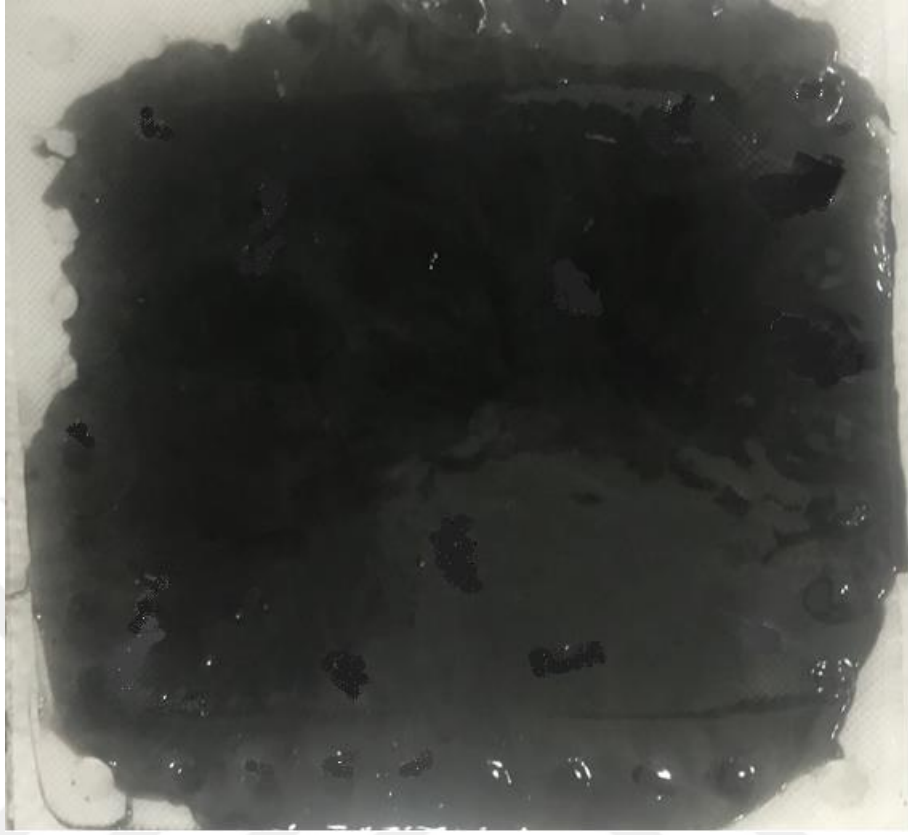
Elde edilen bu çökelti Şekil 3.5'te gösterilen destek malzemesi (polietilen) üzerine dökülür. Bu çökelti destek malzemesinin üzerinde iyice yayıldıktan sonra düz cam bir yüzey kullanılarak preslenir.



Şekil 3.5. Test hücresinde kullanılan destek malzemesi.

- **4. Adım: Grafene oksit ile modifiye edilmiş stirenlenmiş yağın veya polistirenin sulfonlanması**

Destek malzemesinin üzerine dökülmüş hazırlanmış çökelti, %98'lik H_2SO_4 çözeltisinde $25^{\circ}C$ 'de belli zaman aralıklarında bekletilerek, sülfolanması sağlanmış ve katyon değiştirici membran hazırlanmıştır. Hazırlanan membran Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Hazırlanmış katyon değiştirici membran

3.3. Deney Planı

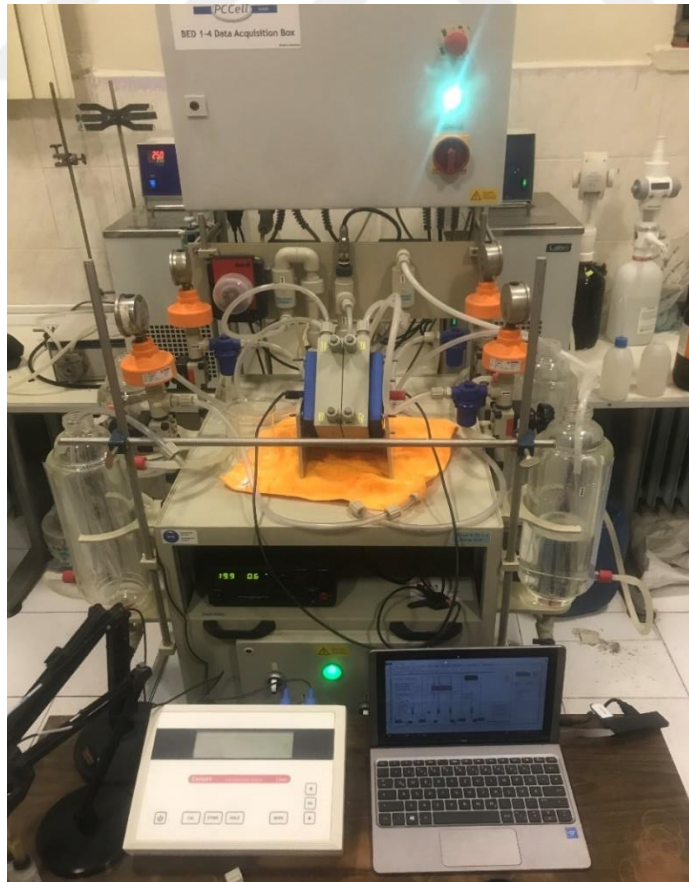
Katyon değiştirici membran hazırlanırken en uygun şartların belirlenmesi için deney planı hazırlandı. Deney planı, kullanılan polimer türü (polistiren/stirenlenmiş yağ), sülfonlanma zamanları (1, 6, 12, 24 saat) ve grafen oksit oranı (%0,5, 1, 3 ve 5) parametreleri kullanılarak hazırlandı. Deney planı Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Deney planı

Deney No	Üretilen polimerin türü	Sülfonlanma zamanları	GO yüzdeleri
1	Polistiren	1 saat	0,5
2	Polistiren	6 saat	0,5
3	Polistiren	12 saat	0,5
4	Polistiren	24 saat	0,5
5	Polistiren	1 saat	1
6	Polistiren	6 saat	1
7	Polistiren	12 saat	1
8	Polistiren	24 saat	1
9	Polistiren	1 saat	3
10	Polistiren	6 saat	3
11	Polistiren	12 saat	3
12	Polistiren	24 saat	3
13	Polistiren	1 saat	5
14	Polistiren	6 saat	5
15	Polistiren	12 saat	5
16	Polistiren	24 saat	5
17	Stirenlenmiş Yağ	1 saat	0,5
18	Stirenlenmiş Yağ	6 saat	0,5
19	Stirenlenmiş Yağ	12 saat	0,5
20	Stirenlenmiş Yağ	24 saat	0,5
21	Stirenlenmiş Yağ	1 saat	1
22	Stirenlenmiş Yağ	6 saat	1
23	Stirenlenmiş Yağ	12 saat	1
24	Stirenlenmiş Yağ	24 saat	1
25	Stirenlenmiş Yağ	1 saat	3
26	Stirenlenmiş Yağ	6 saat	3
27	Stirenlenmiş Yağ	12 saat	3
28	Stirenlenmiş Yağ	24 saat	3
29	Stirenlenmiş Yağ	1 saat	5
30	Stirenlenmiş Yağ	6 saat	5
31	Stirenlenmiş Yağ	12 saat	5
32	Stirenlenmiş Yağ	24 saat	5

3.4. Üretilen Membranın Test Edileceği Hücre ve Deney Seti

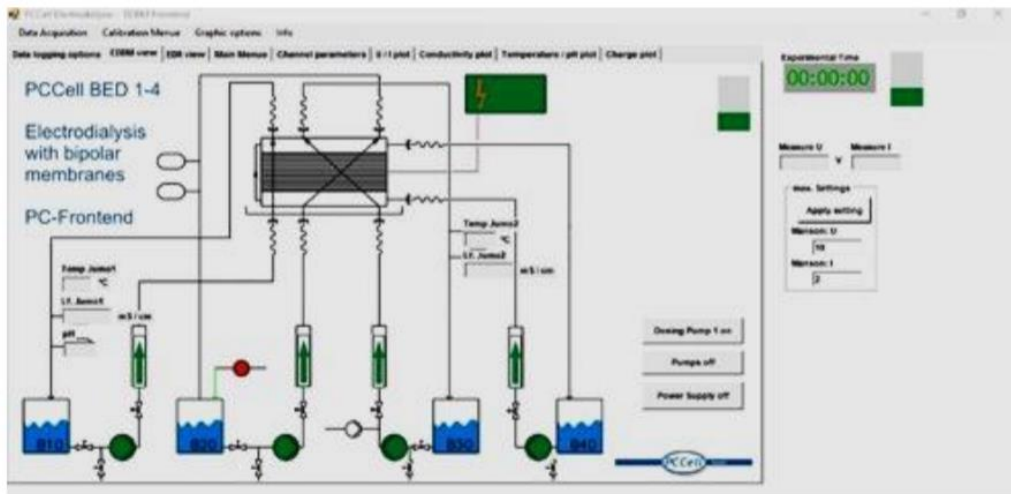
Üretilen membranın elektrokimyasal özelliklerinin test edileceği deney seti, pompalama seti ve kontrol ünitesi, doğru akım güç kaynağı ve hücreden oluşmaktadır. Deney seti Şekil 3.7’te verilmiştir. Pompalama seti ve kontrol seti: 2 adet peristatik pompa, 2 adet ısıtma/soğutma ceketli tank, 2 adet kartuş filtreli akış ölçer, 2 adet basınç ölçer, 2 adet yüksek kapasiteli termostat, bilgisayar, verilerin depolandığı software ve kontrol ünitesi (iki iletkenlik ölçer, iki sıcaklık ölçer ve bir pH ölçer) den oluşmaktadır ve Şekil 3.8’de verilmiştir. Doğru akım güç kaynağı: doğru akım güç kaynağı ve software’in ekran görüntüsü Şekil 3.9’da verilmiştir. Hücre; katot, anot, katyon değiştirici (KC) ve destek malzemelerinden oluşmaktadır. Hücre içerisinde, 1 adet katyon değiştirici ve akış düzenlemek amacıyla membranın her iki tarafında olmak üzere 2 adet destek malzemesi kullanılarak oluşturulmuştur. Hücre ve bileşenleri Şekil 3.10’da verilmiştir.



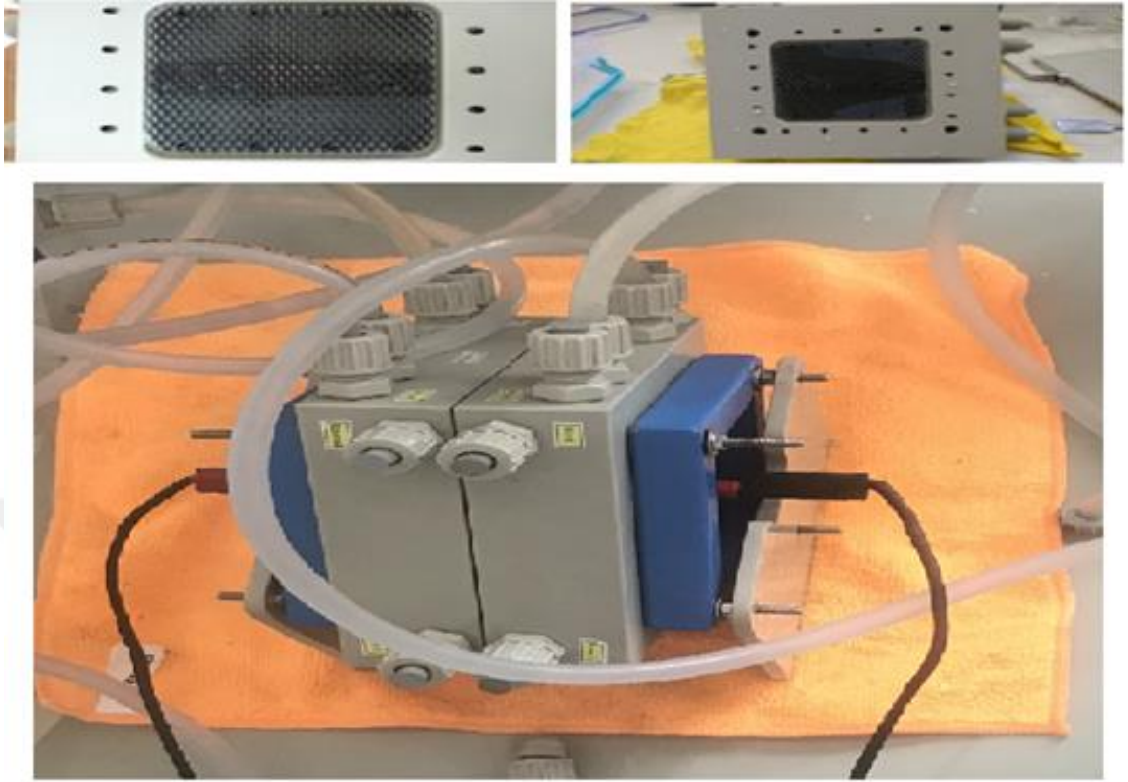
Şekil 3.7. Deney seti



Şekil 3.8. Pompalama seti ve kontrol paneli



Şekil 3.9. Doğru akım güç kaynağı ve software ekran görüntüsü



Şekil 3.10. Hücre ve bileşenleri

3.5. Membranın Karakterizasyonu

3.5.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Bu yöntemle sentezlenen membranların FT-IR analizleri Bruker Vertex 70V markalı cihazla bakılarak moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak yapısındaki fonksiyonel gruplar, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri gibi özelliklerinin tespiti yapılmıştır.

3.5.2. H-NMR analizi

Manyetik alan içinde tutulan ve spini olan bir çekirdeğin uygun frekans değerinde bir radyo dalgası fotonu ile rezonansa gelmesi ilkesine dayanan spektroskopik yöntemle Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektrometresi denir. NMR kullanarak bileşiğin yapı şekli, bağlanma özellikleri, molekül formülü ve ağırlığı, moleküler hareketleri ve

polimerlerin yapısal düzeni hakkında bilgiler edinilebilir. Bu çalışmada H-NMR analizi yapılarak stirenlenmiş yağ elde edilebildiğine bakılmıştır.

3.5.3. SEM analizi

Hazırlanan membranın yüzey özelliklerinin incelenmesi için SEM analizi yapılmıştır. SEM analizi yapmak için hazırlanan membran örneklerinin 48 saat kurutulup daha sonra kesitler hazırlanıp Zeiss sigma 300 scanning elektron mikroskopunda yapılmıştır.

3.5.4. Termal gravimetrik analiz

Termogravimetrik analizi (TGA) sıcaklık ile bir sistemin kütle, reaksiyon hızı veya hacim gibi bazı özellikleri arasındaki dinamik ilişkinin incelenmesine dayanır. Bizim çalışmamızda hazırlanan stirenlenmiş yağ ve stirenlenmiş yağ/Grafen oksiti karşılaştırmak için TGA analizi yapılmıştır.

3.5.5. Su tutma kapasitesi

Hazırlanan membran asidik çözelti içerisinde 24 saat boyunca oda sıcaklığında tutulur. Bu süre sonunda membran dikkatli bir şekilde çözeltilen çıkarılarak absorbent kâğıdı ile iyice kurulanır ve tartım yapılarak yağ ağırlığı ölçülür. Aşağıda verilen eşitliğe göre de su tutma kapasitesi hesaplanır.

$$\text{Su Tutma Kapasitesi} = [W - W_0] / W_0 * 100$$

W_0 : Membranın kuru (başlangıç) ağırlığı

W : Membranın ıslak ağırlığı

3.5.6. İyon değıştirici kapasitesinin ölçülmesi

Membranda iyon değışim kapasitesi proton iletkenliğinin bir ölçüsüdür. Hazırlanan membranlar 50 ml 0.1 N NaOH çözeltisinde belirli sıcaklıkta bir süre bekletilir. Bu süre zarfında H^+ iyonları Na^+ iyonları ile yer değıştirir. Daha sonra membranlar NaOH çözeltisinden çıkartılarak 0.1 N HCl ile titre edilir. İyon değıştirme kapasitesi aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$IEC = \frac{(M_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot T_{S_{NaOH}}) - (M_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot T_{S_{HCl}})}{m_{membran}}$$

M:Molarite, V:Harcanan hacim, Ts: Tesir değeri

3.5.7. Temas açısının ölçümü

Hazırlanan membranlarda cihazında temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Temas açısı, bir katı yüzeyi ile temastaki sıvı arasında oluşan açı veya bir sıvı tarafından katının ıslatılabilirliğinin bir ölçüsü olarak da tanımlanabilmektedir. Katı yüzeylerde, damla şekli ve temas açısı katının serbest yüzey enerjisine bağlıdır. Hazırlamış olduğumuz membranların yüzey temas açısı ölçümlerinde Biolin Theta marka cihazı kullanılmıştır. Hazırlanan membranların temas açısını ölçmek için sabit damla yöntemi kullanıldı. Temas açısı, yüzey üzerine yerleştirilen 0,10 mL’lik bir şırınga vasıtasıyla yüzeye 5 µL su damlatılarak yatay bir ışın karşılaştırıcı ile ölçülmüştür.

3.5.8. İletkenlik ölçümü

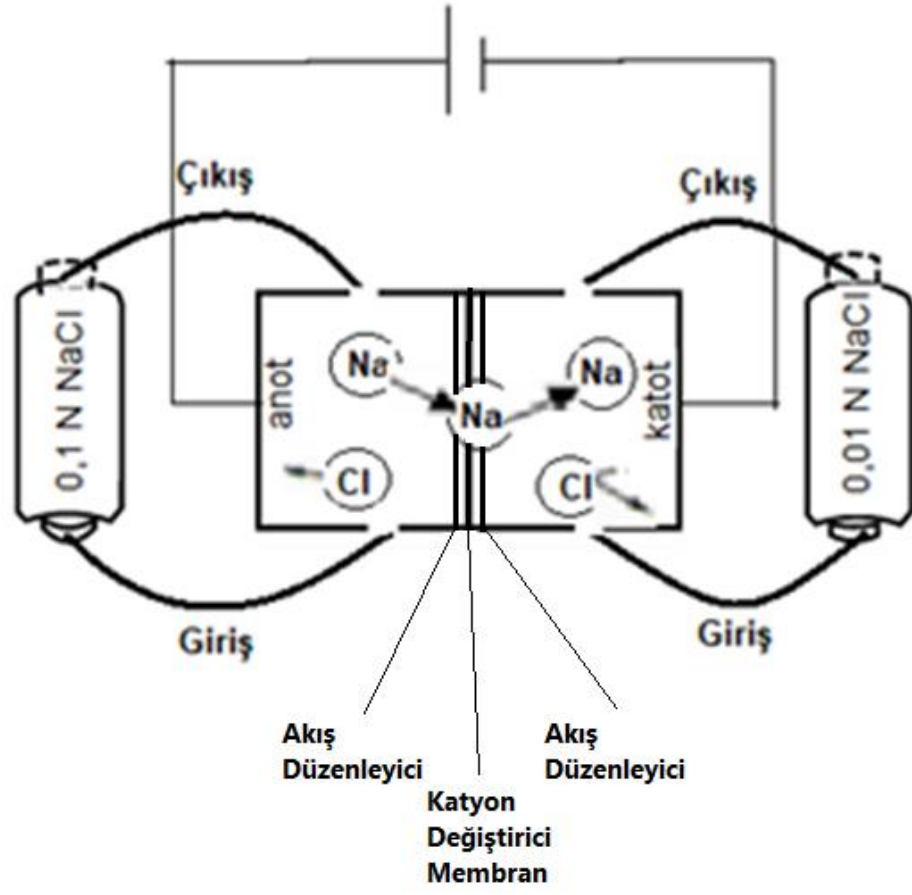
İletkenlik ölçümü Source Meter Keithley 2400 cihazıyla yapılmıştır. Yaklaşık 10 kez I/V ölçümü alınmış ve ortalaması alınıp iletkenliği hesaplanmıştır.

