T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

# YÜKSEK LİSANS TEZİ

# POLİMERİK NANOKOMPOZİT MEMBRAN ÜRETİMİ ve MODELLENMESİ

**Seren ACARER**

**DANIŞMAN**
**Prof. Dr. Neşe TÜFEKCİ**

**II. DANIŞMAN**
**Dr. Güler TÜRKOĞLU DEMİRKOL**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Çevre Mühendisliği Programı**

**İSTANBUL-2020**

Bu çalışma, 17.08.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Mühendisliği Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

**Tez Jürisi**

Prof. Dr. Neşe TÜFEKCİ(Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Gökhan ÇAYLI
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Derya Yüksel İMER
İstanbul Teknik Üniversitesi
İnşaat Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu çalışma, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: 34069.

# ÖNSÖZ

Altı senelik yüksek öğrenim hayatım boyunca yanımda olan, her konuda desteğini esirgemeyen ve kendisiyle çalışmaktan onur duyduğum danışmanım Prof. Dr Neşe TÜFEKCİ'ye; Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi (MEM-TEK) laboratuvarlarını kullanım imkanı sağlayan Prof. Dr. İsmail KOYUNCU'ya; laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen ikinci danışmanım Ar. Gör. Dr. Güler TÜRKOĞLU DEMİRKOL'a; membranların modellenmesi konusunda büyük katkı sağlayan Mertol TÜFEKCİ'ye ve İnci PİR'e teşekkürü bir borç bilirim.

Tezi, 34069 numaralı tez projesi ile finansal olarak destekleyen İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Son olarak, hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili annem Ümmahan ACARER'e; babam Mustafa ACARER'e ve ağabeyim Sercan ACARER'e teşekkür ederim.

Ağustos 2020 Seren ACARER

# İÇİNDEKİLER

**Sayfa No**

**ÖNSÖZ** ..... **iv**
**İÇİNDEKİLER** ..... **v**
**ŞEKİL LİSTESİ** ..... **viii**
**TABLO LİSTESİ** ..... **xi**
**SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ** ..... **xii**
**ÖZET** ..... **xiv**
**SUMMARY** ..... **xvi**
**1. GİRİŞ** ..... **1**
**2. GENEL KISIMLAR** ..... **3**
2.1 MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ ..... 3
2.1.1 Membranların Sınıflandırılması ..... 5
*2.1.1.1. Morfolojilerine Göre Membranlar* ..... *5*
*2.1.1.2. Sürücü Kuvvetlerine Göre Membranlar* ..... *7*
*2.1.1.3. Akım Türlerine Göre Membranlar* ..... *13*
*2.1.1.4. Geometrik Şekillerine Göre Membranlar* ..... *14*
*2.1.1.5. Malzemelerine Göre Membranlar* ..... *15*
2.1.2 Membran Üretim Yöntemleri ..... 25
*2.1.2.1. İzotropik Membran Üretim Yöntemleri* ..... *25*
*2.1.2.2. Anizotropik Membran Üretim Yöntemleri* ..... *26*
2.1.3 Faz İnversiyon Yöntemiyle Membran Üretimine Etki Eden Parametreler ..... 32
*2.1.3.1 Polimer Tipi ve Konsantrasyonu* ..... *32*
*2.1.3.2 Polimer Çözeltisindeki Katkı Maddeleri* ..... *32*
*2.1.3.3 Membran Döküm Koşulları* ..... *33*
2.2 HALLOYSİT NANOTÜP (HNT) VE NANO SİLİSYUM DİOKSİT ($SiO_2$) ..... 35
2.2.1 Halloysit Nanotüp (HNT) ..... 35
2.2.2 Nano Silisyum Dioksit ..... 38
2.3 POLİMERLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ ..... 39
2.3.1 Polimerik Membranların Mekanik Dayanımı ..... 39

2.3.2 Polimerik Membranlara Uygulanan Mekanik Testler ..... 40
*2.3.2.1 Tek Eksenli Çekme Testi* ..... *40*
*2.3.2.2 Dinamik Mekanik Analiz (DMA)* ..... *41*
*2.3.2.3 Eğme Testi* ..... *41*
*2.3.2.4 Nanoiz Testi* ..... *42*
*2.3.2.5 Yırtılma Testi* ..... *42*
2.3.3 Gerilme-Uzama Davranışı ..... 43
2.3.4 Elastisite (Young) Modülü ..... 48
2.4 SONLU ELEMANLAR YÖNTEMİ İLE SAYISAL ANALİZ ..... 49
2.4.1 Sonlu Elemanlar Yöntemi ..... 49
2.4.2 Sonlu Elemanlar Yönteminde Sıkça Kullanılan Kavramlar ..... 51
2.4.3 Sonlu Elemanlar Yöntemiyle Analiz ve Analizde İzlenecek Yol ..... 52
2.4.4 Sonlu Elemanlar Yönteminin Üstün ve Olumsuz Yönleri ..... 54
2.4.5 Sonlu Elemanlar Yönteminin Kullanım Alanları ..... 55
2.5 MORİ-TANAKA HOMOJENLEŞTİRME YÖNTEMİ İLE KOMPOZİT MALZEMELERİN ELASTİSİTE MODÜLÜNÜN HESAPLANMASI ..... 56
2.5.1 Mori-Tanaka Yönteminin Genel Teorisi ..... 57
2.6 LİTERATÜR ARAŞTIRMASI ..... 59
**3. MALZEME VE YÖNTEM ..... 66**
3.1 KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER ..... 66
3.2 MEMBRAN ÜRETİMİ ..... 67
3.2.1 Saf Membranların Üretimi (PES/PVP/NMP ve PVDF/PVP/NMP) ..... 67
3.2.2 Nanomalzeme Katkılı Membranların Üretimi (Nano $SiO_2$ ve Halloysit Nanotüp Katkılı Membranlar) ..... 68
3.3 MEMBRAN KARAKTERİZASYONU ..... 71
3.3.1 Viskozite Ölçümü ..... 72
3.3.2 Temas Açısı ..... 73
3.3.3 Su Tutma Kapasitesi ..... 74
3.3.4 Zeta Potansiyeli ..... 74
3.3.5 Por Boyutu Analizi ..... 75
3.3.6 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi ..... 76
3.3.7 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi ..... 77
3.3.8 Mekanik Dayanım ..... 78
3.4 MEMBRANLARIN SAF SU GEÇİRGENLİK (PERMEABİLİTE) TESTİ ..... 79

3.5 NANOKOMPOZİT MEMBRANLARIN ELASTİSİTE MODÜLÜNÜN MORİ-TANAKA HOMOJENLEŞTİRME YÖNTEMİ İLE HESAPLANMASI ..... 81
3.6 MEMBRANLARIN SONLU ELEMANLAR YÖNTEMİYLE MODELLENMESİ ..... 83
**4. BULGULAR ..... 85**
4.1 MEMBRANLARIN KARAKTERİZASYON SONUÇLARI ..... 85
4.1.1 Membran Çözeltilerinin Viskozite Ölçüm Sonuçları ..... 85
4.1.2 Temas Açısı Ölçüm Sonuçları ..... 86
4.1.3 Su Tutma Kapasitesi Sonuçları ..... 87
4.1.4 Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları ..... 88
4.1.5 Por Boyutu Analizi Sonuçları ..... 89
4.1.6 SEM Analizi Sonuçları ..... 90
4.1.7 FTIR Analizi Sonuçları ..... 92
4.1.8 Mekanik Dayanım Test Sonuçları ..... 92
4.2 MEMBRANLARIN SAF SU GEÇİRGENLİK TESTİ SONUÇLARI ..... 94
4.3 NANOKOMPOZİT MEMBRANLARIN MORİ-TANAKA YÖNTEMİ İLE HESAPLANAN ELASTİSİTE MODÜLÜ SONUÇLARI ..... 97
4.4 MEMBRANLARIN SONLU ELEMANLAR YÖNTEMİ İLE SAYISAL ANALİZİNİN SONUÇLARI ..... 101
4.4.1 Saf PES ve PVDF Membranların Sonlu Elemanlar Yöntemi ile Sayısal Analizinin Sonuçları ..... 101
4.4.2 HNT ve Nano $SiO_2$ Katkılı Nanokompozit PES ve PVDF Membranların Sonlu Elemanlar Yöntemi ile Sayısal Analizinin Sonuçları ..... 114
**TARTIŞMA VE SONUÇ ..... 140**
**KAYNAKLAR ..... 146**
**ÖZGEÇMİŞ ..... 156**

# ŞEKİL LİSTESİ

**Sayfa No**

**Şekil 2.1:** Membran filtrasyon sistemine ait tarihsel gelişim [4]. .....4

**Şekil 2.2:** Membranlara ait genel ayırma prosesi [5]. .....5

**Şekil 2.3:** Membranların morfolojilerine göre sınıflandırılması [6]. .....6

**Şekil 2.4:** Filtrelenecek maddenin büyüklüğü, membran gözenek çapı ve membran ayırma prosesi arasındaki ilişkilerin karşılaştırılması [21].....12

**Şekil 2.5:** Membran ayrıştırma yönteminin şematik gösterimi [22]. .....13

**Şekil 2.6:** Membran akım türleri [26]. .....14

**Şekil 2.7:** Membranların geometrik yapılarına göre tertip biçimleri [10].....15

**Şekil 2.8:** Nanokompozit membranların tipik yapıları [28]. .....21

**Şekil 2.9:** Faz inversiyon yöntemiyle geleneksel nanokompozit membranların üretimi ve nanomalzemelerin son ürün üzerindeki başlıca etkileri [29]. .....22

**Şekil 2.10:** Loeb-Sourirajan su çökeltimli evre dönüşümü membranları proses şeması [1]. .....29

**Şekil 2.11:** Halloysit görüntüleri. .....35

**Şekil 2.12:** a-b) Halloysit'in (10 Å) Kristal Yapısı c-d) Halloysit'in TEM ve AFM Görüntüleri [58]. .....37

**Şekil 2.13:** Çekme durumunda meydana gelen boyut değişimi [85]. .....44

**Şekil 2.14:** Farklı malzemeler için gerilme-birim uzama davranışları [90]. .....45

**Şekil 2.15:** Tipik gerilme-uzama eğrisi [76]. .....46

**Şekil 2.16:** Polimer malzemenin gerilme-birim uzama davranışı [86]. .....47

**Şekil 2.17:** a)Polimer molekülünün uzaması b)Bağlı molekül zincirinin açılması c)Moleküller arası kayma [86]. .....47

**Şekil 2.18:** Farklı zamanlarda elastik ve viskoelastik malzemelerin gerilme-birim uzama davranışı [91]. .....48

**Şekil 2.19:** Sonlu elemanlar yöntemi ile modelleme örnekleri [98]. .....51

**Şekil 3.1:** Sonic prop ve ultrasonik banyo. .....69

**Şekil 3.2:** Nano $SiO_2$ ve HNT katkılı membran döküm çözeltileri. .....69

**Şekil 3.3:** Üretilen membranların görünümü. .....71

**Şekil 3.4:** Viskozimetre.....73

**Şekil 3.5:** Temas açısı ölçüm cihazı ve ölçümü yapılan membrana ait görüntü. .....74

**Şekil 3.6:** Zeta potansiyeli ölçüm cihazı. .....75

**Şekil 3.7:** Porometre cihazı. .....76

**Şekil 3.8:** SEM ve Au-Pt kaplama cihazı. .....77

**Şekil 3.9:** FTIR cihazı. .....78

**Şekil 3.10:** DMA cihazı ve membranın kopma anı. .....79

**Şekil 3.11:** Permeabilite filtrasyon sistemi. .....81

**Şekil 3.12:** Filtrasyon sisteminin kurulumu. .....81

**Şekil 4.1:** Membran çözeltilerinin viskozite ölçüm sonuçları. .....86

**Şekil 4.2:** Temas açısı ölçüm sonuçları. .....87

**Şekil 4.3:** Su tutma kapasitesi sonuçları. .....88

**Şekil 4.4:** Zeta potansiyeli ölçüm sonuçları. .....89

**Şekil 4.5:** SEM analiz sonuçları. .....91

**Şekil 4.6:** FTIR analizi sonuçları. .....92

**Şekil 4.7:** Elatisite (Young) modülü sonuçları. .....93

**Şekil 4.8:** Kopma dayanımı sonuçları. .....94

**Şekil 4.9:** PES 130 membranının farklı basınçlarda akı değerleri. .....95

**Şekil 4.10:** PES 150 membranının farklı basınçlarda akı değerleri. .....95

**Şekil 4.11:** PVDF 130 membranının farklı basınçlarda akı değerleri. .....96

**Şekil 4.12:** PVDF 150 membranının farklı basınçlarda akı değerleri. .....96

**Şekil 4.13:** Permeabilite testi sonuçları. .....97

**Şekil 4.14:** PES/$SiO_2$ nanokompozit membranına ait gerilme-şekil değiştirme grafiği. .....97

**Şekil 4.15:** PVDF/$SiO_2$ nanokompozit membranına ait gerilme-şekil değiştirme grafiği. .....98

**Şekil 4.16:** PES/HNT nanokompozit membranına ait gerilme-şekil değiştirme grafiği.....98

**Şekil 4.17:** PVDF/HNT nanokompozit membranına ait gerilme-şekil değiştirme grafiği. .....99

**Şekil 4.18:** Nanokompozit membranların Mori-Tanaka homojenleştirme yöntemi kullanılarak hesaplanan elastisite modülleri.....101

**Şekil 4.19:** Saf PES membranın sayısal analiz sonuçlarının görselleştirilmiş halleri.....106

**Şekil 4.20:** Saf PVDF membranın sayısal analiz sonuçlarının görselleştirilmiş halleri. .....111

**Şekil 4.21:** Farklı en/boy oranına sahip elips saf PES ve PVDF membranların maksimum Von Mises eşdeğer gerilme değerleri. .....112

**Şekil 4.22:** Farklı en/boy oranına sahip elips saf PES ve PVDF membranların maksimum yer değiştirme değerleri. .....113

**Şekil 4.23:** Farklı en/boy oranına sahip elips saf PES ve PVDF membranların maksimum eşdeğer birim şekil değiştirme değerleri.....114

**Şekil 4.24:** PES/HNT membranların sayısal analiz sonuçlarının görselleştirilmiş halleri.....119

**Şekil 4.25:** PVDF/HNT membranların sayısal analiz sonuçlarının görselleştirilmiş halleri.....124

**Şekil 4.26:** PES/$SiO_2$ membranların sayısal analiz sonuçlarının görselleştirilmiş halleri.....129

**Şekil 4.27:** PVDF/$SiO_2$ membranların sayısal analiz sonuçlarının görselleştirilmiş halleri.....133

**Şekil 4.28:** Farklı en/boy oranına sahip elips nanokompozit membranların maksimum eşdeğer gerilmeleri. .....135

**Şekil 4.29:** Farklı en/boy oranına sahip elips nanokompozit membranların maksimum yer değiştirmeleri.....136

**Şekil 4.30:** Farklı en/boy oranına sahip elips nanokompozit membranların maksimum eşdeğer birim şekil değiştirmeleri. .....137

**Şekil 4.31:** Nanokompozit membranların altıgen, daire ve kare şekiller açısından yer değiştirmelerinin karşılaştırılması. .....138

**Şekil 4.32:** Nanokompozit membranların altıgen, daire ve kare şekiller açısından eşdeğer birim şekil değiştirmelerinin karşılaştırılması.....139

# TABLO LİSTESİ

**Sayfa No**

**Tablo 2.1:** Membran ayırma proseslerinin sürücü kuvvete göre sınıflandırılması [10]. .....8

**Tablo 2.2:** Sürücü kuvveti basınç olan dört membran prosesin karşılaştırılması [20]. .....11

**Tablo 2.3:** Nanokompozit membran hazırlamada en yaygın olarak kullanılan nanomalzemeler [27]. .....24

**Tablo 2.4:** Faz inversiyon yöntemiyle üretilen PVDF membran morfolojisi üzerinde çeşitli parametrelerin etkisi [38]. .....34

**Tablo 2.5:** HNT'lere ait tipik analiz verileri [53]. .....37

**Tablo 2.6:** Polimerik membranların mekanik karakterizasyonu için kullanılan testler ve litetatürde belirtilen özellikler [77]. .....42

**Tablo 3.1:** Membran üretiminde kullanılan kimyasallar. .....66

**Tablo 3.2:** Üretilen membranların bileşimi. .....70

**Tablo 3.3:** Membran karakterizasyonu için yapılan analizler. .....71

**Tablo 3.4:** Filtrasyon sisteminin teknik özellikleri. .....80

**Tablo 4.1:** Membranların % su tutma kapasitelerinin belirlenmesi. .....87

**Tablo 4.2:** Minimum por çapı ölçüm sonuçları. .....89

**Tablo 4.3:** Farklı geometrilerdeki saf PES membranının sayısal analiz sonuçları. .....102

**Tablo 4.4:** Farklı geometrilerdeki saf PVDF membranının sayısal analiz sonuçları. .....107

**Tablo 4.5:** Farklı geometrilerdeki PES/HNT membranların sayısal analiz sonuçları. .....115

**Tablo 4.6:** Farklı geometrilerdeki PVDF/HNT membranların sayısal analiz sonuçları. .....120

**Tablo 4.7:** Farklı geometrilerdeki PES/$SiO_2$ membranların sayısal analiz sonuçları. .....125

**Tablo 4.8:** Farklı geometrilerdeki PVDF/$SiO_2$ membranların sayısal analiz sonuçları. .....129

# SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

**Simgeler** **Açıklama**

**$\sigma$** : Çekme gerilmesi
**ε** : Birim uzama (Elastik şekil değişimi)
**ε'** : Birim uzama hızı
**E** : Elastisite (Young) Modülü
**R** : Geçirgenlik
**J** : Akı
**ΔP** : Basınç farkı
**ΔC** : Konsantrasyon farkı
**ΔT** : Sıcaklık farkı
**ΔE** : Elektriksel potansiyel farkı
**Ag** : Gümüş
**Al** : Alüminyum
**$Al_2O_3$** : Alüminyum oksit
**Ti** : Titanyum
**$TiO_2$** : Titanyum dioksit
**Si** : Silika
**$SiO_2$** : Silisyum dioksit
**$ZrO_2$** : Zirkonyum dioksit
**$N_2$** : Azot gazı

**Kısaltmalar** **Açıklama**

**APTES** : 3-amino-propiltiletoksisilan
**CA** : Selüloz asetat
**CNT** : Karbon nano tüp
**DMA** : Dinamik mekanik analiz
**DMAM** : Düşük moleküler ağırlıklı maddeler
**FT** : Fourier dönüşümü

**FTIR** : Fourier transform infrared spektroskopisi

**GO** : Grafen oksit

**HNT** : Halloysit nano tüp

**MAPTMS** : 3-metakriloiloksipropil trimetoksisilan

**MF** : Mikrofiltrasyon

**NF** : Nanofiltrasyon

**NMP** : N-Metil-2-piroliden

**PA** : Poliamid

**PAN** : Poliakrilonitril

**PE** : Polietilen

**PEG** : Polietilen glikol

**PEI** : Polieterimid

**PES** : Polietersülfon

**PET** :Polietilen tereftalat

**PP** :Polipropilen

**PS** : Polisülfon

**PTFE** : Politetrafloroetilen

**PVDF** : Poliviniliden florür

**PVP** : Polivinilpirolidon

**SMA** : Polistren altmaleik anhidrür

**SEM** : Taramalı elektron mikroskobu

**TO** : Ters ozmoz

**UF** : Ultrafiltrasyon

**YMAM** : Yüksek moleküler ağırlıklı maddeler

**MWCO** : Moleküler ağırlık engelleme sınırı

# ÖZET

## YÜKSEK LİSANS TEZİ

### POLİMERİK NANOKOMPOZİT MEMBRAN ÜRETİMİ ve MODELLENMESİ

**Seren ACARER**

**İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman : Prof. Dr. Neşe TÜFEKCİ**

**II. Danışman : Dr. Güler TÜRKOĞLU DEMİRKOL**

İçme suyu ve atık suyun arıtımında kullanılan ileri arıtım teknolojilerinden biri de membran teknolojisidir. Membran proseslerle etkili ve verimli bir arıtımın gerçekleştirilmesi için membran üretiminde kullanılan malzemenin yüksek seçicilik ve yüksek geçirgenlik sağlamasının yanında uygun maliyetli olması ve yüksek mekanik dayanıma sahip olması da gerekmektedir.

Bu çalışmada, polietersülfon (PES) ve poliviniliden florür (PVDF) polimerleri kullanılarak faz inversiyon yöntemiyle saf membranlar ile halloysit nanotüp (HNT) ve nano silisyum dioksit (SiO2) katkılı 130 ve 150 µm olmak üzere iki farklı kalınlığa sahip destek tabakalı ve 130 µm kalınlığa sahip destek tabakasız mikrofiltrasyon membranları üretilmiştir. Üretilen membranların karakterizasyon işlemleri için viskozite, temas açısı, su tutma kapasitesi, zeta potansiyeli, por boyutu ölçümleri yapılmış ve yüzey özellikleri, kimyasal özellikleri ve mekanik dayanımları sırasıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve dinamik mekanik analiz (DMA) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Karakterizasyonu tamamlanan membranların 1, 1,5 ve 2 bar olmak üzere üç farklı basınç değerinde saf su geçirgenlik testleri yapılmış ve her bir membranın geçirgenlik değeri tespit edilmiştir. Membranların ömür tahmini ve güvenilirliği açısından büyük öneme sahip olan mekanik dayanım, bu çalışma kapsamında incelenmiştir. HNT ve nano $SiO_2$ katkılı nanokompozit PES ve PVDF membranların elastisite modülleri Mori-Tanaka homojenizasyon

yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Geometrik şeklin ve en/boy oranının membran mekanik davranış üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla destek tabakasız saf ve nanomalzeme katkılı PES ve PVDF membranların sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak sayısal analizi yapılmıştır. Membranların modellenmesinde altıgen, dairesel, kare ve 1,25 ile 4 arasında on iki farklı en/boy oranına sahip elips olmak üzere her bir membran için toplam on beş geometrik şekil oluşturulmuştur. Modellenen membranlar eşdeğer gerilme (Von Mises), yer değiştirme ve eşdeğer birim şekil değiştirme olmak üzere üç farklı kriter açısından karşılaştırılmış ve mekanik davranışın genel olarak değerlendirilmesi için sonuçlar görselleştirilmiştir. Bu çalışmaların sonucunda elde edilen veriler değerlendirilerek üretilen membranlar arasında en yüksek mekanik dayanıma ve yüksek permeabiliteye sahip membran tespit edilmiştir. Bu çalışma, içme ve atık suların arıtımında kullanılan membranlarda şekil faktörünün ve en/boy oranının membranın üzerinde meydana gelecek gerilmelerle doğrudan bir bağlantısı olduğunu, membranın mekanik dayanımını etkilediğini ve şeklin sadece membran için bir sınır anlamına gelmediğini ortaya koymuştur.

Bu çalışma, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: 34069

Ağustos 2020, 173 sayfa.

**Anahtar kelimeler:** Membran, halloysit nanotüp, nano silisyum dioksit, sonlu eleman analizi, mekanik dayanım.

# SUMMARY

## M.Sc. THESIS

### FABRICATION OF POLYMERIC NANOCOMPOSITE MEMBRANE and it's MODELLING

**Seren ACARER**

**Istanbul University-Cerrahpasa**

**Institute of Graduate Studies**

**Department of Environmental Engineering**

**Supervisor : Prof. Dr. Neşe TÜFEKCİ**

**Co-Supervisor : Dr. Güler DEMİRKOL TÜRKOĞLU**

One of the advanced treatment technologies used in the treatment of drinking water and wastewater is membrane technology. In order to achieve an effective and efficient treatment with membrane processes, the material used in membrane production should not only provide high selectivity and high permeability, but also be cost-effective and have high mechanical strength.

In this study, pure and halloysite nanotube (HNT) and nano silicon dioxide (SiO2) doped microfiltration membranes with two different thicknesses (130 and 150 μm) with support layer and 130 μm thickness without support layer were produced using the phase inversion method with polyethersulfone (PES) and polyvinylidene fluoride (PVDF) polymers. Viscosity, contact angle, water holding capacity, zeta potential, pore size measurements were made for the characterization processes of the produced membranes and the surface properties, chemical properties and mechanical strengths of the membranes were determined using scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and dynamic mechanical analysis (DMA) device, respectively. Pure water permeability tests of the membranes of which characterization is completed at three different pressures (1, 1.5 and 2 bar) were performed and the permeability value of each membrane was determined. Mechanical strength, which is of

great importance in terms of life estimation and reliability of membranes, has been investigated in this study. The elasticity modules of nanocomposite PES and PVDF membranes with HNT and nano SiO2 were determined using Mori-Tanaka homogenization method. In order to determine the effect of geometric shape and aspect ratio on membrane mechanical behavior, numerical analysis of PES and PVDF membranes with pure and nanomaterial additive without support layer was performed using finite element method. In the modeling of membranes, a total of fifteen geometric shapes were created for each membrane, including hexagonal, circular, square and ellipse with twelve different aspect ratios between 1.25 and 4. Modeled membranes were compared in terms of three different criteria: equivalent stress (Von Mises), displacement and equivalent unit strain, and the results were visualized for the superficial evaluation of mechanical behavior. Among the membranes produced by evaluating the data obtained as a result of these studies, the membrane with the highest mechanical strength and high permeability was determined. This study revealed that the shape factor and the aspect ratio in membranes used in the treatment of drinking and wastewater have a direct connection with the stresses on the membrane and affect the mechanical strength of the membrane. Moreover, this study shows that the shape does not mean a limit only for the membrane.

This study was funded by Scientific Research Projects Coordination Unit of Istanbul University-Cerrahpasa. Project number: 34069

August 2020, 173 pages.

**Keywords:** Membrane, halloysite nanotube, nano-silicon dioxide, finite element analysis, mechanical strength.

# 1. GİRİŞ

Hızlı nüfus artışı, küresel ısınma, azalan su kaynakları gibi etkenler kullanılabilir su kaynaklarını azalmakta ve hayatın her alanına yönelik bir tehdit oluşturmaktadır. Bu nedenle, su arıtımı ve su geri kazanımı teknolojileri dünyada ilgi odağı olmaktadır.

Günümüzde, su arıtımı için etkili ve verimli bir biçimde kullanılan ileri teknolojilerden biri de membran teknolojisidir. Tek başına kullanılabildikleri gibi kademeli olarak da kullanılabilen membran sistemleri, sulardan çözünmüş maddelerin, askıda maddelerin ve mikroorganizmaların gideriminde yaygın kullanım alanına sahiptir. Membranların işletilmelerinin pratik ve kolay oluşu, düşük enerji gereksinimleri ve az yere ihtiyaç duymaları gibi avantajlı yönleri kullanımlarını arttırmaktadır.

Membranlarda arıtılacak suyun özelliklerine uygun bir malzemenin seçilmesi önem taşımaktadır. Membranlar inorganik veya organik yapıda olabilmektedir. İnorganik membranlara kıyasla daha ekonomik olduğundan daha yaygın kullanım alanına sahip olan polimerik membranlarda, yüksek akı ve yüksek seçiciliğe ilave olarak iyi bir mekanik dayanım da istenen özellikler arasındadır. Membranların mekanik mukavemetleri ve rijitlikleri; fiziksel hasar, gözeneklerin tıkanması, geri yıkama, kimyasal temizlemeye bağlı olarak azalabilmektedir. Bu durum; geçirgenlikte, basınçta ve parçacık reddinde değişimler meydana getirerek permeat kalitesinde azalmaya neden olmaktadır. Membranların çalışma koşullarına benzer koşullar altında mekanik davranışlarının incelenmesi hem membran yapı tasarımında hem membranların ömür tahmininde büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmanın amacı, polimerik membranların üretiminin gerçekleştirilmesi, karakterizasyonun yapılması ve gerçek çalışma koşulları altında ve belirli geometrilerde mekanik davranışlarının incelenerek membran tasarımı için en iyi geometrinin belirlenmesidir. Bu amaç doğrultusunda, ilk olarak PES ve PVDF polimeri kullanılarak 130 ve 150 μm olmak üzere iki farklı kalınlığa sahip düz plaka membranları faz inversiyon yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Üretilen membranların karakterizasyonları için viskozite, temas açısı, su tutma kapasitesi, zeta potansiyeli, por boyutu, taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier

dönüşümlü kızılötesi spektrometre (FTIR), dinamik mekanik analiz (DMA) ölçümleri gerçekleştirilmiştir ve saf su geçirgenlik testleri yapılarak farklı basınçlardaki (1, 1,5 ve 2 bar) akı değerleri ile her bir membranın geçirgenlik değeri belirlenmiştir. Bu aşamaların ardından, DMA cihazı ile gerçekleştirilen testlerden elde edilen verilerin kullanılmasıyla üretilen PES ve PVDF gözenekli membranların mekanik davranışı sonlu elemanlar yöntemi ile sayısal olarak modellenmiştir. Modelleme; çalışma koşullarını temsil eden aynı yükleme ve sınır koşulları altında membranların mekanik davranışını incelemek ve membran tasarlamak için en iyi geometrinin bulunması amacıyla yapılmıştır. Geometrilerin karşılaştırılması için eşdeğer gerilme, yer değiştirme ve eşdeğer birim şekil değiştirme kriter olarak kullanılmıştır.

Tez çalışmasının birinci bölümünde çalışmanın amacı ve kapsamı yer almaktadır.

İkinci bölümde; membran teknolojileri, membranların sınıflandırılması, membran üretim yöntemleri, faz inversiyon yöntemiyle membran üretimine etki eden parametreler, halloysit nanotüp (HNT) ve silisyum dioksit, polimerlerin mekanik özellikleri, sonlu elemanlar yöntemi, Mori-Tanaka homojenleştirme yöntemi ile kompozit malzemelerin elastisite modülünün hesaplanması ve membranlara uygulanan mekanik testler ile ilgili literatür araştırması verilmiştir.

Üçüncü bölümde; yapılan deneylerde kullanılan kimyasallar tanıtılmış, PES ve PVDF polimerik membranların üretimi, membran karakterizasyonu için yapılan tüm analizler ve analizlerde kullanılan cihazlar, akıların tespiti ve geçirgenliğin belirlenmesinde kullanılan laboratuvar ölçekli saf su filtrasyon hücresi ve işletilmesii Mori-Tanaka homojenleştirme yöntemi ile nanokompozit membranların elastisite modüllerinin hesaplanmasına ilişkin bilgiler ve membranların sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak sayısal analizinde belirlenen sınır koşullar ve kabuller hakkında bilgiler verilmiştir.

Dördüncü bölümde çalışmanın amacı doğrultusunda gerçekleştirilen deneylerin sonuçları yer almaktadır. Deneylerden elde edilen veriler; tablolar ve şekiller aracılığıyla gösterilmiş ve birbiriyle karşılaştırılarak verilmiştir.

Beşinci bölümde, yapılan çalışmalar genel olarak değerlendirilmiş ve sonuçlar verilmiştir.

# 2. GENEL KISIMLAR

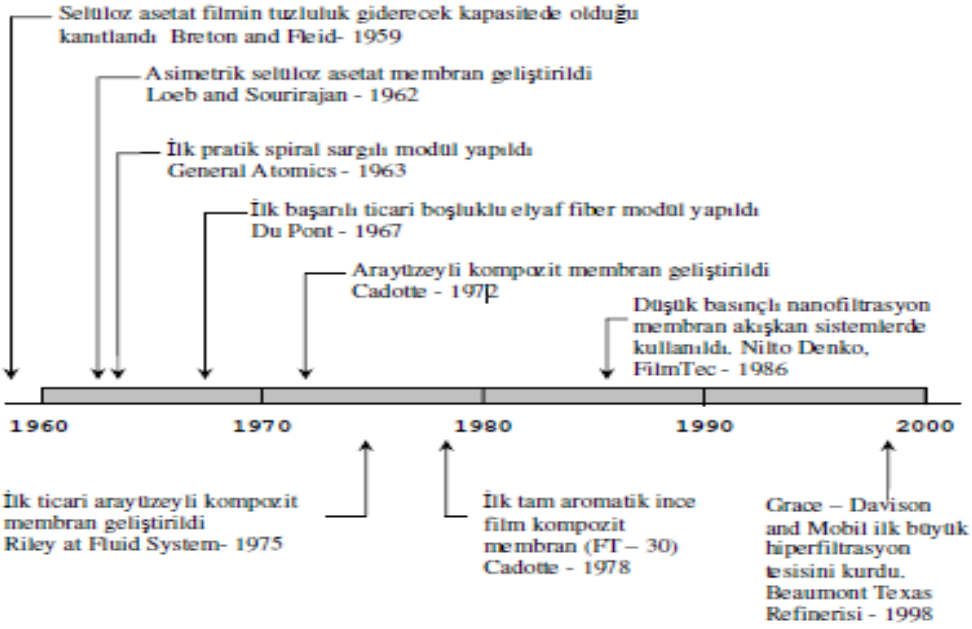
## 2.1 MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ

Membran prosesler, su kalitesini iyileştirmek amacıyla son yıllarda verimli ve etkili bir şekilde kullanılan ileri arıtma teknolojisidir. Uygulamaları hızla artan membran teknolojileri, diğer klasik arıtma yöntemlerine göre sahip olduğu avantajlardan dolayı son yıllarda yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Farklı özelliklere sahip membranların üretilmesi ve membran teknolojisinde meydana gelen gelişemelerle birlikte membran teknolojleri; içme suyu arıtımı, atıksu arıtımı, tuzsuzlaştırma, değerli metallerin kazanımı, zehirli son ürünlerin ayrılması, endüstrilerin ihtiyaç duyduğu proses suyu temini, mevcut su kaynaklarının korunması ve yeni kaliteli su kaynaklarının oluşturulması gibi birçok alanda kullanılması gereken teknolojilerin başında gelmektedir.

Membran teknolojileri ile ilgili ilk bilimsel çalışmalar 18. yüzyılda başlamış olmasına rağmen membran teknolojilerinin su ve atıksu arıtımında ağırlıklı olarak kullanımı 1960'lı yıllardan sonra gerçekleşmiştir. 1748 yılında Fransız Abble Nollet tarafından ilk yarı geçirgen membran deneyi gerçekleştirilmiş ve ozmoz olayı keşfedilmiştir. Membranlar, 19.-20. yüzyıllarda sanayide kullanılmamış ancak fiziksel ve kimyasal teoriler geliştirmek için laboratuvar ölçekli olarak kullanılmıştır [1].

Membran teknolojisindeki dönüm noktası 1962 yılında Loeb ve Sourirayan'ın yüksek tuz ret oranı ve yüksek akı özelliğine sahip selüloz asetat ters ozmoz membranı üretmesine dayanmaktadır. Bu, ters ozmoz membranlarının deniz suyunun desalinasyonu ile içme suyu eldesi amacıyla kullanımına yönelik büyük bir gelişme olmuştur. Bray ve Westmorland tarafından 1968 yılında ters ozmoz desalinasyonu ve diğer uygulamalar için geliştirilen ilk membranlar plaka çerçeve tipinde üretilmiş, daha sonra spiral sargılı membranlar geliştirilmiştir [2]. İlk ince film kompozit membranlar Caddote tarafından 1972-1973 yılları arasında üretilmiştir. Ters ozmoz, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon ve elektrodiyaliz proseslerinin tümü 1980 yılından itibaren dünya çapında yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. 1980'li yılların sonlarında ise pervaporasyon ve gaz ayırımında başarılı olan nanofiltrasyon membranlar geliştirilmiştir [3].

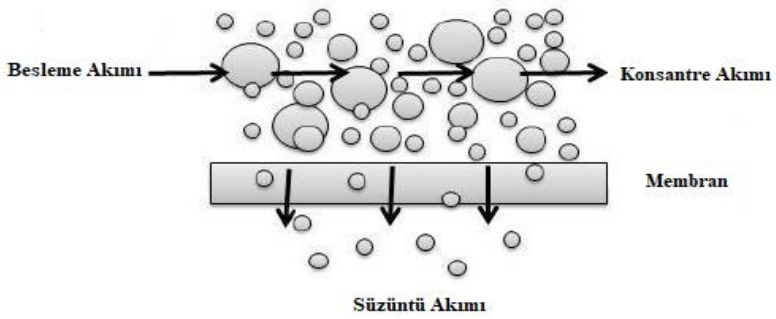
Membran filtrasyon sistemine ait tarihsel gelişim Şekil 2.1'de gösterilmektedir.




**Şekil 2.1:** Membran filtrasyon sistemine ait tarihsel gelişim [4].

Membran; kendine bir sürücü kuvvet uygulandığında çözelti ortamında bulunan belirli türlerin diğer türlere göre seçici olarak hareketini kısıtlayan, organik veya inorganik malzemeden yapılmış geçirgen ya da yarı geçirgen bir tabaka olarak tanımlanır. Membran teknolojileri, partikül maddelerin, kolloidlerin, büyük moleküllü yapıların, çözünmüş maddelerin ve iyonların ayırımı amacıyla kullanılmaktadır. Karışım halindeki birçok maddenin ayrılması amacıyla kullanılan membranlarda partiküller ya da moleküller; büyüklükleri, yapıları veya ağırlıkları nedeniyle tutulurlar. Membran gözenek çapından daha büyük olan maddeler membran tarafından tutulurken; daha küçük olan maddeler membrandan geçmektedir.

Membranlara ait genel ayırma prosesi Şekil 2.2'de gösterilmektedir.



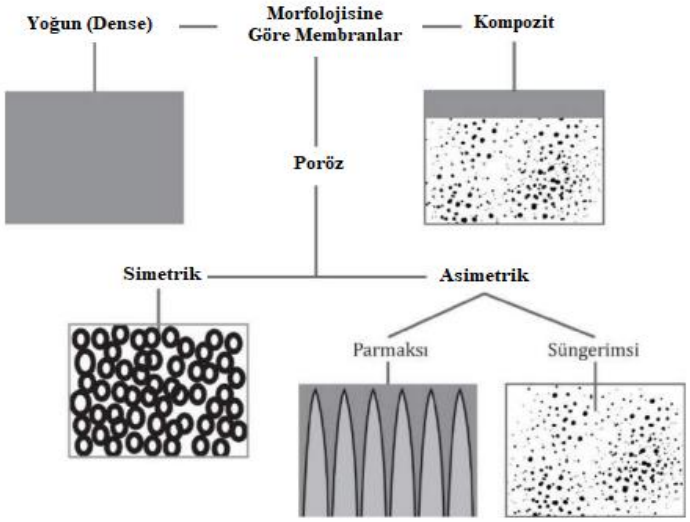

**Şekil 2.2:** Membranlara ait genel ayırma prosesi [5].

### 2.1.1 Membranların Sınıflandırılması

Membranlar ayırma mekanizmalarına, morfolojilerine, geometrilerine, kimyasal yapılarına göre çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir. Kullanılan membranların yapısına göre membranların gösterecekleri performanslar büyük ölçüde değişmektedir. Membran proseslerin performansı genellikle bileşiklerin membrandan geçip geçmemesine (seçici geçirgenlik) ve spesifik bileşiklerin akısına göre ifade edilmektedir. Yüksek seçicilik ve yüksek akı ideal bir membranda istenen özelliklerdir.

#### *2.1.1.1. Morfolojilerine Göre Membranlar*

Membranlar morfolojilerine göre; yoğun (dense) membranlar, gözenekli (poröz) membranlar ve kompozit membranlar olarak temel olarak üç grupta sınıflandırılmaktadır. Membranların morfolojilerine göre sınıflandırılması Şekil 2.3'te gösterilmektedir. Daha çok ters ozmoz ve gaz ayırma membranlarında kullanılan yoğun membranlar, oldukça düşük su akısına sahiptirler. Yapılarının içinde veya yüzeylerinde gözenekler içeren gözenekli membranların polimer yapısı, yoğun membranların polimer yapısı gibi çok sıkı değildir. Porlu membranların içerisinde bulunan porlar, asimetrik boyut dağılımında veya simetrik boyut dağılımında olabilmektedir [6].




**Şekil 2.3:** Membranların morfolojilerine göre sınıflandırılması [6].

Asimetrik membranlar membran duvarı üzerinde por boyutu değişen katmanlı yapılardır. Bu tür membranlar genellikle, kalın bir mikrogözenekli alt tabaka ile desteklenen çok ince bir yüzey tabakasına sahiptir. Mikrogözenekli alt tabaka esas olarak mekanik dayanım sağlarken ince yüzey tabakası, ayırmayı gerçekleştiren seçici tabaka olarak rol oynamaktadır. İnce, seçici yüzey tabakasından dolayı membran akıları çok yüksektir [7].

Simetrik porlu membranın her yerindeki porlar eşit büyüklükte olmakla birlikte membranın yanal kesiti boyunca büyük ölçüde tüm porların çapı sabittir. Asimetrik porlu membranların por çapları, alt tabakadan yüzey tabakasına doğru ilerledikçe azalmaktadır. Membran yüzeyindeki porlar aynı boyutta olduğunda, su küçük gözeneklerden filtre edilirken zorlanmaktadır. Bu durumda, membranın akışa karşı direncinin fazla olduğu söylenebilir. Asimetrik membranlarda su, yüzeyde bulunan küçük porlardan geçtikten sonra alt tabakalardaki daha geniş porlardan geçtiğinden dolayı genel olarak daha az direnç ile karşılaşır. Asimetrik membranlar simetrik olanlara nispeten daha fazla geçirgenlik değerleri sağlamakla birlikte daha iyi ayırma performansı da göstermektedir [6].

Asimetrik membranların ara kesit morfolojileri süngerimsi ya da parmaksı olabilir. İç yapılarında yüzeye doğru uzanan ince kanallar bulunduran membranlar parmaksı membranlar olarak isimlendirilirken; parmaksı boşluk içermeyip birbiriyle bağlantısı olan gözenekleri bulunan yoğun ve küçük boşluk yapısı gösteren membranlar süngerimsi membranlar olarak

isimlendirilirler. Parmaksı membranlar mikrofiltrasyon veya ultrafiltrasyon gibi daha az basınç gerektiren uygulamalarda daha çok tercih edilmektedir. Membrandaki parmaksı boşluklar, besleme fazının daha rahat geçebileceği kanallar oluşturduğundan dolayı membran tarafından suyun geçişine gösterilen direnç daha az olmaktadır. Süngerimsi yapıda olan membranlarda ise, suyun geçişine karşı hidrolik direnç parmaksı yapıdaki membranlarandan fazladır. Süngerimsi yapıdaki membranlar daha fazla mekanik dayanım gösterdiklerinden, membran imlatında destek tabakası olarak kullanım alanı bulmaktadırlar. Süngerimsi yapıdaki membranlar; ticari ters ozmoz membranlarda ve bazı membran biyoreaktörlerde destek tabakası olarak kullanılmaktadır [6].

Morfolojik bakımdan kompozit sınıfta yer alan membranların suyla temas eden üst yüzeyleri yoğun yapıya sahipken, alt kısımları gözenekli yapıya sahiptir. Kompozit membranların en başarılı uygulamasına örnek ince film kompozit kaplı (İFK) membranlardır. İnce film kompozit membranlarda; biri porlu yapıya sahip destek tabakası, diğeri porsuz üst tabaka olmak üzere iki farklı katman yer almaktadır. Porsuz üst katman yüksek seçiciliğe sahipken, yüksek gözenekliliğe sahip destek tabakası genellikle seçici değildir. İFK membranlar, mikroporlu yapının üzerine 50-500 nm kalınlıkta yoğun yapıya sahip polimerin kaplanmasıyla üretilmektedir. Hem yoğun yapıya sahip olan hem de ince olan aktif tabaka sayesinde yüksek giderme verimleri elde edilmektedir. Membran teknolojilerinin deniz suyu desalinasyonunda geleneksel hale gelmesini sağlayan önemli faktörlerden biri İFK membranlardır [6].

#### *2.1.1.2. Sürücü Kuvvetlerine Göre Membranlar*

Moleküllerin veya partiküllerin iki homojen bölge arasında bulunan membrandan transfer edilebilmesi ancak bölgelerden birine kuvvet uygulayarak gerçekleştirilebilir. Bu kuvvetler sürücü veya zorlayıcı kuvvetler olarak adlandırılır [8]. Sıvı çözeltilerinin membran yüzeyine gönderilmesini, besleme fazından süzüntü fazına doğru bir geçişin olmasını sağlayan sürücü (bileşenlerin geçişini sağlayacak itici güç) kuvvetin belirlenmesi membranların özelliğine ve tutulması istenen bileşenlere göre farklı şekillerde yapılabilir [9].

Membrandaki sürücü kuvvetler iki faz arasındaki basınç ($\Delta P$), konsantrasyon ($\Delta C$), sıcaklık ($\Delta T$) ve elektriksel potansiyel ($\Delta E$) farkı olarak sınıflandırılır. Membran ayırma proseslerinin sürücü kuvvetlerine göre sınıflandırılması Tablo 2.1'de verilmiştir.

**Tablo 2.1:** Membran ayırma proseslerinin sürücü kuvvete göre sınıflandırılması [10].

| Sürücü Kuvvet | Besleme Fazı | Süzüntü Fazı | Membran Prosesi | Ayırma Mekanizması |
|---|---|---|---|---|
| **ΔP** | Sıvı | Sıvı | Mikrofiltrasyon | Boyut |
| | | | Ultrafiltrasyon | Boyut |
| | | | Nanofiltrasyon | Boyut ve çekim |
| | | | Ters osmoz | Boyut ve çekim |
| **ΔP** | Gaz | Gaz | Gaz ayırma | Boyut ve çekim |
| | | | Buhar geçirgenliği | |
| **ΔE** | Sıvı | Gaz | Pervaporasyon | Çekim |
| **ΔE** | Sıvı | Sıvı | Elektrodiyaliz | Elektrik yükü |
| **ΔC** | Sıvı | Sıvı | Diyaliz | Boyut |
| | | | Difüzyon diyalizi | Boyut ve çekim |
| | | | Membran kontaktör | Çekim |
| | | | Osmoz | Çekim |
| | | | Sıvı membranlar | Kimyasal özellik |
| **ΔC/ΔP** | Gaz | Sıvı | Membran kontaktör | Çekim |
| **ΔC/ΔP** | Sıvı | Gaz | Membran kontaktör | Çekim |
| **ΔT/ΔP** | Sıvı | Sıvı | Termo-osmoz | Buhar basıncı |
| | | | Membran distilasyonu | Buhar basıncı |

Bu sürücü kuvvetler arasında membranlarda en sık kullanılan sürücü kuvvet basınç olarak karşımıza çıkmaktadır. Günümüzde kullanımı hızla artan ve en çok tercih edilen basınç sürücülü membranlar mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmozdur. Bu membranlara ait açıklamalar aşağıda sunulmuştur.

### Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon (MF); por boyutu 0,1-1,4 mikron aralığında olan, diğer basınç sürücülü membranlara nispeten düşük basınç uygulamalı, ayırma işleminin por boyutlarına göre gerçekleştiği, yaygın olarak kullanılan bir membran prosesidir [8]. Düşük basınç farkı ile (0-2 bar basınç aralığında) işletilen MF membranlarda seçici geçirgenlik için gereken basıncın düşük olmasından dolayı ayırma için gereken enerji miktarı da düşüktür. [8, 11].

MF membranlarında por çapından daha büyük olan maddeler membranın yüzeyinde tutulmaktadır [1, 12]. Yaklaşık olarak 0,05-2 mikron çap aralığındaki makro molekülleri ve askıda katıları ayırma yeteneğine sahip olan MF membranları ile genel olarak nişasta, yağ, maya, silt, alg ve benzeri maddeler giderilebilir [8]. Mikrofiltrasyonun 0.1 μm'dan büyük gözenek çapına sahip olduğundan dolayı süspanse katıların tutulduğu geniş ölçekli endüstriyel uygulamalarda da yaygın olarak kullanılmaktadır. Meşrubat, alkol, gıda ve ilaç endüstrisi MF membranların uygulandığı endüstriler arasında yer almaktadır. MF membranları genel olarak; su ve atıksuların arıtılması, doğal ve sentetik organik madde giderimi, yağlı su karışımlarının ayrılması, saf su elde etmek için partikül giderimi, diğer membran proseslerden kolloidal maddelerin ve bulanıklığın giderilmesi için ön arıtma amacıyla kullanılmaktadır [8, 11, 13, 14].

**Ultrafiltrasyon**

Ultrafiltrasyon (UF); por boyutu 1–100 nm aralığında olan, 1-10 bar basınç aralığında işletilen, moleküler ağırlıkları 1000 Da'dan büyük maddelerin sudan ayrılmasında kullanılan membran prosesidir [12]. UF membranlarında, maddelerin tutulma seviyelerini ifade etmek için moleküler ağırlık engelleme sınırı (MWCO) kullanılmaktadır ve moleküler ağırlıkları 1000-100.000 Da aralığındaki olan maddeler membranda tutulmaktadır [8]. UF membranlarda ayırmada temel etken molekül büyüklüğü olmakla birlikte bileşenlerin yüzey yükü ve şekli, membranın özellikleri ve hidrodinamik şartlar da rol oynamaktadır [8, 12].

UF membranlar asimetrik yapıya sahiptirler ve üst kısımları daha yoğun bir tabakadan oluşmaktadır. Bu yoğun tabaka, ultrafiltrasyon membranlara yüksek hidrodinamik dayanıklıklık sağlamaktadır [15]. Esas ayırma işlemi UF membranının üst tabakasında gerçekleşmekte olup, alt tabaka yalnızca üst tabakaya mesnet oluşturmaktadır.

Genel olarak faz inversiyon yöntemiyle üretilen UF membranlarında, klora karşı dayanım, geniş sıcaklık ve pH aralığında kullanım gibi özelliklere sahip olduklarından aromatik poliamidler (PA), polisülfon (PS), polietersülfon (PES), poliviniliden florür (PVDF) gibi polimerler en sık kullanılan polimerlerdir [6].

UF membranları genel olarak; evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmasında, makromoleküllerin ve kolloidal parçacıkların giderilmesinde, yağ içeren atıksuların arıtımında, virüslerin ve bakterilerin giderilmesinde, trihalometanların (THM) giderilmesinde, endüstrilerde protein saflaştırmada, belirli moleküler ağırlığa sahip değerli maddelerin geri

kazanımında ve NF ve TO prosesleri öncesinde ön arıtma amaçlı kullanılmaktadır [6, 8, 11]. UF membranları, yüzey sularının ve atıksuların arıtımında doğrudan kullanılabildikleri gibi, yüzeysel suların arıtımında koagülasyon flokülasyon sistemleri ile entegre de edilebilmekte; atıksu arıtımında ise membran biyoreaktör sistemleri içerisinde de değerlendirilebilmektedirler [6]. UF membranlarının yaygın olarak kullanıldığı endüstrilere örnek olarak gıda, süt, ilaç, tekstil, kimya, kağıt, deri endüstrileri verilebilir [11].

**Nanofiltrasyon**

Nanofiltrasyon (NF); UF ve TO membranları arasında yer alan basınç sürücülü membran prosesidir. "Nanofiltrasyon" terimi, besleme fazındaki bazı iyonların isteyerek süzüntü kısmına geçmesine sağlayan ''seçici bir ters ozmoz prosesi'' olarak tanımlanmasıyla ortaya çıkmıştır [12]. Çok değerlikli tuzların giderimini sağladıklarından, NF membranlar kısmi demineralizasyon prosesi olarak da tanımlanabilir [6]. NF membranlar, yaklaşık 1-10 nm'lik MWCO'ya denk gelecek şekilde üretilmektedir ve genellikle MWCO değerleri çözünmüş organikler için 200-1000 Dalton arasındadır [1, 6]. Çeşitli tuzları moleküler ağırlık uyarınca tutan NF membranlarında tuzlarda farklı tutunma oranları ($Na_2SO_4$ > $CaCl_2$ > NaCl gibi) bilinmektedir [1]. Çoğu NF membranının yüzeyi yüklü olduğundan, NF membranlarının taşıma ve seçicilik özelliklerine elektriksel etkileşimler de katkı sağlamaktadır [12].

NF membranlarının porsuz yapıya sahip olan ve çözelti-difüzyon taşıma mekanizmasıyla çalışan TO membranlarından farkı, porlu ve porsuz membran arayüzünde eleme-difüzyon taşıma mekanizmasıyla çalışmasıdır. Ayrıca, NF membranlarında TO'ya nispeten daha az basınçta çalışılıp daha fazla su su akısı elde edilebildiğinden NF membranlarında önemli ölçüde enerji tasarrufu sağlanabilmektedir [12].

NF membranları genel olarak; çok değerlikli anyonların tutulması (sertlik giderimi), düşük molekül ağırlıklı organik maddelerin ve organik boyayının tutulması, bulanıklığın giderilmesi, mikroorganizmaların giderilmesi, düşük ve yüksek molekül ağırlıklı maddelerin ayrılması, pestisitlerin giderilmesi, mikrokirleticilerin giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır [6, 16, 17]. Nanofiltrasyon membranları yer altı suyu, yüzey suyu ve atıksu arıtımında kullanıldığı gibi deniz suyununun arıtımı için ters ozmozdan önce ön arıtma amacıyla da kullanılabilmektedir [18].

**Ters ozmoz**

Ters ozmoz (TO); 0,1-1 nm çalışma aralığına sahip, çözünme-difüzyon taşınım mekanizması ile çalışan, tüm çözünmüş organik ve inorganik türleri ayırabilen, basınç sürücülü bir membran prosesidir [6, 11]. TO proseslerinde, suyun geçişine izin veren fakat tuzun geçişine engel olan membranlar kullanılmaktadır [1]. Bu nedenle ters ozmoz proseslerinde, tuz ve küçük organik moleküllerin ayrımı için yoğun aktif yüzeye sahip membranlar kullanılır. Aktif yüzey yoğunluğunun yüksek olması nedeniyle, işletme için gereken basınç diğer basınç sürücülü membran proseslerine göre oldukça yüksektir [6].

TO membranları çözünmüş tuzların çok yüksek oranda tutulmasını sağlandığından genel olarak; istenmeyen iyonların gideriminde, proses suyu eldesinde ve deniz suyundan ve kuyu suyundan içme suyu eldesinde kullanılmaktadır [15, 19].

Sürücü kuvveti basınç olan dört membran porosesin karşılaştırılması Tablo 2.2'de verilmektedir.

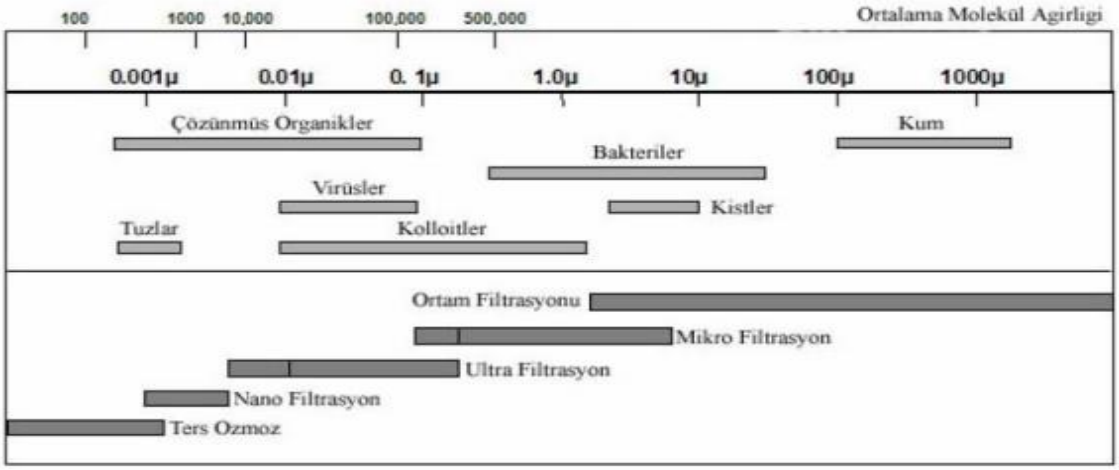
**Tablo 2.2:** Sürücü kuvveti basınç olan dört membran prosesin karşılaştırılması [20].

| | **Ters Ozmoz** | **Nanofiltrasyon** | **Ultrafiltrasyon** | **Mikrofiltrasyon** |
|---|---|---|---|---|
| **Membran morfolojisi** | Asimetrik | Asimetrik | Asimetrik | Simetrik<br>Asimetrik |
| **Film kalınlığı** | 150 µm<br>1 µm | 150 µm<br>1 µm | 150 - 250 µm<br>1 µm | 10 - 150 µm |
| **Por çapı** | < 0.002 µm | < 0.002 µm | 0.2 - 0.02 µm | 4 - 0.02 µm |

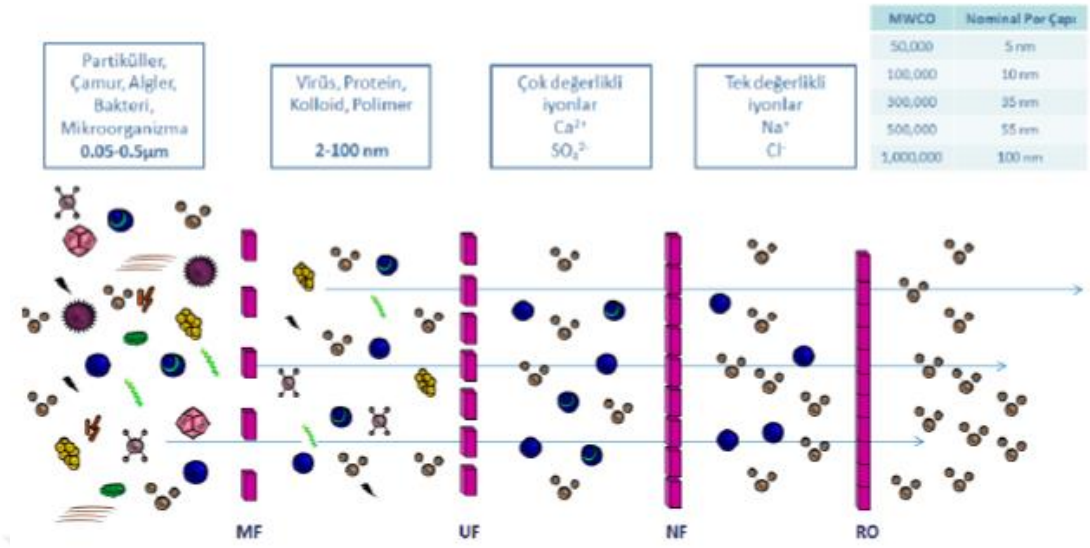
| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Tuttuğu maddeler** | YMAM, DMAM, sodyum klorit, glikoz, amino asitler | YMAM, mono-, di- ve oligosakkaritler, polivalent negatif iyonlar | Makromoleküller, proteinler, polisakkaritler | Partiküller, çamur, bakteri |
| **Membran materyali** | Selüloz asetat, İnce film | Selüloz asetat, İnce film | Seramik, PS, PVDF, CA, İnce film | Seramik, PP, PS, CA |
| **Membran modülü** | Tübüler, spiral sargılı, düz tabaka | Tübüler, spiral sargılı, düz tabaka | Tübüler, ince boşluklu elyaf, spiral sargılı, düz tabaka | Tübüler, ince boşluklu elyaf |
| **İşletme basıncı** | 15 – 150 bar | 3 – 35 bar | 1 – 10 bar | < 2 bar |

**YMAM**: Yüksek moleküler ağırlıklı maddeler
**DMAM**: Düşük moleküler ağırlıklı maddeler

Filtrelenecek maddenin büyüklüğü, membran gözenek çapı ve membran ayırma prosesi arasındaki ilişkilerin karşılaştırılması Şekil 2.4'te ve membran ayrıştırma yönteminin şematik gösterimi Şekil 2.5'te verilmektedir.




