



**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**3B YAZICI PLATFORMU YARDIMIYLA ÜRETİLEN ANTİBAKTERİYEL
ULTRAFİLTRASYON MEMBRANLARININ YAPI VE
PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Ahmet AYDIN

Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Malzeme Mühendisliği Doktora Programı

ARALIK 2025

**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**3B YAZICI PLATFORMU YARDIMIYLA ÜRETİLEN
ANTİBAKTERİYEL ULTRAFİLTRASYON MEMBRANLARININ
YAPI VE PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Ahmet AYDIN

181245380001

ORCID: 0000-0002-7832-3059

**Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Polimer Malzeme Mühendisliği Doktora Programı**

Danışman: Prof. Dr. Hasan Basri KOÇER

ORCID: 0000-0003-2612-6712

İkinci Danışman: Doç. Dr. Fatma DEMİRCİ

ORCID: 0000-0002-0617-8606

ARALIK 2025

BTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 181245380001 numaralı Doktora Öğrencisi Ahmet AYDIN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “3B YAZICI PLATFORMU YARDIMIYLA ÜRETİLEN ANTİBAKTERİYEL ULTRAFİLTRASYON MEMBRANLARININ YAPI VE PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :

İkinci Danışman :

Jüri Üyeleri :

Savunma Tarihi : 29 Aralık 2025
Teslim Tarihi : / / 2025



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

Bu tez, Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğünün 240D012 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı SOYADI: Ahmet AYDIN

İmzası:

(Handwritten signature of Ahmet Aydın)



Aileme,

ÖNSÖZ

Öncelikle, doktora eğitimim boyunca engin bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, karşılaştığım bilimsel sorunların çözümünde yardımını esirgemeyen, her zaman yapıcı eleştirileriyle ufkumu açan ve akademik gelişimime büyük katkı sağlayan değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hasan Basri KOÇER'e en derin saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Kendisinin vizyonu ve rehberliği olmasaydı bu çalışma bu noktaya gelemezdi.

Tez çalışmamın yürütülmesinde tecrübeleriyle bana ışık tutan, akademik birikimiyle çalışmamın şekillenmesine önemli katkılar sağlayan ve desteğini her zaman hissettiğim ikinci danışman hocam Sayın Doç. Dr. Fatma DEMİRCİ'ye içtenlikle teşekkür ederim.

Tez izleme komitesinde ve tez savunma jürisinde yer alarak değerli vakitlerini ayıran, tezimin gelişimine yönelik eleştiri ve önerileriyle çalışmamın niteliğini artıran hocalarım Sayın Prof. Dr. Ayşe KALEMTAŞ ve Sayın Doç. Dr. Meral AKKOYUN KURTLU'ya şükranlarımı sunarım. Ayrıca, yoğun programları içerisinde tez savunma jürimde yer almayı kabul ederek çalışmamı titizlikle değerlendiren, soru ve katkılarıyla tezin gelişimine destek olan Sayın Prof. Dr. Mehmet ORHAN ve Sayın Doç. Dr. Halil İbrahim AKYILDIZ hocalarıma teşekkür ederim.

Tezimin deneysel aşamasında, özellikle antibakteriyel etkinlik testlerinin gerçekleştirilmesinde laboratuvar imkanlarını sunan, engin bilgi birikimi ve tecrübeleriyle analizlerin yorumlanmasında bana yol gösteren Bursa Uludağ Üniversitesi öğretim üyelerinden Sayın Prof. Dr. Mehmet ORHAN'a değerli katkılarından ve nazik yaklaşımlarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında fikir alışverişinde bulunduğumuz, laboratuvar ve iş ortamını paylaştığımız, motivasyonumun düştüğü anlarda yanımda olan değerli meslektaşlarım ve arkadaşlarım; Doç. Dr. İsmail BORAZAN, Dr. Öğr. Üyesi Ayten Nur YÜKSEL YILMAZ, Dr. Öğr. Üyesi Burak KÜÇÜKELYAS, Dr. Öğr. Üyesi Cantekin KAYKILARLI, Dr. Öğr. Üyesi İnal Kaan DUYGUN, Dr. Öğr. Üyesi Numan YÜKSEL, Dr. Öğr. Üyesi Ömer Faruk ÜNSAL, Dr. Öğr. Üyesi Taha Yasin EKEN, Dr. Öğr. Üyesi Yasin ALTIN, Arş. Gör. Dr. Berk ŞENYURT, Arş. Gör. Dr. Enver BAYDIR, Arş. Gör. Dr. Reyhan ÖZDOĞAN TAŞÇI, Öğr. Gör. Zeynep AKSOY, Arş. Gör. Cansu ÇELTİK, Arş. Gör. Hurşit Sefa AYDIN, Arş. Gör. Recep İLHAN ve Büşra ATEŞ'e sundukları bu değerli dayanışma için teşekkür ederim.

Son olarak, hayatım boyunca aldığım her kararda yanımda duran, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen kıymetli aileme, varlığıyla hayatıma en büyük anlamı katan ve bu süreçteki en büyük motivasyon kaynağım olan canım kızım Doğa Selen'e, gösterdikleri sonsuz sabır ve fedakârlıklar için minnettarım. Bu tezi, onların emeklerine ve sarsılmaz güvenlerine ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
KISALTMALAR	x
SEMBOLLER.....	xii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1 Membran Ayırma Teknolojisinin Temelleri	3
1.1.1 Membran teknolojinin temel prensipleri ve terminoloji	3
1.1.2 Basınç farkı ile çalışan membran prosesleri	5
1.1.3 UF membranları ve kullanım alanları	7
1.1.4 Faz ayrımı yöntemi	8
1.1.5 Döküm çözeltisi bileşenleri ve modifikasyon yöntemleri	11
1.1.6 Membran geometrileri ve üretim teknikleri.....	12
1.1.7 Membran morfolojisini etkileyen parametreler	13
1.2 Laboratuvar Ölçekli Üretim.....	15
1.2.1 Geleneksel membran üretim yöntemleri	15
1.2.2 Membran üretim aracı olarak 3B yazıcı platformlarının kullanılması.....	15
1.3 Membran Kirlenmesi ve Performans Üzerindeki Etkileri	16
1.4 Membran Üretiminde Antibakteriyel Ajanların Kullanımı	18
1.4.1 Membran üretiminde N-halaminlerin kullanılması.....	19
1.5 Literatür Özeti, Çalışmanın Amacı, Hipotezi ve Özgün Değeri	21
2. ÜRETİM PARAMETRELERİNİN OPTİMİZASYONU	24
2.1 Giriş	24
2.2 Malzemeler ve Yöntem.....	25
2.2.1 Malzemeler	25
2.2.2 Membran üretim sistemi.....	25
2.2.3 Döküm çözeltisinin hazırlanması ve membran üretim prosedürü	28
2.3 DeneySEL Tasarım ve Karakterizasyon Yöntemleri.....	28
2.3.1 Üretim parametrelerinin optimizasyonu.....	28
2.3.2 Karakterizasyon yöntemleri.....	30
2.4 Bulgular ve Tartışma	32
2.4.1 Döküm sıcaklığının membran yapısına etkisi.....	32
2.4.2 Döküm sıcaklığının filtrasyon performansına etkisi	34
2.4.3 Döküm sıcaklığının morfolojik özellikler ve yüzey ıslanabilirliği üzerindeki etkisi.....	36
2.4.4 Döküm sıcaklığının mekanik ve termal özellikler üzerindeki etkisi.....	38
2.4.5 Optimum döküm sıcaklığının belirlenmesi ve platform performansı	40
2.4.6 Çekim hızının membran yapısına etkisi	41

2.4.7 Çekim hızının filtrasyon performansına etkisi	43
2.4.8 Çekim hızının morfolojik özellikler ve yüzey ıslanabilirliği üzerindeki etkisi.....	44
2.4.9 Çekim hızının mekanik ve termal özellikler üzerindeki etkisi	47
2.4.10 Optimum çekim hızının belirlenmesi ve platform performansı.....	48
2.4.11 Koagülasyon banyo sıcaklığının membran yapısına etkisi.....	49
2.4.12 Koagülasyon banyo sıcaklığının filtrasyon performansına etkisi	51
2.4.13 Koagülasyon banyo sıcaklığının morfolojik özellikler ve yüzey ıslanabilirliği üzerindeki etkisi	52
2.4.14 Koagülasyon banyo sıcaklığının mekanik ve termal özellikler üzerindeki etkisi.....	55
2.4.15 Optimum koagülasyon banyo sıcaklığının belirlenmesi ve koagülasyon sistemi performansı	57
2.4.16 Kalınlığın membran yapısına etkisi	57
2.4.17 Kalınlığın filtrasyon performansına etkisi.....	58
2.4.18 Kalınlığın morfolojik özellikler ve yüzey ıslanabilirliği üzerindeki etkisi.....	60
2.4.19 Kalınlığın mekanik ve termal özellikler üzerindeki etkisi	62
2.4.20 Optimum aplikatör aralığının ve nihai üretim koşullarının belirlenmesi	64
2.5 Sonuçlar	64
3. N-HALAMİN KATKILI PES MEMBRANLARININ ÖZELLİKLERİ	67
3.1 Giriş	67
3.2 Malzeme ve Yöntem.....	68
3.2.1 Malzemeler	68
3.2.2 Hidantoin akrilamid monomeri ve homopolimerinin sentezi ve karakterizasyonu.....	68
3.2.3 Hidantoin akrilamid monomerinin sentezi ve karakterizasyonu	69
3.2.4 Homopolimerin sentezi ve karakterizasyonu	71
3.2.5 Kontrol ve N-halamin katkıli membranların hazırlanması.....	74
3.3 Karakterizasyon Yöntemleri	75
3.3.1 Membranların klorlanması ve aktif klor miktarının belirlenmesi.....	75
3.3.2 Akı geri kazanım ve kirlenme direnci testleri.....	76
3.3.3 Antibakteriyel etkinlik testleri	78
3.4 Bulgular ve Tartışma	79
3.4.1 Membranların fonksiyonelleştirilmesi ve kimyasal karakterizasyonu.....	79
3.4.2 Filtrasyon performansı ve kirlenme direncinin değerlendirilmesi.....	81
3.4.3 Membranların morfolojik özellikleri ve yüzey ıslanabilirliği	83
3.4.4 Membranların mekanik ve termal özellikleri	85
3.4.5 Antibakteriyel etkinlik testleri	87
3.5 Sonuçlar	88
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	90
KAYNAKLAR.....	92
ÖZGEÇMİŞ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

KISALTMALAR

3B	: Üç Boyutlu
BSA	: Sığır Serum Albumin
ÇD	: Çekme Dayanımı
DA	: N-(1,1-Dimetil-3-oksobütil)akrilamid
DMAc	: N,N-Dimetilasetamid
DMF	: N,N-Dimetilformamid
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FRR	: Akı Geri Kazanım Oranı
HA	: N-(2-metil-1-(4-metil-2,5-dioksoimidazolidin-4-il)propan-2-il)akrilamid
HP	: Poli(N-(2-metil-1-(4-metil-2,5-dioksoimidazolidin-4-il)propan-2-il)akrilamid)
İFK	: İnce Film Kompozit
KU	: Kopma Uzaması
MF	: Mikrofiltrasyon
MWCO	: Molekül Ağırlık Kesme Sınırı
NMP	: N-Metil-2-pirolidon
NF	: Nanofiltrasyon
OVAT	: Tek Seferde Tek Değişken
PAN	: Poliakrilonitril
PBS	: Fosfat Tamponlu Tuz Çözeltisi
PEG	: Polietilen Glikol
PES	: Polietersülfon
PSf	: Polisülfon
PPS	: Potasyum Persülfat
PVDF	: Polivinilden Florür
PVP	: Polivinilpirolidon
SSA	: Saf Su Akısı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TO	: Ters Ozmoz

UF : Ultrafiltrasyon

UV-VIS : Ultraviyole - Görünür Bölge Spektroskopisi



SEMBOLLER

A	: Etkin Membran Alanı
CFU	: Koloni Oluşturan Birim
C_f	: Besleme Konsantrasyonu
C_p	: Süzüntü Konsantrasyonu
J_{BSA}	: BSA akısı
J_c	: Kimyasal Yıkama Sonrası Akı
J_p	: Fiziksel Yıkama Sonrası Akı
J_w	: Saf Su Akısı
J₀	: Başlangıç Akısı
kDa	: Kilodalton
M_w	: Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
R_t	: Toplam Kirlenme Oranı
R_r	: Tersinir Kirlenme Oranı
R_{ir}	: Tersinmez Kirlenme Oranı

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1: Basınç sürüklemeli sistemlerin karşılaştırılması [1,7,26].	7
Çizelge 2.1: Farklı döküm sıcaklıklarında üretilen membranların üretim parametreleri.....	33
Çizelge 2.2: Farklı çekim hızlarında üretilen membranların üretim parametreleri....	42
Çizelge 2.3: Farklı koagülasyon banyo sıcaklığında üretilen membranların üretim parametreleri.....	50
Çizelge 2.4: Farklı kalınlıklarda üretilen membranların üretim parametreleri.	58
Çizelge 2.5: 3B yazıcı platformu kullanılarak gerçekleştirilen sistematik üretim parametreleri ve optimizasyon adımları.....	65
Çizelge 2.6: Optimizasyon sürecinde üretilen tüm membranların filtrasyon performansı ve kalınlık değerleri.....	65
Çizelge 3.1: Membranların kodları ve döküm çözeltisi bileşimleri.	74
Çizelge 3.2: KM ve HPM membranlarının iki kirlenme döngüsü sonrası hesaplanan kirlenme parametreleri.	82
Çizelge 3.3: Membranların S. aureus ve E. coli'ye karşı zamana bağlı biyosidal etkinlikleri (ASTM E2149).	88

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Simetrik ve asimetrik membran morfolojilerinin şematik gösterimi [7]. ...	4
Şekil 1.2: Temel membran filtrasyon modlarının şematik gösterimi: a) dik akışlı filtrasyon, b) çapraz akışlı filtrasyon [7].	5
Şekil 1.3: Basınç sürüklemeli membran proseslerinin gözenek boyutu, işletme basıncı ve giderilen madde türüne göre sınıflandırılması [31].	5
Şekil 1.4: Faz ayrışması yöntemi kullanılarak düz plaka membranların hazırlanması ve asimetrik yapı oluşum aşamaları [57].	8
Şekil 1.5: Daldırma ile çöktürme yöntemi şematik gösterimi [57].	9
Şekil 1.6: Daldırma ile çöktürme faz ayrışması kinetiğinin membran morfolojisine etkisi [61].	10
Şekil 1.7: Termal olarak indüklenen faz ayrışması süreci için sıcaklık-bileşim faz diyagramı [57].	11
Şekil 1.8: Endüstriyel membran modül konfigürasyonlarının şematik gösterimi: (a) plaka ve çerçeve, (b) spiral sargı, (c) tübüler, (d) içi boş fiber [47].	13
Şekil 1.9: Membran filtrasyonunda görülen temel kirlenme mekanizmaları: (a) tam gözenek tıkanması, (b) gözenek daralması, (c) ara tıkanma ve (d) kek tabakası oluşumu [35].	17
Şekil 1.10: N-halamin bileşiklerinin temel kimyasal yapıları: amin, amid ve imid N-halaminleri [130].	19
Şekil 1.11: N-halamin molekülünün halojenasyon reaksiyonu ile aktivasyonu ve bakteri inaktivasyonu sonrası rejenerasyonu [132].	20
Şekil 1.12: N-halamin esaslı malzemelerin antibakteriyel etki mekanizmaları: (a) temasla öldürme, (b) salımla öldürme ve (c) transferle öldürme [130] ...	20
Şekil 2.1: 3B yazıcı tabanlı otomatik film çekim platformu. a) şematik gösterim, b) deneysel kurulum, c) kontrol yazılımı arayüzü.	26
Şekil 2.2: Faz ayrışma süreci için kullanılan sıcaklık kontrollü koagülasyon banyosu: a) ısıtıcı rezistans, b) dijital termostat, c) su girişi, d) su tahliyesi ve e) membran ayırıcılar.	27
Şekil 2.3: Farklı film kalınlıklarını (50, 100, 150, 200 µm) ayarlamak için kullanılan dört taraflı film aplikatörü.	27
Şekil 2.4: PES, PVP ve NMP referans spektrumları ile farklı döküm sıcaklıklarında üretilen membranlarının karşılaştırmalı FTIR-ATR spektrumları.	34
Şekil 2.5: Döküm sıcaklığının membranların saf su akısı ve BSA tutma oranı üzerindeki etkisi.	35
Şekil 2.6: Farklı döküm sıcaklıklarında üretilen membranların yüzey ve kesit SEM görüntüleri. Ölçülen ortalama membran kalınlıkları: S1: 152 µm, S2: 117 µm, S3: 104 µm.	36
Şekil 2.7: Farklı döküm sıcaklıklarında üretilen S1, S2 ve S3 membranlarının statik su temas açısı değerleri.	38
Şekil 2.8: Farklı döküm sıcaklıklarında üretilen S1, S2 ve S3 membranlarının çekme dayanımı (ÇD) ve kopma anındaki uzama (KU) değerleri.	39

Şekil 2.9: Farklı döküm sıcaklıklarında üretilen S1, S2 ve S3 membranlarının DSC termogramları.	40
Şekil 2.10: Farklı çekim hızlarında üretilen membranların FTIR spektrumları.	42
Şekil 2.11: Çekim hızının membranların saf su akısı ve BSA tutma üzerindeki etkisi.	43
Şekil 2.12: Farklı çekim hızlarında üretilen membranların yüzey ve kesit SEM görüntüleri. Ölçülen ortalama membran kalınlıkları: H1: 122 µm, S2: 117 µm, H2: 108 µm, H3: 149 µm.	45
Şekil 2.13: Farklı çekim hızlarında üretilen membranların statik su temas açısı değerleri.	46
Şekil 2.14: Farklı çekim hızlarında üretilen membranların çekme dayanımı (ÇD) ve kopma anındaki uzama (KU) değerleri.	47
Şekil 2.15: Farklı çekim hızlarında üretilen membranların DSC termogramları.	48
Şekil 2.16: Farklı koagülasyon banyo sıcaklığında üretilen membranların FT-IR spektrumu.	50
Şekil 2.17: Koagülasyon banyo sıcaklığının membranların saf su akısı ve BSA tutma oranı üzerindeki etkisi.	51
Şekil 2.18: Farklı koagülasyon banyo sıcaklığında üretilen membranların yüzey ve kesit SEM görüntüleri. Ölçülen ortalama membran kalınlıkları: KB1: 139 µm, S2: 117 µm, KB2: 116 µm, KB3: 134 µm, KB4: 108 µm.	53
Şekil 2.19: Farklı koagülasyon banyosu sıcaklıklarında üretilen membranların statik su temas açısı değerleri.	54
Şekil 2.20: Farklı çekim hızlarında üretilen membranların çekme dayanımı (ÇD) ve kopma anındaki uzama (KU) değerleri.	55
Şekil 2.21: Farklı koagülasyon banyo sıcaklıklarında üretilen membranların DSC termogramları.	56
Şekil 2.22: Farklı kalınlıklarda üretilen membranların FT-IR spektrumu.	58
Şekil 2.23: Membranların kalınlığının saf su akısı ve BSA tutma oranı üzerindeki etkisi.	60
Şekil 2.24: Farklı kalınlıklarda üretilen membranların yüzey ve kesit SEM görüntüleri. Ölçülen ortalama membran kalınlıkları: S2: 117 µm, K1: 81 µm, K2: 59 µm, K3: 34 µm.	61
Şekil 2.25: Farklı kalınlıklarda üretilen membranların statik su temas açısı değerleri.	61
Şekil 2.26: Farklı kalınlıklarda üretilen membranların çekme dayanımı ve kopma anındaki uzama değerleri.	63
Şekil 2.27: Farklı kalınlıklarda üretilen membranların DSC termogramları.	63
Şekil 3.1: Hidantoin akrilamid (HA) monomerinin sentez reaksiyon şeması.	69
Şekil 3.2: DA ve HA'nın karşılaştırmalı FT-IR spektrumları.	70
Şekil 3.3: DA ve HA'nın DSC termogramları.	71
Şekil 3.4: Hidantoin akrilamid polimerinin (HP) sentez şeması.	72
Şekil 3.5: HA monomeri ve HP homopolimerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları.	73
Şekil 3.6: HA monomeri ve HP homopolimerinin karşılaştırmalı DSC termogramları.	73
Şekil 3.7: Üretilen membranların (KM, KM, HPM ve HPM*) karşılaştırmalı FTIR spektrumları ve karbonil bölgesinin büyütülmüş görüntüsü.	80
Şekil 3.8: İyodometrik titrasyon testi sırasında membranların görsel karşılaştırması (Soldan sağa: KM, KM, HPM ve HPM*).	80

Şekil 3.9: KM ve HPM membranlarının başlangıç saf su akısı ve iki ardışık temizleme döngüsü sonrası akı değerleri ile ortalama BSA tutma oranları.	81
Şekil 3.10: Kirlenme-temizleme deneyi sırasında KM ve HPM membranlarının zamana bağlı akı değişimi.	83
Şekil 3.11: Üretilen membranların (KM, KM, HPM ve HPM*) üst yüzey, alt yüzey ve enine kesit SEM görüntüleri.	84
Şekil 3.12: Membranların statik su temas açısı değerleri ve su damlası görüntüleri.	85
Şekil 3.13: Üretilen membranların maksimum çekme dayanımı ve kopma anındaki uzama değerleri.	86
Şekil 3.14: Üretilen membranların camısı geçiş sıcaklıkları gösteren DSC termogramları.	87



3B YAZICI PLATFORMU YARDIMIYLA ÜRETİLEN ANTİBAKTERİYEL ULTRAFİLTRASYON MEMBRANLARININ YAPI VE PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

ÖZET

Ultrafiltrasyon membran teknolojisi, su arıtımından biyoteknolojiye kadar geniş bir alanda kritik öneme sahip olsa da üretim süreçlerindeki standardizasyon eksikliği ve işletme verimliliğini düşüren biyolojik kirlenme problemleriyle kısıtlanmaktadır. Bu doktora tezi, söz konusu iki temel soruna bütüncül bir çözüm sunmak amacıyla, metodolojik olarak hassas laboratuvar ölçekli bir üretim platformunun geliştirilmesini ve malzeme bilimi açısından antibakteriyel özelliğini yenileyebilen membranların sentezlenmesini amaçlamaktadır.

Çalışmanın ilk aşamasında, laboratuvar ölçekli membran üretimindeki tekrarlanabilirlik sorununu aşmak amacıyla, ticari bir 3B yazıcı herhangi bir donanımsal modifikasyona gerek duyulmadan hassas bir film döküm platformuna dönüştürülmüştür. Bu platform kullanılarak polietersülfon membranların morfolojisi ve performansı üzerinde etkili olan döküm sıcaklığı, çekim hızı, koagülasyon banyosu sıcaklığı ve membran kalınlığı parametreleri tek seferde tek değişken yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir. Analizler sonucunda 60 °C döküm sıcaklığı, 65 mm s⁻¹ çekim hızı, 30 °C koagülasyon banyosu sıcaklığı ve 50 µm aplikatör aralığının, yüksek akı (271 L m⁻² sa⁻¹) ve yüksek seçicilik (%95 üzeri BSA tutma) dengesini sağlayan optimum koşullar olduğu belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında, biyolojik kirlenmeye karşı sürdürülebilir bir çözüm geliştirmek amacıyla *N*-halamin esaslı hidantoin halkaları içeren fonksiyonel bir homopolimer sentezlenmiş ve optimum koşullarda PES matrisine katkılanmıştır. Klorlama işlemiyle aktive edilen *N*-halamin katkılı membranlar, %0,31 aktif klor yüklemesi ile güçlü bir oksidatif potansiyel kazanmıştır. Antibakteriyel testlerde, bu membranlar hem *Staphylococcus aureus* hem de *Escherichia coli* bakterilerine karşı sadece 15 dakikalık temas süresinde %100 oranında tam inaktivasyon sağlayarak aktif bir biyosidal bariyer görevi görmüştür.

Çalışmanın en özgün bulgusu, geliştirilen membranların yenilenebilir kirlenme direnci özelliğidir. Ticari sodyum hipoklorit ile yapılan kimyasal temizleme işlemi, membran yüzeyini temizlemenin yanı sıra, *N*-halamin yapılarını da aktive etmiştir. Artan yüzey hidrofiliği ve oksidatif etki sayesinde membranların tersinmez kirlenme oranı %1,4 seviyesine indirilmiş ve tekrarlı kirlenme döngüleri sırasında %98,6 gibi yüksek bir akı geri kazanım oranına ulaşılmıştır. Sonuç olarak bu tez, 3B yazıcı teknolojisi ile akıllı malzeme kimyasını birleştirerek, uzun ömürlü, yüksek performanslı ve kendini yenileyebilen yeni nesil membranların geliştirilmesinde öncü bir yaklaşım ortaya koymuştur.

Anahtar kelimeler: Ultrafiltrasyon, Polietersülfon, *N*-halamin, Antibakteriyel membran, Biyolojik kirlenme, 3B yazıcı.