3.5.9. Üretilen membranın test hücresinde elektrokimyasal özelliklerinin bulunması

İyonik geçirgenlik, akı ölçümleri ve iletkenlik ölçümleri test hücresi deney setinde kullanılarak bulunmuştur. Deney setinde bulunan tanklardan birine 0,1M NaCl çözeltisi diğerine de 0,01 M NaCl çözeltisi konulmuştur. Ardından hazırlanan membran hücreye yerleştirilmiş ve deney setinde bulunan peristatik pompalar sayesinde tanklardaki çözelti hücrenin her iki tarafından 15 L/saat akış hızıyla geçirilmiştir. Ardından güç kaynağında 20 V ve 3 A ayarlanıp deney başlatılmıştır. Bu deneyin yapıldığı akım şeması Şekil 3.9’da gösterilmiştir. Her 10 dakikada seyreltik taraftaki Na molaritesine titrasyon yöntemiyle bakılmıştır. Titrasyon, belli miktarda çözeltiden alınıp 0,001 M HCl titre edilmiştir. Ayrıca deney sisteminde bulunan iletkenlik ölçüm cihazı ile her iki tarafta iletkenlik ölçülmüştür. Deney derişik taraftaki iletkenlik 2mS/cm ye düştüğü zaman deney sona erdirildi. Deney akım şeması Şekil 3.11’de gösterilmiştir. Deney sonunda aşağıdaki denklemle akı hesaplanmıştır.

$$N_{iyon} = \frac{n_t - n_o}{A.t}$$

nt: herhangi bir andaki asit miktarı(mol), no: başlangıçta asit tankındaki asit miktarı (mol), A: hücrede kullanılan katyon değıştirici membranın aktif alanı (5 cm²), t: zaman (saat)



Şekil 3.11. Deney akım şeması

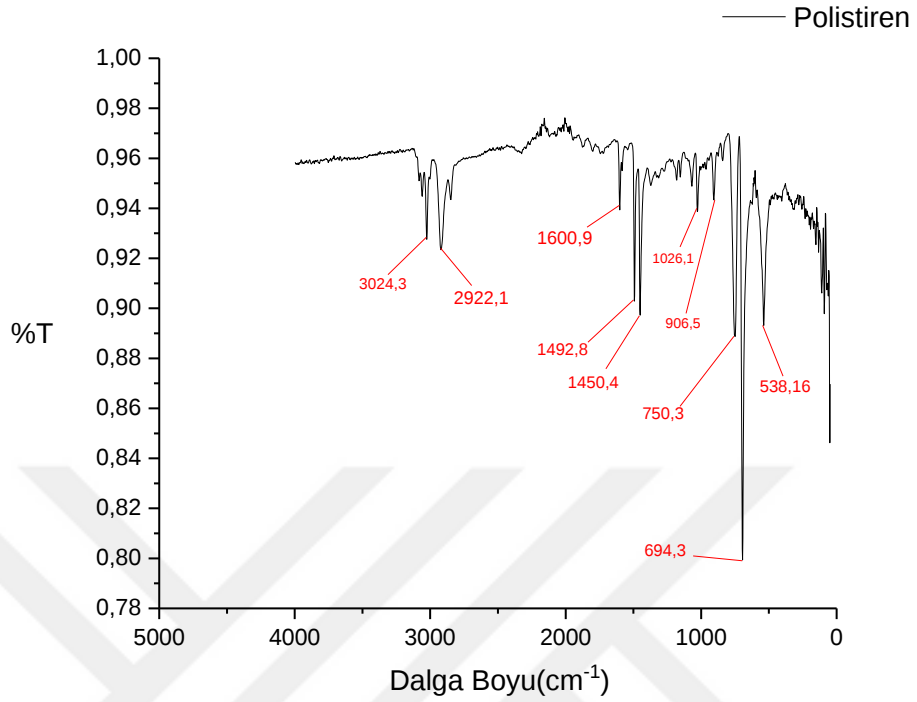
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmada hazırlanan katyon değiştirici membran FT-IR, NMR, SEM ve TGA analizleriyle karakterize edilmiştir. Karakterize edilen membranın, su tutma kapasitesi, iyon değiştirme kapasitesi, temas açısı ve iletkenlik değerleri bulunmuştur. Bununla birlikte hazırlanmış membran, bir test hücresinde elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

4.1. Karakterizasyon

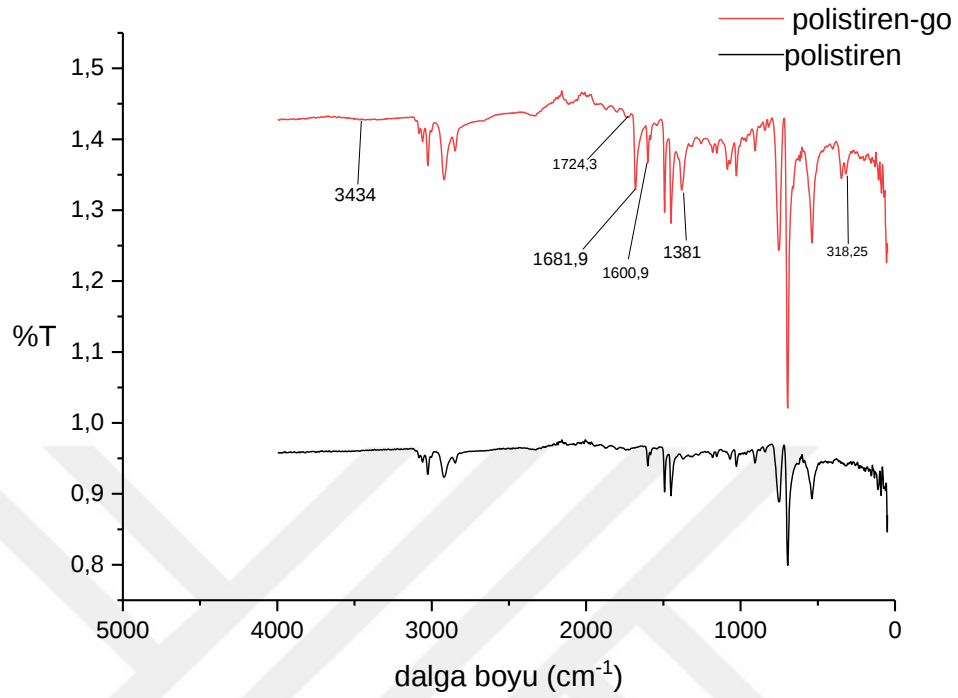
4.1.1. FT-IR analiz sonuçları

Şekil 4.1’de hazırlanan polistirenin FT-IR analizi gösterilmiştir. Şekil 4.1’de görülen 3024 cm^{-1} dalga boyundaki ilk pik polistiren yapısındaki aromatik C-H gerilme titreşimidir. İkinci tepe noktası 2922 cm^{-1} bazı safsızlıklardan gelen C-H gerilmesidir. Sonraki 3 pik (1600 , 1492 ve 1450 cm^{-1} sırasıyla aromatik C-H bağ gerilme titreşimleridir. 1026 , 906 , 750 , 694 ve 538 cm^{-1} pikleri C-H deformasyon titreşimine karşılık gelir (Ashraf 2014). 1600 cm^{-1} piki C=C vinil grubunu göstermektedir. Bu pikler polistirenin karakteristik pikleridir (El-Agramy *et al.* 1992). Ayrıca Wu ve arkadaşları polistiren üzerine çalışmışlar ve elde ettikleri polistirenin FT-IR analizini yapmışlardır. Onlarda FT-IR spektrumunda benzer pikleri bulmuşlardır (Wu *et al.* 2001). Burdan anlaşılacağı üzere polimerizasyon reaksiyonunun başarıyla gerçekleştiği ve polistirenin oluştuğu görülmektedir.



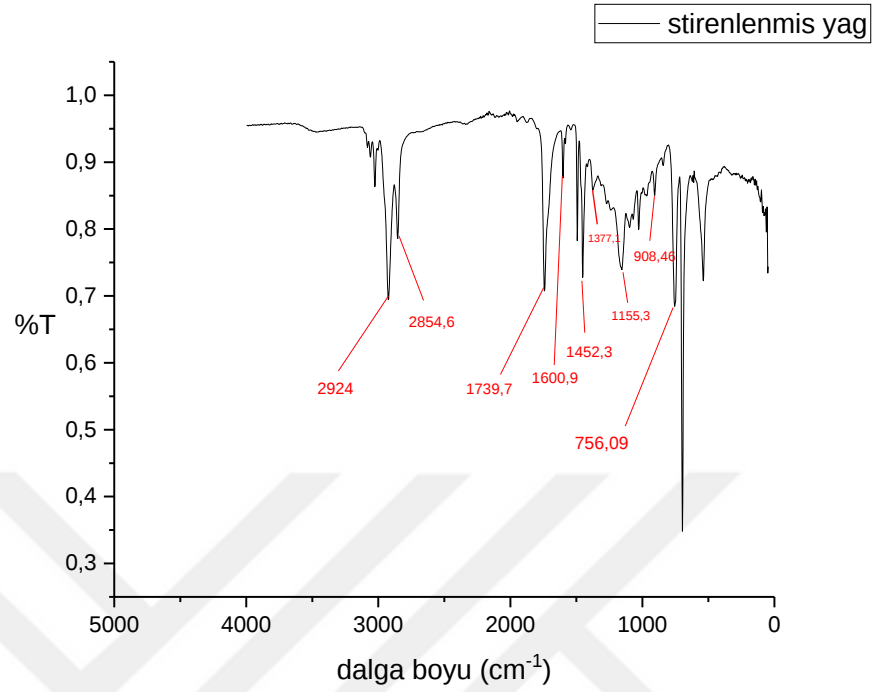
Şekil 4.1. Polistiren FT-IR görüntüsü

Şekil 4.2’de hazırlanan polistiren ile polistiren-GO FT-IR görüntüleri karşılaştırılmıştır. 1600 ve 1681 cm^{-1} pikleri phenyl isocyanate-go başarıyla bağlandığını göstermektedir. Bu pikler fenil halkasının amid esterleri veya karbonatlar ve C-N arasındaki ortak dayalı gerilme titreşimi karşılık gelir (Yang *et al.* 2011). 3434 ve 1087 pikleri C-OH titreşimlerini, 1681 sp^2 C=C düzlemsi titreşimleri, 1381 pikleri C-O titreşimlerini göstermektedir (Sudesh *et al.* 2013). En karakteristik özellikleri geniş, yoğun bandını 3434 cm^{-1} ’de (OH germe titreşimleri) ve 1726 cm^{-1} ’de (karbonil ve karboksilik gruplarından C-O germe titreşimleri), 1600 cm^{-1} ’de (oksidize edilmemiş grafitik alanlardan iskelet titreşimleri) olmasıdır. Ayrıca Yang ve arkadaşları stirenin ve grafen oksit karışımları üzerine çalışmışlar ve hazırladıkları numunelerin FT-IR analizini yapmışlardır (Yang *et al.* 2011). Onlarda FT-IR spektrumunda benzer pikleri bulmuşlardır. Bu durumdan anlaşılaçağı üzere karşılaştırılmış FT-IR görüntüleri polistirene grafen oksitin katıldığını başarıyla göstermektedir.



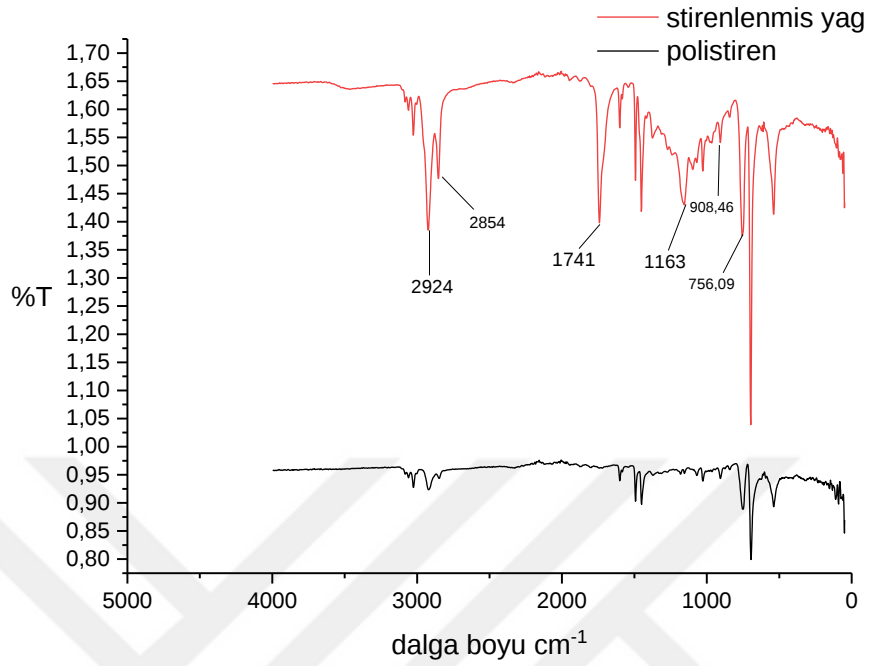
Şekil 4.2. Polistiren ve polistiren-grafen oksit FT-IR görüntülerinin karşılaştırılması

Şekil 4.3’de hazırlanan stirenlenmiş yağın FT-IR görüntüsü gösterilmiştir. Görüldüğü gibi 2924 ve 2854 cm^{-1} pikleri $-\text{C}-\text{H}$ gerilimini, 1739 cm^{-1} piki $-\text{C}$ çift bağ olduğunu doğrular. 1600, 1452 ve 1377 cm^{-1} pikleri $-\text{C}-\text{C}$ gerilimine (aromatik zincir) ve $-\text{C}-\text{H}$ gerilimine (Alkil) karşılık gelir. Absorpsiyon pikleri olan 1313 cm^{-1} ve 1155 cm^{-1} sırasıyla $-\text{C}-\text{O}$ ester gerilimine ve $=\text{C}-\text{H}$ bükülmesini gösterir. $-\text{C}=\text{CH}_2$ vinil grubu 908 cm^{-1} da görülmektedir. 756 cm^{-1} piki $=\text{C}-\text{H}$ bükülmesi karşılık gelmektedir. FT-IR spektrumunda görülen bu pikler stirenlenmiş yağın karakteristik pikleridir. Das ve arkadaşları stirenlenmiş yağ eldesi üzerine çalışmışlar ve hazırladıkları numunelerin FT-IR analizini yapmışlardır (Das *et al.* 2015). Yaptıkları FT-IR analizlerin benzer pikleri bulmuşlardır. Burdan da anlaşılacağı üzere polimerizasyon reaksiyonu başarıyla gerçekleştiği ve stirenlenmiş yağ elde edildiği görülmüştür.



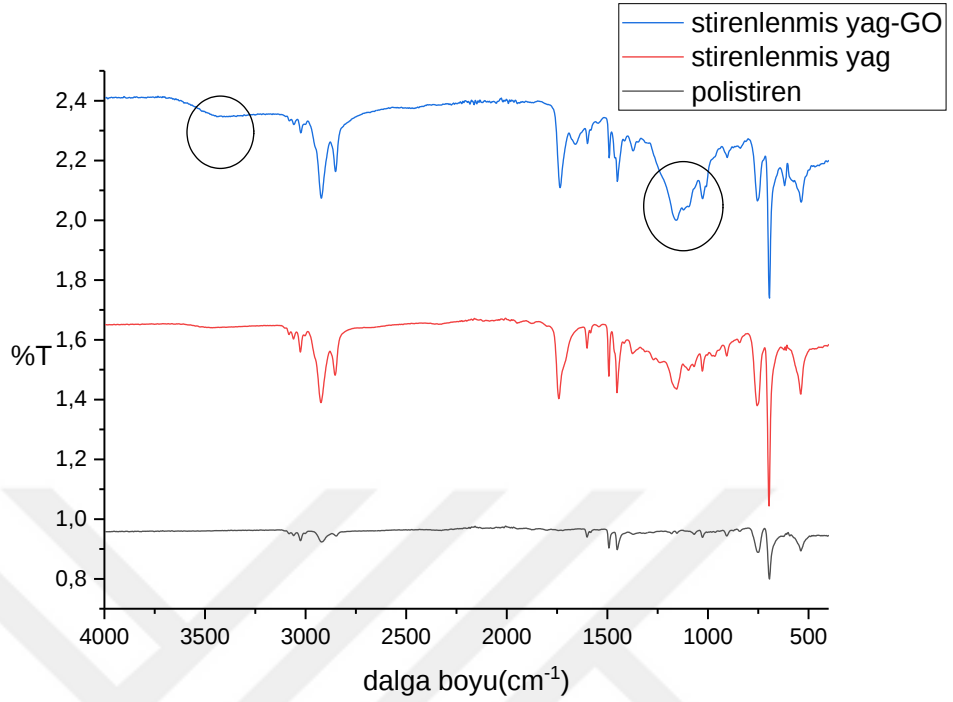
Şekil 4.3. Stirenlenmiş yağ FT-IR görüntüsü

Şekil 4.4’de hazırlanmış polistiren ve stirenlenmiş yağın FT-IR görüntüleri karşılaştırılmıştır. Stirenlenmiş yağın 2924 ve 2854 pikleri –C-H gerilimini polistiren FT-IR piklerine göre daha şiddetli görülmüştür. Bunun sebebi yağın stirenlemesinden kaynaklanmaktadır. 1741 piki –C çift bağ olduğunu doğrular. 1163 piki =C-H bükülmesini göstermektedir. Polistirenin FT-IR piklerine göre görülen bu farklılıklar yağın stirenleşmesinden kaynaklandığı görülmüştür.



