



POLİVİNİL KLORÜR (PVC) ULTRAFİLTASYON MEMBRAN PERFORMANSININ ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP KATKISI İLE İYİLEŞTİRİLMESİ

Elif DEMİREL

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 26555, Eskişehir, TÜRKİYE
elifyildiz@eskisehir.edu.tr

(Geliş/Received: 16.09.2019; Kabul/Accepted in Revised Form: 28.01.2020)

ÖZ: Bu çalışmada, faz dönüşüm tekniği ile polivinil klorür (PVC) esaslı karbon nanotüp katkı nanokompozit membranlar hazırlanmıştır. En uygun membran reçetesinin belirlenmesi amacıyla en yüksek saf su akışı ve madde giderimini veren PVP/PVC/çözücü oranı araştırılmıştır. Farklı yükleme oranlarında (%0,1-3,0, a/a) membran çözeltisine ilave edilen oksitlenmiş çok duvarlı karbon nanotüpler (o-MWCNT) ile hazırlanan membranların özellikleri saf membranın özellikleriyle karşılaştırılmıştır. Hazırlanan membranların saf su geçirgenliği ve madde giderimi gibi filtrasyon performans özellikleri belirlenmiştir. Membranların morfolojik özellikleri (gözenekliliği, gözenek boyutu ve dağılımı) Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi, hidrofiliği temas açısı ganyometresi, içerdiği fonksiyonel gruplar Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi analizi, ısı kararlılığı Termogravimetrik Analiz (TGA), mekanik dayanımı ise nanoindentasyon analizi ile tespit edilmiştir. Hidrofobik olan PVC esaslı saf membran matrisine eklenen o-MWCNT'lerin membran hidrofiliğini artırarak sadece geçirgenliği ve madde giderimini değil, aynı zamanda membranın yapısal özelliklerini de iyileştirdiği görülmüştür. Deneysel çalışmalardan, %0,5 o-MWCNT'leri içeren nanokompozit membranın en düşük temas açısı ve en yüksek porositeye sahip olmasından dolayı, en yüksek akı (356 L/m²sa) ve madde giderimine (%95,6) sahip olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ultrafiltrasyon, Membran, Karbon Nanotüp, PVC, Nanokompozit

Performance Enhancement of Polyvinyl Chloride (PVC) Ultrafiltration Membrane by Incorporation of Multi-Walled Carbon Nanotubes

ABSTRACT: In this study, polyvinyl chloride (PVC) based nanocomposite membranes incorporated with carbon nanotubes were fabricated using phase inversion technique. PVP/PVC/solvent ratio was investigated for the highest pure water flux and rejection in order to determine the most suitable membrane recipe. The properties of nanocomposite membranes fabricated in the presence of oxidized multiwalled carbon nanotubes (o-MWCNT) with varying loading levels (0.1-3.0%, by mass) were compared with those of pristine membranes. Filtration performance such as pure water flux and rejection values of the fabricated membranes were determined. Morphological properties (porosity, mean pore diameter and pore distribution), contact angles, functional groups, thermal stability and mechanical strength of the fabricated membranes were determined using Scanning Electron Microscopy (SEM), a contact angle goniometer, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and a nanoindenter, respectively. It has been demonstrated that incorporating hydrophilic o-MWCNTs into the hydrophobic polymeric matrix not only improved the permeability and rejection but also enhanced the membrane structural properties. The results revealed that addition of 0.5% o-MWCNTs into the casting solution provided the highest flux (356 L/m²h) and rejection rate (%95.6) due to having lowest contact angle and highest porosity.

Keywords: Ultrafiltration, Membrane, Carbon Nanotube, PVC, Nanocomposite

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Dünya nüfusunun artmasıyla birlikte son yıllarda su talebi giderek artmakta olup taze su kaynaklarına ulaşım insanlık için daha fazla önem kazanmaktadır. Dünya Su Konseyi, 2030 yılına kadar 3,9 milyar insanın su kıtlığı yaşanan bölgelerde yaşam mücadelesi vereceğini rapor etmiştir (Dünya Su Konseyi raporu, 2007). Ayrıca, iklim değişikliği, evsel ve yeterince artılmayan sanayi atıklarından dolayı taze su kaynağı sıkıntısı gün geçtikçe artmakta olup günümüzde uygulanmakta olan su ve atık su arıtım teknolojileri ve altyapısı, insan ve çevrenin ihtiyaçlarını karşılamakta yetersiz kalmaktadır (Dünya Su İyileştirme Raporu, 2013). Bu nedenle, hem yeni nesil su ve atık su arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi hem de mevcut yöntemlerde karşılaşılan problemlerin çözülmesi için araştırma ve geliştirme çalışmalarına ihtiyaç vardır.

Sürücü kuvveti basınç farkı olan mikrofiltrasyon (MF), nanofiltrasyon (NF), ultrafiltrasyon (UF) ve ters osmoz (RO) gibi gelişmiş membran teknolojileri yüksek kalitede güvenli içme suyu sağlamak için kullanılan gelişmiş arıtma yöntemlerindedir (Goh ve diğ., 2013). UF membranların düşük enerji tüketimi, bulanıklık ve organik maddeleri giderebilme özellikleri sebebiyle NF ve ters osmoz RO yöntemlerine göre içme suyu arıtımında daha düşük maliyetli etkin bir seçenek olduğu bilinmektedir (Gao ve diğ., 2011). Ayrıca, içme suyu arıtımının yanı sıra NF ve RO proseslerine bir ön arıtma seçeneği olarak da kullanılmaktadır. İyi bir ultrafiltrasyon membranından beklenen özellikler, belirli bir zaman boyunca mekanik ve kimyasal etki altında yüksek akı, düşük kirlenme eğilimi ve yüksek madde giderimine sahip olmasıdır (Wu ve diğ., 2013). Gözenekli bir yapıya sahip olan polimerik ultrafiltrasyon membranların üstün kimyasal, mekanik ve ısı özelliklerine rağmen, düşük yüzey enerjisi ve yüksek hidrofobikliğinden dolayı ciddi miktarda kirliliğe maruz kalması, düşük akış hızı geri kazanımı ve düşük mekanik dayanımı gibi nedenlerden dolayı geliştirilmesine yönelik araştırmalara gereksinim duyulmaktadır (Goh ve diğ., 2015). Bu nedenle, son on yılda polimerik ultrafiltrasyon membranların, mekanik dayanım, kirlenme ve akı düşüşüne karşı yüksek dirençli davranış gösterebilmeleri için modifiye edilmiş üstün özelliklere sahip alternatif membranlar geliştirmeye yönelik çalışmalar artmaktadır (Arthanareeswaran ve Thanikaivelan, 2010). Son yıllarda nano yapı malzemelerin ve nanotaniciklerin üretimi için geliştirilen teknikler, yüksek madde giderimi ve akıya sahip membran üretimi için yeni bir çalışma alanı olarak ortaya çıkmaktadır (Stone ve diğ., 2010; Low ve diğ., 2015). Nanokompozit ultrafiltrasyon membranların gelişmiş polimerik ağ yapısı, artan gözenek çapı ve hidrofiliklikleri nedeniyle sahip oldukları yüksek mekanik dayanım, yüksek akı, düşük kirlenme eğilimi ve uzun ömürleri sayesinde su ve atık su arıtımında kullanımı saf membranlara göre daha yaygın hale gelmiştir (Majumder ve Corry, 2011; Goh ve diğ., 2015). Nanokompozit membranlar, geçirgenlik, mekanik dayanım ve kirlenme direncinin yanı sıra süzüntü kalitesini arttırmak için silika, zeolit, grafit, metal oksit ve karbon nanotüp gibi birçok nanoparçacık varlığında üretilmektedir (Bottino ve diğ., 2002; Merkel ve diğ., 2002; Uragami ve diğ., 2002; Kim ve diğ., 2003; Lu ve diğ., 2006; Rahimpour ve diğ., 2008; Taurozzi ve diğ., 2008; Li ve diğ., 2009). Son yıllarda gerek sentez yöntemlerinin geliştirilmesi, gerekse birçok alanda kullanılması açısından oldukça popüler olan karbon nanotüpler (CNTler), yüksek esnekliği, düşük yoğunluğu, yüksek boy-en oranı, çekme katsayısı ve dayanımının iyi olması gibi özelliklerinden dolayı yüksek performanslı polimer kompozit maddelerin üretimi için kullanılan gelişmiş nanomateryaller arasında yer almaktadır (Kong ve diğ., 2000; Appenzeller ve diğ., 2002; Sakintuna ve Yurum, 2005). Karbon nanotüplerin asitlendirme işlemi ile fonksiyonel hale getirildiği ve bu işlem sayesinde karbon nanotüp yapısına polar grupların bağlanarak yüzey modifikasyonunu gerçekleştirdiği bilinmektedir. Bu durumda karbon nanotüplerin, polimer yapısına daha çok tutunduğu, polimer içerisinde homojen olarak dağıldığı gözlenmiş ve artan hidrofiliklik sayesinde yüksek geçirgenlik, daha iyi kirlenme direnci ile birlikte madde giderimini iyileştiren gelişmelerin olduğu yapılan çalışmalarla vurgulanmaktadır (Liu ve diğ., 1998; Eitan ve diğ., 2003; Qu ve diğ., 2004; Choi ve diğ., 2006).

Bu çalışmanın amacı, polivinil klorür (PVC) bazlı ultrafiltrasyon membran matrisine farklı yükleme oranlarında çok duvarlı karbon nanotüpler (o-MWCNT) ilave edilerek membranın su akışı ve madde giderimi gibi filtrasyon performans özelliklerinin iyileştirilmesinin yanı sıra hazırlanan nanokompozit membranların yapısal özelliklerinin belirlenerek saf membranın özellikleriyle karşılaştırılmasıdır.

Nanokompozit membran hazırlanmadan önce membran filtrasyon performansına önemli ölçüde etkisi olan döküm çözeltisinin bileşimi saf PVC membranlar için araştırılarak en uygun PVP/PVC/çözücü oranı belirlenmiştir. Ticari saf MWCNT'lere hidrofilik özellik kazandırmak ve membran döküm çözeltisi içerisindeki dağılımını iyileştirmek için asit ile ön muamele edilerek fonksiyonel gruplarla modifiye edilmiştir. Değişen oranlara sahip fonksiyonelleştirilmiş MWCNT'ler, faz dönüşüm tekniği kullanılarak PVC matrisine gömülmüştür. Hazırlanan o-MWCNT katkılı nanokompozit membranların saf su akışı ve sodyum aljinat giderimi ölü uçlu ultrafiltrasyon test sisteminde belirlenmiş olup saf membran değerleriyle karşılaştırılmıştır. Membranların morfolojik özellikleri (gözeneklilik, gözenek boyutu ve dağılımı, parmaklı yapıların dağılımı) SEM analizi, hidrofiliklikliği teması açısı ganyometresi, içerdiği fonksiyonel gruplar FTIR analizi, ısı kararlılığı TG analizi, mekanik dayanımı ise nanoindentasyon analizi ile belirlenmiş olup saf ve nanokompozit membranlar yapısal ve yığın özellikleri açısından karşılaştırılmıştır. Ayrıca, bu testlerin sonucunda en iyi o-MWCNT yükleme oranını içeren membran reçetesi belirlenmiştir.