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE AND PERFORMANCE OF ANTIBACTERIAL ULTRAFILTRATION MEMBRANES FABRICATED VIA 3D PRINTING PLATFORM

SUMMARY

Although ultrafiltration membrane technology holds critical importance in a wide range of fields from water treatment to biotechnology, it is limited by the lack of standardization in production processes and biofouling problems that reduce operational efficiency. This doctoral thesis encompasses the development of a methodologically precise laboratory-scale production platform and the synthesis of membranes with renewable antibacterial properties utilizing a material science approach, in order to offer a holistic solution to these two fundamental problems.

In the first phase of the study, a commercial 3D printer was converted into a precise film casting platform without requiring any hardware modifications to overcome the reproducibility problem in laboratory-scale membrane production. Using this platform, casting temperature, casting speed, coagulation bath temperature, and film thickness parameters, which affect the morphology and performance of polyethersulfone membranes, were optimized using the systematic one-variable-at-a-time (OVAT) method. As a result of the analyses, it was determined that 60 °C casting temperature, 65 mm s⁻¹ casting speed, 30 °C coagulation bath temperature, and 50 µm applicator gap were the optimum conditions providing the balance of high flux (271 L m⁻² h⁻¹) and high selectivity (over %95 BSA rejection).

In the second phase of the study, a functional homopolymer containing hydantoin rings was synthesized and integrated into the PES matrix under optimum conditions to develop a sustainable solution against biofouling. *N*-halamine additive membranes, activated by the chlorination process, gained a strong oxidative potential with a 0.31% active chlorine loading. In antibacterial tests, these membranes served as an active biocidal barrier by providing 100% complete inactivation against both *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* bacteria in just a 15-minute contact time.

The most original finding of the study is the renewable fouling resistance property of the developed membranes. The chemical cleaning process performed with commercial sodium hypochlorite not only cleaned the membrane surface but also activated the *N*-halamine structures. Thanks to the increased surface hydrophilicity and oxidative effect, the irreversible fouling ratio of the membranes was reduced to the level of 1.4%, and a high flux recovery ratio of 98.6% was achieved during repeated fouling cycles. In conclusion, this thesis has put forward a pioneering approach in the development of long-lasting, high-performance, and self-renewing new-generation membranes by combining 3D printer technology with smart material chemistry.

Keywords: Ultrafiltration, Polyethersulfone, *N*-halamine, Antibacterial membrane, Biofouling, 3D printer.

1. GİRİŞ

Membran ayırma teknolojisinin temel prensibi, canlı hücre zarlarının seçici geçirgenlik özelliğinden esinlenerek geliştirilmiş yarı geçirgen yapıların kullanılması esasına dayanmaktadır. Bu alandaki bilimsel çalışmaların ilk adımları, 1748’de Abbé Nollet’in ozmoz tanımlamasıyla atılmış olsa da 19. yüzyılda Fick ve Traube gibi araştırmacılar tarafından geliştirilen ilk membranlar, malzeme kırılganlığı ve düşük performans gibi temel yetersizlikler nedeniyle yalnızca temel bilimsel olguların araştırıldığı bir laboratuvar aracı olarak kalmış ve sanayi uygulamalarında yaygın kullanım alanı bulmamıştır [1,2].

Membran teknolojisinin endüstriyel uygulanabilirliği, 1960’lı yıllarda Sidney Loeb ve Srinivasa Sourirajan tarafından geliştirilen asimetric yapıları yüksek performanslı membranlar sayesinde mümkün olmuştur [3]. Faz ayrımı adını verdikleri bu yöntem, yüksek su akışı sağlayan gözenekli bir destek tabakası ile etkin ayrımı gerçekleştiren yoğun bir üst katmanı bir araya getirerek, o güne dek aşıl原因ayan seçicilik-akı ikilemini çözmüştür [4,5]. Bu atılım, membran teknolojisini laboratuvarından sanayiye taşımış, izleyen yıllarda geliştirilen ince film kompozit membranlar ve spiral sargı gibi verimli modül tasarımları ise teknolojiyi günümüzdeki seviyesine ulaştırmıştır [6,7].

Ulaşılan bu teknolojik yetkinlik, insanlığın en temel sorunlarından biri olan temiz suya erişim sorununun çözümünde kritik bir rol oynamaktadır. Artan nüfusun ve sanayinin su kaynakları üzerindeki baskısı artarken, ters ozmoz ile deniz suyunu arıtan ya da biyoreaktörler ile atık suları geri kazanan membran sistemleri, modern su yönetiminin temelini oluşturmaktadır [1,8]. Membranların ayırma yeteneği, su arıtımının ötesine geçerek gıda, ilaç ve biyoteknoloji gibi hassas sektörlerde yer edinmiştir [9]. Damıtma gibi ısı yöntemlerinin aksine, değerli ve ısıya duyarlı moleküllerin yapılarını koruyarak saflaştırılmasına olanak tanıyan membranlar, peynir altı suyundan protein geri kazanımı ve ilaç saflaştırması gibi birçok süreçte hem ürün kalitesini hem de üretim verimliliğini artırmıştır [10-12].

Tüm bu başarılarla rağmen, membran teknolojisi halen çözüm bekleyen önemli sorunlarla karşı karşıyadır. Bunların başında, performansı doğrudan düşüren membran

kirlenmesi gelmektedir [13-15]. Özellikle biyofilm oluşumuyla gelişen biyolojik kirlenme, membran ömrünü ve verimini kısıtlayan en önemli faktördür. Endüstrideki mevcut çözüm, genellikle membranların sodyum hipoklorit ile periyodik olarak yıkanmasıdır [16]. Ancak membranların antibakteriyel özelliği bulunmadığından, temizlik sonrası yüzeyde hızla yeniden biyofilm oluşur ve bu işlem yalnızca geçici bir fayda sağlamaktadır [17].

Bu bağlamda *N*-halamin bileşikler, biyolojik kirlenme problemine yönelik sürdürülebilir ve yenilenebilir bir çözüm yaklaşımı sunmaktadır [18]. Bu bileşiklerin en önemli avantajı, antibakteriyel özelliklerinin yenilenebilir olmasıdır [19]. Standart sodyum hipoklorit ile gerçekleştirilen yıkama işlemi, yalnızca membran yüzeyindeki kirliliği gidermekle kalmayıp aynı zamanda *N*-halamin yapılarını yeniden klorlayarak antibakteriyel etkinliği aktive etmektedir [20-22]. Böylece rutin temizlik işlemi, sadece kirliliği gidermekle kalmaz, aynı zamanda membranın antibakteriyel performansını da yeniler.

Geliştirilen membranların performans özelliklerinin güvenilir bir şekilde değerlendirilebilmesi için üretim sürecinden kaynaklanan değişkenlerin en aza indirilmesi büyük önem taşımaktadır. Ancak laboratuvarlarda yaygın kullanılan manuel döküm yöntemleri, yapısal farklılıklara ve tekrarlanabilirlik sorunlarına yol açmaktadır. Buna karşın, ticari otomatik üretim sistemleri hem yüksek yatırım maliyetleri gerektirmekte hem de döküm sıcaklığı ve çekim hızı gibi kritik parametrelerin eş zamanlı ve hassas kontrolünde yetersiz kalabilmektedir [23].

Bu çalışmada, ticari bir 3B yazıcıyı herhangi bir donanım değişikliği yapmadan hassas bir üretim sistemine dönüştürerek bu boşluğu doldurmak amaçlanmaktadır. 3B yazıcı ve film aplikatörü maliyetiyle kurulan bu sistem sayesinde açık kaynaklı yazılım üzerinden döküm sıcaklığı ve hızı eş zamanlı olarak kontrol edilebilmektedir [24]. Bu sistem ile, yüksek homojenlikte membran üretimi sağlanırken, diğer parametrelerin optimizasyonu için de güvenilir bir zemin oluşturulmaktadır [25].

Özetle bu tez, laboratuvar ölçeğinde 3B yazıcı destekli hassas üretim metodolojisi ile *N*-halamin esaslı yenilenebilir antibakteriyel özellikleri birleştirerek, membran teknolojisinin üretim ve kirlenme sorunlarına yenilikçi bir çözüm sunmaktadır.

1.1 Membran Ayırma Teknolojisinin Temelleri

Membran ayırma teknolojisi, iki faz arasında seçici bir bariyer görevi gören yarı geçirgen bir materyal aracılığıyla bir akışkan karışımın bileşenlerinin ayrılmasını, saflaştırılmasını veya konsantre edilmesini sağlayan temel bir prosestir. Bu süreçte, besleme akımı itici bir güç etkisiyle membrana temas ettiğinde membrandan geçen kısım süzüntü olarak adlandırılırken, membran tarafından tutulan bileşenlerin zenginleştiği akım ise konsantre olarak tanımlanmaktadır. Modern endüstrinin temel birim işlemlerinden biri haline gelen bu teknolojinin başarısı, geleneksel ayırma yöntemlerine kıyasla sunduğu operasyonel esneklik ve yüksek ayırma hassasiyetine dayanmaktadır [7].

Damıtma veya buharlaştırma gibi faz değişimine dayalı geleneksel ayırma yöntemleri, işlem sırasında yüksek miktarda ısı enerjisi tüketir. Buna karşılık membran süreçleri, genellikle ortam sıcaklığında çalışır ve ayırma için gereken itici gücü, ısı enerjisi yerine termodinamik açıdan çok daha verimli olan basınç farkı ile sağlar. Bu durum, özellikle büyük hacimli sıvıların işlendiği su arıtma veya gıda endüstrisi gibi alanlarda enerji tüketimini ve dolayısıyla işletme maliyetlerini önemli ölçüde düşürmektedir [1,26].

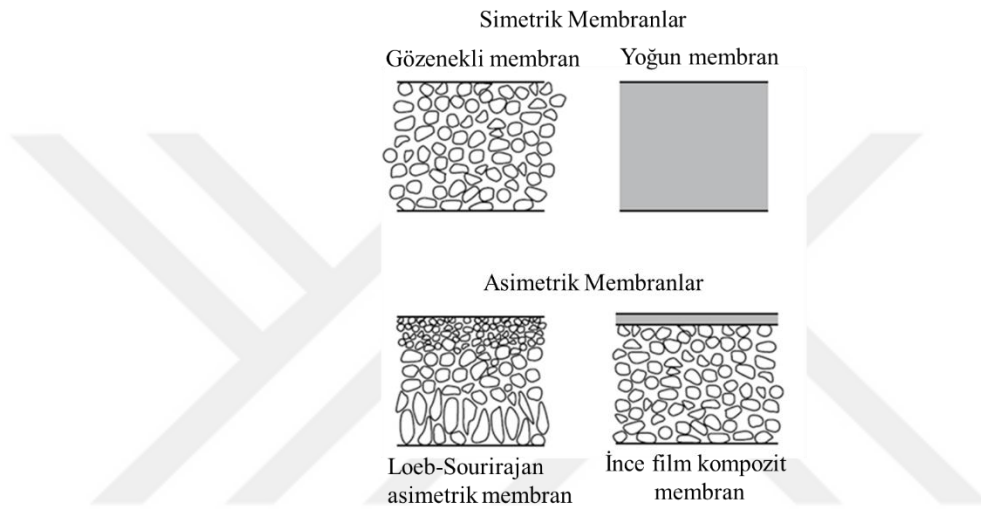
Ayrıca membran sistemleri, modüler tasarımları sayesinde kolayca ölçeklenebilmeleri, ayırma sırasında genellikle ek kimyasal madde gerektirmemeleri ve sürekli işleme uygun olmaları nedeniyle yeşil teknoloji sınıfında değerlendirilmektedir. Bu avantajlar, membran teknolojisinin laboratuvar ölçeğinden çıkarak günümüzde milyarlarca dolarlık bir endüstriyel pazara dönüşmesinin temel itici gücünü oluşturmaktadır [27].

1.1.1 Membran teknolojisinin temel prensipleri ve terminoloji

Bir membran sürecinin teknik ve ekonomik başarısı, geçirgenlik ve seçicilik parametreleri ile belirlenir [7,28]. Literatürde akı olarak ifade edilen geçirgenlik, birim zamanda birim alandan geçen akışkan miktarını gösterir, yüksek akı değerleri gerekli membran alanını azaltarak ilk yatırım maliyetini düşürür [1,29]. Seçicilik ise membranın ayırma kabiliyetini temsil eden tutma değeri ile ölçülür ve istenmeyen bileşenlerin ne oranda engellendiğini ifade etmektedir [26,30].

Membran performansını belirleyen temel faktör, membranın kesit morfolojisidir. Şekil 1.1'de gösterildiği gibi membranlar yapısal olarak simetrik ve asimetrik olmak üzere

ikiye ayrılır. Kesit boyunca homojen yapıdaki simetrik membranlar, artan kalınlıkla birlikte yüksek hidrolik direnç oluşturduğundan endüstriyel süreçlerde verimli değildir [31]. Bu nedenle basınç farklı ile çalışan sistemlerde, ayırmayı sağlayan çok ince bir üst tabaka ile ona mekanik destek veren gözenekli alt tabakadan oluşan asimetrik membranlar tercih edilir. Asimetrik membranların yaygın bir türü olan Loeb-Sourirajan yapılarında, seçici üst tabaka ve gözenekli destek, aynı polimerik malzemeden faz ayırımı yöntemiyle tek adımda ve bütünleşik olarak elde edilmektedir [32].

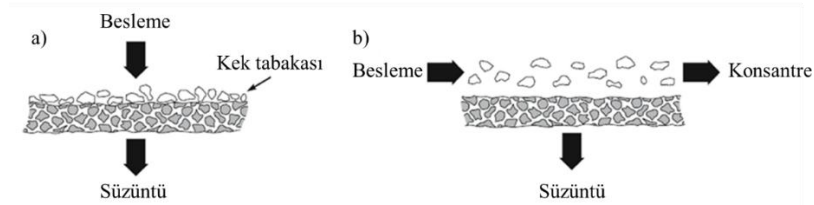


Şekil 1.1: Simetrik ve asimetrik membran morfolojilerinin şematik gösterimi [7].

Membran yapısına bağlı olarak iki temel taşınım mekanizması tanımlanır [27]. Mikrofiltrasyon (MF) ve ultrafiltrasyon (UF) gibi gözenekli membranlarda taşınım, eleme ve konvektif akış prensiplerine dayanır. Bu mekanizmada, membran gözeneklerinden daha küçük olan moleküller suyla birlikte sürüklenerek geçerken, daha büyük olan moleküller geçemez. Nanofiltrasyon (NF) ve ters ozmoz (TO) gibi yoğun yapıli membranlarda ise taşınım, çözünme-difüzyon modeli ile açıklanmaktadır. Bu modele göre bileşenler önce membran polimeri içinde çözünür, ardından konsantrasyon farkı nedeniyle diğer tarafa difüze olur [1,33,34].

Membran sistemlerinin performansı ve kirlenme eğilimi, sadece membranın yapısına değil, aynı zamanda besleme akışının membran yüzeyine uygulanış şekline de bağlıdır. Şekil 1.2’de gösterildiği gibi endüstriyel uygulamalar hidrodinamik açıdan dik akışlı ve çapraz akışlı olmak üzere ikiye ayrılır [35]:

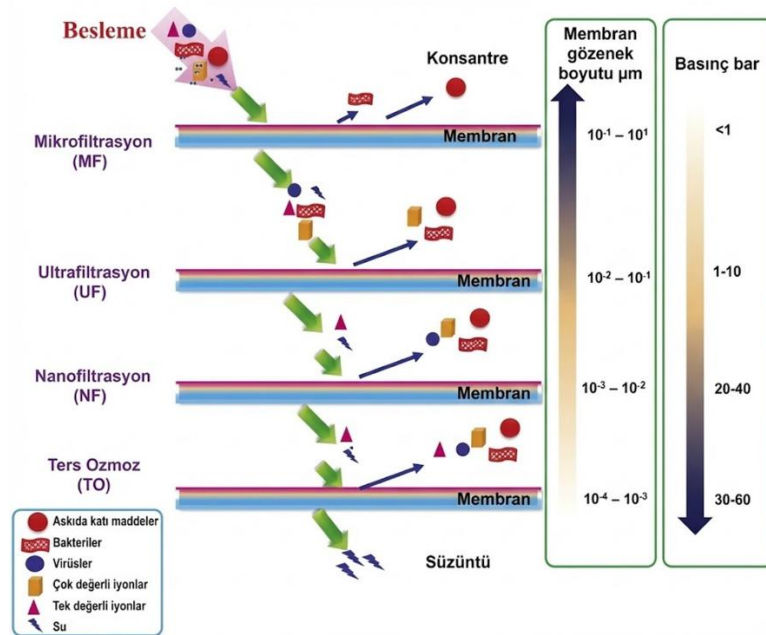
- *Dik Akışlı Filtrasyon:* Besleme yüzeye dik uygulanır. Biriken partiküller, hızla kek tabakası oluşturarak akıyı düşürür [36].
- *Çapraz Akışlı Filtrasyon:* Besleme yüzeye paralel olarak gönderilir. Oluşan kayma gerilimi yüzeyi sürekli süpürerek birikimi engeller ve bu nedenle kirlenme kontrolü gerektiren süreçlerde tercih edilir [5].



Şekil 1.2: Temel membran filtrasyon modlarının şematik gösterimi: a) dik akışlı filtrasyon, b) çapraz akışlı filtrasyon [7].

1.1.2 Basınç farkı ile çalışan membran prosesleri

Endüstriyel uygulamalarda en yaygın kullanılan membran süreçleri, itici güç olarak basınç farkının kullanıldığı sistemlerdir. Bu süreçler, membranın gözenek boyutu ve ayırma mekanizmasına göre Mikrofiltrasyon (MF), Ultrafiltrasyon (UF), Nanofiltrasyon (NF) ve Ters Ozmoz (TO) olarak sınıflandırılır [37]. Şekil 1.3'te membranların gözenek boyutları, çalıştıkları basınç aralıkları ve tutabildikleri kirlenici türlerine göre şematik sınıflandırması gösterilmiştir [38].



Şekil 1.3: Basınç sürüklemeli membran proseslerinin gözenek boyutu, işletme basıncı ve giderilen madde türüne göre sınıflandırılması [31].

- *Mikrofiltrasyon (MF)*: Basınç farkının kullanıldığı sistemlerin en geniş gözenekli (0,1-10 μm) üyesi olup, eleme prensibine göre çalışır. Düşük işletme basınçları (0,1-2 bar) altında çalışarak, askıda katılar, algler, protozoalar ve çoğu bakteri gibi mikron boyutundaki partikülleri tutarken çözünmüş bileşenleri ve virüsleri tutmadığı için genellikle birincil arıtma veya ters ozmoz sistemleri için ön arıtma adımı olarak kullanılır [39]. Bu alanda poliviniliden florür (PVDF), polipropilen (PP), polisülfon (PSf) ve polietersülfon (PES) gibi kimyasallara karşı dayanıma sahip polimerler yaygın olarak kullanılmaktadır [40].
- *Ultrafiltrasyon (UF)*: MF'dan bir sonraki adım olan UF (0,01-0,1 μm), eleme mekanizması ile çalışır, ancak hassasiyeti daha yüksektir. Virüsler, proteinler, enzimler ve diğer makromoleküller gibi daha küçük kolloidal maddeleri tutma yeteneğine sahiptir. İşletme basınçları MF'den daha yüksek olup 1 ila 10 bar arasında değişmektedir. UF membranları, özellikle su dezenfeksiyonu, membran biyoreaktörler (MBR) ve gıda endüstrisinde kritik bir rol oynar [41,42]. Bu uygulamalar için PSf, PES ve poliakrilonitril (PAN) gibi polimerler sıklıkla kullanılmaktadır [43].
- *Nanofiltrasyon (NF)*: UF ile TO arasında geçiş membranı olan NF (1-10 nm), iki farklı ayırma mekanizmasını birleştiren hibrit bir prosestir. Eleme mekanizması ile boyarmaddeler, pestisitler ve şekerler gibi büyük organik molekülleri tutarken elektrostatik itme mekanizması ile özellikle çok değerlikli iyonları tutabilir [44]. Membran yüzeyinin genellikle sahip olduğu negatif yük, çözeltideki çok değerli anyonları iter ve çözeltinin yük nötrlüğünü korumak için bu anyonlarla ilişkili kanyonlar da tutulur [45]. Bu sayede organik molekülleri ve özellikle çok değerlikli iyonları (su sertliği) etkin şekilde giderir. Genellikle ince film kompozit (İFK) poliamid membranlar kullanılmaktadır [2].
- *Ters Ozmoz (TO)*: En hassas ayırma tekniği olan ters ozmoz (<1 nm), gözeneksiz bir yapıya sahiptir ve çözünme-difüzyon mekanizması ile çalışır. Yüksek işletme basınçları (15-80 bar) altında, su molekülleri membran polimeri içinde çözünür ve basınç farkının yarattığı kimyasal potansiyel gradyanı boyunca diğer tarafa doğru difüze olur. Su içerisinde çözünmüş olan tuz iyonları ise, iyonik karakterleri nedeniyle hidrofobik polimer matrisinde çözünemedikleri için etkin bir şekilde tutulabilir [46]. Deniz suyunun tuzsuzlaştırılması ve tek değerlikli iyonların giderilmesi gereken uygulamalarda için yalnızca TO tekniği kullanılır [47].

Membran proseslerinin özeti, Çizelge 1.1’de verilmiştir. Çizelgeden de açıkça görüldüğü gibi MF’den, TO’ya gidildikçe gözenek boyutu küçülmekte, gerekli işletme basıncı artmakta ve ayırma mekanizması fiziksel elemekten karmaşık fizikokimyasal etkileşimlere dönüşmektedir.

Çizelge 1.1: Basınç sürüklemeli sistemlerin karşılaştırılması [1,7,26].

Özellik	Mikrofiltrasyon	Ultrafiltrasyon	Nanofiltrasyon	Ters Ozmoz
Tipik Gözenek Boyutu (nm)	100 - 10.000	10 - 100	1 - 10	<1
Ayırma Mekanizması	Eleme	Eleme	Eleme, Elektrostatik itme	Çözünme-Difüzyon
İşletme Basıncı (bar)	0,1 - 2	1 - 10	5 - 30	15 - 80
Tutulan Maddeler	Askıda katılar, Bakteriler	Virüsler, Proteinler, Enzimler	Çok değerlikli iyonlar, Boyarmaddeler	Tek değerlikli iyonlar, Tuzlar
Tipik Polimerler	PVDF, PP, PES	PSf, PES, PVDF, PAN	İFK-Poliamid	İFK-Poliamid

1.1.3 UF membranları ve kullanım alanları

UF, MF ile NF arasında yer alan ve özellikle makromoleküler ayırma işlemleri için geliştirilmiş kritik bir süreçtir. Geçmişte üretilen simetrik membranların yarattığı yüksek hidrolik direnç sorununu aşmak amacıyla, günümüzde asimetrik morfoloji standart hale gelmiştir. Bu yapı asıl ayırma işlevini gören ince ve yoğun bir üst tabaka ile mekanik dayanıklılık sağlayan gözenekli bir destek tabakasından oluşur [1,3]

UF mekanizması, 10-100 nm aralığındaki gözeneklerde gerçekleşen eleme prensibine dayanır [7]. Ayırma performansı, belirli bir molekülün en az %90 oranında tutulduğu değer olan moleküler ağırlık kesme sınırı (MWCO) ile tanımlanmaktadır [48]. Karakterizasyon çalışmalarında genellikle standart kirletici olarak sığır serum albümini (BSA, 67 kDa) kullanılır. Ancak nihai ayırma verimi, sadece fiziksel elemekten değil yüzey yükü ve adsorpsiyon gibi fizikokimyasal etkileşimlerden de etkilenir [41].

UF membranlarının üretiminde genellikle PSf, PAN, PVDF ve PES gibi polimerler kullanılmaktadır [49]. Bu malzemeler arasında özellikle PES, polimer zincirindeki eter ve sülfon gruplarının sağladığı sinerji sayesinde, benzer yapıdaki türevlerine kıyasla yüksek termal kararlılık, mekanik mukavemet ve kimyasal direnç sergilemektedir. Ancak, malzemenin doğasındaki hidrofobik karakter, organik kirleticilerin membran yüzeyine güçlü bir şekilde tutunmasına ve ciddi kirlenme sorunlarına yol açmaktadır [50,51]. Bu nedenle, PES membranların endüstriyel potansiyelini artırmak amacıyla

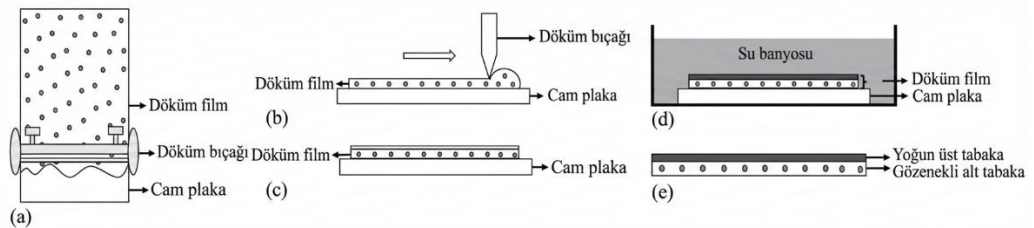
yüzey özelliklerinin modifiye edilerek hidrofilikleştirilmesi temel bir gereklilik olarak kabul edilmektedir [52].

UF teknolojisi, sunduğu yapısal avantajlar sayesinde endüstriyel ölçekte geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu teknoloji temel olarak su arıtma süreçlerinde patojen giderimi ve dezenfeksiyon amacıyla, atıksu yönetiminde MBR sistemlerinde [53] , gıda endüstrisinde özellikle protein geri kazanımında [54] ve ilaç sektöründe hassas ürünlerin ayrıştırılması ve saflaştırılmasında [55] etkin bir şekilde kullanılmaktadır.