**Şekil 2.4:** Filtrelenecek maddenin büyüklüğü, membran gözenek çapı ve membran ayırma prosesi arasındaki ilişkilerin karşılaştırılması [21].




**Şekil 2.5:** Membran ayrıştırma yönteminin şematik gösterimi [22].

### *2.1.1.3. Akım Türlerine Göre Membranlar*

Membran proseslerinin işletilmesinde klasik filtrasyon olarak da bilinen dikey yönlü membran filtrasyonu ve çapraz akış filtrasyonu olarak da bilinen teğetsel akış filtrasyonu olmak üzere iki farklı filtrasyon tekniği uygulanmaktadır [8].

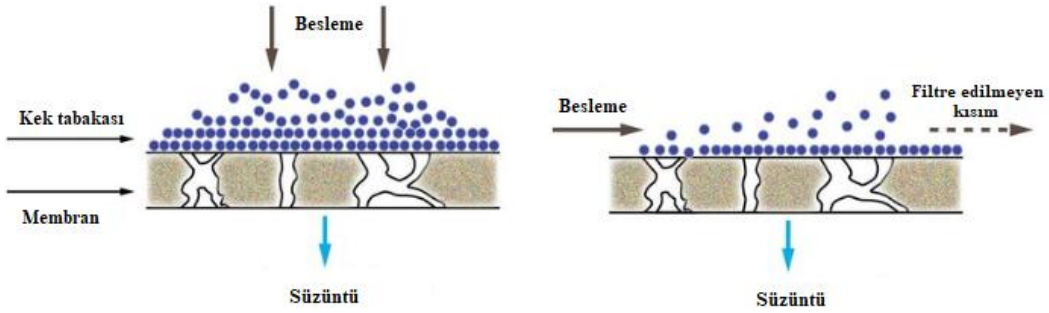
Basınç sürücülü klasik filtrasyon sistemlerinde, besleme akımı membrana dikey yönde hareket eder ve partiküller membran sayesinde tutularak yüzeyde birikir. Membrandan geçen partikül içermeyen akım permeatı oluşturur. Tutulan partiküller ise membranın yüzeyinde birikerek kek tabakasını oluşturur [23, 24]. Klasik filtrasyon, 0.1-10 µm aralığında boyutlara sahip partikül içeren sıvı veya gazların ayırımında kullanılmaktadır ve genel olarak MF proseslerinde tercih edilmektedir [23].

Klasik filtrasyondan farklı olarak, besleme akımı ve süzüntünün aynı yönde olmadığı çapraz akış filtrasyonunda ‘’çapraz akış’’ terimi membran yüzeyine paralel olarak akan sıvıyı ifade etmektedir. Çapraz akış filtrasyonunda besleme çözeltisi; filtrelenmemiş kısım ve permeat olmak üzere iki akıma ayrılır. Bu filtrasyon tekniğinde, filtre edilmemiş olan kısım sisteme geri devredilir [24]. Membranın yüzeyinde sürekli bir akış olduğundan dolayı ayrılan partiküller membran yüzeyinde birikmemektedir [25]. Bu teknikte, yüksek geri devir hızları membranın yüzeyindeki türbülansı artırdığından besleme çözeltisindeki katıların membran yüzeyinde birikmeleri azalır. Ancak, filtrasyon ilerledikçe membran yüzeyinde birikim artar

bunun sonucunda da filtrasyon hızında azalma meydana gelir. Basınç veya akı limit değerlere eriştiğinde kullanılan membranın temizlenmesi veya başka bir membranla değiştirilmesi gerekir [24].

İki filtrasyon tekniği karşılaştırıldığında; besleme akımı ve süzüntünün aynı yönde olduğu klasik filtrasyon tekniği, zamanla süzüntü akış hızında azalma meydana gelmesi ve direnç gösteren parçacıkların oluşumu gibi nedenlerden dolayı bazı dezavantajlara sahiptir. Membrandaki kek tabakası kalınlığının kontrol edilebilir bir seviyede tutulabilmesi ve göreceli olarak daha yüksek akı değerlerinin sağlanabilmesi açısından çapraz akış filtrasyonunun kullanılması membranın çabuk tıkanmasını engellemekle birlikte, daha uzun ömürlü olmasını da sağlamaktadır.

Membran akım türleri Şekil 2.6'da şematik olarak gösterilmektedir.




**Şekil 2.6:** Membran akım türleri [26].

### *2.1.1.4. Geometrik Şekillerine Göre Membranlar*

Membranlar; düz plaka, içi boşluklu fiber, tübüler ve çoklu delikli olmak üzere dört farklı şekilde üretilmektedir.

Levha şeklinde olan düz plaka membranların bir yüzeyi aktif ayırmayı gerçekleştirirken diğer yüzeyinden süzüntü elde edilmektedir. Genellikle plaka membranların üretimi, destek malzemesine üzerine polimerin kaplanmasıyla gerçekleştirilmektedir. Bu membranlarda; ayırma polimer ile gerçekleştirilir, mekanik mukavemet ise dokuma olmayan kumaş ile sağlanır.

Silindir şeklinde olan içi boşluklu fiber membranlarda ayırma işleminin gerçekleştiği tabaka yüzeyin iç bölümünde veya yüzeyin dış bölümünde olabilmektedir. Bu tip membranlar içten dışa ya da dıştan içe doğru çalışabilmektedir. Mekanik mukavemetlerinin arttırılması amacıyla içi boşluklu membranların üretiminde, içi boş olan örgü ip kullanılmakta ve bu ip üzerine polimer kaplaması yapılmaktadır. Bu yöntemle, güçlendirilmiş içi boşluklu fiber membranlar elde edilmektedir.

Silindir şeklinde olan tübüler membranlar biraz daha geniş çapa sahiptirler. Bu tür membranların üretiminde silindirik dokuma olmayan kumaş kullanılmaktadır. Kullanılan kumaşın iç yüzeyleri polimer ile kaplanmaktadır. Tübüler membranlarda aktif tabaka iç yüzeyde yer almaktadır. Özellikle askıda katı madde içerği fazla olan sularda tercih edilmektedirler.

Çok delikli membranlar, bünyesinde birden fazla su akış kanalı bulunduran membranlardır. İçten dışa doğru çalışan çok delikli membranlar genel olarak seramik membranların üretiminde kullanılmaktadır [6].

Membranların geometrisine göre uygulanabilecek modül ve proses tertip biçimleri belirli ve sınırlıdır [59]. Membranların geometrik yapılarına göre tertip biçimleri Şekil 2.7'de gösterilmektedir.




Şekil 2.7: Membranların geometrik yapılarına göre tertip biçimleri [10].

### *2.1.1.5. Malzemelerine Göre Membranlar*

Membran üretimi için malzeme seçiminde dikkate alınması gereken parametreler; istenen membran morfolojisi, ayırma oranı, işletme şartları (pH, sıcaklık vb.), kimyasal dayanım,

mekanik dayanım, maliyet olarak sıralanabilir. Etkili bir membran ayırma prosesinin gerçekleşebilmesi için membran üretiminde kullanılan bir malzemenin ideal olarak; yüksek kimyasal ve termal dayanım, yüksek seçicilik, yüksek geçirgenlik, yüksek mekanik dayanım ve uygun maliyet özelliklerini bulundurması gerekir [6].

Bütün membran proseslerinde en önemli etken membranın kendisidir. Bu nedenle, farklı yapıda ve fonksiyonel özellikte inorganikler, sentetik ürünler, modifiye doğal ürünler gibi çeşitli malzemelerden membranlar üretilmiştir. Üretimde kullanılan malzemeye göre membranlar; organik, inorganik ve kompozit olmak üzere üç farklı şekilde sınıflandırılır [6].

## Organik Membranlar

Organik membranların esas maddesi polimerlerdir. Endüstriyel membranların birçoğu sentetik veya doğal polimer ürünlerinden üretilmiştir. Doğal polimerlere selüloz, kauçuk, yün örnek olarak olarak verilirken; sentetik polimerlere poliamit, polisülfon, selüloz asetat, polistrin, teflon örnek olarak verilebilir.

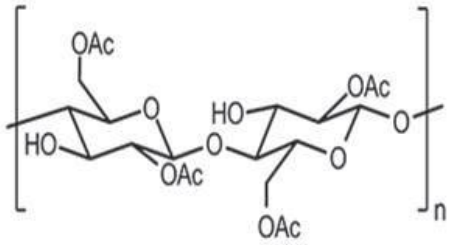
Temel olarak bütün polimerler membran materyali olarak kullanılabilse de, membran materyali olarak kullanılacak polimerin seçiminde polimerin fiziksel ve kimyasal özellikleri dikkate alınır. Fiziksel ve kimyasal açıdan farklılıklardan dolayı ancak belirli sayıda polimer membran malzemesi olarak kullanılabilir [8].

Membran uygulamalarından kullanılmak üzere selüloz asetat, poliviniliden florür, polisülfon, polietersülfon, poliamid gibi birçok farklı türde polimerik malzeme ticari olarak üretilmektedir.

Yaygın olarak kullanılan organik membranlar aşağıda açıklanmıştır:

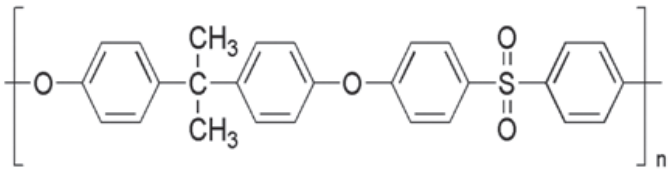
### Selüloz Asetat (CA) Membranlar

Selüloz ve türevlerinden üretilen selüloz asetat membranların üretimi kolaydır ve diğer membranlara kıyasla maliyetleri oldukça düşüktür. Aşındırıcı maddelere karşı dayanıklıdırlar. Adsorblayıcı özellikleri düşüktür. Yüksek sıcaklıkta işletmeye uygun olmayan selüloz asetat membranlar için uygun pH işletme aralığı 3-8 arasıdır. Selüloz asetata ait kimyasal formül;



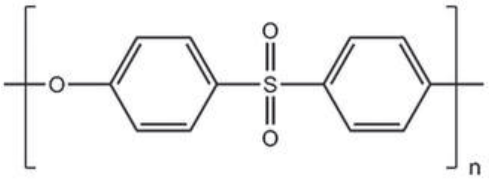

**Polisülfon (PS) Membranlar**

Polisülfon membranlar, poliamit ve selüloz asetat gibi bazı organik membranlara göre daha az hidrofilik özelliğe sahiptir. Polisülfon membranlar fiziksel ve kimyasal bakımdan stabil yapıya sahiptirler. Geniş pH aralığı (1-13) ve geniş sıcaklık aralığında (75$^{o}$C'ye kadar dayanırlar) işletilebilirler. İmal edilmeleri kolaydır. Diğer membranlar ile karşılaştırıldıklarında, aşındırıcı kimyasallara karşı daha yüksek direnç gösterirler. Polisülfona ait kimyasal formül;



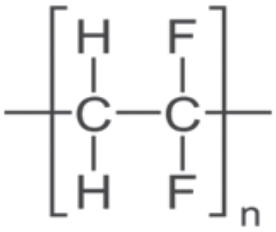

**Polietersülfon (PES) Membranlar**

Polietersülfon (PES), yüksek performans, düşük maliyet ve modifikasyon çalışmalarında fazla kullanılması nedeniyle oldukça popüler membran üretim malzemelerinden biridir. PES'den üretilen membranların, yüksek sıcaklıkta ve geniş pH aralığında kullanılabilmesi (1-12) ve iyi kimyasal dayanım göstermesi gibi avantajlarına karşılık en büyük dezavantajı hidrofobik olmalarından dolayı tıkanmaya karşı dirençlerinin düşük olmasıdır. PES membranların kimyasal olarak modifiye edilmeleri zordur ancak amaca göre hidrofilik özelliklerinin modifikasyonu kolaydır [61]. PES polimerinin nanokompozit membran üretiminde kullanılarak tıkanmaya karşı direncinin artırılması mümkündür. Polieter sülfona ait kimyasal formül;



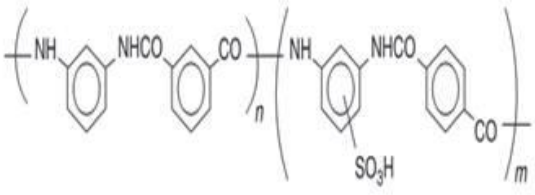
**Poliviniliden Florür (PVDF) Membranlar**

PES membranlar gibi hidrofobik özellik gösteren PVDF membranların mekanik özelliklerinin çok iyi olmasının yanı sıra yüksek gerilme kuvvetlerine sahiptirler. Yüksek gerilme kuvvetleri nedeniyle süper fiberler olarak da isimlendirilirler. PVDF polimerinden üretilmiş membranlar aşındırıcı kimyasallara karşı dirençlidirler. Yüksek termal kararlılığa sahip olan bu membranlar yüksek sıcaklıklarda (90 $^{o}$C gibi) işletilebilirler. Polivinildin floride ait kimyasal formül;



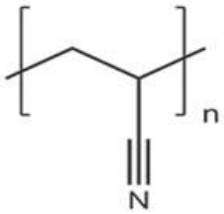

**Poliamit (PA) Membranlar**

Selüloz diasetattan sonra en sık kullanılan ikinci polimer olan poliamitler, aromatik poliamitlerden üretilirler. Selüloz asetatlarla kıyaslandığında daha iyi kimyasal yapıya ve termal özelliklere sahiptirler ve daha geniş Ph aralıklarında (2-10 aralığı) işletilirler. Kompozit membranlarda üst tabaka malzemesi olarak poliamitler kullanılmaktadır. Poliamite ait kimyasal formül;



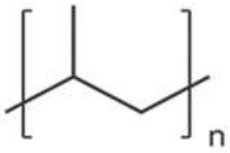

**Poliakrilonitril (PAN) Membranlar**

En çok kullanılan polimer membranlardandır. Az hidrofobik özelliktedirler. İmalatında vinil asetat veya metil methakrilat gibi comonomer ilavesi sayesinde esneklik ve hidrofobik özellik kazanır. Poliakrilonitrile ait kimyasal formül;




**Polipropilen (PP) Membranlar**

Fiberlerin birleşiminden meydana gelirler. Oldukça yüksek gerilme kuvvetine sahiptirler. Hidrofobik özelliktedirler. Çözücülere karşı dirençleri iyidir ancak oksidanlara karşı düşük toleranslıdırlar. Polipropilene ait kimyasal formül;



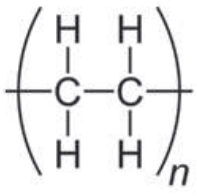

**Politetrafloroetilen (PTFE) (Teflon) Membranlar**

Geniş pH aralığında ve yüksek sıcaklıklarda işletilmeye uygundurlar. Hidrofobik özelliktedirler. Aşındırıcılara ve asitlere karşı dirençleri iyidir. Politetrafloroetilene ait kimyasal formül;



**Polietilen (PE) Membranlar**

Bütün analitik filtrasyon işlemlerinde kullanılan genel bir filtre malzemesidir. Aşındırıcı kimyasal maddelere karşı oldukça dirençli olan polietilen membranlar sıvı ve aşındırıcı özellikteki organik çözeltiler için kullanılırlar. Polietilene ait kimyasal formül;

 [8].

## İnorganik Membranlar

İnorganik membranlar esas yapım maddelerine göre; seramik membranlar, cam membranlar ve metalik membranlar olarak sınıflandırılabilir. İnorganik membranların imalatında; alüminyum oksitler, titanyum dioksit, zirkonyum dioksit, silisyum dioksit, seryum dioksit vb. seramik materyaller kullanıldığı gibi sinterlenmiş çelik fiberler vb. metaller de kullanım alanı bulmaktadır. Çeşitli polimerlerden üretilebilmekte olan organik membranların kullanımı bazı proseslerde pH, sıcaklık, serbest klordan dolayı sınırlı olabilmektedir. İnorganik membranlar 100°C üzerindeki sıcaklıklarda ve çok geniş pH aralığında kullanılabildiğinden, yüksek sıcaklık ve yüksek pH'ın hakim olduğu daha zor koşullarda seramik ve metal esaslı inorganik membranların kullanımı tercih edilmektedir [6]. Ayrıca inorganik membranlar organik membrana göre daha maliyetli olmasına rağmen; yüksek mekanik kararlılık, kararlı gözenek yapısı, uzun kullanım ömrü, aşındırıcı kimyasallara karşı yüksek dayanım gibi üstün özelliklere sahiptirler [6,8]. İnorganik membranların sahip oldukları üstün özelliklerininin yanında; üretim prosesindeki zorluklar, yüksek maliyetli olmaları, kırılgan olmaları, polimerik membranlara nispeten daha fazla yer kaplamaları ve daha ağır olmaları gibi çeşitli mahzurları da mevcuttur [6].

## Nanokompozit Membranlar

Polimerik membranlarda kullanılan polimer malzemeleri hidrofilik ve hidrofobik olmak üzere iki grupta toplanabilir. Hidrofilik membranlar tıkanmaya karşı dirençli olduklarından, hidrofilik membranlar ile iyi düzeyde stabil bir filtrasyon prosesi gerçekleştirilebilir. Hidrofobik membranlar ise uzun vadede yüksek kimyasal ve mekanik dayanım özelliği gösterdiğinden kimyasal temizleme ile stabil bir biçimde kullanılabilmektedir. Hem hidrofilik hem de

hidrofobik özelliklere sahip polimeri bulmak oldukça zor olduğndan dolayı iki grubun özelliklerine de sahip nanokompozit membranlar ilgi odağı olmaktadır [27]. Çeşitli kimyasal işlemler kullanılarak yapılan kimyasal modifikasyonlarla malzemelere değişik ve yeni yapısal özellikler kazandırılabilmekte ve bu sayede malzemeler daha farklı uygulama alanlarında kullanılabilir hale gelmektedir.

Nanokompozit membranlar; membran yapısı ve nanomalzemelerin yerine göre dört kategoride sınıflandırılabilir. Bunlar;

- Geleneksel nanokompozit
- İnce film nanokompozit (TFN)
- Nanokompozit alt tabakalı ince film kompozit (TFC)
- Nanokompozit yüzeyli [28].

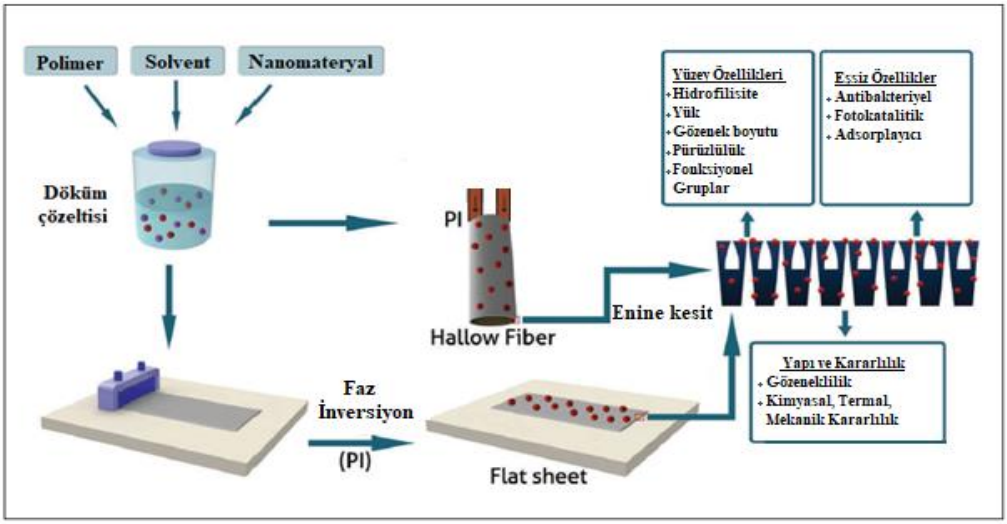
Bu membranların tipik yapıları Şekil 2.8'de gösterilmiştir.




**Şekil 2.8:** Nanokompozit membranların tipik yapıları [28].

Geleneksel nanokompozit membranlar tipik gözenekli yapıları nedeniyle genellikle MF ve UF proseslerinde kullanılmaktadır. Nanokompozit membranların üretimi çoğunlukla, faz inversiyon prosesinden önce nanomalzemenin polimer çözeltisi içinde dağıldığı faz inversiyon yöntemine dayanmaktadır. Bu membranlar flat sheet veya hallow fiber konfigürasyonlarında hazırlanabilirler [28].

Faz inversiyon yöntemiyle geleneksel nanokompozit membranların üretimi ve nanomalzemelerin son ürün üzerindeki başlıca etkileri Şekil 2.9'da gösterilmiştir.




**Şekil 2.9:** Faz inversiyon yöntemiyle geleneksel nanokompozit membranların üretimi ve nanomalzemelerin son ürün üzerindeki başlıca etkileri [29].

Nanomalzemelerin yüksek spesifik yüzey alana sahip olmaları, membran proseslerde besleme çözeltisi ile daha iyi temas ve etkileşim sağlamalarına olanak tanımaktadır. Bununla birlikte nanomalzemeler agregasyona eğilimlidirler. Nanomalzemelerin eklenmesinde en büyük sorunlardan biri olan aglomerasyon olayı, döküm çözeltisinin kararsızlığına ve membranların içindeki parçacıkların homojen olmayan dağılımına neden olur. Bu, membran topografyasında, mikroyapısında, performansında ve nanoparçacıkların kirlilik önleme kabiliyetinde azalmaya yol açar. Aglomerasyonu önlemek için genellikle, nanoparçacıkların sonikasyon gibi geleneksel yöntemlerle dispersiyonları ve nanoparçacıklar için öğütme ve yüzey ön işlem yaklaşımları olmak üzere iki yöntem denenmiştir. İlk yöntem geleneksel karıştırıcılar ve/veya normal sonikatörler tarafından sağlanan kesme kuvvetlerine dayanan yaklaşımdır. İkinci yönteme örnek olarak 3-metakriloiloksipropil trimetoksisilan (MAPTMS) ve 3-amino-

propiltiletoksisilan (APTES) gibi silan birleştirme maddeleriyle nanoparçacıkların işlemden geçirilmesi verilebilir. Silan birleştirme ajanları, parçacıkların yüzey enerjisini etkili bir şekilde azaltabileceğinden topaklanma azaltılıp matris etkileşimleri arttırılabilir [28].

Son yıllarda kompozit membranların imalatında nanoteknolojik metotlar kullanılmaktadır. İnorganik-inorganik, organik-organik, organik-inorganik karışımlarından oluşabilen nanokompozit membranlara verilecek en yaygın örnek; nano yapıya sahip zeolit, gümüş, $TiO_2$ gibi malzemelerin polimerik malzeme içerisine eklenerek membran üretilmesidir [6]. Nanoparçacıkların polimerik membranların üretimi konusunda yapılan çalışmalarda genellikle mekanik dayanımın arttırılması, tıkanmanın azaltılması, akının arttırılması amaçlı kullanılmıştır. Literatürdeki çalışmalarda; gümüş, titanyum, alümina, silika, zeolit, karbon nanotüpler çalışmalarda en çok tercih edilen nanomalzemelerdir.

**Gümüş (Ag):** Bakteriyel proteinin yapısındaki thiol grupları ile reaksiyon vererek DNA'nın yapısını tahrip etmesinden dolayı antibakteriyel bir ürün olarak olarak kimya, gıda, tekstil endüstrileri gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Membranlarda polimer matrisinine eklenmesiyle membranla antibakteriyel özellik kazandırdığı belirtilmiştir [30].

**Alüminyum (Al):** Membranların mekanik yapısını güçlendiren alüminyum nanoparçacıkları; toksik olmaması, maliyetinin düşük olması, kimyasal temizleme sırasındaki redoks reaksiyonlarına karşı yüksek dirence sahip olması avantajları arasında yer almaktadır [31].

**Titanyum (Ti):** Membran üretiminde genellikle $TiO_2$ formu kullanılır. Fotokatalitik etkiye sahip olmasından dolayı organik kimyasalları parçalar ve bakterileri öldürür. Ayrıca, membranların hidrofilik özelliğini artırır. Membran dayanıklılığının azalmasına neden olan aşırı boşluklu yapının oluşumunu önler [30].

**Silika (Si):** Çevresel açıdan inert olan boyutları genellikle 20-50 nm aralığında olan bir nanomalmateryaldir. Kimyasal ve termal olarak oldukça kararlı olan silikalar, yüksek yüzey alanına da sahiptirler. Sulu çözeltilerde homojen dağılım gösterirler. Organik-inorganik kompozit membran üretiminde kullanılırlar. Polimerik zincirlerin serbest hareketini sınırladıklarından dolayı membranların gerilme dirençlerini artırırlar. Membranların hidrofilik

özelliklerini diğer nanomateryallerine benzer şekilde artırırlar. Özellikle yağ içeren atıksuların arıtılmasında kirlenme bakımından yüksek performans gösterdiği belirtilmiştir [30].

**Karbon nano tüp (CNT):** Çok değişik boyutlara sahiptir ve her iki ucu kapalı tüp şeklindedir. Polimerik membran üretiminde kullanılacak CNT'lerin, kullanılmadan önce uygun çözücülerle aktifleştirilmeleri gerekir. Özellikle protein kirlenmesini önlenmesinde avantaj sağladığı belirtilmiştir [32].

Nanokompozit membran üretiminde en yaygın kullanılan nanomalzemeler Tablo 2.3'de verilmiştir.

**Tablo 2.3:** Nanokompozit membran hazırlamada en yaygın olarak kullanılan nanomalzemeler [27].

| Nanopartikül Türü | Boyut (nm) | Membran Matrisinde Kullanılan Polimer | Uygulama |
|---|---|---|---|
| **Gümüş (nAg)** | 1-70 | PS<br>PA<br>CA | UF<br>NF |
| **$Al_2O_3$** | 10-48 | PVDF<br>PES | UF |
| **$TiO_2$** | 20-30 | PES<br>PS<br>PAN<br>PVDF<br>SMA<br>PA | UF<br>MF<br>TO |
| **$SiO_2$** | 3-16 | PS<br>PA<br>PES | UF |
| **$ZrO_2$** | >100 | PS<br>PVDF<br>PES | UF |
| **Zeolitler** | 50-200 | PA | TO |
| **Karbon nano tüp (CNT)** | 10-20 | PS<br>PVDF | UF<br>MF |

PES: Polietersülfon, PS: Polisülfon, PAN: Poliakrilonitril, PVDF: Poliviniliden florür, SMA: Polistren altmaleik anhidrür, PA: Poliamid, CA: Selüloz asetat

### 2.1.2 Membran Üretim Yöntemleri

Membranların hazırlanması amacıyla farklı yöntemler kullanılabilir. Sinterleme, gerdirme, boşluk oluşturma (track-etching) ve kalıp filtreleme (template leaching) gibi yöntemler membran hazırlamada kullanılmaktadır. Fakat gözenekli membranların hazırlanmasında faz değişim yöntemi en yaygın olanıdır.

#### *2.1.2.1. İzotropik Membran Üretim Yöntemleri*

2.1.2.1.1. Sinterleme

Sinterleme hem organik malzemeler hem de inorganik malzemelerin kullanımıyla porlu membranların üretimini sağlayan basit bir yöntemdir. Yöntem, bir çapta parçacık içeren toz halindeki polimerilerin levha ya da film halinde preslenerek erime noktasının hemen altındaki bir sıcaklıkta sinterlenmesine dayanır. Yüksek basınç ve sıcaklığın hakim olduğu koşullarda çözücü içerisinde çözünmeyen malzemeye film oluşacak biçimde baskı uygulandığından termal ve kimyasal dirençli membranların üretilmesi için uygun bir yöntemdir. Sinterleme ile 0,1 mikrondan daha büyük por çapına sahip membranlar üretilebilir [33]. Sinterleme yönteminde, birçok polimer (polietilen, polipropilen vb.);metaller (tungsten paslanmaz çelik vb.); seramikler (alüminyum oksit, zirkonyum oksit vb) ve cam malzemeler toz malzeme olarak kullanılabilir. Bu yöntem ile, por çapı 0.1- 10 μm arasında değişen membranlar elde edilmekte ve en düşük por çapının belirlenmesinde minimum partikülün por çapı göz önüne alınmaktadır [67].

2.1.2.1.2. Gerdirme (Stretching)

Gerdirme yönteminde kristal polimerin yapısı bozulduktan sonra mikroporöz membranlar sentezlenmektedir. Bu yöntemde polipropilen, polietilen gibi kristalli yapıya sahip polimerlere dikey yönde gerdirme işlemi uygulanmaktadır. İlk adımda erimeye yakın bir seviyede polipropileni çok hızlı biçimde çekip uzatarak gerdirme uygulanmakta ve ardından yarı kristalleşen polimer içerisindeki kristalitler germe tarafına doğru hizalanmaktadır [1]. Soğutma ve sertleştirme işlemlerinin ardından filme bir kez daha gerdirme uygulanmaktadır. Gerdirme yöntemiyle, sinterleme yöntemine göre daha yüksek poroziteye sahip membranlar üretilmektedir [67]. Bu tür membranların porozitesi %90 civarındadır [1].

2.1.2.1.3. Boşluk Oluşturma (Track Etching)

Polimerik film, bir ışınım kaynağının alt kısmına yerleştirildikten sonra yüksek enerjili parçacık ışınımına dikey olarak maruz bırakılır. Yüksek enerjili parçacıklar polimerik tabakasından geçerek polimer matrisinde tahribata yol açar veya matrisi kimyasal olarak değiştirir. Bir sonraki aşama olarak film tabakası asit ya da alkali çözeltisine batırılırsa yüksek enerjili parçacıkların geçtikleri yol boyunca gözenekler oluşur. Yöntemde, membran üretimi için polyester filmler veya polikarbonat kullanılırken; aşındırıcı olarak da sodyum hidroksit kullanılmaktadır [34]. Işınıma maruziyet süresi por sayısını belirlerken; aşındırma süresi por çapını belirlemektedir [35]. Bu yöntemle 0.02- 10 μm aralığında gözenekli yapılar oluşturulmaktadır [67]. Oluşan porlar genellikle üniform ve silindirik yapıdadır [36].

2.1.2.1.4. Kalıp Filtreleme (Template Leaching)

Kalıp filtreleme; PE, PP ve PTFE gibi çözünmeyen polimerlerden mikroporlu membranların imalatı amacıyla kullanılan tekniktir. Bu teknikte, polimerik matris malzemesiyle yıkanabilir bileşen kullanılarak homojen solüsyon hazırlanır. Yıkanabilir bileşen polimerik bir malzeme olabildiği gibi molekül ağırlığı az olan bir katı, çözünebilir bir madde, sıvı parafini gibi bir sıvı da olabilir. Polimer matrisinde yıkanabilir bileşenin iyice dağıtılması amacıyla karışım sık bir biçimde homojenize edilir. Sıkma, yoğurma ve filme şekil verme işlemlerinden sonra yıkanabilir bileşen uygun bir çözücü kullanılarak uzaklaştırılıp mikroporlu membran elde edilir [1].

### *2.1.2.2. Anizotropik Membran Üretim Yöntemleri*

2.1.2.2.1. Faz Değişim Yöntemi

Faz değişim yöntemi, genellikle ticari amaçlı membranların üretiminde kullanılan polimerin sıvı formdan katı forma kontrollü bir şekilde dönüştürülmesine dayanan bir yöntemdir [81, 67]. Bir çözücü içerisinde polimer çözündükten sonra çözelti film biçiminde çekilir. Ardından döküm çözeltisinin faz değiştirici sıcaklık ya da çözelti kompozisyonunun değişimi ile çökelmesi sağlanarak sıvı formdan katı forma geçilir ve membran elde edilir [33]. Başlangıç aşamasındaki faz değişiminin kontrolü ile gözenekli ya da gözeneksiz yapıya sahip membranlar oluşturulabilir [15].

Faz değişimi iki şekilde yapılabilir:

- Termal olarak başlatılan faz ayrımı

- Difüzyon ile başlatılan faz ayrımı

**Termal Olarak Başlatılmış Faz Ayrımı**

Bu teknikte, yüksek sıcaklıkta hazırlanan polimer çözeltisi soğutulur. Eğer çözücünün buharlaşması ile üst katmanda polimer konsatrasyonunda bir artış oluşursa proses sonunda asimetrik yapıya sahip membran elde edilir [33].

**Difüzyon ile Başlatılmış Faz Ayırımı**

Bu teknikte, polimer filmin lokal kompozisyonunda difüzyonel değişime neden olması amacıyla polimer çözeltisi su buharıyla ya da bir sıvı ile temas ettirilir. Sıvının buharı polimer çözeltisine difüze olur. Ardından, sıvı ile polimer çözeltisindeki çözücü yer değiştirir.

Bu teknik 3 şekilde yapılabilir:

- Buhar fazı ile çöktürme (Solvent olmayan bir sıvının buharı ile temas)
- Solvent buharlaştırılması ile çöktürme
- Solvent olmayan bir sıvı içerisine daldırma

**Buhar fazı ile çöktürme**

1918 yılı başlarında Zsigmondy tarafından kullanılan bu metotta, polimer ve solvent içeren döküm çözeltisi buharlı ortama yerleştirilir. Solvent olmayan (nonsolvent) içeriğe doymuş ortamda, döküm çözeltisindeki solventin uçması ve difüzyon ile nonsolventin film tabakasına girmesiyle membran formu oluşmaktadır. Bu sayede, üst tabakası olmayan porlu membranlar üretilmektedir [15].

**Solvent buharlaştırılması ile çöktürme**

Bu teknikte, solvent ve polimer karışımından oluşan döküm çözeltisi bir destek tabakasına (nonwowen, metal, cam, teflon, polimetil metakrilat olabilir) dökülmektedir. Solventin buharlaştırılması ile, gözeneksiz ve homojen yapıya sahip membranların oluşturulması sağlanmaktadır [15]. Eğer uçucu olmayan ve uçucu olan iki değişik çözücü karışımı içinde polimer çözündükten sonra çözeltiden çözücü buharlaştırılırsa poroz yapılı membranlar da oluşturulabilir [1].

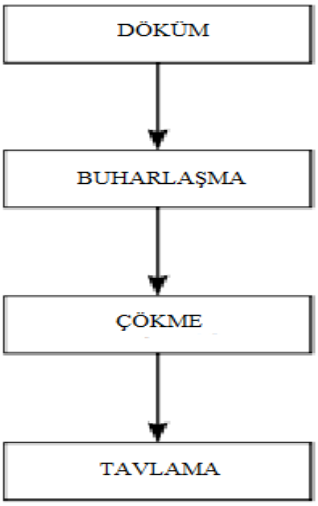
**Su banyosu içerisine daldırma ile çöktürme**

Ticari membranların üretiminde genellikle kullanılan bu yöntemin temelinde, koagülasyon banyosuna döküm çözeltisinden çözücünün difüzyonu ve koagülasyon banyosundaki suyun döküm çözeltisine difüzyonu olacak şeklinde iki farklı mekanizma mevcuttur [33]. Polimer ve solvent içeren döküm çözeltisi destek tabakasına döküldükten sonra solvent içermeyen koagülasyon banyosuna daldırılırmaktadır. Solvent ve nonsolventin yer değiştirmesi sonucunda çökme olayı gerçekleşmektedir. Faz ayrım ve kütle transferi mekanizmaları sonucunda membran yapısı elde edilmektedir [15].

**Su ile polimer çöktürme yöntemi (Loeb–Sourirajan prosesi)**

Loeb ve Sourirajan, selüloz asetat membranların hazırlanması amacıyla faz dönüşümü yöntemini geliştirmişlerdir. Membran teknolojisinde kırılma noktası denebilecek Loeb ve Sourirajan'ın keşfi ile, uzun yıllar boyunca Loeb-Sourirajan yöntemi membran üretiminde kullanılmış ve diğer yöntemlerin oluşturulmasına kılavuzluk etmiştir.

Orijinal Loeb-Sourirajan prosesinde, yaklaşık %20-25 selüloz-asetat içeren çözelti ince film biçiminde cam plakaya döküldükten sonra, 10-100 saniye solventin bir bölümünün buharlaşması için bekletilir. Ardından, film bir su banyosuna daldırılıp çöktürülür [1]. Daldırma işleminde solvent olmayan madde polimer filme nüfuz ederken solvent de filmden uzaklaşmakta yani solvent-nonsolvent değişimi gerçekleşmektedir. Tüm bu aşamalardan sonra polimer, poroz membran biçiminde katılaşmaktadır [37]. Proses adımları Şekil 2.10'da gösterilmektedir.




**Şekil 2.10:** Loeb-Sourirajan su çökeltimli evre dönüşümü membranları proses şeması [1].

Ticari membran üretimi için 5000 m'ye kadar uzunluğa sahip ve yaklaşık 1 ile 2 m genişliği olan büyük döküm makineleri kullanılmaktadır [1].

Dokunmamış kağıt kumaş üzerine polimer çözeltisinin dökümünün yapılmasının ardından oluşan film, su banyosuna batırılarak çöktürme işlemi gerçekleştirilir. Su, dökülen filmin üst katmanını hızlı bir şekilde çöktürür ve yoğun, porsuz, seçici yüzeyi meydana getirir. Oluşan yüzey, suyun aşağı kısımda kalan polimer tabakasına geçişini yavaşlatarak daha yavaş çökelmeye neden olup daha poröz bir yapı oluşmasını sağlar. Yoğun gözeneksiz yüzeyin kalınlığı döküm çözeltisine, polimere ve diğer etkenlere bağlı olarak 0,1-1 µm aralığında değişir [1].

**Soğutma ile polimer çöktürmesi**

Termal jelleştirme (katılaştırma) çöktürme ile membran oluşumu için en basit metotdur. Bu metotda, sıcak tek fazlı çözücü/polimer çözeltisinden döküm yapılmakta; filmin kuruduğu esnada polimer çökelmektedir. Soğutma genellikle döküm filminin her tarafında eşit dağıldığından dolayı oldukça izotropik mikrogözenekli yapıda membranlar ortaya çıkmaktadır. Genellikle daha hızlı soğutma daha iyi bir anizotropik yapı oluşumunu sağlar. Porların boyutları soğutma oranıyla yani polimerin çöktürülüşüyle belirlenebilmekte ve porlar 0,1-1 µm aralığında kontrol edilebilmektedir. Standart yöntemlerle mikrogözenekli forma

dönüştürülemediğinden çoğunlukla bu yöntemde polietilen ve polipropilen kullanılmaktadır [1].

**Çözelti buharlaştırması ile polimer çöktürmesi**

Yöntemin en basit halinde, içinde uçucu çözücü (aseton, metilen klorit) ve daha az uçucu çözücü (su, alkol) bulunduran bir karışımda polimerin çözünmesi sağlanır. Ardından, çözeltinin cam plaka üzerine dökümü gerçekleştirilir. Uçucu olan çözücü buharlaşarak ortamdan ayrılırken, uçucu olmayan kısımda döküm çözeltisinin zenginleşmesiyle polimer çökelerek membran yapısını oluşturur. Membran yapısının kararlı hale gelmesi için film, su veya başka bir çözücü olmayan maddeye daldırılır. Membran kısa bir buharlaşma süresinin ardından solvent olmayan maddeye daldırılırsa çok küçük ince mikro porlara sahip yapı ortaya çıkar. Buharlaşma süresi uzun tutulursa ortalama por boyutu da daha büyük olur. Çözücü buharlaştırma yöntemi ile üretilen membranlar büyük gözeneklere sahip olan, az bir miktar asimetrik membranlardır. Genellikle hazırlanan döküm çözeltisindeki solvent olmayan maddeyi arttırmak veya polimerin miktarını azaltmak porozitenin artmasını neden olmaktadır. Bir başka deyişle çözücü olan buharlaştırıldıktan sonra kalan çözeltinin, çözücü olmayan sıvıya doygunluğu arttıkça porozite de artmaktadır [1].

**Su buharının emilimi ile polimer çöktürmesi**

Bu membranları üretmek için yapılan döküm çözeltileri çoğunlukla 5-10 bileşen içeren karmaşık çözeltilerdir. Döküm çözeltisinin paslanmaz çelikten yapılmış olan bir bant üzerine dökümü yapılır. Dökülen film, seri halindeki bölmelerden geçirilir. Nemli, ılık bir havanın ilk bölmede sirkülasyonu sağlanır ve bu ortamda film uçucu solventlerini kaybederken aynı zamanda su emişi yapar. Ortam bölmelerinde yapılan çökeltme işleminin ardından membran ikinci bir fırına geçtiğinde sıcak ve kuru havanın sirkülasyonu sağlanır ve kalan solventler buharlaştırıp film kurutulur. Oluşan membran yapısı su ile çöktürme yöntemmine göre elde edilen membranların yapısına nispeten daha fazla izotropik ve mikrogözenekli bir yapıya sahiptir [1].

2.1.2.2.2. Arayüzey Polimerizasyonu

Bu yöntemle üretilen ters ozmoz membranlarının tuz reddi ve su akısı Loeb-Souirajan yöntemiyle üretilen membranlara nispeten etkileyici bir biçimde daha fazladır. Bu yöntemde poliamin gibi su ile yapılmış reaktif bir polimer çözeltisi mikroporlu destek membranının porlarına doldurulduktan sonra, amin yüklü destek diasit kloritin hekzan gibi bir tepken

bulunduran su ile karışmayan çözücü çözeltisine batırılır. Asit kloritte ve amin, su ile karışmayan çözeltinin arayüzeyinde reaksiyona girerek ince yapıya sahip yoğun çapraz bağlı bir membran oluştururlar [1].

#### 2.1.2.2.3. Çözelti Kaplamalı Kompozit Membranlar

Çözelti kaplamalı kompozit membranlar ilk olarak Langmuir sistemi kullanılarak hazırlanmıştır. Langmuir sisteminde suda çözünmeyen ve uçucu olan bir çözeltide seyreltik polimer çözeltisi çözdürülür ve su ile dolu olan bir kabın yüzeyine yayılır. Seyreltik çözelti teflon çubuklar arasında kalacak biçimde yüzeye dökülür. Ardından çubuklar diğer tarafa doğru hareket ettirilir ve filmin yayılması sağlanır. Destek membranı yayılımı yapılmış filmin altından kaydırılarak, su üzerindeki ince polimer filmin mikrogözenekli desteğin üzerine alınması sağlanır. İşlem dikkatle yapılırsa, 200Å inceliğinde membranlar üretilebilir [1].

#### 2.1.2.2.4. Diğer Anizotropik Membranlar

**Plazma polimerizasyonu membranları**

Plazma üretimi için çoğunlukla 2-50 MHz radyo frekansları kullanılır. Tipik bir plazma deneyinde argon, helyum ve diğer inert gazlar 50-100 mTorr basınç değerinde sisteme girdikten sonra plazma başlatılır. Ardından, monomer buharı da içeriye alınarak 200-300 mTorr basınç değerlerine ulaşılır. 1-10 dakika bu şartlar uygulanırken plazma bölgesinde yer alan membran örneğinde polimer film çökelir. Geleneksel polimerizasyon reaksiyonlarına nispeten farklı olan monomer polimerizasyonu, iyonlaştırılmış moleküller ve radikaller bulunduran karmaşık bir mekanizmaya sahiptir. Çoğunlukla çapraz bağlı olan polimer filmleri bozulmadan yavaş bir şekilde reaksiyona girerler. Plazma polimerizasyonu prosesi esnasında monomer moleküllerinin kırılmasından dolayı filmin stokiyometrisi orijinal monomere nispeten oldukça farklı olabilir. Bu yöntemle oluşan membranın karakterini ve plazma polimerizasyonuna monomerlerin yatkınlığını tahmin etmek zordur [1].

**Dinamik olarak şekillendirilmiş membranlar**

Bu tekniğin genel prosedürü bir destek membran tabakasından askıda kolloidler içeren bir çözeltinin süzülmesi ile mikroporlu destek membranı yüzeyinde polimerik veya inorganik bir tabaka oluşturmadır. Seçici membran tabakasını oluşturmak amacıyla akrilik asit kopolimerleri, polivinil metil eter, zirkonyum hidroksit benzeri sulu metal oksitler gibi tipik kolloidal maddeler kullanılmaktadır. Mikrogözenekli seramik ve gözenekli karbon tüpleri ise destek membranı olarak en çok kullanılan materyallerdir. İnce kolloidal tabaka membran yüzeyinde

uzanarak yarı geçirgen membran görevi görür ancak bir süre sonra kolloidal tabaka yok olur ve membranın performansı düşer. Ardından destek membranı temizlenerek kolloidal tabakanın yenisi oluşturulur. Uzun yıllar boyunca ters ozmoz için kullanılan bu membranların kullanımları, güvenilir şekilde ve düzenli işlemediklerinden dolayı yüksek performansa sahip arayüzeyli kompozit membranlar gibi membranların üretimiyle çok azalmıştır [1].

### 2.1.3 Faz İnversiyon Yöntemiyle Membran Üretimine Etki Eden Parametreler

Gaz ayırımında kullanılacak bir membranın üretimi için gerekli olan polimer konsantrasyonuyla mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon seviyesinde membranların üretimi için gerekli olan polimer konsantrasyonu aynı değildir. Gaz ayırımında kullanılacak membranda çok daha yüksek polimer konsantrasyonuna ihtiyaç vardır.

#### *2.1.3.1 Polimer Tipi ve Konsantrasyonu*

Faz inversiyon yöntemiyle membran üretimi için genel olarak PVDF, PES, PS ve PAN gibi polimerler kullanılmaktadır. Polimer, membran matrisini oluşturan bileşen olduğundan döküm çözeltisideki polimer konsantrasyonu nihai membran morfolojisini etkilemektedir. Genel olarak, polimer konsantrasyonu ne kadar yüksek olursa membranda gravimetrik porozite o kadar düşük olur. Polimer konsantrasyonu yüksek olduğunda viskozite artmakta ve üretilen membranda mikro boşlukların oluşumu engellenmektedir. Ayrıca, polimer konsantasyonu belirli bir eşiğin üzerinde olduğunda, faz ayrılması ve katılaşma işlemi sırasında gözenek oluşumu için yeterli solvent-solvent olmayan değişimi oluşmaz. Bu durum, membran gözenekliliğini ve geçirgenliğini azaltmaktadır [38,39].

#### *2.1.3.2 Polimer Çözeltisindeki Katkı Maddeleri*

Membran döküm çözeltisine üçüncü bir bileşen olarak organik veya inorganik bileşenlerin eklenmesi, çözücü-çözücü olmayan sistemi daha karmaşık hale getirir. Ancak, bu katkı maddeleri gözenek oluşumunu ve yapısını etkilediğinden elde edilecek nihai membranın hidrofilikliğini ve performansını arttırabilir [40].

En yaygın kullanılan polimer katkı maddeleri, polivinilpirolidon (PVP) ve polietilen glikol (PEG) gibi hidrofilik polimerlerdir. Genellikle yüksek molekül ağırlıklı PVP, PEG gibi katkılar membranlarda makro boşlukların oluşturulması amacıyla kullanılır [41]. Bu katkılar, döküm çözeltisinin viskozitesini artırır. PVP gibi hidrofilik, yüksek molekülüler ağırlığa sahip polimerlerin kullanılmasıyla elde edilen membranların geçirgenlikleri de nispeten fazladır [42].

Birçok araştırmacı, PVP molekül ağırlığının arttırılmasının daha kalın bir membran yüzey katmanı oluşumuna neden olduğunu, bununla birlikte membran alt katmanlarının daha az makro boşluk içeren yoğun yapılara sahip olduğunu ve parmaksı makro boşluk sayısının aşamalı olarak azaldığını bildirmiştir [43, 44, 45].

Chakrabarty ve diğ. PEG moleküler ağırlığının arttırılmasının gözenek sayısını ve gravimetrik poroziteyi arttırdığını bildirmiştir [43]. Yapılan diğer çalışmalarda da PEG'in membran hidrofilikliğini ve seçiciliğini arttırabileceği bulunmuştur [45, 46, 47].

Kim ve diğ. daha yüksek PEG konsantrasyonunun daha büyük membran yüzey gözeneklerinin oluşumuna ve daha fazla gravimetrik poroziteye neden olduğunu bildirmiştir [48].

Günümüzde polimerik membran üretiminde katkı maddesi olarak karbon nanopartiküller, çok duvarlı karbon nanotüpler, titanyum oksit, gümüş ve çinko oksit nanoparçacıklar gibi nanomalzemeler de kullanılmaktadır. Sonuç olarak, geniş yüzey/hacim oranına sahip nanomalzemeler ile onları çevreleyen polimerler arasında güçlü arayüzey etkileşimleri ortaya çıktığı görülmüştür [38].

#### *2.1.3.3 Membran Döküm Koşulları*

Başlıca membran döküm koşulları koagülasyon banyosunun bileşimi ve sıcaklığıdır [38]. Ghosh ve diğ. koagülasyon banyosuna az miktarda solvent eklenmesinin, kütle değişim hızının azalması nedeniyle gözeneksiz membranların hazırlanmasında etkili bir yöntem olduğunu bildirmiştir [49]. Ancak, koagülasyon banyosuna çok yüksek miktarlarda solvent ilavesi, iyi bir membran elde edilmesi için polimer konsantrasyonunun yeterince yüksek olmamasına (seyreltme etkisi) yol açtığının unutulmaması gerekir. Benzer şekilde, koagülasyon banyosuna metanol, tetrahidrofuran, izopropanol gibi katkı maddeleri de ilave edilebilmektedir [38].

Döküm sıcaklığı, çözeltinin viskozitesini etkiler ve membran yüzey ve iç morfolojisini etkileyen faz inversiyon aşamasındaki değişim hızının değişimine neden olur [38]. Zheng ve diğ. koagülasyon banyosunun sıcaklığının artmasıyla birlikte parmaksı makro boşlukların boyutunun da artacağını bildirmiştir [50].

Sayılan bu parametrelerin hiçbiri tek başına membran morfolojisini optimize edemez. Nihai polimerik membranın morfolojisi ve ayırma performansı tüm bu parametrelerin ortak etkileri ile belirlenebilir [38].

Örnek olarak, çeşitli parametrelerin faz inversiyon yöntemiyle üretilen PVDF membran morfolojisi üzerindeki etkileri Tablo 2.4'te verilmektedir.

**Tablo 2.4:** Faz inversiyon yöntemiyle üretilen PVDF membran morfolojisi üzerinde çeşitli parametrelerin etkisi [38].

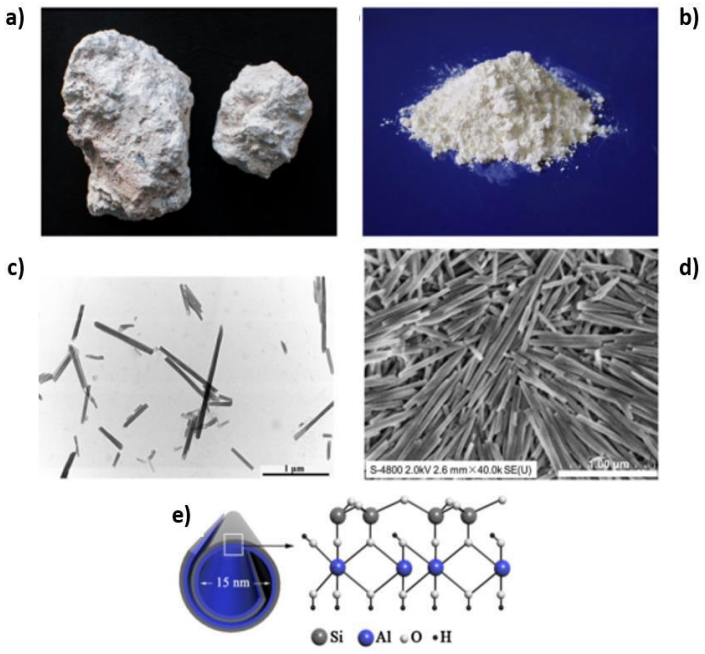
| Sistem | | Faktör | Membran Yapısı |
|---|---|---|---|
| **Solvent** | | Zayıf solvent | Süngerimsi |
| | | Güçlü solvent | Makro boşluklu |
| **Non-solvent** | | Zayıf non-solvent | Üniform küresel parçacıklardan oluşan simetrik membran |
| | | Güçlü non-solvent | Yoğun yüzey tabakasından oluşan asimetrik yapı yanında parmaksı ve/veya süngerimsi yapı |
| **Koagülasyon banyosu sıcaklığı** | | Yüksek sıcaklık | Parmaksı |
| | | Düşük sıcaklık | Süngerimsi yapı ve/veya parçacıklar (eğer kristalleşme meydana gelirse) |
| **Katkı maddeleri** | **İnorganik tuzlar** | Düşük konsantrasyon | Daha büyük boşluklar dolayısıyla gravimetrik porozitenin ve maksimum por çapının artması |
| | | Belirli bir değere kadar daha yüksek konsantrasyon | Daha az makro boşluk oluşumu |
| | **Polimerik katkı maddeleri** | PVP | Daha büyük parmaksı makro boşluk oluşumu, daha yüksek gravimetrik porozite ve ortalama gözenek |
| | | PEG | Nispeten düşük bir red oranı ile daha yüksek saf su akısı |
| | **Non-solvent katkı maddeleri** | Su | Daha geniş gözenek çapı ve etkili gravimetrik porozite |
| | | Etilen Glikol | Daha büyük gravimetrik porozite ve gözenek boyutunun daha düzensiz hale gelmesi |

## 2.2 HALLOYSİT NANOTÜP (HNT) VE NANO SİLİSYUM DİOKSİT ($SiO_2$)

### 2.2.1 Halloysit Nanotüp (HNT)

Halloysitler, kil mineralinin nanometre boyuttaki silindirik yapılı formudur ve HNT olarak adlandırılırlar. HNT, alüminyum silikat minerallerinin hidrotermal değişimi ile ve bir tetrahedral ve bir oktahedal tabakanın üst üste gelmesi ile oluşan, doğada genellikle kaolin ile birlikte bulunan iki tabakalı (1:1) bir kil mineralidir [51]. HNT'ler teorik olarak yapılarında sadece alümina, silikat ve su (%46.55 $SiO_2$, %39.49 $Al_2O_3$, %13.96 $H_2O$) içermeleri gerekirken doğada yapılarına çoğunlukla bir miktar demir, titan, kalsiyum, potasyum ve sodyum alabilirler [52].

Ham halloysitler doğal maden depolarından çıkarılmaktadır. Genellikle beyaz renkte olan halloysitler, bazen hafif kırmızı renge de sahip olabilmektedir. Taşa benzer yapıda olan ham halloysitler kolaylıkla toz haline öğütülebilirler. Halloysite ait görüntüler Şekil 2.11'de gösterilmektedir.

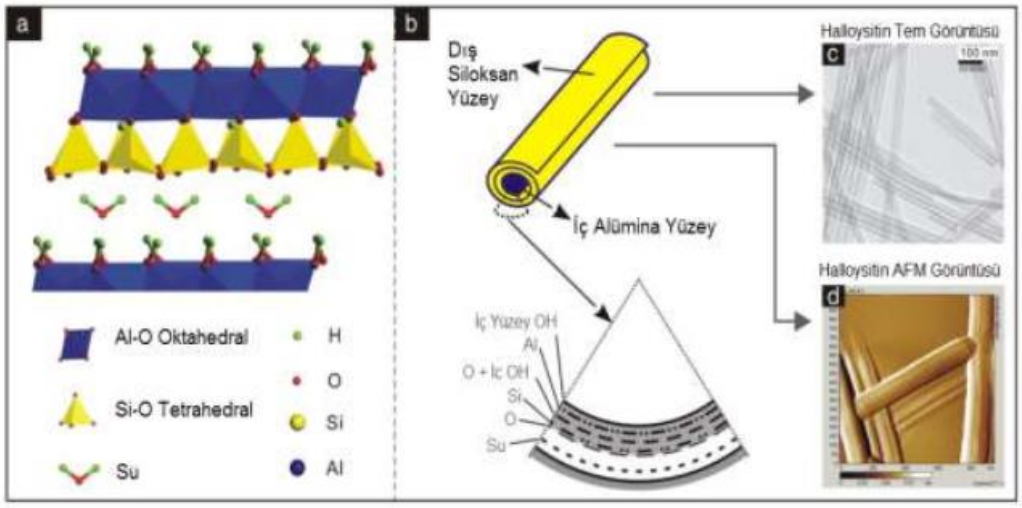



**Şekil 2.11:** Halloysit görüntüleri.
a) Ham halloysit, b) Öğütülmüş halloysit, c) TEM görüntüsü, d) SEM görünütüsü ve e) HNT'nin kristal yapısı [53].

Halloysit oluşumlarına Amerika, Asya, Afrika ve Avrupa'da rastlanılmasının yanı sıra, ekonomik değere sahip yataklar sadece birkaç ülkede bulunmaktadır [54]. Yeni Zelanda, Japonya, Güney Kore ve ABD'de büyük HNT yatakları bulunurken Türkiye, Fransa, Çin, Fas ve Filipinler'de daha küçük HNT yatakları bulunmaktadır. Türkiye'de Kuzey Anadolu'da, özellikle Çanakkale ve Balıkesir'de halloysit yatakları bulunmak üzere halloyisitin yılda 5 bin tonu çıkartılarak büyük bölümü başta İngiltere olmak üzere farklı ülkelere ihraç edilmekte ve yüksek kaliteli seramik ve porselen ürünlerinin yapımında kullanılmaktadır. Dünya halloysit üretiminin tamamına yakınını Yeni Zelanda karşılamakta ve buradaki kaynak dünyanın en beyaz kili olarak kabul edilmektedir. Oluşum özellikleri ve mineral içerikleri açısından Kuzeybatı Anadolu halloysitleri ile Yeni Zelanda halloysitleri birbirine çok yakın özelliktedir [52]. Türkiye'deki halloysitin yüksek saflıkta olmasından dolayı çeşitli işlemlerden geçmemiş olması, dünyadaki diğer rezervlerden elde edilen halloysite göre üstün özelliklere sahip olmasını sağlamaktadır [54].