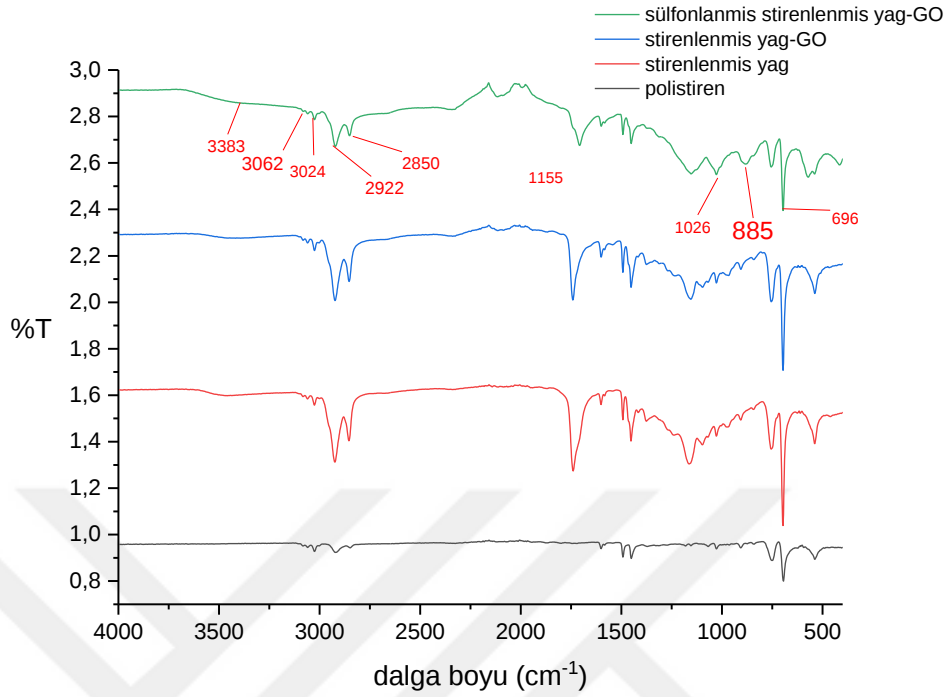
Şekil 4.4. Polistiren ve stirenlenmiş yağ FT-IR görüntüsü

Şekil 4.5’de gösterilip hazırlanan stirenlenmiş yağ, stirenlenmiş yağ/GO ve polistirenin karşılaştırılmış FT-IR görüntüsü verilmiştir. Stirenlenmiş yağ-GO FT-IR görüntüsünde görülen 1600 ve 3400 cm^{-1} pikleri grafen oksitin stirenlenmiş yağa bağlandığını göstermektedir. Ayrıca pikler karşılaştırıldığında az da olsa piklerde kaymalar olduğu bunda GO’den kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.5. Stirenlenmiş yağ ve Stirenlenmiş yağ-GO FT-IR görüntüleri

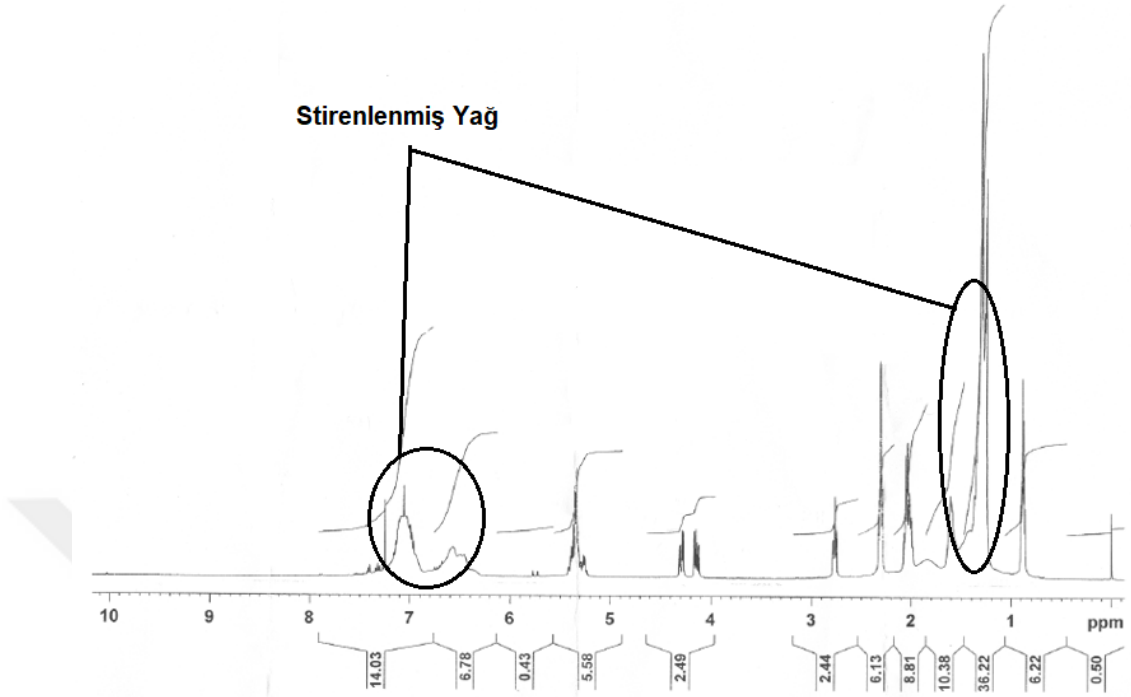
Şekil 4.6’da gösterilen 32 numaralı deneyde hazırlanan sülfolanmış ve stirenlenmiş yağ-GO’nun FT-IR görüntüsü, stirenlenmiş yağ-GO, stirenlenmiş yağ ve polistirenin FT-IR görüntüleri ile karşılaştırılmıştır. Şekil 4.6’da görülen 3383 cm^{-1} piki OH gerilimini, 3062 ve 3024 cm^{-1} pikleri aromatik C-H gerilimini, 2922 ve 2850 cm^{-1} pikleri asimetric ve simetric CH_2 titreşimlerini, 1155 cm^{-1} piki asimetric SO_2 gerilimini, 1026 piki simetric SO_2 gerilimini, 885 ve 696 cm^{-1} pikleri S-OH gerilmine karşılık gelmektedir (Kausar 2015). FT-IR spektrumunda görülen bu pikler stirenlenmiş yağ-GO’nun sülfonlandığı görülmüştür.



Şekil 4.6. Sülfolanmış stirenlenmiş yağ- grafen oksit FT-IR görüntüsü.

4.1.2. NMR analizi

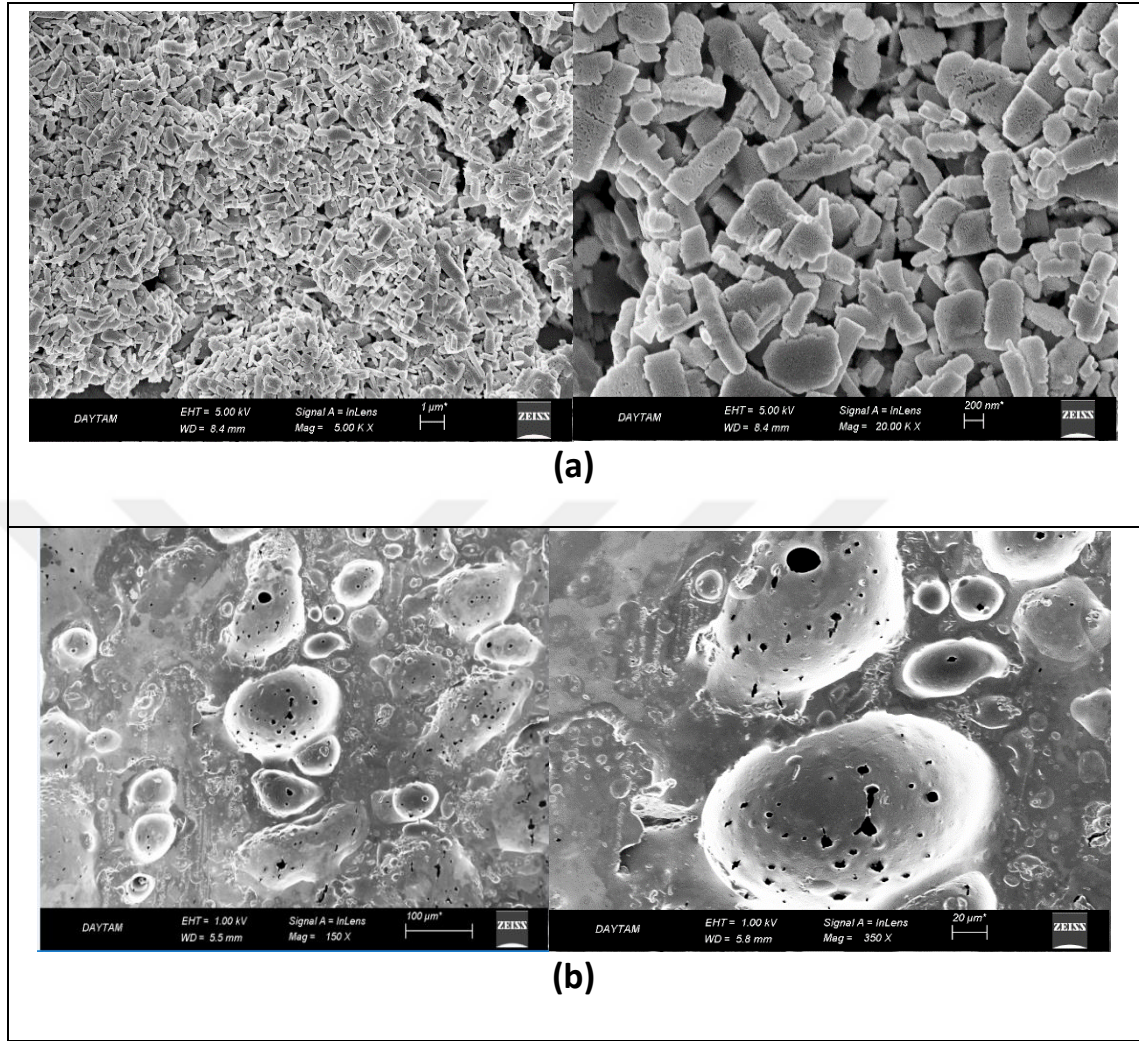
Hazırlanan stirenlenmiş yağın oluştuğunu anlamak için NMR analizi yapılmıştır. Oluşan üründen 0,5 g alarak klorofilde çözüp ¹H- NMR analizi yapıldı. Elde edilen sonuç Şekil 4.7 verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda 6 ppm bölgesindeki pikin kalan stirenden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca 4 ppm ve 2 ile 3 ppm arasında kalan piklerin yağdan kaynaklandığı anlaşılmıştır. 1 ve 7 ppm bölgesindeki piklerin stirenlenmiş yağdan dolayı oluştuğu düşünülmektedir.



Şekil 4.7. Stirenlenmiş yağın NMR analizi

4.1.3. SEM görüntüleri

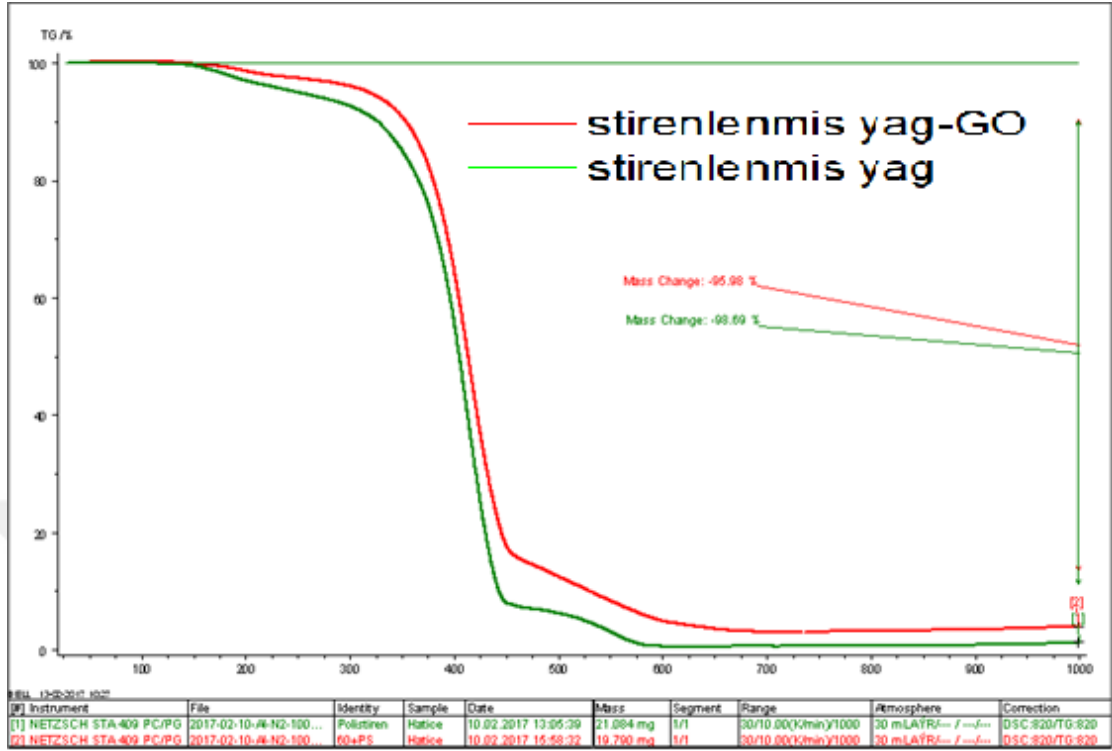
Şekil 4.8’de gösterilip 32 numaralı deneyde hazırlanan katyon değiştirici membranın SEM görüntüleri incelenmiştir. Hazırlanan katyon değiştirici membranın hem kesit (a) örnekleri hem de yüzey (b) görüntüsü üzerinden alınmıştır. Kesitten alınmış görüntülerde (a) rastgele istiflenmesi sonucu boşluklar olduğu görülmüştür. Ayrıca yüzeyden (b) alınan görüntülerde gözenekler olduğu görülmüştür. Oktay ve arkadaşları, polistiren üzerine bir çalışma yapmışlar ve aldıkları SEM görüntülerinde benzer şekilde gözenekli yapılar görülmüştür (Oktay *et al.* 2019). Burdan da anlaşılacağı üzere hazırlanan katyon değiştirici membranın morfolojik olarak gözenekli bir yapıya olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 4.8. Elde edilen katyon değiştirici membranın SEM görüntüsü
(a) kesitten alınmış görüntüler (b) yüzeyden alınmış görüntüler.

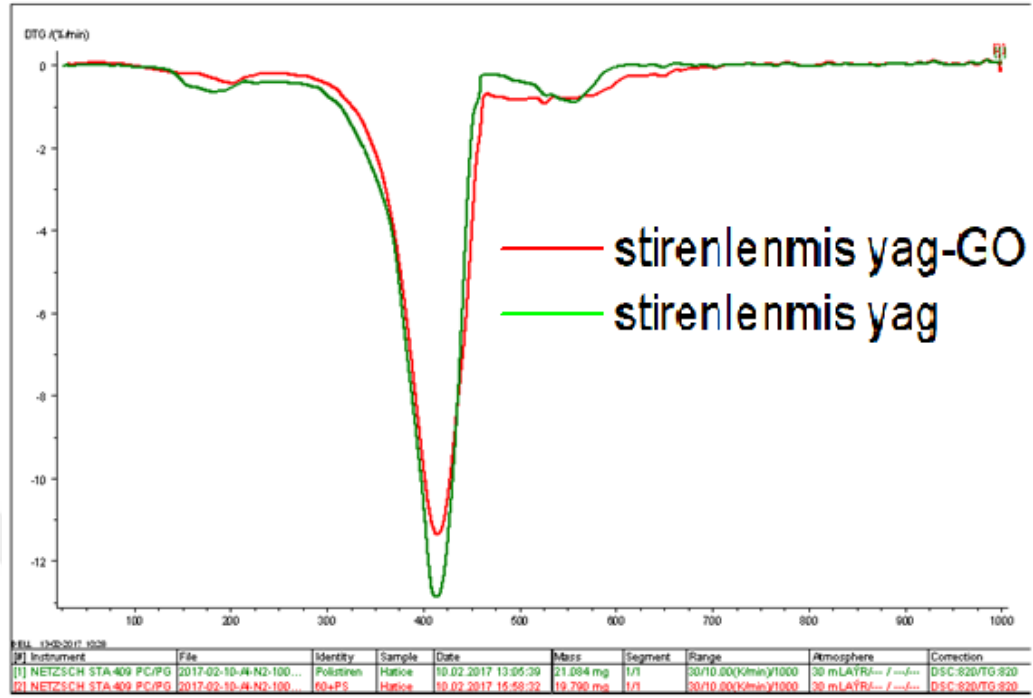
4.1.4. TGA analizi

Şekil 4.9’da hazırlanan stirenlenmiş yağ ve stirenlenmiş yağ-GO numunelerinin TGA analizi verilmiştir. Termal bozulma stirenlenmiş yağ-GO’te 370-460°C’de, stirenlenmiş yağın ise 357-447°C’de olmuştur. Ayrıca termal gravimetrik analiz sonunda stirenlenmiş yağ-GO’nın %95,98, stirenlenmiş yağın da %98,59 kütle kaybına uğradığı görülmüştür. Bu sonuçlardan anlaşılabacağı üzere stirenlenmiş yağa grafen oksit eklendiğinde ısıl bakımından daha dayanıklı hale geldiği görülmüştür.



Şekil 4.9. TGA analiz grafiği

Şekil 4.10'da stirenlenmiş yağ ve stirenlenmiş yağ-grafen oksitin DTG analizi gösterilmiştir. DTG grafiğinden tek ağırlık kaybı basamağı görülmüştür ve maksimum kayıp sıcaklığı 409°C'de olmuştur. Bao ve arkadaşları polistiren ve polistiren-grafen oksit kompozitinin TGA ve DTG analizini yapmış ve polistirene grafen oksit kattıktan sonra daha iyi termal kararlılığa sahip olduğunu tespit etmişlerdir (Bao *et al.* 2012). Bu çalışmada da aynı şekilde stirenlenmiş yağa grafen oksit kattıktan sonra termal olarak daha kararlı bir yapı elde edilmiştir.



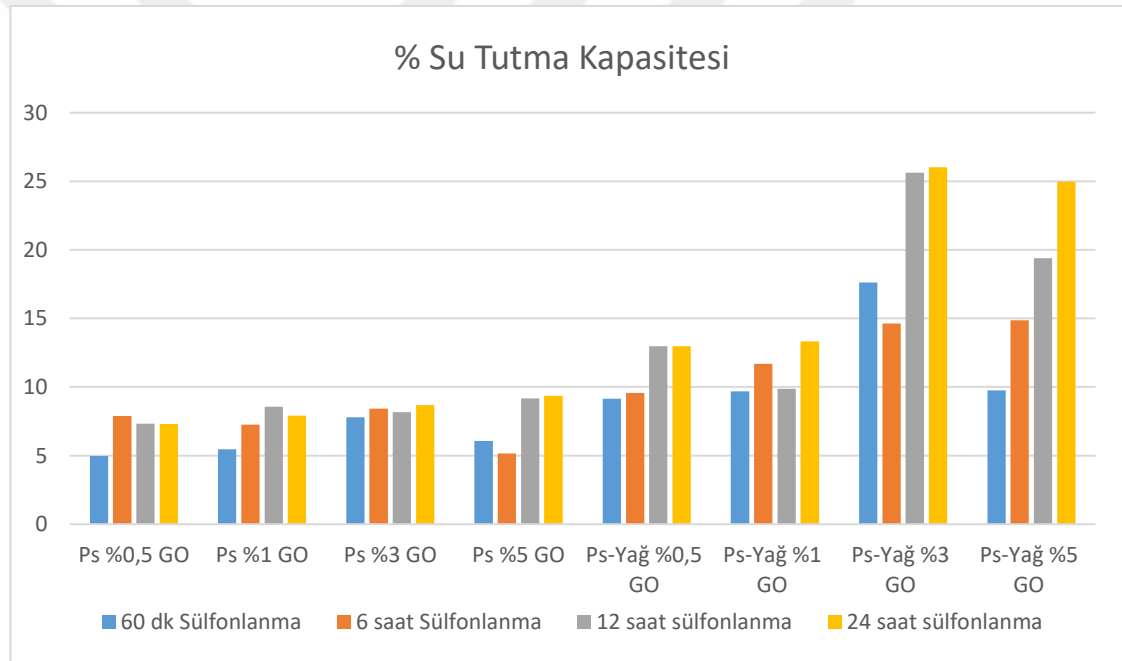
Şekil 4.10. DTG analiz grafiği

4.1.5. Su tutma kapasitesi

Deney planında, elde edilen numunelerin su tutma kapasitesi bulunmuştur. Şekil 4.11 ve Çizelge 4.1’de belirlenen parametrelere göre su tutma kapasiteleri sonuçları gösterilmiştir. Membranlarda en önemli proton taşıyıcılar su molekülleri olduğu için membranların belirli bir miktar su tutmaları istenir. Ancak tutulan suyun membranda şişmeye neden olmaması ve taşmaya katkıda bulunmayacak oranda olması gerekir (Lin *et al.* 2007; Şahin *et al.* 2013). Su tutma kapasitesi sonuçlarına göre membran üretiminde stirenlenmiş yağın, %3 Grafen oksit ve 24 saat sülfonlanması uygun şartlar olduğu tespit edilmiştir.