DENEYSEL YÖNTEM (EXPERIMENTAL PROCEDURE)

Malzemeler (Materials)

Kompozit membran üretiminde kullanılan saf çok duvarlı karbon nanotüpler (Nanografi), 6-13 nm çapında ve 1-3 µm uzunluğunda olup %96'dan yüksek saflığa sahiptir. Membran polimeri olarak polivinil klorür (PVC, yüksek molekül ağırlıklı, Aldrich), gözenek oluşturucu olarak polivinilpirolidon (PVP, molekül ağırlığı= 40.000 Da, Alfa Aesar), çözücü olarak ise N-metil-2-pirrolidon (NMP, susuz, %99,5 saflıkta, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan diğer kimyasallar ise sülfürik asit (%95-98, Isolab), nitrik asit (≥%65 saflıkta, Sigma-Aldrich), deiyonize su (Milli-Q), sodyum aljinat (Sigma-Aldrich) ve sodyum klorür (Millipore)'dür.

Oksitlenmiş çok duvarlı karbon nanotüplerin (o-MWCNT) Sentezlenmesi (Synthesis of Oxidized MWCNTs)

o-MWCNT'ler kullanılarak üretilen nanokompozit membranlarda, membran matrisi ve morfolojisi değişmekte olup ultrafiltrasyon membranların filtrasyon performansı iyileşmektedir. MWCNT'lerin çözücü içerisindeki dağılımını iyileştirmek için asit ile muamele edilmiştir. 1 gr saf MWCNT, 300 mL H₂SO₄/HNO₃ (1:3, h/h) karışımına eklendikten sonra çözelti, 12 saat boyunca 95°C'de ki su banyosunda geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Daha sonra deiyonize su ile nötralize edilerek, 0,45 µm selüloz asetat membran ile filtre edilmiş ve pH nötr olana kadar saf su ile yıkanmıştır. Nötrallığı sağlanan oksitlenmiş MWCNT'ler 70°C'de vakum altında kurutulmuştur (Qiu ve diğ., 2009; Çelik ve diğ., 2011; Rahimpour ve diğ., 2011; Vatanpour ve diğ., 2011, Majeed ve diğ., 2012).

Saf ve Nanokompozit Membranların Hazırlanması (Preparation of Pristine and Nanocomposite Membranes)

PVC bazlı saf membranların hazırlanması için değişen oranlarda PVC ve gözenek oluşturucu PVP karışımı NMP içerisinde çözülerek 60°C'de homojen bir çözelti (döküm çözeltisi) oluşuncaya kadar 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Çözelti, içerisindeki hava kabarcıklarının tamamen yok olması için bir süre ultrasonik su banyosunda tutulduktan sonra oda sıcaklığında statik olarak bekletilmiş ve daha sonra bir cam plaka üzerine dökülerek ayarlanabilir film aplikatörü ile 200 µm kalınlığında ince bir film haline getirilmiştir. Dökülen ince film, saf su içeren bir çöktürme banyosuna yerleştirilerek faz dönüşüm sürecinin gerçekleşmesi sağlanmıştır (Qiu ve diğ., 2009).

Saf membranların hazırlanması için en uygun PVP/PVC/çözücü oranı araştırılmıştır. Öncelikle, döküm çözeltisi içerisindeki polimer (PVC+PVP) oranı %12-24 arasında (ağırlıkça) değiştirilmiş olup uygun polimer oranı belirlendikten sonra, PVP:PVC oranı (0:1, 1:1, 1:2, 1:4, a/a) araştırılmıştır. En uygun saf su akışı (L/m²sa) ve sodyum aljinat giderimini veren PVP/PVC/çözücü oranı nanokompozit membran hazırlanmasında kullanılmıştır.

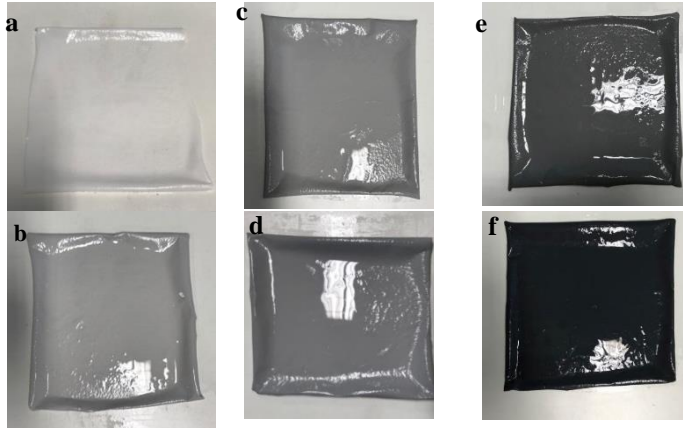
Nanokompozit membranların homojen döküm çözeltisini hazırlamak için, NMP'ye değişen miktarlarda (%0,1-3,0, a/a) o-MWCNT'ler ilave edilmiş ve çözücü içerisinde daha iyi şekilde dağılması için uzun bir süre ultrasonik su banyosunda bekletilmiştir (Çelik ve diğ., 2011). Uygun miktarda PVP ve PVC ilavesinden sonra, 24 saat boyunca 60°C'de homojen bir çözelti elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Elde edilen homojen çözelti, ince film haline getirilmiş ve faz dönüşüm tekniği kullanılarak nanokompozit membranlar üretilmiştir.

Saf ve nanokompozit membranlar için döküm çözeltisinin bileşimi Çizelge 1'de, hazırlanan saf ve nanokompozit membranlar ise Şekil 1'de verilmektedir.

Çizelge 1. Saf ve nanokompozit membranlar için döküm çözeltilerinin bileşimi.

Table 1. Composition of casting solutions for the pristine and nanocomposite membranes.

Membran Kodu	PVC (g)	PVP (g)	NMP (g)	o-MWCNT (g)	o-MWCNT/PVC (% a/a)
Saf PVC	6,4	1,6	42,000	-	0
PVC/0,1o-MWCNT	6,4	1,6	41,990	0,0064	0,1
PVC/0,5o-MWCNT	6,4	1,6	41,968	0,032	0,5
PVC/1,0o-MWCNT	6,4	1,6	41,936	0,064	1,0
PVC/2,0o-MWCNT	6,4	1,6	41,872	0,128	2,0
PVC/3,0o-MWCNT	6,4	1,6	41,808	0,192	3,0



Şekil 1. Hazırlanan saf ve nanokompozit membranlar (a) saf PVC, (b) PVC/0,1o-MWCNT, (c) PVC/0,5o-MWCNT (d) PVC/1,0o-MWCNT (e) PVC/2,0o-MWCNT (f) PVC/3,0o-MWCNT.

Figure 1. Fabricated pristine and nanocomposite membranes (a) pristine PVC, (b) PVC/0.1o-MWCNT, (c) PVC/0.5o-MWCNT (d) PVC/1.0o-MWCNT (e) PVC/2.0o-MWCNT (f) PVC/3.0o-MWCNT.

Filtrasyon Performansı (Filtration Performance)

Hazırlanan saf ve nanokompozit membranların filtrasyon performansı saf su akışı ve sodyum aljinat giderimi ile belirlenmiştir. Membran filtrasyon testlerinde ölü uçlu ultrafiltrasyon sistemi (Millipore) kullanılmıştır. Tipik bir testte, 28,7 cm²'lik aktif alana sahip bir membran numunesi, 200 mL'lik karıştırmalı bir membran hücreğine yerleştirilmiştir. Besleme tankına konulan saf su azot gazı ile sisteme gönderilerek membran gözeneklerinden geçmesi sağlanmış ve süzüntü bir toplama kabında biriktirilip miktarı zamana bağlı olarak akış sabitleninceye kadar ölçülmüş ve değerler Collect (+) yazılımı ile kaydedilmiştir. Sistemde uygulanan transmembran basıncı (TMP) 0,69 bar olarak sabit tutulmuştur. Saf su akışı aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$J_s = \frac{q}{A \times \Delta t} \quad (1)$$

Eşitlikteki J_s saf su akısı (L/m^2sa), Q toplanan süzüntünün miktarı (L), A aktif membran yüzey alanı (m^2) ve Δt ölçüm için geçen zaman aralığıdır (sa).

Her bir membran için saf su akı deneyleri tamamlandıktan sonra, membranlar akının sıkışma veya şişme gibi etkiler nedeniyle zamanla değişmediğinden emin olmak için 10 mM NaCl çözeltisi ile şartlandırılmıştır (Kang ve diğ., 2007, Liu ve diğ., 2013). Madde gideriminin belirlenmesi için kirletici olarak polisakkarit yapılu model bileşen sodyum aljinat (SA) kullanılmıştır. Membranlar şartlandırıldıktan sonra, 10 mg/L SA konsantrasyona sahip kirletici çözelti besleme tankına ilave edilip yaklaşık 8 saat gözeneklerden geçmesi sağlanmıştır. Kirlilik gideriminin hesaplanması için ilk 10 dakika sonunda süzüntü (permeate) örneği alınmıştır. Toplanan süzüntü ve beslemenin konsantrasyonları TOC-L Cihazı (Toplam Organik Karbon, Shimadzu) ile kantitatif olarak belirlenmiştir. Madde giderimi (R , %) aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (2)$$

Eşitlikteki R , madde giderimi (%), C_p ve C_f değerleri ise sırasıyla süzüntü ve besleme çözeltilerinin konsantrasyon (ppm) değerleridir.

Gerek saf PVC, gerekse nanokompozit membran döküm çözeltisinin hazırlanmasında kullanılmak üzere en uygun PVP/PVC/NMP oranı araştırılmış olup farklı oranlarda PVP/PVC/NMP içeren membranlar hazırlanmış, en yüksek saf su akısı ve sodyum aljinat giderimini veren membran reçetesi nanokompozit membran hazırlanmasında kullanılmıştır. Bu amaçla literatür taramasına bağlı olarak öncelikle PVP:PVC oranı sabit tutulup (1:4, a/a) polimer oranı (%12-24, a/a) değiştirilmiştir. Uygun polimer oranı belirlendikten sonra PVP/PVC oranı (0:1-1:4, a/a) değiştirilerek hazırlanan saf su akısı ve SA giderimine bağlı olarak en uygun PVP/PVC/NMP oranı tespit edilmiştir.

Karakterizasyon (Characterization)

Saf ve oksitlenmiş MWCNT'lerin içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi için Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi, morfoloji ve yapısal görüntülerinin belirlenmesi için ise Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) analizi kullanılmıştır. Hazırlanan saf ve nanokompozit membranların yüzey ve kesit morfolojileri SEM analizi, hidrofilikliği temas açısı gonyometresi, içerdiği fonksiyonel gruplar FTIR analizi ve mekanik özellikleri nanoindentasyon analizi ile tespit edilmiştir.

Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi (Scanning electron microscopy (SEM) analysis)

Saf ve oksitlenmiş MWCNT'lerin morfolojisi, saf ve nanokompozit membraların yüzey ve kesit görüntüleri doğrudan Field Emisyon Taramalı Elektron Mikroskopu (ZEISS, Ultraplus) ile gözlemlenmiştir. Membran yanal kesit analizinden önce, uygun boyuttaki membran kesiti önce propanol daha sonra sıvı azota daldırılarak düzgün bir şekilde kırılması sağlanarak analize hazır hale getirilmiştir. Membranların yüzey görüntülemesi için ise uygun kesitteki membran numuneleri karbon bantların üzerine yerleştirildikten sonra 2-3 nm kalınlığında altın ile kaplanmış ve analizi gerçekleştirilmiştir. Membran yüzey görüntüleri 50000, kesit görüntüleri ise 2000 kat büyütülerek gözlemlenmiştir (Demirel ve diğ., 2017).

Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi analizi (Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy analysis)

s-MWCNT'ler ve o-MWCNT'lerdeki işlevselleştirilmiş grupların varlığı toplam refraksiyon tekniği ile FTIR analizi (ThermoFisher Scientific, Nicolet iS10) ile tespit edilmiştir. Ayrıca, saf ve nanokompozit membranlardaki fonksiyonel grupların varlığını belirlemek için FTIR analizi kullanılmıştır (Choi ve diğ., 2006).

Temas açısı analizi (Contact angle analysis)

Hazırlanan membranların statik su temas açıları, temas açısı gonyometresi (Attension, Theta) kullanılarak ölçülmüştür. Membran örnekleri, ölçümlerden önce 24 saat boyunca vakum altında etüvde kurutulmuştur. Membran yüzeyinin üç farklı kısmına saf su damlatılarak 10 saniyede temas açıları ölçülmüştür. Her üç ölçümün ortalama değerleri hesaplanarak rapor edilmiştir (Demirel ve diğ., 2017).

Termogravimetrik (TG) analiz (Thermogravimetric (TG) analysis)

Saf ve o-MWCNT içeren nanokompozit membranların ısıl kararlılığı termogravimetrik analiz cihazı (Perkin Elmer, STA 6000) ile belirlenmiştir. Her bir membran örneği 30 mL/dk. azot gazı akışı altında, 20°C/dk. hızla 800°C'e kadar ısıtılarak yakılmıştır. Ölçümler, 6-10 mg numune kullanılarak gerçekleştirilmiş olup numunenin kütle kaybının sıcaklıkla değişimi kaydedilmiştir (Li ve diğ. 2009).

Nanoindentasyon analizi (Nanoindentation analysis)

Hazırlanan membranların mekanik özellikleri yüzey sertliği (H) açısından nanoindentasyon (Hysitron, TI 950) analizi ile belirlenmiştir. Nanoindentasyon testlerinde çentici ucu olarak elmas Berkovich uç kullanılmış olup testler 3x3 analiz matrisi ile 800 µN'luk maksimum kuvvet altında, 5s boyunca yükün lineer olarak arttığı, 2s boyunca yükün sabit kaldığı ve 5s'de yükün kademeli olarak kaldırıldığı trapezoidal bir yük fonksiyonu kullanılarak kuvvet kontrollü olarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen analiz sonuçlarından yük yer değiştirme eğrisi oluşturulmuş olup eğriden yararlanılarak numunenin sertliği tespit edilmiştir (Mahdi ve diğ. 2016).

Gözeneklilik ve ortalama gözenek çapı tayini (Determination of porosity and mean pore diameter)

Saf suda tutulan membran numunesi yüzeyindeki fazla suyun alınmasının ardından tartılmıştır. Daha sonra, numunenin gözenekleri içindeki bütün su vakum altında kurutularak uzaklaştırılmıştır. Gözeneklilik, aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\varepsilon(\%) = \frac{W_i - W_k}{\pi \rho_s (r^2 l)} \times 100 \quad (3)$$

Eşitlikteki ε membran gözenekliliği (%), W_i ve W_k sırasıyla ıslak ve kuru membranların (g) kütleleri, ρ_s suyun oda sıcaklığındaki yoğunluğu (g/cm^3), r membran numunesinin yarıçapı (cm), l ise kalınlığıdır (cm).

Hazırlanan membranların ortalama gözenek çapları aşağıdaki eşitlikle belirlenmiştir (Goh ve diğ., 2015):

$$a = \frac{\sqrt{(2,9 - 1,75 \times \varepsilon) \times (8 \mu l Q_s)}}{\varepsilon \Delta P} \quad (4)$$

Eşitlikteki a ortalama gözenek çapı (m), ε membran gözenekliliği, μ oda sıcaklığında filtre edilen suyun viskozitesi, (Pa.s), l membranın kalınlığı (m), Q_s suyun akışı (m^3/s), A membran filtrasyon yüzey alanı (m^2), ΔP ise transmembran basıncıdır (Pa).

SONUÇLAR ve TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

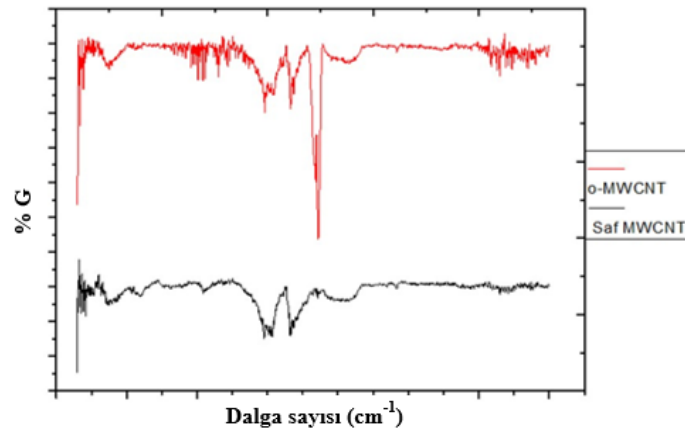
MWCNT'lerin Karakterizasyonu (Characterization of MWCNTs)

Saf karbon nanotüplerin hidrofobik bir yapıya sahip olduğu bilinmekte olup, asitle oksidasyon işlemi ile karbon nanotüplerin yüzeyi karboksil (-COOH) ve hidroksil (-OH) grubu ile modifiye edilerek kısmen hidrofilik bir yapıya sahip olması sağlanmıştır. Ayrıca yüzeydeki asidik gruplardan dolayı organik

çözücülerde daha iyi dağılması sağlamaktadır (Huang ve diğ., 2018). Saf karbon nanotüp yüzeyinin başarılı bir şekilde karboksil ve/veya hidroksil grubu ile kaplandığını belirlemek için FTIR ve SEM analizleri uygulanmıştır.

FTIR analizi (FTIR analysis)

Ticari saf MWCNT nanotancıklarının asitle muamele edildikten sonra nanotüp yüzeylerine $-OH$ ve/veya $-COOH$ gruplarının bağlanıp bağlanmadığını tespit etmek amacıyla her iki malzeme FTIR spektroskopisi ile analiz edilerek içerdikleri fonksiyonel gruplar belirlenmiştir (Şekil 2).



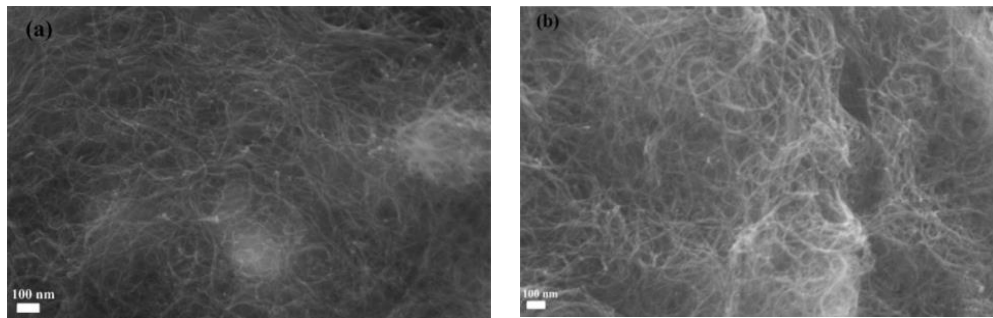
Şekil 2. Ham ve oksitlenmiş çok duvarlı karbon nanotüplerin FTIR spektrumları.

Figure 2. FTIR spectrum of raw and oxidized carbon nanotubes.

Asitle muamele edilerek oksitlenip işlevselleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüpler (o-MWCNT)'e ait FTIR spektrumunda 1717 ve 3442 cm^{-1} 'de görülen absorpsiyon pikleri sırasıyla karboksil grubunda bulunan $C=O$ gerilme titreşimini ve hidroksil grubunu (O-H) ifade etmektedir (Choi ve diğ., 2006, Yin ve diğ., 2010, Vatanpour ve diğ., 2011). Oksitlenmemiş ham MWCNT'ler için bu belirgin karakteristik piklerin olmadığı görülmektedir. Elde edilen sonuçlar saf çok duvarlı karbon nanotüp yüzeyine $-COOH$ ve $-OH$ gruplarının bağlanarak oksitlenmiş MWCNT'ye dönüştürüldüğünü göstermektedir. s-MWCNT spektrumunda görülen ~ 3440 cm^{-1} 'deki düşük yoğunluklu pikin, absorbe olup uzaklaştırılmamış suyun O-H gruplarının gerilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Feller ve diğ., 2011).

SEM analizi (SEM analysis)

Çok duvarlı karbon nanotüplerin asitle muamele işleminden önce ve sonraki morfolojisi SEM ile karakterize edilmiş olup görüntüleri Şekil 3'de verilmiştir.



Şekil 3. (a) s-MWCNT ve (b) o-MWCNT SEM görüntüsü.

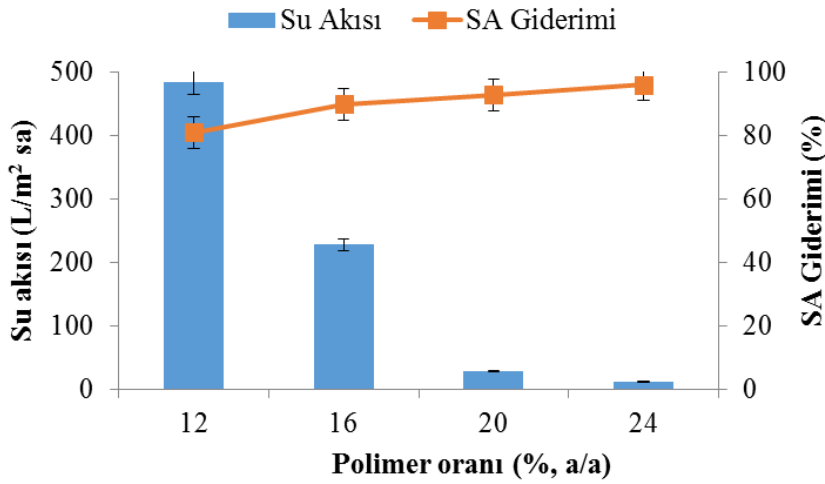
Figure 3. SEM images of (a) r-MWCNT and (b) MWCNT.