HNT'lerin bulunduğu bölgeye bağlı olarak çapları 10-150 nm arasında, uzunlukları ise 1-15 μm arasında değişmektedir [51]. Başka bir tanımlamaya göre HNT'ler, çapları genellikle 100 nanometre, uzunlukları yaklaşık 500 nanometre ile 1,2 mikron arasında değişen çok küçük boyutlardaki içleri boş silindirik tüplerdir [55]. HNT'lerin iç çapları 10-40 nm arasında dış çapları 40-70 nm, aralığında değişmektedir. HNT'lerin iç yüzeyleri pozitif yüke sahip iken dış yüzeyleri negatif yüklüdür [56]. Dış ve iç olmak üzere iki tip hidroksil grubu içeren halloysit nanotüplerin bu hidroksil grupları, katmanların arasında ve yüzeyde bulunur [57]. HNT'lerin dış yüzeyleri ağırlıklı olarak O-Si-O grupları ve siloksan (SiO-Si) grupları ile kaplı iken, iç yüzeyleri alüminol (AlOH) gruplarını içermektedir [55].

Dış yüzey tetrahedral silika ile iç yüzey ise oktahedral alümina tabakalarıyla oluşmuş tüp formundaki halloysit şematik olarak Şekil 2.12'de gösterilmiştir.




**Şekil 2.12:** a-b) Halloysit'in (10 Å) Kristal Yapısı c-d) Halloysit'in TEM ve AFM Görüntüleri [58].

HNT'lere ait tipik analiz verileri Tablo 2.5'te verilmiştir.

**Tablo 2.5:** HNT'lere ait tipik analiz verileri [53].

| **HNT'lerin Tipik Analiz Verileri** | **$Al_2Si_2O_5(OH)_4.nH_2O$ Değer / Aralık** |
|---|---|
| Uzunluk | 0,2 - 2 μm |
| Dış çap | 40 - 70 nm |
| İç çap | 10 - 40 nm |
| Boy çap oranı | 10 - 50 |
| Elastisite modülü | 140 GPa |
| Sulu çözeltideki ortalama partikül boyutu | 143 nm |
| Sulu çözeltideki partikül boyut aralığı | 50 – 400 nm |
| Yoğunluk | 2,14-2,59 g/cm$^3$ |
| Ortalama por çapı | 79,8 – 100,2 Å |
| Yapısal suyu bırakma sıcaklığı | 400 – 600 ˚C |

HNT'ler; doğal olmaları, ucuz olmaları, yüksek konsantrasyonlarda bile canlılar için herhangi bir toksisite yaratmamaları, yüksek mekanik dayanımları, termal kararlılıkları, bulunma

kolayıkları, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, yüzey alanlarının fazla olması, malzeme içinde iyi bir şekilde dağılabilme özellikleri gibi önemli avantajlara sahip olmalarından dolayı birçok çalışmada kullanılmakla beraber yeni yapısal ve fonksiyonel materyallerin hazırlanması konusunda da araştırmalara da ışık tutmaktadır [55]. Doğal HNT'ler, polimerik nanokompozitlerin mekanik ve termal özelliklerini iyileştirmek ve 'yeşil' kompozit oluşturmak için kullanılmaktadır. Ayrıca HNT'ün en/boy oranı polimerik kompozit oluşturma prosesinde avantaj sağlamaktadır [9]. HNT'lerin yüksek uzunluk oranı, matristen nanotüplere olan yük transferlerini optimize ederek kompozit malzemelerde polimerlerin güçlenmesine yardımcı olmaktadır. Yüksek fiziksel özellik, küçük boyut ve yüksek dayanım HNT'lerin yüksek performanslı polimer nanokompozitlerde potansiyel kullanımlarının olduğunu göstermektedir. Son zamanlarda da, yeni tür katkı maddeleri olarak halloysit nanotüpler polimerlerin termal ve mekanik özelliklerinin arttırılmasında büyük ilgi görmüştür [60].

### 2.2.2 Nano Silisyum Dioksit

Silisyum dioksit diğer adıyla silika, genellikle doğada kuvars veya kumun içeriğinde yer almaktadır. Kompleks yapı ailesine sahip olan ve malzeme bilimi kapsamında birçok yapıya öncülük eden silisyum dioksit; silikon, çimento, cam, ilaç ve gıda sektörlerinde oldukça yoğun bir kullanım alanına sahiptir. $SiO_2$, yüksek kimyasal ve fiziksel dayanıma sahip bir malzemedir. Hem kristal hem de amorf yapıda bulunabilen bu molekülün asitlerde ve suda çözünürlüğü zordur. Silikanın termal genleşme katsayısının düşük olması ve erime sıcaklığının yüksek olması nedeniyle ısıya dayanımı da yüksektir [61].

Nano yapıdaki silika ise, farklı yöntemlerle silikanın işlenmesi sonucunda elde edilmektedir. Spesifik yüzey alanı ve yoğunluk, silanol gruplarının konsantrasyonu, optik absorpsiyon ve emisyon özellikleri, yapılan çalışmalarda nano silika partiküllerinin kullanımını yöneten önemli parametrelerden birkaçıdır. Nano silika partikülleri; biyosensörler, kimyasal sensörler, fotonik kristaller, gelişmiş kompozit malzemeler için nano-dolgu maddeleri, biyo-görüntüleme için işaretleyiciler, kuantum noktaları ve katalizörler için substratlar vb. gibi ürünler için günümüzde yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Nano silika, yüksek yüzey alanına sahip olması nedeniyle elde edilebilecek enerji sayesinde adsorpsiyonu arttırdığı söylenebilir. Bu konuda yapılan çalışmalar, silika temelli malzemelerin gözenek büyüklülüğünün ve yüzey alanının artmasının ağır metal emiliminde daha etkin olduğunu ortaya koymuştur [62].

Nano silikaların yoğun olarak kullanıldığı alanlardan birisi de boyar madde veya ağır metal içeren atıksularının arıtımı olup nano silikanın yapısal özellikleri kullanılarak bu atıksulardan adsorpsiyon ile kirleticinin uzaklaştırılması amaçlanmaktadır. Bu konuda, adsorpsiyon kinetiklerini de ortaya konduğu çok sayıda çalışma yapılmış olup yüksek verimli adsorbanlar üretilmiştir [63, 64].

## 2.3 POLİMERLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ

Polimer malzemelerin kullanımları, alternatifleri olan malzemelerde olmayan özellikler nedeniyle yaygındır. Polimer malzemeler özellikle metal malzemelerin yerine kullanılmakta olup özellikleri metallerinkinden farklı olduğundan polimerlerin özelliklerinin tespit edilmesi ve bu özelliklerin tespitinde kullanılan test teknikleri önemli bir konu haline gelmiştir [65]. Polimerler dışarıdan gelen etkilere, metallere ve seramiklere göre daha duyarlıdırlar ve mekanik testler polimerlerde oldukça güçtür. Kıyaslama için kullanılabilecek test tekniklerinin tanımlanmasını polimer malzeme türlerinin fazlalığı zorlaştırmaktadır. Test parçasının hazırlanma tekniği ve üretim tekniği ile belli bir polimer için elde edilen sonuçlar da değişmektedir [66].

### 2.3.1 Polimerik Membranların Mekanik Dayanımı

Polimerden yapılmış membranlar, yüksek akı ve yüksek seçiciliğe ek olarak iyi bir mekanik dayanım, iyi bir kimyasal dayanım ve kirlenmeye karşı iyi bir direnç gerektirirler. Polimerik membranlar, inorganik membranlarla kıyaslandığında termal ve kimyasal stabilitelerinin az olmasının yanı sıra mekanik olarak da daha zayıftırlar. Yeni nesil membranlar için, yüksek seçicilik ve yüksek geçirgenlik yeterli mekanik stabiliteyle birleştirilmelidir [67].

Membranların mekanik mukavemeti ve sertliği; fiziksel hasar, kirlenme, gözeneklerin tıkanması, biyolojik büyüme, geri yıkama, kimyasal temizleme ile meydana gelen kimyasal yaşlanmaya bağlı olarak azalabilmektedir [68, 69, 70]. Mekanik olarak bozunmuş membranda; akıda, geçirgenlikte, basınçta, parçacık reddinde değişim meydana gelmesi nedeniyle süzüntü suyunun kalitesinde azalma görülebilir. Membranların yüzeyinde ve/veya porlarında organik, inorganik ve biyolojik türlerin birikmesiyle beraber membranlarda kirlenme başlar ve sonucunda akı azalması, trans membran basıncının hızlı bir şekilde artması ve mekanik özelliklerde bozulma meydana gelir [71,72]. Kimyasal temizleme işlemi, membran

kirlenmesinin önlenmesi, membrandan kirleticilerin giderilmesi ve orijinal membran geçirgenliğinin tekrar elde edilmesi için büyük su arıtma tesislerinde de kabul görmüş olan bir yöntemdir [71, 73, 74]. Bununla birlikte, kimyasallarla temizleme işlemi membrandan kirleticilerin uzaklaşmasını sağlarken membran materyaline de hasar vererek mekanik bozunmaya neden olur [75].

Mekanik dayanım, polimerik membranların dayanıklılığında önemli olması sebebiyle membranların çalışma koşullarına benzer koşullarda mekanik özelliklerinin incelenmesi önemlidir. Ayrıca, polimerik membranların deformasyon mekanizmalarıyla beraber mekanik davranışlarının belirlenmesi, membranın yapı tasarımının önemli olmasının yanı sıra membranın güvenilirliği ve ömür tahmini için de büyük önem taşımaktadır [68, 69, 70].

### 2.3.2 Polimerik Membranlara Uygulanan Mekanik Testler

Malzemelerin özelliklerinin bilinmesi için çekme uzaması ve çekme modülü ölçümleri önemli faktörlerdir. Polimerik malzemeler çoğunlukla çekme modüllerine, çekme dayanımlarına ve uzamalarına göre kıyaslanırlar [76].

Membranların çalışma koşullarına benzer koşullarda mekanik davranışlarının incelenmesi için hem ticari ölçekte hem de laboratuvar koşullarında gerilme durumları analiz edilir. Su arıtımında kullanılan membranların mekanik özelliklerinin incelenmesi için, geleneksel testlerin doğrudan uygulanması membranların kalınlıklarının küçük olmasından dolayı oldukça zordur. Dökme malzemeler ile gerçekleştirilen mekanik testler büyük bir örnek kesiti üzerinde ortalama değer verirken mebranların kalınlığının oldukça küçük olması sebebiyle membranların mekanik tepkilerinin örnek büyüklülüğüne bir bağlılık göstermesi beklenir [77].

Polimerik membranların mekanik davranışlarının incelenmesi için en çok kullanılan yöntemler; tek eksenli çekme testi, dinamik mekanik analiz, eğme testi, nanoiz testi ve yırtılma testi olarak sayılabilir [77].

#### *2.3.2.1 Tek Eksenli Çekme Testi*

Polimerik membranların mekanik dayanımını incelemek için en çok kullanılan testlerden biri tek eksenli çekme testidir. Çekme testi, malzemelerin dayanımları hakkında temel tasarım bilgilerini tespit etmek ve malzemeleri özelliklere göre gruplandırmak amacıyla yapılır. Çekme

testi verileri, birden fazla polimer arasından doğru polimerin seçilmesi ve tasarımda polimerin kullanım limitlerinin belirlenmesi için gereklidir [76].

Test; numunenin tek eksende, sabit sıcaklıkta ve belirli bir çekme hızında numune kopuncaya kadar çekilmesiyle gerçekleştirilir. Çekme testi yapılacak numunenin her iki ucu test cihazının çeneleri arasına dikey olarak yerleştirilip sıkıştırılır. Numunenin kaymaması için tutucularının sıkı ve gergin olması gereklidir. Test hızı ayarlanarak cihaz çalıştırılır. Test sırasında, çekme numunesine kuvvet ya da gerilme uygulanmasıyla meydana gelen uzama değerleri bilgisayarlar yardımıyla, numunenin gösterdiği dirence tekabül eden yük değerini ve numune boyundaki uzamaları numune kopuncaya kadar kaydeder. Kopma anındaki yük değeri ve kopmadaki uzama da cihaz tarafından kaydedilir. Ölçümü yapılan numunenin temsil ettiği malzemenin; elastisite modülü, akma gerilmesi, çekme gerilmesi, kopma uzaması gibi temel mekanik özellikleri gerilme-uzama grafikleriyle belirlenebilir [78, 79, 80, 81, 82, 83, 84].

#### *2.3.2.2 Dinamik Mekanik Analiz (DMA)*

Dinamik mekanik analiz (DMA) viskoelastik malzemelerin davranışını incelemek için yararlı bir yöntemdir. DMA, bilinen bir geometriye sahip numuneye küçük bir döngüsel deformasyon uygulanmasını ve buna karşılık gelen gerilmeyi ölçmeyi veya numuneye döngüsel bir gerilme uygulanmasını ve bunun sonucunda meydana gelen uzamayı ölçmeyi içerir. DMA; birkaç malzeme özelliğini zaman, sıcaklık, frekans veya bu parametrelerin kombinasyonunun fonksiyonu olarak ölçebilir. Malzemenin enerji depolayabilme yeteneğinin ölçüsü olan depolama modülü, malzemenin enerjiyi sönümleyebilme kabiliyetinin ölçüsü olan kayıp modülü ve viskoelastik sistemin mekanik sönümlemesini veya iç sürtünmesini karakterize eden sönümleme faktörü DMA kullanılarak ölçülebilir.

DMA, polimerik membranların dinamik tepkilerinin, küçük bir kuvvet veya gerilme altında zamanın, frekansın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak elde edilmesi için kullanılabilir. Yöntemde, polimerik membranlar yüksek sıcaklıkta uzadığından ve daha yumuşak bir hale geldiğinden, farklı sıcaklık aralıkları için uygun bir gerilme oranının seçilmesine dikkat edilmelidir [77].

#### *2.3.2.3 Eğme Testi*

Eğme testi, basit kiriş yüklemesine maruz kalan kırılgan özellikteki malzemelerin deformasyona direnme yeteneğinin ölçüsüsünü tanımlamak için kullanılan bir yöntemdir.

Testten elde edilen sonuçlar, gerilim-gerinim veya yük-yer değiştirme eğrisinde sunulur. Eğilme mukavemeti, malzeme kopmaları olmadan önceki en yüksek gerilimi gösterir. Yükleme noktasına göre eğme testi, 3 nokta veya 4 nokta eğme testi şeklinde yapılabilir [77].

#### *2.3.2.4 Nanoiz Testi*

Nanoiz, 1970'li yılların ortalarında katı malzemelerin elastik modülünü, kırılma tokluğunu ve sertliğini ölçmek için geliştirilmiş bir yöntemdir. Tipik bir nanoiz testinde, çalışılan malzemeye sert bir piramidal veya küresel girinti preslenerek uygulanan kuvvet ve karşılık gelen yer değiştirmeler kaydedilir. Kuvvet-yer değiştirme eğrilerinden temas sertliği belirlenir. İnce film ve kaplamaların mekanik özelliklerinin tespit edilmesi için etkili olan bu yöntem genellikle, malzemelerin lokal yüzey mekanik özelliklerini incelemek için kullanılır. Verilerin işlenmesi için yetersiz model kullanımı, bazı spesifik özelliklerin (yüzey kuvvetleri, sıcaklık değişimleri gibi) ihmal edilmesi gibi çeşitli faktörler nanoindentasyon yöntemi ile mekanik özelliklerin doğru bir biçimde belirlenmesini etkileyebilir [77].

#### *2.3.2.5 Yırtılma Testi*

Yırtılma testi, düzlemsel bir gerilme durumunda membranların yırtılması için gerekli olan kuvveti/basıncı tespit edebilmek için uygun bir mekanik testtir. Bu test, içi boş fiber ve düz plaka polimerik membranların mekanik dayanımlarının gerçekçi yansımasını sunabilir. Membran, kopma meydana gelinceye kadar arttırılan basınca maruz bırakılır. Bu noktada basınç, yırtılma basıncı veya yırtılma gücü olarak kaydedilir [77].

Tablo 2.6'da polimerik membranların mekanik karakterizasyonu için en çok kullanılan yöntemler ve yapılan çalışmalarda kullanılan membran malzemeleri ile çalışmalar sonucunda belirtilen mekanik özellikler gösterilmektedir.

**Tablo 2.6:** Polimerik membranların mekanik karakterizasyonu için kullanılan testler ve litetatürde belirtilen özellikler [77].

| Mekanik Test | Literatürde Belirtilen Özellik |
|---|---|
| Tek eksenli çekme testi | Gerilim-gerinim eğrisi, Young modülü, akma gerilmesi, kopma gerilmesi, kopma uzaması, kırılma tokluğu |

| | |
|---|---|
| Eğme testi | Eğme kuvveti, kırılma tokluğu |
| Dinamik Mekanik Analiz | Depolama modülü, kayıp modülü |
| Nanoiz testi | Young modülü, sertlik |
| Yırtılma testi | Yırtılma kuvveti |

Sonuçların doğruluğu açısından, mekanik testi yapılacak numune hazırlanırken numunenin temsil ettiği malzemenin özelliklerinde herhangi bir farklılık oluşmadığına ve numunenin temsil ettiği malzemenin tüm özelliklerini taşıdığına dikkat edilmesi gerekir. Bu sebeple, numunenin malzemeden alındığı bölge, alınma ve hazırlanma şeklinin önem taşıdığı unutulmamalıdır.

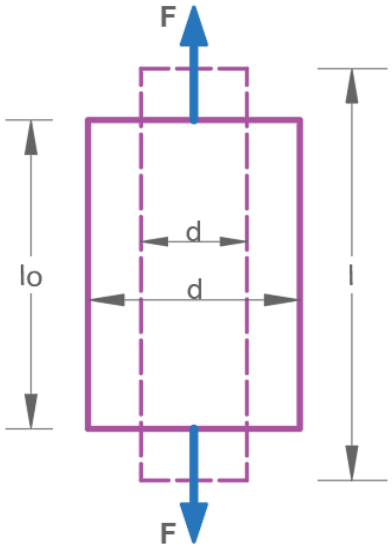
### 2.3.3 Gerilme-Uzama Davranışı

Bir numuneye yük ya da kuvvet etki ettiğinde numune üstünde gerilme ve uzama meydana gelir. Gerilme, numunenin herhangi bir noktasındaki kuvvetin şiddetini gösterir. Şekil değişimi ise gerilmenin numune üzerinde gerçekleştirdiği boyutsal farktır. Numuneden dışarıya doğru bir kuvvet uygulandığında (çekme kuvveti), bu kuvvet bir gerilme (çekme gerilmesi) oluşturur [85]. Çekme durumunda meydana gelen boyut değişimi Şekil 2.13'te gösterilmektedir.

Çekme gerilmesi ($\sigma$) ve birim uzama ($\varepsilon$) değerleri Denklem 2.1 ve Denklem 2.2 kullanılarak hesaplanır [86].

$$\sigma = \frac{F}{A} \tag{2.1}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l0} = \frac{(l - l0)}{l0} \tag{2.2}$$

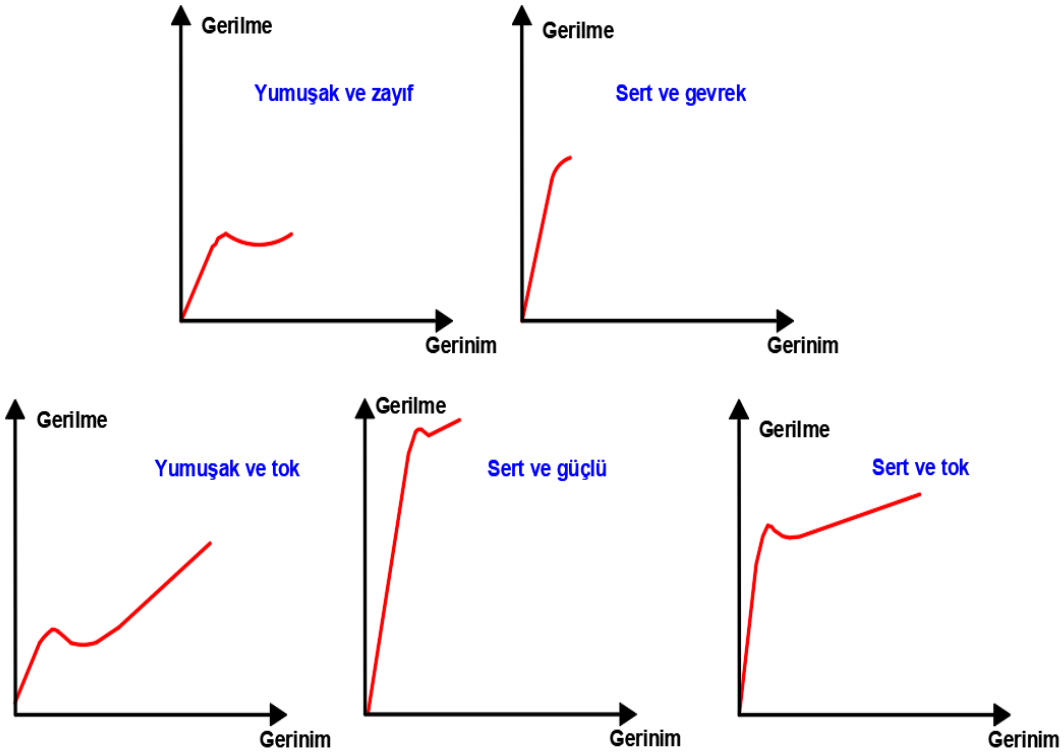



**Şekil 2.13:** Çekme durumunda meydana gelen boyut değişimi [85].

Malzemeye kuvvet etkimesi sonucu oluşan deformasyon, malzemenin belirli bir miktar şekil değişikliği oluşması için gereken gerilme değerini göstermektedir yani gerilme-birim uzama davranışını tanımlamaktadır. Gerilme-birim uzama davranışı sıcaklığın (T), birim uzamanın (ε) ve birim uzama hızının (ε') fonksiyonu olabilir [87].

Şekil 2.14'te farklı malzemeler için gerilme-birim uzama davranışları grafiklerle gösterilmektedir. Birbirinden farklı malzemeler için eğrinin genel olarak şekli birbirine benzese de eğrinin kopmadan önce ne ölçüde şekil değiştirdiği değişiklik gösterir [86].

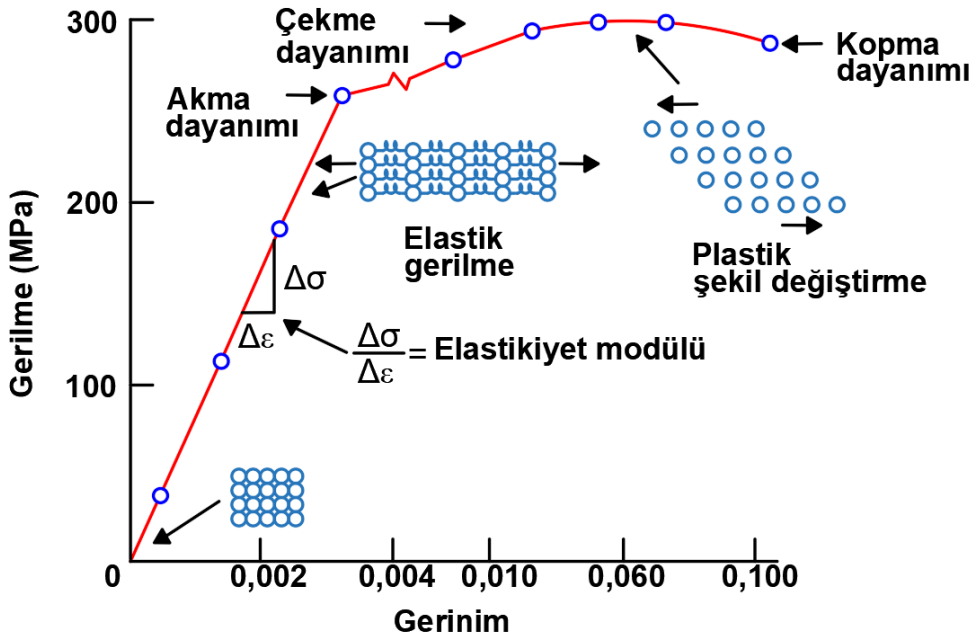
Dış yük etkisiyle bütün malzemeler deformasyona uğrar. Deformasyon, fark edilebilecek kadar büyük olabileceği gibi fark edilemeyecek kadar küçük de olabilir [88]. Malzemenin kopmadan önceki uğradığı deformasyon boyutuna bakılarak malzeme kırılgan veya sünek olarak tanımlanabilir. Kırılgan özellikteki malzemeler bölgesel akma davranışı sergilemezken ve plastik deformasyona hiç uğramazken, sünek malzemeler plastik deformasyona uğrarlar [89]. Güçlü malzemelerin kopma dayanımı zayıf olanlara kıyasla daha yüksektir. Sert malzemelerin elastisite modülü yumuşak malzemelere göre daha yüksektir. Tok malzemelerin ise birim hacim başına birim uzama enerjisi yüksektir [86].




**Şekil 2.14:** Farklı malzemeler için gerilme-birim uzama davranışları [90].

Şekil 2.15'te tipik bir gerilme-uzama diyagramı gösterilmektedir. Gerilme-uzama diyagramları elastik deformasyon bölgesi, homojen plastik deformasyon bölgesi ve homojen olmayan plastik deformasyon bölgesi olmak üzere üç kısımdan oluşur. Gerilme değerleri arttığında % uzama değerlerinin de orantılı olarak arttığı bölge elastik deformasyon bölgesidir. Yani, gerilme-uzama eğrisi bu bölgede lineer değişime sahiptir. Bu aralıkta numuneye uygulanan gerilme ortadan kaldırıldığında % uzama değeri sıfırlanır. Bu, numune üzerinde kalıcı şekil değişiminin oluşmadığı anlamına gelir. Elastik deformasyon bölgesinde Hooke Kanunu ($\sigma = E.\varepsilon$) geçerlidir. Bu bölgedeki doğrunun eğimi ''Elastisite Modülünü'' (Young Modülü) verir. Numuneye elastik bölgenin dışında bir gerilme uygulandığında, numune plastik şekil değişimine uğramaya başlayıp homojen deformasyon bölgesine girer. Homojen deformasyon bölgesinde uygulanan gerilmeyle birlikte kayma meydana gelir ve numune kalıcı şekil değişikliğine uğrar. Platik ve elastik davranışı ayıran nokta kaymanın başladığı noktadır. Homojen deformasyon bölgesinde numuneye uygulanan kuvvet ortadan kaldırılırsa elastik şekil değişimi ortadan kalkar fakat kaymanın sebep olduğu plastik şekil değişimi kalıcıdır. Çekme işlemi sürdürüldüğünde numunede plastik kararsızlığın oluştuğu bir noktaya gelinir. Çekme testi sürecinde numune

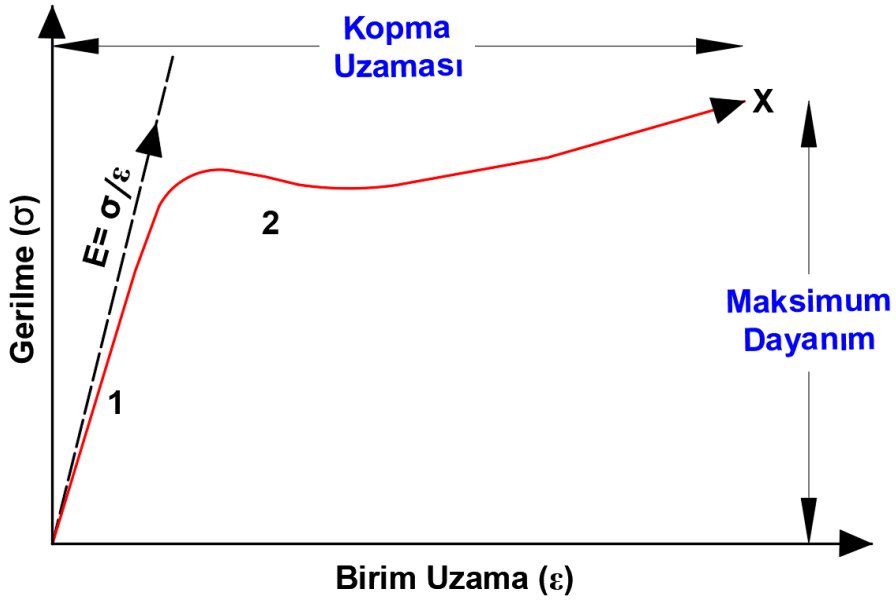
devamlı uzadığından hacim sabitliğine göre kesit devamlı azalmaktadır. Numunenin dayanabileceği maksimum gerilme değeri çekme gerilmesini verir. Gerilmenin en yüksek olduğu noktaya geçildiğinde, kesit hızlı bir şekilde daralmaya başladığından numunede ‘’boyun verme’’ olayı oluşur. Boyun vermenin oluşmaya başladığı nokta maksimum gerilmeyi başka bir deyişle çekme dayanımını gösterir. Kesit daralmasından dolayı bundan sonra deformasyon daha az bir kuvvetle meydana gelir. Bu bölgenin bitiminde numune kopar ve çekme testi sona erer. Kopmanın oluştuğu gerilme değeri kopma mukavemetini gösterir [76].



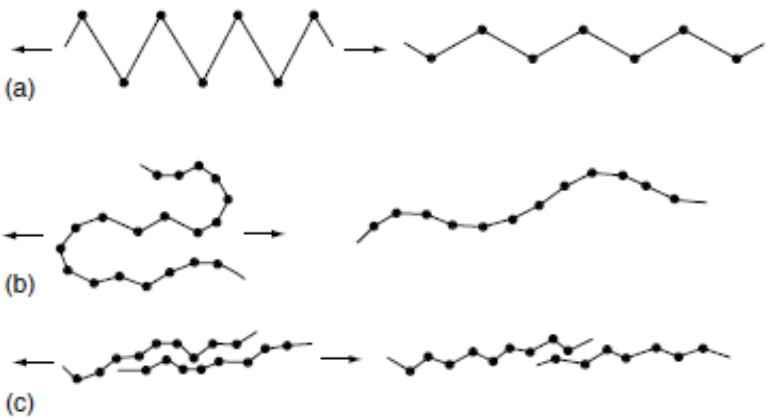

**Şekil 2.15:** Tipik gerilme-uzama eğrisi [76].

Şekil 2.16’da polimer malzemenin sabit yükleme hızında çekme testi sonucunda oluşturulan tipik gerilme-birim uzama grafiği gösterilmektedir. Şekil 2.16’da, polimerik malzeme 1 ile gösterilen noktaya kadar doğrusal (lineer) gerilme-birim uzama artışı sergileyen elastik bir katı gibi davranmaktadır ve oluşan deformasyon azdır. Az miktarda oluşan bu deformasyon, polimer zincirinin atomları ve atomdaki bağların kıvrılması ve uzamasıyla ilgilidir. Anlık gelişen bu deformasyonda moleküllerin konumlarına değişmemektedir ve deformasyon toparlanabilir özelliktedir (Şekil 2.17.a). Grafikteki 1-2 noktaları arasındaki deformasyon, birbirine sarılı durumdaki molekül zincirlerinin açılıp düzleşmesiyle ilgilidir. Bu aralıkta oluşan deformasyon oldukça toparlanabilir özelliktedir ancak ani olarak gerçekleşmediğinden

doğrusal olmayan (non-lineer) bir yay gibi davranır. Deformasyon, orantı sınırını geçen bir gerilmede oluşur. Yine de, moleküller arası düzende kalıcı değişiklik oluşmaz. Grafiğin kalan kısmında ise, polimerik malzemenin uzaması moleküllerin konumlarının birbirine göre kaymasıyla oluşur (Şekil 2.17.c). Konumları kaymış olan moleküllerin eski konumlarına dönme eğilimleri olmadığından buradaki deformasyon toparlanamaz özellikte olup kalıcıdır [86].

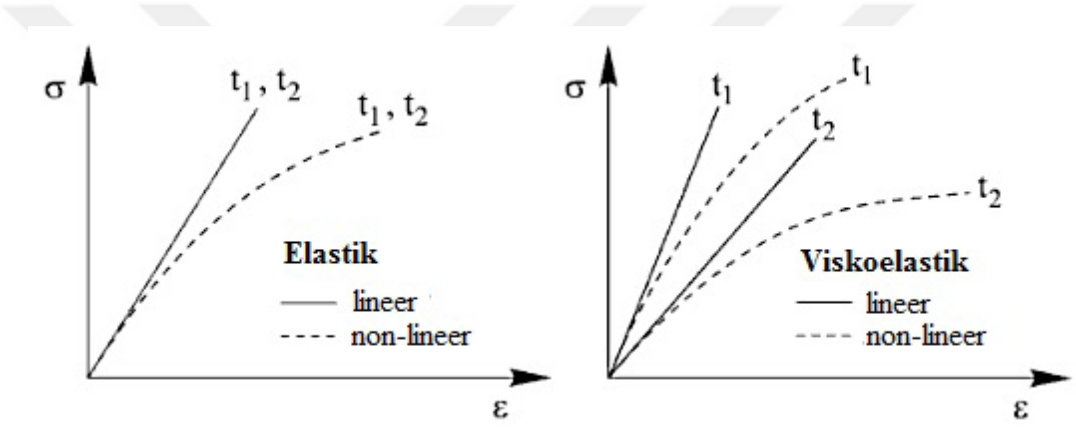



**Şekil 2.16:** Polimer malzemenin gerilme-birim uzama davranışı [86].




**Şekil 2.17:** a)Polimer molekülünün uzaması b)Bağlı molekül zincirinin açılması c)Moleküller arası kayma [86].

Polimerden yapılan malzemeler, zamana bağlı olmak üzere elastik katının ve viskoz sıvının özellikleri arasında davranırlar. Viskoelastik özellikteki malzemede gerilme yalnızca zamana bağlı olarak değişim gösteriyorsa malzeme lineer karakterde; gerilme yalnızca zamana bağlı değil, gerilme değerleriyle de değişiyorsa malzeme non-lineer karakterdedir. Şekil 2.18'de elastik ve viskoelastik malzemelerin çekmede gösterdikleri lineer/nonlineer gerilme-birim uzama davranışları gösterilmektedir. Davranış elastik malzemede zamana bağlı olmadığından farklı zamanlara ait tek eğri vardır. Gerilme-birim uzama davranışının lineerlikten saptığı eğri non-lineerliktir. Viskoelastik bir malzeme için gerilme-birim uzama davranışı farklı zamanlarda birbirinden ayrıldığı için modül de zamanla azalmaktadır [91].




**Şekil 2.18:** Farklı zamanlarda elastik ve viskoelastik malzemelerin gerilme-birim uzama davranışı [91].

### 2.3.4 Elastisite (Young) Modülü

Gerilme-birim uzama davranışları ölçülerek polimerlerin değerlendirmesine ve kalite kontrolüne temel oluşturur. Malzemenin rijitliğini gösteren modül, polimerden yapılmış bir malzeme için küçük birim uzama halinde en önemli mekanik özelliktir. Modül, polimerik malzemenin mekanik deformasyona gösterdiği direncinin büyüklüğünü belirtir [87]. Genellikle malzeme modülü; Elastiklik (Young) modülü E, Hacim (bulk) modülü K ve Kayma modülü G olmak üzere üç çeşittir [92].

Young Modülü polimerik malzemenin tek eksenli çekmede gösterdiği dirençtir ve modül $\sigma=E.\varepsilon$ eşitliği ile tanımlanır. Eşitlik, tek eksenli çekme testinde malzeme üzerinde şekil değişikliği oluşturmak için gereken gerilmenin elastiklik modülü (E) ile doğru orantılı olduğunu

göstermektedir. Bahsedilen orantı, Hook kanunu olarak da bilinmektedir. Malzeme modülünün büyük olması daha az deformasyonun göstergesidir [87].

Hooke Kanunu Denklem 2.3'te verilmektedir.

Hooke Kanunu: $\sigma = E. \varepsilon$ (2.3)

E: Elastisite modülü ($kg/mm^2$ veya $N/mm^2$

$\sigma$: Uygulanan gerilme ($kg/mm^2$ veya $N/mm^2$)

$\varepsilon$: Elastik şekil değişimi [76].

Polimerik malzemenin modülü, polimer zincirindeki bağların (kovalent kimyasal bağlar ve Van der Waals bağları) dayanımı ve bağların birim kesit alandaki sayısıyla orantılıdır. Genel olarak polimer zincirinin rijitliğinin ve kohesiv enerji yoğunluğunun artmasıyla modül de artar. Polimerik malzemeye bir yük uygulanmasıyla en zayıf bağ olan hidrojen bağları ve Van der Waals bağları, kovalent bağlara göre çok kolay deformasyona uğrar. Polimer malzemenin modülünü tespitinde bu bağların ağ ilişkisi önem taşımaktadır [87].

Atomlar arası bağ kuvvetini gösteren Young modülü aynı zamanda malzemenin rijitliğinin göstergesidir. Yüksek bağ enerjisine sahip olan malzemelerin Young modülü büyük olur. Ayrıca, Young modülü ile malzemenin uzaması arasında ters bir orantı vardır. Young modülü ne kadar büyük ise malzemenin elastik uzaması da o kadar küçüktür [76].

## 2.4 SONLU ELEMANLAR YÖNTEMİ İLE SAYISAL ANALİZ

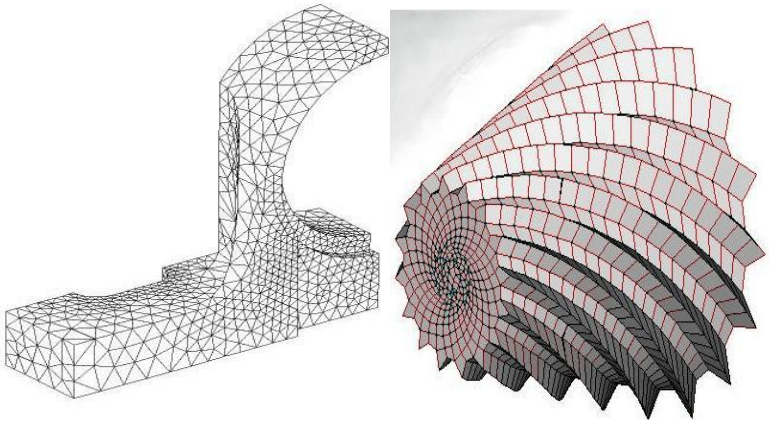
### 2.4.1 Sonlu Elemanlar Yöntemi

Farklı yüklerin etkisi altında kalan, karmaşık malzeme özelliklerine ve geometriye sahip sistemlere ait çoğu problemin çözümü geleneksel yöntemlerle zor hatta imkansız olmaktadır. Böyle durumlarda yaklaşık çözüm sağlayan nümerik metotların kullanılması gerekir. Bu sayısal metotlardan en önemlilerinden biri de sonlu elemanlar yöntemidir [93].

Sonlu elemanlar yöntemi; bina, otomotiv, uçak, manyetik akı, akışkan hareketi gibi uygulamalarda karşılaşılan sorunların çözümünü kolaylaştıran ve gerçeğe çok yakın çözümler veren sayısal analiz yöntemidir. Yöntem, cismin incelenmesi sonlu sayıda küçük elemana

bölünerek gerçekleştirildiğinden Sonlu Elemanlar Yöntemi (The Finite Element Methot) olarak isimlendirilir. Bu yöntemi mühendisler 1960'ların başlarında; akışkanlar mekaniği, ısı transferi, gerilme analizi ve diğer alanlardaki problemlerin yaklaşık çözümünü bulmak için kullanmışlardır. Sonlu elemanlarla analiz yapan programların kullanımı ise, 1960'lı yılların sonlarında ve 1970'lerin başlarında yaygınlaşmaya başlamıştır [94]. Sonlu elemanlar yönteminin gelişerek yaygınlaşmasında bilgisayar teknolojisindeki gelişme büyük önem sahiptir. Son otuz senede özellikle bilgisayar teknolojisinin gelişmesi ile uzay ve havacılık çalışmalarında daha doğru analizlere ulaşma zorunluluğu sonlu elemanlar yönteminin giderek yaygınlaşmasına katkı sağlamıştır. Yöntem, günümüzde bilgisayar kapasitesileri ve maliyetleri gibi sınırlayıcı etkenlerin ortadan kalkması nedeniyle mühendislik uygulamalarında kullanılmak üzere verimli ve ekonomik bir yöntem haline gelmiştir. Prototipler bu yöntem aracılığıyla bilgisayar ortamında hazırlanarak test edilebilmektedir. Sonlu elemanlar yöntemi, üretimden ve kullanımdan önce uygun dizaynın yapılmasını sağladığından bu yöntemle en ekonomik ve optimum boyutlarda üretim gerçekleştirilebilmektedir [93].

Gerçek anlamda düşünüldüğünde, herhangi bir sistem sonsuz sayıda birleşme (düğüm) noktasından meydana gelmektedir. Çözüm, böyle bir durumda imkansızdır. Bu imkansızlığın önüne geçebilmek için analizi yapılacak malzemenin sonlu sayıda birleşme noktasıyla birbirine bağlı elemandan meydana geldiği kabul edilir. Sonuç olarak, problem sonsuz sayıda bilinmeyenden sonlu sayıda bilinmeyene indirgenerek sistemin uygulanan bir fiziksel büyüklüğe göstereceği tepki hesaplanabilir [93]. Yöntemde incelenecek sistem ya da eleman, birbirine bağlı olan çok sayıda sonlu küçük elemandan oluşuyormuş gibi incelenir. Yöntemde herhangi bir sürekli büyüklülük, sürekli ve küçük parçalarının bir araya gelmesi ile oluşan bir modele dönüştürülür [95, 96, 97].



**Şekil 2.19:** Sonlu elemanlar yöntemi ile modelleme örnekleri [98].

### 2.4.2 Sonlu Elemanlar Yönteminde Sıkça Kullanılan Kavramlar

Sonlu elemanlar yönteminde analiz edilen herhangi bir sistem birleşme noktalarından birbirine bağlı çok sayıda parçanın bir araya gelmesinden oluşmuş bir yapı olarak kabul edilir. Birleşme noktalarına düğüm noktası denilmektedir. Düğüm noktalarından birbirine bağlı olan olan her bir parça eleman veya birim hücre; elemanların tümü ise ağ veya kafes yapı olarak adlandırılmaktadır.

Elemanların büyüklükleri ve şekilleri; analiz tipine ve modelin geometrisine, yapısına, büyüklüğüne uygun olacak şekilde mühendis tarafından belirlenir. Mühendislerin, elemanları seçerken kullanılabilir sonuçlar elde edecek kadar küçük seçme ve hesaplamaları azaltacak kadar büyük seçme dengesini göz önüne almaları gerekmektedir.

Yöntemde, yapının elemanlara bölünmesi açısından etkili olan başka bir faktör elemanların en/boy oranıdır. Çözümün kalitesi en/boy oranı bire yaklaştıkça artmaktadır. Diğer bir deyişle, ince ve uzun elemanlardan sakınmak gerekir. Ayrıca, elemanlar temel şekillerinden uzaklaşması da çözümün hassaslığı üzerinde etkilidir. Örnek olarak; kare, dikdörtgen, yamuk, paralelkenar gibi şekillerin hepsi dörtgen olmasında rağmen bunların içerisindeki temel şekil karedir. Diğer şekiller değişime uğradığından kare şekilli elemanların çözümleri daha hassastır.

Sonlu elemanlar yönteminin en önemli uygulama alanlarından biri de doğrusal olmayan problemlerdir. Genel olarak tüm fizik problemlerinde gerçek olaylar doğrusal değildir. Ancak, problemlerin çoğunu doğrusal olarak ele alarak mühendislerin kabul edeceği çözümlere ulaşmak pratik açıdan uygundur. Diğer yandan, gerçeğe yakın çözüm elde edebilmek için bazı problemlerin doğrusal olmadıkları göz önünde bulundurularak analiz edilmesi gerekir. Aşırı

deformasyona ve burkulmaya maruz kalan kabuk, plak ve kiriş bu duruma örnek gösterilebilir. Doğrusal olmayan problemler üç kısımda incelenebilir;

**Malzeme özellikleri doğrusal olmayan problemler**

Malzeme özellikleri doğrusal olmayan problemlerde elastisite modülü sabit değildir. Diğer bir ifadeyle, gerilmeler ile deformasyonların değişimi doğru orantı göstermez. Bu problem sınıfına aynı anda hem elastik hem de plastik şekil değiştirebilen malzemeler örnek verilebilir.

**Geometri özellikleri doğrusal olmayan problemler**

Bu problem tipinde yapının geometrisinde büyük değişimler oluşmasıyla birlikte deformasyon-yer değişim bağlantıları da doğrusal özellik göstermez. Bu problem sınıfına büyük yer değiştirmelerin ve deformasyonların olduğu kiriş sistemleri örnek verilebilir.

**Hem malzeme hem de geometri özellikleri doğrusal olmayan problemler**

Bu problem tipinde, doğrusal olmayan malzeme özelliklerinin yanı sıra büyük yer değiştirmeler ve deformasyonlar vardır. Bu problem sınıfına lastik gibi malzemeler örnek verilebilir [93].

### 2.4.3 Sonlu Elemanlar Yöntemiyle Analiz ve Analizde İzlenecek Yol

Bir sistemin temel denklemlerinin kurulduktan sonra sınır şartları altında çözümünün gerçekleştirilmesi için kullanılan çözüm yöntemleri analitik çözüm yöntemleri ve sayısal çözüm yöntemleri olmak üzere iki sınıfta toplanabilir.

Analitik çözüm matematiksel bir fonksiyon olup mühendislerin ilgi alanında olan çoğu problemin çözümü analitik yöntemler ile mümkün olmamaktadır. Analitik yöntemin geliştirilemediği hallerde yaklaşık sonuç veren sayısal çözüm yöntemi kullanılmaktadır. Mühendisler; karmaşık malzeme özelliklerine, geometriye ve sınır koşullarına sahip problemlerin çözümünde kabul edilebilir sonuçların elde edilmesini sağlayan sayısal yöntemleri kullanmak zorundadırlar.

Sonlu elemanlar yöntemi sayısal çözüm yöntemlerinden biri olup fiziksel problemlerin karmaşık fonksiyonlarla ifade edilmesi gerekliliğini ortadan kaldırmış ve denklemlerin analitik çözüm ile çözülmesindan daha avantajlı bir seçenek oluşturmuştur. Bu sebeple, bu yöntem yaygın bir biçimde kullanılan çözüm yöntemi haline gelmiştir.

Sonlu elemanlar yöntemi ile çözüm el ile çözüm ve bilgisayar ortamında çözüm olmak üzere iki şekilde yapılabilir. El ile çözüm, basit problemlerin çözümünde kullanılabilir olsa da yine de sonlu elemanlar yöntemi ile pratik bir çözüm şekli değildir. Sonlu elemanlar yönteminde çözümler çoğunlukla bilgisayar ortamında Ansys, Cosmos, I-Deas gibi paket programlar aracılığıyla veya analizi yapılacak sisteme uygun programın hazırlanmasıyla yapılmaktadır.

Sonlu elemanlar yöntemiyle çok farklı problemler çözelebileceği gibi bu problemlerin çözümünde onlarca farklı program da kullanılabilir. Genel olarak, analizlerde kullanılan işlem sırası esasta aynıdır. Sonlu elemanlar yönteminin çözüm teorisi göz önünde bulundurularak analizde sırasıyla yapılan işlemler şu şekildedir:

**1-Problemin tanımlanması ve yapılacak analizin belirlenmesi:** Problemin doğru olarak tanımlanması, analizin hangi amaçla yapılacağı ve ne tür bir analiz yapılacağı belirlenmelidir.

**2- Model geometrisinin oluşturulması:** Analizin en önemli adımlarından biri modellemedir. Bu adımda, sonlu elemanlar paket programında çözülecek problemin geometrisi oluşturulur.

**3- Eleman özelliklerinin belirlenmesi ve modelin elemanlara ayrılması:** Paket programın eleman kütüphanesinden ya da analizi yapan kişinin kendi tanımladığı biçimde problemin türüne ve modelin geometrisine uygun eleman seçilir. Elemanın tipi ve büyüklüğü sonuçları direkt olarak etkilemektedir.

Buraya kadar elde edilen model, belirlenen elemanlara bölünerek ağ yapısı oluşturulur. Ağ yapısı oluşturma işlemi otomatik olarak ya da analiz eden kişinin belirleyeceği kriterlere göre yapılabilir.

**4- Malzeme özelliklerinin belirlenerek sisteme girilmes**i: Kullanılan malzemenin özellikleri (Poisson oranı, elastisite modülü vb.) belirlenerek programa girilir.

**5- Sınır şartlarının belirlenerek sisteme girilmesi:** Sistemin sınır şartlarını, sistemin serbestlik derecesi üzerinde etkili olan mesnet noktaları ve sistem üzerine etki eden basınç, sıcaklık, kuvvet ve moment gibi yükler oluşturur.

Analiz edilen sistemin üzerine etki eden yükler, elemanlara ayrılmış model üzerindeki düğüm noktaları veya elemanlar üzerine büyüklükleri ve doğrultularıyla birlikte yerleştirilir. Düğüm

noktalarının belirli yönde ilerleme veya dönme hareketlerinin sınırlandırılması ile sistemin serbestlik derecesi belirlenir.

**6- Denklemlerin çözümü**: Her bir eleman için bilinen dış etkenler ile bilinmeyen alan değişkenleri arasındaki bağlantı, her bir eleman için denklemlerle ifade edilir ve matris formunda yazılır. Her eleman için elde edilen denklemler birleştirilir ve bütün sistemde geçerli olacak bir denklem takımı oluşturulur. Bütün sistemin toplam serbestlik derecesi kadar denklem içeren bu denklem takımı, sistemin denge denklemi olarak adlandırılır. Elde edilen matris eşitliği çözülür ve sistemin sayısal olarak sonucu bulur.

**7- Çözümün görselleştirilmesi:** Elde edilen analiz sonuçları görselleştirilebilir. Örnek olarak, gerilme analizi problemlerinde deformasyona uğrayan model farklı değerlerde gerilme, yerdeğiştirme gibi parametreleri ifade eden çizgilerle ya da bölgelerin renklendirilmesi ile görüntülenebilir.

**8- Sonuçların değerlendirilmesi:** Elde edilen sonuçlar amaçlar doğrultusunda değerlendirilir.

Sonuç olarak sonlu elemanlar yönteminin mantığının, analizi yapılacak herhangi bir sistemin sonlu sayıda elemana ayrılmasına, sonlu elemanların hesaplamalarda kullanılmasına, elemanlar için elde edilen denklemlerin çözülmesine ve çözümlerin birleştirilerek sistemin geneli için çözüm elde edilmesine dayandığı görülmektedir [93].

### 2.4.4 Sonlu Elemanlar Yönteminin Üstün ve Olumsuz Yönleri

Sonlu elemanlar yönteminin başlıca üstün yönleri şunlardır:

- Karmaşık geometriye sahip şekiller kolayca incelenebilir.
- Değişik geometrik özellikleri veya malzeme özellikleri olan sistemlerde ek bir zorluk oluşmaz.
- Değişken, süreksiz veya sürekli kolay bir şekilde ele alınabilir.
- Sistemin temel denklemleri oluşturduktan sonra sınır şartları kolayca uygulanabilir.
- Fazla sayıda problemin çözümü için çok yönlü ve güçlü bir araç olarak kullanılabilir ve genelleştirilebilir.
- Farklı sonlu elemanlar çözümlemede kullanılabilir ve çözümleme alt bölgelere ayırarak yapılabilir.

- Çok bağlantılı bölgeler (bir delikli veya çok delikli cisimler) veya köşeli bölgeler kolaylıkla incelenebilir
- Fiziksel anlamının yanı sıra matematik temelleri de vardır [97, 98].

Sonlu elemanlar yönteminin başlıca olumsuz yönleri şunlardır:

- Sonlu eleman tipinin ya da büyüklüğünün yanlış seçilmesinden kaynaklanan hatalar oluşabilir.
- Fiziksel büyüklüğün malzemeye etkisinin ihmali, yayılı yüklerin noktasal yük olarak programa girilmesi gibi giriş bilgilerinden kaynaklanan hatalar oluşabilir.
- Malzemenin kimyasal bileşimindeki sapmalar gibi malzemenin özelliklerinden kaynaklanan hatalar, sonlu elemanlar yöntemi ile analiz sonuçlarının gerçek (deneysel) sonuçlarla birbirinden farklı olmasına neden olabilir.
- Hafif eğik yüzeylerin analizde düz elemanlarla temsil edilmesi ya da kalınlık farkları gibi gerçek boyutların analizde kullanılan boyutlarda yapacağı küçük sapmalar sonuçların doğruluğunu az da olsa etkiyebilir [93].

### 2.4.5 Sonlu Elemanlar Yönteminin Kullanım Alanları

Sonlu elemanlar yöntemi her geçen gün yeni bir kullanım alanına girdiğinden sınırı kesin bir uygulama alanını sahip değildir. Bu yöntem, neredeyse tüm mühendislik alanlarında kullanım alanına sahiptir ve mühendisler tarafından karşılaşılan zor ve karmaşık fiziksel problemlerin çözümünde uzun bir süreden beri gelişmiş ülkelerde kullanılmaktadır.

Sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak gerilme-deformasyon, akışkan hareketleri, ısı yayılım titreşim analizleri ile akustik, dinamik ve kinematik, aerodinamik, elektrostatik, elektromanyetik analizler yapılabilmektedir.

Sonlu elemanlar yönteminin kullanım alanı bulduğu bazı örnekler aşağıda verilmiştir:

- Makinelerin gerilme-deformasyon analizleri,
- Makine parçalarının kırılma ve yorulma analizleri,
- Karma malzemelerin mekanik davranışlarının analizleri,
- Köprülerin, tünellerin ve barajların statik analizleri,
- Kanallardan ve borulardan akışlar ile alakalı hesapların yapılması,
- Binaların deprem analizi,

- Basınçlı kapların gerilme analizleri,
- Nükleer tesislerdeki reaktörlerin ısıl analizleri,
- Yapıların akustik hesaplarının yapılması,
- Elektrik motorlarının hesaplarının yapılması,
- Uçakların ve otomobillerin aerodinamik analizleri [93].

## 2.5 MORİ-TANAKA HOMOJENLEŞTİRME YÖNTEMİ İLE KOMPOZİT MALZEMELERİN ELASTİSİTE MODÜLÜNÜN HESAPLANMASI

Malzemenin kullanım amacına uygun olarak istenen özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla farklı özellikteki malzemelerin bir araya getirilmesi ile kompozit malzemeler elde edilmektedir. Parçacıklı kompozitler; malzeme özellikleri bilinen, kompozitin ana yapısını oluşturan ve matris olarak adlandırılan bir ana malzeme içerisinde başka bir malzemenin (takviye/katkı/dolgu maddesi) parçacıklar halinde bulunması ile elde edilmektedir [99].

Takviye malzemesinin matrise eklenmesindeki ilk ve en önemli amaç malzemenin mekanik özelliklerini geliştirmektedir. Bu çalışma kapsamında matris olarak polimer seçilmiştir. Arayüzey etkileşimleri yeterli düzeyde ise, yumuşak polimer matrisine nispeten sert özellik gösteren takviye malzemesinin matrise eklenmesiyle polimer matrise etki eden yükün büyük bir bölümü takviye maddesi tarafından taşınabilmektedir. Takviye malzemesinin yük taşıma kabiliyeti, yüksek modüllere sahip olmaları sebebiyle gerilmelere karşı yüksek direnç göstermelerinden kaynaklanmaktadır [99].

Nanometre boyutlarında takviye parçacıklarının alan/hacim oranı oldukça yüksektir ve bu nanoparçacıklar matrise düşük miktarlarda eklenseler bile fazlar arası etkileşim alanı çok geniş olduğundan mekanik özelliklerin gelişmesinde önemli rol oynarlar. Parçacık katkılı kompozitlerde; parçacık boyutu, hacimsel oranlar, yüzey enerjileri, homojen dağılıp dağılmadıkları gibi faktörler malzemenin performansını etkileyen faktörlerdir. Takviye fazının elastiklik gibi fiziksel özellikleri de kompozitin mekanik özelliğini önemli ölçüde etkilemektedir. Başka bir ifade ile, parçacıklı kompozit malzemenin mukavemeti parçacıkların sertliğine de bağlıdır [100].

Kompozitlerin homojen olmayan yapıları nedeniyle, modellemesi de karmaşıktır. Basitleştirmek için, malzemeye özgü özelliklerinin belirlenmesi için farklı homojenleştirme yöntemleri kullanılmaktadır. Kompozit malzemelerin elastik sabitlerinin belirlenmesinde ve

birçok problemin çözümünde başarılı olarak kullanılan kullanılan homojenleştirme yöntemlerinden biri de Mori-Tanaka yöntemidir. Eshelby eşdeğer dönüşüm tansörü, parçacıkların yaptığı serbest genleme ile matrisin genlemesi arasındaki ilişkiyi vermektedir ve homojenleştirme yöntemlerinin neredeyse hepsinde kullanılmaktadır [101]. Mori-Tanaka yönteminde elastik sabitler Eshelby'nin ek birim şekil değiştirme ek gerilme yaklaşımına göre bulunmaktadır [101].

Mori-Tanaka yöntemi, homojenleştirilmiş malzemenin özelliklerini bileşenlerin özellikleri cinsinden kapalı ve analitik bir formda vermektedir. Bu yöntemin, farklı boyutlarda ve tiplerde takviye maddesi içeren farklı kompozit malzemelerin homojenleştirilmesi problemi için daima uygun olduğu gibi bir genellemeye varılamaz. Ancak, parçacıklı kompozitlerin homojenleştirilmesinde analitik ve kapalı bir çözüm bulabilme imkanı Mori-Tanaka yöntemini işlem kolaylığı ve doğruluk açısından diğer yöntemlerden üstün kılmaktadır [102].

### 2.5.1 Mori-Tanaka Yönteminin Genel Teorisi

Homojenleştirme probleminin iyi tanımlanması amacıyla ilk olarak kompozit malzemenin sınırlarında sabit σ gerilmesine maruz bırakıldığı düşünülür. Analizi daha kolay bir hale getirmek için, matris ile aynı malzeme özelliklerine sahip, aynı sınır koşullarına sahip ve özdeş şekilli olan fakat tek bir katkı maddesi içeren karşılaştırma modeli tanımlanabilir.