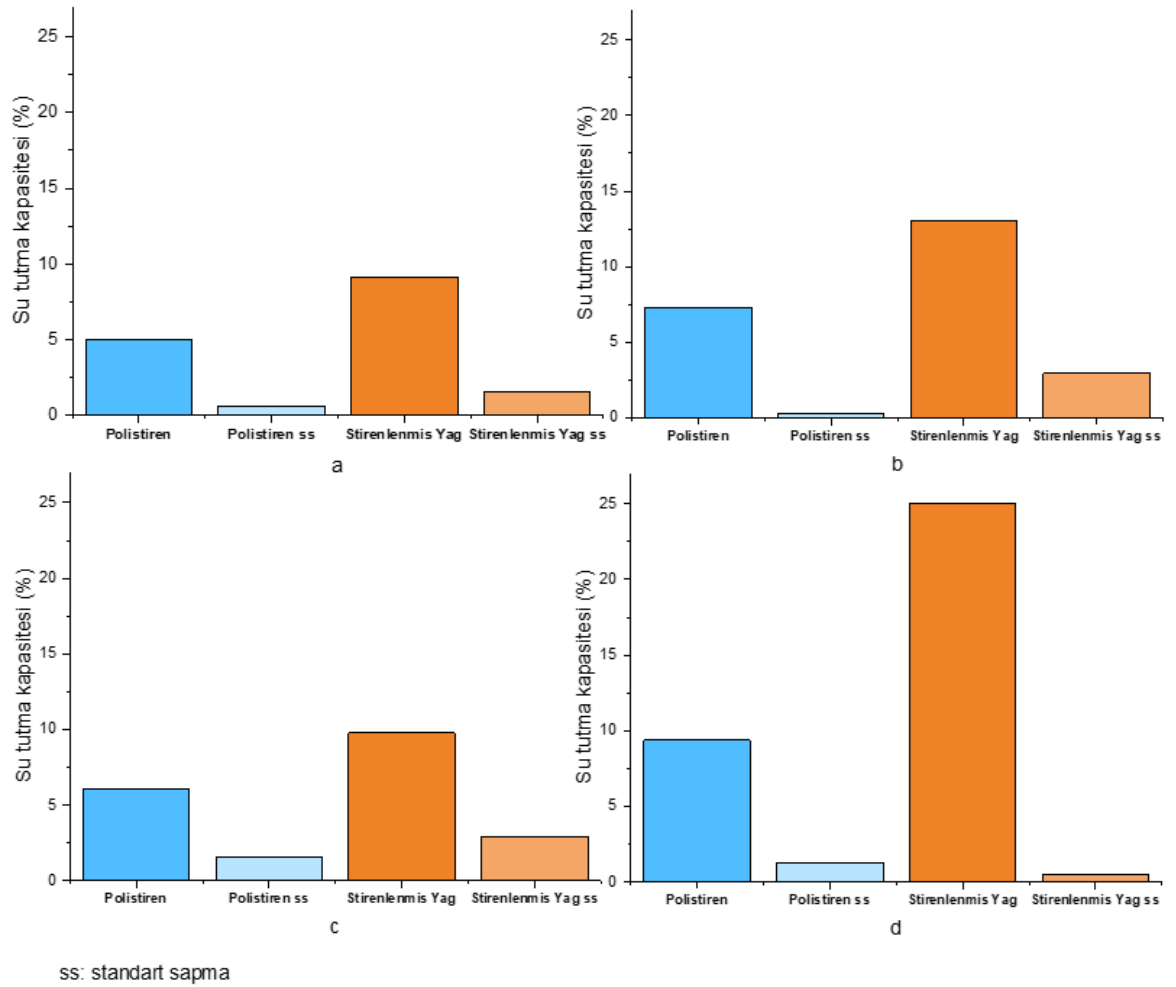
Çizelge 4.1. Su tutma kapasitesi

	60 DK SÜLFONLANMA	6 SAAT SÜLFONLANMA	12 SAAT SÜLFONLANMA	24 SAAT SÜLFONLANMA
PS %0,5 GO	4,98	7,89	7,32	7,31
PS %1 GO	5,45	7,25	8,56	7,91
PS %3 GO	7,79	8,41	8,16	8,68
PS %5 GO	6,06	5,17	9,17	9,36
PS-YAĞ %0,5 GO	9,16	9,57	12,98	12,99
PS-YAĞ %1 GO	9,69	11,69	9,86	13,32
PS-YAĞ %3 GO	17,63	14,62	25,61	26,03
PS-YAĞ %5 GO	9,77	14,86	19,40	24,97

**Şekil 4.11.** Su tutma kapasitesi sonuçları

Şekil 4.12’de polistiren ve stirenlenmiş yağdan elde edilmiş membranların su tutma kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Genel olarak yapılan karşılaştırmaların hepsinde stirenlenmiş yağ ile hazırlanmış katyon değiştirici membranlar daha fazla su tutma kapasitesi olduğu görülmüştür. Bunun sebebide grafen oksitin yağ moleküllerinde daha iyi emildiği ve grafen oksitin hidrofilik gruplara sahip olmasından dolayı stirenlenmiş yağın su tutma kapasitesinin yüksek olduğu gözlemlenmiştir (Ali et al. 2017). Ayrıca Şekil 4.12’de (a) ve (b) grafiklerinde su tutma kapasitesinin sülfonlanma süresi arttıkça

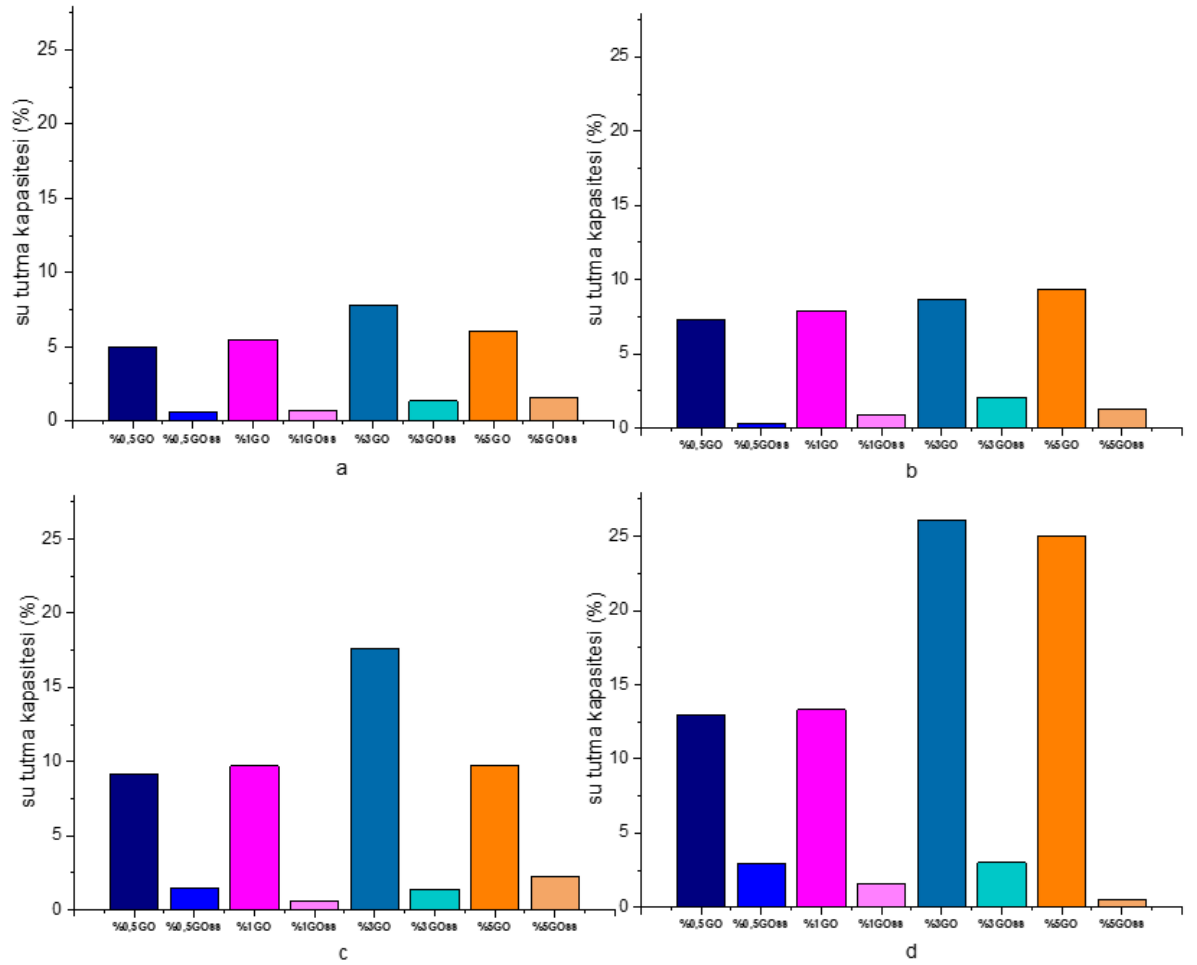
her iki membran tipinde de arttığı ve stirenlenmiş yağın daha fazla su tutma kapasitesi arttığı görülmüştür. Bununla beraber (c) ve (d) grafiklerinde görüldüğü üzere grafen oksit oranı arttıkça stirenlenmiş yağ ile hazırlanmış membranın su tutma kapasitesinin çok daha fazla arttığı görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.12’de görüldüğü üzere standart sapmalar çok düşük olmasından da sonuçların tekrarlanabilirliğini göstermektedir.



Şekil 4.12. Polistiren-stirenlenmiş yağ bazlı membranların su tutma kapasitelerinin karşılaştırılması ve standart sapmaları

(a) %0,5 GO ve 1 saat sülfonlanma süresi, (b) %0,5 GO ve 24 saat sülfonlanma süresi (c) %5 GO ve 1 saat sülfonlanma süresi, (d) %5 GO ve 24 saat sülfonlanma süresi

Şekil 4.13’de grafen oksit oranına göre su tutma kapasitesinin değişimi gösterilmiştir. Grafen oksit oranını arttıkça su tutma kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Su tutma kapasitesinin grafen oksitin yapıya katıldıkça hidrofilik alanların arttığı bundan dolayı da su tutma kapasitesinin arttığı görülmüştür (Ganesh et.al. 2013). Ayrıca Şekil 4.13’de (a) ve (b) grafiklerinde görüldüğü üzere polistiren bazlı membranlarda grafen oksit miktarının değişimi su tutma kapasitesini çok değiştirmedikleri ve grafen oksit oranı arttıkça su tutma kapasitesinin az da olsa arttığı görülmüştür. Bununla beraber Şekil 4.13’de (c) ve (d) grafiklerinde grafen oksit oranının, stirenlenmiş yağ ile hazırlanmış membranlarda önemli bir etkiye sahip olduğu ve %3 grafen oksit katılmış membranlarda daha fazla su tutma kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca Şekil 4.13’de görüldüğü üzere standart sapmalar çok düşük olmasından da sonuçların tekrarlanabilirliğini göstermektedir.



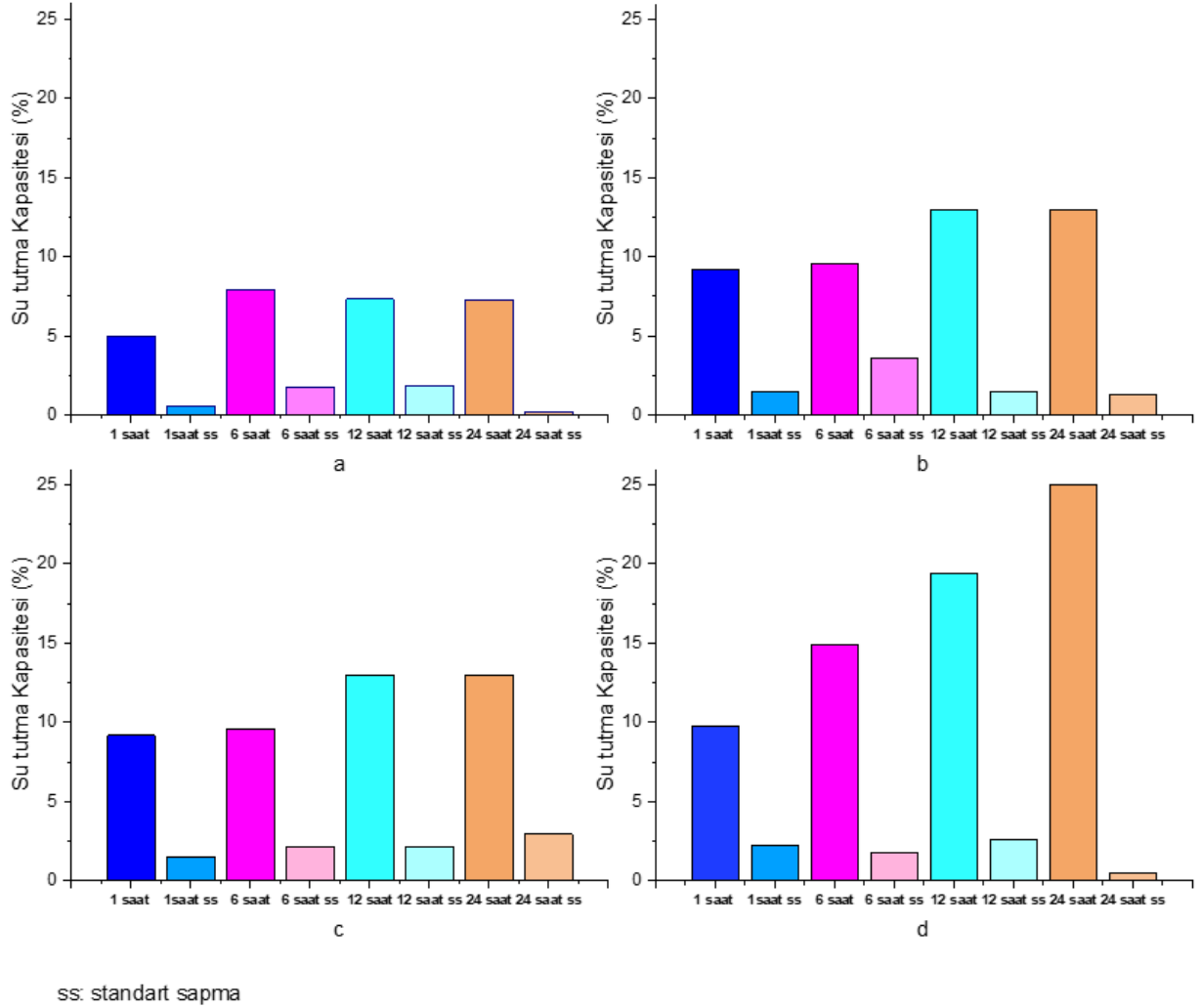
ss: standart sapma

Şekil 4.13. Grafen oksit oranına göre su tutma kapasitesinin değişimi

(a) polistiren ve 1 saat sülfonlanma süresi, (b) polistiren 24 saat sülfonlanma süresi, (c) Stirenlenmiş yağ ve 1 saat sülfonlanma süresi, (d) Stirenlenmiş yağ ve 24 saat sülfonlanma süresi.

Şekil 4.14’de sülfonlanma sürelerine göre su tutma kapasitesinin değişimi gösterilmiştir. Görüldüğü üzere sülfonlanma süresi arttıkça su tutma kapasitesi arttığı görülmüştür. Bunun sebebinin sülfonik grupların hidrofilik bir yapıya sahip olması ve zamanla membrana giren sülfon grupları arttıkça su tutma kapasitesinin de arttığı düşünülmektedir (Shin *et al.* 2011). Şekil 4.14’de (a) ve (b) grafiklerinde polistiren bazlı membranlarda sülfonlanma süresinin çok etkili olmadığı görülmektedir. Şekil 4.14’de (c) ve (d) grafiklerinde stirenlenmiş yağ bazlı membranlarda sülfonlanma süresi arttıkça su tutma

kapasitesi arttığı görülmüştür. Ayrıca Şekil 4.14’de görüldüğü üzere standart sapmalar çok düşük olmasından da sonuçların tekrarlanabilirliğini göstermektedir.



Şekil 4.14. Sülfolanma sürelerine göre su tutma kapasitesinin değişimi

(a) polistiren ve %0,5 GO, (b) polistiren ve %5 GO, (c)stirenlenmiş yağ ve %0,5 GO, (d)stirenlenmiş yağ ve %5 GO

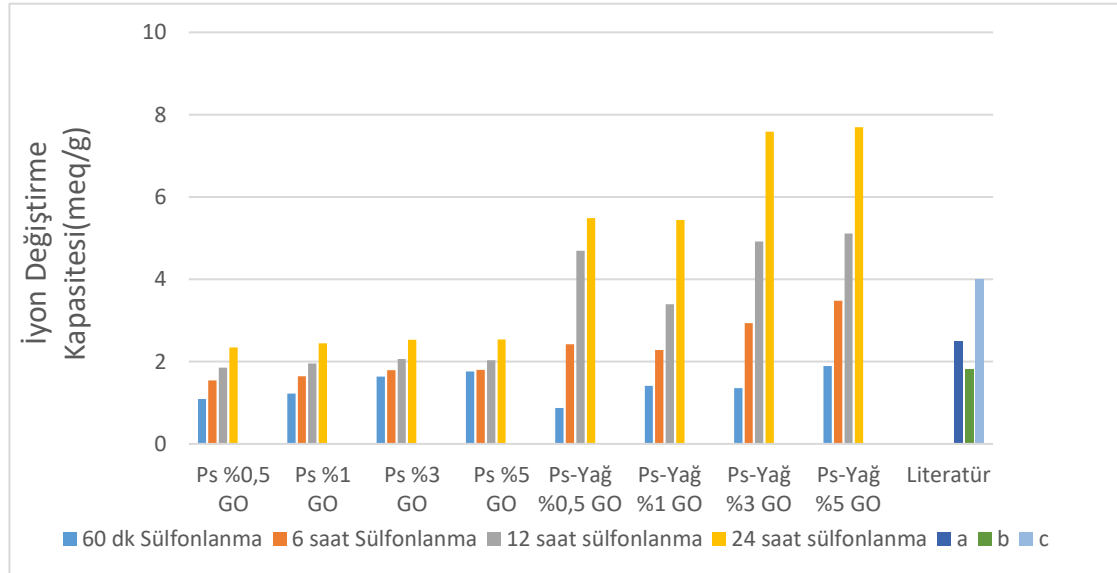
4.1.6. İyon değiştirme kapasitesi

İyon değişim kapasitesinin belirlenmesi önemli bir adımdır. Bir iyon değişim membranın karakterizasyonunda, iyon değişim gruplarının miktarı ve türleri, bir iyon değişim membranın özelliklerini belirler. Şekil 4.15 ve Çizelge 4.2’de belirlenen parametreler

göre sonuçları gösterilmiştir. En uygun şartlar sonuçlardan görüldüğü üzere %3 ve %5 grafen oksit içeren 24 saat sülfonlanma süresi ve stirenlenmiş yağ bazlı membranların yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Ayrıca literatüre göre elde edilmiş sonuçlarda Şekil 4,15'te gösterilmiştir ve görüldüğü üzere literatüre göre çok daha yüksek iyon değiştirme kapasitelerine ulaşılmıştır (Nasef et al 2000, Choi et al 2002, Shin et al 2011)

Çizelge 4.2. İyon değiştirme kapasitesi sonuçları (%)

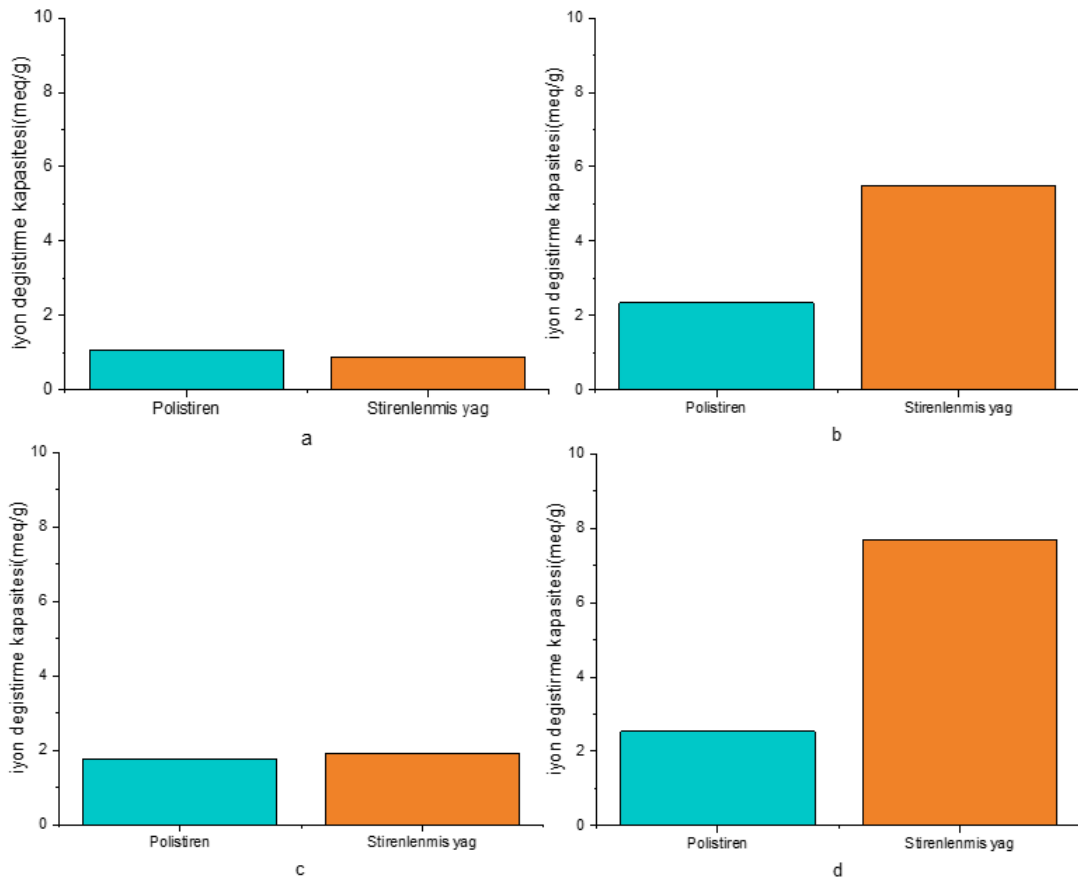
	60 dk Sülfonlanma	6 saat Sülfonlanma	12 saat sülfonlanma	24 saat sülfonlanma
Ps %0,5 GO	1,09	1,54	1,85	2,35
Ps %1 GO	1,22	1,65	1,96	2,45
Ps %3 GO	1,64	1,79	2,06	2,53
Ps %5 GO	1,76	1,80	2,04	2,54
Ps-Yağ %0,5 GO	0,87	2,42	4,69	5,49
Ps-Yağ %1 GO	1,41	2,28	3,39	5,44
Ps-Yağ %3 GO	1,35	2,94	4,92	7,58
Ps-Yağ %5 GO	1,89	3,48	5,11	7,70