Oksitlenmiş çok duvarlı karbon nanotüplerin ham çok duvarlı karbon nanotüplere kıyasla daha belirgin uçlara ve daha büyük ara boşluklara sahip olduğu görülmektedir. Asit ile işlemden geçirildikten sonra tüp duvarları boyunca çapta belirgin bir değişiklik ve yüzey pürüzlülüğü meydana gelmiştir. Asitle muamele edilen s-MWCNT'lerin yüzeylerinin, ince bir malzeme tabakası ile muntazam bir şekilde çevrelenerek daha kalın hale geldiği gözlenmiştir (Şekil 3)(Qiu ve diğ., 2009).

Membran Filtrasyon Performansı (Filtration Performance)

PVP/PVC/çözücü oranının belirlenmesi (Determination of PVP/PVC/solvent ratio)

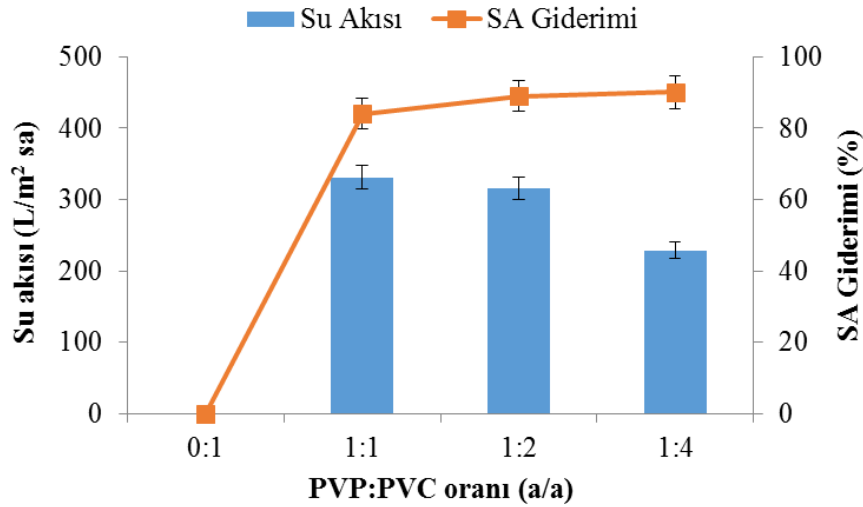
Membran döküm çözeltisinde en uygun PVP/PVC/NMP oranını belirlemek üzere en yüksek saf su akısı ve sodyum aljinat giderimini veren membran reçetesi nanokompozit membran hazırlanmasında kullanılmıştır. Bu amaçla literatür taramasına bağlı olarak öncelikle PVP:PVC oranı sabit tutulup (1:4, a/a) polimer oranı (%12-24, a/a) değiştirilmiştir. Uygun polimer oranı belirlendikten sonra PVP/PVC oranı (0:1-1:4, a/a) değiştirilerek farklı kompozisyonlarda membranlar hazırlanmış ve en yüksek saf su akısı ve SA giderimini veren membran reçetesi tespit edilmiştir. Döküm çözeltisindeki polimer oranının saf su akısı ve sodyum aljinat giderimine etkisi Şekil 5'de verilmektedir.



Şekil 4. Polimer oranının membran saf su akısı ve SA giderimine etkisi (PVP:PVC oranı:1:4, a/a).

Figure 4. Effect of PVC ratio on pure water flux and SA rejection (PVP:PVC ratio: 1; by weight).

Şekil 4'de görüldüğü gibi, en yüksek saf su akısı (484,8 L/m²sa) %12 polimer oranına sahip membran için elde edilmiştir. Ancak, %12 polimer oranı ile hazırlanan membran en düşük sodyum aljinat giderimine (%81) sahiptir. PVC oranındaki artış ile birlikte saf su akısında azalma gözlenirken, sodyum aljinat giderimi kayda değer bir miktarda artış göstermektedir. Polimer oranı %16'yı geçtiğinde, saf su akısında hızlı bir düşüş gözlenmektedir. Bunun nedeni yüksek polimer konsantrasyonunun membran gözenekliliğinin oluşmasına engel olmasıdır (Mulder, 1991). Membran performansında, saf su akısı ve madde giderimi eş değer bir öneme sahip olduğundan iki değer belirlenmeli bir dengede tutulması gerekir. Akı ve madde gideriminin belirli bir dengede olduğu değerin %16 polimer oranı olduğu sonucuna varılmış olup bu değerler sırasıyla, 228,5 L/m²sa ve %90 olarak tespit edilmiştir. Döküm çözeltisindeki PVP:PVC oranının saf su akısı ve sodyum aljinat giderimine etkisi Şekil 5'de verilmektedir.



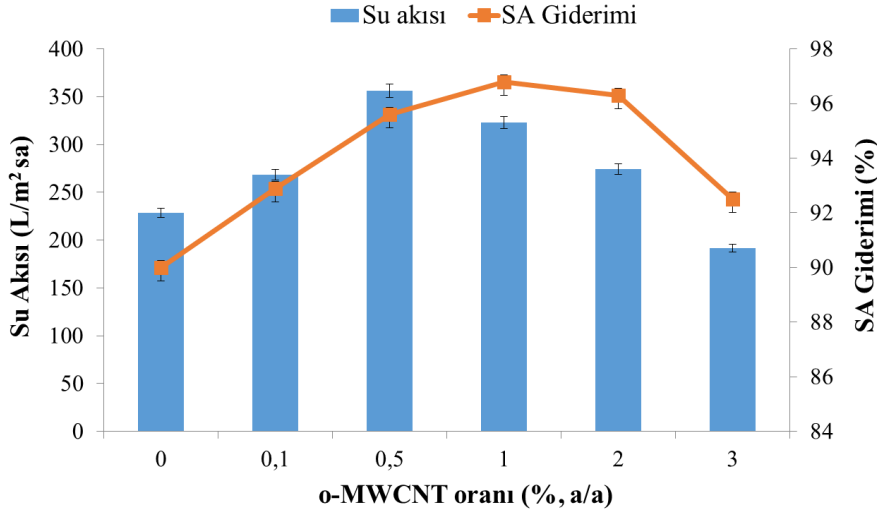
Şekil 5. PVP:PVC oranının membran saf su akısı ve SA giderimine etkisi (Polimer oranı: %16).

Figure 5. Effect of PVP:PVC ratio on pure water flux and SA rejection (PVC ratio: 16%).

Şekil 5’de görüldüğü gibi, PVP:PVC oranı 0:1 olduğunda, membranda saf su akısının neredeyse olmadığı görülmektedir; bundan dolayı bu koşulda SA giderimi ölçülemediği görülmüştür. PVP, membran üretiminde gözenek oluşumunu sağlayan bir polimer olup döküm çözeltisindeki PVP miktarının artırılması, membranın daha gözenekli bir yapıya sahip olmasını sağlamaktadır. Buna bağlı olarak saf su akısında artış sağlanmıştır ve en yüksek saf su akısı (300 L/m²sa) 1:1 PVP:PVC oranında gözlemlenmiştir. PVP, koagülasyon banyosunda çözücünün su ile kütle transferini hızlandırarak gözenekliliğin artırılması için katkı maddesi olarak kullanılan bir hidrofilik polimerdir ve bu da PVC'nin geçirgenliğinin artışına neden olmaktadır (Mahendran ve diğ., 2004). Fakat, PVP oranındaki artış kirlilik gideriminde azalmaya neden olmuştur. Ayrıca, PVP oranı kritik bir değerin üzerine çıktığı zaman, membranın mekanik dayanımının keskin bir şekilde azalacağı bilinmektedir; bu durum, belirli bir süre yüksek basınca maruz bırakılan membranın uzun süreli stabilite performansını olumsuz olarak etkileyecektir (Aani ve diğ., 2017). En uygun PVP:PVC oranının 1:4 olduğu sonucuna varılarak bu koşullarda elde edilen saf su akısı ve SA giderimi sırasıyla 228,5 L/m²sa ve %90 olarak tespit edilmiştir.

Saf ve nanokompozit membranların filtrasyon performansları (Filtration performance of pure and nanocomposite membranes)

Membran matrisine ilave edilen o-MWCNT’lerin membran filtrasyon performansına etkisini belirlemek için, hazırlanan saf ve o-MWCNT katkılı nanokompozit membranların saf su akıları ve SA giderimleri belirlenmiş olup sonuçlar Şekil 6’da verilmektedir.



Şekil 6. o-MWCNT oranının membran saf su akısı ve SA giderimine etkisi.

Figure 6. Effect o-MWCNT loading on membrane pure water flux and SA rejection.

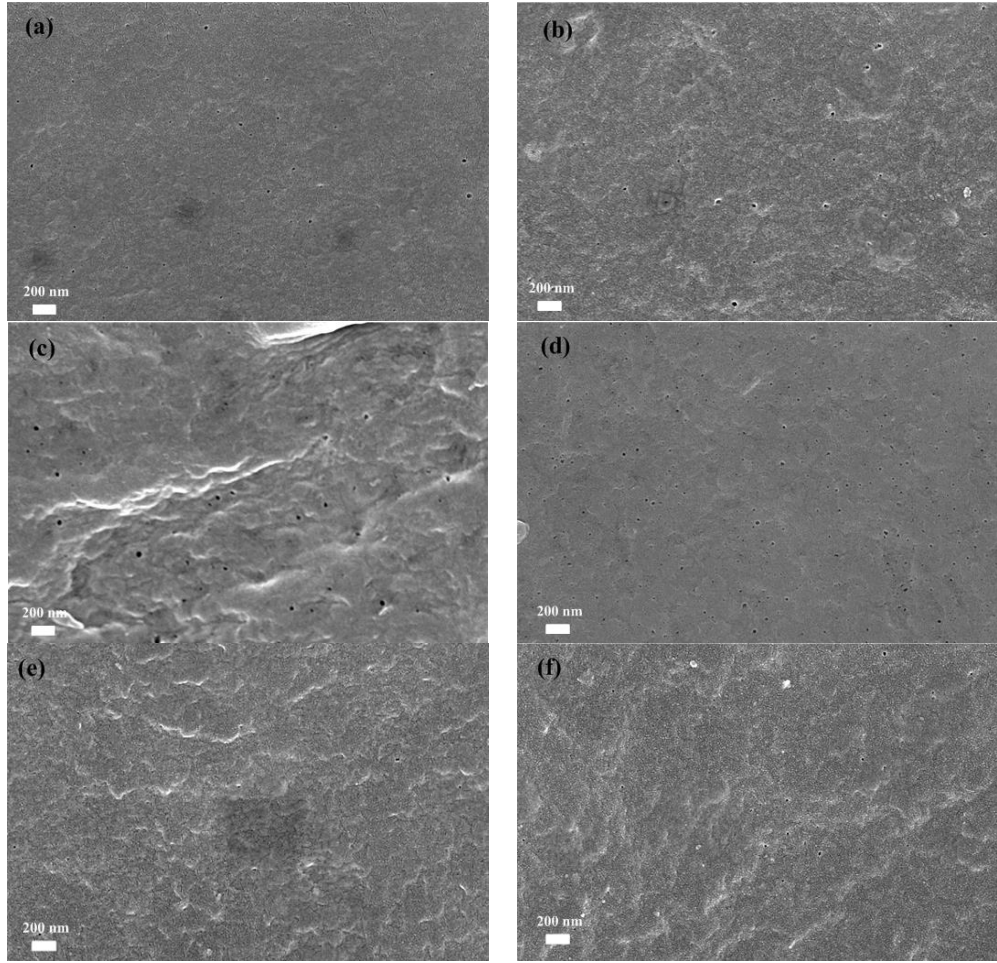
Şekil 6'da görüldüğü gibi, saf PVC membranın saf su akısı, membran matrisine %0,1 o-MWCNT eklenmesiyle 228,5 L/m²·sa'den 268,2 L/m²·sa'e yükselmiştir. En yüksek saf su akısı değeri (356,1 L/m²·sa), %0,5 o-MWCNT'lerin eklenmesiyle gözlenmiş olup artan akı genellikle yüzey gözenek boyutlarının artışına ve hidrofilik dolgu nanotaneçiklerin varlığına bağlı olarak polimer matrisinin hidrofilikliğinin iyileşmeden kaynaklanmaktadır (Qiu ve diğ., 2009). Bununla birlikte, döküm çözeltisinin viskozitesindeki artışa bağlı olarak %0,5 o-MWCNT oranından sonraki oranlarda saf su akısında azalma gözlenmektedir. Bu durumun nedeni, topaklaşma eğilimi gösteren karbon nanotüplerin gözenekleri tıkayarak gözenekliliği azaltmasına bağlıdır (Choi ve diğ., 2006). Ayrıca, nanokompozit membranların SA gideriminin saf PVC membraninkine kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni ise yüzeyde ve modifiye membranların enine kesiti içinde yer alan o-MWCNT ilavesiyle ortaya çıkan hidrofilik etki ile açıklanmaktadır (Demirel ve diğ., 2017). Benzer sonuçlar PVDF ve PVC polimer karışımı esaslı polimerik membranlara MWCNT taneciklerinin ilave edildiği bir çalışmada rapor edilmiştir. Membran döküm çözeltisine %0,5 (a/a) nanotüp ilavesiyle akının yaklaşık %50 oranında arttığı, yükeme miktarı %0,5'i aştığında (%0,7 ve %1) ise akıda önemli ölçüde bir azalma meydana geldiği belirtilmiştir. Bu durum belirli bir yükeme oranına kadar hidrofiliklik ve gözenek boyutunun artması daha sonra azalması ile açıklanmıştır (Norouzi ve diğ. 2016). Saf PVC membranın kirlilik giderimi %90 iken, %0,1 o-MWCNT'lerin eklenmesiyle bu değer %92,9'a çıkmış ve %1,0 o-MWCNT'lerin ilavesi durumunda ise en yüksek değerine (%96,8) ulaşmıştır. %0,5 o-MWCNT'lerin SA giderimi ise %95,6 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, polimer matrisine o-MWCNT'lerin %2'nin üzerinde eklenmesi sonucunda nanotüplerin etkisiz dağılımına bağlı olarak kirlilik giderimi değerlerinde azalma eğilimi gözlenmektedir.