Aşağıdaki denklemlerde (Denklem 2.4-2.18); matris malzemesi büyüklükleri "0", takviye maddesinin büyüklükleri "1" indisiyle gösterilmiş olup denklemlerde kullanılan simgeler şunları ifade etmektedir;

$\mathbf{L}_0$ : matris malzemesinin elastisite tansörü,
$\mathbf{L}_1$: takviye malzemelerinin özelliklerini gösteren tansör,
$\boldsymbol{\sigma}^0$ : matristeki ortalama gerilme,
$\boldsymbol{\sigma}^1$ : takviye maddelerindeki ortalama gerilme,
$\underline{\boldsymbol{\sigma}}$: karşılaştırma malzemesindeki gerilme,
$\tilde{\boldsymbol{\sigma}}$ : karşılaştırma malzemesine göre kompozit malzemede oluşan gerilme farkı,
$\mathbf{e}^0$: karşılaştırma malzemesinin matrisinde oluşan genleme,
$\tilde{\mathbf{e}}$: karşılaştırma malzemesine göre kompozit malzemede oluşan genleme farkı,
$\mathbf{e}^T$: takviye malzemelerinin kapsadığı bölgede tanımlı eşdeğer dönüşüm genlemesi,

$f_0$: matrisin hacim oranı,

$f_1$: takviye maddesinin hacim oranı.

Karşılaştırma malzemesinde; $\underline{\sigma} = \mathbf{L}_0\,\mathbf{e}^0$ ilişkisi elde edilir. (2.4)

Kompozit malzemenin matrisinde çok sayıda takviye maddesinin varlığı nedeniyle ortalama gerilme ve genleme değerleri de karşılaştırma malzemesinden farklılık gösterir. Farklılıklar $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}$ ve $\tilde{\mathbf{e}}$ değeriyle ifade edilmek üzere kompozit malzemenin matrisinde meydana gelen ortalama gerilme,

$\boldsymbol{\sigma}^0 = \underline{\sigma} + \tilde{\boldsymbol{\sigma}} = \mathbf{L}_0\,(\mathbf{e}^0 + \tilde{\mathbf{e}})$ şeklinde ifade edilebilir. (2.5)

Takviye maddelerinin gerilme ve genlemesinin matris malzemesinin gerilme ve genlemesinden $\sigma^{pt}$ ve $e^{pt}$ kadar farklı olduğu kabul edilir. Bu durumda, Eshelby eşdeğer dönüşüm tansörü kullanılarak takviye maddelerinin ortalama gerilmesi,

$\boldsymbol{\sigma}^1 = \underline{\sigma} + \tilde{\boldsymbol{\sigma}} + \boldsymbol{\sigma}^{pt} = \mathbf{L}_1\,(\mathbf{e}^0 + \tilde{\mathbf{e}} + \mathbf{e}^{pt}) = \mathbf{L}_0\,(\,\mathbf{e}^0 + \tilde{\mathbf{e}} + \mathbf{e}^{pt} - \mathbf{e}^T)$ şeklinde ifade edilebilir. (2.6)

Ayrıca, gerilmenin denkliğinden,

$f_0 + f_1 = 1$ , $\underline{\sigma} = f_0\,\boldsymbol{\sigma}^0 + f_1\,\boldsymbol{\sigma}^1$ eşitlikleri de elde edilebilir. (2.7)

Denklem 2.5 ve Denklem 2.6, Denklem 2.7 gerilme denkliğinde kullanılarak

$\tilde{\boldsymbol{\sigma}} = -f_1\,\boldsymbol{\sigma}^{pt}$ ilişkisine varılır. (2.8)

Denklem 2.8'in Denklem 2.6'da kullanımıyla takviye maddelerinde oluşan gerilmenin,

$\boldsymbol{\sigma}^1 = \underline{\sigma} + f_0\,\boldsymbol{\sigma}^{pt}$ ifadesine denk olduğu görülür. (2.9)

Ayrıca Denklem 2.5 ve Denklem 2.6'dan,

$\boldsymbol{\sigma}^{pt} = \mathbf{L}_0\,(\mathbf{e}^{pt} - \mathbf{e}^T)$; (2.10)

Denklem 2.4 ve Denklem 2.5'ten ise,

$\tilde{\boldsymbol{\sigma}} = \mathbf{L}_0\,\tilde{\mathbf{e}}$ elde edilir. (2.11)

Denklem 2.10; Denklem 2.8 ve Denklem 2.11 ile birlikte kullanıldığında,

$\tilde{\mathbf{e}} = -f_1 (\mathbf{e}^{pt} - \mathbf{e}^T)$ sonucu elde edilir. (2.12)

S Eshelby tansörü olmak üzere pertürbe edilmiş genleme Eshelby eşdeğerlik ilişkisi,

$\mathbf{e}^{pt} = \mathbf{S}\,\mathbf{e}^T$ (2.13)

Denklem 2.12'de kullanılarak, **I** dört boyutlu birim tansörü ifade etmek üzere,

$\tilde{\mathbf{e}} = -f_1 (\mathbf{S} - \mathbf{I})\,\mathbf{e}^T$ biçiminde yazılabilir. (2.14)

Bileşenlerin hacimsel oranları, Denklem 2.13 ve Denklem 2.14'ün kullanılması ile kompozit malzemenin ortalama genlemesi,

$$\begin{aligned} <\mathbf{e}> = \underline{e} &= f_0 (\mathbf{e}^0 + \tilde{\mathbf{e}}) + f_1 (\mathbf{e}^0 + \tilde{\mathbf{e}} + \mathbf{e}^{pt}) \\ &= \mathbf{e}^0 + \tilde{\mathbf{e}} + f_1\,\mathbf{e}^{pt} \\ &= \mathbf{e}^0 - f_1 (\mathbf{S} - \mathbf{I})\,\mathbf{e}^T + f_1\,\mathbf{S}\,\mathbf{e}^T \\ &= \mathbf{e}^0 + f_1\,\mathbf{e}^T \end{aligned}$$ şeklinde bulunur. (2.15)

$\mathbf{e}^T$ ifadesi Denklem 2.6'nın kullanımıyla,

$\mathbf{e}^T = -(\mathbf{L}_1 - \mathbf{L}_0)\,[(\mathbf{L}_1 - \mathbf{L}_0)\,(f_0\,\mathbf{S} + f_1\,\mathbf{I}) + \mathbf{L}_0]^{-1}\,\mathbf{e}^0$ olarak ifade edilebilir. (2.16)

Son olarak, kompozit malzemenin gerilme-genleme ilişkisi,

$\underline{\sigma} = \mathbf{L}\,\underline{e}$ (2.17)

ile Denklem 2.4'ün eşitlenerek Denklem 2.15 ve Denklem 2.16'nın bu eşitlikte kullanmasıyla malzemenin etkin elastisite modülü,

$\mathbf{L} = \mathbf{L}_0\{\,\mathbf{I} - f_1 (\mathbf{L}_1 - \mathbf{L}_0)\,[(\mathbf{L}_1 - \mathbf{L}_0)\,(f_0\,\mathbf{S} + f_1\,\mathbf{I}) + \mathbf{L}_0]^{-1}\}^{-1}$ olarak elde edilir. (2.18)

Denklem 2.18'den göründüğü üzere, kompozit malzemelerin etkin malzeme özellikleri, hacimsel oran ve bileşenlerin malzeme özellikleri cinsinden kapalı olarak elde edilebilmektedir [102].

## 2.6 LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatür araştırması sonucunda bulunan membranların mekanik dayanımının incelendiği çalışmalara örnekler aşağıda verilmektedir.

Keskin, dinamik mekanik analiz cihazıyla farklı boyutlarda (5 μm ve 63 μm) ve miktarlarda halloysit nanotüp (HNT) içeren nanokompozit PS destek tabakası membranlarının Young modülü sonuçlarını karşılaştırmıştır. 5 μm boyutunda halloysit içeren membranların, saf PS membrana ve 63 μm boyutunda halloysit içeren PS membranlara göre Young modülünün daha yüksek olduğunu bildirmiştir. Çalışmada, en yüksek Young modülü değeri 5 μm boyutunda %6,3 halloysit içeren PS membranında 120,8 MPa olarak belirlenirken; en düşük Young modülü değeri %16 polimer oranlı saf PS membranında 41,6 MPa olarak belirlenmiştir [103].

Ormancı Acar, saf PES, PS ve PVDF membranları ile bu memranların her birine ayrı ayrı PEG ile PVP eklenmiş membranları Young Modülü, çekme kuvveti ve uzama açısından karşılaştırmıştır. Saf PS ve PES membranların Young modülü değerleri yaklaşık 40 MPa bulunarak birbirine yakınlık göstermiştir. Saf PVDF membranın Young modülü değeri 91,58 MPa olarak en yüksek değeri gösterse de PVP ve PEG eklenmesiyle değerler oldukça azalmıştır. Çekme kuvveti ve uzaması en yüksek membran da Young modülü sonuçlarına benzer şekilde saf PVDF membranı olarak bulunmuştur [104].

Karşı, Farklı oranlarda (%0, %0,5 %1, %2 ve %4) karbon nanotüp (CNT) ilaveli PES membranların Young modülü sonuçlarını karşılaştırdığında en yüksek Young modülü sonucunun yaklaşık 26 MPa değeriyle % 0,5 CNT içeren membrana ait olduğunu bildirmiştir. %1, %2 ve %4 CNT içeren membranların Young modülünde azalma görülse de üç membranın da CNT içermeyen saf membrana göre Young modülü değerlerinin biraz daha fazla olduğu bulunmuştur. Kopma anındaki uzama yüzdelerinin %4 CNT içeren membran dışındakilerde düşük olduğu görülmüştür. Benzer şekilde en yüksek çekme dayanımı 1,88 $N/mm^2$ olarak %4 CNT içeren membranda elde edilmiştir [105].

Türken, antibakteriyel özelliğe sahip dört farklı (%0,2 %0,4 %0,8 ve %1,2) gümüş (Ag) nanopartikülleri içeren PES ince boşluklu fiber membranların üretimini gerçekleştirmiştir. Çalışmada, nanopartikül eklenen membranların saf membrana göre mekanik dayanımlarının fazla olduğu ancak nanopartikül ilaveli membranların kendi aralarında kıyaslandığında mekanik dayanımın nanopartikül ilavesi arttıkça azaldığı tespit edilmiştir. Yüksek oranda nanopartikül ilavesiyle membranların daha boşluklu ve daha gözenekli yapıya sahip olmaları bunun nedeni olarak düşünülmüştür [106].

Ahmed ve diğ. poliviniliden florür-ko-hekzafloropropilen (PVDF-HFP) nanofiberlerini, iyonik sıvı çözeltiden rejenere edilen selüloz ile modifiye ederek (ağırlıkça %0-%40 ekleme yapılmıştır), PVDF-HFP kompozit düz levha membranların mekanik mukavetmelerini incelemişlerdir. 1 mm/dk çekme hızında gerçekleştirilen çekme testi sonucunda, ağırlıkça %15'e kadar selüloz eklenmesinin PVDF-HFP membranının elastisite modülününün 17 MPa'dan 54 MPa'a ve çekme mukavemetinin 5.5 MPa'dan 8.6 MPa'a yükseldiğini bildirmişlerdir. Bununla birlikte, artan selüloz oranıyla membranların kopma uzamasının da azaldığı tespit edilmiştir [107].

Wang ve diğ. Ağırlıkça %0, %0.1, %0.2, %0.3 %0,4 ve %0.5 grafen oksit (GO) kaplanmış PVDF ultrafiltrasyon düz plaka membranların mekanik özellikleri araştırmak amacıyla membranlara 2 mm/dk çekme hızında ve oda sıcaklığında tek eksenli çekme testi uygulamışlardır. GO ilavesi %0,2'ye kadar arttıkça PVDF/GO membranın da çekme mukavemetinin arttığı, bundan sonraki eklemelerde çekme mukavemetinin yavaş yavaş azaldığı görülmüştür. Ayrıca, GO ilavesi arttıkça kopma uzaması da azalmıştır. %0,2'ye kadar GO ilavesi ile mekanik dayanımın artması; %0,2 ve altındaki GO'in PVDF matrisinde iyi bir şekilde dağılmasından kaynaklandığı tespit edilmiştir. %0,2'nin üzerindeki değerlerde mukavemetin azalmasının nedenleri olarak aglomerasyon ve zayıf arayüz gösterilmiştir [108].

Ma ve diğ. Oda sıcaklığında 20 mm/dk çekme hızı kullanarak PEG katkılı PS ultrafiltrasyon düz plaka membranların mekanik özelliklerini incelemişlerdir. PEG'in (ortalama molekül ağırlığı 400 Da) miktarının arttırılması membran porozitesinin artmasına neden olmuş, bunun sonucunda kopma noktasındaki çekme gerilmesi azalmıştır. Artan PEG moleküler ağırlığı ile kopma noktasındaki uzama artmış; gerilme kuvveti ise 1500 Da PEG moleküler ağırlığına kadar artmış daha sonra azalmıştır. Bu durumun, uygun PEG moleküler ağırlığının makro boşluklarının oluşumunu önlemesi ve mekanik mukavetimeti arttırmasından kaynaklı olduğu sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte, yüksek moleküler ağırlığa sahip PEG ilavesinden kaynaklanan porozitenin hızla artışı mekanik mukavemeti azaltabileceği bildirilmiştir [109].

Simone ve diğ. membran distilasyonu uygulaması için PVDF/PVP içi boş fiber membranın mekanik davranışını incelemek amacıyla 5 mm/dk çekme hızında tek eksenli çekme testi uygulamışlardır. Düşük PVP içeriği durumunda PVP miktarındaki artış membranların mukavemetinin azalmasına ve membranlarda daha büyük boşlukların oluşmasına neden olmuştur. Yüksek PVP içeriği durumunda PVP miktarındaki artış ise süngerimsi yapımının

oluşmasını sağlayarak içi boş fiber membranın mekanik özelliklerini geliştirdiği görülmüştür [41].

Yu ve diğ. organik-inorganik PVDF/$SiO_2$ kompozit içi boş fiber ultrafiltrasyon membranının 50 mm/dk çekme hızında mekanik davranışını incelemişlerdir. Membranların mekanik dayanımının $SiO_2$ içeriği ile birlikte arttığını bildirmişlerdir. $SiO_2$'in düşük seviyelerinde Young Modülü ve kopma mukavemeti $SiO_2$ ile birlikte arttığı; daha yüksek $SiO_2$ eklentisinde (%10'un üzerinde) azaldığı görülmüştür. Bu durumun, yüksek $SiO_2$ içeriğinin $SiO_2$ ağı oluşturarak membranın rijiditesini azaltmasından ve PVDF'in kristalleşmesini kısıtlamasından kaynaklanan membranların kopma noktasındaki uzamasının azalması ile ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır [110].

Chung ve diğ. Dinamik mekanik analiz (DMA) kullanarak PES bazlı içi boş fiber membranların eğirme işlemi sırasında kesme hızının mekanik özelliklere etkisini, 10 Hz'lik frekansta ve 3°C/dk'lık ısıtma hızında oda sıcaklığından 250°C'ye ısıtarak incelemişlerdir. Depolama modülünün artan sıcaklıkla azaldığı; kayıp modülünün ise 150°C'ye kadar sabit değerde giderken 200-250°C arasında artış gösterdiği gözlemlenmiştir. İçi boş fiber PES membranların depolama ve kayıp modülleri (MPa) artan kesme hızı ile arttığı sonucuna varılmıştır [111].

Zhang ve diğ. PVDF veya PAN polimer kaplama tabakası ile hazırlanmış olan PVDF içi boş fiber membranlarının depolama modülünü 80-50°C sıcaklık aralığında, 1 Hz'de ve 5 °C/dk ısıtma hızında çalışan DMA cihazı ile ölçmüşlerdir. Takviye edilmiş membranın oda sıcaklığındaki depolama modülü, işlem görmemiş PVDF membranından daha düşük bulunmuştur. Bu durumun kaplama işlemi sırasında matris yüzeyi üzerindeki polimer çözeltisinin aşındırma etkisinden kaynaklandığı düşünülmüştür [112].

Singh ve diğ. Silika monomeri ve PVA içeren NF membranların dinamik performansını incelemek amacıyla 30-320 °C sıcaklık aralığında $N_2$ altında 10 °C/dk ısıtma hızında membranların dinamik performansını incelemek amacıyla DMA yöntemini kullanmışlardır. Silika içeriğinin artmasıyla membranların sertliğinin de arttığı görülmüştür. Bu durumun, silika monomerinin membranı daha az gözenekli yapmasından ve PVA'nın çapraz bağlanmasını sağladığından kaynaklandığı bildirilmiştir [113].

Wang ve diğ. nanohibrit NF membranının mukavemeti üzerinde GO'in etkisini araştırmışlar. PAN substrat membranının, hidroliz sonrasında Young modülünde ve sertliğinde önemli bir

değişim olmadığı bulunmuştur. Poliakrilik asit (PAA)/PEI/hidrolize PAN membranını ile PAA/PEI ile modifiye edilmiş GO/hidrolize PAN membranı karşılaştırıldığında Young modülünün ve sertliğin GO bulunan membranda daha yüksek olduğu görülmüştür. Yapılan çalışma sonucunda, GO ilavesinin kompozit membranın mekanik özelliklerini iyileştirdiği bildirilmiştir [114].

Yakub, sudaki kirletici maddelerin giderimi için kullanılan porlu bir seramik membranın modülünü ve sertliği nanoindentasyon yöntemiyle incelemiştir. Membranın modülü ve sertliği ortalama por büyüklüğünün azalmasıyla arttığı görülmüş ancak porozite ile belirgin bir ilişki görülmemiştir. Çalışma sonucunda, membranın elastisite modülünün ve sertliğinin gözeneklilikten daha çok ortalama membran boyutundan etkilendiği tespit edilmiştir [115].

Liu ve diğ. Membranı güçlendirmek için kullanılan PET ipliklerin PVDF içi boş fiber membranın mekanik mukavemeti üzerindeki etkisini patlama testi kullanarak incelemişlerdir. Çalışmada, PVDF/PET membran ile saf PVDF membran karşılaştırıldığında PVDF/PET membranın patlama basıncı daha yüksek olmakla beraber, iki tip membran arasında önemli bir fark olmadığı görülmüştür. Patlama basıncı üzerinde küçük bir farklılığın olmasının nedeni PET ipliklerin membranın mikro yapısını etkilememiş olması olarak düşünülmüştür. Ayrıca, artan PVDF konsantrasyonuyla birlikte hem PET takviyeli hem de takviyesiz membranlarda, membrandaki molekül zincirlerininn daha sıkı istiflenmesinden dolayı patlama basınçları da önemli ölçüde arttığı belirtilmiştir [116].

Li ve diğ. PVDF/PVA içi boş fiber membranların mekanik özelliklerini patlama testi kullanarak incelemişlerdir. PVA içeriği arttıkça membranın patlama basıncının azaldığı tespit edilmiştir. Bunun durumun nedeni olarak PVA içeriğinin artmasıyla membran gözenekliliğinin de artması gösterilmiştir [117].

Lee ve diğ. nikel içi boş fiber bir membran hazırlayarak sinterleme sıcaklığının membran eğilme mukavemeti üzerindeki etkisini tespit etmek amacıyla 3 noktalı bükme testi kullanmışlardır. İncelenen sıcaklık aralığında, yüksek sinterleme sıcaklığının içi boş fiber membranın eğilme mukavemetini arttırdığı görülmüştür [118].

Nandi ve diğ. Mikrofiltrasyon uygulamalı için kaolin bazlı düşük maliyetli seramik membranların farklı sinterleme sıcaklıklarında eğilme mukavemetini araştırmak için bir çalışma yapmışlardır. Membran eğilme mukavemeti, 850°C'de 3 MPa iken 1000°C'de 8 MPa

değerine yükselmiştir. Sinterleme sıcaklığı ile artan mekanik mukavemetin; malzemelerin yüksek sinterleme sıcaklığında yoğunlaşmasından kaynaklandığı düşünülmüştür [119].

Tüfekci ve diğ. meyve suyu atık suyunun arıtımında kullanılacak PVP içermeyen ve içeren (%20 PEI ve %80 NMP içeren ile %12 PEI, %8 PVP ve %80 NMP içeren) UF seviyesindeki iki farklı PEİ membranınının üretimini faz inversiyon yöntemiyle gerçekleştirmiştir. Üretilen her bir membrana, mekanik test cihazı kullanarak 20°C sıcaklıkta ve 20 μm/dk'lık sabit bir çekme hızında tek eksenli çekme testi uygulanmıştır. PVP içermeyen membranın Young modülü, akma ve çekme mukavemetleri PVP içerene göre daha fazla bulunmuştur. PVP içeren membranın, içermeyen membrana göre yaklaşık 5 kat daha az rijit olduğunu ve PVP içermeyen membranın mukavemetinin yaklaşık 1/3'üne sahip olduğu tespit edilmiş ve membran ne kadar fazla PEI içerirse sertlik ve mukavemet açısından daha iyi özelliğe sahip olacağı sonucuna varılmıştır. Çekme testinden elde edilen malzeme verileri, membranın sonlu eleman modelinin oluşturulduğu yazılıma girdi olarak kullanılmıştır. Şeklin mekanik davranış üzerindeki etkisini belirlemek için; Altıgen, dairesel, kare, dikdörtgen ve en/boy oranı 2 ve 3 olan iki eliptik membran geometri olarak seçilmiş ve bu membranlar doğrusal olmayan sonlu eleman modelleri kullanılarak incelenmiştir. Membranlar gerilme, eşdeğer gerinim ve yer değiştirme parametreleri açısından karşılaştırılmıştır. PVP içermeyen membranın; Gerilme sonuçları karşılaştırıldığında; en kötü şeklin dairesel membran (2.18 Mpa), en iyi geometrinin dairesel membrandan elde edilen gerilmeden önemli ölçüde düşük olan en/boy oranı 3 olan eliptik membran (1.52 Mpa) olduğu belirlenmiştir. Yer değiştirme açısından da, gerilme sonuçlarına benzer şekilde en iyi ve en kötü membranın sırasıyla dairesel (5.88 mm) ve en/boy oranı 3 olan (3.63 mm) eliptik membran olduğu belirlenmiştir. Eşdeğer gerinim açısından membranlar karşılaştırıldıklarında, en iyi ve en kötü membranların sırasıyla v en/boy oranı 3 olan eliptik membran (%3,86) ve kare (%6,42) membran olduğu tespit edilmiştir. PVP içeren membranda eşdeğer gerilmenin en büyük olduğu şekil en/boy oranı 3 olan eliptik membran (1.53 MPa) olduğu görülmüştür. Maksimum yer değiştirme 10.86 mm ile dairesel membranda görülmüş olup, en az yer değiştirme 3.63 mm ile en/boy oranı 3 olan eliptik membranda görülmüştür. Aynı yükler altında PVP içermeyen membranın PVP içerene göre daha küçük yer değiştirmeler ve daha az gerilme gösterdiği görülmüştür. PVP içermeyen membranın akma ve kopma için daha büyük yükler gerektirdiği dolayısıyla PVP içermeyen membranın daha iyi mekanik özelliklere ve daha iyi mukavemete sahip olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada, gözenek oluşturucu olarak PVP polimerinin membranlarda kullanımının geçirgenliği arttığı fakat

membranda PVP içermeyene göre daha fazla gözenek oluşumu gerçekleştiği için membranın mekanik mukavemetini zayıflattığı sonucuna varılmıştır [120].

Membranların mekanik dayanımını inceleyen literatürdeki çalışmalar değerlendirildiğinde membran üretiminden sonra genel olarak aşağıdaki konuların araştırıldığı görülmüştür:

- Saf membranlar ile içerisine farklı oranlarda nanomalzeme ilave edilen membranların elastisite modülü, çekme mukavemeti, kopma uzaması gibi parametreler açısından karşılaştırılması ve nanomalzemelerin membran mukavemetine etkisi,
- Membran üretiminde gözenek oluşturucu olarak kullanılan polimerik PVP, PEG gibi katkı maddelerinin üretimde miktarlarının ya da molekül ağırlıklarının artmasının membran mukavemetine etkisi,
- Membranların gözeneklilikleri ile mukavemetlerinin ilişkisi.

Sonuç olarak; membran üretimi ve karakterizasyonu çalışmalarına literatürde rastlanırken, membranın karakterizasyonundan elde edilen verilerin membranın mekanik davranışının modellenmesinde kullanılmasına ilişkin çalışma çok azdır.

# 3. MALZEME VE YÖNTEM

Deneysel çalışmalar dört ana aşama altında gerçekleştirilmiştir. Bu aşamalar sırasıyla şöyledir:

- Membranların üretiminin gerçekleştirilmesi,
- Membranların karakterizasyonunun gerçekleştirilmesi,
- Membranların saf su geçirgenlik testi ile akılarının ve permeabilitelerinin belirlenmesi,
- Membranların sonlu elemanlar yöntemiyle modellenmesi.

## 3.1 KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER

Membran üretim çalışmaları sırasında, Solvay marka 62000-64000 Da moleküler ağırlığa sahip polietersülfon (PES) ve 300000-320000 Da mokeküler ağırlığına sahip poliviniliden florür (PVDF) ile Sigma-Aldrich marka 10000 Da moleküler ağırlığa sahip polivinilpirolidon (PVP) polimerleri kullanılmıştır. Solvent olarak ise Asland marka N-metil-2-pirolidin (NMP) kullanılmıştır.

Membran üretiminde kullanılan kimyasallar Tablo 3.1'de verilmiştir.

**Tablo 3.1:** Membran üretiminde kullanılan kimyasallar.

| Kimyasal Adı | Markası | Moleküler Ağırlığı (Dalton) | Kullanım Amacı |
|---|---|---|---|
| **Polietersülfon (PES)** | Solvay | 62.000 – 64.000 | Polimer |
| **Polivinilidenflorür (PVDF)** | Solvay | 300.000 – 320.000 | Polimer |
| **Polivinilpirolidon (PVP)** | Sigma-Aldrich | 10.000 | Gözenek Oluşturucu |
| **N-Metil-2-piroliden (NMP)** | Asland | - | Çözücü |
| **Nano $SiO_2$ (Füme)** | Wacker | - | Nanomalzeme |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Halloysit nanotüp (HNT)** | ESAN A.Ş | - | Nanomalzeme |

## 3.2 MEMBRAN ÜRETİMİ

### 3.2.1 Saf Membranların Üretimi (PES/PVP/NMP ve PVDF/PVP/NMP)

Çözeltisi hazırlamadan önce PES, PVDF ve PVP polimerleri 24 saat 100°C'lik etüvde kurutulmuştur. %16'lık PES/PVP ve %16'lık PVDF/PVP dop çözeltilerinin hazırlanması için çözelti şişelerine 76 g NMP solventi eklenmiş ve manyetik ısıtıcılı karıştırıcı üzerinde konmuştur. PES polimeri için ısıtıcının sıcaklığı 60°C'ye; PVDF polimeri için 70°C'ye ayarlanmıştır. 200 rpm karıştırma hızında 60°C'de ve 70°C'de karışan NMP solventlerinin içine topak oluşumunu mümkün olduğunca azaltmak için her birine 8 gram PVP yavaş yavaş eklenmişir. PVP, membran bünyesinde bulunan gözeneklerin düzenli ve verimli bir şekilde meydana gelmesinin temini amacıyla kullanılmıştır. NMP ve PVP karışımında homojen bir görünüm oluşuncaya kadar karıştırma işlemi sürdürülmüştür. Yaklaşık 2 saat sonra homojen görünüm alan çözeltilere 16 gram PES ve 16 gram PVDF polimerleri yavaş yavaş eklenmiştir ve çözeltiler 1 gün boyunca 200 rpm'de 60°C've 70°C sıcaklıklarda karıştırılmaya devam edilmiştir. Tamamen homojen hale gelen çözeltilerin sıcaklığı oda sıcaklığına gelene kadar bekletilmiş ve membran döküm işlemine geçilmişir. SHEEN marka düz plaka membran döküm cihazı kullanılarak bıçak kalınlıkları 130 ve 150 µm ayarlanmıştır. Cam tabakanın üzerine polietilen tereftalattan (PET) üretilmiş destek tabakası bantlanarak membran döküm cihazına yerleştirilmiş, cihazın vakumu çalıştırılmıştır ve 80 mm/sn döküm hızında destek tabakalı 130 ve 150 µm kalınlıklara sahip PES ve PVDF membranlar dökülmüştür. Mekanik dayanım testlerinde kullanılmak üzere destek tabakası kullanılmadan direkt cam tabaka üzerine 130 µm kalınlıkta PES ve PVDF polimer çözeltileri dökülmüştür. Dökümden sonra cam tabakalar hemen saf su içeren oda sıcaklığındaki su banyosuna (koagülasyon banyosu) daldırılmıştır. Cam tabaka üzerinden ayrılan ve su yüzüne doğru yükselen membranlar ultra saf su içerisinde 1 gün boyunca +4°C'de bekletilmiştir. Membran üretimi işlemlerinden sonra karakterizasyon ve performans ölçümlerine geçilmiştir.

### 3.2.2 Nanomalzeme Katkılı Membranların Üretimi (Nano $SiO_2$ ve Halloysit Nanotüp Katkılı Membranlar)

Nanomalzeme katkılı membranların üretiminde nano $SiO_2$ ve halloysit nanotüp (HNT) olmak üzere iki farklı nanomalzeme kullanılmıştır. Çalışmada nanomalzeme katkılı membran üretimi için kullanılan prosedür, saf membran üretiminde kullanılan prosedürle yüksek benzerlik göstermektedir. Ancak, nanomalzeme katkılı membran üretimindeki prosedür HNT ve nano $SiO_2$ nanomalzemelerinin membran çözeltisi içerisinde homojen dağılımının gerçekleştirilmesi ve nanomalzeme katkılı membran üretiminde sıkça görülen aglomerasyon olayının meydana gelmemesi için sonic prop uygulama ve ultrasonik banyoda bekletme işlemlerinin uygulanması yönünden saf membranların üretimde uygulanan prosedürden farklılık göstermektedir. Çalışmalarda, nanomalzeme katkısız saf membranların üretiminde sabit tutulan 16 gram polimer ve 8 gram PVP miktarı nanomalzeme katkılı membranların üretiminde de sabit tutulmuştur. Polimer çözeltisinin tamamı 100 gram olup çözeltilere ayrı ayrı eklenen $SiO_2$ ve HNT miktarı 1 gram olarak seçilmiş ve 100 gramlık toplam çözelti miktarının sabit kalabilmesi için kullanılan NMP solventinin miktarından 1 gram azaltılmıştır. Başka bir deyişle nano $SiO_2$ ve HNT membran döküm çözeltisinin ağırlıkça %1'ini oluşturmaktadır. Çözeltiye eklenecek nanomalzeme oranına göre kullanım miktarı belirlenen NMP solventi, manyetik ısıtıcılı karıştırıcıda 750 rpm ve 60°C'de karışırken içerisine 1 gram nano $SiO_2$ ve HNT ilave edilmiş ve 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra çözelti, BANDELIN marka sonic prop ile 30 dakika boyunca 90 watt'da, 20°C'de dağıtılmıştır. Daha sonra, 30 dakika boyunca 20°C sıcalıkta EVEREST marka ultrasonik banyoda bekletilmiş ve 1 saat boyunca manyetik ısıtıcılı karıştırıcıda 1000 rpm'de karıştırılmıştır. Nanomalzeme katkılı membran üretiminde nanomalzemenin döküm çözeltisi içerisinde homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak için kullanılan BANDELIN marka sonic prop ve EVEREST marka ultrasonik banyoya ait görüntü Şekil 3.1'de verilmiştir. Ardından, çözelti 300 rpm'de karışırken 8 gram PVP yavaş yavaş eklenmiştir. PVP çözündükten sonra homojen görünüm alan çözeltilere 16 gram PES ve 16 gram PVDF polimerleri yavaş yavaş eklenmiştir. Nano $SiO_2$ ve HNT katkılı membran döküm çözeltilerinin görünümü Şekil 3.2'de gösterilmektedir. PES çözeltileri 60°C'de, PVDF çözeltileri 70°C'de olmak üzere çözeltiler 1 gün boyunca 200 rpm'de karıştırılmaya devam edilmiştir. Nanomalzeme katkılı membran döküm çözeltileri oda sıcaklığına geldiğinde saf membranların dökümünde uygulanan prosedüre uygun biçimde dökülüp koagülasyon banyosuna batırılmıştır. Her çözeltiden destek tabakalı 130 ve 150 µm

kalınlıkta ve destek tabakasız 130 µm kalınlıkta membran elde edilecek şekilde döküm yapılmıştır. Üretilen membranlar +4°C'de bekletilmiştir.




**Şekil 3.1:** Sonic prop ve ultrasonik banyo.




**Şekil 3.2:** Nano $SiO_2$ ve HNT katkılı membran döküm çözeltileri.

Üretilen tüm membranların bileşimi Tablo 3.2'de özetlenmiştir ve üretilen membranların görünümü Şekil 3.3'te gösterilmiştir.

**Tablo 3.2:** Üretilen membranların bileşimi.

| Membran | PES (g) | PVDF (g) | NMP (g) | PVP (g) | $SiO_2$ (g) | HNT (g) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **PES/PVP/NMP** | 16 | - | 76 | 8 | - | - |
| **PVDF/PVP/NMP** | - | 16 | 76 | 8 | - | - |
| **PES/$SiO_2$/PVP/NMP** | 16 | - | 75 | 8 | 1 | - |
| **PVDF/$SiO_2$/PVP/NMP** | - | 16 | 75 | 8 | 1 | - |
| **PES/HNT/PVP/NMP** | 16 | - | 75 | 8 | - | 1 |
| **PVDF/HNT/PVP/NMP** | - | 16 | 75 | 8 | - | 1 |



**Şekil 3.3:** Üretilen membranların görünümü.

## 3.3 MEMBRAN KARAKTERİZASYONU

Farklı polimerler kullanılarak üretimi yapılan membranların karakterizasyonu için yapılan analizler Tablo 3.3'te verilmektedir.

**Tablo 3.3:** Membran karakterizasyonu için yapılan analizler.

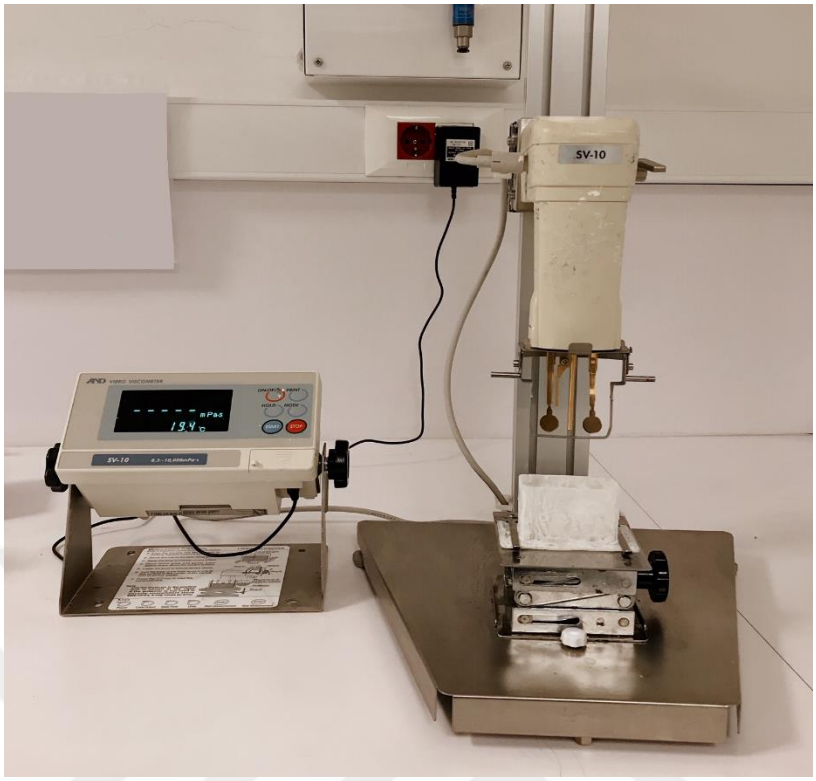
| Analiz | İncelenen Parametre |
|---|---|
| Viskozite | Membran üretimi faz inversiyon yöntemi ile yapılacaksa polimer çözeltisinin viskozitesi önem taşımaktadır. Membran dökümünden önce polimer çözeltilerinin viskozite ölçümü yapılmıştır. |
| Temas açısı | Sulu çözeltilerin taşınımını arttığından membranlarda hidrofilisite önem taşımaktadır. Membranların hidrofilik/hidrofobik özelliği incelenmiştir. |
| Su tutma kapasitesi | Membranların su ihtivalarının belirlenmesi amacıyla su tutma kapasitesi ölçümleri yapılmıştır. |

| | |
|---|---|
| Zeta potansiyeli | Özellikle membran kirlenmesinde önem taşıyan yüzey yükünün analizi yapılmıştır. |
| Por boyutu analizi | Membranların ait olduğu membran grubunun bulunması için por boyutu analizi yapılmıştır. |
| Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) | Membran morfolojisinin belirlenmesini sağlayan SEM ile üretimi yapılan membranların yüzey görüntüleri alınarak oluşan porlar ve por boyutları incelenmiş ve görüntüler por boyutu analizi ve geçirgenlik testlerinin sonuçlarıyla ilişkilendirilmiştir. |
| Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR) | Membranların içerdiği moleküler bağlar ve fonksiyonel grupların belirlenmesi için FTIR analizi yapılmıştır. |
| Dinamik Mekanik Analiz | Membranların mekanik dayanımlarını belirlemek için Young modülü ve kopma dayanımı incelenmiştir. |

### 3.3.1 Viskozite Ölçümü

Membranların dökümü gerçekleştirilmeden önce, hazırlanan her membran çözeltisi için viskozite ölçümü gerçekleştirilmiştir. Viskozite ölçümlerinde AND-Vibrometer marka cihaz (viskozimetre) kullanılmıştır. Cihazın kalibrasyonu ultra saf su kullanılarak yapıldıktan sonra, ölçüm hücresi her ölçüm öncesi polimer çözeltilerinin yapışmasını engellemek amacıyla parafilm ile kaplanmıştır. Oda sıcaklığındaki membran çözeltileri, parafilm ile kaplı olan ölçüm hücresine dökülmüş ve ölçüm gerçekleştirilmiştir.

Viskozite ölçümlerinin yapıldığı cihaz Şekil 3.4'te gösterilmektedir.

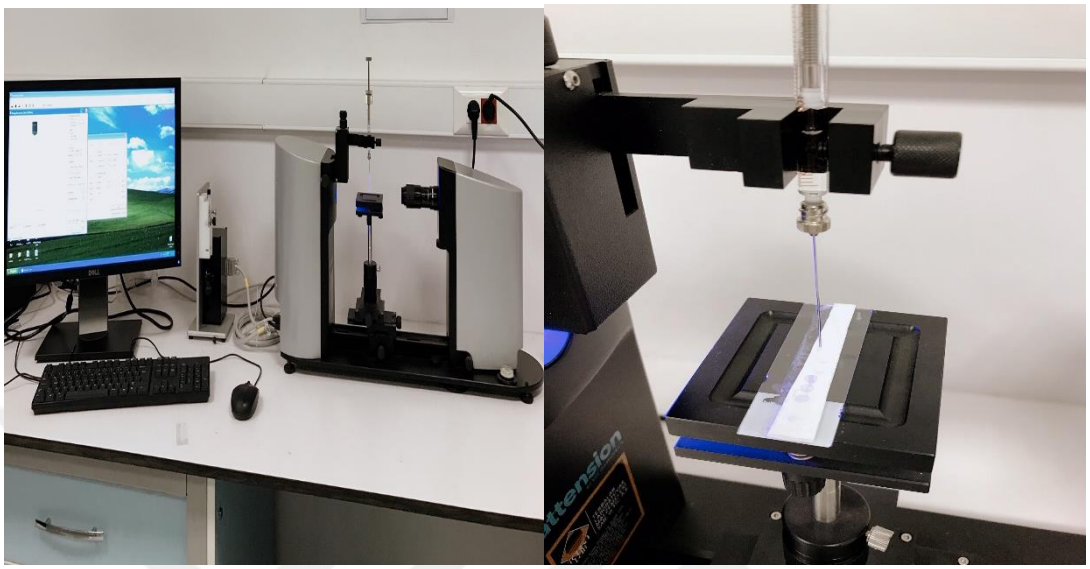



**Şekil 3.4:** Viskozimetre

### 3.3.2 Temas Açısı

Temas açısı, katı yüzey ile bu yüzeye temas eden sıvı veya buhar ara yüzünün üst kısmı arasında kalan açıdır. Temas açısı ölçümleri, bir malzemenin hidrofilik ya da hidrofobik niteliğini tanımlamak için kullanılan geleneksel bir karakterizasyon yöntemidir. Temas açısı ölçümü ile membran yüzeyinin hidrofilik/hidrofobik davranışına karar verilebilmektedir. Eğer damlatılan sıvı ve yüzey arasındaki etkileşim düşükse, düz bir yüzey üzerinde sıvı damlacık ile yapılan temas açısı değeri 90º'den büyük olur ve bu durumda malzeme hidrofobik olarak kabul edilir. Temas açısı değeri 90°'den küçük olan durumda ise malzeme hidrofilik kabul edilir. Dolayısıyla membranlarda düşük temas açısı değerleri tercih edilen değerler olmaktadır. Üretilen membranların hidrofilik/hidrofobik özelliklerini belirlemek amacıyla KSV Attension marka Theta model temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır. Temas açısı ölçümleri, ultra saf su damlatılması yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Cihaz her bir membran numunesi için en az 10 ölçüm yaparak ortalama değer vermektedir ve ölçüm sonucunda numunenin değeri ile ortalama standart sapma değeri alınabilmektedir. Cihazın ortalama olarak verdiği temas açısı ölçümleri her bir membran için en az 5 defa tekrar edilmiş olup ortalama alınarak her membrana ait temas açısı değeri hesaplanmıştır.

Temas açısı ölçümlerinin yapıldığı cihaz ve temas açısı ölçülen membran numunesi Şekil 3.5'te gösterilmektedir.



**Şekil 3.5:** Temas açısı ölçüm cihazı ve ölçümü yapılan membrana ait görüntü.

### 3.3.3 Su Tutma Kapasitesi

Üretilen membranların su tutma kapasitesinin belirlenmesi için membranlar önce 24 saat ultra saf suda bekletilmiştir. Ardından, membranlar kurutma kağıdı ile kurulandıktan sonra tartılmıştır. Kurulanan membranlar, 45°C'deki etüvde 48 saat bekletilmiştir. Etüvden çıkarılan membranlar tekrar tartılmıştır ve iki tartım sonucunun farkına göre membranların su tutma kapasiteleri yüzde olarak (%) belirlenmiştir.

### 3.3.4 Zeta Potansiyeli

Membranın elektrokinetik özellikleri, membran yüzeyinin elektriksel karakterini göstermektedir. Membranların elektrokinetik özelliklerinin tespiti; işletme koşullarının ve membranların yıkanmaları için gerekli ajanların belirlenmesinde önem taşımaktadır. Membranların elektrokinetik özelliklerini belirlemek amacı ile yüzey yükleri ölçülmekte olup membranların yüzey yükü analizi; zeta potansiyeli ölçümü yapılarak belirlenebilmektedir.

Zeta Potensiyeli ölçümlerinin yapıldığı cihaz Şekil 3.6'da gösterilmektedir.



**Şekil 3.6:** Zeta potansiyeli ölçüm cihazı.

### 3.3.5 Por Boyutu Analizi

Üretimi yapılan membranların por boyutlarının belirlenmesi için porometre ölçümleri Quantachrome 3G Porometer cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümde kullanılan cihaz gaz basıncının nemlendirici sıvıyı numunenin gözeneklerinden uzaklaştırma metoduyla çalışmaktadır. Daha büyük porlar, küçük porlarla karşılaştırıldığında daha az basınca ihtiyaç duyarlar. Dolayısıyla, por boşluklarındaki basınç ile por çapı arasında ters bir orantı vardır. Por çapları Washburn denklemi kullanılarak otomatik olarak bilgisayarda hesaplanmaktadır. Tüm porların aynı numune üzerinde ulaşılabilen en yüksek basınca kadar önce ıslak ölçümü daha sonra kuru ölçümü sonucunda tüm porlarda boşluk oluşturulur. Elde edilen veri setlerinden gözenek çapı parametreleri, gözenek çapı dağılımları ve gaz permeabilitesi hesaplanabilmektedir.

Por boyutu analizlerinde kullanılan cihaz Şekil 3.7'de gösterilmektedir.




**Şekil 3.7:** Porometre cihazı.

### 3.3.6 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Membranların morfolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla FEI marka Quanta Feg 250 model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile analizler gerçekleştirilmiştir. Üretilen membranların SEM cihazıyla yüzey görüntüleri çekilmiştir. SEM cihazındaki ölçümler kuru şartlarda gerçekleştiği için ultra saf su içerisinden çıkarılan membranlar etanol/su karışımı içeren çözeltilerle yıkanıp oda sıcaklığında kurutulmuştur. Sırasıyla %30, %60 ve %100 etanol/su karışımı içeren çözeltiler yıkama için kullanılmıştır. Yıkama ve kurutma işlemi tamamlandıktan sonra, membran numuleri cihaza ait numune hücresine yerleştirilerek yüzeyleri Au-Pt ile belirli voltaj ve sürede kaplanmıştır.

Ölçümlerin yapıldığı SEM cihazı Şekil 3.8'de gösterilmektedir.



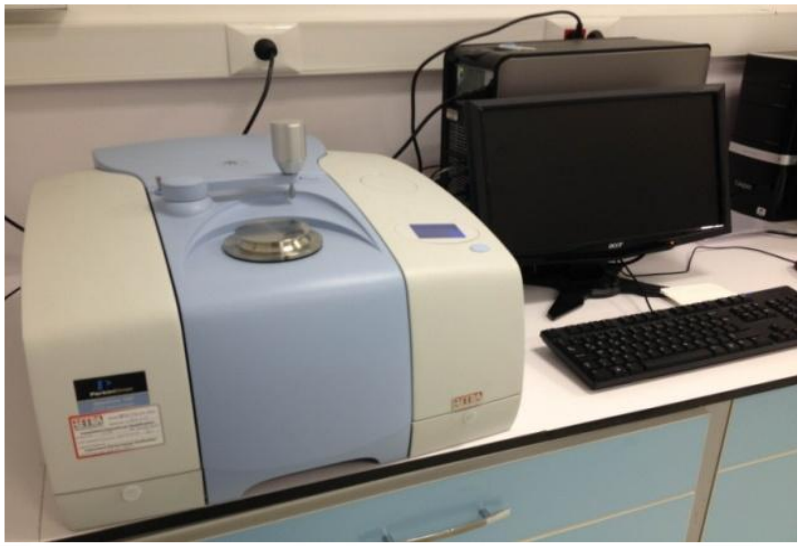
**Şekil 3.8:** SEM ve Au-Pt kaplama cihazı.

### 3.3.7 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi

Fourier Transform Infrared (Kızılötesi) spektroskopisi, organik veya inorganik bileşiklerin karakterizasyonunda kullanılan bir araçtır ve matematiksel Fourier dönüşümü (FT) metoduyla ışığın kızılötesi yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçmektedir. Belirli moleküller kızılötesi ışığa maruz kaldığı zaman belirli frekanslarda ($cm^{-1}$) moleküler bağ titreşim sinyalleri verdiklerinden kızıl ötesi spektrum frekanslara karşılık gelen absorpsiyon pikleri ile ölçülen numunenin parmak izini göstermektedir. Elde edilen veriler farklı moleküler bağların oluşturduğu farklı frekansları temsil etmektedir.

Işık kaynağından ayrılıp ışın ayırıcıya ulaşır. Işın ayırıcıda, sabit ve hareketli aynanın her ikisine de ışın gönderilir. Aynalara gönderiler ışınlar yansıyarak ışın ayırıcıya tekrar geri döner ve ardından örneğe gider. Örnek ile etkileşen ışının yapısı heterokromatiktir. Kızılötesi spektroskopisinde monokromatörden geçirilen ışın tek dalga boyuna (monokromatik yapı) indirilir. Ardından, örnek ile etkileşen ışın algılayıcılar vasıtasıyla algılanır. Son olarak, bilgisayarın ölçebileceği anlamlı sinyallere dönüştürülür.

FTIR analizinde kullanılan cihaz Şekil 3.9'da gösterilmektedir.



**Şekil 3.9:** FTIR cihazı.

### 3.3.8 Mekanik Dayanım

Üretilen düz-plaka membranların mekanik dayanımların test edilebilmesi için SII Nanotechnology DMS6100 (200Hz) cihazı kullanılmıştır. Destek tabakasız membran numunesi belirli ölçülerde kesilerek cihazdaki iki sıkıştırma haznesi arasına yerleştirilmiştir. Bu uygulama; frekansa (titreşim hızı) ve kuvvete (numuneye enerji girişi) sahip olan, dönerek (tipik olarak ileri ve geri) ve lineer olarak (tipik olarak aşağı ve yukarı) hareket eden elektrik motorunun kullanımıyla gerçekleştirilmektedir. Ölçümü yapılan numunenin eni ve kalınlığı programa girilerek ölçüm yapılmaktadır. Numunenin boyu ise cihaz tarafından ölçülmektedir. Numunenin kopma noktası ölçümün bittiği noktadır. Mekanik dayanım testi sonucunda, numunenin kopma noktasındaki kuvveti ($N/mm^2$), uzaması (%) ve Young modülü değerleri elde edilmektedir.

Mekanik dayanım testinde kullanılan cihaz ve ölçümün tamamlandığı aşamadaki numunenin durumu Şekil 3.10'da gösterilmektedir.




**Şekil 3.10:** DMA cihazı ve membranın kopma anı.

## 3.4 MEMBRANLARIN SAF SU GEÇİRGENLİK (PERMEABİLİTE) TESTİ

Birim zamanda ve birim basınç altında birim membran alanından geçen su miktarı olarak tanımlanan membran geçirgenlik değeri (R); aşağıda verilen formülle hesaplanmaktadır:

$$R = \frac{J}{\Delta P}$$

Geçirgenlik formülünde kullanılan semboller şunları ifade etmektedir;

R: Geçirgenlik ($L/m^2.sa.bar$)

J: Akı ($L/m^2.sa$)

ΔP: Basınç (bar)

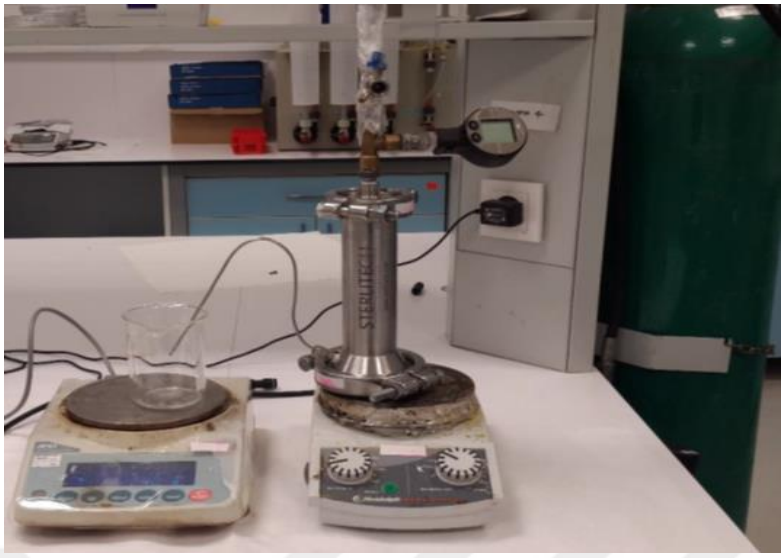
Permeabilite testi, Sterlitech HP4750 marka sürekli karıştırılan dead end filtrasyon sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan filtrasyon sistemine ait teknik özellikler Tablo 3.4'te verilmektedir.

**Tablo 3.4:** Filtrasyon sisteminin teknik özellikleri.

| Parametre | Değer |
|---|---|
| Aktif membran alanı | 14,6 $cm^2$ |
| Maksimum hacim | 300 ml |
| Maksimum sıcaklık | 120°C |
| Maksimum basınç | 69 bar |

Permeabilite testi öncesinde, üretilen membranların gözeneklerinin açılması amacıyla membranlara 5 bar basınç altında saf su filtrasyonu ile akı değerleri sabitlenene kadar sıkıştırma işlemi uygulanmıştır. Sıkıştırma işleminde, üretilen düz-plaka membranlar uygun boyutta kesilerek filtrasyon sistemindeki filtrasyon hücresine yerleştirilmiştir. Filtrasyon hücresine 300 ml saf su eklendikten sonra yarım saat boyunca 5 bar sabit basınç altında saf su akışı izlenmiştir. Sıkıştırma işlemi tamamlandıktan sonra, filtrasyon hücresi tekrar saf su ile doldurulmuş ve 1 bar, 1,5 bar ve 2 bar olmak üzere 3 farklı basınç altında her basınç değerinde 11 dakika boyunca filtrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Hassas tartı ile elde edilen veriler bilgisayar ortamına aktarılmıştır. Hesaplanan akılara ve basınç değerlerine ilişkin grafik Microsoft Excel'de oluşturulduktan sonra, lineer regresyon yöntemi ile grafikteki noktalar arasında bir doğru çizilmesiyle y=ax+b şeklinde doğru denklemi elde edilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden membranın geçirgenlik değeri bulunmuştur. Üretilen her membrandan 3 adet membran örneği kesilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Her membran için elde edilen üç değerin ortalaması alınarak membranlara ait akı değerleri bulunmuş ve tek bir membran için permeabilite değeri grafikten hesaplanmıştır.

Permeabilite deneylerinin yapıldığı filtrasyon sistemi Şekil 3.11'de ve sistemin kurulumu Şekil 3.12'de gösterilmektedir.



**Şekil 3.11:** Permeabilite filtrasyon sistemi.



**Şekil 3.12:** Filtrasyon sisteminin kurulumu.

## 3.5 NANOKOMPOZİT MEMBRANLARIN ELASTİSİTE MODÜLÜNÜN MORİ-TANAKA HOMOJENLEŞTİRME YÖNTEMİ İLE HESAPLANMASI

Bu çalışmada, nano $SiO_2$ (füme) ve halloysit nanotüp (HNT) katkılı nanokompozit membranların elastisite modüllerinin belirlenmesi için Mori-Tanaka homojenizasyon yöntemi kullanılmıştır. Hesaplamalar Digimat ticari yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Öncelikle, nanokompozit bir membran incelendiğinden dolayı matris malzemesi ve takviye malzemesinin

özellikleri programa tanıtılmıştır. İncelenen nanokompozit membranlarda PES ve PVDF polimerleri membran matrisini oluştururken, HNT ve nano $SiO_2$ membran takviye malzemelerini oluşturmaktadır.

PES ve PVDF polimerlerine ait yoğunluk değerleri, membran üretiminde kullanılan Solvay marka PES ve PVDF polimerlerine ilişkin teknik bilgilerin yer aldığı dökümandan belirlenmiştir. PES 130 ve PVDF 130 için yoğunluk değerleri sırası ile 1370 kg/m$^3$ ve 1800 kg/m$^3$ olarak programa girilmiştir. Saf polimerik membranlara ait elastisite modüllerinde ise, bölüm 3.3.8'de anlatıldığı şekilde yapılan mekanik dayanım testi sonucunda elde edilen PES 130 ve PVDF 130 membranları için sırasıyla 8,703 MPa ve 10,501 MPa olarak elde edilen değerler kullanılmıştır. Tablo 2.5'te yer alan HNT'lere ait tipik analiz verilerinin yararlanarak, HNT'lerin yoğunluk, elastisite modülü, boy/çap oranı, ortalama por çapı değerleri tespit edilmiştir. HNT takviye maddesi için boy/çap oranı 30 olarak, ortalama por çapı ise 50 nm olarak seçilmiştir. HNT için elastisite modülü ve yoğunluk değerleri ise sırasıyla 140 GPa ve 2365 kg/m$^3$ olarak programa girilmiştir. Wacker marka $SiO_2$'ye ait teknik bilgilerin yer aldığı dökümandan nano $SiO_2$ için yoğunluk 1200 kg/m$^3$; elastisite modülü ise 70 GPa olarak programa girilmiştir.

Nanokompozit membranların üretiminde; 16 gram polimer (PES ve PVDF), 8 gram PVP, 75 gram solvent (NMP) ve 1 gram nanomalzeme (HNT ve nano $SiO_2$) kullanıldığından 100 gramlık çözeltinin 1 gramını nanomalzeme oluşturduğu için programda HNT ve nano $SiO_2$ katkı malzemelerinin oranı ağırlıkça %1 olarak seçilmiştir.

Çalışmada, nano $SiO_2$ ve HNT içeren nanokompozit PES ve PVDF membranlara uygulanan Mori-Tanaka homojenizasyon işlemi;

- Polimerden oluşan membran matrisinin lineer elastik davranış gösterdiği, homojen ve izotropik yapıda olduğu,
- Katkı malzemesi olarak kullanılan HNT ve nano $SiO_2$ nanomalzemelerinin lineer elastik davranış gösterdiği, homojen ve izotropik yapıda olduğu ve yapı içerisinde rastgele bir dağılıma sahip olduğu,
- Kompozit malzemenin izotropik karakterde olduğu ve lineer elastik davranış gösterdiği kabulü ile yapılmıştır.

Son olarak, destek tabakasız 130 μm kalınlığında PES ve PVDF membranların her biri 1 gram nano $SiO_2$ ve 1 gram HNT içermek üzere toplam dört membrana ait elastisite modülü Mori-Tanaka homojenleştirme yöntemiyle yaklaşık olarak belirlenmiştir.

## 3.6 MEMBRANLARIN SONLU ELEMANLAR YÖNTEMİYLE MODELLENMESİ

Bu tez çalışmasının sayısal bölümü, üretilen ve karakterize edilen membranların bir sonlu eleman modelinin oluşturulmasını kapsamaktadır. Sayısal çalışmada, membran geometrisinin mekanik davranışa etkisi incelenmiştir.