Şekil 4.15. İyon değiştirme kapasitesi sonuçları

(a) Nasef ve arkadaşları , (b)Choi ve arkadaşları ve (c) Shin ve arkadaşları çalışmalarında polistiren bazlı hazırladıkları membranların iyon değiştirme kapasite sonuçları

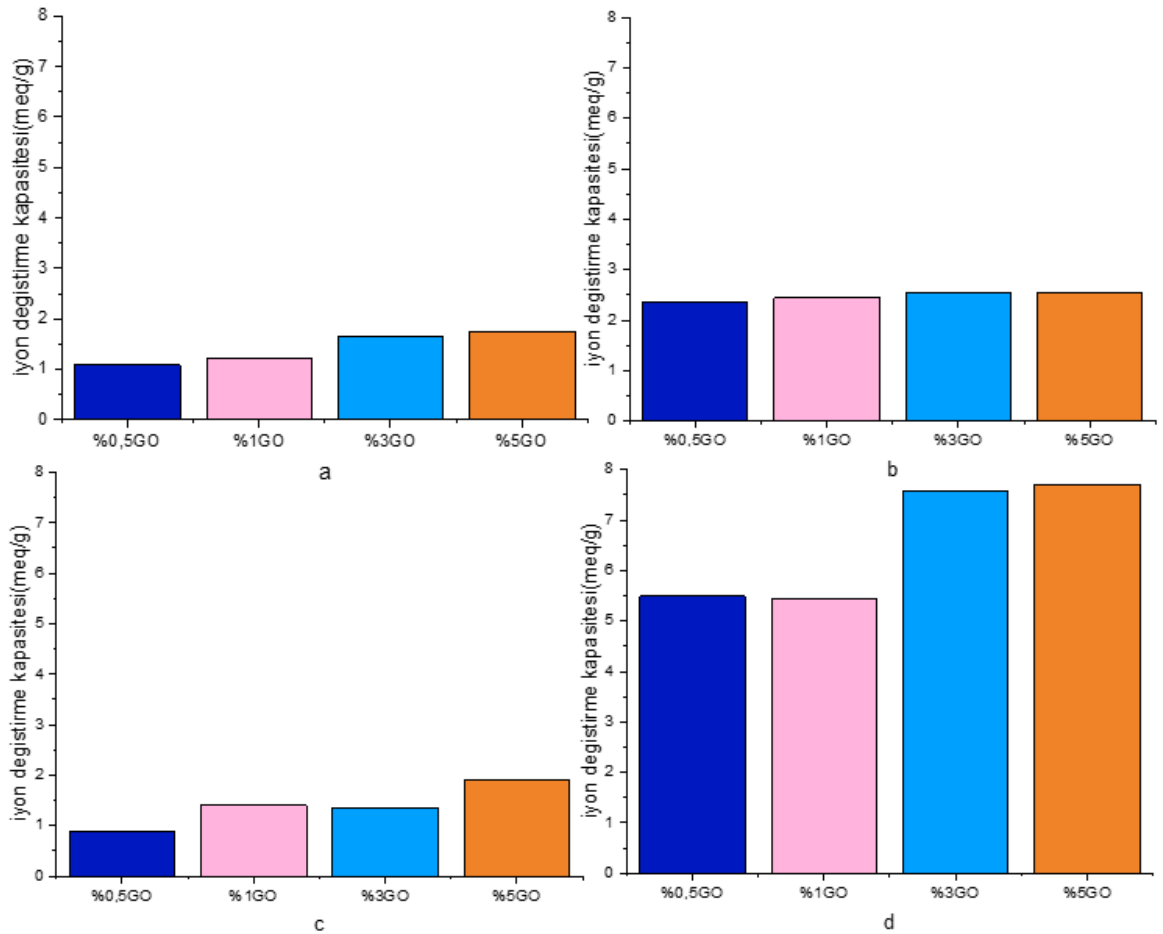
Şekil 4.16’da polistiren ve stirenlenmiş yağdan elde edilmiş membranların iyon değiştirme kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Şekil 4.16’da görüldüğü gibi (a) ve (b) grafiklerinde stirenlenmiş yağın iyon değiştirme kapasitesinin polistirene göre daha fazla olduğu ve sülfonlanma süresininde aralarındaki fark için oldukça önemli olduğu görülmüştür. Bunun sebebide grafen oksitin yağ moleküllerinde daha iyi emildiği ve grafen oksitin elektriksel özelliklerinden dolayı stirenlenmiş yağın iyon değiştirme kapasitesinin yüksek olduğu gözlemlenmiştir (Ali et al. 2017). Şekil 4.16’da (c) ve (d) grafiklerinde, grafen oksit oranının artmasıyla stirenlenmiş yağ bazlı membranlarda iyon değiştirme kapasitesinin arttığı ancak polistiren bazlı membranlarda iyon değiştirme kapasitesinin değişmediği görülmüştür.



Şekil 4.16. Polistiren-stirenlenmiş yağ bazlı membranların iyon değiştirme kapasitelerinin karşılaştırılması

(a) %0,5 GO ve 1 saat sülfonlanma süresi, (b) %0,5 GO ve 24 saat sülfonlanma süresi, (c) %5 GO ve 1 saat sülfonlanma süresi, (d) %5 GO ve 24 saat sülfonlanma süresi

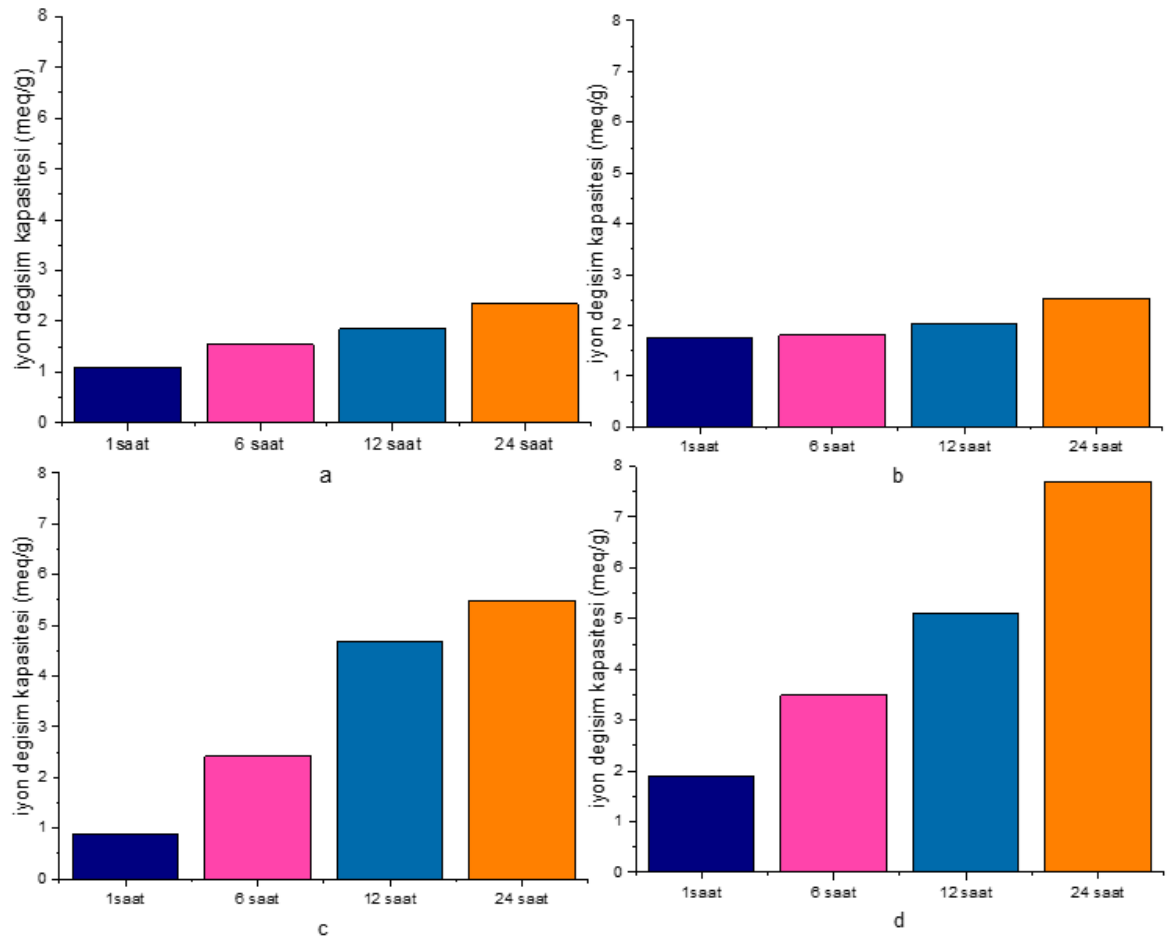
Şekil 4.17’de grafen oksit oranına göre iyon değiştirme kapasitesinin değişimi gösterilmiştir. Şekil 4.17’de (a) ve (b) grafiklerinde, sadece polistiren bazlı üretilen membranların grafen oksit miktarı değiştikçe iyon değiştirme kapasitesinin çok fazla değişmediği görülmüştür. Şekil 4.17’de (c) ve (d) grafiklerinde, grafen oksit oranının arttıkça stirenlenmiş yağ bazlı membranlarda iyon değiştirme kapasitesi arttığı görülmüştür. Bunun sebebi ise yapısı nedeniyle grafen oksitin iletken olmasından dolayı membran yapısında artmasıyla iyon değiştirme kapasitesini arttırdığı düşünülmektedir (Ali *et al.* 2017).



Şekil 4.17. Grafen oksit oranına göre iyon değiştirme kapasitesinin değişimi

(a) polistiren ve 1 saat sülfonlanma süresi, (b) polistiren 24 saat sülfonlanma süresi, (c) Stirenlenmiş yağ ve 1 saat sülfonlanma süresi, (d) Stirenlenmiş yağ ve 24 saat sülfonlanma süresi

Şekil 4.18’de sülfonlanma sürelerine göre iyon değiştirme kapasitesinin değişimi gösterilmiştir. Şekil 4.18’de görüldüğü üzere literatüre uygun olarak sülfonlanma süresi arttıkça iyon değiştirme kapasitesi bariz bir şekilde arttığı görülmüştür. Şekil 4.18’de (a) ve (b) grafiklerinde polistiren bazlı membranlarda sülfonlanma süresinin etkili olmadığı görülmüştür. Şekil 4.18’de (c) ve (d) grafiklerinde stirenlenmiş yağ bazlı membranlarda sülfonlanma süresinin arttıkça iyon değiştirme kapasitesinin arttığı görülmüştür. Bunun sebebide sülfonlanma süresi arttıkça membran yapısında daha fazla grubun sülfonlanmasından kaynaklanmaktadır. Yapıdaki sülfon grupları arttıkça daha fazla iyon tutacaklarından dolayı iyon değiştirme kapasiteside buna bağlı olarak artmıştır.



Şekil 4.18. Sülfonlanma sürelerine göre iyon değiştirme kapasitesinin değişimi

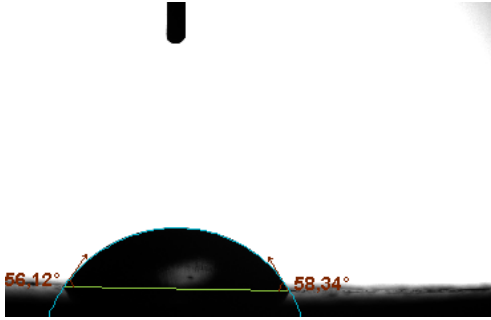
(a) polistiren ve %0,5 GO, (b) polistiren ve %5 GO, (c)stirenlenmiş yağ ve %0,5 GO, (d) stirenlenmiş yağ ve %5 GO

4.1.7. Temas açısı

Deney planında elde edilen numunelerin temas açıları ölçülmüştür. Temas açısı sonuçları Çizelge 4.3 ve temas açısı fotoğraflarında Şekil 4.19’da verilmiştir.

Çizelge 4.3. Temas açısı analiz sonuçları:

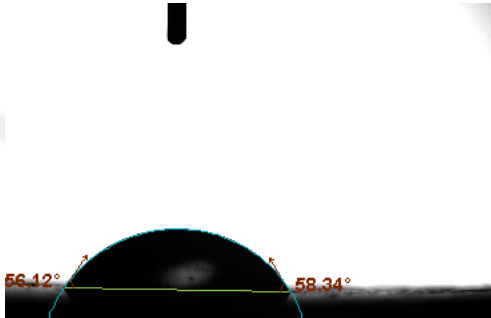
Numuneler	Deney No	Temas Açısı sol [°]	Temas Açısı sağ [°]	Ortalama Temas Açısı [°]
Ps %0,5 GO 1 saat Sülfonlanma	1	76,45	76,25	68,35
Ps %0,5 GO 6 saat Sülfonlanma	2	56,20	58,4	57,30
Ps %0,5 GO 12 saat Sülfonlanma	3	36,70	47,04	41,87
Ps %0,5 GO 24 saat Sülfonlanma	4	25,59	24,29	24,94
Ps %1 GO 1 saat Sülfonlanma	5	63,35	66,21	64,78
Ps %1 GO 6 saat Sülfonlanma	6	56,21	53,65	54,93
Ps %1 GO 12 saat Sülfonlanma	7	54,33	48,16	51,25
Ps %1 GO 24 saat Sülfonlanma	8	50,15	49,09	49,62
Ps %3 GO 1 saat Sülfonlanma	9	64,2	66,38	65,29
Ps %3 GO 6 saat Sülfonlanma	10	52,77	52,96	52,87
Ps %3 GO 12 saat Sülfonlanma	11	49,82	52,38	51,1
Ps %3 GO 24 saat Sülfonlanma	12	29,80	34,19	31,99
Ps %5 GO 1 saat Sülfonlanma	13	64,76	65,77	65,27
Ps %5 GO 6 saat Sülfonlanma	14	58,71	54,97	56,84
Ps %5 GO 12 saat Sülfonlanma	15	43,87	49,61	46,74
Ps %5 GO 24 saat Sülfonlanma	16	33,03	25,75	29,39
Ps-yağ %0,5 GO 1 saat Sülfonlanma	17	77,14	78,69	77,92
Ps-yağ %0,5 GO 6 saat Sülfonlanma	18	67,04	69,14	68,09
Ps-yağ %0,5 GO 12 saat Sülfonlanma	19	48,30	53,67	50,99
Ps-yağ %0,5 GO 24 saat Sülfonlanma	20	39,95	38,87	39,40
Ps-yağ %1 GO 1 saat Sülfonlanma	21	75,87	81,50	77,69
Ps-yağ %1 GO 6 saat Sülfonlanma	22	69,11	69,70	69,41
Ps-yağ %1 GO 12 saat Sülfonlanma	23	48,35	35,16	41,76
Ps-yağ %1 GO 24 saat Sülfonlanma	24	38,38	33,04	35,71
Ps-yağ %3 GO 1 saat Sülfonlanma	25	68,26	68,01	68,14
Ps-yağ %3 GO 6 saat Sülfonlanma	26	59,32	59,57	59,45
Ps-yağ %3 GO 12 saat Sülfonlanma	27	43,3	43,36	43,33
Ps-yağ %3 GO 24 saat Sülfonlanma	28	40,85	40,84	40,84
Ps-yağ %5 GO 1 saat Sülfonlanma	29	62,85	64,12	63,48
Ps-yağ %5 GO 6 saat Sülfonlanma	30	56,19	58,85	57,52
Ps-yağ %5 GO 12 saat Sülfonlanma	31	51,35	50,82	51,09
Ps-yağ %5 GO 24 saat Sülfonlanma	32	43,5	42,79	43,14



Ps %0,5 GO 1 saat Sülfonlanma(D.No1)



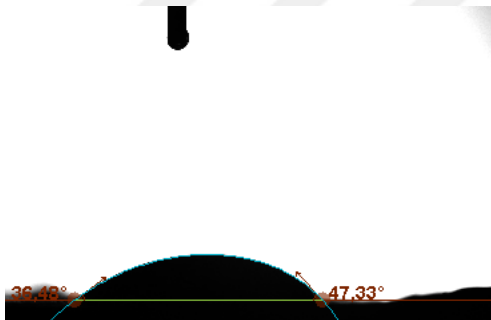
Ps-yağ%0,5GO1saatSülfonlanma(D.No17)



Ps %0,5 GO 6 saat Sülfonlanma(D.No2)



Ps-yağ%0,5GO6saatSülfonlanma(D.No18)



Ps %0,5 GO 12 saat Sülfonlanma (D.No3)



Psyag%0,5GO12saatSülfonlanma(D.No19)



Ps %0,5 GO 24 saat Sülfonlanma(D.No4)



Psyag%0,5GO24saatSülfonlanma(D.No20)

Şekil 4.19. (devam)



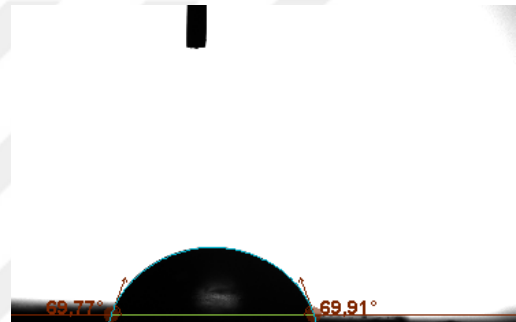
Ps %1 GO 1 saat Sülfonlanma(D.No5)



Ps-yağ%1 GO 1 saat Sülfonlanma(DNo21)



Ps %1 GO 6 saat Sülfonlanma(D.No6)



Ps-yağ%1 GO 6 saat Sülfonlanma(DNo22)



Ps %1 GO 12 saat Sülfonlanma(D.No7)

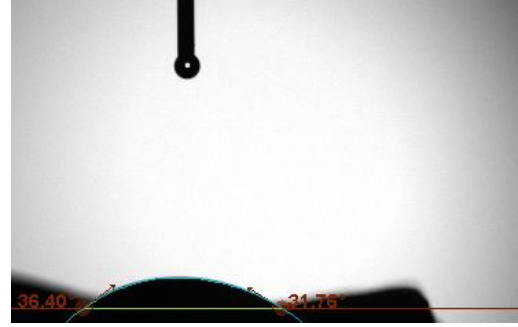


Ps-yağ%1 GO12saat Sülfonlanma(DNo23)

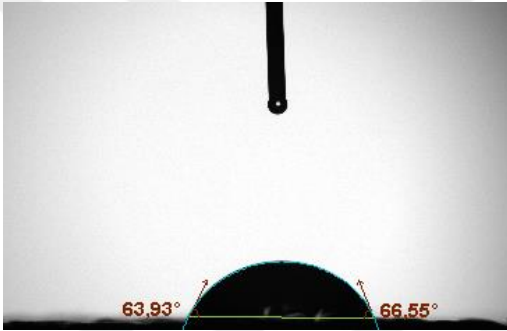
Şekil 4.19. (devam)