Membranların Karakterizasyonu (Characterization of Membranes)

Hazırlanan saf PVC ve PVC/o-MWCNT membranların yüzey ve kesit morfolojileri SEM analizi, hidrofilikliği temas açısı ganyometresi, içerdiği fonksiyonel gruplar FTIR analizi, ısı kararlılığı termogravimetrik analiz, mekanik dayanımı nanoindentasyon ile, gözenekliliği ve ortalama gözenek boyutu ise çeşitli deneysel yöntemlerle belirlenmiştir.

SEM analizi (SEM analysis)

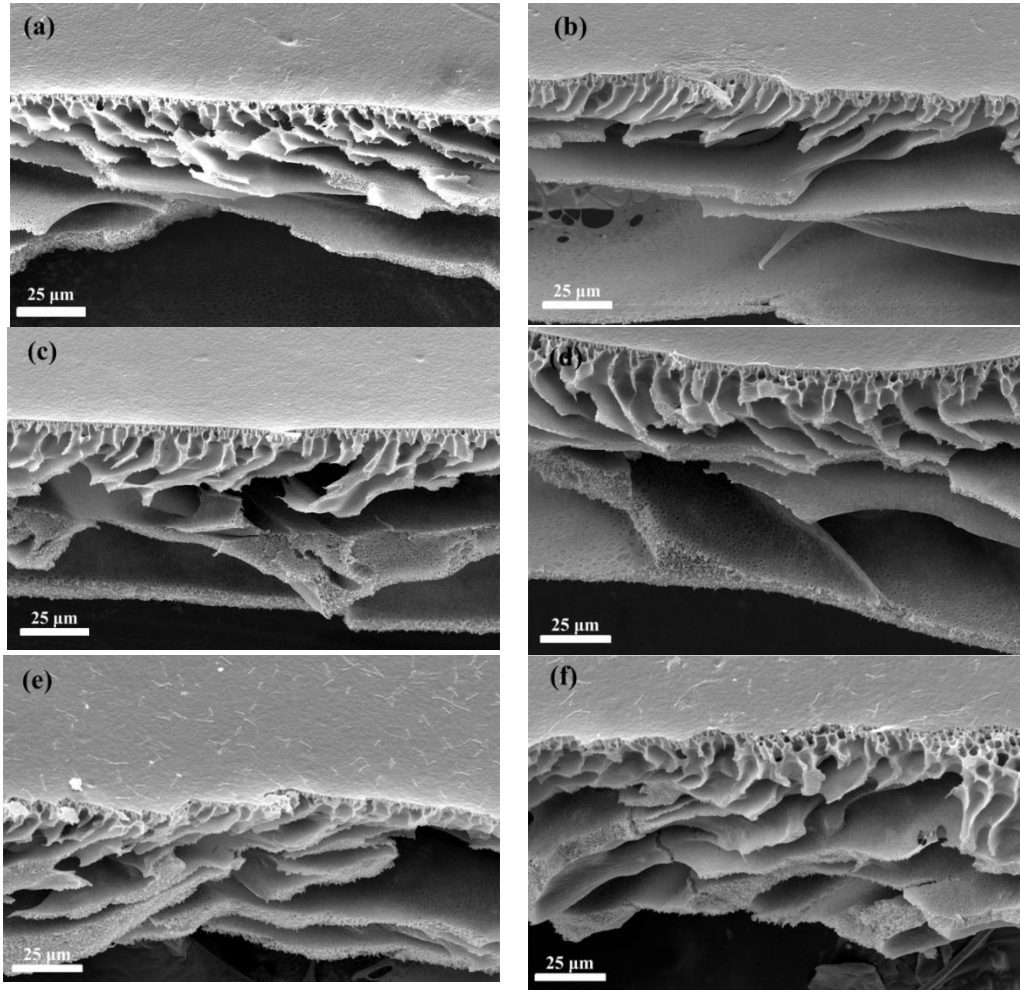
Membran matrisine o-MWCNT nanotaneçiklerinin membranın morfolojik yapısına etkisini belirlemek için saf ve nanokompozit membranların yüzey görüntüleri ve yanal kesit görüntüleri SEM analizi ile tespit edilmiş olup görüntüler sırasıyla Şekil 7 ve 8'de verilmiştir.



Şekil 7. Hazırlanan saf ve nanokompozit membranların SEM yüzey görüntüleri (a) saf PVC, (b) PVC/0,1o-MWCNT, (c) PVC/0,5o-MWCNT, (d) PVC/1,0o-MWCNT, (e) PVC/2,0o-MWCNT, (f) PVC/3,0o-MWCNT.

Figure 7. SEM surface images of (a) pristine PVC, (b) PVC/0.1o-MWCNT, (c) PVC/0.5o-MWCNT, (d) PVC/1.0o-MWCNT, (e) PVC/2.0o-MWCNT, (f) PVC/3.0o-MWCNT nanocomposite membranes.

Şekil 7’de görüldüğü gibi, membran yüzey gözenek boyutu membran döküm çözeltisine %0,5 o-MWCNT nanotaneceği ilavesine kadar (Şekil 7c) artmış olup, bu orandan sonra azalma eğilimi göstermiştir. Özellikle %2 ve %3 oranında o-MWCNT nanotaneceğine sahip membranlarda gözenek boyutu kayda değer bir şekilde azalmakta, bu durum nanotaneceklerin aralarındaki güçlü Van der Waals çekiminden dolayı topaklanma eğilimi göstermesinden kaynaklanmaktadır (Vatanpour ve diğ., 2011). Elde edilen görüntüler membranların saf su akışı (Şekil 6) ve ortalama gözenek çapı değerleriyle (Çizelge 3) uyumludur.



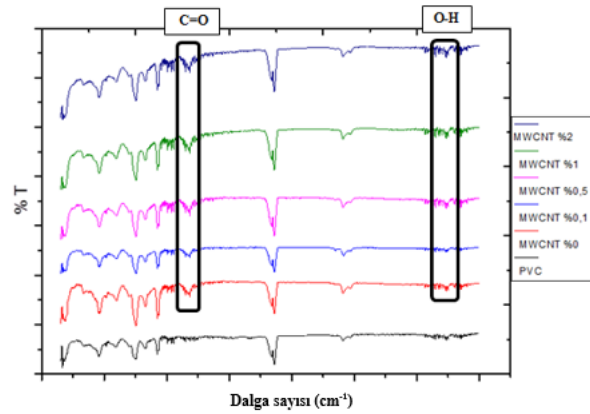
Şekil 8. Hazırlanan saf ve nanokompozit membranların SEM kesit görüntüleri (a) saf PVC, (b) PVC/0,10-MWCNT, (c) PVC/0,50-MWCNT, (d) PVC/1,00-MWCNT, (e) PVC/2,00-MWCNT, (f) PVC/3,00-MWCNT.

Figure 8. SEM cross-section images of (a) pristine PVC, (b) PVC/0.10-MWCNT, (c) PVC/0.50-MWCNT, (d) PVC/1.00-MWCNT, (e) PVC/2.00-MWCNT, (f) PVC/3.00-MWCNT nanocomposite membranes.

Asimetrik yapıya sahip olan saf PVC membranın kalın ve yoğun bir aktif üst yüzeye ve makro boşluklu bir destek tabakasına sahip olduğu görülmektedir (Şekil 8a). Membran matrisine o-MWCNT nanotaniciklerinin ilavesiyle hem ince aktif yüzeyde hem de alt tabakada kayda değer bir değişim olduğu gözlenmektedir. Aktif yüzey ve destek tabakasının gözenekliliği artmakla birlikte, alt tabakada büyük makro yapıların oluştuğu, parmaklı yapıların aralarındaki bağlantının da iyileşmesi ile birlikte kesit boyunca daha düzgün yerleştiği gözlenmektedir (Şekil 8b, c, d). Bu durum hidrofilik yapıdaki o-MWCNT nanotaniciklerinin varlığından kaynaklanan faz dönüşümü sırasındaki çözücü ve suyun hızlı difüzyonu ve yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır (Han ve Nam, 2002; Vatanpour ve diğ., 2011). Ancak membran matrisine %0,5'den fazla o-MWCNT nanotanicikinin eklenmesiyle parmaklı ve makro boşluklu yapının şekil değiştirdiği, gözenekliliğin azalarak (özellikle %2 ve 3 oranında o-MWCNT ilavesi ile) aktif tabaka ve destek tabakası arasındaki bağlantının bozulduğu görülmektedir (Şekil 8e, f). Bu durum çözeltilerin viskozitesindeki kritik artıştan dolayı faz dönüşümü sırasında çözücü ve suyun yer değiştirme sürecini geciktirmesinden kaynaklanmaktadır (Wu ve diğ., 2010).