1.1.4 Faz ayrımı yöntemi

Faz ayrımı yüksek performanslı membranlara, üstün akı ve seçicilik dengesini kazandıran asimetrik morfolojinin temelini oluşturan üretim yöntemidir. Bu yöntem, termodinamik olarak kararlı tek fazlı bir polimer çözeltisinin, kontrollü bir şekilde kararsız bir hale getirilerek iki faza ayrışmasını içerir. Polimerce zengin faz katılarak membranın iskeletini oluştururken, polimerce fakir faz ise gözenek yapısını meydana getirir [1,49,56].

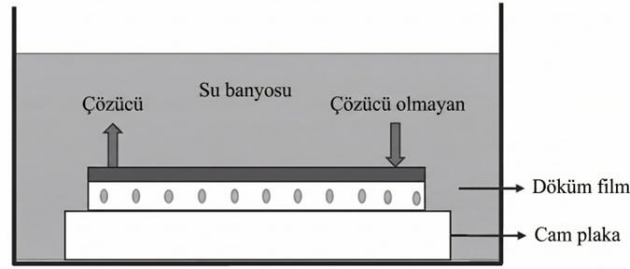
Faz ayrışması ile membran üretim süreci, Şekil 1.4'te gösterilmiştir. Bu süreç polimer çözeltisinin hazırlanarak bir döküm bıçağı ya da aplikatör yardımıyla cam plaka üzerine serilmesi (a) ve ince sıvı filmin (b) oluşması ile başlar. Ardından, uygulanan yöntemle ilgili olarak, filmin yüzeyinden solventin buharlaşması için belirli bir süre beklenebilir (c) ya da film koagülasyon banyosuna zaman kaybetmeden bırakılarak (d) katılma sağlanır ve asimetrik yapıya sahip membran (e) elde edilir [57,58].



Şekil 1.4: Faz ayrışması yöntemi kullanılarak düz plaka membranların hazırlanması ve asimetrik yapı oluşum aşamaları [57].

Faz ayrışmasını tetikleyen mekanizmaya bağlı olarak farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar arasında endüstriyel ve akademik olarak en yaygın kullanılan yöntem daldırma ile çöktürme yöntemidir. Bu yöntemde, polimer uygun bir organik çözücü içinde çözülerek homojen bir döküm çözeltisi hazırlanır ve ince bir film halinde serilir. Genellikle buharlaşma süresi çok kısa tutularak, film doğrudan koagülasyon

banyosuna daldırılır. Daldırma anında, film ile banyo arasında termodinamik dengeyi sağlamak üzere hızlı bir kütle transferi başlar. Böylece çözücü filmde banyoya doğru difüze olurken, çözücü olmayan madde film içine girer. Şekil 1.5'te şematize edilen bu karşılıklı difüzyonun kinetiği, membranın nihai morfolojisini ve performansını belirleyen en kritik faktördür [3,24,59].

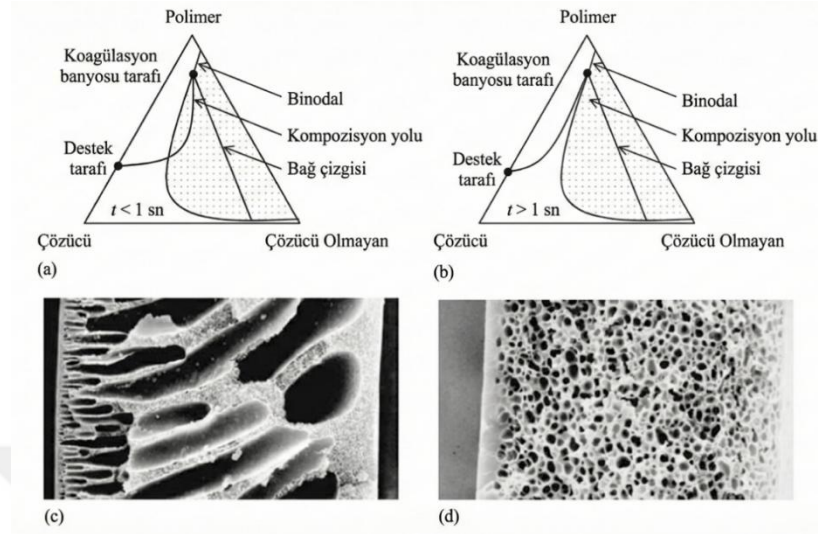


Şekil 1.5: Daldırma ile çöktürme yöntemi şematik gösterimi [57].

Bu yöntemde, polimer filminin koagülasyon banyosuyla temas eden arayüzeyinde, çözücü çıkışı çok hızlı gerçekleşir. Bu ani değişim, polimer konsantrasyonunun yüzeyde hızlı bir şekilde artarak jelleşmesine ve membranın asıl ayırma işlemini gerçekleştiren, yoğun ve aktif tabakasının oluşmasına neden olur. Aktif tabakanın hemen altında gelişen ve membranın mekanik ve hidrolik özelliklerini belirleyen destek yapısı oluşur [25,60]. Şekil 1.6'da şematize edildiği üzere faz ayrışması kinetiğine bağlı olarak iki temel mekanizmayla şekillenmektedir:

- *Anlık Ayrışma (Parmak Benzeri Yapı):* Çözücü ve çözücü olmayan arasındaki kimyasal afinitenin yüksek olduğu durumlarda, kütle transferi çok hızlı gerçekleşir. Polimer çözeltisi, Şekil 1.6-a'daki faz diyagramında kararlı bölgeden termodinamik olarak kararsız bölgeye aniden geçer. Bu hızlı kinetik sırasında, oluşan polimerce fakir faz katılaştıran polimer matrisi içinde hızla büyür ve yüzeye dik uzanan parmak benzeri yapıların oluşmasına yol açar. Şekil 1.6-c'de bu durum gösterilmiştir. Bu geniş kanallar, suyun geçişine karşı minimum hidrolik direnç göstererek membranın akı performansını arttırırken malzemenin mekanik dayanımını düşürür [61,62].
- *Gecikmeli Ayrışma (Süngerimsi Yapı):* Kütle transferinin yavaşladığı durumlarda, çözelti faz ayrışması başlamadan önce kararlı bölgede Şekil 1.6-b'de faz diyagramında gösterildiği gibi daha uzun süre kalır. Bu gecikme süresi, polimer zincirlerinin yeniden düzenlenmesine ve çekirdeklenmenin çözelti genelinde daha homojen dağılmasını sağlar. Sonuç olarak, Şekil 1.6-d'de gösterildiği gibi, büyük

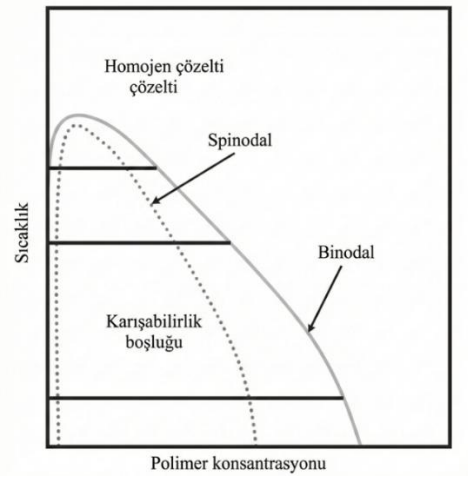
boşluklar yerine birbirine bağlı gözenek ağlarından oluşan, daha yoğun ve süngerimsi bir morfoloji meydana gelir. Bu yapı, akış yolunu uzatarak saf su akışını düşürse de, basınca karşı daha yüksek mekanik dayanıklılık sağlar [63].



Şekil 1.6: Daldırma ile çöktürme faz ayrışması kinetiğinin membran morfolojisine etkisi [61].

Bir diğer yöntem olan termal olarak indüklenen faz ayrışmasında itici güç sıcaklık değişimidir. Bu yöntemde polimer, yüksek sıcaklıkta ve kendisi için uygun bir çözücü içerisinde çözülerek homojen bir çözelti hazırlanır. Şekil 1.7’deki faz diyagramında gösterildiği üzere, hazırlanan bu homojen çözelti kontrollü bir şekilde soğutulduğunda, sistem termodinamik denge sınırlarındaki binodal eğrisini keserek karışabilirlik boşluğuna girer. Ardından sıcaklık düşüşüyle birlikte polimerin çözünürlüğü azalır ve sistem termodinamik kararsızlığa uğrayarak polimerce zengin ve fakir fazlara ayrışır. Bu yöntem, genellikle daldırma tekniği ile üretimi zor olan veya uygun çözücüsü kısıtlı olan polimerler için tercih edilmektedir. Bu yöntemle genellikle düzenli, yüksek mekanik dayanıma sahip gözenekli yapılar oluşturulur [25,57,64,65].

Daldırma ile çöktürme yöntemine göre, kütle transfer kinetiğini yavaşlatan buhar fazında indüklenen faz ayrışması yönteminde ise döküm filmi doğrudan bir sıvı banyosuna daldırılmaz, bunun yerine çözücü olmayan bir maddenin buharına maruz bırakılır. Bu yavaş kinetik, genellikle yüzeyde çok daha yüksek gözenekliliğe sahip yapıların oluşmasını sağlar [34,66]. Ancak, UF membranlarının üretiminde asimetrik yapıyı tek bir adımda hızlı bir şekilde oluşturabilmesi, farklı polimerlere uygulanabilmesi ve prosesin basitliği nedeniyle daldırma ile çöktürme yöntemi endüstriyel standart olarak kabul edilir [32].



Şekil 1.7: Termal olarak indüklenen faz ayrışması süreci için sıcaklık-bileşim faz diyagramı [57].

1.1.5 Döküm çözeltisi bileşenleri ve modifikasyon yöntemleri

Faz ayrımı mekanizmasının termodinamik ve kinetik davranışı, sistemi oluşturan kimyasalların özelliklerine bağlı olduğundan döküm çözeltisinin formülasyonu membran üretiminde kritik bir rol oynar. Standart UF çözeltisi temel olarak ana polimer matrisi, çözücü ve katkı maddelerinden oluşur. PES, PSf ve PVDF gibi polimerlerin çözünmesi için *N*-metil-2-pirolidon (NMP), dimetilasetamid (DMAc) veya dimetilformamid (DMF) gibi suyla karışabilen polar aprotik çözücüler tercih edilir. Seçilen çözücünün koagülasyon banyosundaki su ile olan yüksek afinitesi, faz ayrım hızını ve dolayısıyla nihai gözenek yapısını doğrudan etkiler [67,68].

Temel bileşenlerin yanı sıra, membranların gözenekliliğini, gözenekler arası bağlantıyı ve hidrofilikliğini artırmak amacıyla çözeltiye sıklıkla polivinilpirolidon (PVP) ve polietilen glikol (PEG) gibi suda çözünebilen polimerik gözenek yapıcı katkıları eklenir [69]. Bu katkıları, çözelti viskozitesini artırarak faz ayrımı kinetiğini yavaşlatır ve daha stabil bir yapı oluşumunu destekler. Ayrıca koagülasyon sırasında polimer matrisinden ayrılarak su fazına geçerken, geride akıyı artıran gözenek kanalları oluşturur [70].

Standart gözenek oluşturuıcı katkıları yanında membranlara kirlenme direnci, antibakteriyel aktivite gibi üstün özellikler kazandırmak için yüzey kaplama ve yüzey aşılama gibi modifikasyon yöntemleri de kullanılır [71]. Kaplama yöntemi yüzeyde fiziksel bir tabaka oluştururken aşılama yöntemi fonksiyonel grupların polimer zincirlerine kovalent bağlarla bağlanmasını sağlar. Ancak bu yöntemler, genellikle üretim sonrası ek işlem basamakları gerektirmeleri ve tabaka stabilitesi sorunları

nedeniyle endüstriyel ölçekte maliyet ve uygulanabilirlik açısından sınırlı kalır [72,73].

Bu kısıtlamaların aksine, pratikliği ve yüksek ölçeklenebilirlik potansiyeli ile öne çıkan en yaygın yöntem katkılama tekniğidir. Bu yöntemde, nanopartiküller veya fonksiyonel polimerler doğrudan döküm çözeltisine eklenir ve faz ayrışması sırasında polimer matrisi içine fiziksel olarak hapsolür. Sürecin tek bir adımda gerçekleşmesi ve ajanın homojen dağılması nedeniyle katkılama bu tez çalışmasında geliştirilen *N*-halamin esaslı membranların üretiminde de tercih edilen modifikasyon yöntemidir [74,75].

1.1.6 Membran geometrileri ve üretim teknikleri

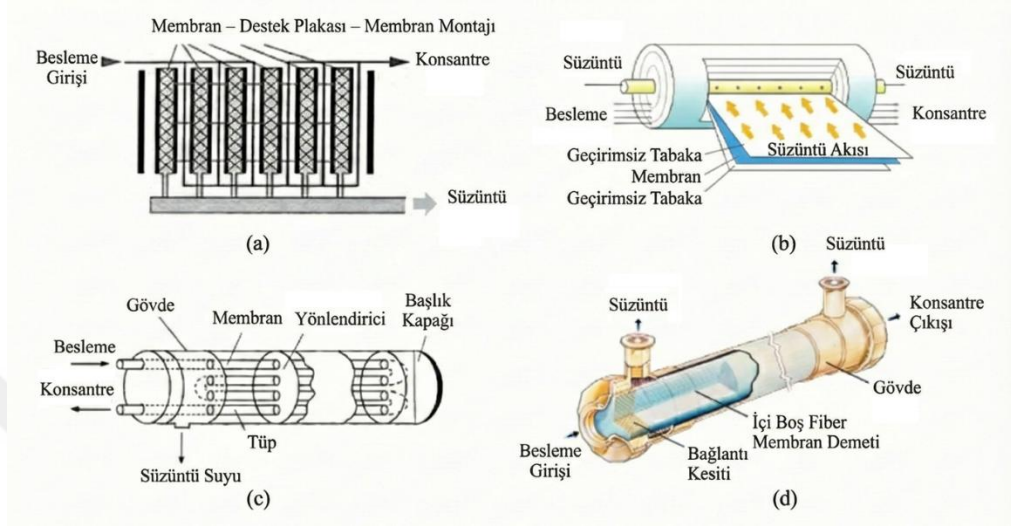
Faz ayrımı mekanizması, membranın sadece iç yapısını değil, aynı zamanda endüstriyel formunu belirleyen üretim teknikleriyle bütünleşik bir süreçtir. Membran geometrisi, modül içerisindeki paketleme yoğunluğunu ve dolayısıyla sistem verimliliğini doğrudan etkiler. Temel membran geometrileri ve modül tasarımları Şekil 1.8’de gösterilmiştir [1,34,47].

Düz plaka membran üretimi, laboratuvar ölçeğindeki malzeme geliştirme araştırmaları için standart bir tekniktir. Bu yöntem, Şekil 1.8-a’da gösterilen plaka ve çerçeve modüllerinde kullanılabileceği gibi endüstride yüzey alanını arttırmak için Şekil 1.8-b’deki gibi spiral sargılı modüllere de dönüştürülebilir. Düz plaka üretiminde, viskoz polimer döküm çözeltisi bir döküm bıçağı yardımıyla cam plaka üzerine belirli kalınlıkta serilir ve koagülasyon banyosuna daldırılarak faz ayrışması tetiklenir. Üretim parametrelerinin hassas kontrolüne olanak tanınması ve elde edilen membranların yüzey karakterizasyonu için uygun düzlemsel bir alan sağlaması nedeniyle akademik çalışmalarda en çok tercih tekniktir [25].

Şekil 1.8-d’de gösterilen içi boş fiber membranlar, yüksek paketlenme yoğunlukları ile büyük ölçekli uygulamalarda öne çıksa da, düz plaka membranlara kıyasla kirlenme dirençleri daha düşüktür. Bu membranların üretimi, eğirme olarak bilinen daha karmaşık bir daldırma ile çöktürme sürecine dayanır. Bu teknikte, polimer çözeltisi ve koagülasyon sıvısı, özel bir kalıp olan düzeden eş zamanlı olarak ekstrüde edilerek içi boş, asimetric bir fiber yapısı oluşturulur [26,76].

Şekil 1.8-c’de gösterildiği gibi yüksek katı madde yükü içeren veya kirlenmeye karşı direnç gerektiren zorlu uygulamalar için tübüler modüller de kullanılmaktadır. Her

geometrinin kendine has avantajları olsa da, hepsi aynı termodinamik prensiplere dayanır. Sonuç olarak temel parametrelerin etkisini sistematik olarak incelemek ve yeni malzeme özelliklerini analiz etmek için en uygun ve kontrol edilebilir yöntem düz plaka üretimidir [49,77].



Şekil 1.8: Endüstriyel membran modül konfigürasyonlarının şematik gösterimi: (a) plaka ve çerçeve, (b) spiral sargı, (c) tübüler, (d) içi boş fiber [47].

1.1.7 Membran morfolojisini etkileyen parametreler

Daldırma ile çöktürme sürecinin sonucu olan nihai membran morfolojisi ve buna bağlı olarak gelişen performans özellikleri, son derece karmaşık ve birbiriyle etkileşimli bir termodinamik ve kinetik dengeye bağlıdır. Üretim parametrelerindeki küçük değişimler dahi, membranın kesit yapısında, yüzey gözenekliliğinde ve dolayısıyla akı seçicilik performansında belirgin farklılıklara yol açar. Bu temel parametreler aşağıda özetlenmiştir [25,78].

- *Polimer Konsantrasyonu:* Döküm çözeltisinin viskozitesini ve dolayısıyla kütle transfer hızını belirleyen en temel parametredir. Düşük konsantrasyonlarda genellikle büyük gözenekli ve parmak benzeri makro boşluklu yapılar oluşur. Konsantrasyonun artırılması viskoziteyi yükselterek çözücü, çözücü olmayan değişimini yavaşlatır. Bu durum, polimer zincirlerinin yeniden düzenlenmesine olanak tanıyarak daha yoğun ve süngerimsi bir yapı oluşturur. Ayrıca, PVP veya PEG gibi hidrofilik katkı maddelerinin eklenmesi, termodinamik kararsızlığı artırarak genellikle daha yüksek yüzey gözenekliliği sağlar [54,77-79].

- *Döküm Çözeltisinin Sıcaklığı:* Sıcaklık artışı, polimer zincir hareketliliğini artırarak çözelti viskozitesini belirgin bir şekilde azaltır. Düşük viskozite, koagülasyon sırasında karşılıklı difüzyon katsayılarını artırır ve anlık faz ayrımını tetikleyerek geniş gözenekli yapıların oluşumuna yol açar. Tersine, düşük sıcaklıklarda hazırlanan çözeltiler, yavaşlayan kinetik nedeniyle gecikmeli faz ayrımına uğrar. Bu durum, süngerimsi ve mekanik olarak daha sağlam membranların oluşmasını sağlar [23,80-82].
- *Koagülasyon Banyosunun Sıcaklığı:* Faz ayrım kinetiğini yöneten en etkili parametrelerden biridir. Yüksek banyo sıcaklıkları moleküler difüzyon hızını artırır. Bu hızlı kinetik, polimerin aniden çökmesine neden olarak, düşük hidrolik dirençli, yüksek akı ve parmak benzeri boşluklara sahip membranlar üretilmesini sağlar. Düşük banyo sıcaklıkları ise kütle transferini yavaşlatarak daha yoğun bir aktif tabaka ve küçük gözenekli süngerimsi destek yapısının oluşumunu sağlar. Bu nedenle banyo sıcaklığı, akı ve seçicilik dengesini optimize etmenin birincil aracıdır [23,83-85].
- *Film Kalınlığı:* Aplikatör aralığı ile kontrol edilen film kalınlığı, difüzyon yolunun uzunluğunu belirler. Kalın filmlerde, koagülasyon banyosundaki suyun alt tabakalara ulaşması zaman alır. Bu durum, tabana doğru faz ayrım hızının yavaşlamasına ve daha süngerimsi bir yapının oluşmasına neden olur. İnce filmler ise hızlı ve homojen kütle transferine izin vererek genellikle daha açık gözenekli yapılar ve yüksek akı sağlar. Ancak optimum kalınlık belirlenirken mekanik dayanıklılık ile hidrolik direnç arasındaki denge gözetilmelidir [88,89].
- *Membran Çekim Hızı:* Hem yüzey morfolojisini hem de efektif film kalınlığını etkileyen kritik bir parametredir. Yavaş çekim hızı, filmin havayla temas (buharlaştırma) süresini uzatır, bu durum yüzeyden çözücü kaybını artırarak daha yoğun ve az gözenekli bir üst tabaka oluşumuna neden olabilir [90,91]. Ayrıca çekim hızı, polimer çözeltisinin reolojik davranışını etkiler, yüksek hızlarda uygulanan kayma gerilimi, çözeltinin incelmeye yol açarak hedeflenenden daha ince bir film kalınlığıyla sonuçlanabilir [92,93].

Bu temel parametrelerin yanı sıra, koagülasyon banyosunun bileşimi ve ortamın bağıl nemi gibi faktörler de morfolojiyi etkilemektedir. Çok sayıda değişkenin birbiriyle etkileşim halinde olması, daldırma ile çöktürme sürecinin hassasiyetini gösterir.

Dolayısıyla, bu çok değişkenli yapı membran teknolojisinin temel zorluğu olan akı ve seçicilik arasındaki hassas dengenin optimize edilmesini karmaşık bir hale getirir [25].

1.2 Laboratuvar Ölçekli Üretim

1.2.1 Geleneksel membran üretim yöntemleri

Laboratuvar ölçeğindeki malzeme geliştirme çalışmalarında, basitliği ve düşük maliyeti nedeniyle genellikle manuel film döküm yöntemi tercih edilmektedir. Ancak bu yaklaşım, bilimsel araştırmaların temel ön koşulu olan tekrarlanabilirlik ve kontrol edilebilirlik açısından ciddi sınırlılıklara sahiptir. Faz ayırım kinetiği döküm hızı, film kalınlığı, buharlaşma süresi ve sıcaklık gibi parametrelere karşı son derece duyarlıdır. Manuel işlemden, araştırmacının bu parametreleri üretimden üretime mutlak bir tutarlılıkla sağlaması neredeyse olanaksızdır [92-95].

Manuel yöntem, doğası gereği operatöre bağımlı bir süreçtir. Döküm bıçağının yüzey boyunca mutlak sabit bir ivmesiz hızda ilerletilmesi fiziksel olarak mümkün olmadığı gibi, uygulanan ortalama hız profili de kişiden kişiye değişiklik gösterir. Çekim hızındaki bu kaçınılmaz dalgalanmalar, film yüzeyindeki kayma gerilimini ve lokal buharlaşma sürelerini anlık olarak değiştirir. Bu durum nihai membranın gözenek yapısında, kesit morfolojisinde ve kalınlığında heterojenliğe neden olabilir. Sonuç olarak, aynı formülasyonla üretilen membranlar arasında bile akı ve seçicilik değerlerinde belirgin sapmalar gözlemlenebilir [23]. Bu deneysel değişkenlik, incelenen bir parametrenin gerçek etkisini üretim hatasından ayırt etmeyi zorlaştırır [25].

Bu metodolojik engeli aşmak için piyasada bulunan otomatik film kaplama cihazları bir çözüm sunsa da bu cihazlar genellikle yüksek maliyetlidir, nispeten daha uygun fiyatlı olanları ise döküm tablası sıcaklığı gibi kritik parametrelerin eş zamanlı kontrolüne olanak tanımaz.

1.2.2 Membran üretim aracı olarak 3B yazıcı platformlarının kullanılması

Membran biliminde 3B yazıcı teknolojilerinden genellikle karmaşık tasarımlı ara parçaların basılması, stereolitografi gibi yöntemlerle doğrudan membran üretimi ve yazıcı donanımına entegre edilen sensörler yardımıyla film kalınlığının kontrol edildiği sistemlerin geliştirilmesi amacıyla yararlanılır [21,96-101].

Bu tez çalışması, 3B yazıcı teknolojisini geleneksel bir eklemeli imalat aracı olarak değil, döküm hızı ve sıcaklığının hassas bir şekilde yönetildiği bir proses kontrol platformu olarak kullanarak, literatürdeki mevcut yaklaşımlardan ayırır. Bu kapsamda, ticari bir 3B yazıcının yüksek hassasiyetli hareket mekanizması, donanımsal bir değişiklik yapılmaksızın, sisteme entegre edilen bir film aplikatörü ve cam plaka aracılığıyla otomatik bir film döküm cihazına dönüştürülmüştür. Sistemin açık kaynaklı yazılım üzerinden yönetilebilir olması yöntemi son derece erişilebilir kılar, böylece sunulan deneysel koşulların farklı araştırmacılar tarafından yüksek doğrulukla tekrarlanabilmesini sağlar. [104].

Geliştirilen bu metodoloji, yüksek maliyetli ticari film kaplama cihazlarına kıyasla ekonomik ve çok yönlü bir alternatif sunar. Sistem, döküm tablası sıcaklığı ve çekim hızı gibi faz ayrım kinetiğini yöneten iki kritik parametrenin eş zamanlı ve hassas kontrolüne olanak tanır. Membran çekiminde insan faktörünü ortadan kaldıran bu üretim yöntemi yüksek homojenlikte membran üretimini garanti eder [105]. Böylece, membran performansını etkileyen diğer parametrelerin güvenilir bir şekilde optimize edilmesi için tutarlı bir bilimsel zemin oluşturulur.