Geleneksel malzemeler için genellikle lineer elastik bir model kullanılmakta olup bu model, polimerik membran malzemesi için doğru bir malzeme modeli değildir [120]. Polimerler, gerilme-birim uzama ilişkileri açısından doğrusal olmayan (non-lineer) bir yapıya sahip olup metallere kıyasla daha yumuşak olduklarından küçük yükler altında büyük deformasyonlar gösterdiklerinden bu çalışmada, doğrusal olmama durumu olan büyük deformasyonlar söz konusudur. Ayrıca, analizi yapılacak malzemenin özellikleri gerilme-birim uzama davranışını önemli ölçüde etkilediğinden modellemede membranın ne tür bir malzeme olarak kabul edildiği de önem taşımaktadır. Malzemeler izotropik veya anizotropik özellikte modellenebilir. Tüm yönlerde aynı özelliklere sahip malzemeler izotropik; farklı yönlerde değişik özelliklere sahip malzemeler ise anizotropik malzemelerdir. Anizotropik malzemelerde anizotropiklik derecesine göre birçok malzeme sabiti bulunurken, izotropik malzemelerde birbirinden bağımsız iki malzeme sabiti bulunur. Yapılan analizlerin çoğunda malzemenin lineer ve homojen özellikte olduğu varsayılarak Poisson oranı ve elastisite (Young) modülü dikkate alınır. Bu çalışmada, modelleme yapılırken membranlar homojen izotropik bir malzeme olarak kabul edilmiştir.

Modellemenin yapılabilmesi için ilk olarak, 130 μm kalınlığında üretilen destek tabakasız saf PES ve PVDF membranların karakterizasyon bölümünde yapılan mekanik test sonucunda elde edilen gerilme-birim uzama grafiklerinden elastisite (Young) modülü ve kopma dayanımları hesaplanmıştır. Ağırlıkça %1 nano $SiO_2$ ve HNT içeren destek tabakasız nanokompozit PES ve PVDF membranların öncelikle Bölüm 3.5'te anlatıldığı şekilde elastisite modülleri Mori-Tanaka homojenleştirme yöntemiyle belirlenmiştir. Saf membranlar için mekanik test sonucunda elde edilen veriler ve nanokompozit membranlar için Mori-Tanaka homojenleştirme

yöntemiyle elde edilen veriler ile membranlar için 0,35 olarak belirlenen Poisson oranı SolidWorks programında girdi olarak kullanılmış ve membranlar doğrusal olmayan (nonlineer) statik analiz yapılarak sonlu elemanlar modelleriyle incelenmiştir. Çalışmada, membran malzemeleri elastoplastik ve izotropik bir malzeme olarak ele alınmıştır. Sayısal analizde; aynı yüzey alanı, aynı yük ve sınır koşulları altında geometrik şeklin mekanik davranış üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla saf ve nanomalzeme katkılı PES ve PVDF membranları için çeşitli geometrik şekiller seçilmiştir. Altıgen, dairesel, kare ve 12 farklı en/boy oranına sahip elips olmak üzere her bir membran için toplam 15 geometrik şekil oluşturulmuştur ve en/boy oranı bu çalışma kapsamında ayrıntılı olarak incelenmiştir. Sayısal analizde, her bir membran yüzeyinde toplam yükün eşit olması amacıyla membranlara uygulanan basınç ve membranların yüzey alanı tüm geometrik şekiller için aynı seçilmiştir. Membranların sayısal analizinde, kabuk (shell) elemanları üçgen şeklinde parabolik (ikinci dereceden) şekil fonksiyonları ile tanımlanmış, eleman başına altı düğüm noktası oluşturulmuş ve bir elemanın ortalama kenar uzunluğu 2 mm olarak seçilmiştir. Membranlar dış kenarlarından ankastre mesnetler ile sabitlenmiştir ve membranların ön yüzeylerine düzgün dağılmış bir biçimde 3500 $N/m^2$ değerinde basınç uygulanmıştır. Aynı sınır koşullarına sahip seçilen bu geometrik şekiller arasında en iyi şeklin belirlenmesi için membranlar; eşdeğer gerilme (Von Mises), yer değiştirme ve eşdeğer birim şekil değiştirme olmak üzere üç farklı parametre açısından karşılaştırılmış, görselleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

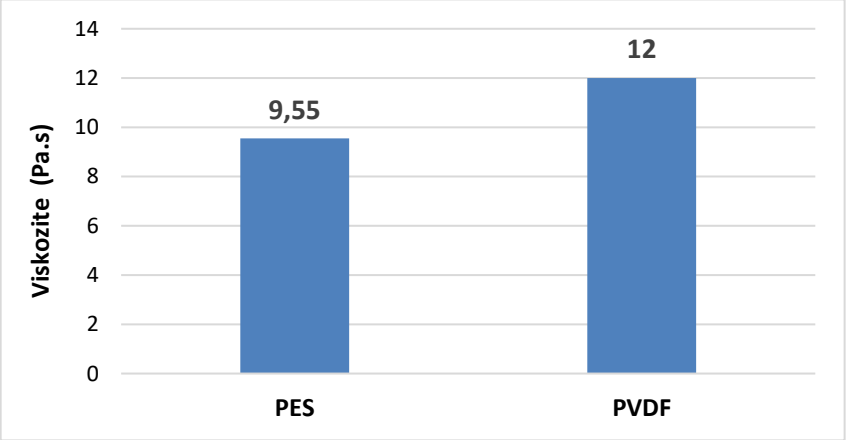
# 4. BULGULAR

## 4.1 MEMBRANLARIN KARAKTERİZASYON SONUÇLARI

Bu tez kapsamında PES ve PVDF polimerleri ve PVP gözenek oluşturucusu kullanılarak faz inversiyon yöntemi kullanılarak farklı kalınlıklara sahip membranlar üretilmiştir.

### 4.1.1 Membran Çözeltilerinin Viskozite Ölçüm Sonuçları

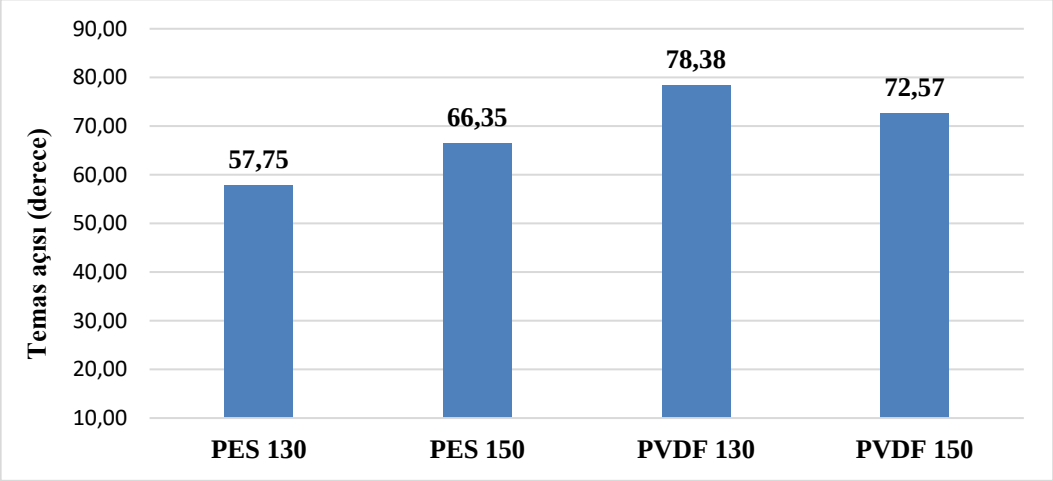
Faz inversiyon yöntemi ile membran üretimi gerçekleştirilecekse döküm çözeltisinin viskozitesi önemli olmaktadır. Döküm çözeltisinin viskozitesi solvent ve polimer türünden, kullanılan polimerin molekül ağırlığından, polimerin konsantrasyonundan, PVP gibi gözenek oluşturucu polimerlerin kullanılmasından ve sıcaklıktan etkilenir. Döküm çözeltisindeki solvent miktarı arttıkça viskozite düşmekte; polimer konsantrasyonu arttıkça viskozite artmaktadır. Viskozitenin artması durumunda solvent ve polimer arasındaki difüzyon hızı azalmaktadır ve viskozitesi daha fazla olan membran çözeltileriyle daha kontrol edilebilir bir oluşum elde edilmektedir. Membran çözeltilerine ait viskozite ölçüm sonuçları Şekil 4.1'de gösterilmektedir. PVDF içeren döküm çözeltisinin viskozitesinin PES içerene göre daha fazla olduğu görülmektedir. PES içeren polimer çözeltisinin 24,8°C'de 9,55 Pa.s; PVDF içeren polimer çözeltisinin 25,5°C'de 12 Pa.s viskozite değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Ölçümde kullanılan; eşit miktarda polimer ve PVP ilave edilmiş, yaklaşık olarak aynı sıcaklıkta ölçülmüş polimer çözeltilerinin birbirlerinden farkı çözeltilere eklenen polimerlerin türü (PES ve PVDF) ve polimerlerin moleküler ağırlıklarıdır. Polimerik çözeltilerin viskozitesinin moleküler ağırlığa ve konsantrasyona bağlı olduğu bilgisi göz önünde bulundurulduğunda, yüksek moleküler ağırlığa sahip PVDF içeren polimer çözeltisinde viskozitenin daha yüksek olması beklenen bir sonuçtur. Ayrıca, yüksek viskoziteye sahip PVDF polimeri ile PES'e göre daha dayanıklı membran elde edilmiştir.




**Şekil 4.1:** Membran çözeltilerinin viskozite ölçüm sonuçları.

### 4.1.2 Temas Açısı Ölçüm Sonuçları

Temas açısının düşük olması diğer bir deyişle membranın hidrofilitesinin arttırılması önemlidir. PES ve PVDF polimerleri kullanılarak üretilen farklı kalınlıklara sahip (130 ve 150 µm) her bir membranın ortalama 6 kez temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Temas açısı değerleri ve standart sapmalar göz önünde bulundurularak birbirine en yakın 3 ölçümün ortalaması alınarak her bir membrana ait temas açısı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2'de gösterilmektedir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında, PES membranların PVDF membranlara göre temas açısı değerlerinin daha düşük olduğu yani daha hidrofilik özellikte olduğu görülmüştür. Ancak, üretilen membranların saf su geçirgenlik ve temas açısı sonuçları birbiriyle paralellik göstermemektedir. Yani PES membranların hidrofilik özelliği daha fazla (temas açısı daha düşük) olmasına rağmen PES membranların PVDF membranlara göre saf su geçirgenlikleri daha düşüktür. Bunun nedeninin, saf su geçirgenlik ölçümlerinin membranın yüzey yapısıyla ilgili olmasının yanında por yapısıyla da ilgili olduğundan ancak temas açısı ölçümlerinin ise membranın yüzeyinde yapılan bir işlem olduğu için yalnızca membran yüzeyi hakkında bir fikir verebilmesinden ve membran yüzeyindeki durumlardan (pürüzlülük gibi) etkilenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca ölçüm sonuçlarına bakarak polimerlerin moleküler ağırlıkları arttıkça daha hidrofobik özellikte membranların elde edilebileceği de söylenebilir.



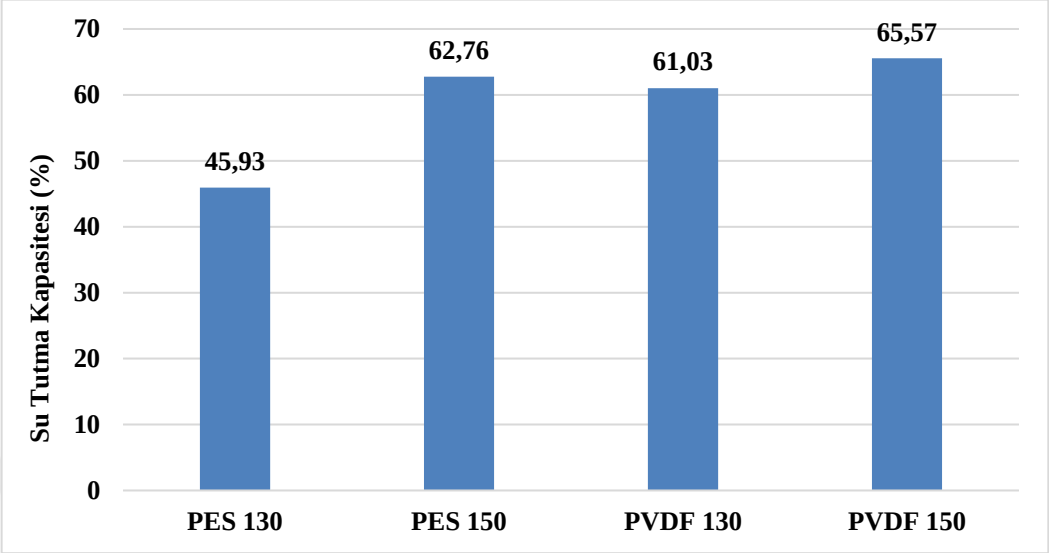

**Şekil 4.2:** Temas açısı ölçüm sonuçları.

### 4.1.3 Su Tutma Kapasitesi Sonuçları

Membranların su tutma kapasitesi ölçümleri bölüm 3.3.3'te anlatıldığı şekilde ıslak ve kuru haldeki ağırlıklarının arasındaki farkın hesaplanmasıyla gerçekleştirilmiştir (Tablo 4.1). Membranların su tutma kapasitesilerine göre karşılaştırılması Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Üretilen membranlar karşılaştırıldığında içeriğinde en fazla su ihtiva eden membranın PVDF 150; en az su ihtiva eden membranın ise PES 130 olduğu görülmüştür. PES ve PVDF polimerinden üretilen membranlarda kalınlık arttıkça membranların su içeriğinin de arttığı tespit edilmiştir. Aynı kalınlıklara sahip membranlar karşılaştırıldığında ise PVDF membranların su tutma kapasitesinin PES membranlara göre daha fazla olduğu belirlenmiştir.

**Tablo 4.1:** Membranların % su tutma kapasitelerinin belirlenmesi.

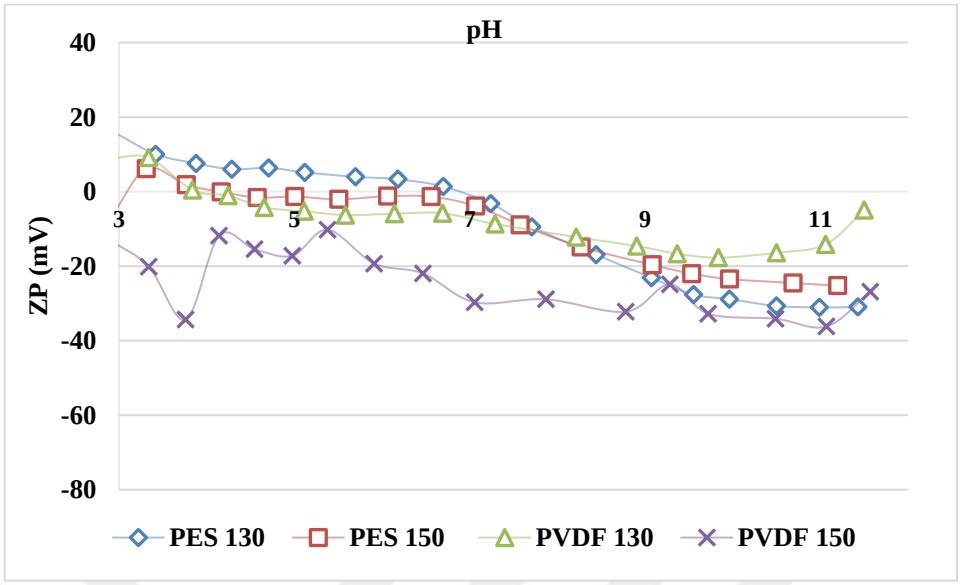
| Membran | İlk ağırlık (g) | Son ağırlık (g) | Su tutma Kapasitesi (%) |
|---|---|---|---|
| PES 130 | 0,0873 | 0,0472 | 45,93 |
| PES 150 | 0,3499 | 0,1303 | 62,76 |
| PVDF 130 | 0,1812 | 0,0706 | 61,03 |
| PVDF 150 | 0,2864 | 0,0986 | 65,57 |




**Şekil 4.3:** Su tutma kapasitesi sonuçları.

### 4.1.4 Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları

Membranlara ait zeta potansiyeli ölçüm sonuçları Şekil 4.4'te gösterilmektedir. Zeta potansiyeli değerinin, PES 130 membranında pH 7,2 değerinden itibaren negatif değerlere düşerken; PES 150 membranında pH 4,1 değerinden itibaren düştüğü belirlenmiştir. PES membranların kalınlığının artması ile birlikte, pH'ın 8 üzerinde olduğu pH değerlerinde yüzey yüklerinin negatifliği azalmıştır. PVDF 130 membranı aynı kalınlığa sahip PES 130 membranı ile karşılaştırıldığında, PVDF membranın PES membrana göre yüzey yükünün pH'ın yaklaşık 8 olduğu duruma kadar daha negatif olduğu, bu pH değerinden sonra ise daha pozitif olduğu tespit edilmiştir. PVDF 150 membranının zeta potansiyeli ölçümlerinde meydana gelen aşırı sapmalardan dolayı değerlendirilmeye alınmamıştır.




.

**Şekil 4.4:** Zeta potansiyeli ölçüm sonuçları.

### 4.1.5 Por Boyutu Analizi Sonuçları

Üretilen PES 130, PES 150, PVDF 130 ve PVDF 150 membranların minimum por çapları ölçülmüş ve ölçüm sonuçları bu membraların basınç sürücülü membranlardan hangi sınıfa dahil olduğunun belirlenmesinde kullanılmıştır. Tablo 4.2'de her bir membran için belirlenen minimum por çapı boyutları verilmektedir. Minimum por çapı sonuçlarından, üretilen tüm membranların basınç sürücülü membranlardan mikrofiltrasyon (MF) sınıfına girdiği belirlenmiştir. MF seviyesinde membranların üretilmiş olduğu SEM yüzey görüntüleriyle de doğrulanmıştır. Membranların minimum por çaplarının birbirine yakın olduğu görülmekle birlikte PVDF membranların minimum por çapının PES membranlarınkinden az da olsa büyük olduğu belirlenmiştir. Hem PES hem de PVDF membranlarda kalınlık arttıkça minimum por çapının boyutu artmıştır.

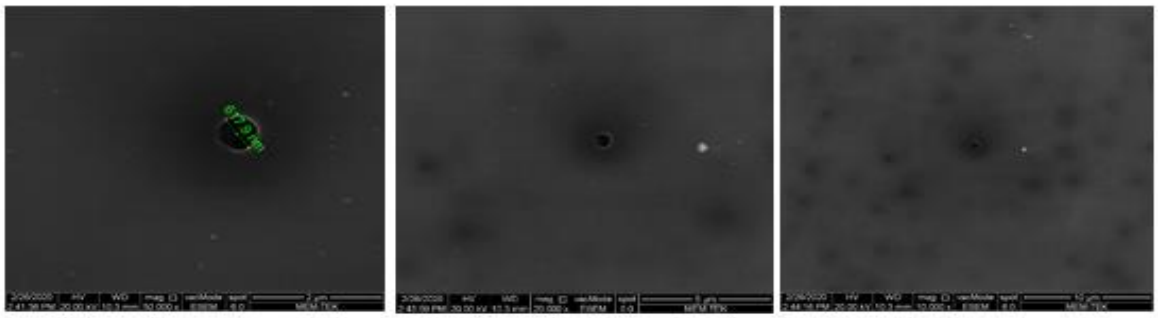
**Tablo 4.2:** Minimum por çapı ölçüm sonuçları.

| Membran | Minimum por çapı (µm) |
|---|---|
| PES 130 | 0,182 |
| PES 150 | 0,193 |

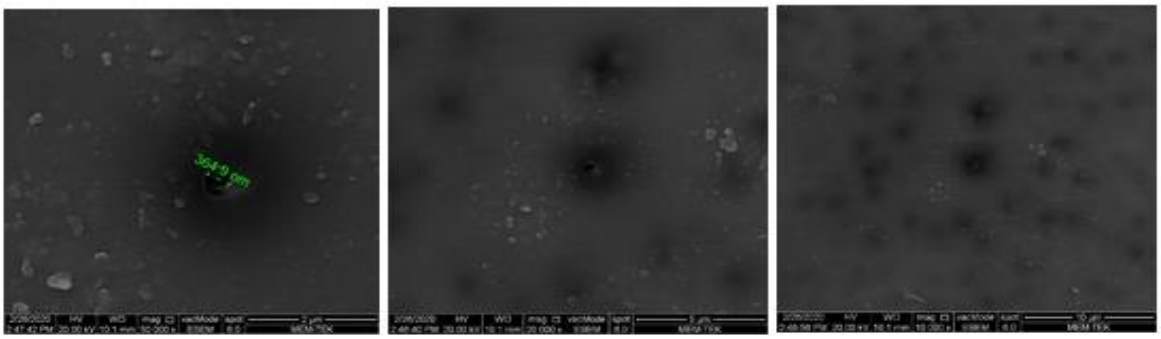
| | |
|---|---|
| PVDF 130 | 0,184 |
| PVDF 150 | 0,207 |

### 4.1.6 SEM Analizi Sonuçları

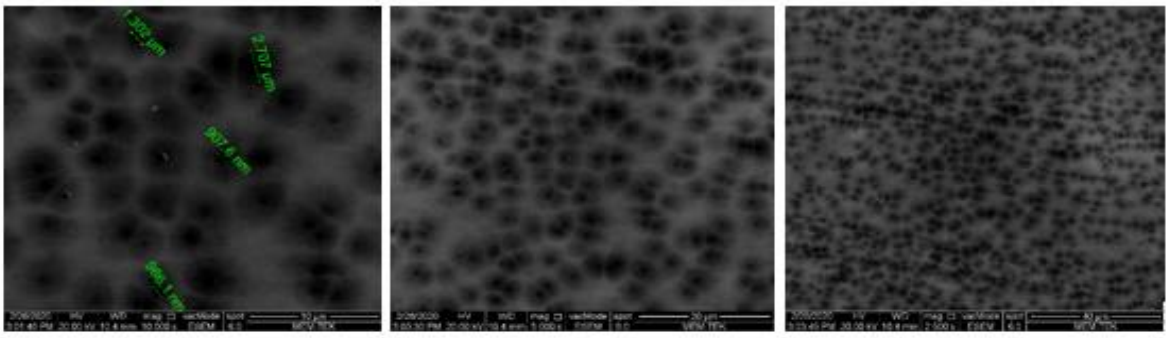
Şekil 4.5'te membranlara ait SEM analiz görüntüleri gösterilmektedir. SEM yüzey görüntülerine bakıldığında, membranların dairesel gözenek yapısına sahip olmasıyla birlikte PES membranlara göre PVDF membranlarda daha fazla gözenek oluşumunun gerçekleştiği ve PVDF membranların gözenek çaplarının daha büyük olduğu görülmektedir. Şekil 4.13'te belirtildiği üzere, üretilen membranlar arasında en yüksek permeabilite değeri PVDF 150 membranında 270,38 $L/m^2$.sa.bar olarak elde edilmiştir. Ayrıca, yapılan por çapı analizleri sonucunda en yüksek minimum por çapına sahip membranın yine PVDF 150 membranı olduğu belirlenmiştir. SEM görüntülerinin ve minimum por çapı analizi sonuçlarının birbiriyle paralellik gösterdiği görülmektedir.



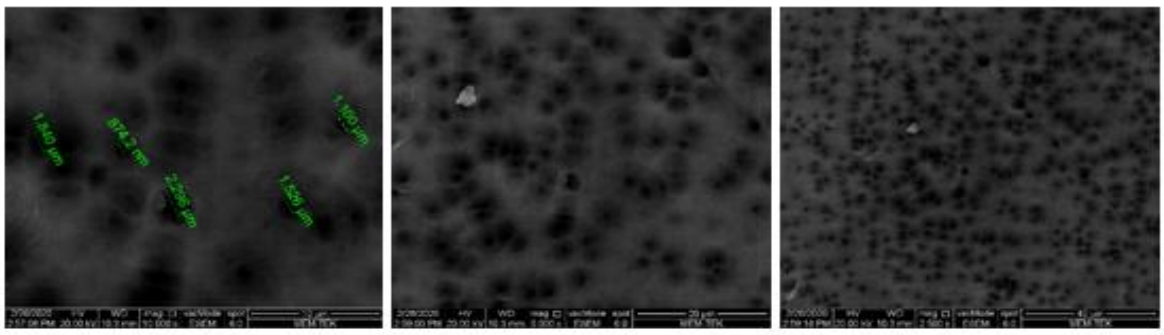
**a)** PES130 SEM görüntüleri.



**b)** PES150 SEM görüntüleri.



**c)** PVDF130 SEM görüntüleri.

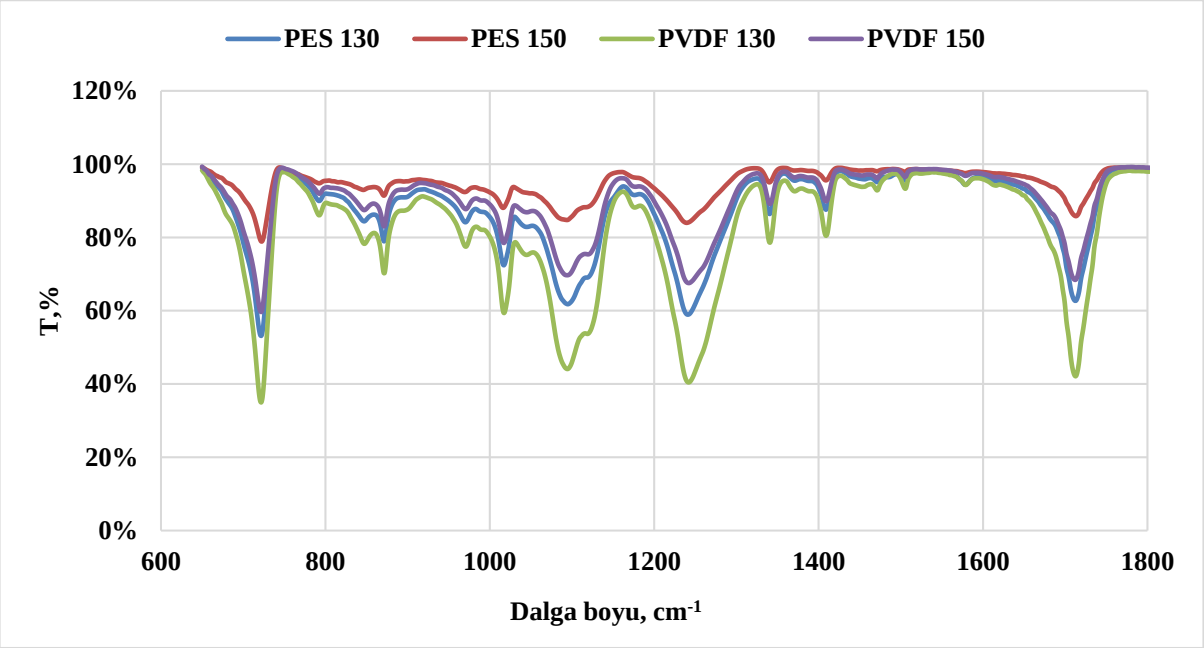


**d)** PVDF150 SEM görüntüleri.

**Şekil 4.5:** SEM analiz sonuçları.

### 4.1.7 FTIR Analizi Sonuçları

Üretilen PES ve PVDF membranların içerdiği moleküler bağlar ve fonksiyonel gruplar Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) kullanarak dalga boyuna ($cm^{-1}$) ve geçiş yüzdesi (%T) değerlerinden oluşan grafikle tespit edilmiştir. Elde edilen grafik Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Geçiş yüzdesinin –log değeri absorbans değerine karşılık gelmektedir. FTIR analizi grafiğinin ''parmak izi bölgesi'' olarak adlandırılan 1700-700 $cm^{-1}$ aralığında kalan kısmındaki pikler analizi yapılan membranın karakterini temsil etmektedir. PES membranlarda 1712 $cm^{-1}$'deki pik C=O gerilme (stretching), 1241 $cm^{-1}$ deki pik C-N gerilme, 1095 $cm^{-1}$'deki pik C-O gerilme, 872 $cm^{-1}$'deki pik C-H eğilme (bending), 722 $cm^{-1}$ 'deki pik ise C=C eğilme bağlarını görülmektedir. Ayrıca, PES membranlarda S=O (stretching) sıçraması 1409 $cm^{-1}$ ve 1340 $cm^{-1}$ pik değerlerinde görülebilmektedir. PVDF membranlarda ise 1713 C=O gerilme, 872 C-H eğilme, 722 cm-1 C=C eğilme, 1242 C-N gerilme bağları görülürken, C-F stretching sıçraması 1018 $cm^{-1}$ pik değerinde görülebilmektedir.

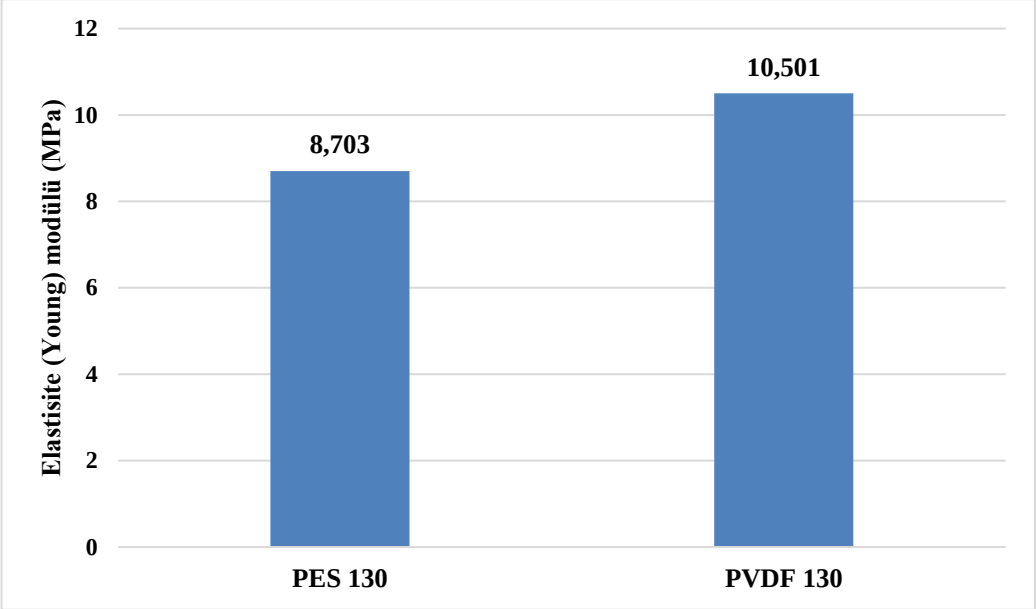



**Şekil 4.6:** FTIR analizi sonuçları.

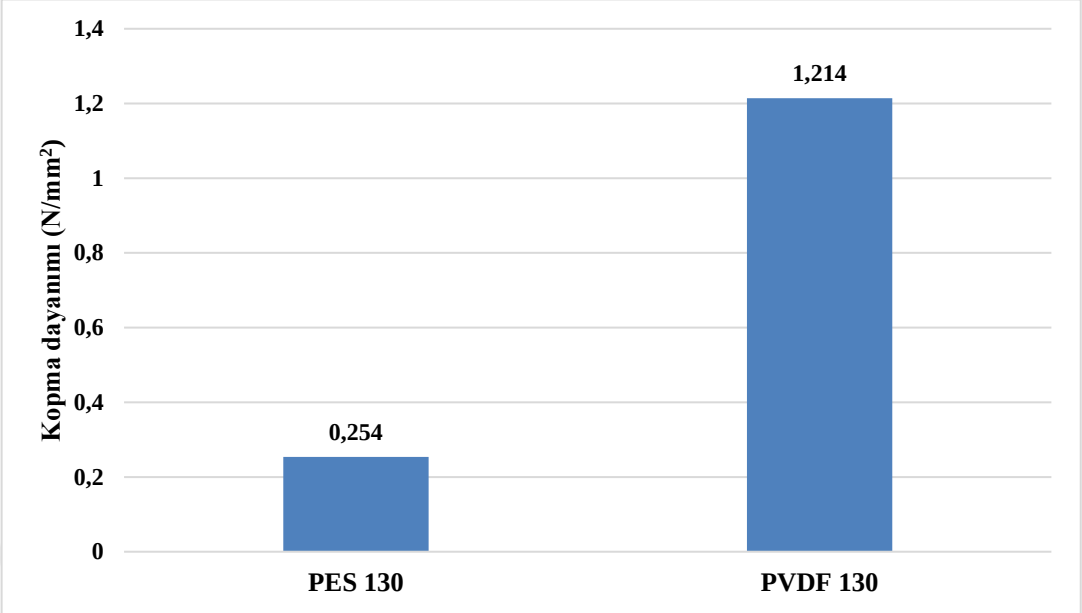
### 4.1.8 Mekanik Dayanım Test Sonuçları

Mekanik dayanımı yüksek olan membranların basınç dayanımları da yüksek olmaktadır. PES ve PVDF polimeri ile destek tabakasız 130 µm kalınlığında üretilen membranların mekanik

dayanımları Young modülü ve kopma dayanımı ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.7 ve 4.8'de gösterilmektedir. DMA cihazı kullanılarak her bir membran için elde edilen gerilme-uzama grafiklerinin lineerlik gösterdiği bölgelerin eğimlerinden Young modülü hesaplanmıştır. Young modülü ölçümlerine bakıldığında, PVDF membranında PES membranına göre daha yüksek bir değer elde edildiği görülmektedir. Başka bir ifadeyle, Young modülü büyük olan malzemelerin daha rijit olduğu ve elastik birim şekil değiştirmesinin daha az olduğu bilgisi göz önüne alındığında, PES membranının PVDF membrana göre elastisitesinin daha yüksek yani daha esnek olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Gerilme-uzama grafiklerinden membranların kopup mekanik testin sona erdiği noktaların yani kopma dayanımlarının karşılaştırılması sonucunda, PVDF membranının daha yüksek kopma dayanımına sahip olduğu görülmektedir. Yapılan mekanik testler sonucunda elde edilen Young modülü ve kopma dayanımı karşılaştırıldığında PVDF membranın mekanik dayanımının daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır.




**Şekil 4.7:** Elatisite (Young) modülü sonuçları.

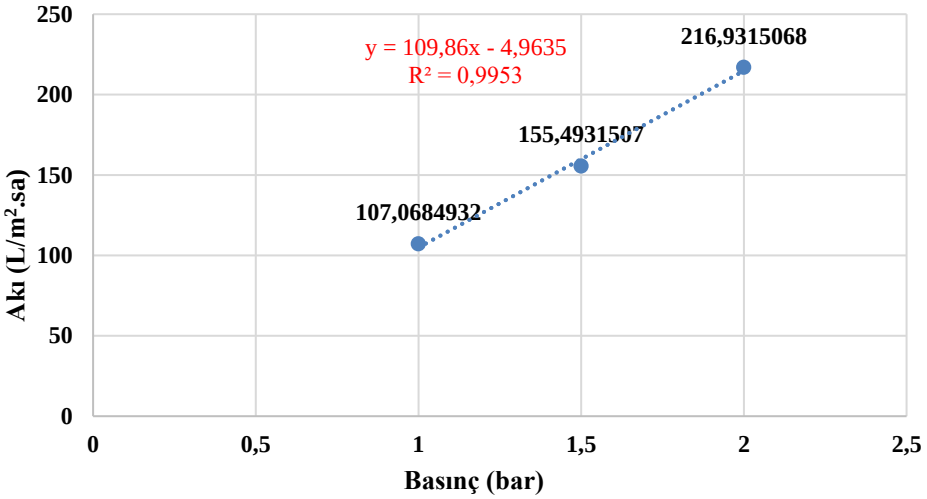



**Şekil 4.8:** Kopma dayanımı sonuçları.

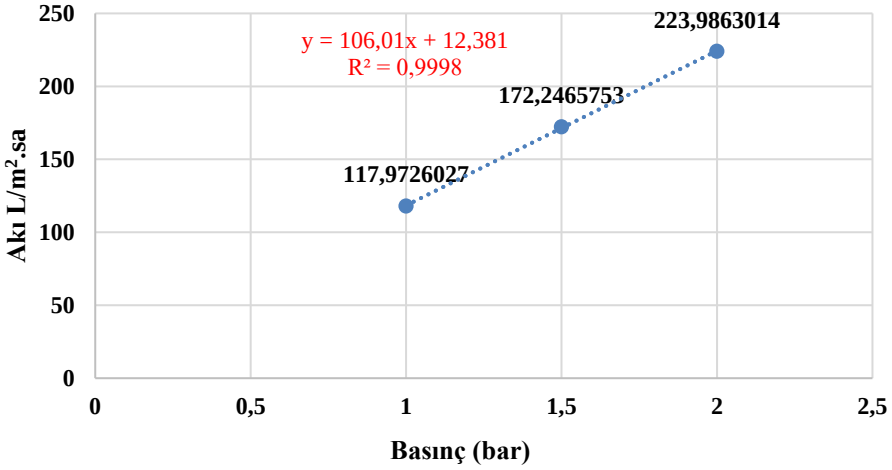
## 4.2 MEMBRANLARIN SAF SU GEÇİRGENLİK TESTİ SONUÇLARI

Üretilen membranlara ait basınç-akı ilişkileri Şekil 4.9-4.12'de gösterilmektedir. Dört membranda da artan basınçla birlikte akı performansının da arttığı görülmektedir. Grafiklerden görüldüğü üzere yapılan deneyler sonucunda oldukça yüksek korelasyonlar elde edilmiştir. Elde edilen akılar, PES polimerinden üretilen membranlarda ve PVDF polimerinden elde edilen membranlarda kendi içlerinde yaklaşık olarak benzerlik göstermektedir. En yüksek akı değeri 2 bar basınç altında 507,89 L/m2.sa olarak PVDF 150 membranında elde edilmişken; en düşük akı değeri 1 bar basınç altında 107,06 L/m2.sa olarak PES 130 membranında elde edilmiştir. PVDF membranlarından elde edilen akılar, PES membranlardan elde edilen akılara göre en az 2 kat daha fazladır. Genel olarak ise PES ve PVDF membranlarda kalınlık arttıkça akı değerinin de arttığı görülmektedir. Bu trend sadece 1,5 bar basınç altında PVDF membranlarda bozulmuş, kalınlığı daha az olan PVDF membranda akı değeri daha yüksek bulunmuştur. Grafiklerden elde edilen doğruların eğiminden hesaplanan permeabilite değerleri Şekil 4.13'te gösterilmektedir. En yüksek geçirgenlik değeri 270,38 L/m2.sa.bar ile PVDF 150 membranında elde edilmiştir. En düşük geçirgenlik değeri ise 106,01 L/m2.sa.bar ile PES 150 membranında elde edilmiştir. PVDF membranların PES membranlara göre geçirgenliklerinin yaklaşık 2,5 kat daha fazla olduğu görülmüştür. Bunun yanında, SEM yüzey görüntüleri PVDF membranlarda

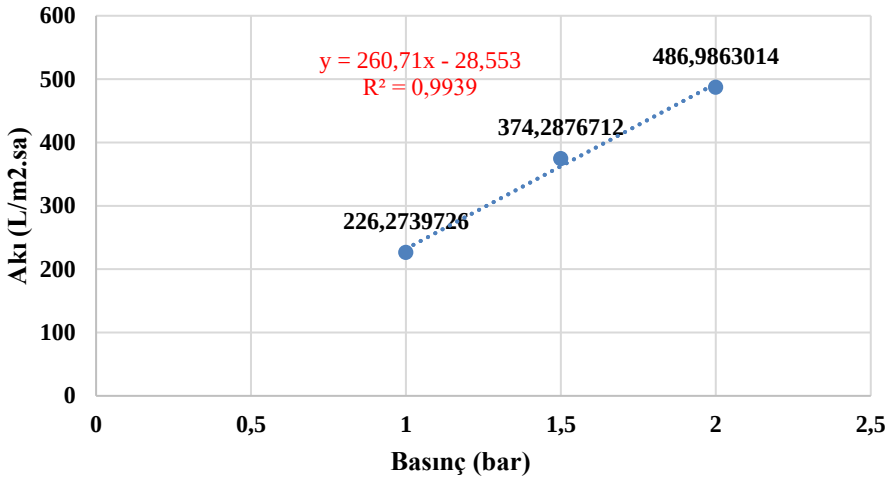
PES'e göre daha büyük boyutta gözenekler oluştuğunu dolayısıyla PVDF membranların geçirgenliklerinin daha fazla olması gerektiğini doğrulamaktadır.



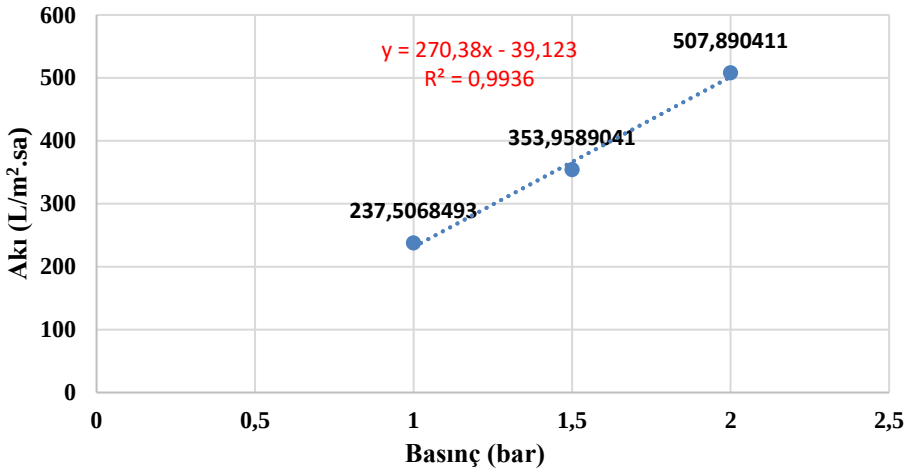

**Şekil 4.9:** PES 130 membranının farklı basınçlarda akı değerleri.



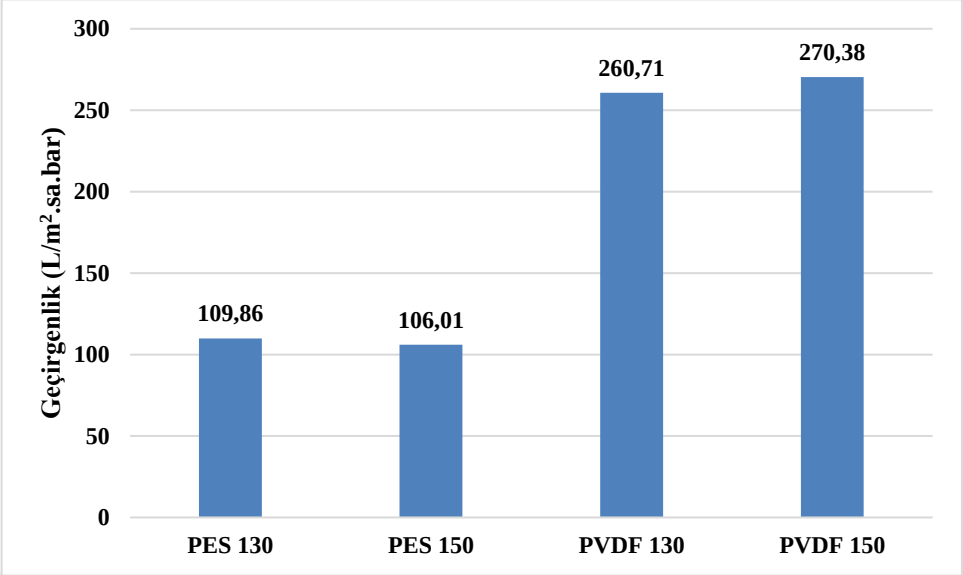

**Şekil 4.10:** PES 150 membranının farklı basınçlarda akı değerleri.




**Şekil 4.11:** PVDF 130 membranının farklı basınçlarda akı değerleri.



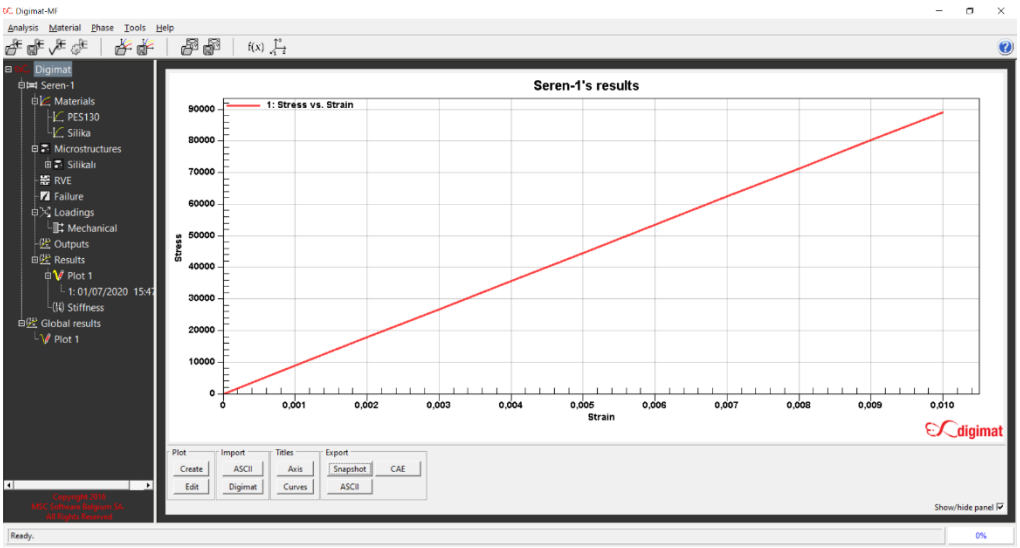

**Şekil 4.12:** PVDF 150 membranının farklı basınçlarda akı değerleri.



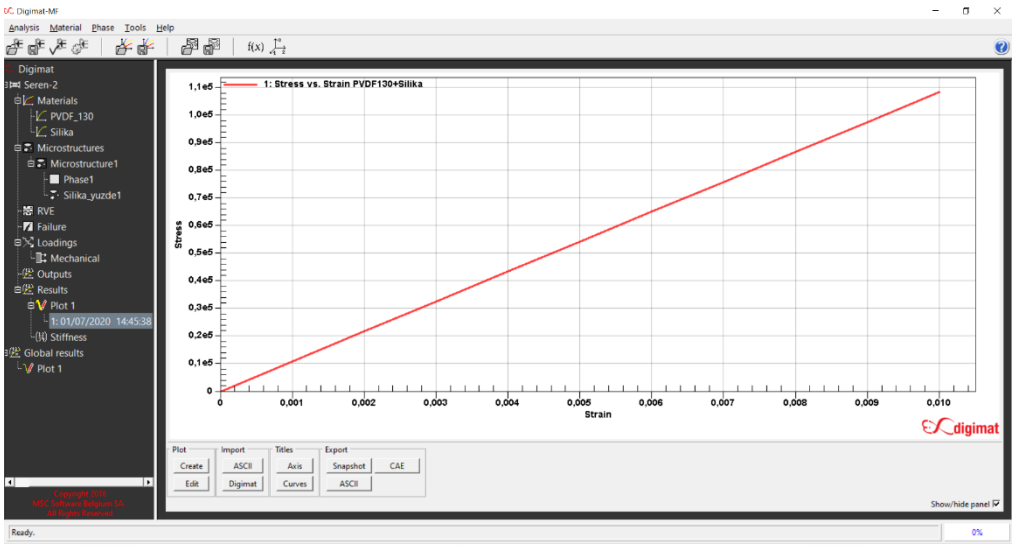

**Şekil 4.13:** Permeabilite testi sonuçları.

## 4.3 NANOKOMPOZİT MEMBRANLARIN MORİ-TANAKA YÖNTEMİ İLE HESAPLANAN ELASTİSİTE MODÜLÜ SONUÇLARI

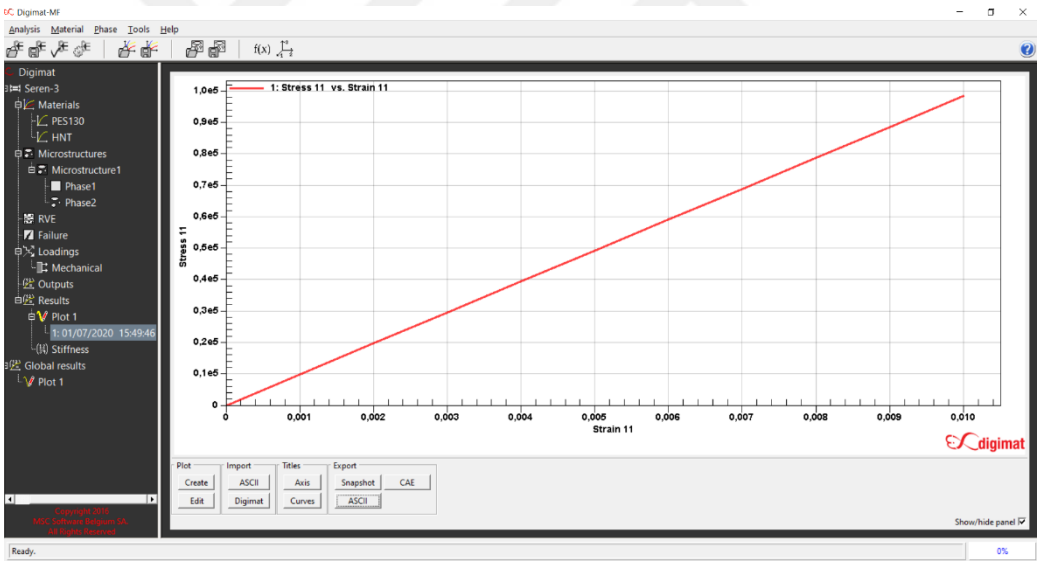
Şekil 4.14-4.17'de nano $SiO_2$ ve HNT katkılı nanokompozit membranlara ait Digimat yazılımda oluşturulan gerilme (stress) ve şekil değiştirme (strain) grafikleri gösterilmektedir.



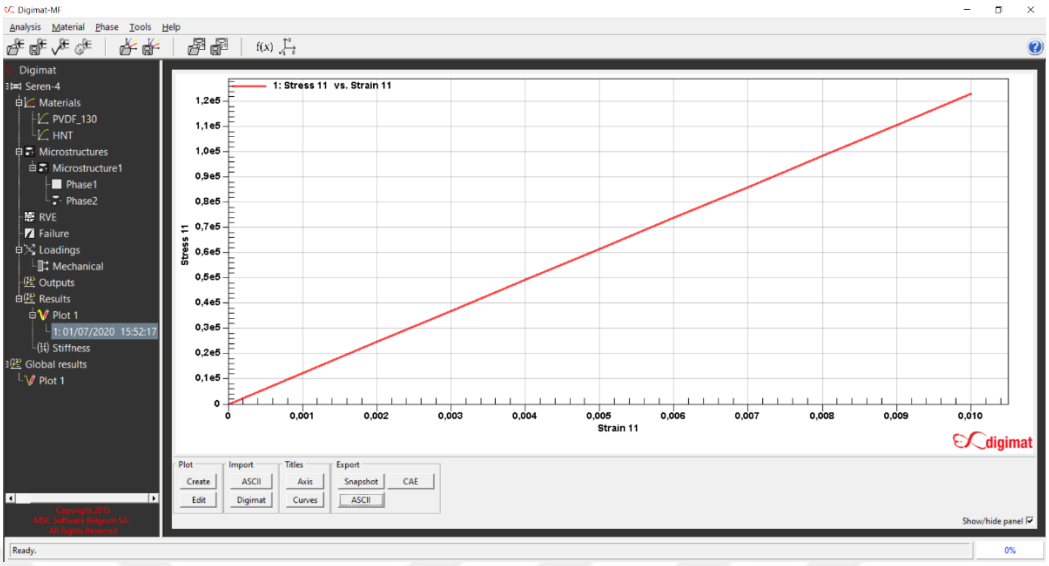

**Şekil 4.14:** PES/$SiO_2$ nanokompozit membranına ait gerilme-şekil değiştirme grafiği.




**Şekil 4.15:** PVDF/$SiO_2$ nanokompozit membranına ait gerilme-şekil değiştirme grafiği.




**Şekil 4.16:** PES/HNT nanokompozit membranına ait gerilme-şekil değiştirme grafiği.



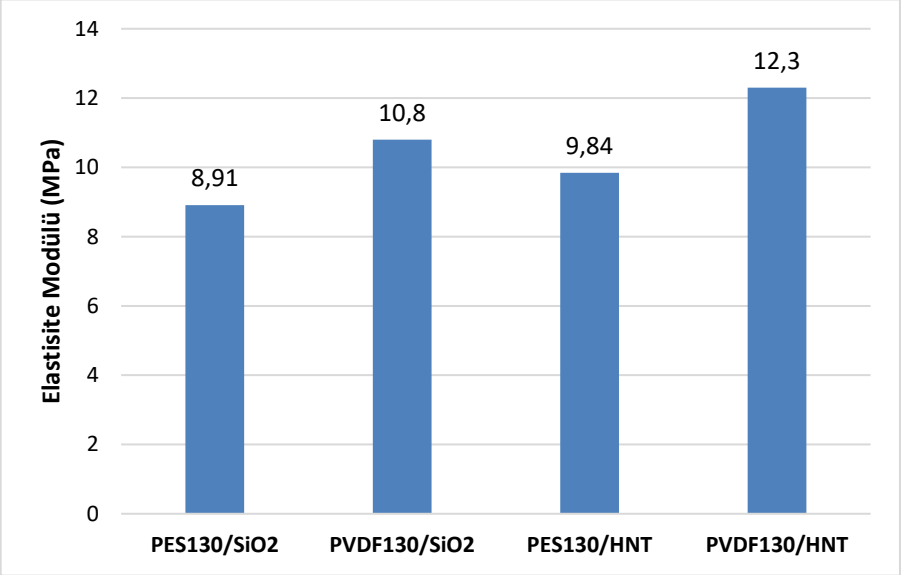

**Şekil 4.17:** PVDF/HNT nanokompozit membranına ait gerilme-şekil değiştirme grafiği.

Şekil 4.18'de Mori-Tanaka homojenleştirme yöntemi kullanılarak hesaplanan ağırlıkça %1 nanomalzeme içeren nanokompozit membranların elastisite modülleri gösterilmektedir. Saf PES ve PVDF membranların elastisite modülü sırasıyla 8,703 MPa ve 10,501 MPa olup Şekil 4.18'den $SiO_2$ ve HNT katkısı ile tüm nanokompozit membranların elastisite modüllerinin saf membranların elastisite modüllerine kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Membranlar elastisite modülü en yüksekten düşüğe doğru sıralandığında, PVDF130/HNT, PVDF130/$SiO_2$, PES130/HNT ve PES130/$SiO_2$ olacak şekilde bir sıralama elde edilmiştir ve elastisite modülleri sırasıyla 12,3 MPa, 10,8 MPa, 9,84 MPa ve 8,91 MPa olarak bulunmuştur. Burada, hem HNT hem $SiO_2$ katkılı PES membranlarının elastisite modülünün, katkı malzemesi içermeyen saf PVDF membranından düşük olması dikkat çekmektedir. Bu durumla birlikte, elastisite modülü malzemenin rijitliğinin bir göstergesi olduğundan herhangi bir nanomalzeme ilavesi içermeyen saf PVDF membranının rijitliğinin, saf PES membranının yanı sıra iki tür nanomalzeme içeren PES membranların rijitliğinden de daha fazla olduğu söylenebilir.

Nano $SiO_2$ ve HNT katkılı membranların rijitliğinin saf membranlara kıyasla daha fazla olacağı söylenebilir. Ayrıca, elastisite modülü ile birim uzama arasında ters bir orantı olduğundan, yani elastisite modülü yüksek olan membran uygulanan gerilmelere karşı daha az uzama göstereceğinden, nanomalzeme katkılı membranlarda meydana gelecek şekil değişimin de saf membranlara kıyasla daha az olacağı düşünülmektedir.

Tahmin edilebileceği üzere, saf PVDF membranın elastisite modülü saf PES membrana göre daha fazla olduğundan hem %1 HNT hem de %1 $SiO_2$ ilaveli PVDF membranların, nanokompozit PES membranlara kıyasla elastisite modülü daha yüksek bulunmuştur.

PES ve PVDF membranlarına aynı oranda eklenen HNT ve nano $SiO_2$'lerin membranların elastisite modülünde meydana getirdiği artış karşılaştırıldığında, HNT'nin iki polimerik membran türünde de rijitliği $SiO_2$'e göre daha fazla arttırdığı görülmektedir. Bu durumda, HNT içeren PES ve PVDF membranların $SiO_2$ içeren membranlara göre daha rijit davranacağı ve daha az şekil değiştireceği söylenebilir. Bu durumun, HNT'nin elastisite modülünün $SiO_2$'nin elastisite modülünden daha yüksek olmasının yanı sıra ince uzun yapısının matris malzemesinin şekil değiştirmesini zorlaştıracak daha geniş bir yüzey alana sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.




**Şekil 4.18:** Nanokompozit membranların Mori-Tanaka homojenleştirme yöntemi kullanılarak hesaplanan elastisite modülleri.

## 4.4 MEMBRANLARIN SONLU ELEMANLAR YÖNTEMİ İLE SAYISAL ANALİZİNİN SONUÇLARI

### 4.4.1 Saf PES ve PVDF Membranların Sonlu Elemanlar Yöntemi ile Sayısal Analizinin Sonuçları

Tablo 4.3'te saf PES membranı için seçilen her bir geometriye ait sayısal analiz sonucunda hesaplanan maksimum eşdeğer gerilme (Von Mises), maksimum yer değiştirme ve maksimum birim şekil değiştirme sonuçları verilmektedir.

PES membranı için Von Mises eşdeğer gerilme sonuçları karşılaştırıldığında, en iyi geometrik şeklin en düşük eşdeğer gerilme değerine sahip olan en/boy oranı 4 olan (a/b=4) olan elips membran; en kötü geometrik şeklin ise eşdeğer gerilmesi en yüksek olan dairesel membran olduğu görülmüştür. En iyi geometrik şekil olan a/b=4 olan elips membranda eşdeğer gerilme 0,09031 MPa olarak hesaplanmıştır. En kötü şekil olan dairesel membranda eşdeğer gerilme ise 0,1628 MPa'dır.

Yer değiştirme sonuçları karşılaştırıldığında, en yüksek yer değiştirme dairesel membran için 5,381 mm olarak hesaplanırken en düşük yer değiştirme a/b=4 olan elips membran için 2,549

mm olarak hesaplanmıştır. Yer değiştirme parametresi açısından en kötü membran şeklinin dairesel; en iyi membran şeklinin ise a/b=4 elips olduğu tespit edilmiştir.