FTIR analizi (FTIR analysis)

Saf ve nanokompozit membranların FTIR spektrumları Şekil 9'da, pik frekansları ve adlandırmaları ise Çizelge 2'de verilmiştir.



Şekil 9. Saf PVC ve PVC/o-MWCNT nanokompozit membranların FTIR spektrumu.

Figure 9. FTIR spectrum of pristine PVC and PVC/o-MWCNT nanocomposite membranes.

Çizelge 2. FTIR spektrumundaki pik frekansları ve adlandırmaları.

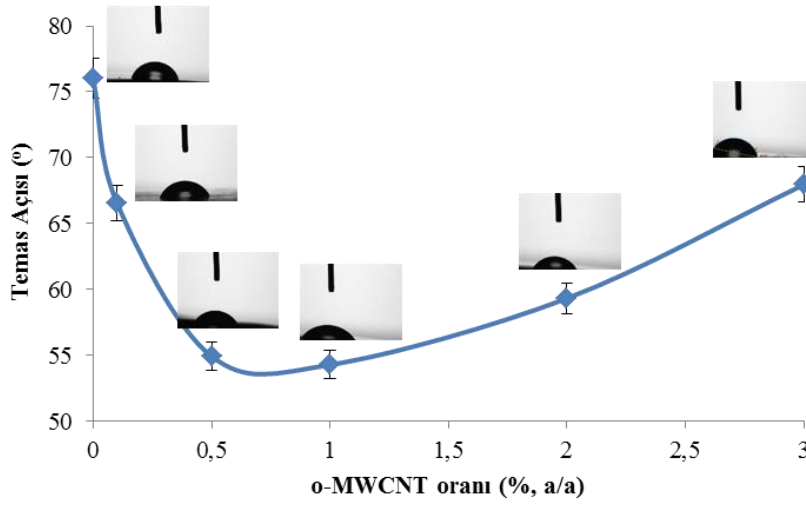
Table 2. Peak frequencies and nomenclature of FTIR spectrum.

Pik (cm ⁻¹)	Adlandırma
3422,2	-OH gerilme titreşimi
2910,7-2947,4	CH gerilme titreşimi
1717,3	Karboksilik asit gruplarındaki C=O gerilme titreşimi
1635,7-1684,1	C=O bağlarının C=C bağlarıyla konjugasyonu veya C=C bağları ve karboksilik asitler arasındaki etkileşim
1253,3-1254,2	C-O-C simetrik gerilme titreşimi

Şekil 9'daki FTIR spektrumunda saf PVC polimeri için 2911 cm⁻¹'deki pik CHCl'den gelen C-H, 1425 cm⁻¹'deki pik CH₂, 1092 cm⁻¹'deki pik C-C, 956 cm⁻¹'deki pik CH₂, 681 cm⁻¹'deki pik ise C-Cl titreşim bantlarını göstermektedir (Han ve Nam, 2002). Spektrumda saf ve nanokompozit membranların karakteristik pik zirvelerinin hafifçe yer değiştirdiği görülmektedir. Nanokompozit membranlara ait 3420 cm⁻¹'deki absorpsiyon piki oksitlenmiş karbon nanotüplerin yapısında bulunan hidroksil grubundan (O-H) kaynaklanan gerilme bandında olduğu bilinmektedir. 2910 cm⁻¹'deki titreşim bandı ise, CH₂'nin C-H asimetrik gerilmesine karşılık gelmektedir (Dong ve diğ., 1997). Oksitlenen MWCNT'ler ile saf PVC polimerinin harmanlanması sonucunda elde edilen nanokompozit membranların molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri ile saf membrana kıyasla (C=O) karbonil grubunu ifade eden pikin (1710 cm⁻¹) daha yüksek değerlere kaydığı gözlenmiştir (Zheng ve diğ., 1999).

Temas açısı analizi (Contact angle analysis)

Hazırlanan membranların hidrofiliğini tespit etmek amacıyla statik su temas açıları belirlenmiş olup sonuçlar Şekil 10'da verilmektedir.



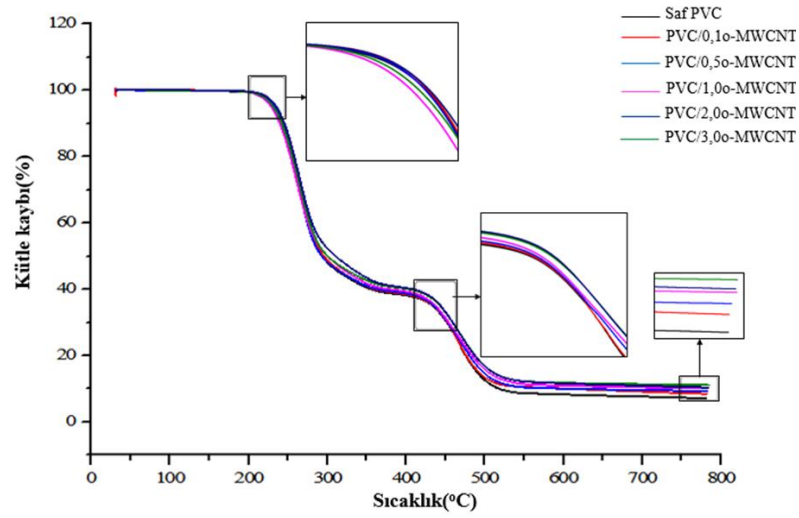
Şekil 10. Saf PVC ve PVC/o-MWCNT nanokompozit membranların temas açıları.

Figure 10. Contact angle of pristine PVC and PVC/o-MWCNT nanocomposite membranes.

Yüzey hidrofiliği, membranın akı ve kirlenme eğilimini doğrudan etkilediğinden oldukça önemli bir parametredir. Hidrofobik bir polimer olan PVC bazlı membran matrisine hidrofilik o-MWCNT'lerin ilave edilmesiyle membranın hidrofilik bir yapıya sahip olması, dolayısıyla temas açısının azalması beklenmektedir (Hasan ve Lee, 2014; Bhran ve diğ., 2018). Şekil 10'da, saf PVC membranının en yüksek temas açısı değerine (76°) sahip olduğu, o-MWCNT'lerin membran matrisine ilavesi ile temas açısının azaldığı görülmektedir. o-MWCNT'lerin %1 oranına kadar ilave edilmesiyle hazırlanan membranların temas açılarında %28'lik bir düşüş meydana gelmiştir. Karboksilik asit grubuyla fonksiyonelleştirilmiş o-MWCNT'lerin eklenmesiyle görülen hidrofiliklikteki artış, nanokompozit membranların su geçirgenliğinde önemli bir rol oynamaktadır (Bhavsar ve Tripathi, 2017). PVC/0,5o-MWCNT ve PVC/1,0o-MWCNT membranların, en düşük temas açılarına (sırasıyla 54,9° ve 54,3°) sahip olduğu ve bu değerlerin saf su akı verileriyle uyumlu olduğu görülmektedir (Şekil 8). Bunun yanı sıra, membran matrisine %1'den fazla o-MWCNT ilavesi ile (%2 ve %3) döküm çözeltisinin viskozitesindeki artış ve nanotüplerin toplanması sonucunda aktif yüzey alanının azalması nedeniyle temas açısı değerleri (PVC/2,0o-MWCNT membranının temas açısı 59,3°) artma eğilimi göstermektedir (Demirel ve diğ., 2017).

TG analizi (TG analysis)

Saf ve nanokompozit membranların ısı kararlılığı termogravimetrik analiz ile belirlenmiş olup saf ve nanokompozit membranların sıcaklığa bağlı olarak kütledeki değişim (%) Şekil 11'de verilmektedir.



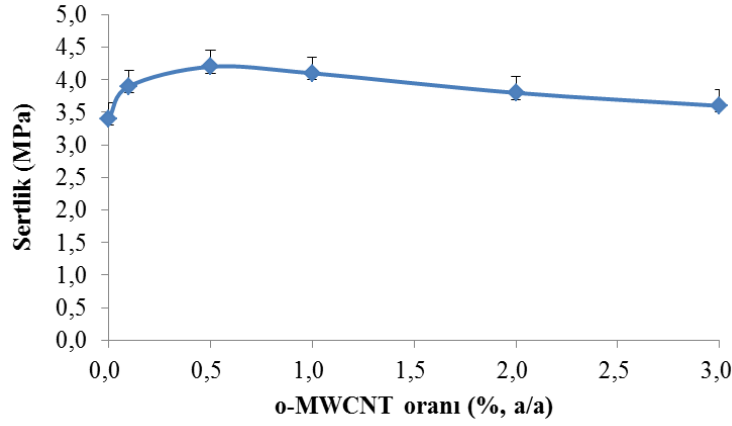
Şekil 11. Saf PVC ve PVC/o-MWCNT nanokompozit membranların termogramları.

Figure 11. Thermograms of pristine and PVC/o-MWCNT nanocomposite membranes.

Şekil 11’de görüldüğü gibi, hazırlanan bütün membranlar için iki ısıl ayrışma bölgesi bulunmaktadır. Saf PVC membranın ilk bozunma sıcaklığı 200°C ’de civarında meydana gelmiş olup HCl molekülünün zincirden ayrılmasından (dehidroklorinasyon) kaynaklanmaktadır (Roy ve diğ., 2017). İkinci ısıl ayrışma bölgesi ise 400°C civarında olup polimer zincirinin tamamen bozunup kömürleşmesinden kaynaklanmaktadır (Singh ve diğ., 2015, Roy ve diğ., 2017). Nanokompozit membranlarda bu sıcaklık değerleri o-MWCNT’lerin miktarına bağlı olarak artış göstermiş olup %3 oranında o-MWCNT içeren nanokompozit membranda ilk ayrışma sıcaklığı 250°C ’de en yüksek değere ulaşmıştır. Bu sonuçlar, çok duvarlı karbon nanotüplerin PVC polimeri ile uyum içinde olduğunu ve nanotüplerin işlevselleştirilmesi ile polimer matrisi içerisinde homojen bir şekilde dağılmasıyla PVC polimer zincirinin sertliğini artırarak zincirin kırılması için gerekli olan enerji miktarını yükselttiğini göstermektedir (Li ve diğ., 2009). Yüksek mekanik ve ısıl dirençleri sayesinde o-MWCNT’ler ultrafiltrasyon membranların ısı toleransını arttırmaktadır. Bu nedenle, o-MWCNT’lerin konsantrasyonu arttıkça daha yüksek sıcaklıklarda ısıl bozunma meydana geldiğinden o-MWCNT’lerin membran matrisine ilavesi saf PVC membranın ısıl kararlılığını arttırdığı sonucuna varılmaktadır (Shah ve Murthy, 2013).