Ps %1 GO 24 saat Sülfolanma (D.No8)



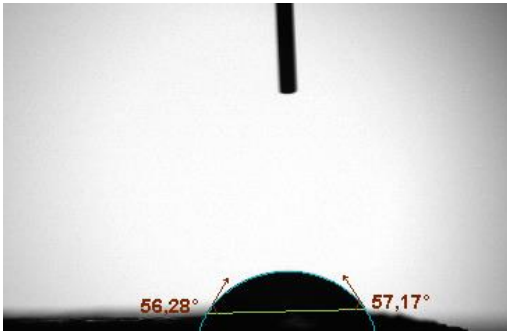
Ps-yağ%1GO 24saat Sülfolanma(DNo24)



Ps %3 GO 1 saat Sülfolanma (D.No9)



Ps-yağ%3 GO 1 saat Sülfolanma(DNo25)

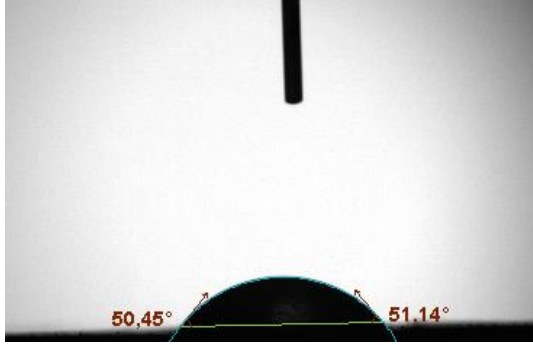


Ps %3 GO 6 saat Sülfolanma (D.No10)

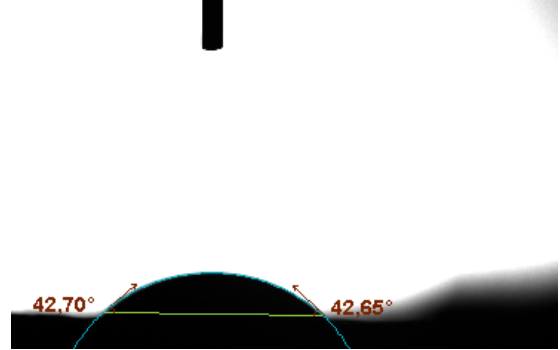


Ps-yağ%3 GO 6 saat Sülfolanma(DNo26)

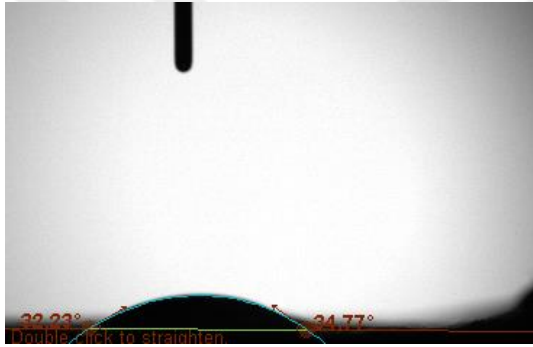
Şekil 4.19. (devam)



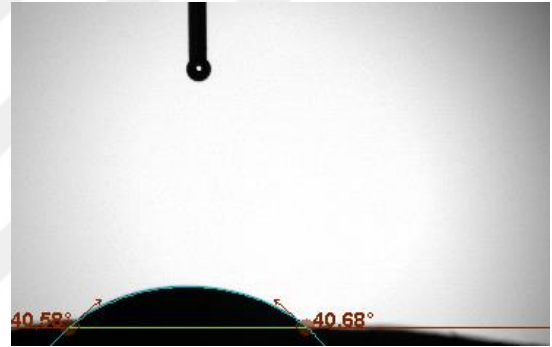
Ps %3 GO 12 saat Sülfolanma(D.No11)



Ps-yağ%3GO 12saatSülfolanma (DNo27)



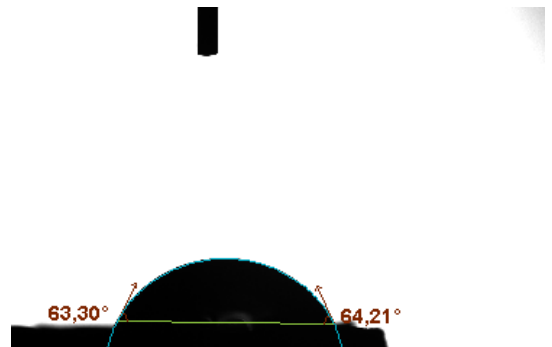
Ps %3 GO 24 saat Sülfolanma(D.No12)



Ps-yağ%3GO 24 saatSülfolanma(DNo28)

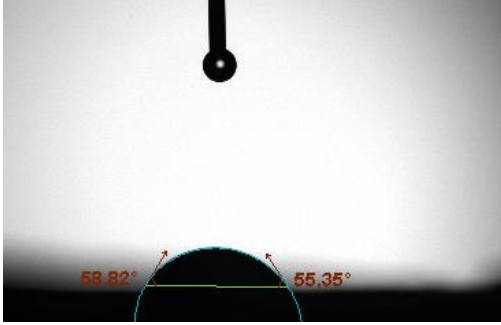


Ps %5 GO 1 saat Sülfolanma(D.No13)



Ps-yağ%5 GO 1 saat Sülfolanma(DNo29)

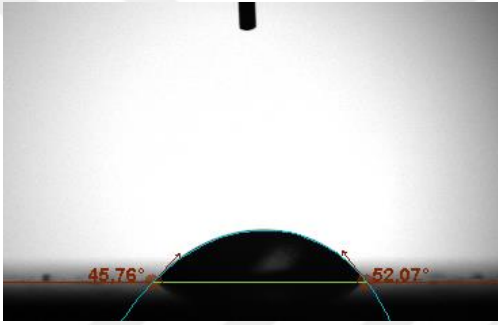
Şekil 4.19. (devam)



Ps %5 GO 6 saat Sulfonlanma (D.No14)



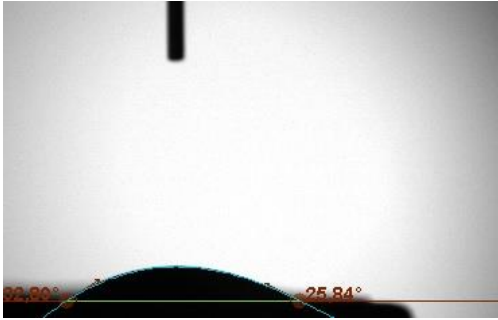
Ps-yağ %5 GO 6saat Sulfonlanma(DNo30)



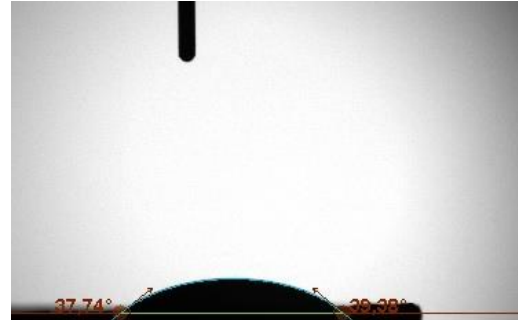
Ps %5 GO 12 saat Sulfonlanma (D.No15)



Ps-yağ%5GO 12saat Sulfonlanma(DNo31)



Ps %5 GO 24 saat Sulfonlanma (D.No16)

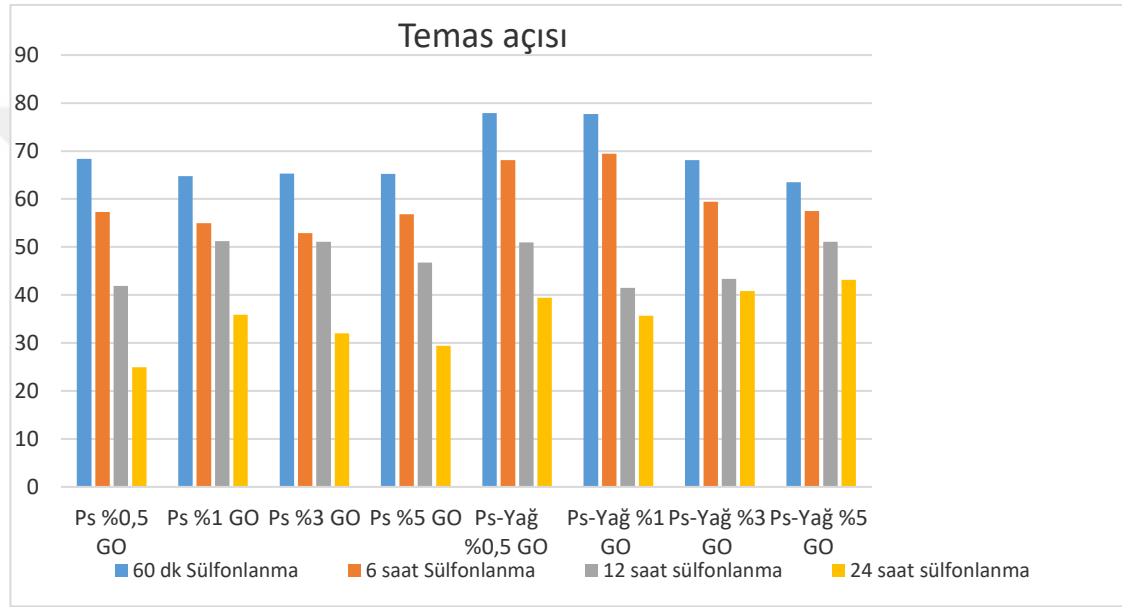


Ps-Yağ%5GO 24saatSulfonlanma (DNo32)

Şekil 4.19. Temas açısı görüntüleri

Şekil 4.20’de temas açısı sonuçları grafik şeklinde gösterilmiştir. Membranların ölçülen temas açısı değerlerinden hidrofilik bir yapıda olduğu görülmüştür. Stirenlenmiş yağın temas açısı az da olsa biraz fazla olduğu Şekil 4.20’de görülmektedir. Bunun sebebide yağın hidrofobik özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca sulfonlanma süresi

arttıkça hidrofilik özelliğin literatüre uygun bir şekilde arttığı görülmüştür. Bununla beraber grafen oksit miktarının temas açısına çok fazla etki etmediği görülmüştür. Jiang ve arkadaşları katyon değiştirici membran hazırlamışlar ve temas açısı ölçümelerini almışlardır. Temas açısı sonuçlarında hidrofilik bir yapıda olduğunu görmüşlerdir (Jiang *et al.* 2017). Bundan dolayı bizim hazırladığımız membranların benzer özellikte olduğu görülmüştür.



Şekil 4.20. Temas açısı analiz sonuçları

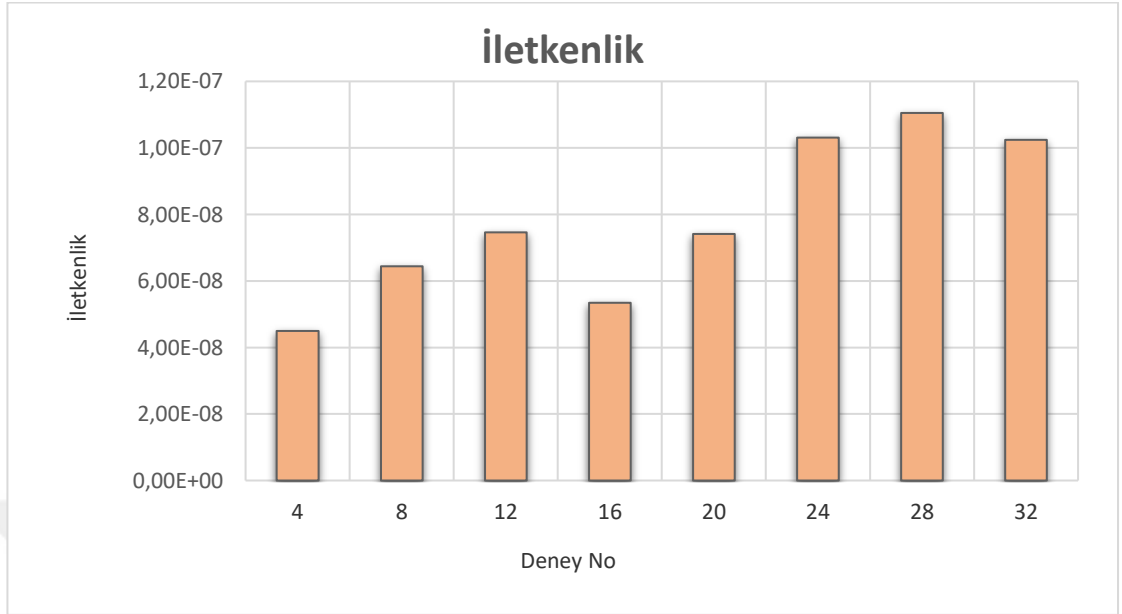
4.1.8. İletkenlik analiz sonuçları

Çizelge 4.4 ve Şekil 4.21’de iletkenlik sonuçları verilmiştir. İletkenlik ölçümleri empedans analizatörü ile ölçülmüş ve ortalama dirençleri tespit edilmiştir. Literatürde sulfonlanma süresinin iletkenliğe etkisi üzerine yapılmış çalışmaların hepsinde sulfonlanma süresi arttıkça iletkenliğin arttığı görülmüştür (Zaidi *et al.* 2000; Kim *et al.* 2004). Bu yüzden, sadece 24 saat sulfonlanma süresine sahip numunelerin iletkenlik ölçümleri alınmıştır. Bunlar 4(Ps-%0,5 GO 24saat sulfonlanma süresi), 8(PS-%1 GO 24saat sulfonlanma süresi), 12(PS-%3 GO 24saat sulfonlanma süresi), 16 (PS-%5 GO 24saat sulfonlanma süresi), 20(PS-yag %0,5 GO 24saat sulfonlanma süresi), 24(PS-yag %1 GO 24saat sulfonlanma süresi), 28(PS-%3 GO 24saat sulfonlanma süresi) ve 32 (PS-

yag %5 GO 24saat sülfonlanma süresi) deney numaralı numunelerin ölçümleri yapılmıştır. İletkenlik ölçümlerinden görüldüğü üzere GO miktarı arttıkça (%3 e kadar) iletkenlik artmaktadır. GO'in %5 olmasıyla iletkenlikte azalma gözlenmiştir. Bunun sebebi, GO miktarı belirli bir seviyenin üstüne çıkınca GO'un aglomerasyonu oluşmakta ve buda iletkenliği olumsuz etkilemektedir. Stirenlenmiş yağ bazlı numunelerin polistirenli örneklerle göre daha iletken olduğu görülmüştür. İletkenlik ölçümleri sonucunda %3 grafen oksit, stirenlenmiş yağ ve 24 saat sülfonlanma süresinin en yüksek iletkenlik değerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.4. İletkenlik analiz sonuçları

Deney no	Numune özellikleri	İletkenlik(s/cm)
4	PS-%0,5GO-24 Saat Sülfonlanmış	4,49E-08
8	PS-%1GO-24 Saat Sülfonlanmış	6,44E-08
12	PS-%3GO-24 Saat Sülfonlanmış	7,46E-08
16	PS-%5GO-24 Saat Sülfonlanmış	5,34E-08
20	PSYağ-%0,5GO-24 Saat Sülfonlanmış	7,41E-08
24	PSYağ-%1GO-24 Saat Sülfonlanmış	1,03E-07
28	PSYağ-%3GO-24 Saat Sülfonlanmış	1,10E-07
32	PSYağ-%5GO-24 Saat Sülfonlanmış	1,02E-07



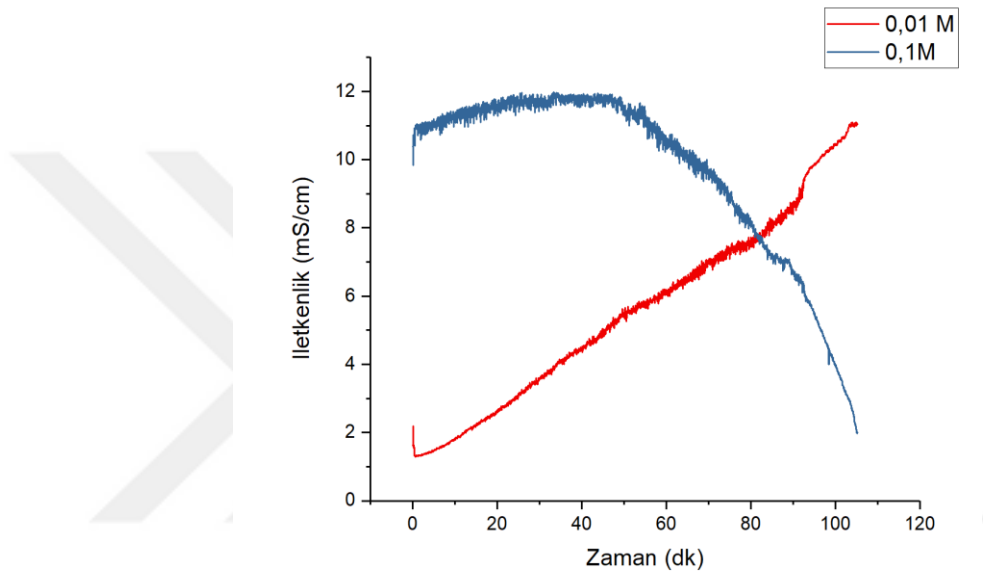
Şekil 4.21. İletkenlik sonuçları

4.2. Hazırlanan Membranın Test Hücresinde Elektrokimyasal Özellikleri

Hazırlanan membranın karakterizasyon çalışmalarıyla uygun şartları bulunmuştur. Bunlar stirenlenmiş yağ ile %3 grafen oksit, 24 saat sülfonlanma süresi bulunmuştur. Bu şartlarda hazırlanmış membran test hücresinde kullanılarak iyon geçirgenliği ve iyon akısı bulunmuştur. Deney setinde bulunan tanklardan birine 0,1M NaCl çözeltisi diğerine de 0,01 M NaCl çözeltisi konulmuştur. Ardından hazırlanan membran hücreye yerleştirilmiş ve deney setinde bulunan peristatik pompalar sayesinde tanklardaki çözeltiler hücrenin her iki tarafından 15 L/saat akış hızıyla geçirilmiştir. Ardından güç kaynağında 20 V ve 3 A ayarlanıp deney yapılmıştır.

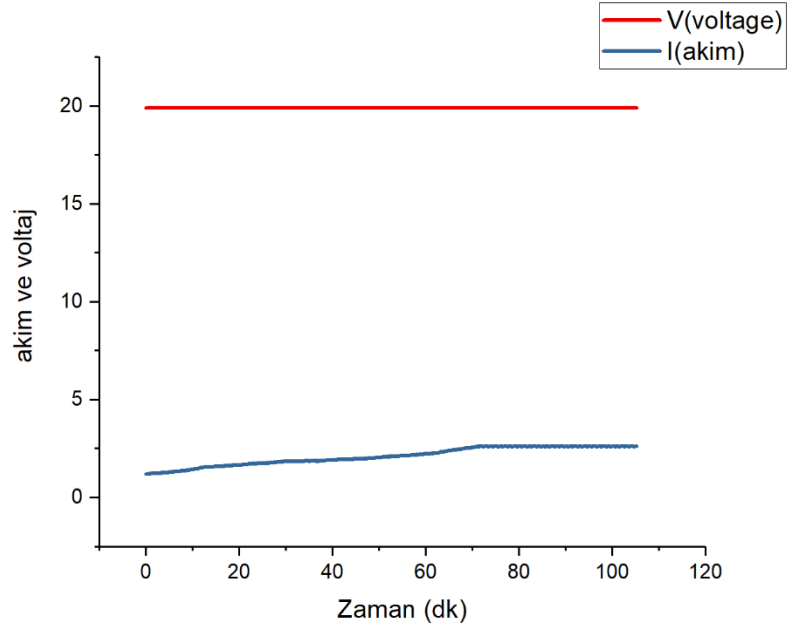
Şekil 4.22’de test hücresinin her iki tarafta iletkenlik grafiği gösterilmiştir. İletkenlik, analiz boyunca her iki tarafta ölçülmüştür. 0,1 M NaCl çözeltisinin molaritesinin zamanla azaldığı ve 0,01 M NaCl çözeltisinin molaritesinin zamanla arttığı görülmüştür. Derişik tarafta güç kaynağından verilen voltaj sayesinde NaCl bileşiği Na ve Cl ayrılmış Na^+ iyonun diğer tarafa geçtiği Cl ise gaz olarak çözeltilerden ayrıldığı görülmektedir. Seyreltik tarafa geçen Na^+ iyonlarının arttıkça iletkenliğin arttığı, derişik tarafta da Na^+

iyonunun azalmasından kaynaklı iletkenliğin düştüğü görülmüştür (Galama 2015). Hosseini ve arkadaşlar hazırladıkları membran ile Na^+ iyonunun geçirgenliğini incelemişlerdir. Bu çalışmada elde ettiğimiz gibi benzer sonuçları elde etmişlerdir (Hosseini *et al.* 2014). Buda gösteriyor ki katyon değiştirici membrandan Na^+ iyonunun geçişi olduğu anlaşılmıştır.