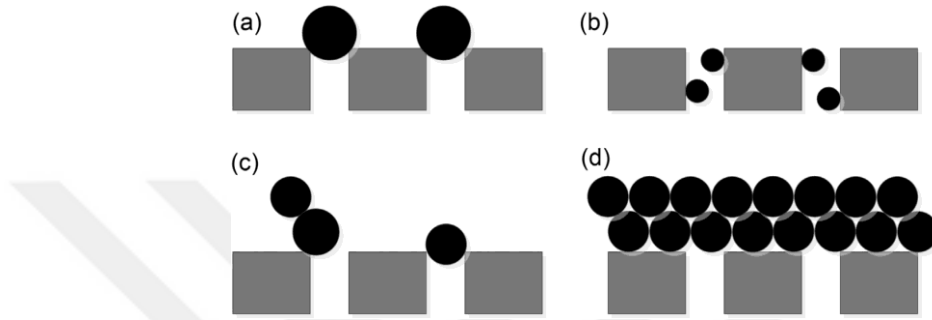
1.3 Membran Kirlenmesi ve Performans Üzerindeki Etkileri

Membran teknolojisinin endüstriyel potansiyelini ve işletme verimliliğini sınırlayan temel faktör, membran kirlenmesidir. Kirlenme besleme akışındaki bileşenlerin yüzeyde veya gözenek içinde birikerek ek bir hidrolik direnç oluşturması olayıdır [13]. Literatürde bu olgu, kirlenme türüne göre organik, inorganik, partikül birikimi ve biyolojik kirlenme olmak üzere dört ana kategoride incelenir [28,106].

Bu kirlenme türleri arasında, özellikle sulu sistemlerde faaliyet gösteren UF membranları için organik kirlenme ve biyolojik kirlenme, birbirleriyle yakından ilişkili ve en baskın problemlerdir. İlk olarak, besleme akışındaki hümitik asitler, proteinler ve polisakkaritler gibi doğal organik maddeler, membran yüzeyine hızla adsorbe olarak bir koşullandırma filmi oluşturur [107]. Bu tabaka, mikroorganizmalar için uygun bir tutunma yüzeyi ve besin kaynağı sağlayarak biyofilm oluşumunu hızlandırır [108]. Bu koşullandırılmış yüzey, mikroorganizmalar için hem bir bağlanma noktası hem de bir besin kaynağı görevi görerek biyolojik kirlenme sürecini, yani biyofilm oluşumunu tetikler [53]. Mikroorganizmaların salgıladığı hücre dışı polimerik maddelerden

oluşan biyofilm matrisi yoğun, dirençli ve temizlenmesi güç bir bariyer oluşturur [109].

Şekil 1.9'da gösterilen kirlenme mekanizmaları, partikül boyutu ile gözenek çapı arasındaki ilişki temel alınarak açıklanır [110]. Bu mekanizmalar, (a)-partiküllerin gözenekleri kapattığı tam tıkanma, (b)-iç duvarlara yapışarak çapı daralttığı standart tıkanma, (c)-geçiş formu olan ara tıkanma ve (d)-yüzeyde birikimle karakterize edilen kek oluşumu şeklinde sınıflandırılır [35,111].



Şekil 1.9: Membran filtrasyonunda görülen temel kirlenme mekanizmaları: (a) tam gözenek tıkanması, (b) gözenek daralması, (c) ara tıkanma ve (d) kek tabakası oluşumu [35].

Membran kirlenmesinin sonucu olarak, kirlenme tabakasında ek hidrolik direnç nedeniyle süzüntü akısında düşüş meydana gelir. Sabit bir basınç altında çalışan bir sistemde bu durum, üretilen temiz su miktarının zamanla azalması anlamına gelirken, sabit bir akıyı sürdürmek için gereken transmembran basıncının artırılması ise doğrudan pompaların enerji tüketiminin ve dolayısıyla işletme maliyetlerinin artmasına yol açar [110-113]. Kirlenmenin doğası ve giderilme potansiyeli, kirlilik tabakasının membranla etkileşiminin gücüne bağlı olarak sınıflandırılır:

- *Tersinir kirlenme:* Kirleticilerin membran yüzeyine zayıf fiziksel kuvvetlerle gevşek bir şekilde tutunduğu ve basit bir hidrolik temizleme işlemiyle kolayca uzaklaştırılabildiği durumdur. Bu tür kirlenmeye karşı en yaygın kullanılan yöntem, süzüntünün periyodik olarak ters yönde basılarak yüzeydeki birikintilerin kaldırmasını sağlayan geri yıkama işlemidir [113].
- *Tersinir olmayan kirlenme:* Kirleticilerin membran yüzeyine veya gözeneklerine daha güçlü fiziksel veya kimyasal bağlarla tutunduğu kirlenmedir. Bu durum, basit hidrolik temizlemeye direnç gösterir [116] ve daha inatçı kirliliği gidermek için, asitler, bazlar, şelatlayıcı ajanlar veya oksidanlar içeren kimyasal temizleme

yöntemlerinin uygulanması zorunludur. Endüstriyel uygulamalarda, özellikle organik kirlenme ve biyofilmlerin giderilmesindeki yüksek etkinliği nedeniyle sodyum hipoklorit (NaOCl) gibi aktif halojen bazlı oksidanlar en sık kullanılan yıkama kimyasalları arasındadır. Bu kimyasallar, organik maddeleri oksitleyerek parçalar ve yüzeyden uzaklaştırır [113].

- *Kalıcı Kirlenme:* Yoğun kimyasal temizliğe rağmen giderilemeyen ve membranın kullanım ömrünü tamamladığını gösteren kirliliktir [117].

Özellikle biyolojik kirlenme, karmaşık yapısı ve kimyasal temizliğe karşı direnci nedeniyle genellikle tersinir olmayan ve kalıcı kirlenmenin birincil nedeni olarak kabul edilir [53].

1.4 Membran Üretiminde Antibakteriyel Ajanların Kullanımı

Mikroorganizmaların yüzeye tutunarak biyofilm oluşturduğu biyolojik kirlenme, dinamik yapısı nedeniyle yönetilmesi en güç problemdir. Kimyasal temizliğe direnç gösteren ve hızla yeniden oluşabilen bu yapıya karşı araştırmacılar, kirlenmeyi kaynağında engelleyen proaktif antibakteriyel membran stratejilerine yönelmiştir [21,22,118,119].

Literatürde membranlara biyosidal aktivite kazandırmak amacıyla en sık başvuru yöntem, gümüş nanopartiküller gibi metalik ajanların polimer matrisine entegrasyonudur. Gümüş iyonları, bakteri hücre zarındaki tiyol grupları ve DNA ile etkileşerek geniş spektrumlu bir öldürme etkinliği sunsa da, dayandığı iyon salınımı mekanizması teknolojinin en büyük zayıflığıdır. Gümüş rezervinin zamanla yıkanarak tükenmesi, membranın koruma ömrünü sınırlar ve salınan iyonların çevresel toksisite riski oluşturur [120,121]. Grafen oksit gibi nanomalzemeler fiziksel hasar ve oksidatif stres mekanizmalarıyla çalışır, ancak homojen dağıtım zorlukları vardır [122]. Titanyum dioksit gibi fotokatalitik malzemeler ise aktivasyon için sürekli UV ışığına ihtiyaç duyar [123]. Salınım yapmayan kuaterner amonyum tuzları ise temasla öldürme mekanizmasına sahiptir ancak yüzeyin ölü bakterilerle kaplanarak maskelenmesi sonucu etkinliklerini zamanla yitirebilir [124].

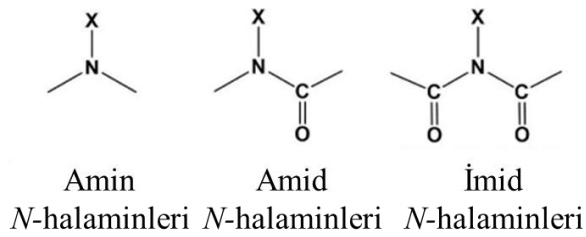
Özetle, mevcut antibakteriyel yaklaşımların çoğu rezerv tükenmesi, enerji bağımlılığı veya yüzey maskelenmesi gibi nedenlerle uzun vadeli sürdürülebilirlik sorunu taşır [118,125]. İdeal bir çözümün, etkinliğini koruyabilen veya yenileyebilen bir

mekanizmaya sahip olması gerekmektedir [18]. Bu noktada *N*-halamin bileşikleri, endüstriyel standart olan sodyum hipoklorit yıkaması sırasında antimikrobiyal özelliğini yeniden kazanma yeteneği sayesinde diğer yaklaşımlardan farklılaşır ve bu potansiyeli günümüzde sürdürülebilir bir çözüm için en güçlü adaydır [126].

1.4.1 Membran üretiminde *N*-halaminlerin kullanılması

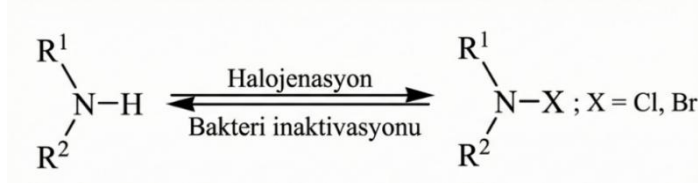
N-halamin kimyası klorun su dezenfeksiyonundaki rolüne ve kloraminlerin hipokloröz asit (HOCl) gibi serbest klor türlerine kıyasla daha kararlı olma prensibine dayanır. 1970’lerde S.D. Worley ve G. Sun gibi öncü araştırmacılar, bu kararlı N-Cl (azot-klor) kovalent bağını polimerik yapılara entegre ederek basit bir su kimyası olgusunu, yüzeylere kalıcı ve yenilenebilir antimikrobiyal özellik kazandıran bir malzeme bilimi teknolojisine dönüştürmüştür [127,128].

Kimyasal olarak *N*-halaminler azot atomunun imid, amid veya amin gruplarına bağlı olduğu ve bir veya daha fazla N-X (genellikle N-Cl) kovalent bağ içeren organik bileşiklerdir. Bağın kararlılığı ve oksidatif potansiyeli, azotun bağlı olduğu fonksiyonel gruba göre değişir. Şekil 1.10’da kimyasal yapıları verilen *N*-halamin bileşiklerinde, genel bir kural olarak imid yapıları en yüksek biyosidal reaktiviteyi sunarken, amin yapıları en yüksek kararlılığı ve en düşük biyosidal reaktivite göstermektedir [18,126,129].



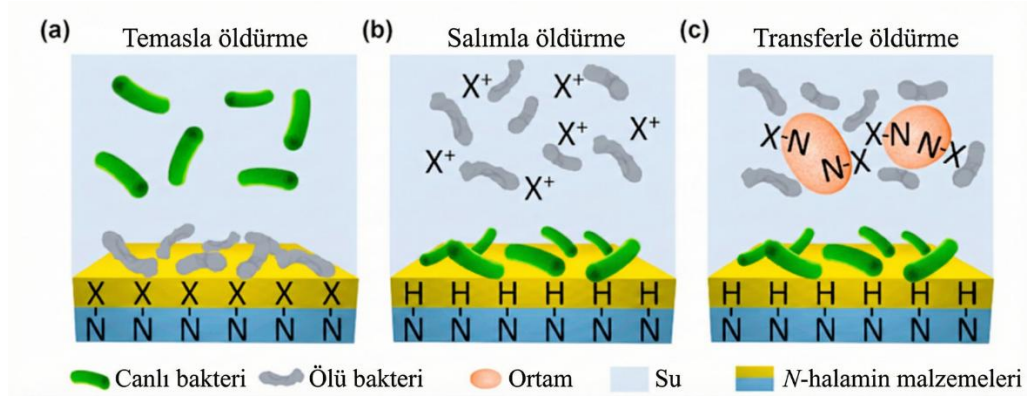
Şekil 1.10: *N*-halamin bileşiklerinin temel kimyasal yapıları: amin, amid ve imid *N*-halaminleri [130].

N-halaminlerin sentezi, N-H bağı içeren temel molekülün bir aktif klor kaynağına (sodyum hipoklorit) maruz bırakıldığı basit bir halojenasyon işlemidir. Bu reaksiyonun en kritik özelliği tersinir olmasıdır. Şekil 1.11’de gösterildiği gibi klor, mikroorganizmayı etkisiz hale getirirken tüketildiğinde yapı N-H formuna döner ancak tekrar klorlandığında yeniden N-Cl formuna dönüşerek etkinleşir [131,132].



Şekil 1.11: *N*-halamin molekülünün halojenasyon reaksiyonu ile aktivasyonu ve bakteri inaktivasyonu sonrası rejenerasyonu [132].

N-halaminlerin geniş spektrumlu ve hızlı antimikrobiyal etkinliği, yapısındaki N-Cl bağının güçlü oksidatif karakterine dayanır. Bu biyosidal eylem Şekil 1.12’de özetlenen üç temel mekanizma üzerinden gerçekleşmektedir. En yaygın kabul gören temasla öldürme mekanizmasına göre mikroorganizma yüzeye temas ettiğinde, pozitif yüklü klor atomu (Cl^+) doğrudan bakteri hücre duvarındaki tiyol (-SH) veya amin (-NH₂) gruplarına transfer edilerek hücre bütünlüğünü bozar ve hayati enzimleri deaktif eder. Buna karşılık salımla öldürme mekanizmasında, N-Cl bağı su varlığında yavaşça hidrolize olarak ortama serbest klor salar ve yüzey çevresinde sürekli bir dezenfektan ortamı yaratır. Üçüncü bir yol olan transferle öldürme mekanizmasında ise aktif klor, suya salınmadan moleküller arası transhalojenasyon yoluyla doğrudan hedefe aktarılır sonuç olarak tüm bu mekanizmalar bakteri, virüs ve mantarlara karşı güçlü bir oksidatif stres oluşturarak etkili bir inaktivasyon sağlar [19,124,128,131-133].



Şekil 1.12: *N*-halamin esaslı malzemelerin antibakteriyel etki mekanizmaları: (a) temasla öldürme, (b) salımla öldürme ve (c) transferle öldürme [130]

N-halamin bileşikleri, sahip oldukları özgün fizikokimyasal özellikler sayesinde membran teknolojisi için diğer antibakteriyel ajanlara kıyasla belirgin avantajlar sunar. Bu avantajların başında, geniş spektrumlu antimikrobiyal etkinlik gelmektedir. *N*-halaminlerin oksidatif etki mekanizması, spesifik bir enzimi hedeflemek yerine hücrenin temel yapı taşlarına seçicilik gözetmeksizin saldırdığı için hem Gram-pozitif

hem de Gram-negatif bakterilere karşı yüksek etkinlik göstermekte ve mikroorganizmaların direnç geliştirme riskini minimize eder [131]. Ayrıca, klor atomunun polimerik yapıya kovalent bağ ile tutunması, gümüş gibi iyon salınımına dayalı sistemlerin aksine sızıntı riskini ortadan kaldırarak, yüksek kimyasal stabilite ve düşük çevresel toksisite sağlar [136].

Bununla birlikte, *N*-halaminleri mevcut alternatiflerden ayıran en kritik özellik, yenilenebilir yapılarıdır. Biyosidal aktivite sürecinde tüketilen klor atomları, endüstriyel membran temizliğinde standart olarak kullanılan sodyum hipoklorit çözeltisine maruz bırakılarak kolayca geri kazanılabilir. Bu yeniden şarj edilebilme yeteneği, membranın antibakteriyel kapasitesinin kullanım ömrü boyunca sürdürülebilir olmasını sağlar. Her ne kadar N-Cl bağının UV ışığına karşı hassasiyeti gibi bazı sınırlılıklar bulunsa da uygun molekül seçimi ve polimer matrisine entegrasyon stratejileri ile *N*-halaminler, uzun ömürlü ve ekonomik membran çözümleri için stratejik bir araştırma alanı oluşturur [135-137].

1.5 Literatür Özeti, Çalışmanın Amacı, Hipotezi ve Özgün Değeri

Membran teknolojisinde biyolojik kirlenme sorununu aşmak amacıyla *N*-halamin bileşiklerinin kullanımı, son yirmi yılda yoğun bir araştırma konusu olmuştur. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, bu yapıların membranlara kazandırılması için temel olarak yüzey modifikasyonu ve katkılama olmak üzere iki ana stratejinin izlendiği görülür.

Yüzey modifikasyonu alanındaki öncü çalışmalarda, *N*-halamin genellikle membran yüzeyine UV ışınlaması, plazma işlemi veya kimyasal reaksiyonlar yoluyla sonradan aşılır. Örneğin, bazı araştırmacılar PES ve PSf membranların yüzeyine akrilamid türevi *N*-halamin monomerlerini aşılayarak güçlü antibakteriyel özellikler elde etmiştir. Benzer şekilde, yüzey kaplama çalışmalarında, membranlar *N*-halamin içeren polimer çözeltileriyle kaplanarak işlevselleştirilmiştir. Ancak, bu yöntemler etkili bir yüzey aktivitesi sağlasa da karmaşık ve çok adımlı üretim süreçleri gerektirmeleri, kullanılan kimyasalların maliyeti ve kaplama tabakasının zamanla soyulma riski, endüstriyel ölçeklenebilirliklerini sınırlar [73,138-140].

Bu kısıtlamaları aşmak için geliştirilen katkılama yönteminde ise *N*-halamin bileşikleri doğrudan döküm çözeltisine eklenir. Literatürde, hidantoin bazlı küçük moleküllerin

veya *N*-halamin içeren kopolimerlerin PES ve PVDF matrislerine harmanlandığı çok sayıda çalışma bulunur. Ancak, küçük moleküllü katkı maddelerinin kullanıldığı çalışmalarda karşılaşılan en büyük sorun, katkı maddesinin zamanla membran yapısından sızarak uzaklaşması ve antibakteriyel etkinliğin kaybolmasıdır. Polimerik katkıların kullanıldığı çalışmalarda ise, katkı maddesinin ana matris ile uyumu ve homojen dağılımı kritik bir zorluk olarak öne çıkar. Ayrıca, literatürdeki çalışmaların neredeyse tamamında membranlar manuel döküm yöntemiyle üretilir, bu durum sonuçların tekrarlanabilirliğini ve parametrik analizlerin güvenilirliğini zayıflatır [20,72,141-143].

Bu bağlamda tezin temel amaçları, aşağıda maddeler halinde sunulmaktadır:

- *Birincil Amaç:* Ticari bir 3B yazıcıyı herhangi bir donanımsal modifikasyona ihtiyaç duymaksızın, döküm hızı ve sıcaklığının yüksek hassasiyetle kontrol edilebildiği otomatik bir membran üretim platformuna dönüştürmektir.
- *İkincil Amaç:* Bu platform üzerinden döküm sıcaklığı, çekim hızı, koagülasyon banyosu sıcaklığı ve film kalınlığı gibi kritik parametrelerin membran morfolojisi üzerindeki etkilerini inceleyerek, yüksek akı ve BSA tutumu sağlayan optimum üretim koşullarını belirlemektir.
- *Nihai Amaç:* Belirlenen bu optimum koşullarda, sentezlenen *N*-halamin esaslı işlevsel fonksiyonel polimerin yapıya entegre edilmesiyle yüksek performanslı ve antibakteriyel katkılı membranların üretimini gerçekleştirmektir.
- *Çalışmanın Temel Hipotezi:* Optimize edilmiş membran formülasyonuna, PES matrisi ile yapısal uyum gösteren *N*-halamin polimerinin eklenmesi, membranın hidrolik geçirgenliğini ve seçicilik performansını korurken malzemeye yenilenebilir ve güçlü bir antibakteriyel özellik kazandıracığı ve membran performans parametreleri üzerinde olumsuz bir etki oluşturmaksızın fonksiyonel bir yapı sağlayacağı öngörülmektedir. Ayrıca, otomatik üretim platformunun sağladığı sabit kayma hızı kontrolünün, membranlar arası performans sapmalarını minimize ederek literatürdeki manuel üretim kaynaklı tutarsızlıkları giderecektir.

Belirlenen bu amaç ve hipotez doğrultusunda şekillenen tezin literatüre katkısı ve özgün değeri aşağıdaki altında toplanabilir:

- *Metodolojik Özgünlük:* Mevcut literatürün aksine, bu tezde membran üretimi operatör hatasına açık manuel yöntemlerle değil, ticari bir 3B yazıcının dönüştürülmesiyle kurulan yüksek hassasiyetli ve düşük maliyetli bir üretim sistemiyle gerçekleştirilmiştir. Bu yaklaşım sayesinde membran morfolojisini doğrudan etkileyen çekim hızı ve döküm sıcaklığı gibi parametreler yüksek hassasiyetle kontrol edilebilmiş ve böylece katkılı ve katkısız membranların üretim kaynaklı sapmalardan ve belirsizliklerden arındırılmış güvenilir bir biçimde karşılaştırılması mümkün hale gelmiştir.
- *Malzeme Özgünlüğü:* Çalışmada, katkı maddesinin membrandan sızma riskini ortadan kaldırmak amacıyla küçük moleküller yerine, PES matrisi ile yapısal uyum sergileyen ve klorlanabilir özellikte hidantoin grupları içeren özgün bir N-halamin homopolimeri sentezlenmiştir. Geliştirilen bu membranlar, biyofilm oluşumunu kaynağında daha başlangıç aşamasında engellerken, endüstriyel bakım rutinlerinde halihazırda uygulanan klorlu kimyasal yıkama işlemlerini yapısal bir avantaja dönüştürmektedir. Bu sayede membranların antibakteriyel etkinlikleri periyodik ve sürekli olarak yenilenerek, endüstriyel uygulamalar için sürdürülebilir ve uzun ömürlü bir çözüm sunulmuştur.

2. ÜRETİM PARAMETRELERİNİN OPTİMİZASYONU

2.1 Giriş

Asimetrik membran morfolojisinin oluşturulmasında temel süreç olan daldırma ile çöktürme yöntemi, üretim koşullarına karşı yüksek hassasiyet gösteren termodinamik ve kinetik dengelere dayanmaktadır. Literatür verileri döküm çözeltisi bileşimi, sıcaklık, çekim hızı ve film kalınlığı gibi parametrelerin, faz ayırma hızını ve yönünü değiştirmek suretiyle nihai membran yapısını ve performansını doğrudan belirlediğini göstermektedir [25]. Söz konusu parametrelerin membran özellikleri üzerindeki bağımsız etkilerinin güvenilir bir şekilde analiz edilmesi hem teorik mekanizmanın anlaşılması hem de yüksek performanslı membranların geliştirilmesi açısından kritik önem taşımaktadır. Ancak, geleneksel manuel üretim yöntemlerinde karşılaşılan tekrarlanabilirlik sorunları, bu tür sistematik analizleri metodolojik açıdan kısıtlamaktadır.

Bu bölümde, literatürdeki söz konusu metodolojik kısıtları aşmak amacıyla geliştirilen otomatik 3B yazıcı tabanlı membran çekim platformu kullanılarak UF membran üretim parametrelerinin sistematik optimizasyonu hedeflenmiştir. Çalışmada, çok değişkenli sistemlerde her bir faktörün bireysel etkisini izole etmeye olanak tanıyan tek seferde tek değişken (one-variable-at-a-time, OVAT) yaklaşımı benimsenmiştir. Bu metodoloji diğer tüm değişkenlerin kontrollü bir şekilde sabit tutulduğu bir temel durum deneyi ile başlar ve her deney setinde yalnızca tek bir parametrenin sistematik olarak değiştirilip çıktı üzerindeki etkisinin gözlemlenmesi prensibine dayanmaktadır [144-146].

Faz ayrımı sürecinde parametrelerin birbiriyle etkileşim halinde olduğu (örneğin döküm sıcaklığının etkisinin banyo sıcaklığına bağlı değişebileceği) bilinen bir olgudur [149]. Ancak bu çalışmanın öncelikli amacı tüm olası etkileşimleri modelleyen karmaşık istatistiksel analizlerden ziyade, geliştirilen hassas üretim platformunun yeteneklerini doğrulamak ve ana parametrelerin membran özellikleri üzerindeki baskın eğilimlerini netleştirmektir. Değişkenlerin ana etkilerini açıkça

sergileme kabiliyeti göz önüne alındığında, bu optimizasyon aşaması için OVAT en uygun metodoloji olarak tercih edilmiştir.

Bu kapsamda döküm sıcaklığı, çekim hızı, koagülasyon banyosu sıcaklığı ve film kalınlığı olmak üzere dört temel parametrenin etkileri sırasıyla incelenecektir. Her aşamada üretilen membranların morfolojik özellikleri ve filtrasyon performansları analiz edilerek optimum üretim koşulları tespit edilecektir. Elde edilen bulgular, tezin bir sonraki aşamasında geliştirilecek olan fonksiyonel *N*-halamin katkılı antibakteriyel membranların üretimi için güvenilir bir referans noktası ve zemin oluşturacaktır.

2.2 Malzemeler ve Yöntem

2.2.1 Malzemeler

Düz plaka UF membranlarının üretiminde ana polimer matrisi olarak Polietersülfon (PES, Ultrason® E6020P, BASF, Almanya, $M_w = 72.000 \text{ g mol}^{-1}$) tercih edilmiştir. Döküm çözeltilerinde, çözücü olarak *N*-metil-2-pirolidon (NMP, Acros Organics, Belçika) ve gözenek yapıcı ajan olarak Polivinilpirolidon (PVP, K30, TCI, Japonya, $M_w = 40.000 \text{ g mol}^{-1}$) kullanılmıştır.