Nanoindentasyon analizi (Nanoindentation analysis)

Hazırlanan membranların gerilmeye maruz bırakıldıklarındaki davranışları hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla nanoindentasyon analizi ile sertlik değerleri belirlenmiş olup sonuçlar Şekil 12’de verilmektedir.



Şekil 12. Saf PVC ve PVC/o-MWCNT nanokompozit membranların sertlik değerleri.

Figure 12. Hardness values of pristine PVC and PVC/o-MWCNT nanocomposite membranes.

Membranların sertlik değerleri uygulanan basınç altında deformasyona karşı gösterdikleri direncin ölçüsü hakkında bilgi vermekte olup en yüksek sertlik değerine sahip membranın direncinin yüksek olduğu ve yüksek transmembran basıncında daha uzun ömürlü olacağı sonucuna varılabilmektedir. Saf PVC membranın sertlik değeri 3,4 MPa olarak ölçülmüş olup membran çözeltisine o-MWCNT ilavesiyle bu değer 3,9 MPa (PVC/0,1o-MWCNT membran için) olduğu, en yüksek değere ise %23,5 artışla membran matrisine %0,5 o-MWCNT ilave edilmesiyle (4,2 MPa) ulaşıldığı görülmektedir (Şekil 12). Bu sonuç, PVC matrisinde homojen dağılan o-MWCNT nanotaneçiklerinin polimere sıkı bir şekilde bağlandığını ve yüzey sertliğini arttırdığını göstermektedir. Ancak, membran matrisine %0,5'in üzerinde o-MWCNT ilavesinin membranın sertliğini azalttığı görülmektedir. Bu durum membran döküm çözeltisinin viskozitesindeki keskin artıştan dolayı PVC ve o-MWCNT nanotaneçikleri arasındaki etkileşimi zayıflatarak membran matrisinde zayıf noktalar oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Misra ve diğ., 2007; Lee ve diğ., 2014; Mahdi ve diğ., 2016). Literatürde yapılmış olan bir çalışmada PVDF esaslı membran matrisine farklı yükleme oranlarında (%0,2-2, a/a) MWCNT ilavesiyle hazırlanan membranların gerilme dayanımı %0,2 nanotüp ilavesine kadar artış göstermiş olup nanotüp oranı arttıkça azalmıştır. Bu durum düşük nanotüp yükleme oranlarında polimer-nanotüp etkileşiminin güçlü olması, nanotüp oranı arttıkça meydana gelen topaklaşma nedeniyle bu etkileşimin zayıflayıp polimer-nanotüp ara yüzünde zayıf noktalar oluşması ile açıklanmıştır (Ma ve diğ., 2013).

Gözeneklilik ve ortalama gözenek çapı (Porosity and mean pore diameter)

Membran matrisine ilave edilen o-MWCNT oranına bağlı olarak ölçülen membran gözenekliliği ve ortalama gözenek çapı Çizelge 3'de verilmektedir.

Çizelge 3. o-MWCNT oranına bağlı olarak membran gözenekliliği ve ortalama gözenek çapı.

Table 3. Porosity and mean pore diameter values of the fabricated membranes as a function of o-MWCNT loading.

o-MWCNT yükleme oranı (%)	Gözeneklilik (%)	Ortalama gözenek çapı (nm)
0	74,7±1,3	34,8±1,8
0,1	80,1±1,5	35,5±1,3
0,5	82,4±0,8	41,9±2,2
1,0	75,3±1,1	41,0±2,1
2,0	75,9±0,9	37,3±1,3
3,0	70,0±2,1	37,7±1,9

Çizelge 3’de görüldüğü gibi, saf PVC membranın gözenekliliği %74,7, ortalama gözenek çapı ise 34,8 nm olarak belirlenmiştir. Membran matrisine o-MWCNT ilavesi ile bu değerlerin arttığı, %0,5 o-MWCNT ilave edilmesi durumunda gözeneklilik ve ortalama gözenek çapının sırasıyla %82,4 ve 41,9 nm’ye ulaştığı görülmektedir. Döküm çözeltisine daha yüksek yükleme oranlarında ilave edilen o-MWCNT’lerle modifiye edilmiş membranların gözeneklilik ve ortalama gözenek çapı değerlerinde bir azalma olduğu görülmüştür (Demirel ve diğ., 2017). Bunun nedeninin, yüksek miktarlarda döküm çözeltisine eklenen MWCNT’lerin aralarındaki güçlü Van der Waals etkileşiminden dolayı bir araya gelip topaklanma eğilimi göstererek membran yüzey ve kesitinde yer yer gözenekleri tıkamasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Zhu ve Wang, 2018). Benzer durum literatürde belirtilen polisülfon esaslı çok duvarlı karbon nanotüp katkılı membranlarda da görülmüştür. Polisülfon membran matrisine %1,5 (a/a) MWCNT ilavesine kadar membran gözenekliliğinin ve gözenek çapının arttığı, bu miktarın üzerinde nanotüp ilavesi (%2 ve %4) ile ise artan viskozite ve azalan termodinamik kararlılık nedeniyle gözeneklilik ve gözenek çapında keskin bir düşüşün meydana geldiği belirtilmiştir (Choi ve diğ., 2006). Saf su akısı membranın gözeneklilik ve ortalama gözenek çapı ile doğru orantılı olup elde edilen sonuçların membranların saf su akısı ile uyumlu olduğu görülmektedir.

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada, PVC bazlı ultrafiltrasyon membranların saf su akısı ve madde giderimi gibi filtrasyon özelliklerinin yanı sıra ısı kararlılık ve mekanik dayanımlarının iyileştirilmesi amacıyla membrane matrisine çok duvarlı karbon nanotüp tanecikleri ilave edilmiş, membran döküm çözeltisine eklenen karbon nanotüp miktarı %0,1 ile %3 arasında değiştirilerek en uygun membran reçetesi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, membran döküm çözeltisine %0,5 (a/a) çok duvarlı karbon nanotüp eklenmesiyle saf membranların hidrofiliğinin arttığı görülmüştür. Membranların yüzey gözenek boyutu ve yapısal özelliklerinin değişmesi ile birlikte su geçirgenlik performansının %56 oranında arttığı, SA madde gideriminin kayda değer (SA giderimi %90’dan %96,8’e yükselmiş) bir ölçüde iyileştirildiği belirlenmiştir. Ayrıca, karbon nanotüplerin PVC matrisi içerisindeki iyi dağılımı ve güçlü etkileşimlerinden dolayı nanokompozit membranların mekanik dayanımlarının önemli ölçüde iyileştirildiği, uzun süre ve yüksek basınca maruz kalan membranların kullanım ömrünün artırılarak membranların sık aralıklarla değiştirilmesinden kaynaklanan maliyetlerin azaltılabileceği sonucuna varılmıştır.

KATKI BELİRTME (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyonu (Proje No: 1706F384) kapsamında gerçekleştirilmiş olup finansal desteklerinden dolayı BAP Komisyonuna teşekkür ederim. Ayrıca SEM analizlerinde yardımcı olan Dumlupınar Üniversitesi Öğretim Üyesi Doç.Dr. M. Uğur Toprak’a teşekkür ederim.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Aani, S. A., Gomez, V., Wright, C. J., Hilal, N., 2017. “Fabrication of Antibacterial Mixed Matrix Nanocomposite Membranes Using Hybrid Nanostructure of Silver Coated Multi-Walled Carbon Nanotubes”, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 326, pp. 721-736.
- Appenzeller, J., Martel, R., Derycke, V., Radosavljevic, M., Wind, S., Neumayer, D., 2002. “Carbon Nanotubes as Potential Building Blocks for Future Nanoelectronics”, *Microelectronic Engineering*, Vol. 64, No. 1-4, pp. 391-397.
- Arthanareeswaran, G., Thanikaivelan, P., 2010. “Fabrication of Cellulose Acetate-Zirconia Hybrid Membrane for Ultrafiltration Applications: Performance, structure and fouling analysis”, *Separation and Purification Technology*, Vol. 74, No. 2, pp. 230-215.

- Bhavsar, V., Tripathi, D., 2017. "Structural, Optical and Aging Studies of Biocompatible PVC-PVP Blend Films", *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 38, No. 5, pp. 467-475.
- Bhran, A., Shoaib, A., Elsade, D., El-Gendi, A., Abdallah, H., 2018. "Preparation of PVC/PVP Composite Polymer Membranes Via Phase Inversion Process for Water Treatment Purposes", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol. 26, No. 4, pp. 715-722.
- Bottino, A., Capannelli, G., Comite, A., 2002. "Preparation and Characterization of Novel Porous PVDF-ZrO₂ Composite Membranes", *Desalination*, Vol. 146, No. 1-3, pp. 35-40.
- Celik, E., Park, H., Choi, H., Choi, H., 2011. "Carbon Nanotube Blended Polyethersulfone Membranes for Fouling Control in Water Treatment", *Water Research*, Vol. 45, No. 1, pp. 274-82.
- Choi, J. H., Jegal, J., Kim, W. N., 2006. "Fabrication and Characterization of Multiwalled Carbon Nanotubes/Polymer Blend Membranes", *Journal of Membrane Science*, Vol. 284 No. 1-2, pp. 406-415.
- Demirel, E., Zhang, B., Papakyriakou, M., Xia, S., Chen, Y., 2017. "Fe₂O₃ Nanocomposite PVC Membrane with Enhanced Properties and Separation Performance", *Journal of Membrane Science*, Vol. 529, pp. 170-184.
- Dong, J., Fredericks, P. M., George, G. A., 1997. "Studies of the Structure and Thermal Degradation of Poly(vinyl chloride)-Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) Blends by using Raman and FTIR Emission Spectroscopy", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 58 No. 1-2, pp. 159-169.
- Dünya Su Konseyi Raporu (World Water Council (WWC) Report), Urban Urgency, Water Caucus Summary, Marseille, France, 2007.
- Dünya Su İyileştirme Raporu (World Water Development Report (WWDR)), Managing water under uncertainty and risk, <http://unesdoc.unesco.org/images/0021/002156/215644e.pdf> 2012, 2 Mayıs 2013.
- Eitan, A., Jiang, K., Dukes, D., Andrews, R., Schadler, L. S., 2003. "Surface Modification of Multiwalled Carbon Nanotubes: Toward the Tailoring of the Interface in Polymer Composites", *Chemistry of Materials*, Vol. 15, pp. 3198-3201.
- Feller, J. F., Lu, J., Zhang, K., Kumar, B., Castro, M., Gattaand N., Choi, H. J., 2011. "Novel Architecture of Carbon Nanotube Decorated Poly (Ethyl Methacrylate) Microbead Vapour Sensors Assembled by Spray Layer by Layer", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, No. 12, pp. 4142-4149.
- Gao, W., Liang, H., Ma, J., Han, M., Chen, Z., Han, Z-S., Li, G.B., 2011. "Membrane Fouling Control in Ultrafiltration Technology for Drinking Water Production: A Review", *Desalination*, Vol. 272, No. 1-3, pp. 1-8.
- Goh, P. S., Ismail, A., Ng, B., 2013. "Carbon Nanotubes For Desalination: Performance Evaluation and Current Hurdles", *Desalination*, Vol. 308, pp. 2-14.
- Goh P. S., Ng B. C., Lau W. J., Ismail, A. F., 2015. "Inorganic Nanomaterials in Polymeric Ultrafiltration Membranes for Water Treatment, *Separation and Purification Reviews*, Vo. 44, pp. 216-249.
- Han, M. J., Nam, S.T., 2002. "Thermodynamic and Rheological Variation in Polysulfone Solution by PVP and Its Effect in the Preparation of Phase Inversion Membrane, *Journal of Membrane Science*, Vol. 202, No. 1-2, pp. 55-61.
- Hasan, M., Lee, M., 2014. "Enhancement of the Thermo-mechanical Properties and Efficacy of Mixing Technique in the Preparation of Graphene/PVC Nanocomposites Compared to Carbon Nanotubes/PVC", *Progress in Natural Science: Materials International*, Vol. 24, No. 6, pp. 579-587.
- Huang, Y., Jiao, W., Niu, Yue., Ding, G., Wang, R., 2018, "Improving the Mechanical Properties of Fe₃O₄/Carbon Nanotube Reinforced Nanocomposites by a Low-Magnetic-Field Induced Alignment", *Journal of Polymer Engineerig*, Vol. 38, No. 8, pp. 731-738.
- Kang, S., Asatekin, A., Mayes A., Elimelech, M., 2007, "Protein Antifouling Mechanisms of PAN UF Membranes Incorporating PAN-g-PEO Additive", *Journal of Membrane Science*, Vol. 296, pp. 42-50.