Eşdeğer birim şekil değiştirme sonuçlarına göre en iyi ve en kötü şekillerin sırasıyla a/b=4 oranına sahip elips ve dairesel membran şekilleri olduğu görülmüştür. Dairesel membran %0,01684 ile en yüksek gerinim değerine sahipken, a/b=4 elips membran %0,009342 ile en düşük gerinim değerine sahip olduğu görülmüştür.

Modellemede, elips membranlar üzerinde farklı en/boy oranlarında ayrıntılı bir inceleme yapılmıştır. Elips membranların en/boy oranının artmasıyla membranlar üzerindeki eşdeğer gerilme, yer değiştirme ve eşdeğer birim şekil değiştirmeler azalmıştır. En yüksek en/boy oranı sahip elips membranda (a/b=4) tüm karşılaştırma kriterlerinde en düşük değerler elde edilmiş olduğundan en iyi şekli a/b=4 elips membranı temsil etmektedir. Dairesel membranda, bir başka ifadeyle en/boy oranı 1 olan elips membranda, tüm karşılaştırma kriterleri daha yüksek olduğundan en kötü şekil olarak belirlenmiştir.

Aynı en/boy oranına sahip altıgen, dairesel ve kare membranlar birbirleriyle kıyaslandığında en düşük gerilme, yer değiştirme ve birim şekil değiştirmenin kare membranda olduğu tespit edilmiştir. Bu üç membran birbiriyle kıyaslandığında, en iyi şekilden en kötü şekile doğru kare, altıgen, dairesel membran olacak şekilde sıralama elde edilmiştir.

Üretilen saf PES membranı için bu karşılaştırmalar göz önüne alındığında en düşük eşdeğer gerilim ve gerinim ile en düşük yer değiştirme değerine sahip olan membran geometrinin a/b=4 olan elips olduğu görülmektedir. Bu sonuç, a/b=4 olan elips PES membran geometrisinin seçilen diğer PES membran geometrilerinden daha yüksek basınca dayanabileceğini göstermektedir. Tüm karşılaştırma kriterlerinin en büyük olduğu membran ise dairesel membrandır. Bu sonuç da, PES dairesel membranın diğer membranlara göre daha az basınca dayanabileceğini göstermektedir.

**Tablo 4.3:** Farklı geometrilerdeki saf PES membranının sayısal analiz sonuçları.

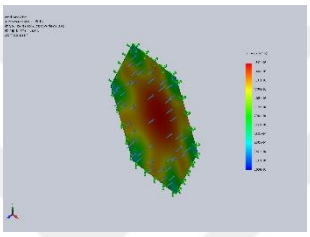
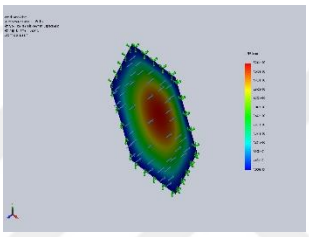
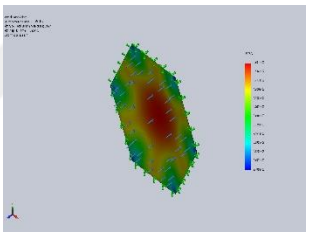
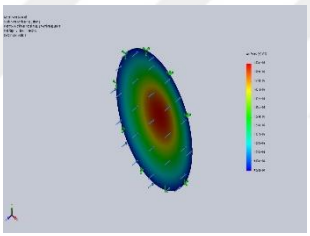
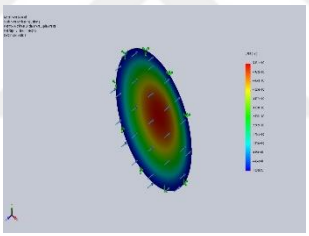
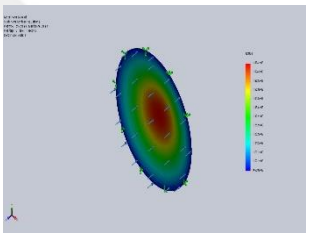
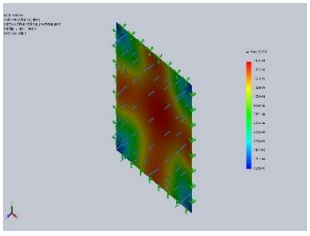
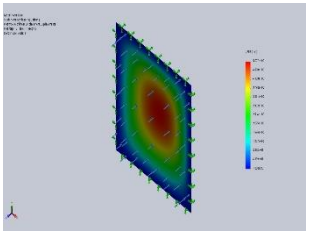
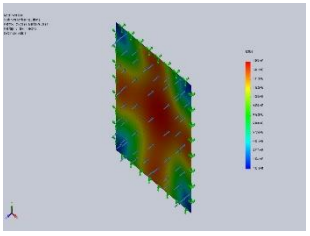
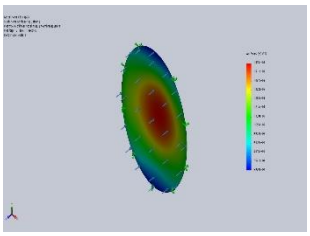
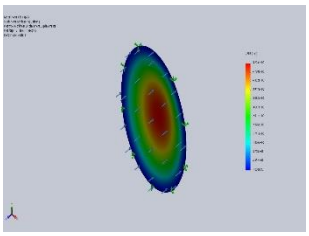
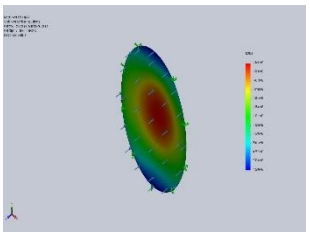
| **PES** | **Eşdeğer gerilme (Von Mises)** **($N/m^2$)** | **Yer değiştirme** **(mm)** | **Eşdeğer birim şekil değiştirme** **(%)** |
|---|---|---|---|

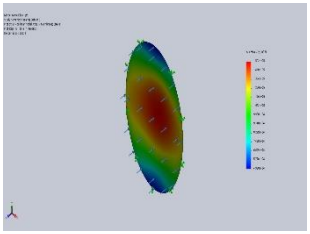
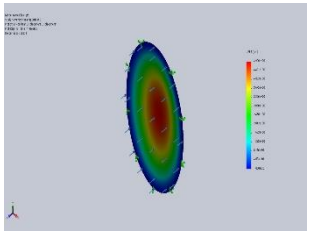
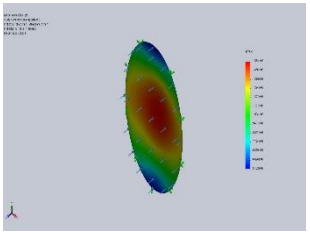
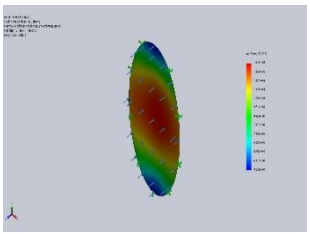
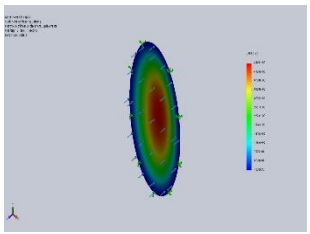
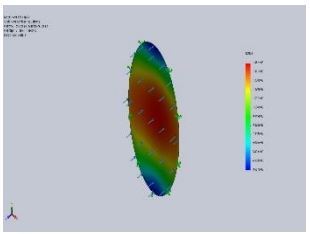
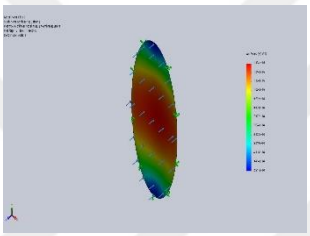
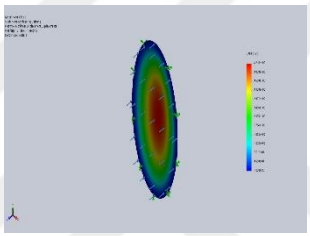
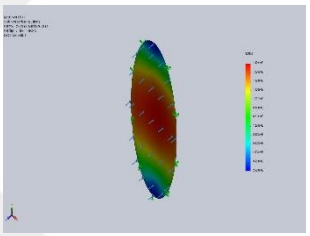
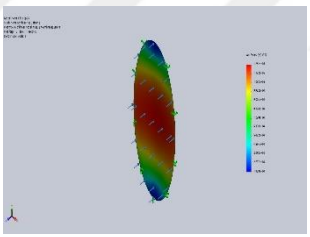
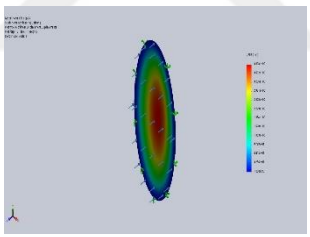
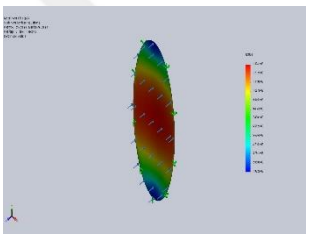
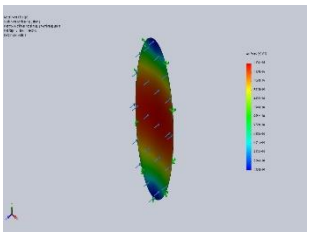
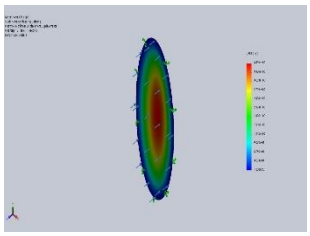
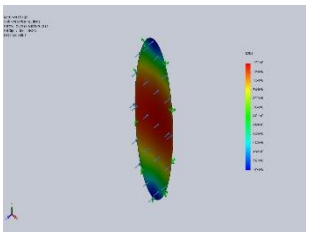
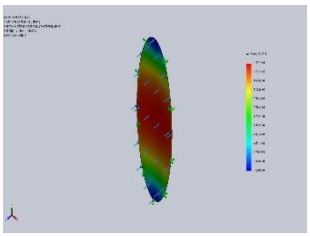
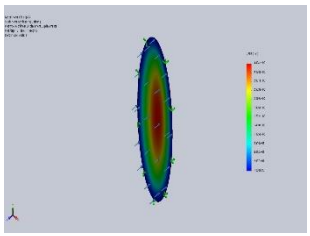
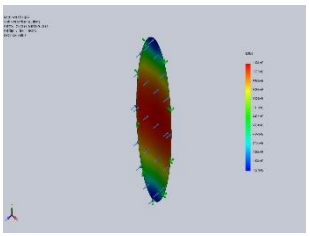
| | | | |
|---|---|---|---|
| **Altıgen** | $1{,}597 \times 10^{5}$ | 5,283 | $1{,}651 \times 10^{-2}$ |
| **Dairesel** | $1{,}628 \times 10^{5}$ | 5,381 | $1{,}684 \times 10^{-2}$ |
| **Kare** | $1{,}513 \times 10^{5}$ | 5,027 | $1{,}565 \times 10^{-2}$ |
| **Elips a/b=1,25** | $1{,}585 \times 10^{5}$ | 5,223 | $1{,}640 \times 10^{-2}$ |
| **Elips a/b=1,5** | $1{,}502 \times 10^{5}$ | 4,900 | $1{,}553 \times 10^{-2}$ |
| **Elips a/b=1,75** | $1{,}415 \times 10^{5}$ | 4,545 | $1{,}462 \times 10^{-2}$ |
| **Elips a/b=2** | $1{,}334 \times 10^{5}$ | 4,210 | $1{,}379 \times 10^{-2}$ |
| **Elips a/b=2,25** | $1{,}262 \times 10^{5}$ | 3,908 | $1{,}304 \times 10^{-2}$ |
| **Elips a/b=2,5** | $1{,}196 \times 10^{5}$ | 3,639 | $1{,}237 \times 10^{-2}$ |
| **Elips a/b=2,75** | $1{,}137 \times 10^{5}$ | 3,404 | $1{,}176 \times 10^{-2}$ |
| **Elips a/b=3** | $1{,}083 \times 10^{5}$ | 3,193 | $1{,}119 \times 10^{-2}$ |
| **Elips a/b=3,25** | $1{,}032 \times 10^{5}$ | 3,007 | $1{,}068 \times 10^{-2}$ |
| **Elips a/b=3,5** | $9{,}858 \times 10^{4}$ | 2,838 | $1{,}019 \times 10^{-2}$ |
| **Elips a/b=3,75** | $9{,}433 \times 10^{4}$ | 2,687 | $9{,}758 \times 10^{-3}$ |
| **Elips a/b=4** | $9{,}031 \times 10^{4}$ | 2,549 | $9{,}342 \times 10^{-3}$ |

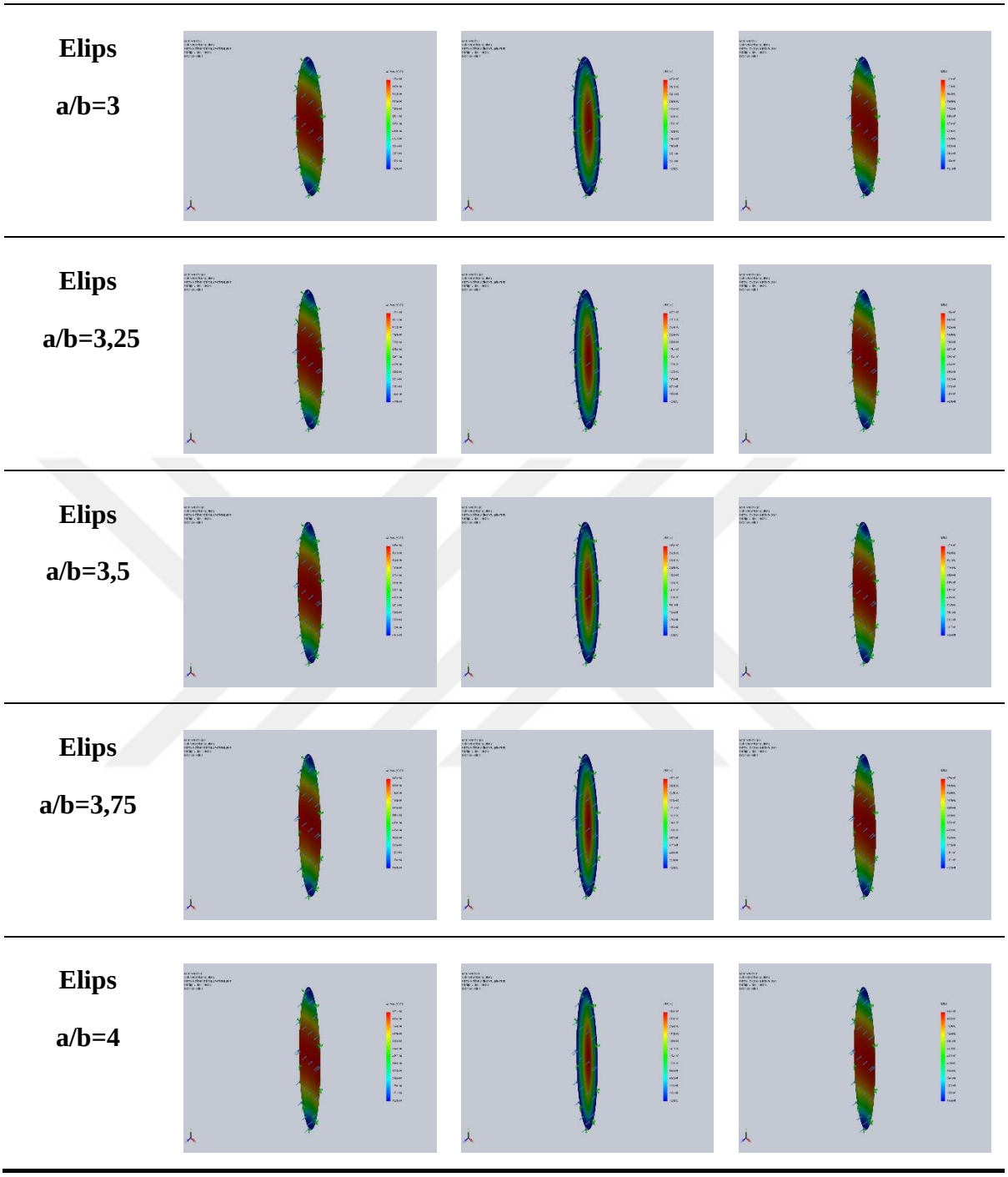
Sayısal analizle belirlenen maksimum eşdeğer gerilme, yer değiştirme ve eşdeğer birim şekil değiştirmenin membranlarda dağılımının görsel olarak ifade edilmesi yüzeysel bir değerlendirme için büyük fayda sağlar. Gerilme dağılımın düzgün ve eşit olması lokal gerilme konsantrasyonlarını önlediğinden dolayı membranın daha yüksek basınca daha uzun süre dayanabileceği anlamına gelir.

Şekil 4.19'da saf PES membranının sayısal analiz sonuçlarının görselleştirilmiş halleri gösterilmektedir. Şekil 4.19'dan tüm şekiller arasında maksimum eşdeğer gerilme değeri en yüksek olan dairesel PES membranda, daha yüksek gerilmenin membranın merkezinde

yoğunlaştığı görülmektedir. Altıgen ve kare membranda kenarların orta noktalarında daha yüksek gerilmelerin meydana geldiği belirlenmiştir. Elips membranlarda en/boy oranının artmasıyla birlikte gerilmenin maksimum değeri azalmış ve daha büyük gerilmelere sahip bölge genişlemiştir.

| PES | Eşdeğer gerilme (Von Mises) | Yer değiştirme | Eşdeğer birim şekil değiştirme |
|---|---|---|---|
| **Altıgen** |  |  |  |
| **Dairesel** |  |  |  |
| **Kare** |  |  |  |
| **Elips a/b=1,25** |  |  |  |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Elips**<br>**a/b=1,5** |  |  |  |
| **Elips**<br>**a/b=1,75** |  |  |  |
| **Elips**<br>**a/b=2** |  |  |  |
| **Elips**<br>**a/b=2,25** |  |  |  |
| **Elips**<br>**a/b=2,5** |  |  |  |
| **Elips**<br>**a/b=2,75** |  |  |  |




**Şekil 4.19:** Saf PES membranın sayısal analiz sonuçlarının görselleştirilmiş halleri.

Tablo 4.4'te PVDF membranı için yapılan çalışmanın sonuçları verilmektedir. PVDF membranda en yüksek eşdeğer gerilme 0,1709 MPa olmak üzere dairesel şekilde görülmüştür. En düşük eşdeğer gerilme ise en/boy oranı 4 olan elips membranda elde edilmiştir. En düşük eşdeğer gerilme değeri ise 0,09227 olarak hesaplanmıştır.

Yer değiştirme sonuçları karşılaştırıldığında, en yüksek ve en düşük yer değiştirme sırasıyla dairesel ve a/b=4 elips membranda 5,027 ve 2,347 mm olarak bulunmuştur.

En yüksek eşdeğer birim şekil değiştirme %0,01465 olarak dairesel membranda görülürken; en düşük değer %0,007909 olarak a/b=4 elips membranda görülmüştür.

Farklı en/boy oranlarına sahip elips PVDF membranlar aralarında kıyaslandığında artan en/boy oranıyla maksimum eşdeğer gerilme, yer değiştirme ve birim şekil değiştirme değerleri azalmıştır. PVDF membranı için tüm bu sonuçlar göz önüne alındığında en iyi şeklin en yüksek en/boy oranına sahip elips PVDF membran, en kötü şeklin ise dairesel PVDF membran olduğu belirlenmiştir.

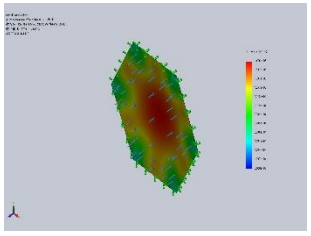
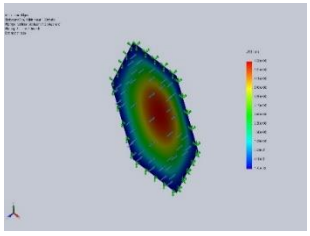
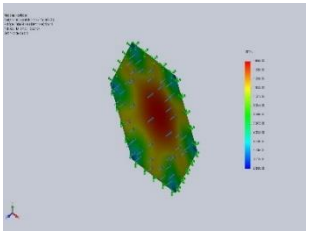
Altıgen, kare ve dairesel PVDF membranlar karşılaştırıldığında tüm karşılaştırma kriterlerinin en düşük olduğu şekil kare olduğu bulunmuştur. Kare membranı sırasıyla altıgen ve dairesel membranın takip ettiği görülmüştür.

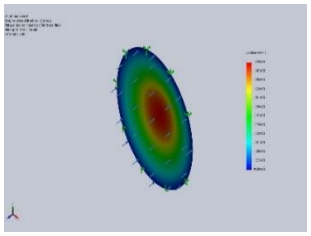
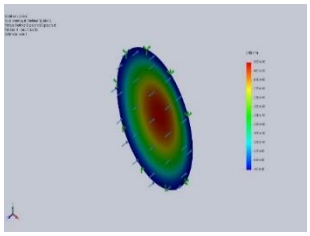
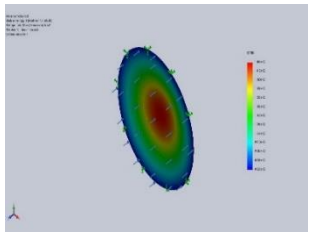
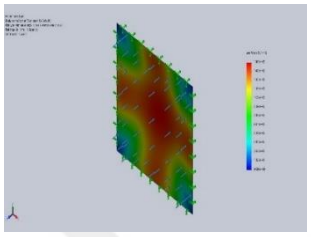
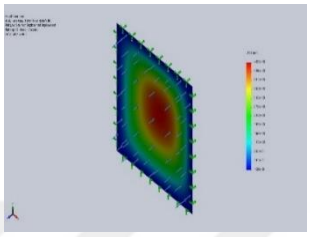
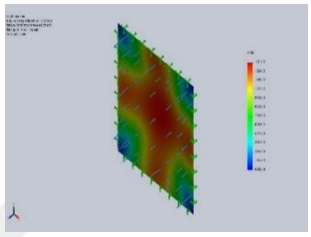
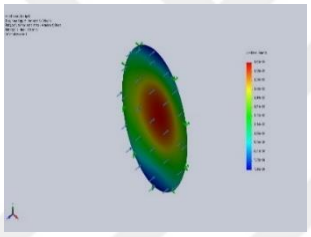
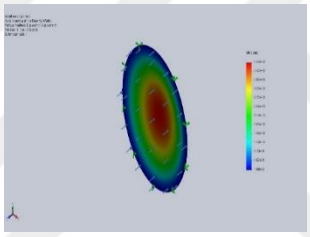
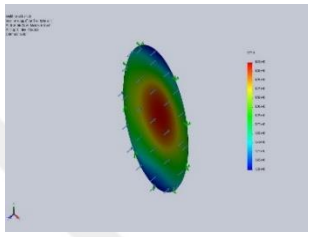
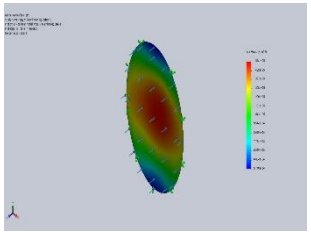
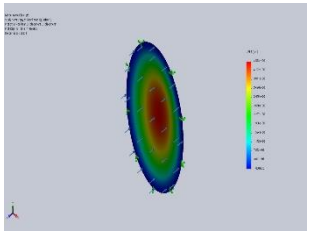
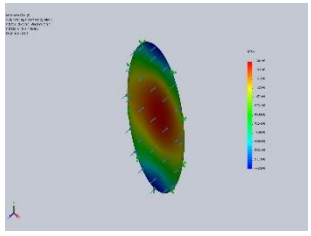
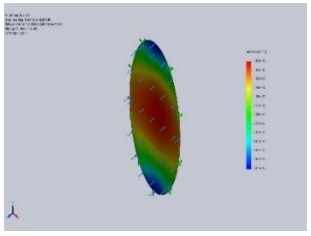
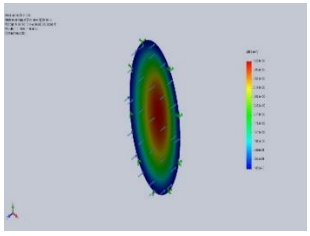
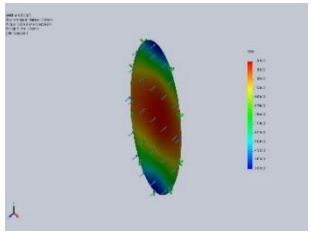
**Tablo 4.4:** Farklı geometrilerdeki saf PVDF membranının sayısal analiz sonuçları.

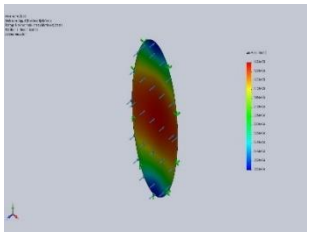
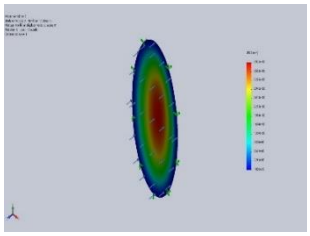
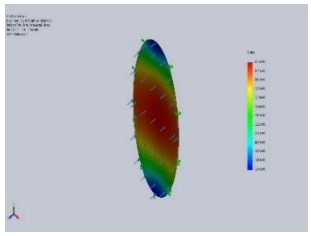
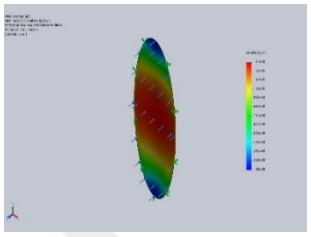
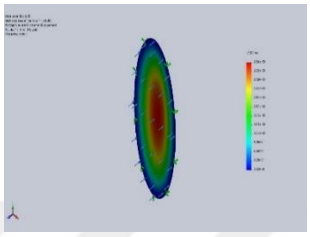
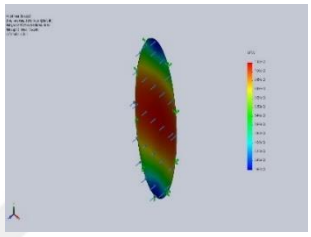
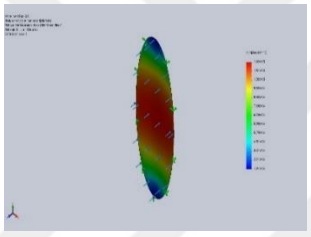
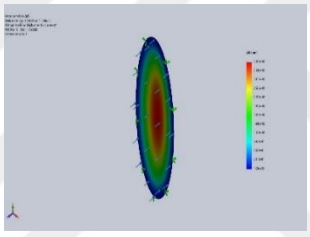
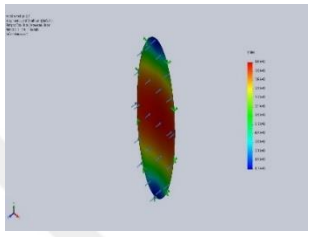
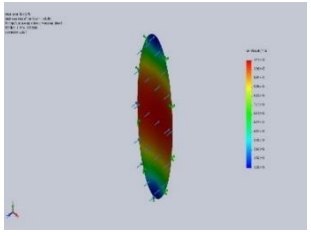
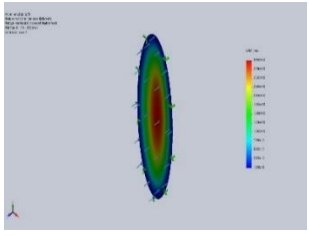
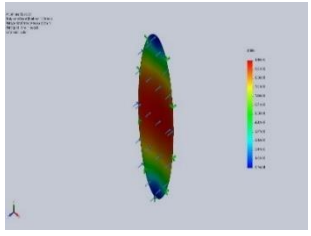
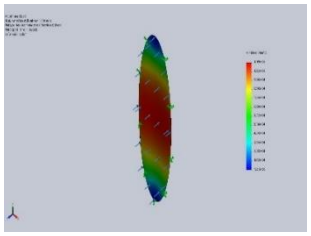
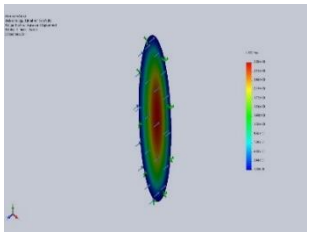
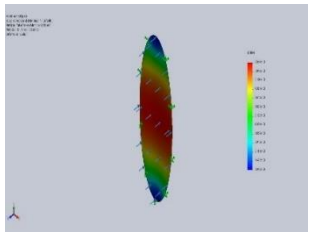
| PVDF | Eşdeğer gerilme ($N/m^2$) | Yer değiştirme (mm) | Eşdeğer birim şekil değiştirme (%) |
|---|---|---|---|
| **Altıgen** | $1{,}676 \times 10^{5}$ | 4,935 | $1{,}436 \times 10^{-2}$ |
| **Dairesel** | $1{,}709 \times 10^{5}$ | 5,027 | $1{,}465 \times 10^{-2}$ |
| **Kare** | $1{,}588 \times 10^{5}$ | 4,693 | $1{,}361 \times 10^{-2}$ |
| **Elips a/b=1,25** | $1{,}663 \times 10^{5}$ | 4,878 | $1{,}426 \times 10^{-2}$ |
| **Elips a/b=1,5** | $1{,}574 \times 10^{5}$ | 4,573 | $1{,}348 \times 10^{-2}$ |
| **Elips a/b=1,75** | $1{,}480 \times 10^{5}$ | 4,239 | $1.267 \times 10^{-2}$ |
| **Elips a/b=2** | $1{,}393 \times 10^{5}$ | 3,922 | $1{,}193 \times 10^{-2}$ |
| **Elips a/b=2,25** | $1{,}314 \times 10^{5}$ | 3,636 | $1{,}126 \times 10^{-2}$ |

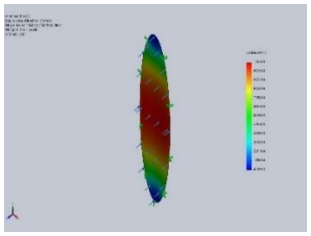
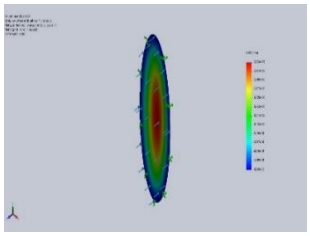
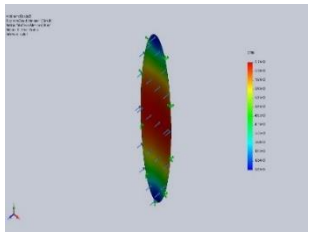
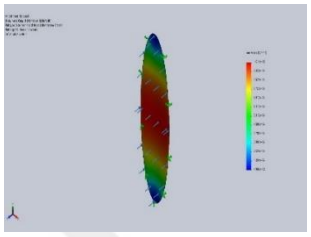
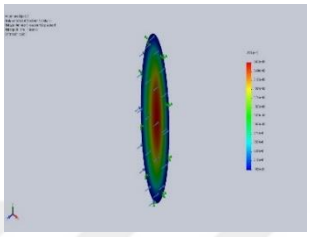
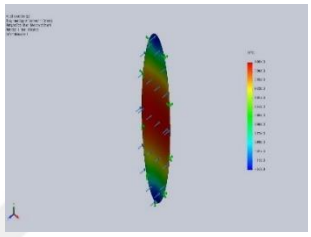
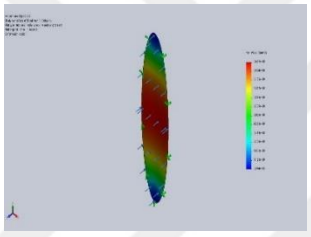
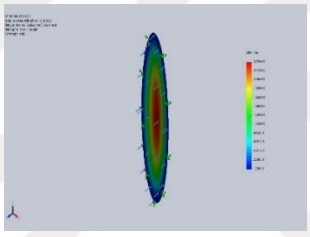
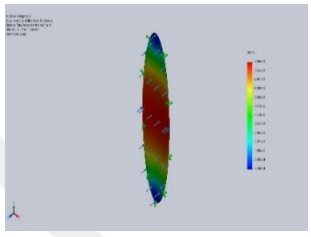
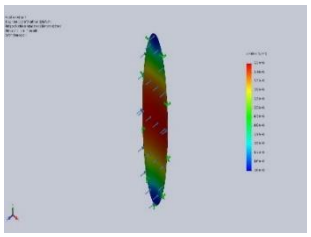
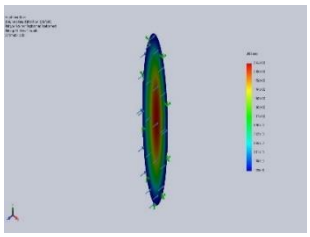
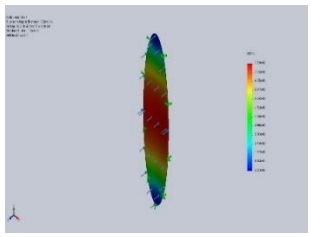
| | | | |
|---|---|---|---|
| **Elips a/b=2,5** | $1{,}243 \times 10^{5}$ | 3,382 | $1{,}065 \times 10^{-2}$ |
| **Elips a/b=2,75** | $1{,}178 \times 10^{5}$ | 3,159 | $1{,}010 \times 10^{-2}$ |
| **Elips a/b=3** | $1{,}119 \times 10^{5}$ | 2,959 | $9{,}587 \times 10^{-3}$ |
| **Elips a/b=3,25** | $1{,}064 \times 10^{5}$ | 2,783 | $9{,}121 \times 10^{-3}$ |
| **Elips a/b=3,5** | $1{,}013 \times 10^{5}$ | 2,623 | $8{,}685 \times 10^{-3}$ |
| **Elips a/b=3,75** | $9{,}667 \times 10^{4}$ | 2,479 | $8{,}286 \times 10^{-3}$ |
| **Elips a/b=4** | $9{,}227 \times 10^{4}$ | 2,347 | $7{,}909 \times 10^{-3}$ |

Şekil 4.20'de saf PVDF membranına ait sayısal analiz sonuçlarının görselleştirilmiş halleri gösterilmektedir. PVDF membranlarında da PES membranlarında elde edilen sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir. Elips membranların en/boy oranının artmasıyla maksimum eşdeğer gerilme değerinin azaldığı ve yüksek gerilmeye sahip alanın genişlediği görülmektedir. Ayrıca, elips membranlarda uzun kenarın orta kısımlarında yüksek gerilmeye sahip bir bölgenin meydana geldiği dikkat çekmektedir.

| **PVDF** | **Eşdeğer gerilme (Von Mises)** | **Yer değiştirme** | **Eşdeğer birim şekil değiştirme** |
|---|---|---|---|
| **Altıgen** |  |  |  |

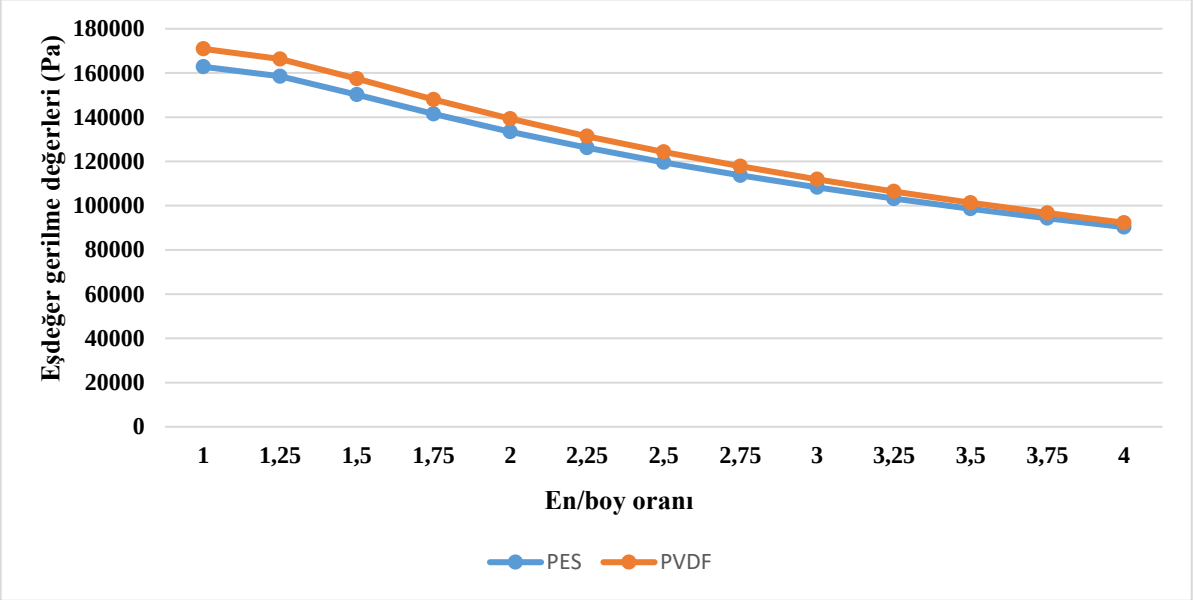
| | | | |
|---|---|---|---|
| **Dairesel** |  |  |  |
| **Kare** |  |  |  |
| **Elips a/b= 1,25** |  |  |  |
| **Elips a/b=1,5** |  |  |  |
| **Elips a/b=1,75** |  |  |  |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Elips a/b=2** |  |  |  |
| **Elips a/b=2,25** |  |  |  |
| **Elips a/b=2,5** |  |  |  |
| **Elips a/b=2,75** |  |  |  |
| **Elips a/b=3** |  |  |  |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Elips a/b=3,25** |  |  |  |
| **Elips a/b=3,5** |  |  |  |
| **Elips a/b=3,75** |  |  |  |
| **Elips a/b=4** |  |  |  |

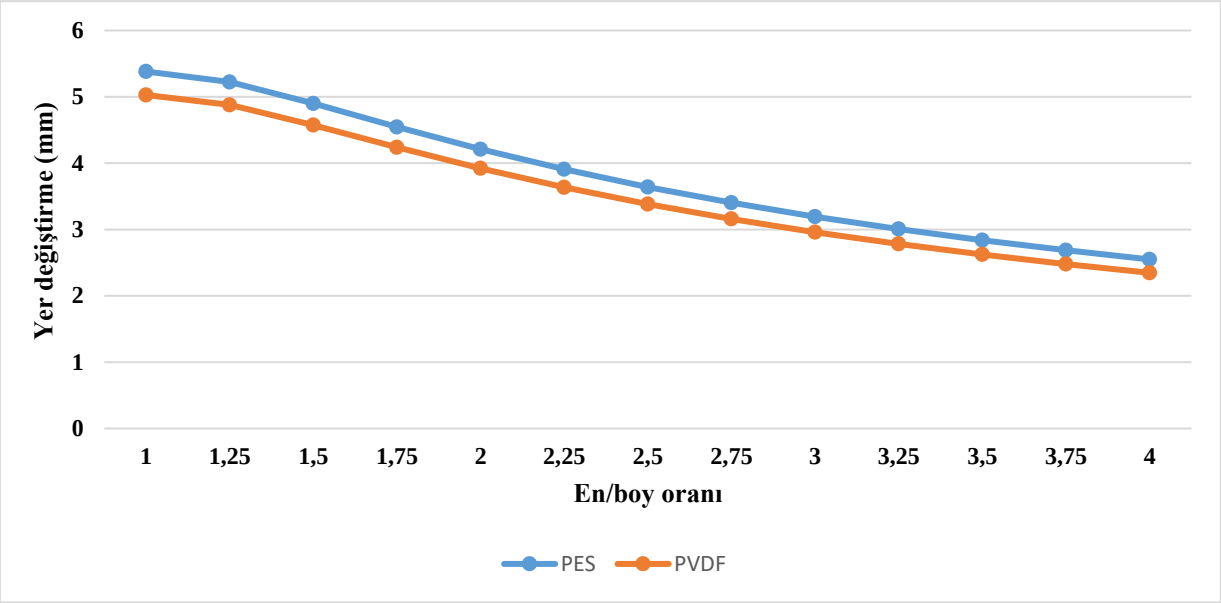
**Şekil 4.20:** Saf PVDF membranın sayısal analiz sonuçlarının görselleştirilmiş halleri.

Şekil 4.21'de farklı en/boy oranına sahip elips saf PES ve PVDF membranların üzerindeki maksimum eşdeğer gerilmeler gösterilmektedir. Her iki polimerik membranda da en/boy oranının artmasıyla birlikte maksimum eşdeğer gerilme değerlerinin de azaldığı görülmektedir. Aynı en/boy oranına sahip elips PVDF membranların PES membranlara göre üzerindeki eşdeğer gerilme değerinin daha fazla olduğu belirlenmiştir. En/boy oranın 4 olduğu durumda PVDF ve PES membranlarındaki eşdeğer gerilme birbirine çok yakındır.



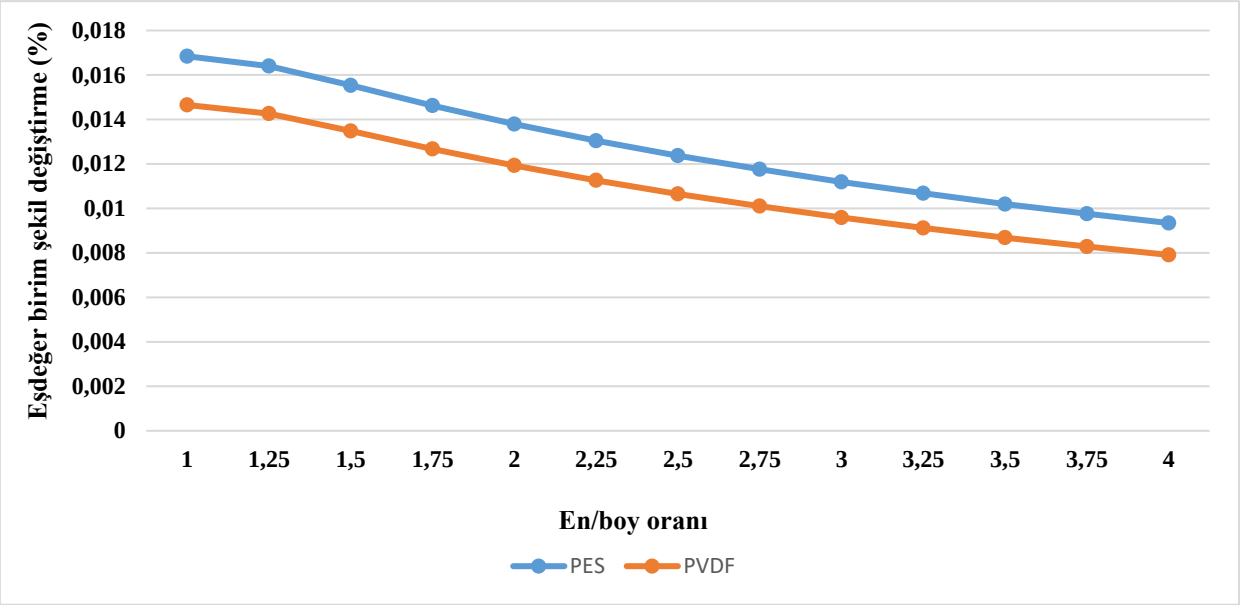

**Şekil 4.21:** Farklı en/boy oranına sahip elips saf PES ve PVDF membranların maksimum Von Mises eşdeğer gerilme değerleri.

Şekil 4.22'de farklı en/boy oranına sahip elips saf PES ve PVDF membranların maksimum yer değiştirme değerleri gösterilmektedir. Artan en/boy oranıyla birlikte maksimum yer değiştirmeler her iki membranda da azalmıştır. Elips PES membrandaki yer değiştirmeler PVDF membrana göre daha fazla olduğundan PES membranı daha fazla deforme olur.




**Şekil 4.22:** Farklı en/boy oranına sahip elips saf PES ve PVDF membranların maksimum yer değiştirme değerleri.

Şekil 4.23'de farklı en/boy oranına sahip elips saf PES ve PVDF membranların eşdeğer birim şekil değiştirme değerleri gösterilmektedir. Artan en/boy oranıyla gerilme ve yer değiştirme değerlerinin azalmasına benzer şekilde elips şekilli PES ve PVDF membranların eşdeğer birim uzama değerlerinde de azalma görülmektedir. PES membranın PVDF membrana göre eşdeğer birim uzamasının daha fazla olduğu görülmüştür.




**Şekil 4.23:** Farklı en/boy oranına sahip elips saf PES ve PVDF membranların maksimum eşdeğer birim şekil değiştirme değerleri.

### 4.4.2 HNT ve Nano $SiO_2$ Katkılı Nanokompozit PES ve PVDF Membranların Sonlu Elemanlar Yöntemi ile Sayısal Analizinin Sonuçları

Tablo 4.5'te ağırlıkça %1 HNT katkılı PES nanokompozit membranı için seçilen her bir geometriye ait sayısal analiz sonucunda hesaplanan maksimum eşdeğer gerilme (Von Mises), maksimum yer değiştirme ve maksimum eşdeğer birim şekil değiştirme sonuçları verilmektedir.

PES/HNT membranı için Von Mises eşdeğer gerilme sonuçları karşılaştırıldığında, en iyi geometrik şekillerin birbirine eşit ve en düşük eşdeğer gerilme değerlerine sahip en/boy oranı 1,25 ve 4 olan elips PES/HNT membranları olduğu; en kötü geometrik şeklin ise eşdeğer gerilmesi en yüksek olan kare membran olduğu görülmüştür. En iyi geometrik şekiller olan en/boy oranı 1,25 ve 4 olan elips membranlarda eşdeğer gerilme 0,01587 MPa olarak hesaplanmıştır. En kötü şekil olan kare membranda ise eşdeğer gerilme 0,0355 MPa'dır.

Yer değiştirme sonuçları karşılaştırıldığında, en yüksek yer değiştirme dairesel PES/HNT membran için 4,219 x $10^{-5}$ mm olarak hesaplanırken en düşük yer değiştirme en/boy oranı 4 olan elips PES/HNT membranı için 6,728 x $10^{-6}$ mm olarak hesaplanmıştır. Yer değiştirme

parametresi açısından en kötü PES/HNT membran şeklinin dairesel; en iyi membran şeklinin ise en/boy oranı 4 olan elips olduğu tespit edilmiştir.

Eşdeğer birim şekil değiştirme sonuçlarına göre en iyi ve en kötü şekillerin sırasıyla en/boy oranı 3,5 olan elips ve kare membran şekilleri olduğu görülmüştür. Kare membran $3{,}129 \times 10^{-9}$ ile en yüksek şekil değiştirme değerine sahipken, en/boy oranı 3,5 olan elips membran $\%1{,}474 \times 10^{-9}$ ile en düşük şekil değiştirme değerine sahip olduğu görülmüştür.

PES/HNT elips membranlarda, sadece yer değiştirme değerlerinde en/boy oranının artmasıyla birlikte azalma görünmüştür. Eşdeğer gerilme ve eşdeğer birim şekil değiştirme değerlerinde ise artan en/boy oranlarıyla birlikte artan ya da azalan bir değişime görülmemiştir.

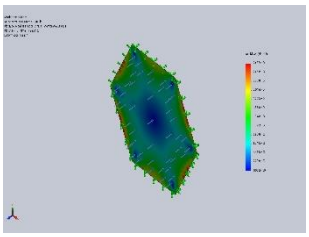
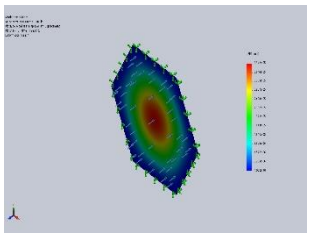
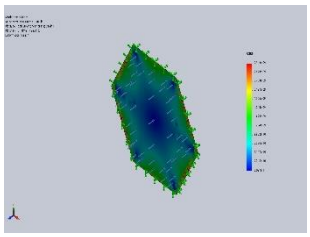
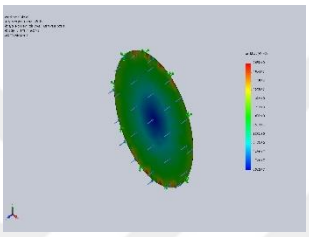
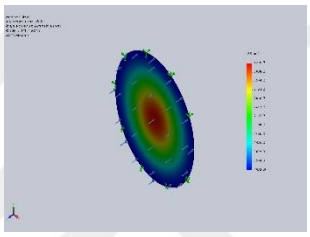
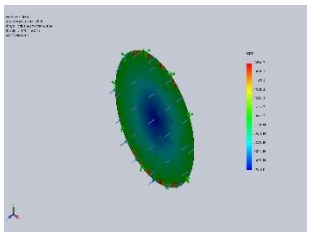
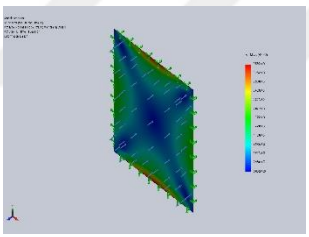
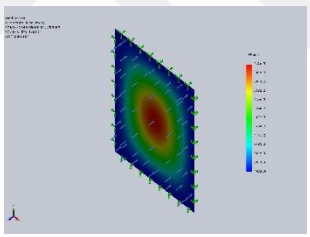
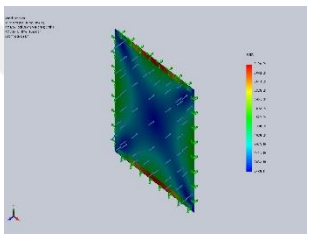
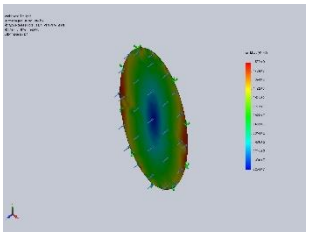
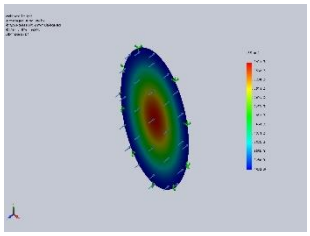
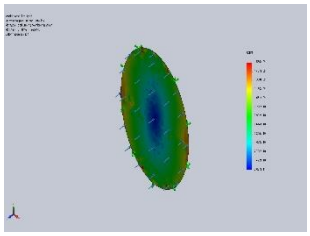
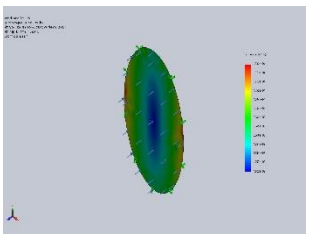
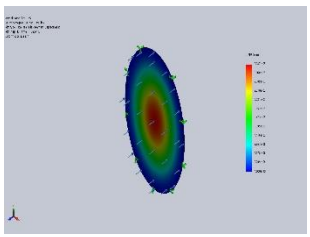
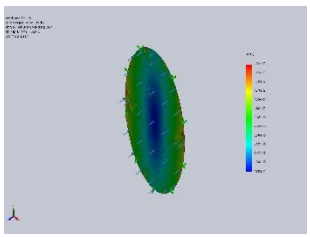
Aynı en/boy oranına sahip altıgen, dairesel ve kare membranlar birbirleriyle kıyaslandığında en düşük eşdeğer gerilme ve eşdeğer birim şekil değiştirme değerine sahip membranın dairesel PES/HNT membranı olduğu görülmüştür. Ancak, bu üç membran arasından en yüksek yer değiştirmeye sahip membranın da dairesel membran olduğu belirlenmiştir.

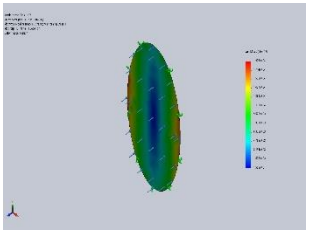
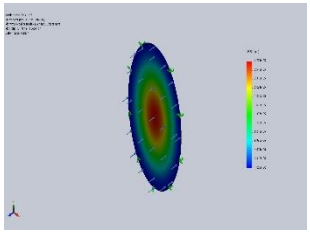
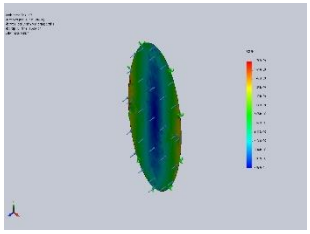
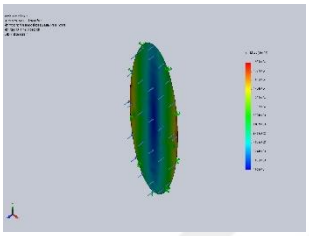
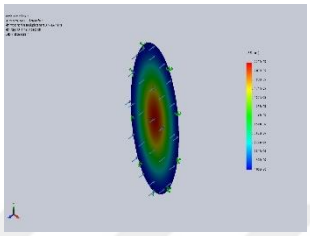
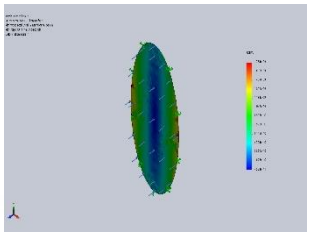
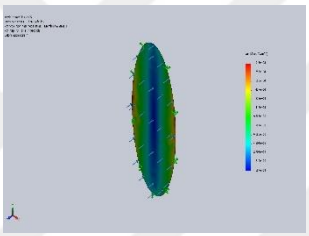
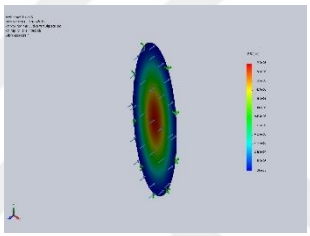
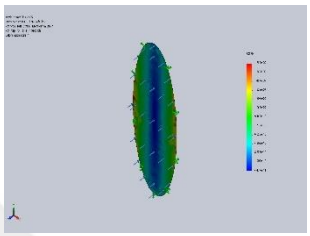
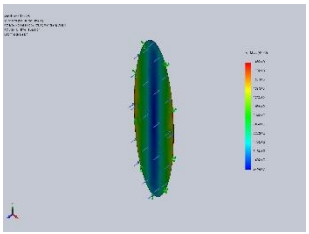
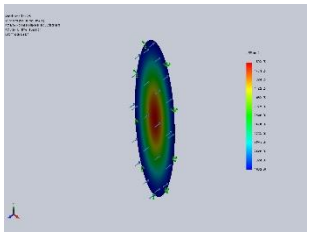
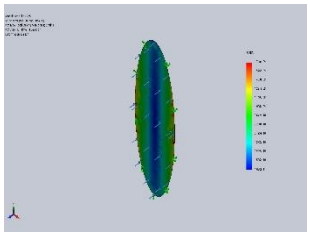
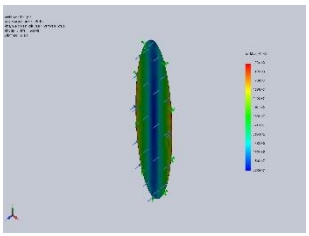
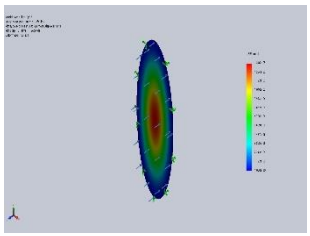
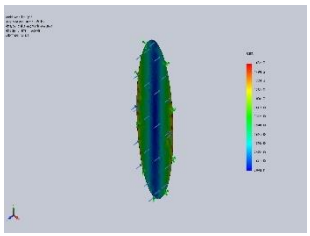
**Tablo 4.5:** Farklı geometrilerdeki PES/HNT membranların sayısal analiz sonuçları.