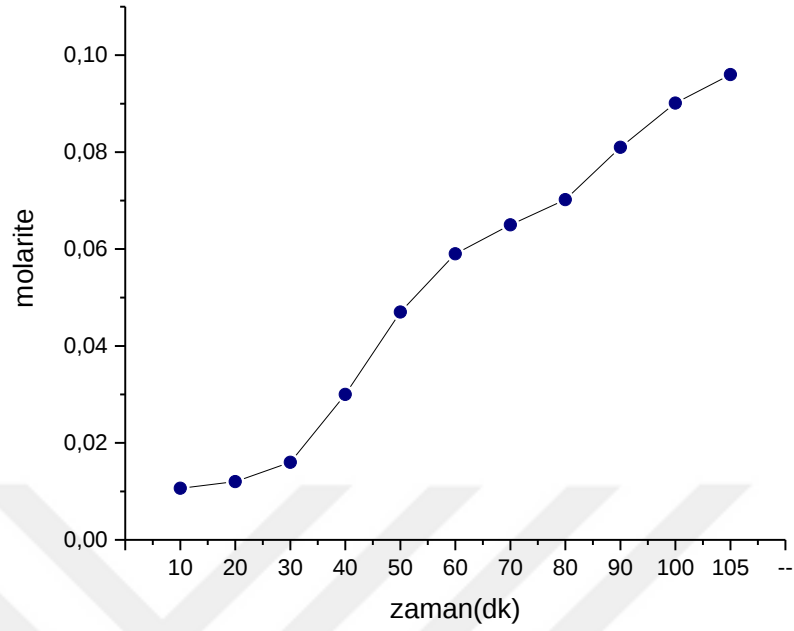
Şekil 4.22. Test hücresinde iletkenliğin zamanla değişimi

Şekil 4.23'te akım ve voltajın zamanla değişimi gösterilmiştir. Güç kaynağında 20 V ve 3 A ayarlanmıştır. Hücrenin bir tarafından 20 volt verilmiş diğer tarafından da akım ölçülmüştür. Deney başlangıcında akımın değerinin çok düşük olduğu ve akımın zamanla arttığı görülmüştür. Bunun sebebi zamanla karşı tarafa iyon geçişi olduğu bu yüzden iletkenliğin artmasıyla akımın arttığı düşünülmektedir. 75 dakika sonra akım 2,85 A gelmiş ve orda sabit kalmıştır.



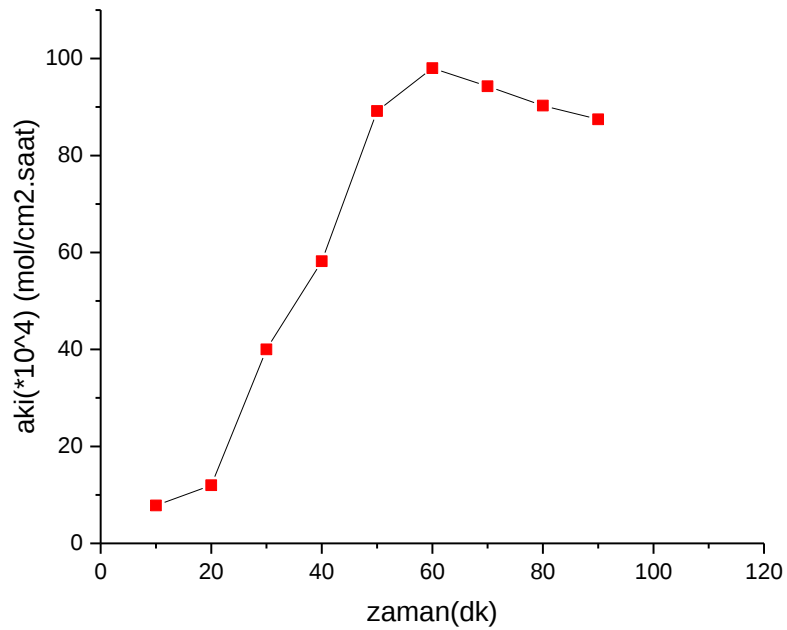
Şekil 4.23. Zamanla akım ve voltaj değişimi

Şekil 4.24’de Na^+ iyonunun molaritesinin zamanla değişimi gösterilmiştir. Seyreltik tarafta, Na^+ iyonunun molaritesi titrasyonla ölçülerek bulunmuştur. Başlangıçta 0,01 M olan NaCl seyreltik çözeltisindeki Na^+ iyonunun molaritesinin yaklaşık 30. dakikaya kadar yavaş arttığı ve sonrasında daha hızlı bir artış olduğu görülmüştür. Bu da; iletkenlikle membrandan iyon geçişi arasında bir ilişki olduğunu göstermiştir. İletkenliğin değeri 30.dakikaya gelene kadar konsantrasyonunun çok değişmediği, ancak sonrasında hızlandığı görülmüştür. Bu da membrandan iyon geçişi olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.24. Seyreltik taraftaki Na^+ molaritesinin zamanla değişimi

Şekil 4.25’de akı-zaman grafiği gösterilmiştir. Diğer sonuçlarla benzer olduğu görülmüştür. Akı ilk başta çok artmadığı belli bir süreden sonra hızlandığı görülmüştür. Genel olarak geçişin zamanla arttığı ve 60. dakikadan sonrada sabit kaldığı görülmüştür.



Şekil 4.25. Akının zamanla değişimi

5. SONUÇ

Katyon değiştirici membran hazırlanırken, stirenlenmiş yağ elde edilmiş, buna grafen oksit katılmış ve ardından sülfonlanmıştır. Membranların hazırlanırken elde edilen numuneler FT-IR, NMR, SEM ve TGA analizleri yapılarak karakterize edilmiştir. En uygun şartları bulabilmek için bir deney planı hazırlanmıştır. Deney planına göre hazırlanan membranların su tutma kapasitesi, iyon değiştirme kapasitesi, temas açısı ve iletkenlik değerleri bulunmuştur. Elde edilen bu sonuçlara göre en uygun şartlarda elde edilen membran bir hücre de test edilmiş ve iyonik geçirgenlik, akı ölçümleri ve iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1. Hazırlanan membranların üretimi esnasında her aşamasında FT-IR analizi yapılmıştır. Her aşamada beklenen bağların ve yapıların oluştuğu görülmüştür ve literatüre uygun olduğu gösterilmiştir. Bu sonuçlar aşağıdaki gibidir:

- Elde edilen polistirenin FT-IR analizinde: 3024 cm⁻¹ dalga boyundaki ilk pik polistiren yapısındaki aromatik C-H gerilme titreşimidir. İkinci tepe noktası 2922 cm⁻¹ bazı safsızlıklardan gelen C-H gerilmesidir. Sonraki 3 pik (1600, 1492 ve 1450 cm⁻¹ sırasıyla aromatik C-H bağ gerilme titreşimleridir. Bu pikler polistirenin spesifik pikleridir. Literatürle bire bir örtüşen FT-IR analizi ile polistiren oluştuğu anlaşılmıştır (Ashraf 2014).
- Elde edilen polistiren-GO FT-IR analizinde: 1600 ve 1681 cm⁻¹ pikleri phenyl isocyanate-go başarıyla bağlandığını göstermektedir. 3434 ve 1087 pikleri C-OH titreşimlerini, 1681 sp² C=C düzlemsi titreşimleri, 1381 pikleri C-O titreşimlerini göstermektedir. En karakteristik özellikleri geniş, yoğun bandını 3434 cm⁻¹'de (OH germe titreşimleri) ve 1726 cm⁻¹'dedir. 1600 cm⁻¹'de (oksidize edilmemiş grafitik alanlardan iskelet titreşimleri) olmasıdır. Bu pikler polistiren-GO'özel piklerdir (Yang et al. 2011). Buda polistiren-GO oluştuğunu göstermektedir.
- Elde edilen stirenlenmiş yağın FT-IR analizinde: 2924 ve 2854 cm⁻¹ pikleri –C-H gerilimini, 1739 cm⁻¹ piki –C çift bağ olduğunu doğrular. 1600, 1452 ve 1377 cm⁻¹pikleri –C-C gerilimine (aromatik zincir) ve –C-H gerilimine (Alkil) karşılık gelir. Absorpsiyon pikleri olan 1313 cm⁻¹ve 1155cm⁻¹ sırasıyla –C-O ester

gerilimine ve =C-H bükülmesini gösterir. -C=CH₂ vinil grubu 908 cm⁻¹ da görülmektedir. 756 cm⁻¹ pikinde =C-H bükülmesi karşılık gelmektedir. FT-IR spektrumunda görülen bu pikler stirenlenmiş yağın karakteristik pikleridir (Das et al. 2015). Burdan da anlaşılabacağı üzere polimerizasyon reaksiyonu başarıyla gerçekleştiği ve stirenlenmiş yağın elde edildiği görülmüştür.

- Elde edilen stirenlenmiş yağ-GO'nun FT-IR analizinde görülen 1600 ve 3400 cm⁻¹ pikleri grafen oksitin stirenlenmiş yağa bağlandığını göstermektedir.
- Elde edilen sülfonlanmış stirenlenmiş yağ-GO'nun FT-IR analizinde, 3383 cm⁻¹ piki OH gerilimini, 3062 ve 3024 cm⁻¹ pikleri aromatik C-H gerilimini, 2922 ve 2850 cm⁻¹ pikleri asimetrik ve simetrik CH₂ titreşimlerini, 1155 cm⁻¹ piki asimetrik SO₂ gerilimini, 1026 piki simetrik SO₂ gerilimini, 885 ve 696 cm⁻¹ pikleri S-OH gerilmine karşılık gelmektedir (Kausar 2015). FT-IR spektrumunda görülen bu pikler stirenlenmiş yağ-GO'nun sülfonlandığı görülmüştür

2. Stirenlenmiş yağ elde edildiğini anlamak için NMR analizi yapılmıştır. Yapılan analiz sonucunda 6 ppm bölgesindeki pikin kalan stirenden kaynaklandığı ve 4 ppm ve 2 ile 3 ppm arasında kalan piklerin yağdan kaynaklandığı anlaşılmıştır. 1 ve 7 ppm bölgesindeki piklerin stirenlenmiş yağdan dolayı oluştuğu düşünülmektedir. NMR analizi sonucunda yağa stiren takıldığı görülmüştür.

3. Deney planında 32 numaralı deneyde hazırlanmış membranın kesitten ve yüzeyden SEM görüntüleri alınmıştır. Kesitten alınmış görüntülerde rastgele istiflenmesi sonucu boşluklar olduğu görülmüştür. Ayrıca yüzeyden alınan görüntülerde yaklaşık 8-17 µm çapında gözenekler olduğu görülmüştür. Oktay ve arkadaşları, polistiren üzerine bir çalışma yapmışlar ve aldıkları SEM görüntülerinde benzer şekilde gözenekli yapılar görülmüştür (Oktay et al. 2019). Burdan da anlaşılabacağı üzere hazırlanan katyon değiştirici membranın morfolojik olarak gözenekli bir yapıya olduğu anlaşılmıştır.

4. Elde edilen stirenlenmiş yağın ve daha sonra bu yapıya katılan grafen oksitin TGA analizleri karşılaştırıldığı zaman grafen oksitin bu yapıya ısı dayanıklılık kazandırdığı görülmüştür. Termal bozulma stirenlenmiş yağ-GO'te 370-460°C'de, stirenlenmiş yağın ise 357-447°C'de olmuştur. Ayrıca termal gravimetrik analiz sonunda stirenlenmiş yağ-GO'nun %95,98, stirenlenmiş yağın da %98,59 kütle kaybına uğradığı görülmüştür.

5. Hazırlanan membran, çeşitli parametrelerin (Polimer çeşidi, GO yüzdesi, sülfonlanma zamanı) su tutma kapasitesi üzerine etkisi incelenmiştir. Su tutma

kapasitesinde optimum sonucun 24 saat sülfonlanma süresi, stirenlenmiş yağ ve %3 Grafen oksit ile elde edildiği bulunmuştur. Ayrıca, stirenlenmiş yağ bazlı membranlar, polistiren bazlı membranlara göre daha çok su tutma kapasitesine sahip olduğu ve sülfonlanma süresi arttıkça su tutma kapasitesi arttığı görülmüştür.

6. Hazırlanan membranlar polimer çeşidi, GO yüzdesi, sülfonlanma zamanı faktörlerinin iyon değiştirme kapasitesi üzerine etkisi incelenmiştir. Sülfonlanma süresi ve grafen oksit miktarı arttıkça iyon değiştirme kapasitesi arttığı görülmüştür. Polistiren bazlı membrana göre stirenlenmiş yağın iyon değiştirme kapasitesi oldukça fazla olduğu bulunmuştur. Ayrıca literatüre göre üretilmiş membranların iyon değiştirme kapasitesinin önceki çalışmalara göre daha iyi olduğu görülmüştür.

7. Hazırlanan membranların temas açıları ölçülmüştür. Polistiren bazlı membranlar stirenlenmiş yağdan üretilmiş membranlara göre daha hidrofilik yapıda olduğu görülmüştür. Ayrıca temas açısı ölçülen membranların sülfonlanma süresi arttıkça temas açısı düştüğü bulunmuştur ve grafen oksit oranının değişimi ile temas açısında önemli bir değişiklik görülmemiştir.

8. Üretilen katyon değiştirici membranın iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. İletkenlik değerleri stirenlenmiş yağ bazlı membranlarda daha yüksek olduğu bulunmuştur. Grafen oksit miktarının %3'e kadar arttığında iletkenliğin arttığı %3ten sonra iletkenliğin GO aglomerasyonundan dolayı düştüğü görülmüştür.

9. Uygun şartlarda hazırlanmış membran test hücresinde kullanılarak, membranın elektrokimyasal özellikleri bulunmuştur. Test hücresinin bir tarafından 0,1 ve diğer tarafında 0,01 molaritede hazırlanmış NaCl çözeltileri geçirilerek, güç kaynağı yardımıyla Na^+ iyonunun geçirgenliği test edilmiştir. Bu sonuçlar aşağıdaki gibidir:

- İletkenliğin bir tarafta arttığı diğer tarafta azaldığı görülmüştür. Bu da Na^+ iyonunun diğer tarafa geçtiğini göstermiştir.
- 0,01 molaritedeki NaCl çözeltisinin deney süresince konsantrasyonu ölçülmüş ve zamanla arttığı görülmüştür.
- Deney süresince akım değerleri ölçülmüş ve akımın zamanla arttığı görülmüştür. Bu da Na^+ iyonunun diğer tarafa taşınarak iletkenliği arttırdığını göstermiştir.

10. Hazırlanan katyon değiştirici membranın özelliklerinin literatüre uygun olduğu su tutma ve iyon değiştirme kapasitesi daha önce yapılmış çalışmalarda elde edilen

sonuçlardan daha iyi olduğu görülmüştür. Bu çalışma ile literatürde ilk kez stirenlenmiş yağdan membran hazırlanmıştır ve membran sisteminde uygulaması yapılmıştır.

Öneriler

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ışığında literatüre katkı yapabilecek öneriler aşağıda verilmektedir.

- Bu çalışma doğrultusunda bipolar membranlar sentezlenirken Ayçiçek yağının kullanılabileceği düşünülmektedir. Çünkü bipolar membranlarda görülen kırılma ve çatlama probleminin membranın ömrüyle ilgili önemli bir sorun olduğu bilinmektedir. Bu sorunun da bipolar membranın yapısına katılacak olan ayçiçek yağı ile iyileştirilebileceği düşünülmektedir. Ayrıca bipolar membran sentezlerken farklı yağlar kullanılarak çalışmalar tasarlanabilir.
- Bundan sonraki çalışmalarda yapısında yağ ile birlikte grafen oksit kullanılarak daha iyi elektriksel özelliklere sahip membranlar hazırlanabilir.
- Grafen oksitin yerine indirgenmiş grafen oksit, grafen aerojel ve grafen ribbon gibi daha iyi elektriksel özelliklere sahip grafen oksitin türevleri kullanılarak membranlar hazırlanabilir.
- Literatürde katyon değiştirici membranlarda kil kullanılmaktadır (Fu et al.2008). Bu çalışmada da stirenlenmiş yağa kil katılarak katyon değiştirici membranlar hazırlanabilir.