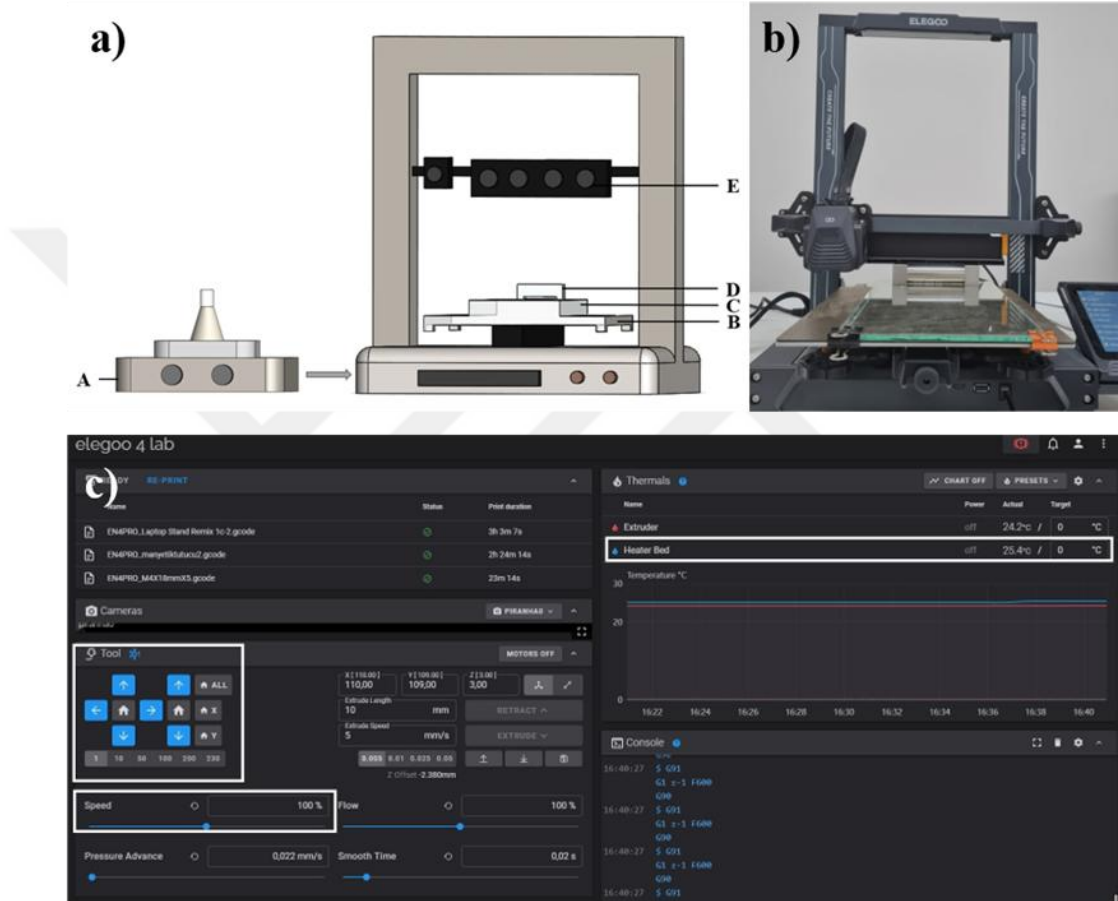
Membranların ayırma performansını değerlendirmek amacıyla model protein olarak Sığır Serum Albümini (BSA, Fisher Scientific, ABD) seçilmiştir. BSA çözeltilerinin hazırlanması ve pH kontrolü, sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ve disodyum hidrojen fosfat (Merck, Almanya) bileşikleriyle oluşturulan Fosfat Tampon Çözeltisi (PBS) içerisinde gerçekleştirilmiştir. Çözelti hazırlama, yıkama ve saf su akı testleri dahil olmak üzere tüm deneysel aşamalarda, GFL 2004 (Almanya) cihazı ile üretilen distile su kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar, herhangi bir ön saflaştırma işlemine tabi tutulmaksızın analitik saflıkta temin edilmiştir.

2.2.2 Membran üretim sistemi

Bu çalışmada, literatürde yaygın olarak kullanılan manuel üretim yöntemlerinin tekrarlanabilirlik kısıtlarını aşmak amacıyla ticari bir Elegoo Neptune 4 model 3B yazıcı, donanımında herhangi bir değişiklik yapılmaksızın hassas bir film döküm platformuna dönüştürülmüştür. Bu sistemin şematik gösterimi, kurulu hali ve yazılım arayüzü sırasıyla Şekil 2.1 (a), (b) ve (c)'de sunulmuştur. Şekil 2.1a'da detaylandırıldığı üzere platformun ana bileşenleri harici ısıtıcı (A), yazıcının ısıtmalı

ve X-ekseninde hareketli tablası (B), cam döküm yüzeyi (C), paslanmaz çelik film aplikatörü (D) ve Z-ekseni hareketli çerçeveden (E) oluşmaktadır.

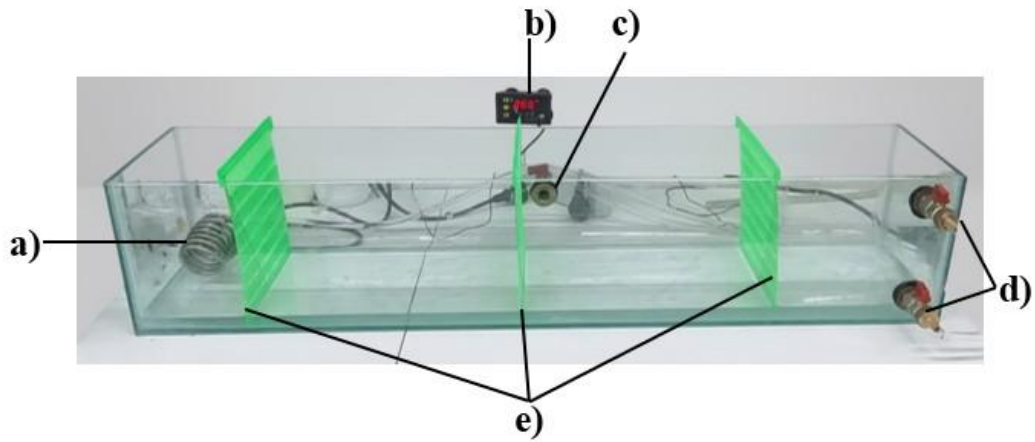
Geliştirilen sistemin en önemli avantajı, kritik üretim parametrelerinin programlanabilir ve yüksek hassasiyetle kontrol edilebilmesine olanak sağlamasıdır. Şekil 2.1c’de arayüzü sunulan açık kaynaklı Klipper yazılımı aracılığıyla döküm tablası sıcaklığı 0,1 °C, çekim hızı ise 1 mm s⁻¹ hassasiyetle ayarlanabilmektedir.



Şekil 2.1: 3B yazıcı tabanlı otomatik film çekim platformu. a) şematik gösterim, b) deneysel kurulum, c) kontrol yazılımı arayüzü.

Membran üretim işlemi şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Önceden belirlenen sıcaklığa şartlandırılan polimer döküm çözeltisi, aynı sıcaklıktaki tabla üzerinde konumlandırılan cam yüzeye (aplikatörün önüne) dökülmüştür. Takiben, yazılım üzerinden kontrol edilen tabla hareketiyle, çözelti sabit duran aplikatörün altından geçirilerek yüzeyde yüksek homojenlikte bir film tabakası oluşturulmuştur. Döküm işleminin hemen ardından, sıvı filmi taşıyan cam plaka platformdan ivedilikle alınmış faz ayırım sürecini başlatmak ve yapıyı katılaştırmak amacıyla Şekil 2.2’de gösterilen sıcaklık kontrollü koagülasyon banyosuna daldırılmıştır.

Tasarlanan koagülasyon banyosu, faz ayırım sürecinin kritik parametresi olan banyo sıcaklığının hassas kontrolünü sağlamaktadır. Şekil 2.2’deki sistemde ısıtma işlemi rezistans (a), sıcaklık stabilizasyonu ise dijital termostat (b) aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Banyo içerisinde zamanla artan çözücü konsantrasyonunu engellemek amacıyla su giriş (c) ve tahliye (d) vanaları entegre edilerek düşük debili sürekli bir sirkülasyon döngüsü oluşturulmuştur. 3B yazıcı ile üretilen ayırıcılar (e) kullanılarak banyo üç bölmeye ayrılmış ve böylece farklı membran setlerinin eş zamanlı ve özdeş koşullarda katılaşması sağlanarak deneysel sapmalar en aza indirilmiştir.



Şekil 2.2: Faz ayrışma süreci için kullanılan sıcaklık kontrollü koagülasyon banyosu: a) ısıtıcı rezistans, b) dijital termostat, c) su girişi, d) su tahliyesi ve e) membran ayırıcılar.

Üretilen membranlar faz ayırım sürecinin tamamlanması, artık çözücünün yapıdan uzaklaştırılması ve gözenekli yapının nihai kararlılığına ulaşması amacıyla koagülasyon banyosunda bekletilmiştir.



Şekil 2.3: Farklı film kalınlıklarını (50, 100, 150, 200 µm) ayarlamak için kullanılan dört taraflı film aplikatörü.

Nominal film kalınlığının kontrolü, Şekil 2.3’te sunulan dört yüzeyli paslanmaz çelik aplikatör ile sağlanmıştır. Aplikatör üzerinde 50, 100, 150 ve 200 µm olmak üzere dört farklı döküm aralığı bulunur. Çalışmanın optimizasyon aşamasında, bu farklı aralık

değerleri kullanılarak film kalınlığının membran morfolojisi ve performansı üzerindeki etkisi sistematik olarak analiz edilmiştir.

2.2.3 Döküm çözeltisinin hazırlanması ve membran üretim prosedürü

Homojen döküm çözeltileri, kütlece %18 PES, %3 PVP ve %79 NMP içeren temel formülasyon (katkısız membran) baz alınarak hazırlanmıştır. Polimer ve katkı maddeleri çözücüye eklendikten sonra, tam çözünmeyi sağlamak amacıyla oda sıcaklığında (25 ± 1 °C) 48 saat boyunca manyetik karıştırıcıda homojenize edilmiştir. Elde edilen çözeltiler, kullanım öncesinde yapıdaki hava kabarcıklarının giderilmesi için dinlendirilmiştir.

Üretim sürecinde standardizasyonu sağlamak adına tüm deney setlerinde aşağıdaki işlem basamakları izlenmiştir:

- *Isıl Şartlandırma:* Film döküm işleminden en az bir saat önce, döküm çözeltisi hedeflenen sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Eş zamanlı olarak 3B yazıcı tablası (üzerindeki cam döküm yüzeyi ile birlikte) aynı sıcaklığa ayarlanmış ve sistemin termal dengeye ulaşması için en az 15 dk beklenmiştir.
- *Film Dökümü:* Termal denge sağlandıktan sonra çözelti, aplikatör önüne dökülmüş ve yazılım üzerinden kontrol edilen belirli bir hızda çekilerek cam yüzeyde homojen bir film oluşturulmuştur.
- *Faz Ayrımı ve Katılaşma:* Çekim işleminin hemen ardından, sıvı filmi taşıyan plaka bekletilmeden platformdan alınmış ve belirlenen sıcaklıktaki koagülasyon banyosuna daldırılmıştır.
- *Yıkama ve Saklama:* Membranlar, faz ayrımının tamamlanması ve artık çözücünün yapıdan tamamen uzaklaştırılması için banyoda 48 saat bekletilmiştir. Süre sonunda alınan numuneler distile su ile durulanmış ve karakterizasyon testlerine kadar taze distile su içerisinde muhafaza edilmiştir.

2.3 Deneysel Tasarım ve Karakterizasyon Yöntemleri

2.3.1 Üretim parametrelerinin optimizasyonu

Bu tez çalışmasında, PES UF membranlarının üretim parametrelerini optimize etmek amacıyla çok değişkenli sistemlerdeki faktörlerin bireysel etkilerini izole etmeye

olarak tanıyan OVAT deneysel tasarım yaklaşımı benimsenmiştir. Bu yöntem, her bir parametrenin membran morfolojisi ve performansı üzerindeki baskın eğilimlerini belirlemek için ideal bir zemin sunmaktadır.

Optimizasyon süreci, literatür verileri ve ön denemeler ışığında belirlenen temel durum koşulları merkez alınarak, ardışık adımlardan oluşan sıralı bir döngü ile yürütülmüştür. Üretim kaynaklı deneysel hataları en aza indirmek amacıyla her bir optimizasyon setindeki membranlar aynı gün içerisinde, aynı döküm çözeltisinden ve eş zamanlı olarak aynı koagülasyon banyosunda üretilmiştir. Böylece gözlemlenen performans farklarının, sadece incelenen parametredeki değişimden kaynaklandığı garanti altına alınmaya çalışılmıştır.

Optimum üretim koşullarının belirlenmesinde çok aşamalı bir değerlendirme protokolü izlenmiş ve membranların başarılı kabul edilebilmesi için aşağıdaki kriterler esas alınmıştır:

- *Birincil Kriter (Seçicilik):* Membranın, UF standartları gereği en az %90 BSA tutma şartını sağlaması gerekmektedir [150,151].
- *İkincil Kriter (Verimlilik):* Belirlenen tutma eşiğini sağlayan membranlar arasında en yüksek saf su akısı değerine ulaşan membran başarılı sayılacaktır [152].
- *Üçüncül Kriter (Yapısal Bütünlük):* Karakterizasyon analizlerinde, malzemenin bütünlüğünü veya işlevselliğini olumsuz etkileyecek yapısal bir bozunmanın bulunmaması gerekmektedir.

Bu strateji doğrultusunda optimizasyon süreci, her adımda bir önceki aşamanın optimum değerini sabit kabul ederek aşağıda ilerleyen dört ana aşamada gerçekleştirilmiştir:

- *Döküm Sıcaklığı Optimizasyonu:* Sabit çekim hızı, banyo sıcaklığı ve kalınlıkta, üç farklı döküm ve tabla sıcaklığı test edilerek en iyi performansı veren sıcaklık belirlenmiştir.
- *Çekim Hızı Optimizasyonu:* Belirlenen optimum sıcaklık sabit tutularak, üç farklı çekim hızının etkisi incelenmiş ve ideal hız tespit edilmiştir.
- *Koagülasyon Banyosu Sıcaklığı Optimizasyonu:* Faz ayrım kinetiğinin en kritik değişkenlerinden biri olan banyo sıcaklığı, önceki optimumlar sabitken dört farklı sıcaklıkta analiz edilmiştir.

- *Film Kalınlığı Optimizasyonu:* Sürecin son adımında, belirlenen tüm optimum parametreler kullanılarak üç farklı aplikatör kalınlığının etkisi incelenmiş ve nihai kontrol membranı üretim protokolü oluşturulmuştur.

2.3.2 Karakterizasyon yöntemleri

2.3.2.1 Morfolojik ve yapısal analizler

Membranların kimyasal yapısının doğrulanması ve fonksiyonel grupların analizi, Azaltılmış Toplam Yansıma (ATR) modülü ile donatılmış Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR, Thermo Nicolet™ iS™ 50) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlük ve 32 tarama parametreleri esas alınarak kaydedilmiştir.

Yüzey ve kesit morfolojileri, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Carl Zeiss Gemini 300) ile incelenmiştir. Kesit analizleri için numuneler, sıvı azot içerisinde dondurulup kırılarak taze kesit yüzeyleri açığa çıkarılmıştır. Elektron yüklenmesini önlemek ve görüntü kalitesini artırmak amacıyla tüm numuneler analiz öncesinde 15 nm kalınlığında altın-paladyum (Au-Pd) tabakası ile kaplanmıştır. Görüntüleme işlemleri, 10 kV hızlandırma gerilimi ve yüksek vakum (10^{-6} mbar) koşulları altında gerçekleştirilmiştir.

2.3.2.2 Fiziksel ve termal özellikler

Membranların mekanik dayanımı (çekme dayanımı ve kopma uzaması), universal test cihazı (Shimadzu AGS-X) kullanılarak belirlenmiştir. Analizlerde, membranlardan kesilen 10 mm x 60 mm boyutlarındaki dikdörtgen numuneler kullanılmıştır. Testler, 10 mm dk^{-1} sabit çekme hızında gerçekleştirilmiş olup sonuçlar her numune grubu için tekrarlanan en az beş ölçümün ortalaması alınarak raporlanmıştır.

Yüzey ıslanabilirliği, optik temas açısı cihazı (gonyometre, DataPhysics OCA-15EC) ile statik damla yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir. Ölçümlerde, membran yüzeyine 4 μL hacminde distile su damlatılmış ve temasın sağlanmasından 10 s sonraki açı değerleri kaydedilmiştir. Nihai değerler, yüzeyin rastgele farklı bölgelerinden alınan en az üç ölçümün ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

Termal davranışların incelenmesinde Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC, TA Instruments / DSC25) tekniği kullanılmıştır. Analizler, inert azot atmosferi altında, 40-

300 °C sıcaklık aralığında ve 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızında, yaklaşık 5 mg kütleli numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen termogramlar üzerinden membranların camsı geçiş sıcaklığı (T_g) tayin edilmiştir.

2.3.2.3 Filtrasyon performansı

Membranların hidrolik geçirgenlik ve ayırma performansları, 14,6 cm² etkin yüzey alanına sahip dik akışlı karıştırıcılı filtrasyon hücresi (Sterlitech HP4750) kullanılarak değerlendirilmiştir. Tüm filtrasyon deneyleri, basınç regülatörü ile kontrol edilen kuru hava hattı kullanılarak 1 bar sabit transmembran basıncı altında gerçekleştirilmiştir. Testlerden önce, üretim kaynaklı çözücü kalıntılarını ve gözenek yapıcı ajanları uzaklaştırmak amacıyla, numuneler en az 24 saat boyunca taze distile su içerisinde bekletilerek şartlandırılmıştır.

Saf su akışı ölçümlerinde, 1 bar basınç altında membrandan geçen süzüntü miktarı, belirli zaman aralıklarında hassas terazi yardımıyla gravimetrik olarak kaydedilmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda birim zamanda geçen saf su akışı (J_w), aşağıdaki eşitlik (Denklem 2.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$J_w = \frac{V}{A \times t} \quad (2.1)$$

Burada, J_w saf su akışını (L m⁻² sa⁻¹), V toplanan süzüntü hacmi (L), A etkin membran alanını (m²) ve t ölçüm süresini (sa) temsil etmektedir.

Saf su akışı ölçümlerini takiben membranların ayırma seçiciliğini belirlemek amacıyla BSA tutma testleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, test hücresindeki saf su boşaltılarak yerine 1 g L⁻¹ konsantrasyonunda hazırlanan BSA çözeltisi (pH 7.0 Fosfat Tamponu içerisinde) doldurulmuştur. Sistem 1 bar sabit basınç altında işletilmeye başlanmış, sistemin kararlı akış koşullarına ulaşmasının ardından besleme (C_f) ve süzüntü (C_p) hatlarından analiz numuneleri alınmıştır.

Numunelerin BSA konsantrasyonları, UV-Vis spektrofotometre kullanılarak 280 nm dalga boyundaki absorpsiyon değerleri üzerinden tayin edilmiştir. Membranın BSA Tutma Oranı (R, %) aşağıdaki eşitlik (Denklem 2.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$R(\%) = \left(\frac{C_f - C_p}{C_f} \right) \times 100 \quad (2.2)$$

Burada, R (%) BSA tutma oranını, C_f besleme konsantrasyonunu, C_p süzüntü konsantrasyonunu temsil etmektedir.

Raporlanan tüm akı ve tutma değerleri, aynı koşullarda üretilen en az üç farklı membran numunesi üzerinde yapılan testlerin ortalaması ve standart sapması olarak sunulmuştur.

2.4 Bulgular ve Tartışma

2.4.1 Döküm sıcaklığının membran yapısına etkisi

Sistematik optimizasyon sürecinin ilk adımı olarak daldırma ile çöktürme yönteminde hem faz ayrım termodinamiğini hem de kinetiğini etkileyen döküm sıcaklığının membran özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmada kullanılan 3B yazıcı platformunun ısıtılabilir tablası, oda sıcaklığından $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar olan geniş bir aralıkta $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ hassasiyetle sıcaklık kontrolüne, 1 mm s^{-1} hızdan 500 mm s^{-1} hıza kadar harekete olanak tanır. Bu teknik kabiliyetten faydalanılarak, sıcaklığın etkisini stratejik noktalarda incelemek amacıyla üç temel seviye belirlenmiştir:

- $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, (S1): Standart ve enerji verimli operasyonel koşulları temsil eden temel durum olarak belirlenmiştir.
- $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, (S2): Ara geçiş formlarını ve potansiyel doğrusal olmayan etkileri gözlemlemek için seçilen orta noktadır.
- $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, (S3): Hızlı faz ayrım kinetiği ve çözücü buharlaşması gibi ikincil mekanizmaların tetiklenmesinin beklendiği üst sınırdır.

Bu aşamada sıcaklık değişkeni incelenirken, diğer tüm üretim parametreleri operasyonel kararlılık ve uygulanabilirlik esas alınarak ağağıdaki gerekçelerle sabitlenmiştir.

- *Çekim Hızı*, (65 mm s^{-1}): Klipper yazılımı üzerinden hız limitleri teknik olarak çok daha yüksek hız değerlerine (500 mm s^{-1}) ayarlanabilse de, metodolojinin erişilebilirliğini korumak ve araştırmacıların standart fabrika ayarlarını değiştirmeden deneyi tekrarlayabilmesini sağlamak amacıyla, cihazın varsayılan %100 hızı olan (130 mm s^{-1}) referans alınmıştır. Bu bağlamda, varsayılan ayarın %50 kapasitesine denk gelen 65 mm s^{-1} ilave bir konfigürasyon değişikliği gerektirmeyen, kararlı ve güvenilir bir orta nokta olarak tercih edilmiştir.

- *Koagülasyon Banyosu Sıcaklığı (30 °C)*: Laboratuvar ortam koşullarında (25 °C) termal dengenin en kolay sağlandığı ve uzun süreli deneylerde sıcaklık sapmalarının en aza indirilebildiği nokta olduğu için tercih edilmiştir.
- *Aplikatör Aralığı (200 µm)*: Daha ince filmlerde oluşabilecek yırtılma veya bütünlük bozulması risklerini başlangıç aşamasında elimine etmek ve membran oluşumunu fiziksel olarak kolaylaştırmak amacıyla, üretimi en güvenilir olan 200 µm kalınlık seçilmiştir.

Bu koşullar altında sırasıyla 30 °C (S1), 60 °C (S2), 90 °C (S3) olmak üzere üç farklı izotermal döküm sıcaklığında membran setleri, tek bir ana döküm çözeltisinden ve aynı koagülasyon banyosunda üretilmiştir. Çizelge 2.1’de farklı sıcaklıklarda üretilen membranların üretim parametreleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.1: Farklı döküm sıcaklıklarında üretilen membranların üretim parametreleri.

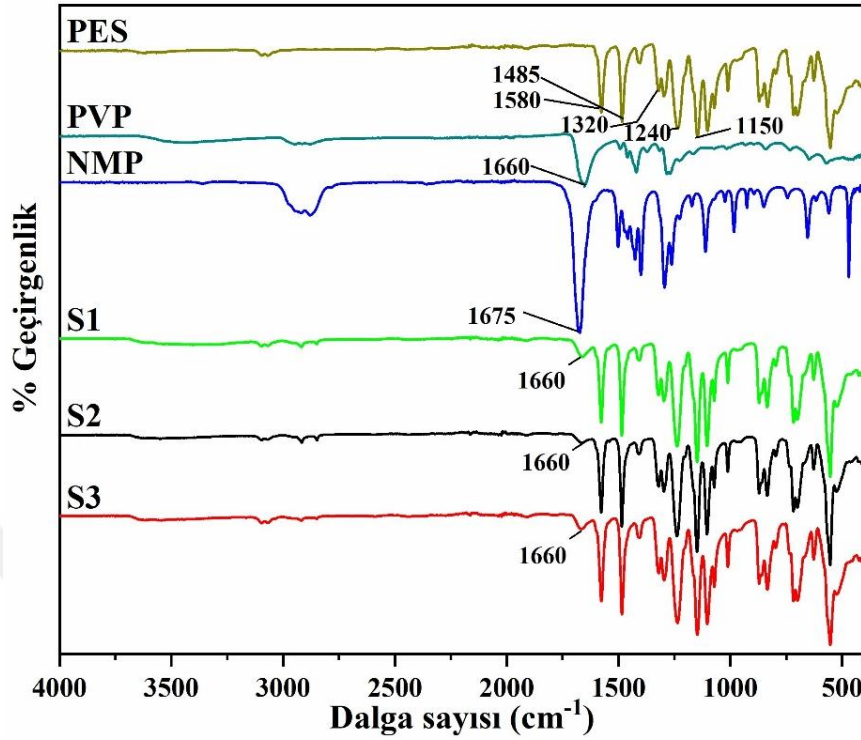
Membran Kodu	Üretim Sıcaklığı (°C)	Üretim Hızı (mm s ⁻¹)	Koagülasyon Banyo Sıcaklığı (°C)	Aplikatör Aralığı (µm)
S1	30	65	30	200
S2	60	65	30	200
S3	90	65	30	200

Uygulanan farklı döküm sıcaklıklarının polimerin kimyasal yapısında bir bozunmaya yol açıp açmadığını doğrulamak ve üretim sonrası yapıdan uzaklaştırılması hedeflenen katkı maddelerinin (PVP ve NMP) kalıntı analizini yapmak amacıyla FTIR-ATR karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Saf bileşenler ve farklı sıcaklıklarda üretilen membranların (S1, S2, S3) karşılaştırmalı spektrumları Şekil 2.4’te sunulmuştur.