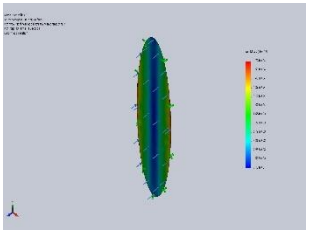
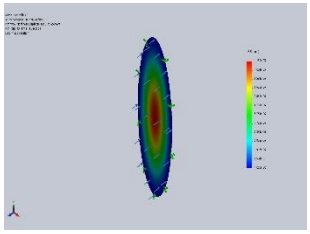
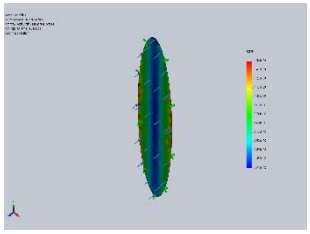
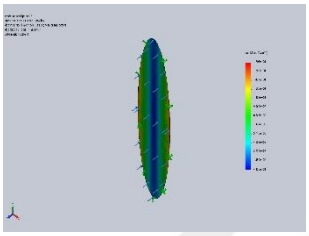
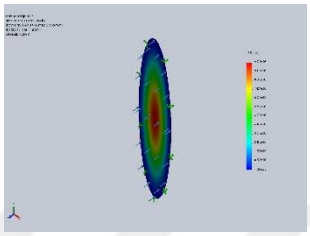
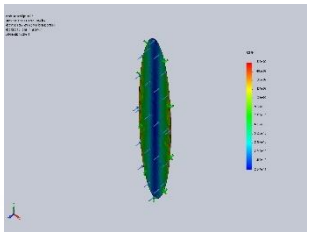
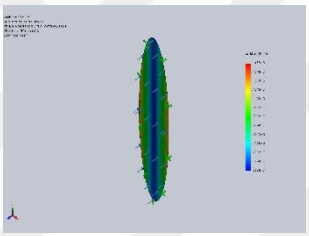
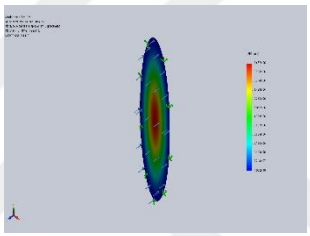
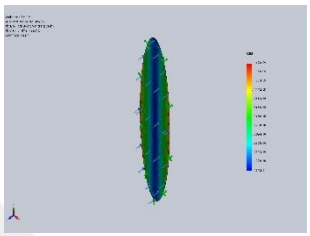
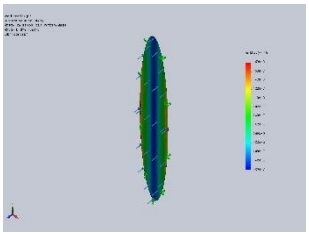
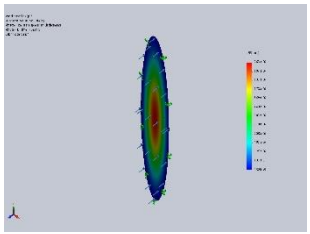
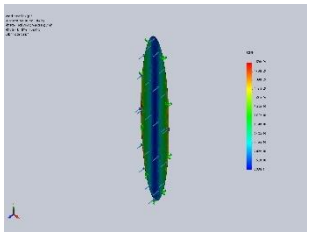
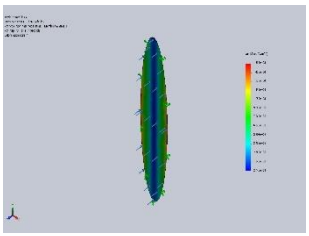
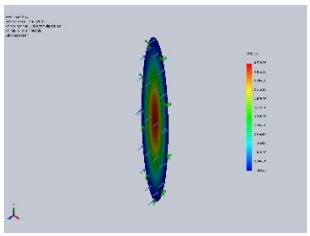
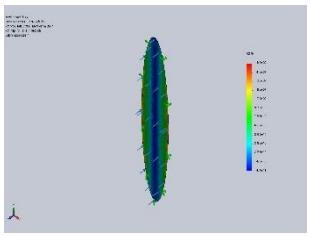
| PES/HNT | Eşdeğer gerilme ($N/m^2$) | Yer değiştirme (mm) | Eşdeğer birim şekil değiştirme (%) |
|---|---|---|---|
| **Altıgen** | $2{,}687 \times 10^{4}$ | $3{,}942 \times 10^{-5}$ | $2{,}919 \times 10^{-9}$ |
| **Dairesel** | $2{,}055 \times 10^{4}$ | $4{,}219 \times 10^{-5}$ | $2{,}063 \times 10^{-9}$ |
| **Kare** | $3{,}550 \times 10^{4}$ | $3{,}373 \times 10^{-5}$ | $3{,}129 \times 10^{-9}$ |
| **Elips a/b=1,25** | $1{,}587 \times 10^{4}$ | $3{,}921 \times 10^{-5}$ | $1{,}566 \times 10^{-9}$ |
| **Elips a/b=1,5** | $1{,}932 \times 10^{4}$ | $3{,}347 \times 10^{-5}$ | $1{,}822 \times 10^{-9}$ |
| **Elips a/b=1,75** | $1{,}903 \times 10^{4}$ | $2{,}775 \times 10^{-5}$ | $1{,}762 \times 10^{-9}$ |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Elips a/b=2** | $1{,}939 \times 10^{4}$ | $2{,}290 \times 10^{-5}$ | $1{,}754 \times 10^{-9}$ |
| **Elips a/b=2,25** | $1{,}915 \times 10^{4}$ | $1{,}899 \times 10^{-5}$ | $1{,}788 \times 10^{-9}$ |
| **Elips a/b=2,5** | $1{,}860 \times 10^{4}$ | $1{,}590 \times 10^{-5}$ | $1{,}718 \times 10^{-9}$ |
| **Elips a/b=2,75** | $1{,}783 \times 10^{4}$ | $1{,}346 \times 10^{-5}$ | $1{,}632 \times 10^{-9}$ |
| **Elips a/b=3** | $1{,}724 \times 10^{4}$ | $1{,}150 \times 10^{-5}$ | $1{,}541 \times 10^{-9}$ |
| **Elips a/b=3,25** | $1{,}705 \times 10^{4}$ | $9{,}939 \times 10^{-6}$ | $1{,}532 \times 10^{-9}$ |
| **Elips a/b=3,5** | $1{,}657 \times 10^{4}$ | $8{,}657 \times 10^{-6}$ | $1{,}474 \times 10^{-9}$ |
| **Elips a/b=3,75** | $1{,}690 \times 10^{4}$ | $7{,}604 \times 10^{-6}$ | $1{,}580 \times 10^{-9}$ |
| **Elips a/b=4** | $1{,}587 \times 10^{4}$ | $6{,}728 \times 10^{-6}$ | $1{,}542 \times 10^{-9}$ |

Şekil 4.24’te PES/HNT membranının sayısal analiz sonuçlarının görselleştirilmiş halleri yer almaktadır. Tüm şekillerde membranların kenarlarında daha yüksek eşdeğer gerilmelerin yer aldığı ve daha düşük eşdeğer gerilmeye sahip bölgenin membranların merkezlerinde yoğunlaştığı görülmektedir. En/boy oranı 1,25 olan elips membranda eşdeğer gerilme değeri, en/boy oranı 4 olan elips membranın eşdeğer gerilme değerine eşit olup diğer elips membranların eşdeğer gerilme değerinden daha küçüktür. En/boy oranı 1,25 olan elips membran üzerinde en yüksek eşdeğer gerilmeye sahip bölgenin diğer elips membranlara benzer şekilde membranın uzun kenarında bulunduğu ancak bu bölgenin diğer elips membranlardaki bölgeden daha küçük olduğu görülmüştür. Elips membranlarda merkezde yoğunlaşan daha düşük eşdeğer gerilmelere sahip bölgelerin, en/boy oranının artmasıyla birlikte elipsin uç noktalarına doğru genişlediği, buna karşılık uzun kenarlarda meydana gelen eşdeğer gerilmeye sahip bölgenin küçüldüğü görülmüştür.

| PES/HNT | Eşdeğer gerilme | Yer değiştirme | Eşdeğer birim şekil değiştirme |
|---|---|---|---|
| Altıgen |  |  |  |
| Dairesel |  |  |  |
| Kare |  |  |  |
| Elips a/b=1,25 |  |  |  |
| Elips a/b=1,5 |  |  |  |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Elips a/b=1,75** |  |  |  |
| **Elips a/b=2** |  |  |  |
| **Elips a/b=2,25** |  |  |  |
| **Elips a/b=2,5** |  |  |  |
| **Elips a/b=2,75** |  |  |  |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Elips a/b=3** |  |  |  |
| **Elips a/b=3,25** |  |  |  |
| **Elips a/b=3,5** |  |  |  |
| **Elips a/b=3,75** |  |  |  |
| **Elips a/b=4** |  |  |  |

**Şekil 4.24:** PES/HNT membranların sayısal analiz sonuçlarının görselleştirilmiş halleri.

Tablo 4.6'da ağırlıkça %1 HNT katkılı PVDF nanokompozit membranı için seçilen her bir geometriye ait sayısal analiz sonucunda hesaplanan maksimum eşdeğer gerilme (Von Mises),

maksimum yer değiştirme ve maksimum eşdeğer birim şekil değiştirme sonuçları verilmektedir.

PVDF/HNT membranları arasında en az yer değiştirmenin görüldüğü membran 5,383 x $10^{-6}$ mm ile en/boy oranı 4 olan elips olarak belirlenmişken; en fazla yer değiştirme 3,375 x $10^{-5}$ mm ile dairesel membranda görülmüştür. Eşdeğer birim şekil değiştirme sonuçları karşılaştırıldığında, en/boy oranı 3,5 olan elips PVDF/HNT membranında en düşük eşdeğer birim şekil değiştirme görülürken; kare membranda en yüksek görülmüştür. En/boy oranı 3,5 olan elips ve kare PVDF/HNT membranlarda eşdeğer birim şekil değiştirme sırasıyla %1,179 x $10^{-9}$ ve %2,503 x $10^{-9}$ olarak bulunmuştur.

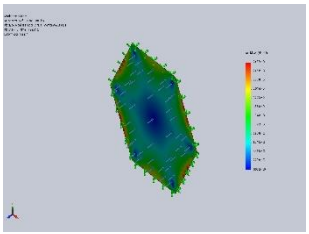
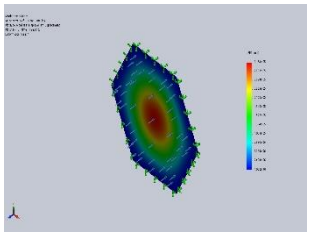
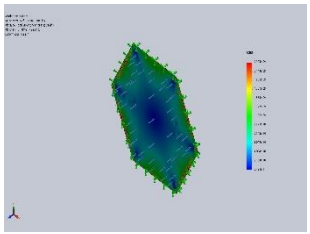
Elips PVDF/HNT membranların artan en/boy oranıyla birlikte, üç karşılaştırma kriterinden sadece yer değiştirme değerlerinin azaldığı belirlenmiştir.

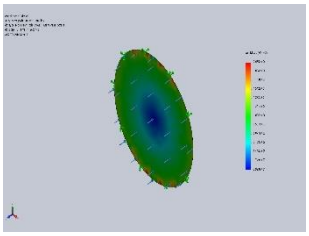
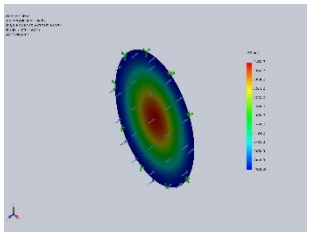
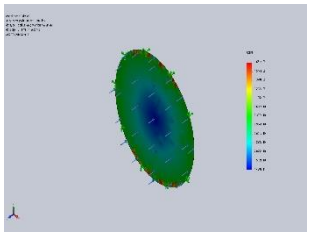
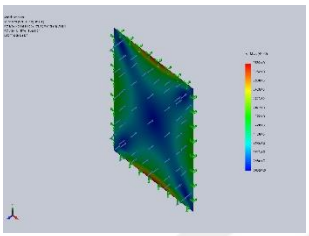
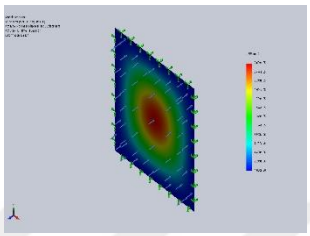
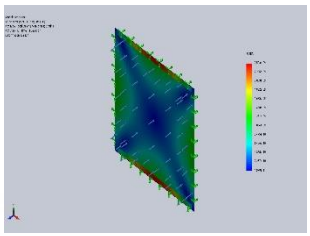
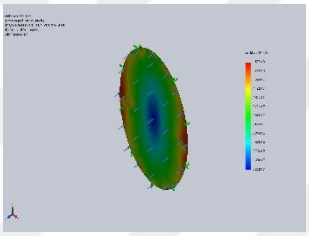
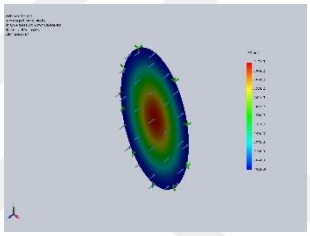
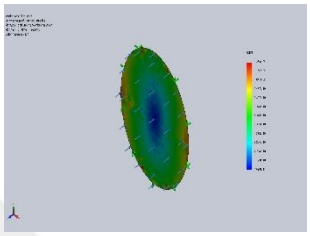
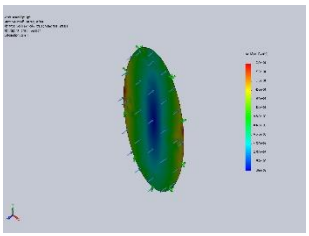
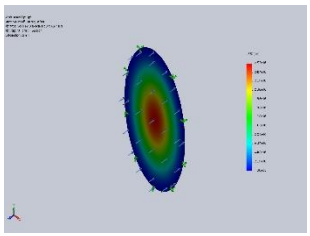
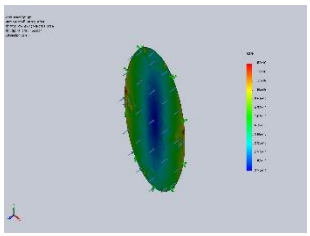
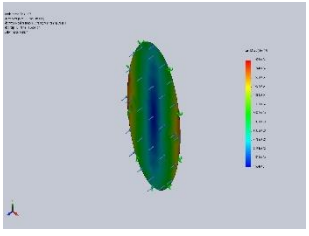
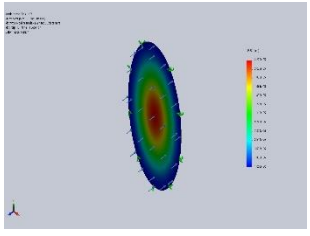
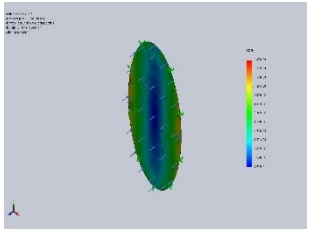
**Tablo 4.6:** Farklı geometrilerdeki PVDF/HNT membranların sayısal analiz sonuçları.

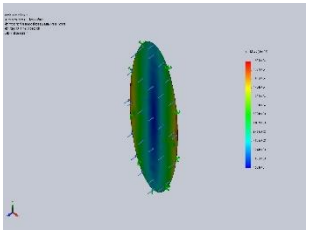
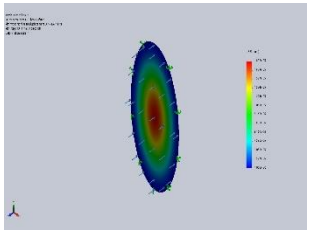
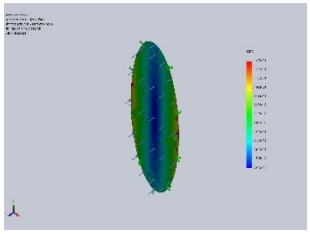
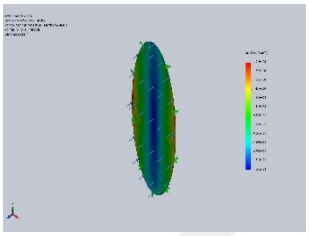
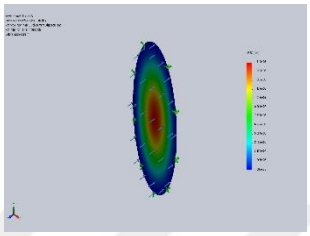
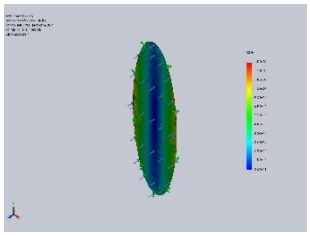
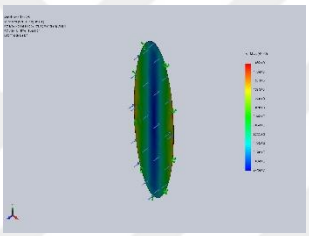
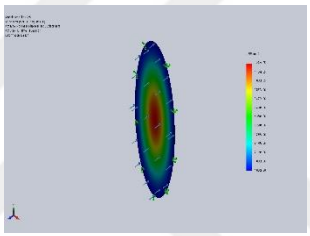
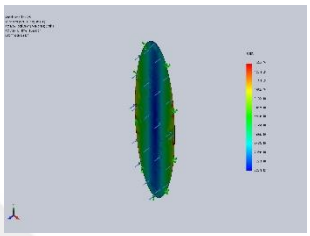
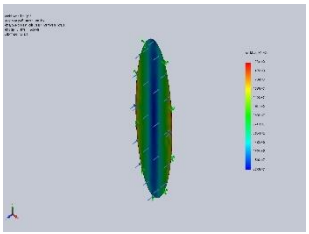
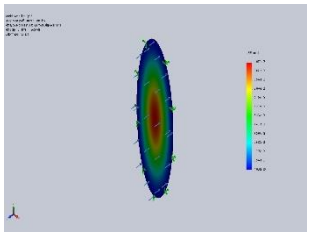
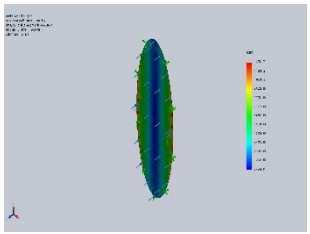
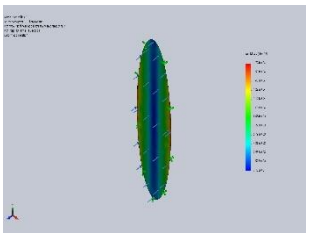
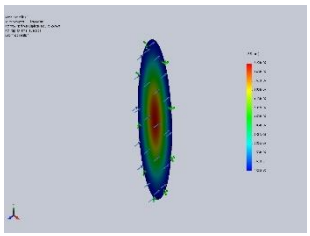
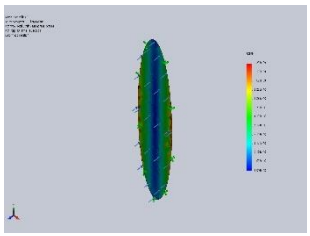
| PVDF/HNT | Eşdeğer gerilme ($N/m^2$) | Yer değiştirme (mm) | Eşdeğer birim şekil değiştirme (%) |
|---|---|---|---|
| **Altıgen** | 2,687 x $10^4$ | 3,154 x $10^{-5}$ | 2,335 x $10^{-9}$ |
| **Dairesel** | 2,055 x $10^4$ | 3,375 x $10^{-5}$ | 1,651 x $10^{-9}$ |
| **Kare** | 3,550 x $10^4$ | 2,699 x $10^{-5}$ | 2,503 x $10^{-9}$ |
| **Elips a/b=1,25** | 1,587 x $10^4$ | 3,137 x $10^{-5}$ | 1,253 x $10^{-9}$ |
| **Elips a/b=1,5** | 1,932 x $10^4$ | 2,678 x $10^{-5}$ | 1,458 x $10^{-9}$ |
| **Elips a/b=1,75** | 1,903 x $10^4$ | 2,220 x $10^{-5}$ | 1,409 x $10^{-9}$ |
| **Elips a/b=2** | 1,939 x $10^4$ | 1,832 x $10^{-5}$ | 1,403 x $10^{-9}$ |
| **Elips a/b=2,25** | 1,915 x $10^4$ | 1,519 x $10^{-5}$ | 1,430 x $10^{-9}$ |

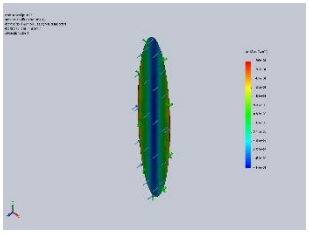
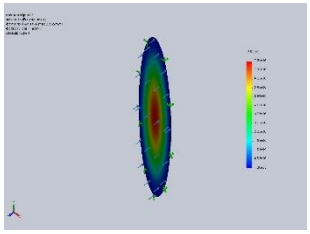
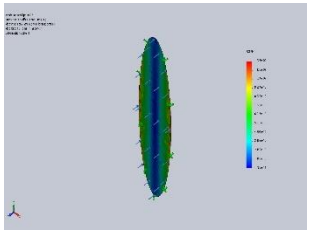
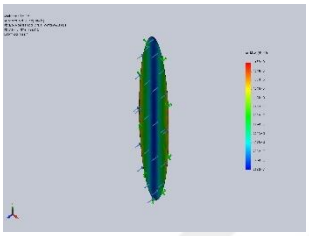
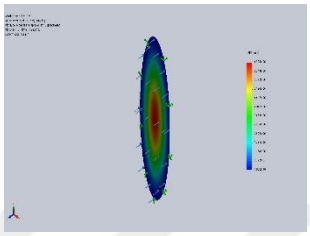
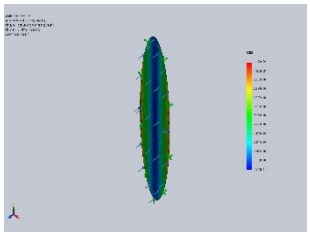
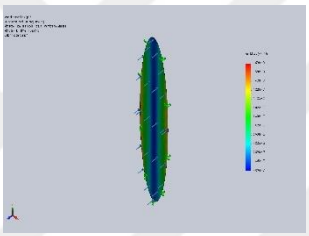
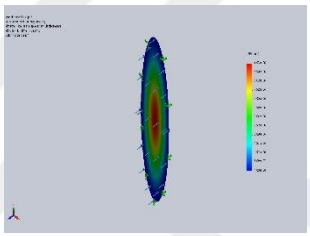
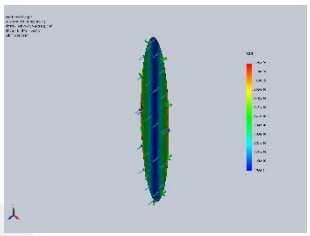
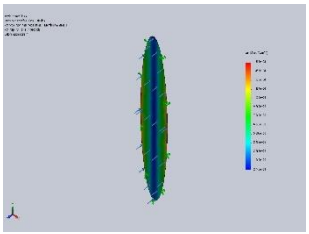
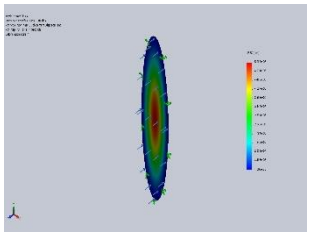
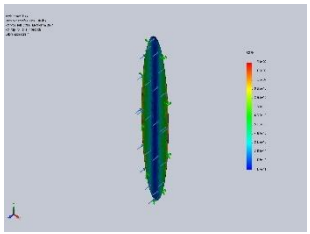
| | | | |
|---|---|---|---|
| **Elips a/b=2,5** | $1{,}860 \times 10^{4}$ | $1{,}272 \times 10^{-5}$ | $1{,}374 \times 10^{-9}$ |
| **Elips a/b=2,75** | $1{,}783 \times 10^{4}$ | $1{,}077 \times 10^{-5}$ | $1{,}305 \times 10^{-9}$ |
| **Elips a/b=3** | $1{,}724 \times 10^{4}$ | $9{,}201 \times 10^{-6}$ | $1{,}233 \times 10^{-9}$ |
| **Elips a/b=3,25** | $1{,}705 \times 10^{4}$ | $7{,}951 \times 10^{-6}$ | $1{,}225 \times 10^{-9}$ |
| **Elips a/b=3,5** | $1{,}657 \times 10^{4}$ | $6{,}926 \times 10^{-6}$ | $1{,}179 \times 10^{-9}$ |
| **Elips a/b=3,75** | $1{,}690 \times 10^{4}$ | $6{,}083 \times 10^{-6}$ | $1{,}264 \times 10^{-9}$ |
| **Elips a/b=4** | $1{,}587 \times 10^{4}$ | $5{,}383 \times 10^{-6}$ | $1{,}234 \times 10^{-9}$ |

Şekil 4.25'te PVDF/HNT membranların sayısal analiz sonuçlarının görselleştirilmiş halleri yer almaktadır.

| **PVDF/HNT** | **Eşdeğer gerilme ($N/m^2$)** | **Yer değiştirme (mm)** | **Eşdeğer birim şekil değiştirme (%)** |
|---|---|---|---|
| **Altıgen** |  |  |  |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Dairesel** |  |  |  |
| **Kare** |  |  |  |
| **Elips a/b=1,25** |  |  |  |
| **Elips a/b=1,5** |  |  |  |
| **Elips a/b=1,75** |  |  |  |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Elips a/b=2** |  |  |  |
| **Elips a/b=2,25** |  |  |  |
| **Elips a/b=2,5** |  |  |  |
| **Elips a/b=2,75** |  |  |  |
| **Elips a/b=3** |  |  |  |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Elips a/b=3,25** |  |  |  |
| **Elips a/b=3,5** |  |  |  |
| **Elips a/b=3,75** |  |  |  |
| **Elips a/b=4** |  |  |  |

**Şekil 4.25:** PVDF/HNT membranların sayısal analiz sonuçlarının görselleştirilmiş halleri.

Tablo 4.7'de ağırlıkça %1 nano $SiO_2$ katkılı PES nanokompozit membranı için seçilen her bir geometriye ait sayısal analiz sonucunda hesaplanan maksimum eşdeğer gerilme (Von Mises), maksimum yer değiştirme ve maksimum eşdeğer birim şekil değiştirme sonuçları verilmektedir.

En az yer değiştirme 7,426 x $10^{-6}$ mm ile en/boy oranı 4 olan elips PES/$SiO_2$ membranında görülürken; en fazla yer değiştirme 4,657 x $10^{-5}$ ile dairesel membranda görülmüştür. En fazla

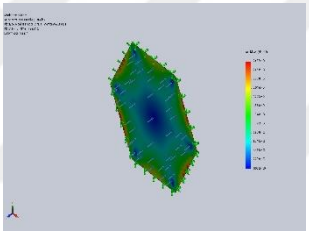
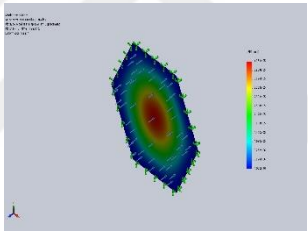
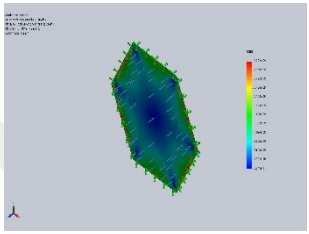
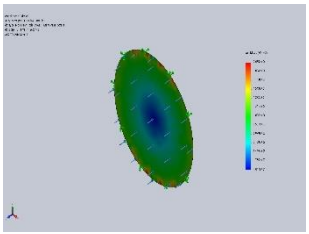
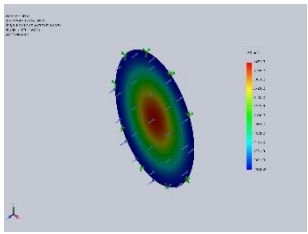
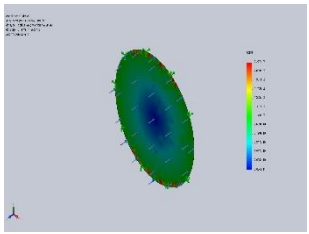
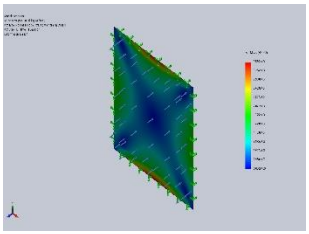
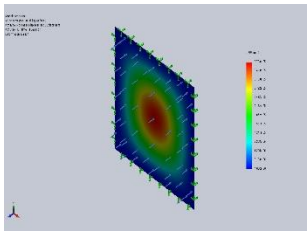
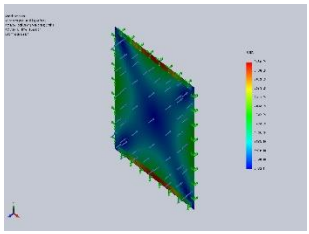
eşdeğer birim şekilde değiştirme ise, %3,453 x $10^{-9}$ ile kare membranda görülürken; en az %1,627 x $10^{-9}$ ile en/boy oranı 3,5 olan elips membranda görülmüştür.

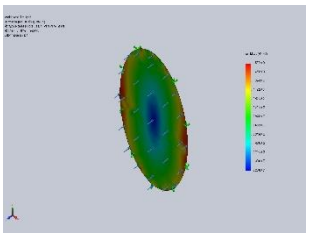
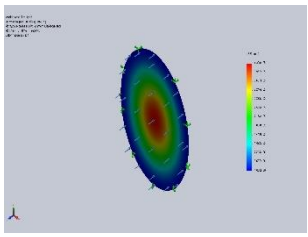
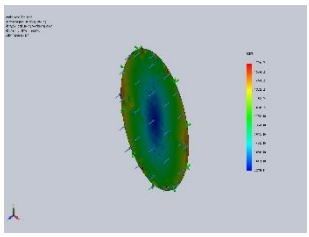
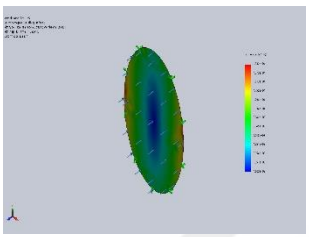
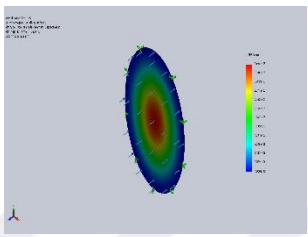
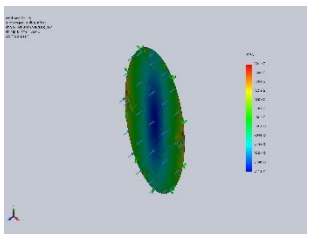
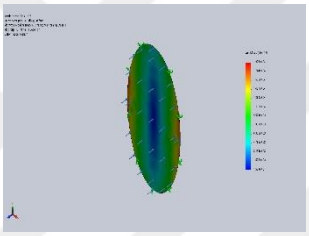
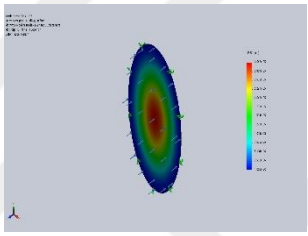
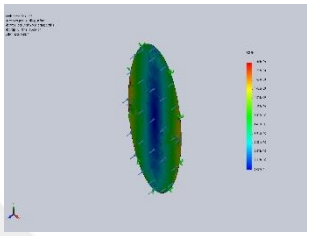
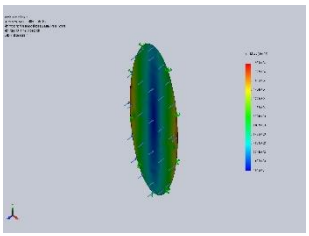
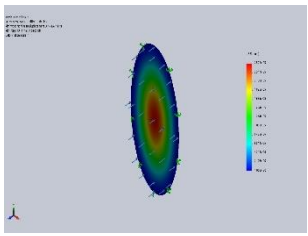
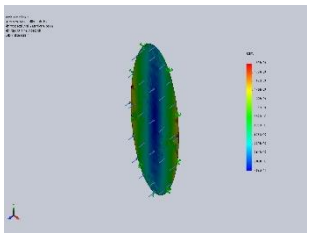
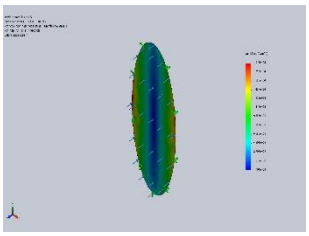
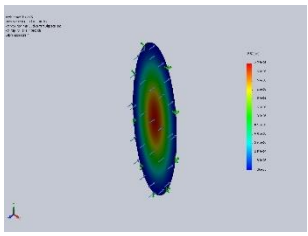
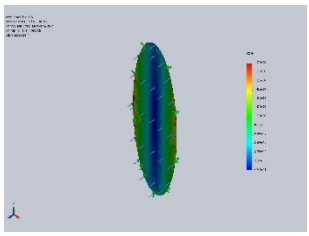
**Tablo 4.7:** Farklı geometrilerdeki PES/$SiO_2$ membranların sayısal analiz sonuçları.

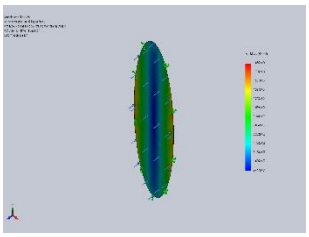
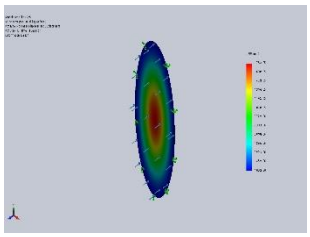
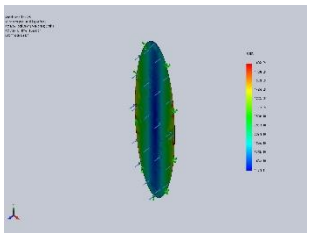
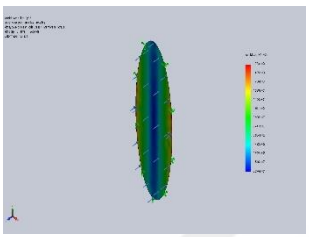
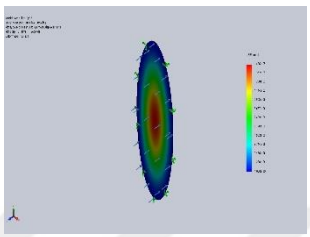
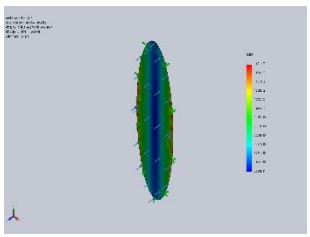
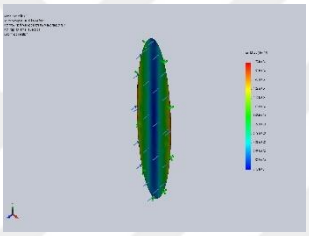
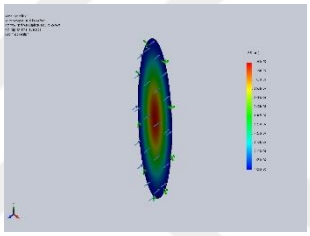
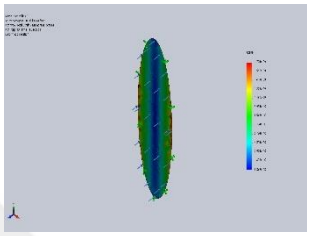
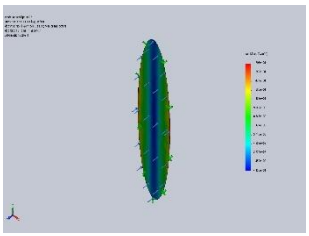
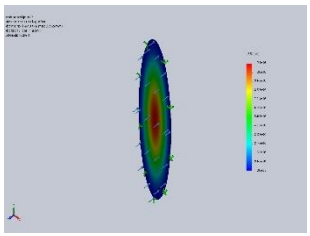
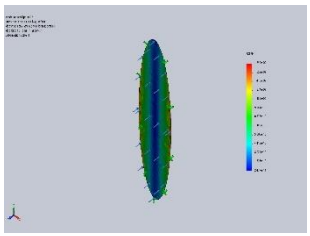
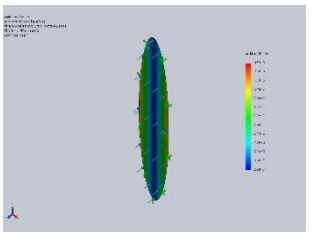
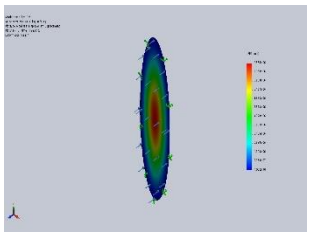
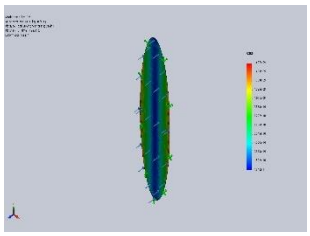
| PES/$SiO_2$ | Eşdeğer gerilme ($N/m^2$) | Yer değiştirme (mm) | Eşdeğer birim şekil değiştirme (%) |
|---|---|---|---|
| **Altıgen** | 2,687 x $10^4$ | 4,351 x $10^{-5}$ | 3,222 x $10^{-9}$ |
| **Dairesel** | 2,055 x $10^4$ | 4,657 x $10^{-5}$ | 2,277 x $10^{-9}$ |
| **Kare** | 3,550 x $10^4$ | 3,723 x $10^{-5}$ | 3,453 x $10^{-9}$ |
| **Elips a/b=1,25** | 1,587 x $10^4$ | 4,328 x $10^{-5}$ | 1,729 x $10^{-9}$ |
| **Elips a/b=1,5** | 1,932 x $10^4$ | 3,694 x $10^{-5}$ | 2,011 x $10^{-9}$ |
| **Elips a/b=1,75** | 1,903 x $10^4$ | 3,062 x $10^{-5}$ | 1,945 x $10^{-9}$ |
| **Elips a/b=2** | 1,939 x $10^4$ | 2,528 x $10^{-5}$ | 1,936 x $10^{-9}$ |
| **Elips a/b=2,25** | 1,915 x $10^4$ | 2,096 x $10^{-5}$ | 1,973 x $10^{-9}$ |
| **Elips a/b=2,5** | 1,860 x $10^4$ | 1,754 x $10^{-5}$ | 1,896 x $10^{-9}$ |
| **Elips a/b=2,75** | 1,783 x $10^4$ | 1,486 x $10^{-5}$ | 1,801 x $10^{-9}$ |
| **Elips a/b=3** | 1,724 x $10^4$ | 1,269 x $10^{-5}$ | 1,701 x $10^{-9}$ |
| **Elips a/b=3,25** | 1,705 x $10^4$ | 1,097 x $10^{-5}$ | 1,690 x $10^{-9}$ |
| **Elips a/b=3,5** | 1,657 x $10^4$ | 9,556 x $10^{-6}$ | 1,627 x $10^{-9}$ |

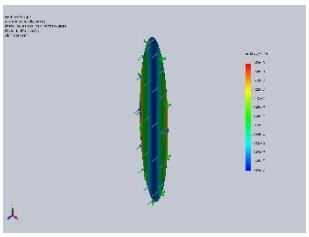
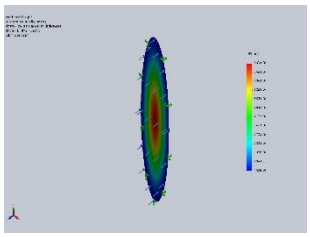
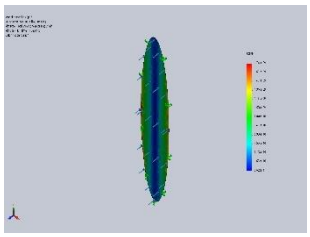
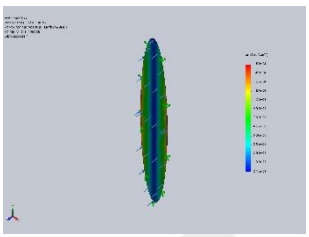
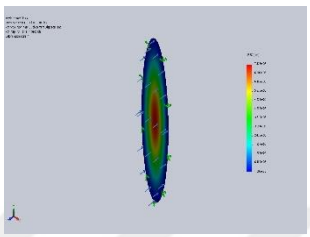
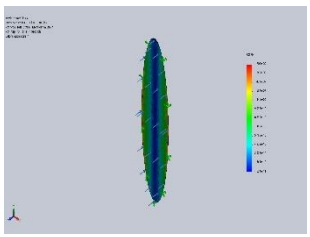
| | | | |
|---|---|---|---|
| **Elips a/b=3,75** | 1,690 x $10^{4}$ | 8,393 x $10^{-6}$ | 1,744 x $10^{-9}$ |
| **Elips a/b=4** | 1,587 x $10^{4}$ | 7,426 x $10^{-6}$ | 1,702 x $10^{-9}$ |

Şekil 4.26'da PES/$SiO_2$ membranların sayısal analiz sonuçlarının görselleştirilmiş halleri yer almaktadır.

| **PES/$SiO_2$** | **Eşdeğer gerilme** | **Yer değiştirme** | **Eşdeğer birim şekil değiştirme** |
|---|---|---|---|
| **Altıgen** |  |  |  |
| **Dairesel** |  |  |  |
| **Kare** |  |  |  |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Elips a/b=1,25** |  |  |  |
| **Elips a/b=1,5** |  |  |  |
| **Elips a/b=1,75** |  |  |  |
| **Elips a/b=2** |  |  |  |
| **Elips a/b=2,25** |  |  |  |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Elips a/b=2,5** |  |  |  |
| **Elips a/b=2,75** |  |  |  |
| **Elips a/b=3** |  |  |  |
| **Elips a/b=3,25** |  |  |  |
| **Elips a/b=3,5** |  |  |  |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Elips a/b=3,75** |  |  |  |
| **Elips a/b=4** |  |  |  |

**Şekil 4.26:** PES/$SiO_2$ membranların sayısal analiz sonuçlarının görselleştirilmiş halleri.

Tablo 4.8'de ağırlıkça %1 nano $SiO_2$ katkılı PVDF nanokompozit membranı için seçilen her bir geometriye ait sayısal analiz sonucunda hesaplanan maksimum eşdeğer gerilme (Von Mises), maksimum yer değiştirme ve maksimum eşdeğer birim şekil değiştirme sonuçları verilmektedir. En az yer değiştirme 6,130 x $10^{-6}$ mm ile en/boy=4 olan elips PVDF/$SiO_2$ membranında görülürken; en fazla yer değiştirme 3.844 x $10^{-5}$ mm ile dairesel membranda görülmüştür. En az eşdeğer birim şekil değiştirme %1,343 x $10^{-9}$ değerinin elde edildiği en/boy oranı 3,5 olan elips PVDF/$SiO_2$ membranında görülürken en fazla eşdeğer birim şekil değiştirme %2,851 x $10^{-9}$ ile kare membranda görülmektedir.

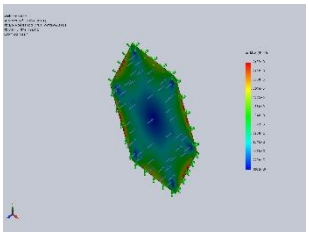
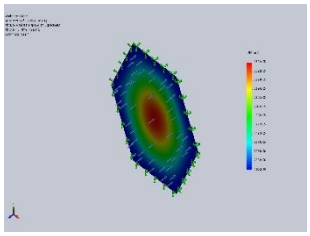
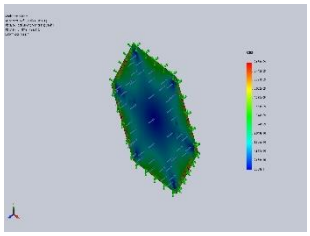
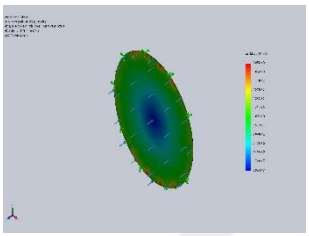
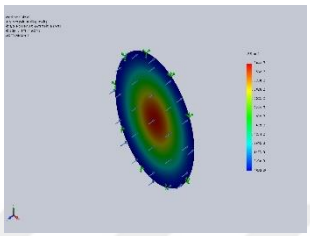
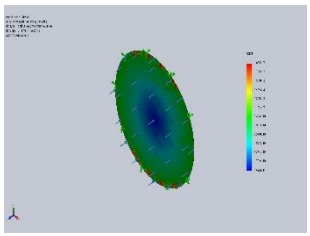
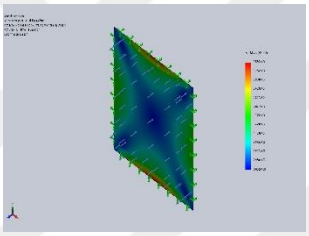
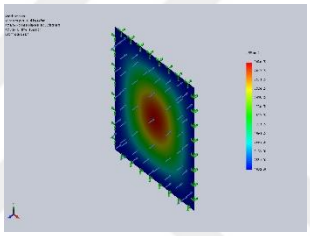
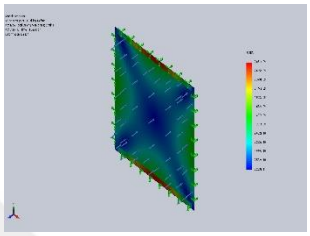
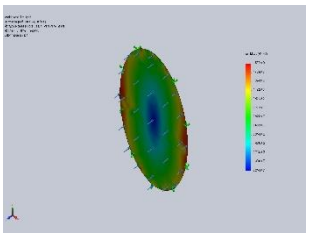
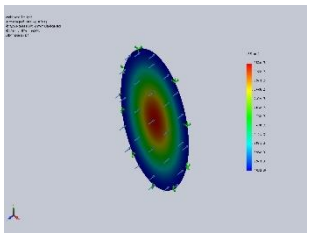
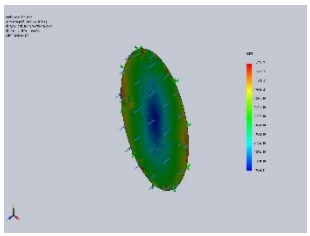
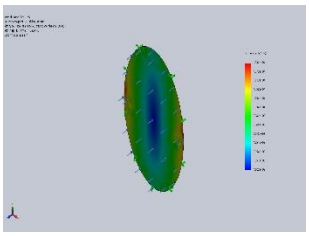
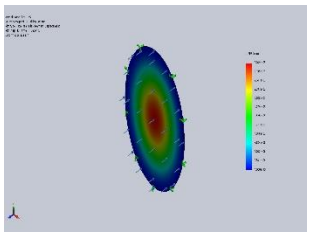
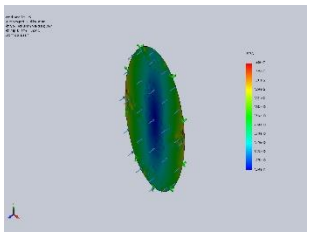
**Tablo 4.8:** Farklı geometrilerdeki PVDF/$SiO_2$ membranların sayısal analiz sonuçları.

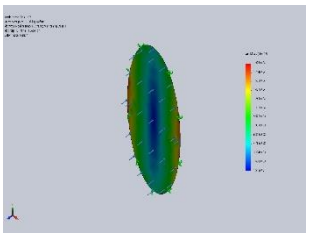
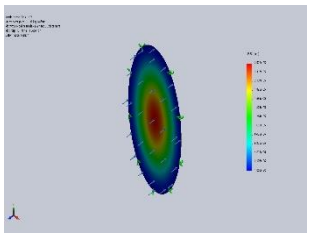
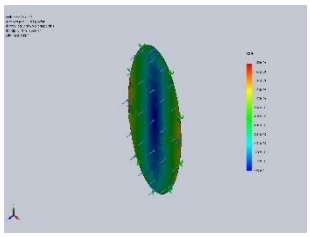
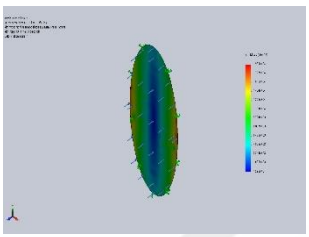
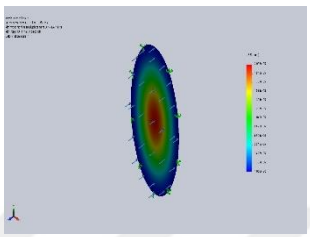
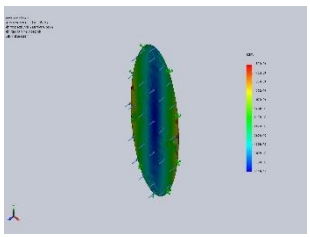
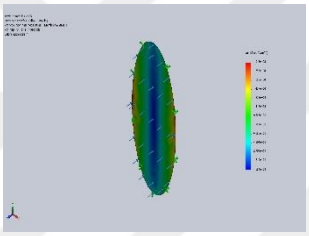
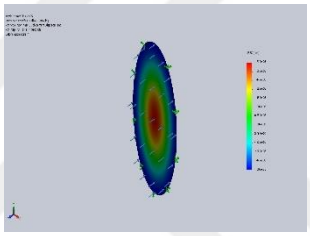
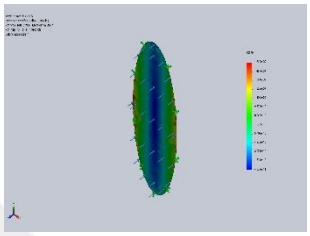
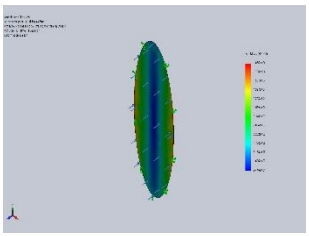
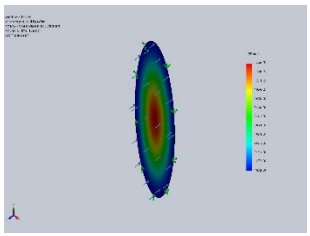
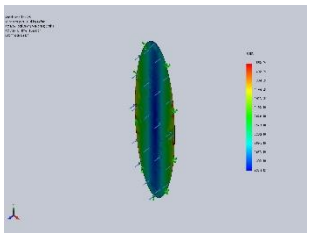
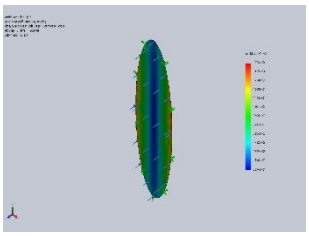
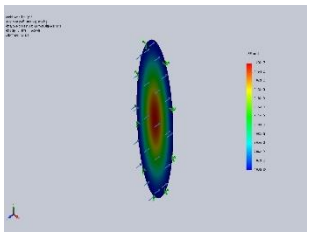
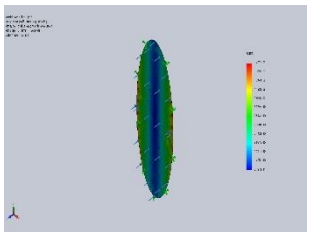
| **PVDF/$SiO_2$** | **Eşdeğer gerilme ($N/m^2$)** | **Yer değiştirme (mm)** | **Eşdeğer birim şekil değiştirme (%)** |
|---|---|---|---|
| **Altıgen** | 2,687 x $10^4$ | 3,592 x $10^{-5}$ | 2,659 x $10^{-9}$ |
| **Dairesel** | 2,055 x $10^4$ | 3,844 x $10^{-5}$ | 1,880 x $10^{-9}$ |

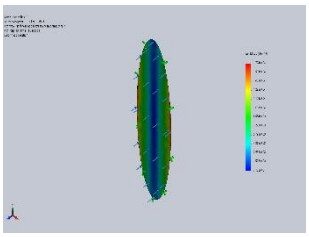
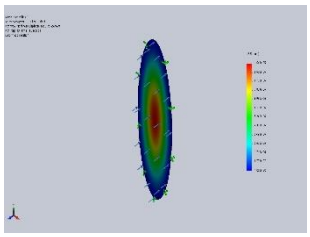
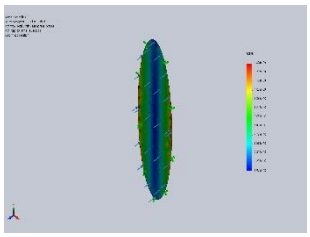
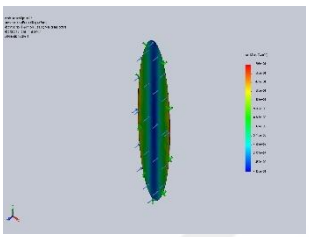
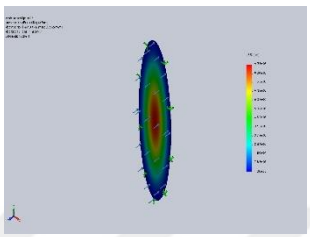
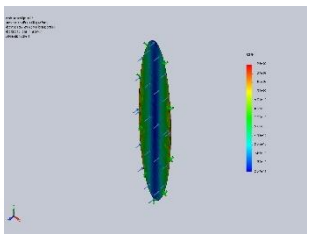
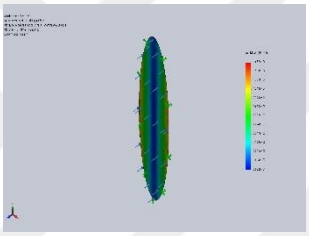
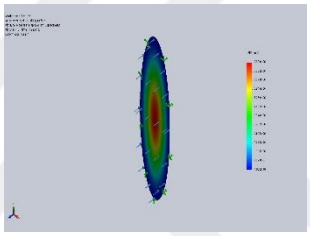
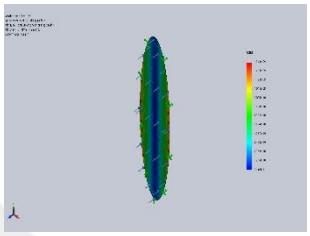
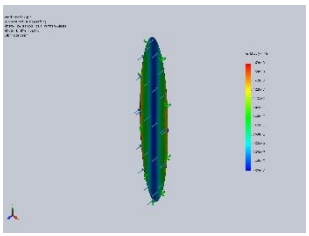
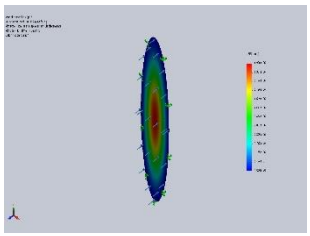
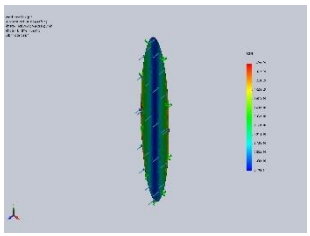
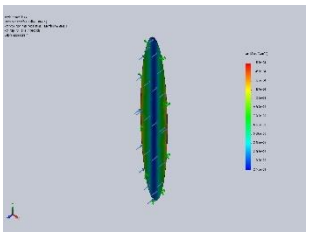
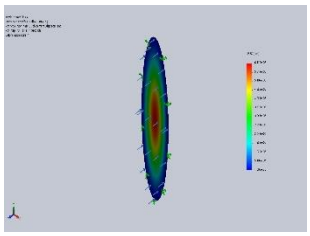
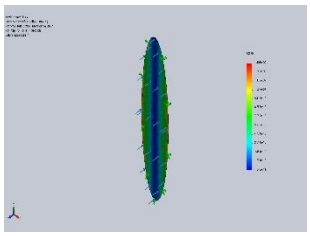
| | | | |
|---|---|---|---|
| **Kare** | $3{,}550 \times 10^{4}$ | $3{,}073 \times 10^{-5}$ | $2{,}851 \times 10^{-9}$ |
| **Elips a/b=1,25** | $1{,}587 \times 10^{4}$ | $3{,}573 \times 10^{-5}$ | $1{,}427 \times 10^{-9}$ |
| **Elips a/b=1,5** | $1{,}932 \times 10^{4}$ | $3{,}049 \times 10^{-5}$ | $1{,}660 \times 10^{-9}$ |
| **Elips a/b=1,75** | $1{,}903 \times 10^{4}$ | $2{,}528 \times 10^{-5}$ | $1{,}605 \times 10^{-9}$ |
| **Elips a/b=2** | $1{,}939 \times 10^{4}$ | $2{,}086 \times 10^{-5}$ | $1{,}598 \times 10^{-9}$ |
| **Elips a/b=2,25** | $1{,}915 \times 10^{4}$ | $1{,}730 \times 10^{-5}$ | $1{,}629 \times 10^{-9}$ |
| **Elips a/b=2,5** | $1{,}860 \times 10^{4}$ | $1{,}448 \times 10^{-5}$ | $1{,}565 \times 10^{-9}$ |
| **Elips a/b=2,75** | $1{,}783 \times 10^{4}$ | $1{,}226 \times 10^{-5}$ | $1{,}487 \times 10^{-9}$ |
| **Elips a/b=3** | $1{,}724 \times 10^{4}$ | $1{,}048 \times 10^{-5}$ | $1{,}404 \times 10^{-9}$ |
| **Elips a/b=3,25** | $1{,}705 \times 10^{4}$ | $9{,}056 \times 10^{-6}$ | $1{,}395 \times 10^{-9}$ |
| **Elips a/b=3,5** | $1{,}657 \times 10^{4}$ | $7{,}888 \times 10^{-6}$ | $1{,}343 \times 10^{-9}$ |
| **Elips a/b=3,75** | $1{,}690 \times 10^{4}$ | $6{,}928 \times 10^{-6}$ | $1{,}439 \times 10^{-9}$ |
| **Elips a/b=4** | $1{,}587 \times 10^{4}$ | $6{,}130 \times 10^{-6}$ | $1{,}405\ 10^{-9}$ |

Şekil 4.27'de $PVDF/SiO_2$ membranların sayısal analiz sonuçlarının görselleştirilmiş halleri yer almaktadır.

| **$PVDF/SiO_2$** | **Eşdeğer gerilme ($N/m^2$)** | **Yer değiştirme (mm)** | **Eşdeğer birim şekil değiştirme (%)** |
|---|---|---|---|

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Altıgen** |  |  |  |
| **Dairesel** |  |  |  |
| **Kare** |  |  |  |
| **Elips a/b=1.25** |  |  |  |
| **Elips a/b=1.5** |  |  |  |

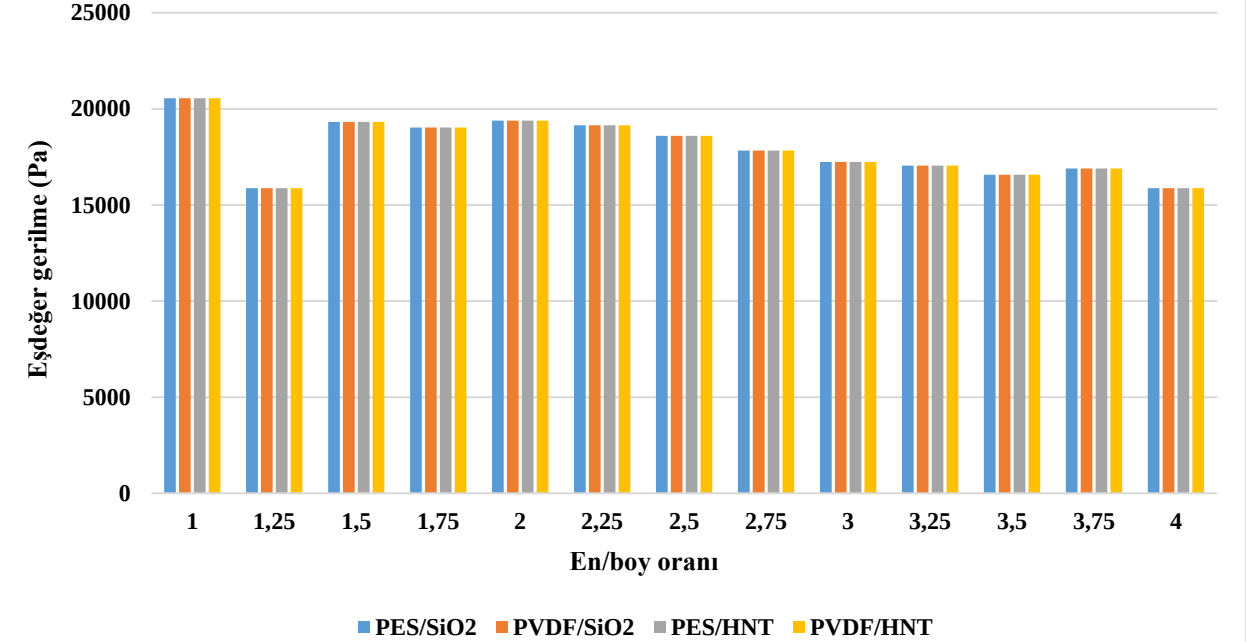
| | | | |
|---|---|---|---|
| **Elips a/b=1.75** |  |  |  |
| **Elips a/b=2** |  |  |  |
| **Elips a/b=2,25** |  |  |  |
| **Elips a/b=2,5** |  |  |  |
| **Elips a/b=2,75** |  |  |  |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Elips a/b=3** |  |  |  |
| **Elips a/b=3,25** |  |  |  |
| **Elips a/b=3,5** |  |  |  |
| **Elips a/b=3,75** |  |  |  |
| **Elips a/b=4** |  |  |  |

**Şekil 4.27:** PVDF/$SiO_2$ membranların sayısal analiz sonuçlarının görselleştirilmiş halleri.

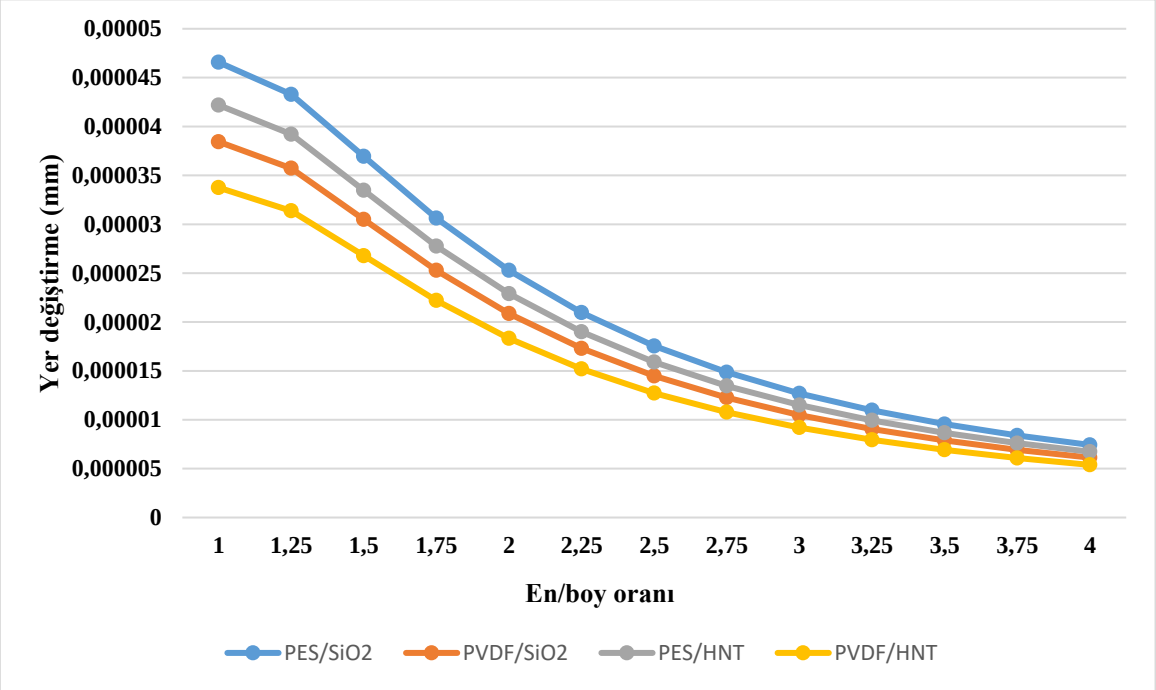
Tablo 4.5-4.8'den görüleceği gibi tüm nanokompozit membran kombinasyonlarında maksimum eşdeğer gerilme, tüm şekiller için aynı olup en düşük değer en/boy oranının 1,5 ve 4 olduğu elips şeklinde bulunurken, en yüksek kare şeklinde bulunmuştur. Yer değiştirme ve eşdeğer birim şekil değiştirme değerleri ise tüm membran kombinasyonlarında farklılık göstermektedir. Aynı geometrilere sahip farklı membranlarda yer değiştirme ve eşdeğer birim şekil değiştirme değerlerinin farklı, eşdeğer gerilmenin ise aynı olmasının nedeni uygulanan basınç yükünün sabit olması nedeniyle bu yükü karşılayacak olan gerilmenin de benzer olması beklenebilir. Şekil 4.24-4.27 arasında ise sayısal analiz sonuçlarının görselleştirilmesinden, tüm nanokompozit membranlarda eşdeğer gerilme, yer değiştirme ve eşdeğer birim şekil değiştirmenin benzer dağılım gösterdiği görülmektedir.