KAYNAKLAR

- Abdrashitov, E. F., Kritskaya, D. A., Bokun, V. C., Ponomarev, A. N., Novikova, K. S., Sanginov, E. A., & Dobrovolsky, Y. A., 2016. Synthesis and properties of stretched polytetrafluoroethylene-sulfonated polystyrene nanocomposite membranes. *Solid State Ionics*, 286, 135-140. doi:https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.01.025
- Abrams, I. M., Millar, J. R., 1997. A history of the origin and development of macroporous ion-exchange resins. *Reactive and Functional Polymers*, 35(1-2), 7-22.
- Ali, M., McCoy, T. M., McKinnon, I. R., Majumder, M., & Tabor, R. F., 2017. Synthesis and Characterization of Graphene Oxide-Polystyrene Composite Capsules with Aqueous Cargo via a Water-Oil-Water Multiple Emulsion Templating Route. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(21), 18187-18198. doi:10.1021/acsami.7b02576
- Amado, F. D. R., Gondran, E., Ferreira, J. Z., Rodrigues, M. A. S., & Ferreira, C. A. 2004. Synthesis and characterisation of high impact polystyrene/polyaniline composite membranes for electrodialysis. *Journal of Membrane Science*, 234(1), 139-145. doi:https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.01.017
- Araki, H., Umeda, M., Enokida, Y., Yamamoto, I., 1998. Effect of development speed on separative performance of displacement chromatography using porous ion exchange resin for Li isotope separation. *Fusion Engineering and Design*, 39-40, 1009-1013. doi:https://doi.org/10.1016/S0920-3796(98)00174-4
- Arslanova, A. A., Sanginov, E. A., & Dobrovol'skii, Y. A., 2018. New Composite Proton-Conducting Membranes Based on Nafion and Cross-Linked Sulfonated Polystyrene. *Russian Journal of Electrochemistry*, 54(3), 318-323. doi:10.1134/s1023193518030035
- Ashraf, A., 2014. *FTIR & UV-Vis analysis of Polymer(Polystyrene, LDPE) samples*.
- Baker, R. W., 2004. Membrane technology and applications. *Membrane Technology*.
- Bao, C., Song, L., Wilkie, C. A., Yuan, B., Guo, Y., Hu, Y., Gong, X., 2012. Graphite oxide, graphene, and metal-loaded graphene for fire safety applications of polystyrene. *Journal of Materials Chemistry*, 22(32), 16399-16406.
- Belter, P. A., 1985. ION Exchange Recovery of Antibiotics. In (Vol. 2).
- Biron, M., 2007. *Thermoplastics and thermoplastic composites: technical information for plastics users*: Elsevier.
- Bolto, B., Dixon, D., Eldridge, R., King, S., Linge, K., 1982. Desalination by continuous ion exchange based on thermally regenerable magnetic microresins. *Water Science and Technology*, 14(6-7), 523-534.
- Botros, N., El-Bayoumy, S., El-Garhy, M., Marei, S. A., 1991. Separation of some lanthanides on potassium zinc hexacyanoferrate ion exchanger. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 147(2), 333-339. doi:10.1007/BF02040381
- Burns, R., 1982. *Polyester molding compounds* (Vol. 2): CRC Press.
- Cao, N., Zhou, C., Wang, Y., Ju, H., Tan, D., & Li, J., 2018. Synthesis and Characterization of Sulfonated Graphene Oxide Reinforced Sulfonated Poly

- (Ether Ether Ketone)(SPEEK) Composites for Proton Exchange Membrane Materials. *Materials*, 11(4), 516.
- Cayot, P., Courthaudon, J. L., & Lorient, D., 1992. Purification Of Alpha-S-Casein, Beta-Casein And Kappa-Casein By Batchwise Ion-Exchange Separation. *Journal Of Dairy Research*, 59(4), 551-556.
- Choi, K., Ray, W., 1988. The dynamic behavior of continuous stirred-bed reactors for the solid catalyzed gas phase polymerization of propylene. *Chemical Engineering Science*, 43(10), 2587-2604.
- Choi, Y.-J., Kang, M.-S., Moon, S.-H., 2003. Characterization of semi-interpenetrating polymer network polystyrene cation-exchange membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 88(6), 1488-1496. doi:doi:10.1002/app.11860
- Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J., Tchobanoglous, G., 2012. *MWH's water treatment: principles and design*: John Wiley & Sons.
- Das, K., Anis, M., Azemi, B. M. N. M., Azemi, B. M. N. M., Ismail, N., 1995. Fermentation and recovery of glutamic acid from palm waste hydrolysate by Ion-exchange resin column. *Biotechnology and Bioengineering*, 48(5), 551-555. doi:10.1002/bit.260480519
- Das, R., Bandyopadhyay, R., Pramanik, P., 2015. Efficient detection of volatile aromatic hydrocarbon using linseed oil-styrene-divinylbenzene copolymer coated quartz crystal microbalance. *RSC Advances*, 5(73), 59533-59540. doi:10.1039/C5RA07238G
- Ding, X., Fan, Y., Xu, N., 2006. A new route for the fabrication of TiO₂ ultrafiltration membranes with suspension derived from a wet chemical synthesis. *Journal of Membrane Science*, 270(1-2), 179-186.
- Dobbs, R. A., Uchida, S., Smith, L. M., Cohen, J. M., 1975. Ammonia Removal From Wastewater by Ligand Exchange. *AIChE Symposium Series*, 71(152), 157-163.
- Dorfner, K., 1972. Ion exchangers; properties and applications.
- Dunn, L., Dunn, L., Abouelezz, M., Abouelezz, M., Cummings, L., Cummings, L., Talmadge, K. W., 1991. Characterization of synthetic macroporous ion-exchange resins in low-pressure cartridges and columns. Evaluation of the performance of Macro-Prep 50 S resin in the purification of anti-Klenow antibodies from goat serum. *Journal of Chromatography*, 548(1-2;C), 165-178. doi:10.1016/S0021-9673(01)88599-X
- Ebewele, R. O., 2000. *Polymer Science and Technology*: CRC Press.
- Eisenberg, A., Yeager, H.L., 1982. *Perfluorinated ionomer membranes*: American Chemical Society.
- El-Agramy, A. M., Shabaka, A., 1992. Infrared absorption spectra of polystyrene doped with some charge-transfer complexes. *Polymer Degradation and Stability*, 37(2), 159-162. doi:https://doi.org/10.1016/0141-3910(92)90079-K
- Fink, J. K., 2013. Chapter 1 - Unsaturated Polyester Resins. In *Reactive Polymers Fundamentals and Applications (Second Edition)* (pp. 1-48). Oxford: William Andrew Publishing.
- Fries, W., Chew, D., 1993. Get The Metal Out. *Chemtech*, 23(2), 32-35.
- Fritzmann, C., Löwenberg, J., Wintgens, T., Melin, T., 2007. State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination*, 216(1), 1-76. doi:https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.12.009

- Fu, T., Cui, Z., Zhong, S., Shi, Y., Zhao, C., Zhang, G., Shao, K., Na, H., Xing, W., 2008. Sulfonated poly(ether ether ketone)/clay-SO₃H hybrid proton exchange membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 185(1), 32-39. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.07.004>
- Gahlot, S., Sharma, P. P., Kulshrestha, V., Jha, P. K., 2014. SGO/SPES-based highly conducting polymer electrolyte membranes for fuel cell application. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(8), 5595-5601.
- Ganesh, B. M., et al. (2013). Enhanced hydrophilicity and salt rejection study of graphene oxide-polysulfone mixed matrix membrane. *Desalination*, 313, 199-207. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.11.037>
- Galama, A. H., 2015. *Ion exchange membranes in seawater applications: processes and characteristics*: Wageningen University.
- Glaser, J., et al. (1983). Reverse osmosis membrane sensitivity to ozone and halogen disinfectants. *Desalination*, 48(1), 1-16.
- Guo, Q., N. Pintauro, P., Tang, H., O'Connor, S., 1999. Sulfonated and crosslinked polyphosphazene-based proton-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 154(2), 175-181. doi:[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00282-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00282-8)
- Hanine, H., Hanine, H., Mourgues, J., Conte, T., Malmay, G., Molinier, J., 1992. Recovery of calcium aconitate from effluents from cane sugar production with ion-exchange resins. *Bioresource Technology*, 39(3), 221-227. doi:10.1016/0960-8524(92)90210-O
- Harjula, R., Lehto, J., Paajanen, A., Brodtkin, L., & Tusa, E., 2001. Removal of radioactive cesium from nuclear waste solutions with the transition metal hexacyanoferrate ion exchanger CsTreat. *Nuclear Science and Engineering*, 137(2), 206-214.
- Harland, C. E., 2007. *Ion exchange: theory and practice*: Royal Society of Chemistry.
- Heijman, S. G. J., Van Paassen, A. M., Van Der Meer, W. G. J., & Hopman, R., 1999. Adsorptive removal of natural organic matter during drinking water treatment. *Water Science and Technology*, 40(9), 183-190. doi:10.1016/S0273-1223(99)00655-1
- Helfferich, F., 1962. *Ion exchange* McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, 90.
- Helfferich, F. G., 1962. *Ion Exchange*: McGraw-Hill.
- Hosseini, S. M., Askari, M., Koranian, P., Madaeni, S. S., & Moghadassi, A. R., 2014. Fabrication and electrochemical characterization of PVC based electrodialysis heterogeneous ion exchange membranes filled with Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 2510-2520. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.034>
- Hwang, G.-J., Ohya, H., & Nagai, T. 1999. Ion exchange membrane based on block copolymers. Part III: preparation of cation exchange membrane. *Journal of Membrane Science*, 156(1), 61-65. doi:[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00331-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00331-7)
- Jiang, S., & Ladewig, B. P., 2017. High Ion-Exchange Capacity Semihomogeneous Cation Exchange Membranes Prepared via a Novel Polymerization and Sulfonation Approach in Porous Polypropylene. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(44), 38612-38620. doi:10.1021/acsami.7b13076
- Kausar, A., 2015. *Fabrication and Characteristics of Poly(benzimidazole/fluoro/ether/siloxane/amide)/Sulfonated Polystyrene/Silica*

Nanoparticle-Based Proton Exchange Membranes Doped With Phosphoric Acid (Vol. 64).

- Kaya, Y., Vergili, I., Acarbabacan, S., & Barlas, H., 2002. Effects of fouling with iron ions on the capacity of demineralization by ion exchange process. *Fresenius Environmental Bulletin*, 11(10 B), 885-888.
- Keller, M. C., 2005. Basic ion exchange for residential water treatment. *Water Conditioning & Purification*.
- Kim, D. S., Shin, KH., Park, HB., Lee, YM., (2004). Preparation and characterization of sulfonated poly(phthalazinone ether sulfone ketone) (SPPEK)/silica hybrid membranes for direct methanol fuel cell applications. *Macromolecular Research*, 12(4), 413-421. doi:10.1007/bf03218420
- Kobuchi, Y., Motomura, H., Noma, Y., Hanada, F., 1987. Application of ion exchange membranes to the recovery of acids by diffusion dialysis and electrodialysis. In *Synthetic polymeric membranes* (pp. 412-428): W. de Gruyter Berlin, Germany.
- Kohlschütter, H., 1960. JE Salmon und DK Hale: Ion Exchange, A Laboratory Manual. Butterworths Scientific Publications, London 1959. 136 Seiten. Preis: 25 s. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 64(2), 337-337.
- Kumar, A., Gupta, R. K., 2003. *Fundamentals of polymer engineering, revised and expanded*: CRC Press.
- Kwo-Wei, C. W., 1966. Method of forming graft copolymer ion exchange membranes. In: Google Patents.
- Lau, W., Ismail, A., Misdan, N., & Kassim, M., 2012. A recent progress in thin film composite membrane: a review. *Desalination*, 287, 190-199.
- Legenchenko, I. A., Perlov, A. V., 1987. Investigation Of The Influence Of The Conditions Of The Process On The Rate Of Softening Of Natural Water By The KB-4 Cation-Exchanger. *Journal of applied chemistry of the USSR*, 60(4), 886-888.
- Lei, Y.-l., Luo, Y.-j., Chen, F., & Mei, L.-h., 2014. Sulfonation Process and Desalination Effect of Polystyrene/PVDF Semi-Interpenetrating Polymer Network Cation Exchange Membrane. *Polymers*, 6(7), 1914.
- Leidner, J., 1981. *Plastics Waste: Recovery of Economic Value*. Marcel Dekker, inc., 270 Madison ave., New York, NY 10016, USA. 1981.
- Li, J. B., Zhu, J. W., Zheng, M. S., 2007. Morphologies and properties of poly (phthalazinone ether sulfone ketone) matrix ultrafiltration membranes with entrapped TiO₂ nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(6), 3623-3629.
- Lin, C. W., Huang, Y. F., Kannan, A. M., 2007. Semi-interpenetrating network based on cross-linked poly(vinyl alcohol) and poly(styrene sulfonic acid-co-maleic anhydride) as proton exchange fuel cell membranes. *Journal of Power Sources*, 164(2), 449-456. doi:https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.081
- MacDonald, R. J., Hodgdon, RB., Alexander, SS., 1992. Process for manufacturing continuous supported ion selective membranes using non-polymerizable high boiling point solvents. In: Google Patents.
- Mahmoud Nasef, M., Saidi, H., 2003. Preparation of crosslinked cation exchange membranes by radiation grafting of styrene/divinylbenzene mixtures onto PFA films. *Journal of Membrane Science*, 216(1), 27-38. doi:https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00027-9

- Malinovskii, E. K., Sivalov, E. G., 1992. Sorptive And Gas-Separational Properties Of Perfluorinated Ion-Exchange Membranes With Respect To Water-Vapor. *Journal of applied chemistry of the USSR*, 65(12), 2267-2270.
- Mani, K., 1991. Electrodialysis water splitting technology. *Journal of Membrane Science*, 58(2), 117-138.
- Maruf, S., 2014. *Surface patterning of polymeric separation membranes and its influence on the filtration performance*. University of Colorado at Boulder,
- Miesiac, I., 2005. Removal of Zinc(II) and Iron(II) from Spent Hydrochloric Acid by Means of Anionic Resins. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(4), 1004-1011. doi:10.1021/ie0493762
- Morgan, P. W., 1965. *Condensation polymers: by interfacial and solution methods* (Vol. 10): Interscience Publishers.
- Mulder, M., 1996. Polarisation phenomena and membrane fouling. In *Basic Principles of Membrane Technology* (pp. 416-464): Springer.
- Nakanishi, T., Higuchi, N., Nomura, M., Aida, M., & Fujii, Y., 1996. Enrichment of U-232 by U(IV)-U(VI) Redox Ion Exchange Chromatography. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 33(4), 341-345. doi:10.1080/18811248.1996.9731914
- Nasef, M. M., Saidi, H. , Nor, H. M. and Foo, O. M., 2000. Proton exchange membranes prepared by simultaneous radiation grafting of styrene onto poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) films. II. Properties of sulfonated membranes. *J. Appl. Polym. Sci.*, 78: 2443-2453. doi:10.1002/1097-4628(20001227)78:14<2443::AID-APP30>3.0.CO;2-E
- Natarajan, V., & Cramer, S. M., 2000. Optimization of ion-exchange displacement separations: II. Comparison of displacement separations on various ion-exchange resins. *Journal of Chromatography A*, 876(1), 63-73. doi:https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00139-4
- Oktay, S., Alemdar, N., 2019. Electrically controlled release of 5-fluorouracil from conductive gelatin methacryloyl-based hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(1), 46914. doi:doi:10.1002/app.46914
- Pavel, M., Axente, D., 2004. The gold recovery from cyanide solutions using commercial anions. *Revista De Chimie*, 55(2), 86-91.
- Petersen, R. J., 1993. Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 83(1), 81-150.
- Powell, S. T., 1954. Water conditioning for industry.
- Qiu, Q., Cha, J.-H., Choi, Y.-W., Choi, J.-H., Shin, J., & Lee, Y.-S., 2017. Preparation of polyethylene membranes filled with crosslinked sulfonated polystyrene for cation exchange and transport in membrane capacitive deionization process. *Desalination*, 417, 87-93. doi:https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.05.008
- Rana, D., Matsuura, T., 2010. Surface modifications for antifouling membranes. *Chemical reviews*, 110(4), 2448-2471.
- Richardson, T. L., Lokensgard, E., 2004. *Industrial plastics: theory and applications*: Cengage Learning.
- Safronova, E. Y., Golubenko, D. V., Shevlyakova, N. V., D'yakova, M. G., Tverskoi, V. A., Dammak, L., . . . Yaroslavtsev, A. B., 2016. New cation-exchange membranes based on cross-linked sulfonated polystyrene and polyethylene for power generation systems. *Journal of Membrane Science*, 515, 196-203. doi:https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.05.006

- Şahin, A., Balbaşı M., İrfan, AR., 2013. Borik Asit Ve Boron Fosfat Destekli, Sülfolanmış Polistiren/Polivinil Alkol Kompozit Membran Sentezi Ve Karakterizasyonu. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 24(1). doi:10.17341/gummfd.73415
- Sarmiento, M. R., Oliveira, J. C., Slatner, M., & Boulton, R. B., 2000. Influence of intrinsic factors on conventional wine protein stability tests. *Food Control*, 11(6), 423-432. doi:https://doi.org/10.1016/S0956-7135(00)00004-9
- Schick, R., Reiche, G., 1995. Investigation for the development of a waste water-free ion exchange procedure for the decolorization of sugar solutions. *Zuckerindustrie*, 120(12), 1037-1042.
- Scott, K., 1995. *Handbook of industrial membranes*: Elsevier.
- Shin, K. S., Choi, E. M., & Hwang, T. S., 2005. Sulfonated polystyrene/PTFE composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 251(1), 247-254. doi:https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.09.050
- Shin, K. S., Choi, E. M., Hwang, T. S., 2011. Synthesis and characterization of cation-exchange membrane based on sulfonated sty/HEA/LMA terpolymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(6), 3180-3188. doi:10.1002/app.32811
- Shuey, C. D., 1990. Separation processes in biotechnology. Ion-exchange processes. *Bioprocess technology*, 9, 263-286.
- Silva, F.-R. C., Santana, C. C., 2000. Adsorption of inulinases in ion-exchange columns. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 84(1), 1063-1078. doi:10.1385/abab:84-86:1-9:1063
- Singhal, A., 2009. *Physical chemistry for the IIT JEE*: Pearson Education India.
- Sinha, V., & Li, K. (2000). Alternative methods for dissolved oxygen removal from water: a comparative study. *Desalination*, 127(2), 155-164. doi:https://doi.org/10.1016/S0011-9164(99)00200-3
- Sivasankaran, A., Sangeetha, D., & Ahn, Y.-H., 2016. Nanocomposite membranes based on sulfonated polystyrene ethylene butylene polystyrene (SSEBS) and sulfonated SiO₂ for microbial fuel cell application. *Chemical Engineering Journal*, 289, 442-451. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.095
- Strathmann, H., 2004. *Ion-exchange membrane separation processes* (Vol. 9): Elsevier.
- Sudesh, Kumar, N., Das, S., Bernhard, C., & Varma, G. D. (2013). Effect of graphene oxide doping on superconducting properties of bulk MgB₂. *Superconductor Science and Technology*, 26(9), 095008.
- Sun, X., Chen, F., Lei, Y., Luo, Y., & Zhao, Y., 2013. Preparation and characterization of semi-interpenetrating network polystyrene/PVDF cation exchange alloy membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(2), 1220-1227. doi:doi:10.1002/app.39263
- Tabata, T., Ohtsuka, H., Kokitsu, M., Okada, O., 1995. IR Investigation Of Selective Reduction Of No By Ethene On Cu-ZSM-5. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 68(7), 1905-1914.
- Tanaka, Y., 2007. Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications, Series 12. *Membrane Science and Technology: Elsevier, Netherlands*.
- Thakur, A. K., Pandey, R. P., Shahi, V. K., 2015. Preparation, characterization and thermal degradation studies of bi-functional cation-exchange membranes. *Desalination*, 367, 206-215. doi:https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.03.037

- Tsukamoto, T., Oi, T., Hosoe, M., & Kakihana, H., 1991. Boron Isotope-Separation by Ion-Exchange Chromatography Using An Anion-Exchange Resin In Halide Forms - Temperature-Dependence Of Separation Factor. *Isotopenpraxis*, 27(2), 90-92.
- Vaccari, G., Dosi, E., Campi, A. L., 1994). A Near-Infrared Spectroscopy Technique For The Control Of Fermentation Processes - An Application To Lactic-Acid Fermentation. *Biotechnology and Bioengineering*, 43(10), 913-917.
- Vergili, İ., 2000. *İyon Değiştiricilerle Su Arıtımında Sık Rastlanan Sorunlar ve Çözüm Araştırmaları*. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Wakeman, R., Bhungara, Z., & Akay, G., 1998. Ion exchange modules formed from polyhipe foam precursors. *Chemical Engineering Journal*, 70(2), 133-141.
- Way, J. T., 1850. *On the power of soils to absorb manure*.
- Wiesner, M., & Bottero, J.-Y., 2007. *Environmental nanotechnology*: McGraw-Hill Professional Publishing.
- Wu, H.-D., Wu, S.-C., Wu, I. D., Chang, F.-C., 2001. Novel determination of the crystallinity of syndiotactic polystyrene using FTIR spectrum. *Polymer*, 42(10), 4719-4725. doi:[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00849-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00849-1)
- Wünsch, J. R., 2000. *Polystyrene: Synthesis, production and applications* (Vol. 112): iSmithers Rapra Publishing.
- Yang, J., Wu, M., Chen, F., Fei, Z., & Zhong, M., 2011. Preparation, characterization, and supercritical carbon dioxide foaming of polystyrene/graphene oxide composites. *The Journal of Supercritical Fluids*, 56(2), 201-207. doi:<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.12.014>
- Zagorodni, A. A. , 2007a. Chapter 1 - Introduction. In *Ion Exchange Materials* (pp. 1-7). Oxford: Elsevier.
- Zagorodni, A. A., 2007b. Chapter 2 - Ion Exchangers, their Structure and Major Properties. In *Ion Exchange Materials* (pp. 9-54). Oxford: Elsevier.
- Zhao, X., Höll, W. H., & Yun, G., 2000. *Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications* (Vol. 173).
- Zhilyaeva, N. A., Mironova, E. Y., Ermilova, M. M., Orekhova, N. V., Bondarenko, G. N., Dyakova, M. G., Yaroslavl'tsev, A. B., 2016. Polyethylene-graft-sulfonated polystyrene membranes for the separation of ethylene-ethane mixtures. *Petroleum Chemistry*, 56(11), 1034-1041. doi:10.1134/s0965544116110165

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Erzurum’da doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 2005 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünü kazandı ve 2009 de bu bölümden mezun oldu. 2009 yılında Yüksek Lisansa başladığı, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nın Kimyasal Teknolojiler bilim dalından 2012 yılında mezun oldu. 2012 yılında aynı bölümde doktora eğitimine başladı ve halen devam etmektedir. 2013 yılında Aşkale Meslek Yüksekokuluna öğretim görevlisi olarak çalışmaya başladı.