Spektrumlar incelendiğinde, üretilen tüm membranların kimyasal profilinin saf PES polimeri ile büyük ölçüde örtüştüğü görülmektedir. PES yapısına özgü karakteristik sülfon (O=S=O) grubuna ait ~1150 cm⁻¹ simetrik ve ~1320 cm⁻¹ asimetrik gerilme bantları, aromatik eter bağına ait ~1240 cm⁻¹ bandı ve aromatik halka gerilmelerine atfedilen ~1485 cm⁻¹ ve ~1580 cm⁻¹ bantları, tüm sıcaklık serilerinde belirgin şekilde korunmuştur [153]. Bu bulgu, ana polimerik iskeletin ısıl işleminden etkilenmediğini doğrular.

Kritik bir gösterge olarak saf PVP ve NMP spektrumlarında sırasıyla ~1660 cm⁻¹ ve ~1675 cm⁻¹ civarında gözlenen şiddetli amid karbonil (C=O) pikleri, membranların spektrumlarında sönümlenerek kaybolmuştur [154,155]. Bu durum, faz ayrımı ve

takip eden yıkama adımları sırasında, çözücü (NMP) ve gözenek yapıcı ajanın (PVP) membran matrisinden (S1, S2, S3) başarıyla uzaklaştırıldığını kanıtlamaktadır.



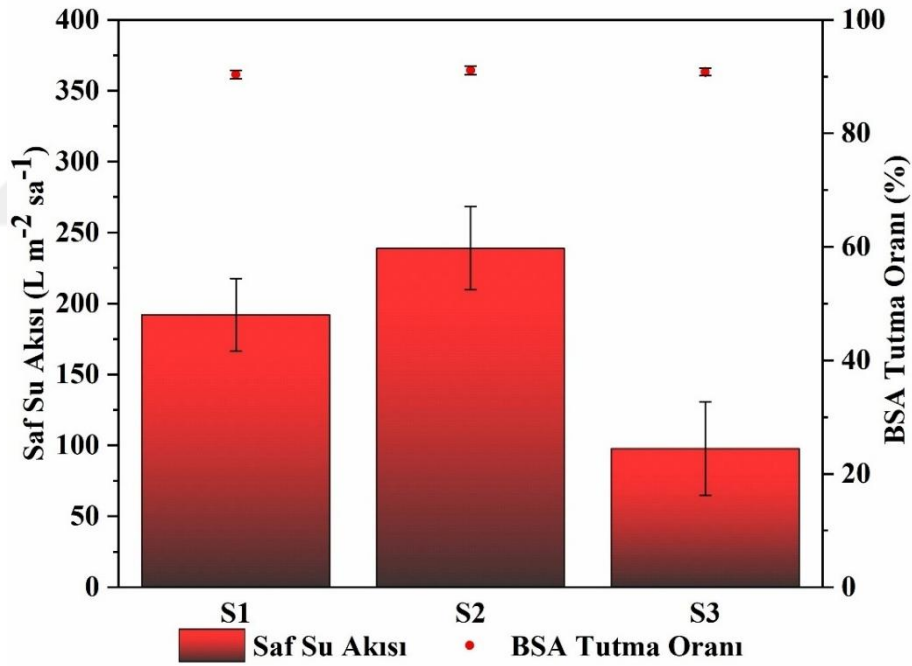
Şekil 2.4: PES, PVP ve NMP referans spektrumları ile farklı döküm sıcaklıklarında üretilen membranlarının karşılaştırmalı FTIR-ATR spektrumları.

Sonuç olarak S1, S2 ve S3 spektrumları arasında yeni bir pik oluşumu veya mevcut bantlarda kayma gözlenmemesi, 90 °C'ye varan döküm sıcaklıklarının polimerde herhangi bir kimyasal bozunmaya veya yan reaksiyona neden olmadığını göstermektedir. Bu veri, optimizasyon sürecinde gözlemlenecek performans farklılıklarının kimyasal değişimlerden değil, tamamen fiziksel morfolojideki değişimlerden kaynaklandığını göstermektedir.

2.4.2 Döküm sıcaklığının filtrasyon performansına etkisi

Farklı döküm sıcaklıklarında üretilen S1 (30 °C), S2 (60 °C) ve S3 (90 °C) membranlarının saf su akısı (J_w) ve BSA tutma oranı (R) performansları Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Veriler, her numunenin farklı bölgelerinden alınan ölçümlerin ortalaması ve standart sapması olarak sunulmuştur. Elde edilen bulgular, döküm sıcaklığının hem hidrolik geçirgenlik hem de seçicilik üzerinde belirleyici bir parametre olduğunu göstermektedir.

Saf su akısı (J_w) değerlerinde döküm sıcaklığının 30 °C'den (S1), 60 °C'ye (S2) artırılmasıyla akı değerinde belirgin bir artış gözlemlenmiş ve değer 192 ± 25 'ten, $238 \pm 29 \text{ L m}^{-2} \text{ sa}^{-1}$ seviyesine yükselmiştir. Bu artış literatürle uyumlu olup artan sıcaklığın döküm çözeltisi viskozitesini düşürmesi ve çözücü/çözücü olmayan değişim kinetiğini hızlandırmasıyla açıklanabilir. Hızlanan kinetik, daha açık ve gözenekli bir yapı oluşumunu teşvik etmiştir. Ancak sıcaklık 90 °C çıkarıldığında, akı değeri beklenmedik bir şekilde $98 \pm 33 \text{ L m}^{-2} \text{ sa}^{-1}$ belirgin bir düşüş göstermiştir. Bu durum 90 °C gibi yüksek sıcaklıklarda buharlaşma kaynaklı faz ayrımı mekanizmasının baskın hale gelmesine atfedilebilir [25,156]. Döküm sırasında çözücünün (NMP) yüzeyden aşırı ve hızlı buharlaşması, koagülasyon banyosuna girmeden önce yüzeyde polimer konsantrasyonunun artmasına ve çok daha yoğun bir üst tabaka oluşmasına neden olmuştur. Bu yoğun kabuk tabakası, membranın toplam hidrolik direncini artırarak su geçişini kısıtlamıştır [157].

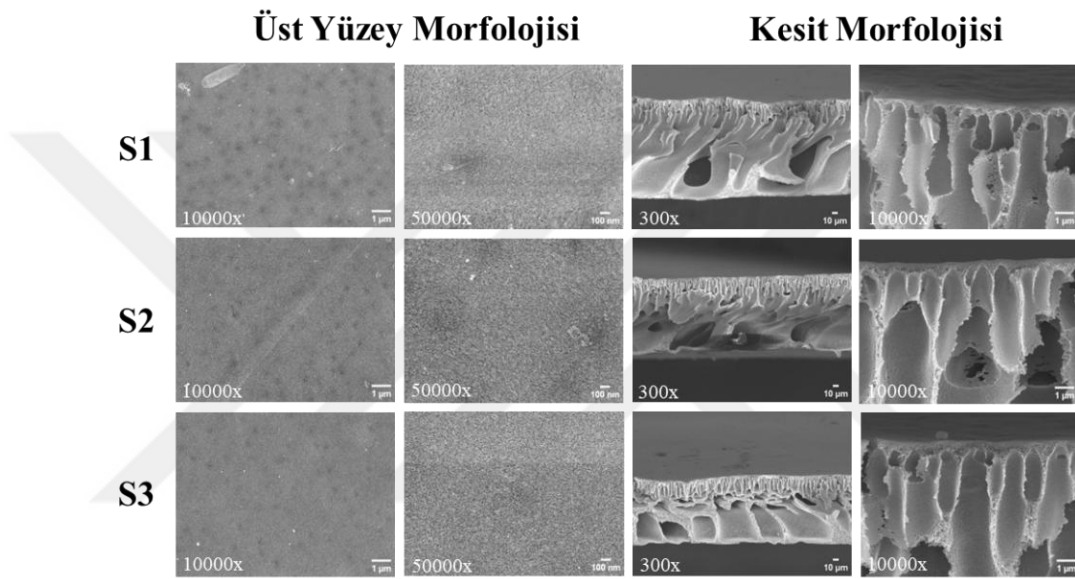


Şekil 2.5: Döküm sıcaklığının membranların saf su akısı ve BSA tutma oranı üzerindeki etkisi.

BSA tutma oranı (R) seçicilik performansında ise sıcaklıkla belirgin bir fark tespit edilmemiştir. En düşük sıcaklıkta üretilen S1 membranı $90,3 \pm 1,2$ BSA tutma oranı sağlarken S2 membranında bu değer $91,0 \pm 0,8$ seviyesindedir. Sıcaklığın 90 °C'ye aştığı S3 membranında ise BSA tutma oranı $90,8 \pm 1,5$ olarak ölçülmüş ve üretilen tüm membranların UF için belirlenen %90 sınırının üzerinde olduğu tespit edilmiştir.

2.4.3 Döküm sıcaklığının morfolojik özellikler ve yüzey ıslanabilirliği üzerindeki etkisi

Filtrasyon performansındaki değişimleri yapısal düzeyde açıklamak amacıyla incelenen SEM görüntüleri (Şekil 2.6) ve temas açısı ölçümleri (Şekil 2.7), döküm sıcaklığının membran morfolojisi üzerindeki kritik rolünü ortaya koymaktadır. Şekil 2.6'daki kesit görüntüleri incelendiğinde, üretilen tüm membranların (S1, S2, S3) asimetrik yapıda olduğu ve destek tabakalarında makro-boşlukların hâkim olduğu görülmektedir.



Şekil 2.6: Farklı döküm sıcaklıklarında üretilen membranların yüzey ve kesit SEM görüntüleri. Ölçülen ortalama membran kalınlıkları: S1: 152 µm, S2: 117 µm, S3: 104 µm.

En düşük sıcaklıkta (30 °C) üretilen S1 membranında, kalın polimer duvarlarıyla çevrili, düzensiz ve kısa makro-boşluklu bir yapı gözlemlenmiştir. Düşük sıcaklığın getirdiği yüksek viskozite, faz ayırma kinetiğini kısmen yavaşlatmıştır. Bu durumu parmak benzeri yapıların S2 ve S3'teki kadar büyümesini ve derinleşmesini engellemiştir. S1'in S2'ye göre daha düşük akı vermesi, bu kalın duvarlı ve daha az bağlantılı iç yapının yarattığı hidrolik dirençle açıklanabilir. Sıcaklık 60 °C'ye (S2) yükseltildiğinde ise viskozitenin düşmesi, çözücü/çözücü olmayan arasındaki değişim hızını arttırmış ve anlık faz ayrımını teşvik etmiştir. Sonuç olarak, S1'deki düzensiz yapılar yerini, yüzeyden tabana doğru uzanan, düzenli ve geniş parmak benzeri kanallara bırakmıştır. Bu geniş kanallar suyun geçiş yolunu açarak hidrolik direnci düşürmüştür ve S2'nin akı performansını artırmıştır. En yüksek sıcaklıkta (90 °C) üretilen

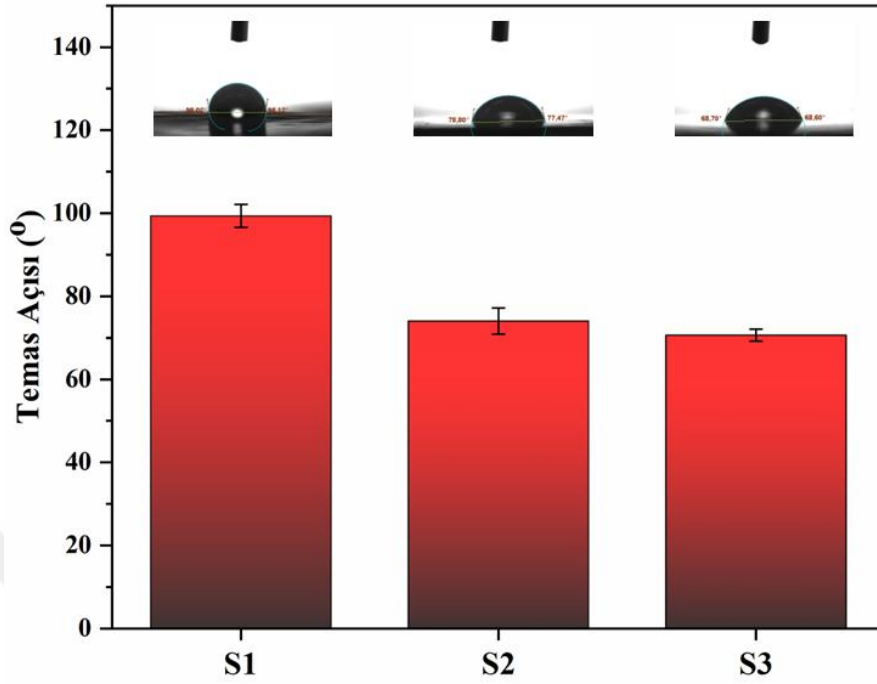
S3 membranında ise parmak benzeri yapıların daha da genişlediği görülmektedir [158].

Bu morfolojik dönüşüme ek olarak ImageJ yazılımı kullanılarak kesit görüntüleri üzerinden yapılan ölçümler, döküm sıcaklığının artmasıyla membran kalınlığının azaldığını göstermektedir. S1 membranı ortalama 152 μm kalınlığa sahipken, bu değer S2 membranında 117 μm 'ye ve S3 membranında 104 μm 'ye gerilemiştir. Bu incelleme, artan sıcaklıkla birlikte düşen çözelti viskozitesinin, döküm sırasında polimer çözeltisinin akışkanlığını artırarak aplikatör altından daha ince bir tabaka halinde yayılmasına neden olmasından kaynaklanmaktadır. Membran kalınlığındaki bu azalma, suyun kat etmesi gereken mesafeyi ve dolayısıyla hidrolik direnci düşürdüğünden, S1'den S2'ye geçişte gözlenen akı artışını destekleyen önemli bir fiziksel faktördür. Ancak S3 membranında, iç yapının açıklığına ve azalan kalınlığa rağmen akıdaki belirgin düşüş yüzey morfolojisindeki değişimden kaynaklanmaktadır.

Üst yüzey SEM görüntüleri (Şekil 2.6, sol sütun), S3 membranındaki performans kaybını netleştirmektedir. S1 yüzeyinde polimer matrisi içinde dağılmış belirgin gözenek yapıları seçilebilirken, sıcaklık artışıyla birlikte yüzey morfolojisinin giderek sıkılaştığı görülmektedir. Özellikle 90 °C'de üretilen S3 membranının yüzeyinde, gözenek açıklıklarının ve sıklığının S1 ve S2'ye kıyasla önemli ölçüde azaldığı dikkat çekmektedir. Bu durum, yüksek sıcaklıkta tetiklenen şiddetli çözücü buharlaşması ile açıklanmaktadır [159]. Döküm sırasında yüzeyden hızla uzaklaşan çözücü, koagülasyon öncesinde üst tabakadaki polimer konsantrasyonunu lokal olarak artırmış ve yüzeyde çok daha yoğun bir kabuk tabakasının oluşmasına neden olmuştur. S3 yüzeyindeki bu buharlaşma kaynaklı yoğunlaşma, alt tabakadaki geniş boşluklara rağmen su geçişine karşı ciddi bir bariyer oluşturmuştur.

Şekil 2.7'deki temas açısı verileri, yapısal analizleri kimyasal açıdan desteklemektedir. Sıcaklık artışıyla birlikte temas açısının 99° (S1), 74° (S2), 71° (S3) düşmesi, yüzeyin daha hidrofilik hale geldiğini göstermektedir. PES polimerinin hidrofobik doğasına rağmen temas açısındaki bu düşüş, termodinamik kararsızlık sırasında hidrofilik katkı maddesi olan PVP'nin yüzeye göç eğiliminin sıcaklıkla artmasından kaynaklanmaktadır [160]. Ancak S3 membranı için kritik bir sonuç ortaya çıkmıştır. Membran en hidrofilik yüzeye sahip olmasına rağmen en düşük akıyı vermiştir. Bu durum, membran bilimindeki önemli bir olguyu kanıtlamaktadır yüzey hidrofilikliği

akı için önemlidir, ancak yüzey gözenekliliği çok daha baskın bir faktördür. S3'ün yoğun kabuk tabakası, kimyasal avantajın önüne geçerek performansı sınırlamıştır.



Şekil 2.7: Farklı döküm sıcaklıklarında üretilen S1, S2 ve S3 membranlarının statik su temas açısı değerleri.

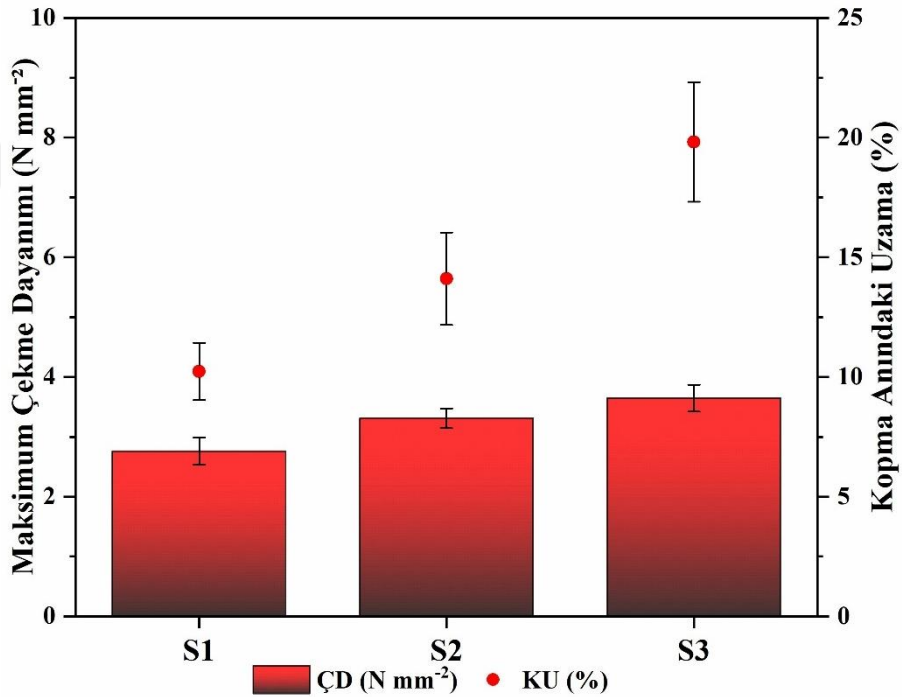
2.4.4 Döküm sıcaklığının mekanik ve termal özellikler üzerindeki etkisi

Döküm sıcaklığının, membranların morfolojik yapısının yanı sıra pratik uygulamalardaki dayanıklılığını belirleyen mekanik ve termal özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda üretilen membranların mekanik test sonuçları Şekil 2.8’de, DSC termogramları ise Şekil 2.9’da gösterilmiştir.

Şekil 2.8’deki veriler, döküm sıcaklığının membranların mekanik bütünlüğü üzerinde belirgin bir etkisi olduğunu göstermektedir. Ölçülen ortalama membran kalınlıkları: S1: 152 μm , S2: 117 μm , S3: 104 μm bulunmuştur. Malzemenin sağlamlık göstergesi olan çekme dayanımı, sıcaklık artışıyla birlikte sistematik bir iyileşme sergilemiştir. En düşük sıcaklıkta (30 °C) üretilen S1 membranı yaklaşık 2,8 N mm⁻² dayanım gösterirken, sıcaklığın 60 °C ve 90 °C’ye yükseltilmesiyle bu değer sırasıyla 3,3 N mm⁻² ve 3,7 N mm⁻² seviyelerine ulaşmıştır. Kesit görüntülerinde gözlenen büyük makro boşluklara rağmen çekme dayanımında kaydedilen artış, birbirini tamamlayan iki temel mekanizmayla ilişkilendirilir. İlk olarak, yüksek sıcaklıklarda yüzeyde oluşan daha kalın ve yoğun kabuk tabakası, materyalin genel yük taşıma kapasitesini

artırır. İkinci olarak sıcaklık artışına paralel olarak membran kalınlığının azalması, polimer zincirlerinin daha kompakt bir yapıda paketlenmesini sağlar. Zincirler arası mesafenin azalması, moleküller arası ikincil kuvvetlerin etkileşimini güçlendirerek yapının mekanik mukavemetine doğrudan katkı sunar.

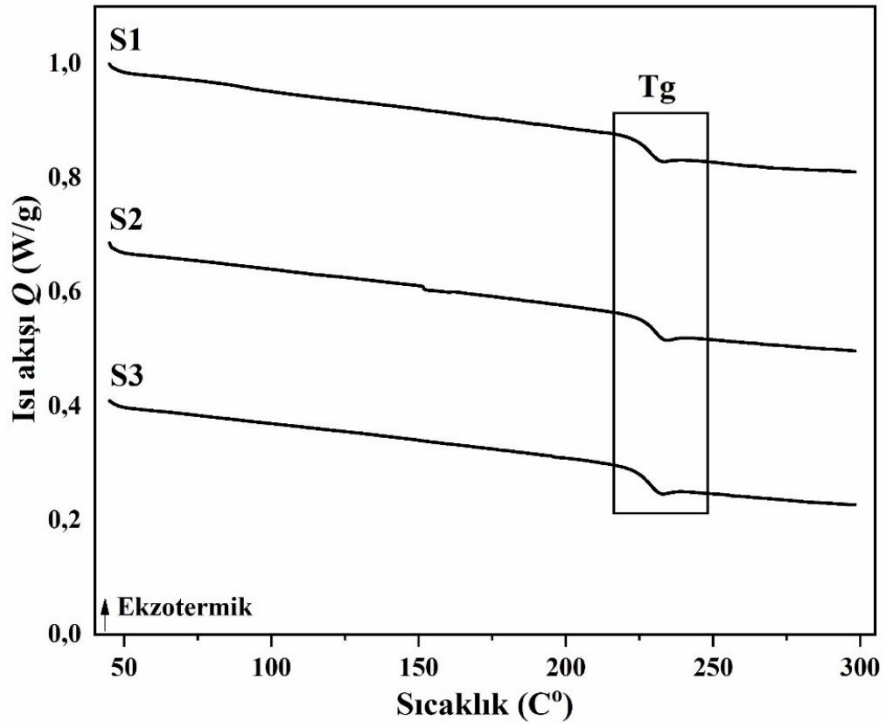
Benzer şekilde, malzemenin esnekliğini ifade eden kopma uzaması değerlerinde de sıcaklıkla doğru orantılı bir iyileşme kaydedilmiştir. S1 membranında yaklaşık %10 olan uzama değeri, S2’de %14’e ve S3’te %19’un üzerine çıkmıştır. Bu artışta, yüksek döküm sıcaklığının polimer zincirlerine kazandırdığı termal hareketlilik etkilidir. Zincirler, katılaşma öncesinde gerilmeleri sönmüleyerek daha rastgele ve esnek bir konformasyonda düzenlenme fırsatı bulur. Buna ek olarak, artan moleküller arası kuvvetler yapının bütünlüğünü koruyarak mikro çatlakların ilerlemesini engeller. Böylece malzemenin kopmadan önce daha fazla deforme olabilmesine ve dolayısıyla daha yüksek süneklik sergilemesine olanak tanır.



Şekil 2.8: Farklı döküm sıcaklıklarında üretilen S1, S2 ve S3 membranlarının çekme dayanımı (ÇD) ve kopma anındaki uzama (KU) değerleri.

Membranların termal davranışını gösteren DSC termogramlarında (Şekil 2.9), amorf PES polimerinin camsı geçiş sıcaklığına (T_g) karşılık gelen endotermik değişim 225 °C civarında gözlemlenmiştir. Her üç membran için de T_g değerlerinin birbirine çok yakın olması ve saf PES literatür verileriyle örtüşmesi, uygulanan farklı döküm

sıcaklıklarının polimerin kimyasal yapısında veya termal kararlılığında herhangi bir bozunmaya yol açmadığını kanıtlamaktadır. Bu bulgu, performans farklılıklarının kimyasal değişimlerden değil, tamamen fiziksel morfolojideki değişimlerden kaynaklandığını doğrulayan FTIR sonuçlarını desteklemektedir.



Şekil 2.9: Farklı döküm sıcaklıklarında üretilen S1, S2 ve S3 membranlarının DSC termogramları.

2.4.5 Optimum döküm sıcaklığının belirlenmesi ve platform performansı

Döküm sıcaklığının, membranın hem yapısal hem de performans özellikleri üzerinde belirleyici etkilere sahip olduğu analizlerle gösterilmiştir. Bir sonraki optimizasyon adımı için en uygun sıcaklığı belirlemek adına, elde edilen veriler bütüncül bir yaklaşımla değerlendirilmiştir.