Şekil 4.28'de farklı en/boy oranına sahip elips saf ve nanomalzeme ($SiO_2$ ve HNT) katkılı nanokompozit membranların sonlu elemanlar yöntemiyle sayısal analizinden elde edilen maksimum eşdeğer gerilme (Von Mises) değerlerinin karşılaştırılması yer almaktadır. Aynı en/boy oranına sahip tüm nanomalzeme katkılı membran kombinasyonlarında (PES/$SiO_2$, PVDF/$SiO_2$, PES/HNT ve PVDF/HNT) eşdeğer gerilme değerleri de aynı bulunmuştur. Nanokompozit membranlarda en yüksek eşdeğer gerilme en/boy oranı 1 olan elips membranda (dairesel membranda) elde edilmişken; en düşük eşdeğer gerilme en/boy oranı 1,25 ve 4 olan elips membranlarda elde edilmiştir. Bu, en/boy oranının 1,25 ve 4 olduğu elips nanokompozit membranların diğer elips membranlara nispeten daha fazla yüke dayanabileceği anlamına gelmektedir Bir diğer husus ise, elips saf PES ve PVDF membranlarda artan en/boy oranıyla birlikte eşdeğer gerilme değerlerinde sürekli azalma meydana gelirken nanokompozit membranda en/boy oranına bağlı olarak sürekli bir azalma meydana gelmemesidir. Bu durumun, malzemenin rijitliğinin değişiminin lineer olmayan geometrik davranışla etkileşimi sonucu ortaya çıktığı düşünülmektedir.



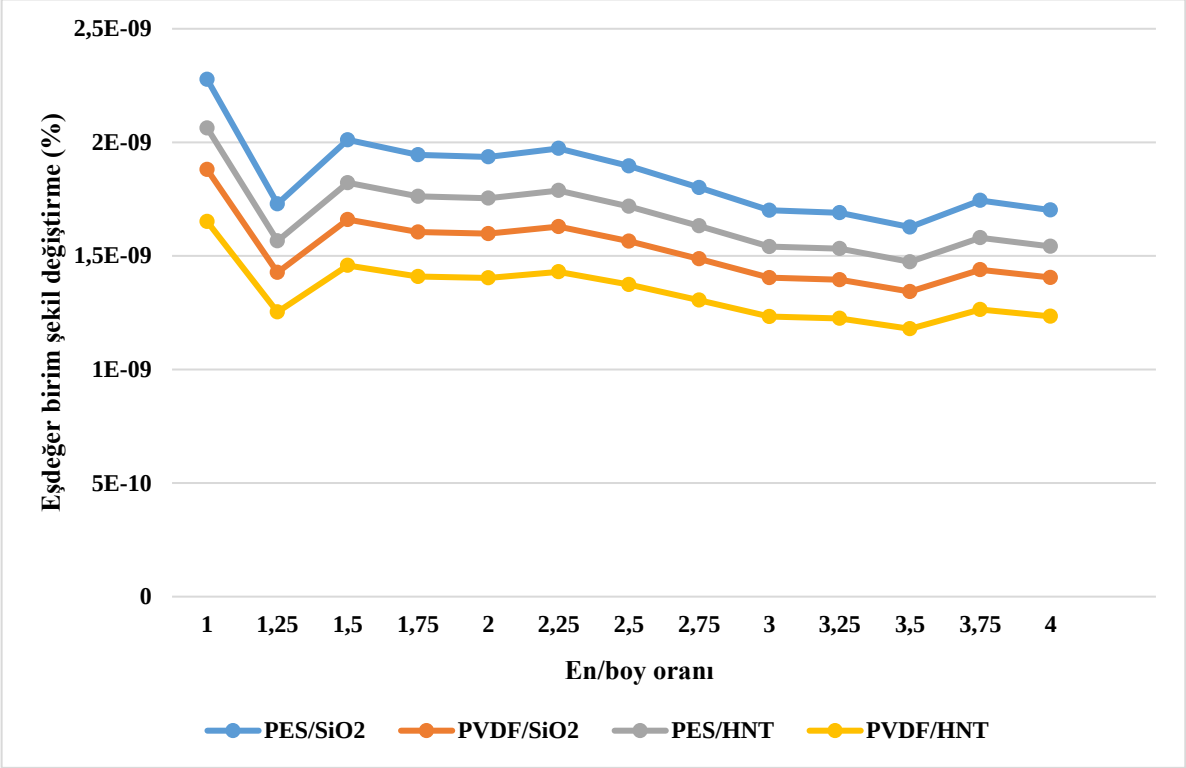

**Şekil 4.28:** Farklı en/boy oranına sahip elips nanokompozit membranların maksimum eşdeğer gerilmeleri.

Şekil 4.29'da farklı en/boy oranına sahip membranlara ait maksimum yer değiştirme değerleri yer almaktadır. Şekil 4.29'dan artan en/boy oranıyla birlikte nanokompozit membranların tümünde yer değiştirme değerlerinde de azalmanın meydana geldiği görülmektedir. Yapılan sayısal analizde, en yüksek en/boy oranındaki (a/b=4) tüm nanokompozit elips membranlarda en az yer değiştirme görülmüştür. Nanokompozit membranlar kendi aralarında karşılaştırıldığında, incelenen tüm en/boy değerlerinde en az yer değiştirmenin meydana geldiği membran PVDF/HNT; en fazla yer değiştirmenin meydana geldiği membran ise PES/$SiO_2$'dir. Nano malzemeler açısından durum değerlendirildiğinde, HNT ilavesi $SiO_2$ ilavesine göre hem PES hem PVDF membranda daha az yer değiştirme meydana gelmesini sağlamıştır. Bu durum, rijitliklerinin artmış olmasından kaynaklanmaktadır. Sabit yük altında daha rijit olan yapıdaki yer değiştirmelerin doğal olarak daha az olması beklenir.



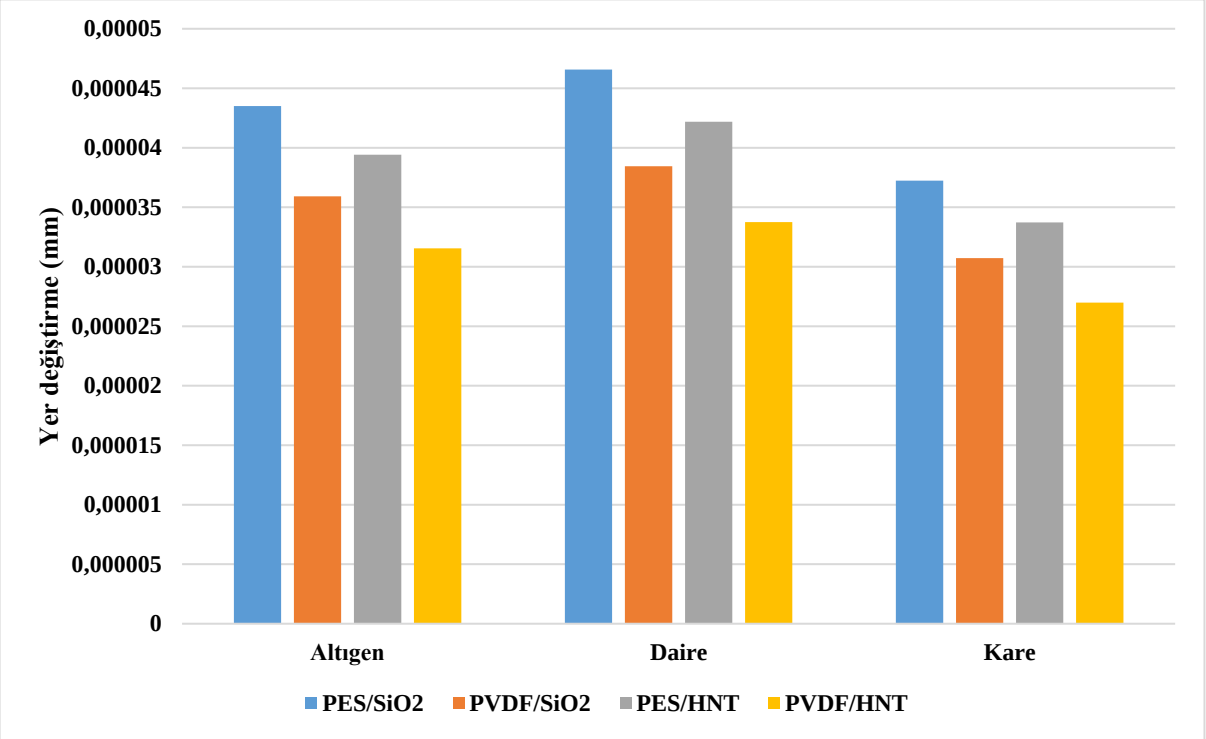

**Şekil 4.29:** Farklı en/boy oranına sahip elips nanokompozit membranların maksimum yer değiştirmeleri.

Şekil 4.30'da farklı en/boy oranına sahip membranlara ait maksimum eşdeğer birim şekil değiştirme değerleri yer almaktadır. En/boy oranının 3,5 olduğu durumda tüm elips nanokompozit membranlarda en az eşdeğer birim şekil değiştirme değerlerinin elde edildiği görülmektedir. Nanomalzeme türüne göre elips nanokompozit membranlarda meydana gelen eşdeğer birim şekil değiştirme sonuçlarında, yer değiştirme sonuçlarına benzer sonuçlar elde edilmiştir. HNT ilavesi $SiO_2$ ilavesine göre hem PES hem PVDF membranda daha az eşdeğer birim şekil değiştirme değerlerinin elde edilmesini sağlamıştır. Elips nanokompozit membranlarda, eşdeğer birim şekil değiştirmenin düşük olduğu membrandan yüksek olduğu membrana doğru bir sıralama yapıldığında sırasıyla PVDF/HNT, PVDF/$SiO_2$, PES/HNT ve PES/$SiO_2$ olacak şekilde bir sonuç elde edilmiştir.



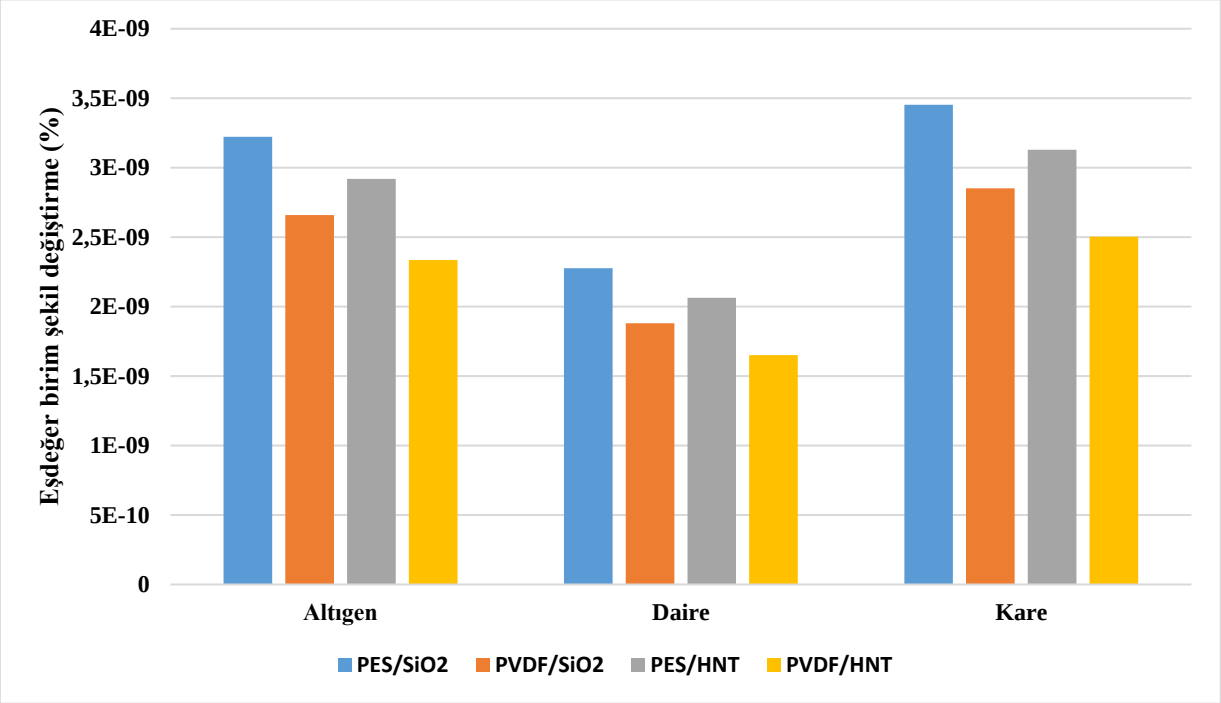

**Şekil 4.30:** Farklı en/boy oranına sahip elips nanokompozit membranların maksimum eşdeğer birim şekil değiştirmeleri.

Şekil 4.31'de HNT ve nano $SiO_2$ katkılı nanokompozit PES ve PVDF membranların yer değiştirmelerinin; altıgen, daire ve kare şekiller açısından karşılaştırılması yer almaktadır. Şekil 4.31'den üç şekil açısından nanokompozit membranlarda yer değiştirme değerlerinde en yüksekten en düşüğe doğru sırasıyla daire, altıgen ve kare olacak şekilde bir sıralama elde edilmiştir. Birbiriyle aynı şekile sahip nanokompozit membranlar (altıgen, daire ve kare) karşılaştırıldığında yer değiştirme değerlerinin en yüksek olduğu membrandan en düşük olduğu membrana doğru sıralamanın PES/$SiO_2$, PES/HNT, PVDF/$SiO_2$ ve PVDF/HNT olduğu görülmüştür. Kıyaslanan üç şekilde de HNT'nin iki tür polimerik membrana eklenmesiyle membranlarda meydana gelen yer değiştirmenin $SiO_2$'nin eklenmesine göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Başka bir ifadeyle, üç şeklin yer değiştirme sonuçları karşılaştırıldığında en kötü membranın dairesel PES/$SİO_2$; en iyi membranın ise kare PVDF/HNT olduğu görülmektedir.




**Şekil 4.31:** Nanokompozit membranların altıgen, daire ve kare şekiller açısından yer değiştirmelerinin karşılaştırılması.

Şekil 4.32'de HNT ve nano $SiO_2$ katkılı nanokompozit PES ve PVDF membranların eşdeğer birim şekil değiştirmelerinin; altıgen, daire ve kare şekiller açısından karşılaştırması yer almaktadır. Şekil 4.32'den tüm nanokompozit membranlarda en yüksek eşdeğer birim şekil değiştirmeden en düşüğe doğru kare, altıgen ve dairesel olacak şekilde bir sıralama elde edilmiştir. Birbiriyle aynı şekile sahip nanokompozit membranlar karşılaştırıldığında, eşdeğer birim şekil değiştirme değerlerinin yer değiştirme sonuçlarına benzer şekilde en yüksek olduğu membrandan en düşük olduğu membrana doğru PES/$SiO_2$, PES/HNT, PVDF/$SiO_2$ ve PVDF/HNT olacak şekilde bir sıralama elde edilmiştir. Kıyaslanan üç şekilde de HNT'nin iki tür polimerik membrana eklenmesiyle membranlarda meydana gelen eşdeğer birim şekil değiştirmenin $SiO_2$'nin eklenmesine göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Eşdeğer birim şekil değiştirme açısından en iyi membranın dairesel PVDF/HNT; en kötü membranın ise kare PES/$SiO_2$ olduğu görülmüştür.




**Şekil 4.32:** Nanokompozit membranların altıgen, daire ve kare şekiller açısından eşdeğer birim şekil değiştirmelerinin karşılaştırılması.

# TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez kapsamında, 130 ve 150 µm kalınlığında PES ve PVDF membranların üretimleri gerçekleştirilmiştir. Membran döküm çözeltilerinde ağırlıkça polimer, PVP ve solvent oranları sırasıyla %16, %8 ve %76 olarak sabit tutulmuştur. Membranların üretimi faz inversiyon yöntemine göre gerçekleştirilmiştir ve koagülasyon banyosunda nonsolvent olarak su kullanılmıştır. Üretilen membranların karakterizasyon işlemlerinin ardından saf su geçirgenlik testleri yapılmıştır. Geometrik şeklin membranların mekanik davranışı üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla, destek tabakasız 130 µm kalınlığında üretilen PES ve PVDF membranların sonlu elemanlar yöntemiyle sayısal bir analizi yapılarak membranlar modellenmiştir. Son olarak, elde edilen membranların karakterizasyon ve saf su geçirgenlik testi sonuçları ile sayısal analiz modelleme sonuçları değerlendirilmiştir.

Toplam dört aşamadan oluşan tez çalışmasında elde edilen sonuçlar genel olarak değerlendirilerek membran üretiminden, membran karakterizasyonundan, geçirgenlik testlerinden ve HNT ve nano $SiO_2$ katkılı nanokompozit membranlara Mori-Tanaka homojenleştirme yönteminin uygulanmasından ve membranların sonlu elemanlar yöntemiyle modellenmesinden elde edilen sonuçlar başlıkları altında aşağıda verilmiştir.

**Membran üretiminde elde edilen sonuçlar**

- Membran üretiminde kullanılan NMP solventinin hem PES hem PVDF polimerini çözmeye uygun olmasına rağmen NMP solventinde PES polimerinin PVDF polimerine göre daha kolay çözündüğü görülmüştür. PVDF polimerinin çözünmesini kolaylaştırmak amacıyla sıcaklık PES polimer çözeltisinden 10°C daha fazla tutulmasına rağmen (70°C'de çözündürülmüştür) yine de çözündürme işleminde yaşanan zorluğun PVDF polimerinin yüksek moleküler ağırlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Membran üretiminde kullanılan polimerlerin çözünebildiği birden fazla solvent olsa da polimere en uygun solvent seçiminin çalışmalarda kolaylık oluşturması açısından büyük önem taşıdığı sonucuna varılmıştır.

**Membran karakterizasyonunda elde edilen sonuçlar**

- Membran üretiminde kullanılan polimerin moleküler ağırlığı arttıkça membran döküm çözeltisinin viskozitesinin arttığı görülmüştür. PVDF polimerine göre daha düşük

moleküler ağırlığa sahip PES polimeri ile hazırlanan membran çözeltisinin viskozitesi daha az bulunmuştur.

- Membranların temas açısı karakterizasyon sonuçlarına göre, PES membranların temas açısı değerleri PVDF membranlara göre daha düşük bulunmuştur. PES membranların daha hidrofilik özellikte olmasının nedeni iki düşünceye dayandırılmıştır. Membran üretiminde kullanılan polimerin molekül ağırlığı arttıkça membranın temas açısı değerlerinin de arttığı düşünülmektedir. Ayrıca, temas açısı ölçümü membran yüzeyinde yapılan bir işlem olduğundan ve membran yüzeyindeki durumlardan etkilenebileceğinden dolayı bu durumun, PVDF membranların yüzey pürüzlülüğünün PES membranlara göre daha fazla olabilme olasılığından kaynaklandığı düşünülmektedir.
- Aynı kalınlığa sahip PES ve PVDF membranların su tutma kapasitesi sonuçları karşılaştırıldığında, PVDF membranların su tutma kapasitesinin daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Kalınlık arttıkça PES ve PVDF membranların su tutma kapasitelerinde de artış gözlemlenmiştir.
- PES membranlarda kalınlığın artmasıyla birlikte yaklaşık 8 pH değerinden itibaren membran yüzey yükünün pozitif değerler aldığı görülmüştür. Aynı kalınlığa sahip PES ve PVDF membranlarda pH'ın yaklaşık 8 olduğu değere kadar PVDF membranının yüzey yükünün daha negatif olduğu görülürken, bu değerden itibaren PVDF membranın yüzey yükünün daha pozitif olduğu görülmüştür.
- Por boyutu analizi sonucunda elde edilen membranlara ait minimum por çaplarının ve SEM yüzey görüntüleri sonucunda elde edilen membranlarda oluşan gözeneklerin çaplarının büyüklüklerinin mikrofiltrasyon membranlarının por çapı aralığında olduğu belirlenerek üretilen PES ve PVDF membranların MF seviyesinde membranlar olduğu sonucuna varılmıştır.
- Membranların minimum por çaplarının birbirine çok yakın olmasına rağmen en yüksek minimum por çapı değerine sahip membranın PVDF 150 membranı olduğu belirlenmiştir.
- SEM yüzey görüntülerinden, PVDF membranlarda PES membranlara göre daha fazla gözenek oluşumunun gerçekleştiği ve gözenek çaplarının daha büyük olduğu belirlenmiştir.
- FTIR analizi sonuçlarından; PES membranda 1712, 1241, 1095, 872, 722 $cm^{-1}$'deki pik değerlerinde sırasıyla C=O gerilme, C-N gerilme, C-O gerilme, C-H ve C=C eğilme bağları görülmüştür. PES membranlardaki S=O sıçraması ise 1409 ve 1340 $cm^{-1}$ pik değerlerinde tespit edilmiştir. PVDF membranlarda ise, 1713, 872, 722, 1242 $cm^{-1}$ pik değerlerinde

sırasıyla C=O gerilme, C-H eğilme, C=C eğilme ve C-N gerilme bağları görülürken C-F sıçraması 1019 $cm^{-1}$ pik değerinde tespit edilmiştir.

- Mekanik testlerden elde edilen gerilme-uzama grafikleri sonuçlarından, destek tabakasız 130 µm kalınlıktaki PVDF membranın elastisite (Young) modülü ve kopma dayanımının PES membrana göre daha yüksek olduğu belirlenerek PVDF membranın daha rijit özellik gösteren bir membran olduğu tespit edilmiştir. Mekanik dayanım sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde, PVDF membranın mekanik dayanımının PES membrana göre daha daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun, üretimde kullanılan polimerin artan moleküler ağırlığı dolayısıyla artan membran çözelti viskozitesinin mekanik dayanımı arttırdığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

**Membran geçirgenlik testlerinden elde edilen sonuçlar**

- Artan basınç değerleriyle birlikte membranların akı değerleri de artmıştır. En yüksek ve en düşük akı değerleri sırasıyla 2 bar basınç altında 507,89 $L/m^2$.sa olarak PVDF 150 membranında ve 1 bar basınç altında 107,06 $L/m^2$.sa olarak PES 130 membranında elde edilmiştir. Aynı kalınlığa sahip membranlar kıyaslandığında, PVDF membranlarında elde edilen akıların PES membranlarında elde edilen akılara göre en az 2 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir. En yüksek geçirgenlik değeri 270,38 $L/m^2$.sa.bar ile PVDF 150 membranında elde edilmiş iken en düşük geçirgenlik değeri ise 106,01 $L/m^2$.sa.bar ile PES 150 membranında elde edilmiştir. PVDF membranların geçirgenliklerinin PES membranlara göre yaklaşık 2,5 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun, SEM görüntülerinden tespit edilen PVDF membranlarda PES'e göre daha fazla gözenek oluşumunun gerçekleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

**Membranların kalınlığının artması ile birlikte;**

- PES membranların temas açısı artarken başka bir ifadeyle daha hidrofobik hale gelirken, PVDF membranların temas açısı azalmış daha hidrofilik hale gelmiştir.
- Membranların su tutma kapasitesi artmıştır.
- PES membranlarda pH'ın yaklaşık 8 olduğu duruma kadar membran yüzey yükünün daha negatif; bu durumdan sonra ise yüzey yükünün daha pozitif hale geldiği görülmüştür.
- Her iki membran türünde de minimum por çapının boyutu artmıştır.

- Genel olarak PES ve PVDF membranlarda akı değerinin de arttığı görülmüştür. Bu trend sadece 1,5 bar basınç altında PVDF membranların aralarında bozulmuş, kalınlığı daha az olan PVDF membranda akı değeri daha yüksek bulunmuştur.
- PVDF membranların geçirgenlik değerleri artarken, PES membranların geçirgenlik değeri azalmıştır.

**HNT ve nano $SiO_2$ katkılı nanokompozit membranlara Mori-Tanaka homojenleştirme yönteminin uygulanması sonucunda;**

Ağırlıkça %1 nano $SiO_2$ ve HNT içeren nanokompozit PES ve PVDF membranların saf PES ve PVDF membranlara göre daha yüksek elastisite modülüne sahip olarak daha rijit davranış sergileyebileceği ve uygulanan gerilmelere karşılık daha az şekil değiştireceği,

- Hem $SiO_2$ içeren nanokompozit PES membranının hem de HNT içeren nanokompozit PES membranın saf PVDF, $SiO_2$ katkılı PVDF ve HNT katkılı PVDF'ten daha düşük elastisite modülüne sahip olabileceği,
- HNT ve nano $SiO_2$'nin PES ve PVDF membranların elastisite modülünde meydana getirdiği artışlar kıyaslandığında HNT'nin $SiO_2$'ye göre daha fazla artış meydana getirerek membranların rijitliğini daha fazla arttıracağı ve bu membranların gerilmeler karşısından daha az şekil değiştireceği beklenmektedir.

**Membranların sonlu elemanlar yöntemiyle modellenmesinden elde edilen sonuçlar**

Geometrik şeklin membran mekanik dayanımı üzerinde etkisini incelemek amacıyla 130 μm kalınlığa sahip PES ve PVDF membranlarını için belirlenen on beş geometrik şekil eşdeğer gerilme, yer değiştirme ve eşdeğer birim şekil değiştirme olmak üzere üç farklı parametre açısından karşılaştırılmıştır. Elips membranlar üzerinde farklı en/boy oranları incelenerek ayrıntılı bir inceleme yapılmıştır. Sonuçların karşılaştırılması sonucunda;

- PES ve PVDF membranları için maksimum eşdeğer gerilme, yer değiştirme ve eşdeğer birim şekil değiştirme sonuçları en yüksek dairesel membranlarda, en düşük en/boy oranı 4 olan elips membranlarda elde edilmiştir. Dolayısıyla her iki polimerik membran için en iyi geometrik şekil en/boy oranı 4 olan elips membran olarak bulunurken en kötü membran dairesel başka bir deyişle en/boy oranı 1 olan elips membran bulunmuştur.
- Aynı en/boy oranına sahip altıgen, dairesel ve kare PES ve PVDF membranlar kendi aralarında kıyaslandığında en kötü şekilden en iyi şekile doğru dairesel, altıgen ve kare

olacak şekilde bir sıralama elde edilmiştir. Bu durumun bu şekillerin aynı alana sahip olmalarına rağmen alan üzerindeki çevresel uzunluklarının farklı olmasından kaynaklanması ile ilişkili olabileceği düşünülmüştür. Aynı alan oranına sahip membranlarda çevresel uzunluk ne kadar azsa uygulanan yük sabit olduğundan reaksiyon kuvvetinin de o kadar fazla olması sebebiyle her iki tür membranda da eşdeğer gerilme, yer değiştirme ve eşdeğer birim şekil değiştirmenin en yüksek olduğu membran, en az çevreye sahip olan dairesel membran olarak bulunmuştur.

- Elips membranların çevresel uzunluğunun artmasıyla birlikte gerilmenin daha iyi dağıldığı görülmüştür.
- Elips PES ve PVDF membranlarında en/boy oranının artmasıyla birlikte membranlar üzerindeki eşdeğer gerilmenin, yer değiştirmenin ve eşdeğer birim şekil değiştirmenin azaldığı ve en/boy oranının bu üç kriter üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.
- Analiz edilen tüm geometrik şekillerde PVDF membranında PES'e göre daha yüksek eşdeğer gerilme, daha düşük yer değiştirme ve daha düşük eşdeğer birim şekil değiştirme sonuçları elde edilmiştir.
- Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde seçilen geometriler arasında diğer membranlara kıyasla daha yüksek basınca dayanacak membranların en/boy oranı 4 olan elips PES ve PVDF membranlar; en az basınca dayanacak membranların dairesel PES ve PVDF membranlar olduğu belirlenmiştir.
- Daha fazla yüke dayanabildiği belirlenen en/boy oranı 4 olan elips PES ve PVDF membranlar, ideal membranlarda istenen temel özelliklerden biri olan yüksek akıya sahip olma bakımından düşünüldüğünde bu çalışmada incelenen kare, altıgen gibi köşe noktalarına sahip ve ölü bölge oluşturmaya daha yatkın şekillere göre yine daha avantajlı olmaktadır. Elips şekilli membranlarda bu şekillere kıyasla daha az ölü bölge yer almaktadır. Ayrıca, elips membranlar dairesel bir boruya belirli bir eğimle de yerleştirilerek de kullanılabilir. Bu şekilde, hem daha yüksek akılar elde edilebilir hem de mevcut su sistemlerinde önemli değişiklikler yapılmasına gerek kalmaz.
- PES/HNT, PVDF/HNT, PES/$SiO_2$ ve PVDF/$SiO_2$ olmak üzere tüm nanokompozit membranların eşdeğer gerilme, yer değiştirme ve eşdeğer birim şekil değiştirme sonuçlarının saf PES ve PVDF membrandan önemli ölçüde düşük olduğu görülmüştür.

- Tüm nanokompozit membran kombinasyonlarında maksimum eşdeğer gerilme, tüm şekiller için aynı olup en düşük değer en/boy oranının 1,25 ve 4 olduğu elips şeklinde bulunurken, en yüksek kare şeklinde bulunmuştur.
- Sayısal analiz sonuçlarının görselleştirilmesinden, tüm nanokompozit membranlarda eşdeğer gerilme, yer değiştirme ve eşdeğer birim şekil değiştirmenin benzer dağılım gösterdiği görülmüştür.
- Yer değiştirme ve eşdeğer birim şekil değiştirme değerlerinin tüm membran kombinasyonlarında farklılık gösterdiği, tüm şekiller arasında en fazla yer değiştirme ve eşdeğer birim şekil değiştirmeye sahip membrandan en az yer değiştirmeye sahip membrana doğru PES/$SiO_2$, PES/HNT, PVDF/$SiO_2$ ve PVDF/HNT olacak şekilde bir sıralama elde edilmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında saf membranların ve Mori-Tanaka yöntemi uygulanarak elastisite modülleri hesaplanan $SiO_2$ ve HNT katkılı nanokompozit PES ve PVDF membranların sonlu elemanlar yöntemi ile sayısal analizi yapılarak daha fazla yüke dayanabilen en iyi şekile ve en/boy oranına sahip saf PES ve PVDF membranlar genel olarak değerlendirildiğinde; HNT ve nano $SiO_2$ ilavesi ile elde edilen nanokompozit PES ve PVDF membranların saf hallerine göre daha rijit olduğu ancak nanomalzeme açısından HNT'nin membranların elastisite modülünün artışında daha iyi bir sonuç meydana getirdiği, nanomalzeme katkılı PES ve PVDF membranların eşdeğer gerilme, yer değiştirme ve eşdeğer birim şekil değiştirme sonuçlarının saf PES ve PVDF membranlardan önemli ölçüde düşük olduğu, en/boy oranı 4 olan elips şekilli saf ve nanomalzeme katkılı PES ve PVDF membranların daha fazla yüke dayanabildiği, sonuçları göz önüne alındığında incelenen membranlar arasında en fazla yüke dayanabilen membranın En/boy oranı 1,25 ve en/boy oranı 4 olan ağırlıkça %1 HNT içeren PVDF (PVDF/HNT) membran olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu tez çalışması, içme ve atık suların arıtımında kullanılan membranlarda şekil faktörünün ve en/boy oranının, saf ve nanokompozit membranların üzerinde meydana gelecek gerilmelerle doğrudan bir bağlantısı olduğunu, membranın mekanik davranışını etkilediğini ve şeklin sadece membran için bir sınır anlamına gelmediğini ortaya koymuştur. Arıtma tesislerinde kullanılan membran modülünün belirlenen şekilde tasarlanması, membranların işletme ömrünü arttıracağından arıtma tesislerinin de maliyetini azaltacaktır.

# KAYNAKLAR

[1]. Baker, R.W., 2004, *Membrane technology and applications*, 2nd ed., John Wiley&Sons Ltd, Menlo Park, California.

[2]. Strathmann, H., Giorno, L., Drioli, E., 2006, *An introduction to membrane science and technology*, Institute on membrane technology.

[3]. Wang, L.K., Chen, J.P., Hung, Y.T., Shammas, N.K., 2011, *Membrane and desalination technologies*, Handbook of environmental engineering, vol. 13, 670 p.

[4]. Naharcı, B., 2007, *Ters osmoz yöntemi ile içmesuyu elde edilmesinin araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Uludağ Üniversitesi.

[5]. Taşıyıcı, S., 2009, *Batık membran sistemleri ile içme suyu arıtımı: membran tıkanıklığını azaltmak için farklı yöntemlerin kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi.

[6]. Koyuncu, İ., 2018, *Su/atıksu arıtılması ve geri kazanılmasında membran teknolojileri ve uygulamaları*, 1. Cilt, TC. Çevre Ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara.

[7]. Cansız Selçuk, V., 2017, *Karbonnanotüp katkılı polimerik membranların içmesuyu arıtımında kullanılması*, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi.

[8]. Arslan, M., 2016, *Membran teknolojileri*, TC. Çevre Ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara.

[9]. Gönüldaş, H., 2017, *Nanoparçacık ile fonksiyonelleştirilmiş pes/grafen oksitli kompozit membran sentezi ve antibakteriyel özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin Üniversitesi.

[10]. Saleh, T., and Gupta, V., 2016, *Nanomaterial and polymer membranes*, 1st ed., Elsevier.

[11]. Çakmakcı, M., 2012, Membran uygulamaları ders notları, Yıldız Teknik Üniversitesi.

[12]. Fane, A.G., Wang, R., and Jia, Y., 2011, M*embrane technology: past, present and future*, Volume 13, Membrane and desalination technologies.

[13]. Zaidi, A., Simms, K. and Kok, S., 1992, *The use of microfiltration and ultrafiltration for the removal of oil and suspended solids from oil field brine*, Water science technology, 25, 163–176.

[14]. Koyuncu, İ., 2001, *Nanofiltrasyon membranları ile tuz gideriminde organik iyon etkisi*, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi.

[15]. Mulder, M. 1996, *Basic principles of membrane technology*, 2nd ed, Kluwer, Netherlands.

[16]. Hilal, N., Al-Zoubi H., Darwish N.A., Mohammad A.W., and Abu Arabi, M., 2004, *A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy*, Desalination, 170, 281-308.

[17]. Akdağlı, M., ve Arslan, S., 2008, *Ters osmoz ileri arıtma sistemleri ile çok amaçlı su arıtımında proses tasarımı*, Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi.

[18]. Cakmakci M., Baspinar A., B. Balaban U., Koyuncu I., Kinaci C., 2009, *Comparison of nanofiltration and adsorption techniques to remove arsenic from drinking water*, Desalination and water treatment, 9, 149-154.

[19]. Paşaoğlu, M.E., 2014, *Polietersülfon (PES) ve poliakrilonitril (PAN) polimerleri kullanılarak düz-plaka membranların üretimi ve uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi.

[20]. Wagner, J., 2001, *Membrane Filtration Handbook Practical: Tips and Hints*, 2nd ed., Osmonics.

[21]. Kitiş, M., Yiğit, N.Ö., Köseoğlu, H., ve Bekaroğlu, Ş.Ş. 2009, Su ve atıksu arıtımında ileri arıtma teknolojileri-arıtılmış atıksuların geri kullanımı T.C çevre ve orman bakanlığı çevre görevlisi eğitimi ders notları, Süleyman Demirel Üniversitesi.

[22]. Karali İ., 2013, *İstanbul Yüzeysel Sularının Düşük Basınçlı UF Membranları İle Arıtılması*, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi.

[23]. Scott, K., 2006, *Handbook of Industrial Membranes*, Elsevier advanced technology, England, pp. 374.

[24]. Ramesh, R.B., 1997, *Fermentation and biochemical engineering handbook: principles, process design, and equipment*, Noyes publications, USA, pp. 271-279.

[25]. Sert, G., 2015, *Membran biyoreaktör (MBR) prosesi ile arıtılan endüstriyel atık suların yeniden kullanımı için membran teknolojilerin uygulanması,* Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ege Üniversitesi.

[26]. Duong, H.C., Nguyen, N.C., Uan, D.K., and Son, L.T., 2017, *Membrane processes and their potential applications for fresh water provision in Vietnam*, Vietnam Journal of Chemistry, 55(5):533-544.

[27]. Chaharmahali, A.R., 2012, *The effect of $TiO_2$ nanoparticles on the surface chemistry, structure and fouling performance of polymeric membranes*, Thesis (PhD), The University of New South Wales, School of Chemical Engineering, Sydney, Australia.

[28]. Subasi, Y. and Cicek, B., 2017, *Recent advances in hydrophilic modification of PVDF ultrafiltration membranes – a review: part II*, Membrane technology, 11:5-1.

[29]. Yin, J. and Deng, B., 2015, *Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment*, Journal of Membrane Science, 479, 256–275.

[30]. Ng, L.Y., Mohammad, A.W., Leo, C.P., and Hilal, N., 2010, *Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: a comprehensive review*, Desalination, Volume 308, Pages 15–33.

[31]. Wang, X.M., Li, X.Y., and Shih, K. 2011, *In situ embedment and growth of anhydrous and hydrated aluminum oxide particles on polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes*, Journal of membrane science, 368, 134–143.

[32]. Qiu, S., Wu, L., Pan, X., Zhang, L., Chen, H., and Gao, C., 2009, *Preparation and properties of functionalized carbon nanotube/PSf blend ultrafiltration membranes*, Journal of membrane science, 342, 165–172.

[33]. Wienk, I.M., 1993, *Ultrafiltration membranes from a polymer blend*, Thesis (PhD), University of Twente, Netherlands.

[34]. Gingrich, J.E., 1988, The nuclepore story, *The 1988 sixth annual membrane technology/planning conference*, Cambridge, MA.

[35]. Porter, M.C., 1974, *A novel membrane filter for the laboratory*, Am. Lab. November.

[36]. Shilton, S.J., Ismail, A.F. and Gough, P.J., 1997, *Molecular orientation and the performance of synthetic polymeric membranes for gas separation*, Polymer, 38, 2215-2220.

[37]. Akbari, A., and Homayoonfal, M., 2009, *Fabrication of nanofiltration membrane from polysulfone ultrafiltration membrane via photo polymerization*, International journal of nanoscience and nanotechnology, 5:1.

[38]. Tan, X. and R, D., 2019, *A review on porous polymeric membrane preparation. part I: production techniques with polysulfone and poly(vinylidene fluoride)*, Polymers, 11(7):1160.

[39]. Peng N., Widjojo N., Sukitpaneenit P., Teoh M.M., Lipscomb G.G., Chung T., Lai J. Y., 2012, *evolution of polymeric hollow fibers as sustainable technologies: past, present and future*, Progress in polymer science, 37 (10), 1401-1424.

[40]. Guillen, G.R., Pan, Y., Li, M., and Hoek, E.M.V., 2011, P*reparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: a review*, Industrial & engineering chemistry research., 50, 3798–3817.

[41]. Simone, S., Figoli, A., Criscuoli, A., Carnevale, M.C., Rosselli, A., and Drioli, E., 2010, *Preparation of hollow fibre membranes from pvdf/pvp blends and their application in VMD,* Journal of membrane science, 364, Issues 1–2, 219-232.

[42]. Yeow, M.L., Y.T. Liu, and K. Li, 2003, *Isothermal phase diagrams and phaseinversion behavior of poly(vinylidene fluoride)/solvents/additives/water systems*, Journal of applied polymer science, 90:2150-2155.

[43]. Chakrabarty, B., Ghoshal, A.K., and Purkait, M.K., 2008, *Preparation, characterization and performance studies of polysulfone membranes using pvp as an additive,* Journal of membrane science, 315, 36–47.

[44]. Jung, B., Yoon, J.K., Kim, B., and Rhee, H.W., 2004, *Effect of molecular weight of polymeric additives on formation,permeation properties and hypochlorite treatment of asymmetric polyacrylonitrile membranes,* Journal of membrane science, 243, 45–57.

[45]. Rezakazemi, M., Sadrzadeh, M., and Matsuura, T., 2018, *Thermally stable polymers for advanced high-performance gas separation membranes*, Prog. Energy Combust. Sci., 66, 1–41.

[46]. Zheng, Q.Z., Wang, P., and Yang, Y.N., 2006, *Rheological and thermodynamic variation in polysulfone solution by peg introduction and its effect on kinetics of membrane formation via phase-inversion process*, Journal of membrane science, 279, 230–237.

[47]. Shieh, J.J., Chung, T.S., Wang, R., Srinivasan, M., and Paul, D.R., 2001, *Gas separation performance of poly(4-vinylpyridine)/polyetherimide composite hollow fibers*, Journal of membrane science, 182, 111–123.

[48]. Kim, J.H., and Lee, K.H., 1998, *Effect of peg additive on membrane formation by phase inversion,* Journal of membrane science, 138, 153–163.

[49]. Ghosh, A.K., Jeong, B.H., Huang, X., and Hoek, E.M. 2008, *Impacts of reaction and curing conditions on polyamide composite reverse osmosis membrane properties,* Journal of membrane science, 311, 34–45.

[50]. Zheng, Q.Z., Wang, P., Yang, Y.N., and Cui, D.J., 2006, *The relationship between porosity and kinetics parameter of membrane formation in Psf ultrafiltration membrane*, Journal of membrane science, 286, 7–11.

[51]. Rooj, S., Das, A., Thakur, V., Mahaling, R.N., Bhowmick, A.K., and Heinrich, G., 2010, *Preparation and properties of natural nanocomposites based on natural rubber and naturally occurring halloysite nanotubes,* Materials and design, 31(4), 2151–2156.

[52]. Ağrılı, H., Saklar, S., Zimitoğlu, O., Başara, B., ve Kaan. U., 2012, *Kuzeybatı anadolu halloysit/kaolinitlerinin karakterizasyon çalışmaları*, MTA dergisi, 145, 48-61.

[53]. Liu, M., Jia, Z., Jia, D., and Zhou, C., 2014, Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite, Progress in polymer science, 39 (8) , 1498-1525.

[54]. Uygun, A., 1999, *Kb-anadoluda karbonat kayaları içine yerleşmiş bazı halloysit yataklarının jeolojisi ve oluşumu,* MTA dergisi, 121, 141-151.

[55] Tanıdır, T., 2019, *Karbon ve halloysit nanotüp katkılı polikaprolakton nanofiberlerin morfolojik ve nanomekanik karakterizasyonu,* Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi.

[56]. Pasbakhsh, P., Churchman, G.J., Keeling, J.L., 2013, *Characterization of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers*, Applied clay science, 74, 47–57.

[57]. Kamble, R., Ghag, M., Gaikawad, S., and Panda, B., 2012, *Halloysite nanotubes and applications: a review*, Journal of advanced scientific research, 25–29.

[58]. Yuan, P., Tan, D., Annabi-Bergaya, F., 2015, *Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects*, Applied clay science, 112–113, 75–93.

[59]. Rawtani, D., and Agrawal, Y.K., 2012, *Multifarious applications of halloysite nanotubes: a review*, Reviews on advanced materials science, 30(3), 282–295.

[60]. Kaybal, H., 2019, *Tuzlu su yaşlandırmasının civata bağlantılı halloysit nanotüpe oksi/bazalt fiber nanokompozitlerinin düşük hızlı darbe davranışlarına etkisi*, Doktora Tezi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Konya Teknik Üniversitesi.

[61]. Çelik, N., 2019, *Nano silika parçacıkların kitosan ile kaplanması ve adsorban olarak kullanımının incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi.

[62]. Xia, K.S., Fergusona, R.Z., Losier, M., Tchoukanova, N., Brüning, R., and Djaoued Y., 2010, *Synthesis of hybrid silica materials with tunable pore structures and morphology and their application for heavy metal removal from drinking water*, J. hazard. mater., 183:554-564.

[63]. Al-Ghouti, M A., Khraisheh, M.A.M., Ahmad, M.N.M., and Allen S., 2009, *Adsorption behavior of methylene blue onto jordanian diatomite: a kinetic study*, J. hazard. mater., 65:589-598.

[64]. Mansur, A.A.P.,Nascimento, O.L.D., Vasconcelos, W.L., and Mansur, H.S., 2008, *Chemical functionalisation of ceramic tile surfaces by silane coupling agents: polymer modified mortar adhesion mechanism ımplications*, J. mater. res., 11:293-302.

[65]. Arıcıoğlu, M.K., Mert, B., ve Soydan, Y., 2000, *Polimer malzemelerin mekanik analiz yöntemleri,* SAU fen bilimleri enstitüsü dergisi, 4. Cilt, 1. ve 2. Sayı, 51-58.

[66]. Palin. G., 1971, *Teknolojide plastikler*, Makina mühendisleri odası yayınları, 64:1-139.

[67]. Mahmoud, K.A., Mansoor, B., and Mansour, A., and Khraisheh, M., 2015, *Functional graphene nanosheets: the next generation membranes for water desalination,* Desalination, 356:208-25.

[68]. Childress, A.E., Le-Clech, P., Daugherty, J.L., Chen, C., and Leslie, G.L., 2005, *Mechanical analysis of hollow fiber membrane integrity in water reuse applications*, Desalination, 180:5-14.

[69]. Chesters, S.P., Pena, N., Gallego, S., Fazel, M., Armstrong, M.W., and Del Vigo, F., 2013, *Results from 99 seawater ro membrane autopsies*, IDA journal of desalination and water reuse, 5:40-7.

[70]. Warsinger, D,M,, Swaminathan, J., Guillen-Burrieza, E., Arafat, H.A., and Lienhard, J.H., 2015, *Scaling and fouling in membrane distillation for desalination applications: a review,* Desalination, 356:294-313.

[71]. He, Y., Sharma, J., Bogati, R., Liao, B., Goodwin, C., and Marshall, K., 2014, *Impacts of aging and chemical cleaning on the properties and performance of ultrafiltration membranes in potable water treatment*, Separation science and technology, 49:1317-25.

[72]. Gryta, M., 2012, *Desalination of industrial effluents using integrated membrane processes*, INTECH Open Access Publisher.

[73]. Porcelli, N., and Judd, S., 2010, *Chemical cleaning of potable water membranes: a review,* Separation and purification technology, 71:137-43.

[74]. Cote, P., Alam, Z., and Penny, J., 2012, *Hollow fiber membrane life in membrane bioreactors (MBR)*, Desalination, 288:145-51.

[75]. Yadav, K., Morison, K., and Staiger, M.P., 2009, *Effects of hypochlorite treatment on the surface morphology and mechanical properties of polyethersulfone ultrafiltration membranes*, Polymer degradation and stability, 94:1955-61.

[76]. Pürçek, G., 2014, Metalik Malzemelere Uygulanan Mekanik Deneyler Ders Notları.

[77]. Wang, K., Abdala, A.A., Hilal, N., And Khraisheh, M.K., 2017, Mechanical characterization of membranes, membrane characterization, 259-306.

[78]. Baijal, M., 1982, *Plastics polymer science and technology*, Technology and management consulting, 779-879.

[79]. Beşergil, B., ve Savaşçı, T., 1990, *Kısa açıklamalarıyla en yaygın uygulanan fiziksel nitelikteki standart plastik testleri*, Pagev plastik araştırma-geliştirme ve inceleme dergisi, Cilt 1, Sayı 1, 32-37.

[80]. Fred, W., and Billmeyer, Jr., 1984, Testbook Of Polymer Science&Quot;, Rensselaer Polytechnic Institute, P. 229-253,New York, 1984.

[81]. Mark, H., 1970, *Encyclopedia of polymer science and technology*, Volume 13., New York.

[82]. Mahad, J., and Riley, M., 1971, *Handbook of plastics test metods*, Yarsley testing laboratories ltd, London.

[83]. Shah, V., 1984, *Handbook of plastics testing technology*, 2nd ed., Perfomance engineered products ınc., 1-487, Califonia.

[84]. Yaşar, H., 1992, *Plastikler dünyası*, Makina mühendisleri odası yayınları, 142:1-264.

[85]. Çelikkan, O., 2011, *Yüksek yoğunluklu polietilenin viskoelastik özelliklerinin deneysel incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi.

[86]. Chanda, M. and Roy, S.K., 2009, *Plastic fundamentals, properties, and pesting*, Plastic Engineering Series.

[87]. Bicerano, J., 2002, *prediction of polymer properties*, 3th ed., The dow chemical company, Michigan, U.S.A.

[88]. Ebewele, R.O., 2000, *Polymer science and technology*, Department of chemical engineering, university of Benin, Benin city, Nigeria.

[89]. Ward, I.M. and Sweeney, J., 2004, *An ıntroduction to the mechanical properties of solid polymers*, 2th Edition.

[90]. Palabıyık, M., 2009, *Polimer kompozit malzemeler ile konstrüksiyon ve imalat*, İstanbul Teknik Üniversitesi.

[91]. Brinson, H.F. and Brinson, L.C., 2008, *Polymer engineering science and viscoelasticity:an ıntroduction*, Springer.

[92]. Nielsen, L.E. and Landel, R.F., 1994, *Mechanical properties of polymers and composites*, 2th Edition.

[93]. Çilingir Altuğ, A., 2005, *Geleneksel ve implant destekli alt tam protezlerde alt çeneye gelen gerilmelerin deneysel ve sayısal yöntemlerle analizi*, Doktora Tezi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi.

[94]. Yıldırım, H., 2009, *Değişik kompozit malzemelerin mekanik davranışlarının incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fırat Üniversitesi.

[95]. Kurtay, T., 1980, Sonlu Elemanlar Yöntemine Giriş Ders Notları, İstanbul Teknik Üniversitesi Makina Fakültesi, Ofset Atölyesi.

[96]. Oldaç, O., 2000, *Stasyoner ve dönen disklerin titreşimleri*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi.

[97]. Oktay, A., 2014, *Sandvic kompozit plakalarda sonlu elemanlar yontemiyle kırılma tokluğunun analizi*, Bitirme Projesi, Dokuz Eylül Üniversitesi.

[98]. Bostancı, T., 2002, *Eğri eksenli çubukların titreşimlerinin sonlu elemanlar yöntemiyle incelenmesi ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi.

[99]. Kaya, M., 2016, *Kumarin içerikli yüzey aktif monomer sentezi ve nanokompozit hazırlanmasındaki rolü*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adıyaman Üniversitesi.

[100]. Şen, F., Palancıoğlu, H. ve Aldaş, K., 2010, *Polimerik nanokompozitler ve kullanım alanları,* Makine teknolojileri elektronik dergisi, 111-118.

[101]. Eruslu, S.Ö., 2008, *Kısa elyaf takviyeli kompozit plaklarda titreşim analizi*, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trakya Üniversitesi.

[102]. Kırış, A., 2007, *Hasarlı malzemelerin mikro elastik teorilerle modellenmesi ve Eshelby tansörleri,* Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi.

[103]. Keskin, B., 2016, *Halloysit nanotüp katkılı ultrafiltrasyon membran üretimi, karakterizasyonu ve boyar madde gideriminde uygulanması*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi.

[104]. Ormancı Acar, T., 2016, *Nanofiltrasyon membranların üretimi ve tekstil endüstrisinde uygulanması,* Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi.

[105]. Karşı, D., 2013, *Karbon nanotüp katkılı nanokompozit polimerik membranların üretimi, karakterizasyonu ve uygulaması*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi.

[106]. Türken, T., 2013, *Gümüş nanopartiküller ile kompozit ince boşluklu fiber (hollow fiber) membran üretimi, karakterizasyonu ve uygulaması,* Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi.

[107]. Ejaz Ahmed, F., Lalia, B.S., Hilal, N., and Hashaikeh, R., 2014, *Underwater superoleophobic cellulose/electrospun PVDFeHFP membranes for efficient oil/water separation*, Desalination, 344:48-54.

[108]. Wang, Z., Yu, H., Xia, J., Zhang, F., Li, F., Xia, Y., and Li, Y., 2012, *Novel go-blended pvdf ultrafiltration membranes*, Desalination,299:50-4.

[109]. Ma, Y., Shi, F., Ma, J., Wu, M., Zhang, J., and Gao, C., 2011, *Effect of PEG additive on the morphology and performance of polysulfone ultrafiltration membranes*, Desalination, 272:51-8.

[110]. Yu, L.Y., Xu Z.L., Shen, H.M., and Yang. H., 2009, *Preparation and characterization of PVDF-$SiO_2$ composite hollow fiber UF membrane by solegel method*, J Membr Sci, 337:257-65.

[111]. Chung, T.S., Qin, J.J., and Gu, J., 2000, *Effect of shear rate within the spinneret on morphology, separation performance and mechanical properties of ultrafiltration polyethersulfone hollow fiber membranes*, Chemical engineering science, 55:1077-91.

[112]. Zhang, X., Xiao, C., Hu, X., Jin, X., and Bai, Q., 2013, *Study on the interfacial bonding state and fouling phenomena of polyvinylidene fluoride matrix-reinforced hollow fiber membranes during microfiltration*, Desalination, 330:49-60.

[113]. Singh, A.K., Thakur, A.K., and Shahi, V.K., 2013, *Self-assembled nanofiltration membrane containing antimicrobial organosilica prepared by solegel process*, Desalination, 309:275-83.

[114]. Wang, N., Ji, S., Zhang, G., and Li, J., Wang, L., 2012, *Self-assembly of graphene oxide and polyelectrolyte complex nanohybrid membranes for nanofiltration and pervaporation*, Chemical engineering journal, 213:318-29

[115]. Yakub, I., 2012, *Micro-and nano-porous adsorptive materials for removal of contaminants from water at point-of-use*, Princeton University.

[116]. Liu, J., Li, P., Li, Y., Xie, L., Wang, S., and Wang, Z., 2009, *Preparation of pet threads reinforced PVDFhollow fiber membrane*, Desalination, 249:453-7.

[117]. Li, N., Xiao, C., An, S., and Hu, X., 2010, *Preparation and properties of PVDF/PVA hollow fiber membranes,* Desalination, 250:530-7.

[118]. Lee, S.M., Choi, I.H., Myung, S.W., Park J.Y., Kim I.C., Kim, W.N., and Lee, K.H., 2008, *Preparation and characterization of nickel hollow fiber membrane*, Desalination, 233:32-9.

[119]. Nandi, B.K., Uppaluri, R., Purkait, M.K., 2008, *Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for micro-filtration applications*, Applied clay science, 42:102-10.

[120]. Tüfekci, M. Gunes Durak, S. Ormancı Acar, T. and Tüfekci N., 2019, *Effects of geometry and PVP addition on mechanical behavior of PEI membranes for use in wastewater treatment,* Journal of applied polymer science, 136.

# ÖZGEÇMİŞ

| Kişisel Bilgiler | |
|---|---|
| Adı Soyadı | Seren Acarer |
| Doğum Yeri | İstanbul |
| Doğum Tarihi | 08.05.1996 |
| Uyruğu | ☑ T.C. ❒ Diğer: |
| Telefon | |
| E-Posta Adresi | acarerseren@gmail.com |
| Web Adresi | |



| Eğitim Bilgileri | |
|---|---|
| **Lisans** | |
| Üniversite | İstanbul Üniversitesi |
| Fakülte | Mühendislik Fakültesi |
| Bölümü | Çevre Mühendisliği Bölümü |
| Mezuniyet Yılı | 01.06.2018 |

| Yüksek Lisans | |
|---|---|
| Üniversite | İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa |
| Enstitü Adı | Fen Bilimleri Enstitüsü |
| Anabilim Dalı | Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı |
| Programı | Çevre Mühendisliği Programı |