- Kim, S. H., Kwak, S. Y., Sohn, B. H., Park, T. H., 2003. "Design of TiO₂ Nanoparticle Self Assembled Aromatic Polyamide Thin-Film Composite (TFC) Membrane as an Approach to Solve Biofouling Problem", *Journal of Membrane Science*, Vol. 211, No. 1, pp. 157-165.
- Kong, J., Franklin, N. R., Zhou, C. W., Chapline, M. G., Peng, S., Dai, H. J., 2000. "Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors", *Science*, Vol. 287, No. 5453, pp. 622-625.
- Lee, S., Choi, B. G., Choi, D., Park, H. S., 2014. "Nanoindentation of Annealed Naf Ion/Sulfonated Graphene Oxide Nanocomposite Membranes for the Measurement of Mechanical Properties", *Journal of Membrane Science*, Vol. 451, pp. 40-45.
- Li, J. F., Xu, Z.L., Yang, H., Yu, L.Y., Liu, M., 2009. "Effect of TiO₂ Nanoparticles on the Surface Morphology and Performance of Microporous PES Membrane", *Applied Surface Science*, Vol. 255, No. 9, 4725-4732.
- Liu, J., Rinzler, A. G., Dai, H., Hafner, J. H., Bradley, R. K., Boul, P. J., Lu, A., Iverson, T., Shelimov, K., Huffman, C. B., Macias, F. R., Shon, Y. S., Lee, T. R., Colbert, D. T., Smalley, R. E., 1998. "Fullerene Pipes", *Science*, Vol. 280, No. 5367, pp. 1253-1256.
- Liu, B., Chen, C., Li, T., Crittenden, J., Chen, Y., 2013, "High Performance Ultrafiltration Membrane Composed of PVDF Blended with Its Derivative Copolymer PVDF-g-PEGMA", *Journal of Membrane Science*, Vol. 445, pp. 66-75.
- Low, Z. X., Wang, Z., Leong, S., Razmjou, A., Dumez, L. F., 2015. "Enhancement of the Antifouling Properties and Filtration Performance of Poly(ethersulfone) Ultrafiltration Membranes by Incorporation of Nanoporous Titania Nanoparticles", *Industrial Engineering Chemistry Research*, Vol. 54, No. 44, pp. 11188-11198.
- Lu, L. Y., Sun, H. L., Peng, F. B., Jiang, Z. Y., 2006. "Novel Graphite-Filled PVA/CS Hybrid Membrane for Pervaporation of Benzene/Cyclohexane Mixtures", *Journal of Membrane Science*, Vol. 281, No. 1-2, pp. 245-252.
- Ma, J., Zhao, Y., Xu, Z., Min, C., Zhou, B., Li, Y., Li, B., Niu, J., 2013, "Role of Oxygen-Containing Groups on MWCNTs in Enhanced Separation and Permeability Performance for PVDF Hybrid Ultrafiltration Membranes", *Desalination*, Vol. 320, pp. 1-9.
- Mahdi, E., Chaudhuri, A. K., Tan, J. C., 2016. "Capture and Immobilisation of Iodine (I₂) Utilising Polymer-Based ZIF-8 Nanocomposite Membranes", *Molecular Systems Design & Engineering*, No. 1, pp. 122-131.
- Mahendran, R., Malaisamy, R., Mohan, D., 2004. "Cellulose Acetate and Polyethersulfone Blend Ultrafiltration Membranes. Part I. Preparation and Characterizations", *Polymer for Advanced Technologies*, Vol. 15, No. 3, pp. 149-157.
- Majumder, M., Corry, B., 2011. "Anomalous Decline of Water Transport in Covalently Modified Carbon Nanotube Membranes", *Chemical Communications*, Vol. 47, No. 27, pp. 7683-7685.
- Merkel, T. C., Freeman, B. D., Spontak, R. J., He, Z., Pinnau, I., Meakin, P., Hill, A. J., 2002. "Ultrapervaporation, Reverse-Selective Nanocomposite Membranes", *Science*, Vol. 296, No. 5567, pp. 519-522.
- Misra, R., Fu, B. X., Morgan, S. E., 2007. "Surface Energetics, Dispersion, and Nanotribomechanical Behavior of POSS/PP Hybrid Nanocomposites", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 45, No. 17, pp. 2441-2455.
- Mulder M., 1991, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands.
- Norouzi, M., Pakizeh, M., Namvar-Mahboub, M., 2016, "The Effect of Highly Dispersed Oxidized Multi-walled Carbon Nanotubes on the Performance of PVDF/PVC Ultrafiltration Membranes", *Desalination and Water Treatment*, Vol. 57, pp. 24778-24787.
- Qiu, S., Wu, L., Pan, X., Zhang, L., Chen, H., Gao, C., 2009. "Preparation and Properties of Functionalized Carbon Nanotube/PSF Blend Ultrafiltration Membranes", *Journal of Membrane Science*, Vol. 342, No. 1-2, pp. 165-172.

- Qu, L., Lin, Y., Hill, D. E., Zhou, B., Wang, W., Sun, X., Kitaygorodskiy, A., Suarez, M., Connell, J. W., Allard, L. F., Sun, Y. P., 2004. "Polyimide-Functionalized Carbon Nanotubes: Synthesis and Dispersion in Nanocomposite Films", *Macromolecules*, Vol. 37, No. 16, pp. 6055-6060.
- Rahimpour, A., Madaeni, S. S., Taheri, A. H., Mansourpanah, Y., 2008. "Coupling TiO₂ Nanoparticles with UV Irradiation for Modification of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes", *Journal of Membrane Science*, Vol. 313, No. 1-2, pp. 158-169.
- Rahimpour, A., Jahanshahi, M., Khalili, S., Mollahosseini, A., Zirepour, A., Rajaeian, B., 2011. "Novel Functionalized Carbon Nanotubes for Improving the Surface Properties and Performance of Polyethersulfone (PES) Membrane", *Desalination*, Vol. 286, pp. 99-107.
- Roy, K. J., Anjali, T. V., Sujith, A., 2017, "Asymmetric Membranes Based on Poly(vinylchloride): Effect of Molecular Weight of Additive and Solvent Power on the Morphology and Performance", *Journal of Materials Science*, Vol. 52, No. 10, pp. 5708-5725.
- Sakintuna, B. Yurum, Y., 2005. "Templated Porous Carbons: A Review Article", *Industrial Engineering Chemistry Research*, Vol. 44, No. 9, pp. 2893-2902.
- Shah, P., Murthy, C. N., 2013. "Studies on the Porosity Control of MWCNT/Polysulfone Composite Membrane and Its Effect on Metal Removal", *Journal of Membrane Science*, Vol. 437, pp. 90-98.
- Singh, M., Mahto, S.K., Snehashish, D., Ranjan, A., Singh Kumar, S., Roy, P. Misra, N., 2015, "Chemical Modification of Poly(vinylchloride) for Blood and Cellular Biocompatibility", *RCS Advances*, Vol. 5, pp. 45231.
- Stone, V., Nowack, B., Baun, A., Van den Brink, N., Von der Kammer, F., Dusinska, M., Handy, R., Hankin, S., Hasselov, M., Joner, E., Fernandes. T. F., 2010. "Nanomaterials for Environmental Studies: Classification, Reference Material Issues, and Strategies for Physicochemical Characterisation", *Science of the Total Environment*, Vol. 408, No. 7, pp. 1745-1754.
- Taurozzi, J. S, Arul, H., Bosak, V. Z. Burban, A. F, Voice, T. C., Bruening, M.L., Tarabara, V. V., 2008. "Effect of Filler Incorporation Route on the Properties of Polysulfone-Silver Nanocomposite Membranes of Different Porosities", *Journal of Membrane Science*, Vol. 325, No. 1, pp. 58-68.
- Uragami, T., Okazaki, K., Matsugi, H., Miyata, T., 2002. "Structure and Permeation Characteristics of an Aqueous Ethanol Solution of Organic-Inorganic Hybrid Membranes Composed of Poly(vinyl alcohol) and Tetraethoxysilane", *Macromolecules*, Vol. 35, No. 24, pp. 9156-9163.
- Vatanpour, V., Madaeni, S., Moradian, R., Zinadini, S., Astinchap, B., 2011. "Fabrication and Characterization of Novel Antifouling Nanofiltration Membrane Prepared from Oxidized Multiwalled Carbon Nanotube/Polyethersulfone Nanocomposite", *Journal of Membrane Science*, Vol. 375, No. 1-2, pp. 284-294.
- Wu, H., Tang, B., Wu, P., 2010. "Novel Ultrafiltration Membranes Prepared from a Multi-Walled Carbon Nanotubes/Polymer Composite", *Journal of Membrane Science*, Vol. 362, No. 1-2, pp. 374-383.
- Wu, H., Mansouri, J., Chen, V., 2013. "Silica Nanoparticles as Carriers of Antifouling Ligands for PVDF Ultrafiltration Membrane", *Journal of Membrane Science*, Vol. 433, pp. 135-151.
- Yin, Z. H., Liu, X., Su, Z. X., 2010, "Novel Fabrication of Silica Nanotubes Using Multi-walled Carbon Nanotubes as Template", *Bulletin of Material Science*, Vol. 33, No. 4, pp. 351-355.
- Zheng, S., Guo, Q., Mi, Y., 1999. "Characterization of Blends of Poly(vinylchloride) and Poly(N-vinyl pyrrolidone) by FTIR and ¹³C CP/MAS NMR Spectroscopy", *Polymer Physics*, Vol. 37, No. 17, pp. 2412-2419.
- Zhu, K., Wang, G., 2018., "Fabrication of High-Performance Ultrafiltration Membranes using Zwitterionic Carbon Nanotubes and Polyethersulfone", *High Performance Polymers*, Vol. 30, No. 5, pp. 602-611.