Analizler sonucunda, üretilen tüm membranların (S1, S2, S3) hedeflenen %90 BSA tutma eşiğini başarıyla geçtiği görülmüş ve bu nedenle optimum noktanın belirlenmesinde saf su akısı ayırt edici faktör olmuştur. S3 (90 °C) membranı, yüzeyde oluşan yoğun kabuk tabakası nedeniyle $98 \text{ L m}^{-2} \text{ sa}^{-1}$ gibi düşük bir akı sergilerken S1 (30 °C) membranı $192 \text{ L m}^{-2} \text{ sa}^{-1}$ değeriyle kabul edilebilir bir performans sunsa da operasyonel verimlilik açısından S2'nin gerisinde kalmıştır. Buna karşılık S2 (60 °C)

membranı, yüksek seçicilik kriterini koruyarak $238 \pm 29 \text{ L m}^{-2} \text{ sa}^{-1}$ ile serinin en yüksek akı değerine ulaşmış ve optimum üretim koşulu olarak belirlenmiştir.

Bu değerler, aynı zamanda geliştirilen 3B yazıcı tabanlı üretim platformunun başarısını somut bir şekilde ortaya koymaktadır. Endüstriyel uygulamalarda kullanılan ticari PES UF membranları incelendiğinde, %90 üzeri BSA tutma şartını sağlayan membranların saf su akılarının genellikle $50\text{-}200 \text{ L m}^{-2} \text{ sa}^{-1}$ aralığında değiştiği görülür [47,153,159-161]. Platformun sağladığı hassas sıcaklık kontrolü ile üretilen S2 membranı, ticari muadilleriyle rekabet edebilen, hatta akı performansı açısından onları geride bırakan bir sonuç sergilemiştir.

Elde edilen bu yüksek performans kararlılığı, platformun üstün termal stabilitesi ile doğrudan ilişkilidir. Literatürdeki geleneksel manuel yöntemlerde döküm işlemi genellikle kontrolsüz ortam sıcaklığında gerçekleştirilir sıcaklık kontrolünün hedeflendiği durumlarda ise kurulan harici sistemlerdeki termal dalgalanmalar ve homojen olmayan ısı dağılımı tekrarlanabilirliği ciddi şekilde sınırlar. Buna karşın, bu çalışmada kullanılan entegre platformun sunduğu $0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ hassasiyet, optimum faz ayırma koşullarının döküm yüzeyinin her noktasında hatasız ve kararlı bir şekilde uygulanmasını sağlamıştır. Çalışmada $30, 60$ ve $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gibi geniş bir aralık taranmış olsa da platformun hassasiyeti, gelecekteki araştırmacıların optimum nokta civarında (örneğin $50\text{-}70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bandında) çok daha dar aralıklarda ince ayar çalışmaları yaparak performansı maksimize etmelerine olanak tanır. Sonuç olarak hem yüksek akı hem de yüksek tutma kriterlerini en iyi şekilde karşılayan $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$, bir sonraki optimizasyon adımı olan çekim hızının incelenmesi için en uygun (optimum) döküm sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

2.4.6 Çekim hızının membran yapısına etkisi

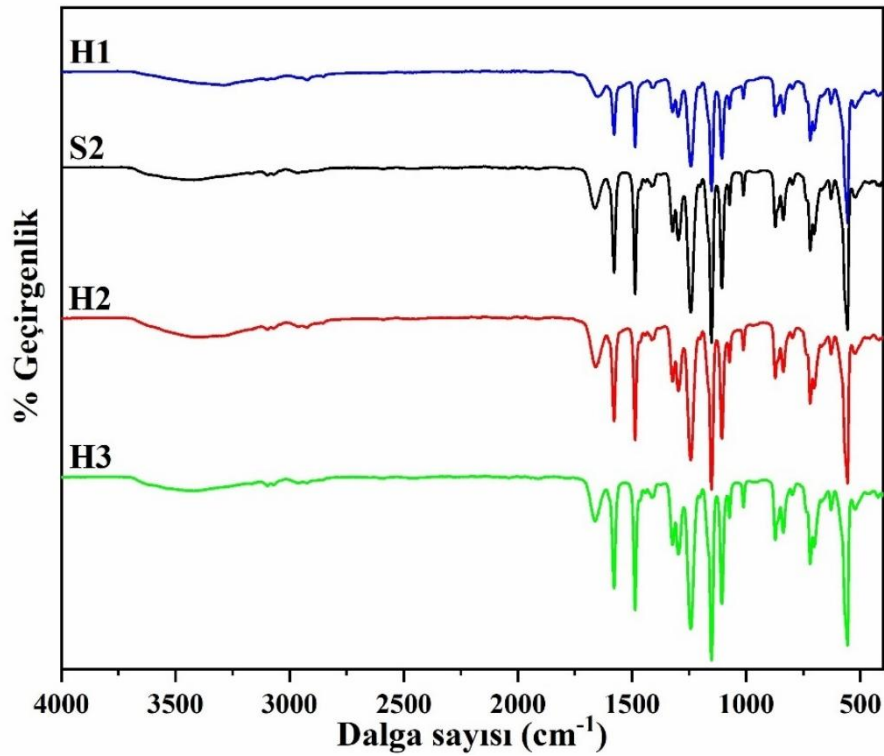
Optimizasyon sürecinin ikinci aşamasında, önceki bölümde optimum olarak belirlenen $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ döküm sıcaklığı sabit tutularak, membran çekim hızının etkileri incelenmiştir. Çekim hızı polimer çözeltisinin maruz kaldığı kayma gerilimini ve filmin koagülasyon banyosuna girmeden önceki yüzey buharlaşma süresini belirleyen kritik bir kinetik parametredir [25]. Endüstriyel uygulamalarda bu hız, polimerin faz ayırma karakteristiğine göre 17 mm s^{-1} (selüloz asetat gibi yavaş sistemler) ile 166 mm s^{-1} (PES, PSf gibi hızlı sistemler) arasında değişmektedir [29,157,164].

Çalışmada kullanılan 3B yazıcı platformu teknik olarak 500 mm s^{-1} hıza ulaşabilme kapasitesine sahip olsa da metodolojinin uygulanabilirliğini korumak ve literatür verileriyle tutarlı bir aralıkta kalmak amacıyla, cihazın varsayılan yazılım ayarlarındaki standart hız ($\%100 = 130 \text{ mm s}^{-1}$) referans sınır olarak kabul edilmiştir. Bu strateji doğrultusunda referans membran S2'nin üretildiği 65 mm s^{-1} ($\%50$) hızın yanı sıra, bu değerin alt ve üst kademelerini temsil eden $32,5 \text{ mm s}^{-1}$ (H1, $\%25$), $97,5 \text{ mm s}^{-1}$ (H2, $\%75$) ve 130 mm s^{-1} (H3, $\%100$) olmak üzere dört farklı hız seviyesinde membran setleri üretilmiştir (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2: Farklı çekim hızlarında üretilen membranların üretim parametreleri.

Membran Kodu	Üretim Sıcaklığı (°C)	Üretim Hızı (mm s ⁻¹)	Koagülasyon Banyo Sıcaklığı (°C)	Aplikatör Aralığı (μm)
H1	60	32,5	30	200
S2	60	65	30	200
H2	60	97,5	30	200
H3	60	130	30	200

Farklı çekim hızlarının polimerin kimyasal bütünlüğü üzerinde herhangi bir bozucu etkisi olup olmadığını doğrulamak amacıyla FTIR-ATR analizi yapılmıştır. Üretilen membranların karşılaştırmalı spektrumları Şekil 2.10'da gösterilmiştir.

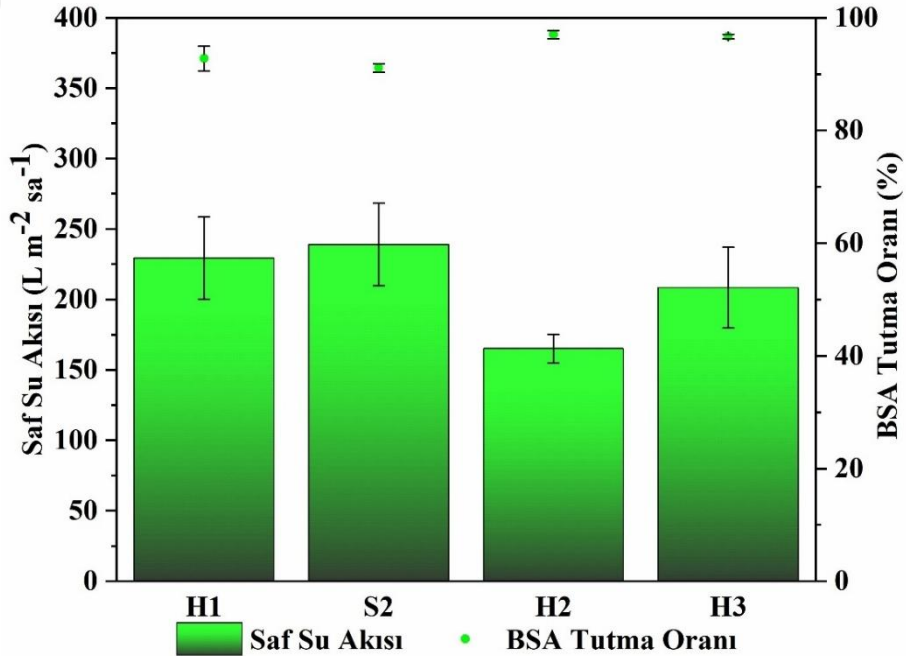


Şekil 2.10: Farklı çekim hızlarında üretilen membranların FTIR spektrumları.

Spektrumlar incelendiğinde (Şekil 2.10), test edilen dört farklı hızda üretilen membranların pik konumlarının ve şiddetlerinin birbiriyle ve saf PES yapısıyla birebir örtüştüğü görülmektedir. Tüm numunelerde PES'e özgü karakteristik bantlar korunmuş olup, herhangi bir yeni pik oluşumu veya kayma gözlenmemiştir. Bu bulgu, $32,5 \text{ mm s}^{-1}$ 'den 130 mm s^{-1} 'ye kadar değişen mekanik çekim hızlarının, polimerde herhangi bir kimyasal değişime veya bozunmaya yol açmadığını kanıtlamaktadır. Sonuç olarak, bu aşamada gözlemlenecek performans farklılıklarının kimyasal faktörlerden değil, tamamen kayma gerilimi ve buharlaşma süresine bağlı fiziksel morfoloji değişimlerinden kaynaklandığı göstermiştir.

2.4.7 Çekim hızının filtrasyon performansına etkisi

Optimizasyon aşamasının ikinci adımı olarak, $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lik optimum döküm sıcaklığı sabit tutularak membran çekim hızının filtrasyon performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, H1 ($32,5 \text{ mm s}^{-1}$), H2 ($97,5 \text{ mm s}^{-1}$) ve H3 (130 mm s^{-1}) membranlarının saf su akısı ve BSA tutma oranı performansları test edilmiş S2 (65 mm s^{-1}) membranı referans olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Şekil 2.11'de gösterilmiştir.



Şekil 2.11: Çekim hızının membranların saf su akısı ve BSA tutma üzerindeki etkisi.

Analiz sonuçlarına göre, referans membran S2 (65 mm s^{-1}) $238 \pm 29 \text{ L m}^{-2} \text{ sa}^{-1}$ akı ve %91,0 BSA tutma oranı sergilemişken, daha düşük hızda üretilen H1 ($32,5 \text{ mm s}^{-1}$)

membranı $229 \pm 28 \text{ L m}^{-2} \text{ sa}^{-1}$ akı ve %94,2 tutma oranına ulaşmıştır. Hızın artırıldığı H2 ($97,5 \text{ mm s}^{-1}$) kodlu numunede, akı değeri $165 \pm 11 \text{ L m}^{-2} \text{ sa}^{-1}$ seviyesine gerilemekle birlikte BSA tutma oranı %96,1'e yükselmiştir. En yüksek hızdaki H3 (130 mm s^{-1}) numunesinde ise akı tekrar $207 \pm 28 \text{ L m}^{-2} \text{ sa}^{-1}$ seviyesine çıkarken tutma oranı %92,8 olarak ölçülmüştür. Genel tablo incelendiğinde, akı değerlerinde kısmi dalgalanmalar görölse de tüm membranların kritik %90 BSA tutma eşiğini başarıyla geçtiği ve performans değerlerinin birbirine oldukça yakın seyrettiği görölmektedir.

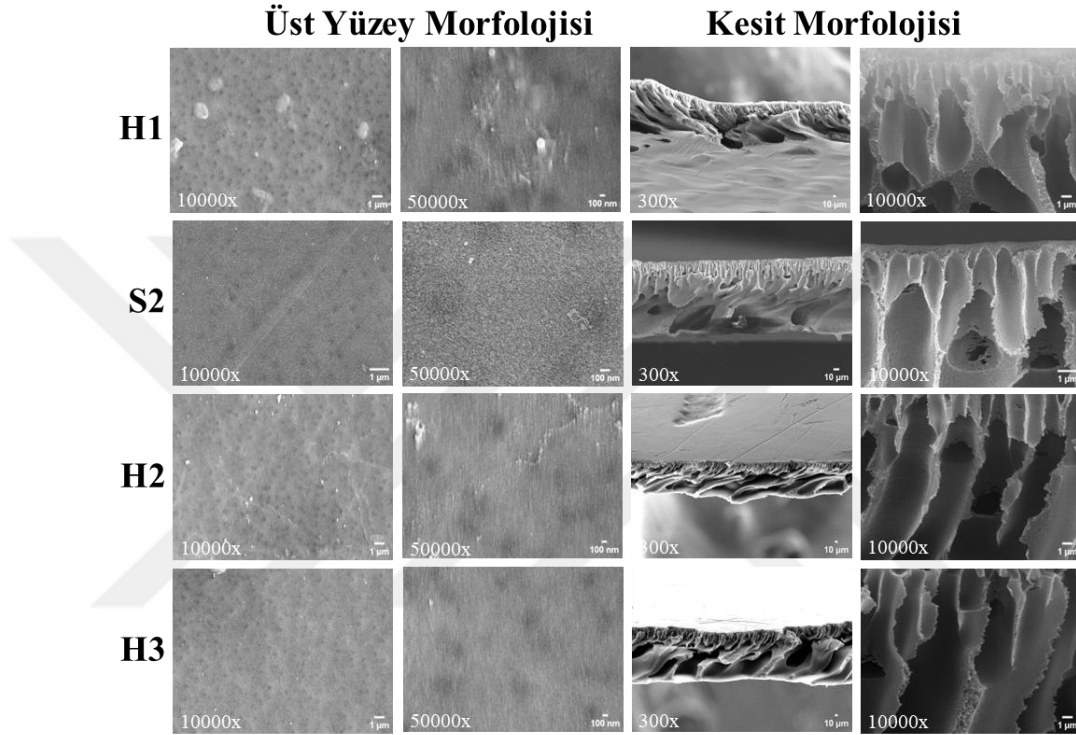
Performans parametrelerinin birbirine yakın seyretmesi ve membran yapısında radikal değişimlerin gözlenmemesi, bu çalışmada tercih edilen hız aralığının niteliği ile doğrudan ilişkilidir. Kullanılan 3B yazıcı tabanlı platform, teknik olarak 1 mm s^{-1} gibi çok düşük hızlara inebilme veya 500 mm s^{-1} gibi yüksek hızlara çıkabilme kapasitesine sahiptir. Ancak bu çalışmada, çok düşük hızlarda oluşabilecek aşırı çözücü buharlaşması veya çok yüksek hızlardaki aşırı kayma gerilimi gibi membran bütünlüğünü riske atacak uç değerlerden kaçınılmıştır. Bunun yerine, metodolojinin tekrarlanabilirliğini artırmak adına cihazın varsayılan yazılım ayarlarında büyük bir değişikliğe gidilmeden, standart hız kademeleri (varsayılan, %25, 50, 75 ve 100) tercih edilmiştir. Seçilen bu orta segment hız aralığı, membranın aktif tabaka morfolojisini dramatik şekilde değiştirmemiş ve bu durum seçicilik performansının tüm numunelerde stabil kalmasını sağlamıştır.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, geliştirilen üretim platformunun yüksek performanslı membran üretimindeki başarısı açıkça görölmektedir. Test edilen tüm hızlarda üretilen membranların saf su akıları ($165\text{-}238 \text{ L m}^{-2} \text{ sa}^{-1}$) ve BSA tutma oranları (%90 üzeri), literatürde yüksek performanslı ticari PES UF membranları için rapor edilen $50\text{-}200 \text{ L m}^{-2} \text{ sa}^{-1}$ aralığının üzerinde yer almaktadır. Bu veriler, geliştirilen metodoloji ile üretilen membranların sadece laboratuvar ölçeğinde değil, ticari standartlarda da rekabetçi bir performans sergilediğini göstermektedir.

2.4.8 Çekim hızının morfolojik özellikler ve yüzey ıslanabilirliği üzerindeki etkisi

Filtrasyon performansında gözlemlenen karmaşık akı-hız ilişkisinin yapısal temellerini aydınlatmak amacıyla membranların kesit ve yüzey morfolojileri ile ıslanabilirlik özellikleri incelenmiştir. Şekil 2.12'deki kesit görüntüleri, tüm hızlarda üretilen membranların $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ döküm sıcaklığının etkisiyle parmak benzeri makro boşluklara sahip tipik asimetrik yapıyı koruduğunu göstermektedir. Aynı zamanda,

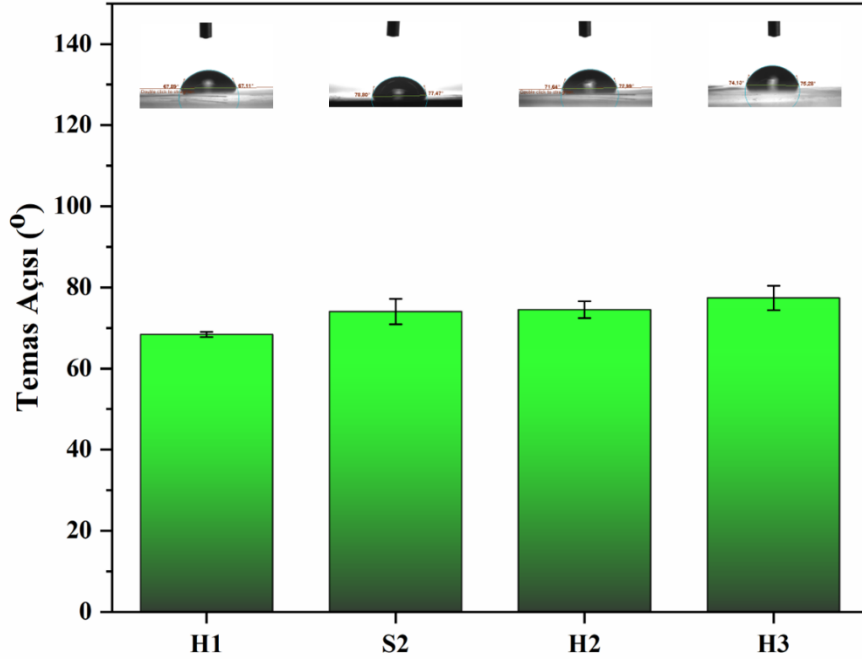
kesit görüntülerinden elde edilen kalınlık verileri, akı davranışını açıklayan kritik detaylar da sunmaktadır. Çekim hızı $32,5 \text{ mm s}^{-1}$ 'den (H1) 65 mm s^{-1} 'ye (S2) ve ardından $97,5 \text{ mm s}^{-1}$ 'ye (H2) çıkarıldığında, artan kayma geriliminin polimer çözeltisini inceltmesi sonucu ortalama membran kalınlığı sırasıyla 122 (H1), 117 (S2) ve $108 \mu\text{m}$ (H2) gerilemiştir. H1'den S2'ye geçişte gözlemlenen akı artışı, azalan kalınlığın hidrolik direnci düşürmesiyle ilişkili olabilir.



Şekil 2.12: Farklı çekim hızlarında üretilen membranların yüzey ve kesit SEM görüntüleri. Ölçülen ortalama membran kalınlıkları: H1: $122 \mu\text{m}$, S2: $117 \mu\text{m}$, H2: $108 \mu\text{m}$, H3: $149 \mu\text{m}$.

Bununla birlikte, en ince yapıya sahip H2 membranının ($108 \mu\text{m}$) en düşük akıyı sergilemesi ve en yüksek hızdaki H3 membranının (130 mm s^{-1}) kalınlığının tekrar $149 \mu\text{m}$ seviyesine yükselmesi, sürecin karmaşıklığını göstermektedir. H2 numunesindeki düşük akı, yüksek kayma gerilimi altında polimer zincirlerinin akış yönünde aşırı hizalanarak (oryantasyon) daha dolambaçlı ve sıkı bir gözenek yolu oluşturmaya neden olabilmektedir. H3 numunesindeki kalınlık artışı ise bu hızda sürüklenme akışı mekanizmasının baskın hale gelmesi ve aplikatör altından daha fazla malzeme taşınmasıyla açıklanabilir. Bu durum, membran üretiminin hidrodinamik açıdan ne kadar hassas bir süreç olduğunu ortaya koymaktadır. Dolayısıyla 3B yazıcı platformu ile üretim parametreleri yüksek hassasiyetle kontrol edilse dahi yüksek

hızlarda polimer çözeltisinin reolojik davranışı ve ortam koşulları gibi dış etkenler, nihai membran yapısında beklenmedik değişimlere yol açabilmektedir. Yine de H3'ün kalın yapısına rağmen H2'den daha yüksek akı vermesi, hızlı sürüklenmenin zincir hizalanmasını bozarak daha geçirgen bir yapı oluşturduğunu düşündürmektedir.

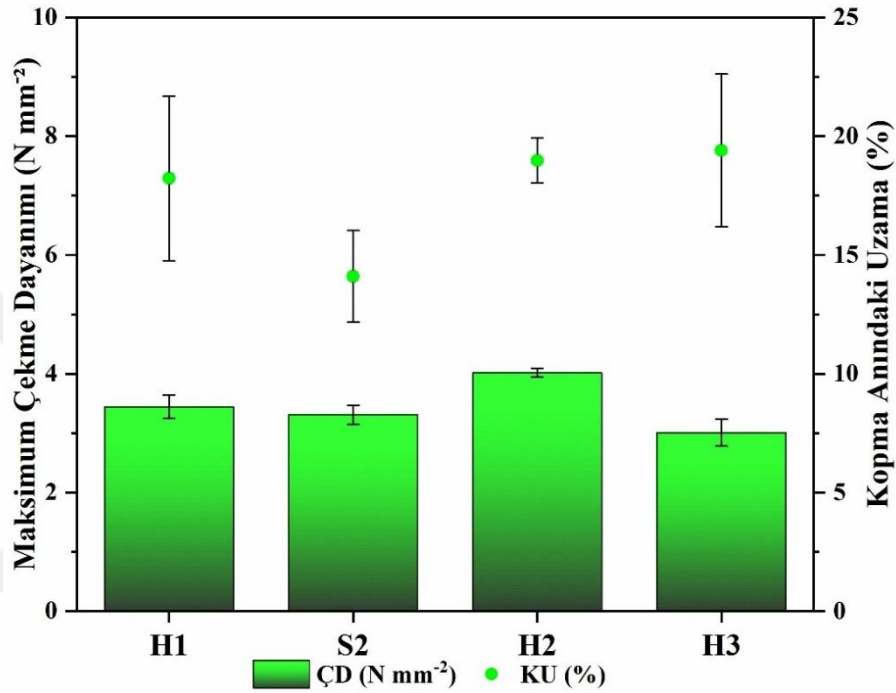


Şekil 2.13: Farklı çekim hızlarında üretilen membranların statik su temas açısı değerleri.

Üst yüzey SEM görüntüleri ve Şekil 2.13'teki temas açısı verileri, membranın kimyasal ve yüzeysel kararlılığını destekler. Tüm hızlarda yüzey morfolojisinin yapısını koruduğu ve gözenek yapısında belirgin bir değişim olmadığı görülmektedir. Temas açısı analizlerine bakıldığında, temas açısı değerleri H1 numunesinde 68°, referans S2 numunesinde 74°, H2 numunesinde 75° ve en yüksek hızdaki H3 numunesinde ise 77° olarak ölçülmüştür. Değerler analiz edildiğinde, hız artışıyla birlikte temas açısında çok sınırlı bir yükselme eğilimi görülse de sonuçların genel olarak birbirine yakın bir aralıkta seyretmesi, çekim hızının hidrofilik katkı maddesi dağılımını radikal bir şekilde değiştirmediğini göstermektedir. Yüzey özelliklerindeki bu kararlılık, membran kesit yapısı hidrodinamik etkenlerle değişse bile, tüm hızlarda elde edilen %90'ın üzeri tutarlı BSA tutma oranı elde edilmesinin temel nedenidir.

2.4.9 Çekim hızının mekanik ve termal özellikler üzerindeki etkisi

Çekim hızının, membranların sadece morfolojik ve filtrasyon performansını değil, aynı zamanda pratik uygulamalardaki dayanıklılıklarını belirleyen mekanik ve termal özelliklerini de etkileyip etkilemediği incelenmiştir. Farklı hızlarda üretilen membranların mekanik test sonuçları Şekil 2.14'te, termal davranışları ise Şekil 2.15'te gösterilmiştir.

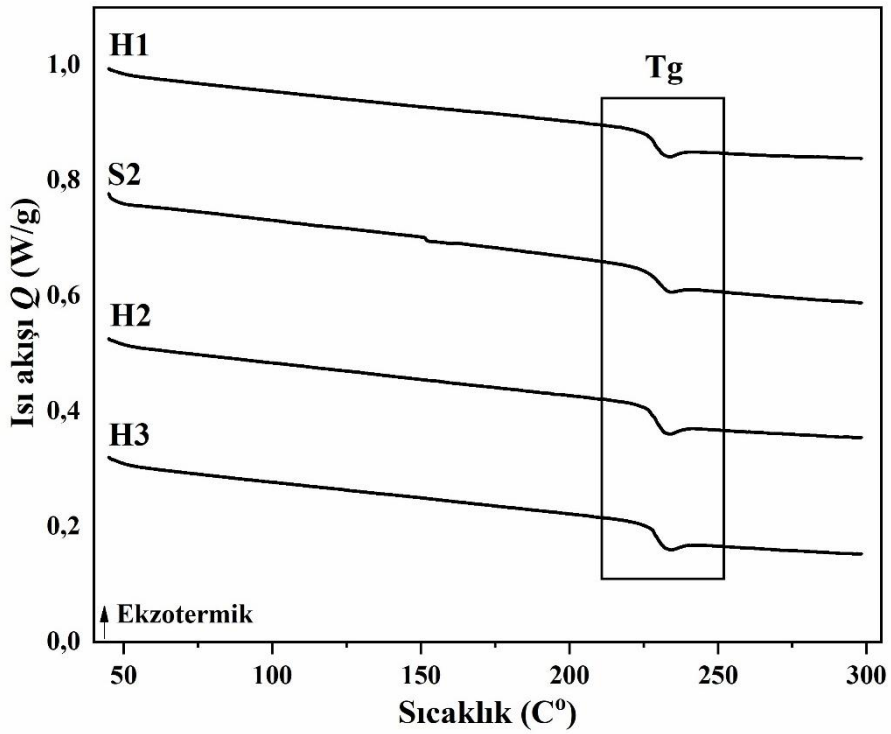


Şekil 2.14: Farklı çekim hızlarında üretilen membranların çekme dayanımı (ÇD) ve kopma anındaki uzama (KU) değerleri.

Şekil 2.14'teki mekanik analiz verileri incelendiğinde, en düşük hızda ($32,5 \text{ mm s}^{-1}$) üretilen H1 membranı $3,5 \text{ N mm}^{-2}$ çekme dayanımı ve %18 kopma uzaması sergilerken, referans S2 (65 mm s^{-1}) membranında dayanım $3,3 \text{ N mm}^{-2}$, uzama ise %14 olarak ölçülmüştür. Hızın $97,5 \text{ mm s}^{-1}$ 'ye çıkarıldığı H2 membranında, çekme dayanımı $4,0 \text{ N mm}^{-2}$ ile serinin en yüksek değerine ulaşmış, kopma uzaması da %19 seviyesini korumuştur. Bu artış, yüksek kayma geriliminin polimer zincirlerini akış yönünde hizalaması (oryantasyon) ve zincirler arası mesafeyi azaltarak moleküller arası kuvvetleri güçlendirmesi ile açıklanır. En yüksek hızdaki (130 mm s^{-1}) H3 numunesinde ise dayanım değeri $3,0 \text{ N mm}^{-2}$ seviyesine gerilemiştir. H3 membranının H2'ye göre daha kalın bir kesite ($149 \text{ }\mu\text{m}$) sahip olması, polimer zincirlerinin paketlenme yoğunluğunu azaltmış ve zincirler arasındaki etkileşim mesafesini

artırmıştır. Kalınlığın artmasıyla zayıflayan moleküller arası kuvvetler, materyalin yük taşıma kapasitesini düşürerek dayanımda azalmaya neden olmuştur. Genel tablo değerlendirildiğinde, çekme dayanımı değerlerinin 3-4 N mm⁻² bandında dalgalanması, üretim hızındaki artışın materyalin yapısal sağlamlığını radikal şekilde değiştirmediğini, kopma uzamasındaki yüksek değerler ise esnekliğin korunduğunu gösterir.

Mekanik analizleri destekler nitelikteki termal karakterizasyon sonuçları ise Şekil 2.15'te yer almaktadır. DSC termogramları incelendiğinde, tüm membran numuneleri için amorf PES'in, T_g değeri yaklaşık 225 °C civarında olduğu görülmektedir. H1, S2, H2 ve H3 membranlarının tamamında T_g değerlerinin birbirine oldukça yakın olması ve saf polimerin karakteristik özellikleriyle örtüşmesi, uygulanan farklı çekim hızlarının ve buna bağlı değişen kayma gerilimlerinin, polimerin kimyasal yapısında veya termal kararlılığında herhangi bir bozunmaya yol açmadığını göstermektedir.



Şekil 2.15: Farklı çekim hızlarında üretilen membranların DSC termogramları.

2.4.10 Optimum çekim hızının belirlenmesi ve platform performansı

Bölüm genelinde sunulan bulgular değerlendirildiğinde, incelenen çekim hızı aralığının 32,5-130 mm s⁻¹ hızlarda değişen membranların kimyasal yapısında, termal kararlılığında veya mekanik bütünlüğünde radikal bir değişime yol açmadığı

görülmüştür. Kullanılan 3B yazıcı platformu teknik olarak düşük 1 mm s^{-1} veya yüksek 500 mm s^{-1} hızlara çıkabilme kapasitesine sahip olsa da bu çalışmada cihazın varsayılan çalışma aralıklarına sadık kalınarak proses kararlılığı hedeflenmiştir. Membran morfolojisinde keskin ve radikal dönüşümlerin (aşırı buharlaşma veya yüksek zincir oryantasyonu gibi) ancak bu uç hız değerlerinde gerçekleşeceği bilinmekle birlikte, tercih edilen orta segment hızlarda üretilen tüm membranlar (H1, S2, H2 ve H3), kabul edilebilir sınırlar içinde ve birbirine yakın performanslar sergilemiştir.

Üretilen tüm membranlar %90 üzerindeki BSA tutma oranları, $3\text{-}4 \text{ N mm}^{-2}$ aralığındaki mekanik dayanımları ve kararlı camsı geçiş sıcaklığı değerleri ile başarılı birer UF membran karakteri sergiler. Bu genel başarı tablosu içinde optimum koşulu belirleyen ayırt edici faktör ise hidrolik verimlilik olmuştur.

Analizler, referans koşul olan S2 (65 mm s^{-1}) membranının $238 \text{ L m}^{-2} \text{ sa}^{-1}$ saf su akışı ve %91,0 BSA tutma oranı ile en ideal dengeyi sunduğunu göstermiştir. Bu aşamada test edilen daha düşük veya daha yüksek çekim hızlarının hiçbirisi, referans membrandan daha yüksek bir akı performansı sağlayamamıştır. Bu nedenle, mevcut en yüksek performansı korumak amacıyla bir sonraki aşama olan koagülasyon banyosu sıcaklığı optimizasyonuna, 60°C döküm sıcaklığı ve 65 mm s^{-1} çekim hızı sabit parametreleri ile devam edilmesine karar verilmiştir.

2.4.11 Koagülasyon banyo sıcaklığının membran yapısına etkisi

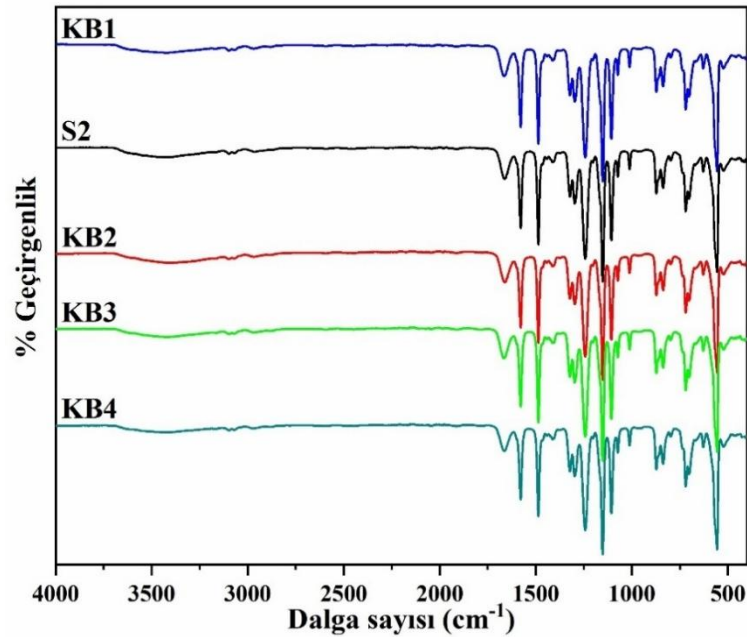
Optimizasyon sürecinin üçüncü aşamasında, önceki adımlarda belirlenen 60°C döküm sıcaklığı ve 65 mm s^{-1} çekim hızı sabit tutularak faz ayırma kinetiğini yöneten en kritik parametrelerden biri olan koagülasyon banyosu sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Deney setinin tasarımında, referans olarak kullanılan 30°C (S2) sıcaklığının yanı sıra daha yavaş faz ayırma kinetiğinin etkilerini gözlemlemek amacıyla bu değerin altında 20°C (KB1) ve döküm sıcaklığına (60°C) kadar kademeli artışın etkisini analiz etmek amacıyla 40°C (KB2), 50°C (KB3) ve 60°C (KB4) olmak üzere geniş bir aralıkta membran setleri üretilmiştir. Döküm çözeltisi ile koagülasyon banyosunu aynı sıcaklığa getirilerek termal farkın ortadan kalktığı izotermal daldırma koşullarının membran yapısı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla üst sınır sıcaklığı özellikle 60°C seçilmiştir. Literatür verileri, artan banyo sıcaklığının çözücü/çözücü olmayan arasındaki difüzyon hızını artırarak faz ayırma hızlandırdığını bu durumun genellikle

akıyı artırırken seçicilikte (BSA tutma oranında) düşüşe neden olabileceğini öngörür [1,163-166]. Çizelge 2.3'te üretilen membranların üretim koşulları gösterilmiştir.

Çizelge 2.3: Farklı koagülasyon banyo sıcaklığında üretilen membranların üretim parametreleri.

Membran Kodu	Üretim Sıcaklığı (°C)	Üretim Hızı (mm s ⁻¹)	Koagülasyon Banyo Sıcaklığı (°C)	Aplikatör Aralığı (µm)
KB1	60	65	20	200
S2	60	65	30	200
KB2	60	65	40	200
KB3	60	65	50	200
KB4	60	65	60	200

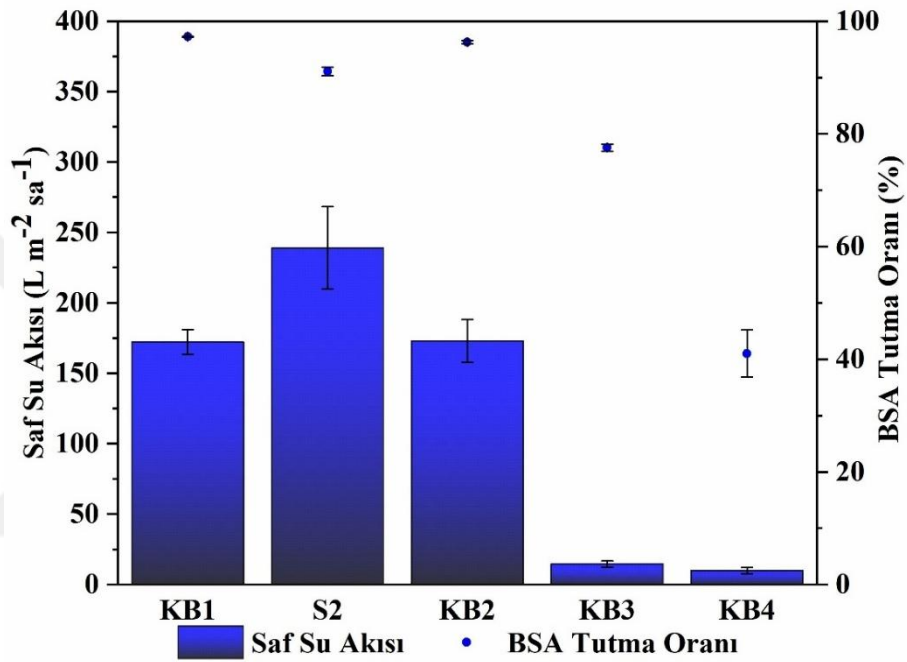
Uygulanan geniş sıcaklık aralığının polimer stabilitesi üzerindeki etkisini doğrulamak amacıyla gerçekleştirilen FT-IR analizleri, Şekil 2.16'da sunulmuştur. Spektrumlar incelendiğinde, 20 ile 60 °C arasında üretilen tüm membranların karakteristik PES piklerini koruduğunu ve spektral profillerin birbiriyle birebir örtüştüğü görülmektedir. Herhangi bir yeni bağ oluşumu veya kimyasal bozunma gözlenmemesi, önceki bölümlerdeki bulguları destekler. Bu durum, koagülasyon banyosu sıcaklığının polimerin kimyasal yapısını etkilemediğini, dolayısıyla bu aşamada gözlemlenecek performans farklılıklarının tamamen faz ayırma kinetiğine bağlı fiziksel morfoloji değişimlerinden kaynaklandığını gösterir.



Şekil 2.16: Farklı koagülasyon banyo sıcaklığında üretilen membranların FT-IR spektrumu.

2.4.12 Koagülasyon banyo sıcaklığının filtrasyon performansına etkisi

Optimizasyon sürecinin üçüncü aşamasında, sabit döküm sıcaklığı (60 °C) ve çekim hızı (65 mm s⁻¹) altında, faz ayırma kinetiğini yöneten koagülasyon banyosu sıcaklığının etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, 20 (KB1), 40 (KB2), 50 (KB3) ve 60 °C (KB4) sıcaklıklarında yeni membran setleri üretilmiş ve elde edilen sonuçlar önceki aşamada 30 °C koşulunda üretilen ve optimum kabul edilen referans membran (S2) verileriyle karşılaştırmalı olarak Şekil 2.17’de sunulmuştur.



Şekil 2.17: Koagülasyon banyo sıcaklığının membranların saf su akısı ve BSA tutma oranı üzerindeki etkisi.

Analiz verileri, banyo sıcaklığının performans üzerinde doğrusal olmayan bir etki yarattığını göstermektedir. Saf su akısı incelendiğinde, banyo sıcaklığı 20 °C’den (KB1) referans değer olan 30 °C’ye (S2) çıktığında, akının 172 ± 9 L m⁻² sa⁻¹ seviyesinden 238 ± 29 L m⁻² sa⁻¹ değerine yükseldiği görülmektedir. Ancak sıcaklık 40 °C’ye (KB2) çıkarıldığında, akı tekrar KB1 ile benzer seviyelere (172 ± 16 L m⁻² sa⁻¹) gerilemiştir. Sıcaklığın döküm sıcaklığına yaklaştığı ve eşitlendiği 50 (KB3) ve 60 °C (KB4) koşullarında ise dramatik bir düşüş yaşanarak akı değerleri sırasıyla 14 ± 3 ve 9 ± 3 L m⁻² sa⁻¹ gibi ihmal edilebilir seviyelere inmiştir. Bu durum, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen aşırı hızlı faz ayrımının, yüzeyde çok yoğun ve geçirimsiz bir kabuk tabakası oluşturarak su geçişini hidrolik olarak engellemesiyle açıklanmaktadır.

Seçicilik performansını gösteren BSA tutma oranları da benzer bir eğilim çizmiştir. En düşük sıcaklık olan 20  C’de (KB1) %97,5   0,3 ile en yüksek tutma oranı elde edilirken, referans S2 (%91,0) ve KB2 (%96,4) numuneleri de UF standartlarını karşılayan yüksek performans sergilemiştir. Buna karşılık, akının dramatik şekilde düştüğü yüksek sıcaklıklarda (KB3 ve KB4), BSA tutma oranı da sırasıyla %77,8 ve 41,6 seviyelerine düşerek başarısız olmuştur. Bu veri, yüksek banyo sıcaklıklarının membranda hem geçirimsiz bir yüzey hem de yapısal heterojenlik yaratarak işlevselliği bozduğunu kanıtlamaktadır [167].

Sonuç olarak, test edilen yeni sıcaklıklarda da (20, 40, 50 ve 60  C), referans S2 membranının (30  C) sunduğu 238 L m⁻² sa⁻¹ yüksek akı değerine ulaşılamamıştır.

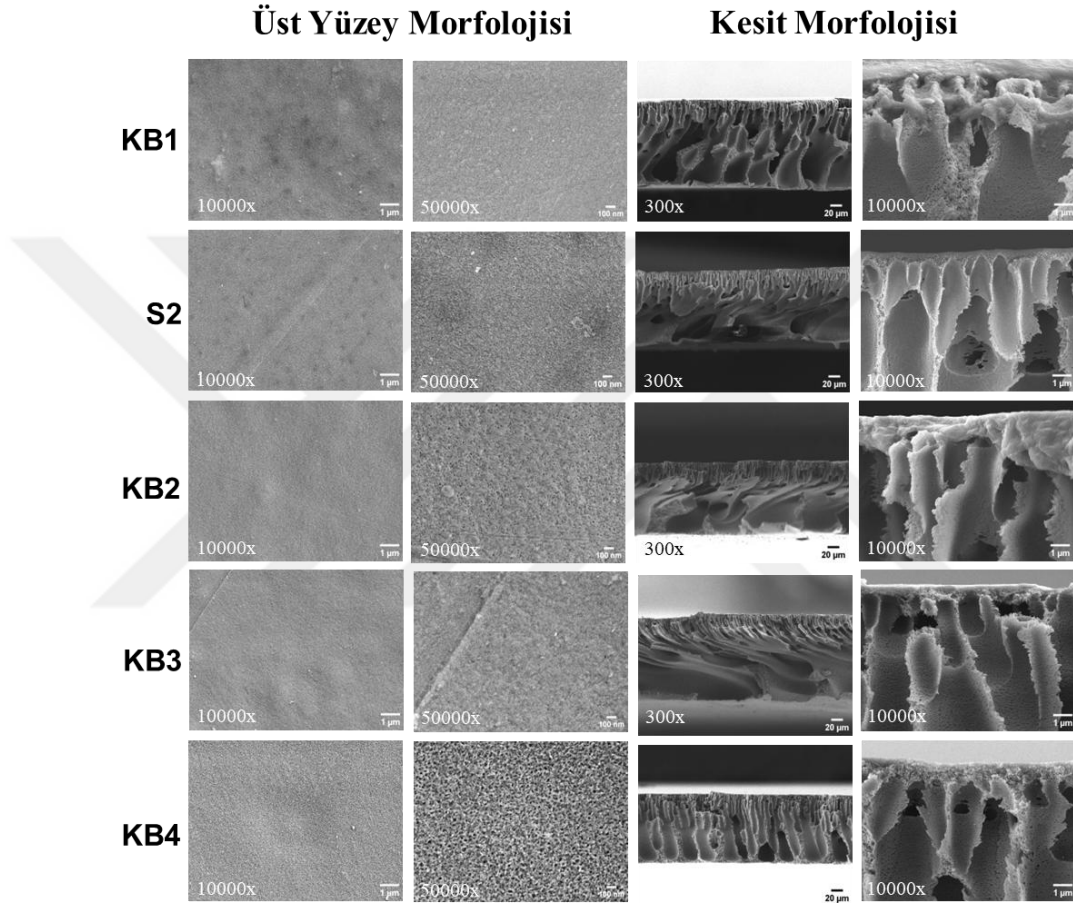
2.4.13 Koagülasyon banyo sıcaklığının morfolojik özellikler ve yüzey ıslanabilirliği üzerindeki etkisi

Koagülasyon banyosu sıcaklığının membran morfolojisi üzerindeki etkisi, şekil 2.18’de sunulan SEM görüntüleri üzerinden ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Literatürdeki genel görüş, artan banyo sıcaklığının çözücü ve çözücü olmayan arasındaki kütle transferini hızlandırarak anlık faz ayrımını teşvik edeceği, bunun da daha açık gözenekli bir yapı ve artan saf su akısı ile sonuçlanacağı yönündedir. Ancak bu çalışmada, banyo sıcaklığının 40  C ve zerine (KB2, KB3, KB4) ıkarılmasıyla literatürdeki bu genel beklentinin aksine, akı değerlerinin dramatik şekilde düştüğü gözlemlenmiştir. Bu aykırı durumun yapısal nedenleri, yüzey ve kesit morfolojilerindeki değişimlerle açıklanmaktadır.

Düşük sıcaklıklarda (20 ve 30  C) retilen membranlar, literatürle uyumlu şekilde ince bir st deri tabakası ve hemen altından başlayan düzenli parmak benzeri boşluklar sergilemektedir. Ancak sıcaklık 40  C ve üzerine (zellikle 50 ve 60  C) ıkarıldığında, membran yapısında kritik bir dönüşüm gözlemlenmiştir.

Yüksek büyütmeli (10.000x) kesit görüntüleri incelendiğinde, KB3 ve KB4 numunelerinde aktif st tabakanın belirgin şekilde kalınlaştığı ve yoğunlaştığı dikkat çekmektedir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen aşırı hızlı çözücü değişimi, polimer zincirlerinin yüzeyde aniden çökmesine neden olmuş ve bu termal çok etkisi gözenek oluşumuna fırsat tanımadan yüzeyde kalın ve geçirimsiz bir polimer bariyeri oluşturmuştur.

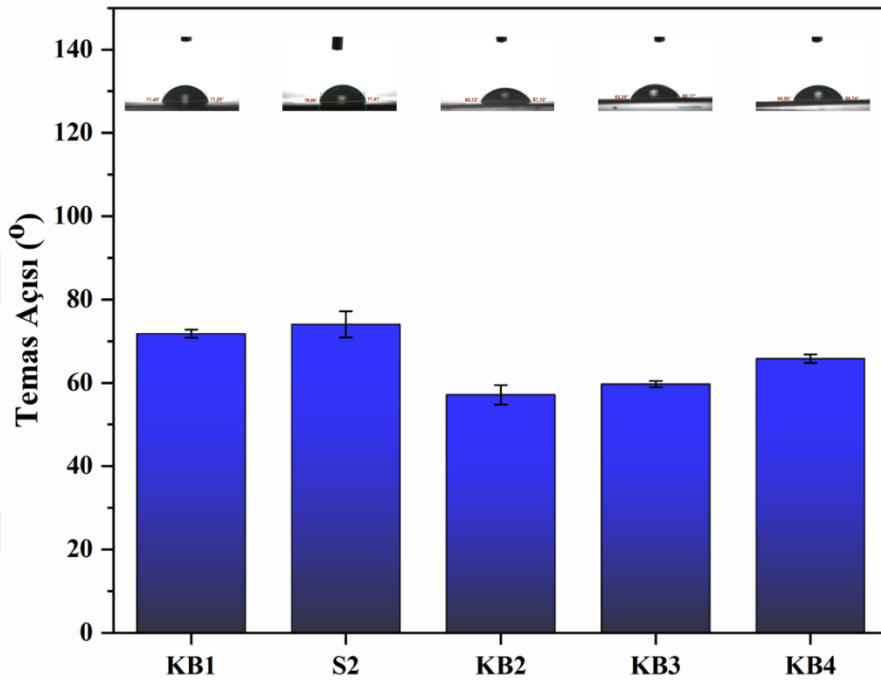
Bu durum, üst yüzey SEM görüntüleriyle de doğrulanmaktadır. Referans S2 membranının yüzeyinde belirli bir pürüzlülük ve gözenek dokusu seçilebilirken, KB4 membranının yüzeyi tamamen kapanmış, camsı ve pürüzsüz bir morfolojiye bürünmüştür. İç yapıdaki (300x büyütmedeki) devasa boşluklara karşın akı değerinin neredeyse sıfıra inmesinin temel nedeni budur: Yüzeyde oluşan bu kalın ve kusursuz kabuk tabakası, suyun membranın iç yapısına erişimini fiziksel olarak engellemiştir.



Şekil 2.18: Farklı koagülasyon banyo sıcaklığında üretilen membranların yüzey ve kesit SEM görüntüleri. Ölçülen ortalama membran kalınlıkları: KB1: 139 μm , S2: 117 μm , KB2: 116 μm , KB3: 134 μm , KB4: 108 μm .

Kesit görüntülerinden elde edilen kalınlık verileri de bu karmaşık yapıyı doğrulamaktadır. Ortalama kalınlıklar KB1 için 139, S2 için 117, KB2 için 116, KB3 için 134 ve KB4 için 108 μm olarak ölçülmüştür. En düşük akıyı veren KB4 (60 °C) numunesinin aynı zamanda en ince membran olması, performans kaybının toplam kalınlıktan değil, yüzeyde oluşan bu yoğun ve geçirimsiz kabuk tabakasından kaynaklandığını kanıtlamaktadır.

Yapısal analizleri tamamlayan yüzey ıslanabilirlik testleri (Şekil 2.19), yüzey kimyasındaki değişimleri ortaya koymaktadır. KB1 (20 °C) membranı yaklaşık 72° referans S2 (30 °C) membranı yaklaşık 74° temas açısı sergilerken, sıcaklığın 40 °C ve üzerine çıkmasıyla (KB2, KB3, KB4) temas açısı değerleri sırası ile 57°, 60°, 66° belirgin bir düşüş göstermiştir. Bu belirgin hidrofilleşme, yüksek sıcaklığın tetiklediği hızlı kinetik sırasında, döküm çözeltisindeki hidrofilik katkı maddesi olan PVP'nin yüzeye göç eğiliminin artmasıyla ilgilidir.



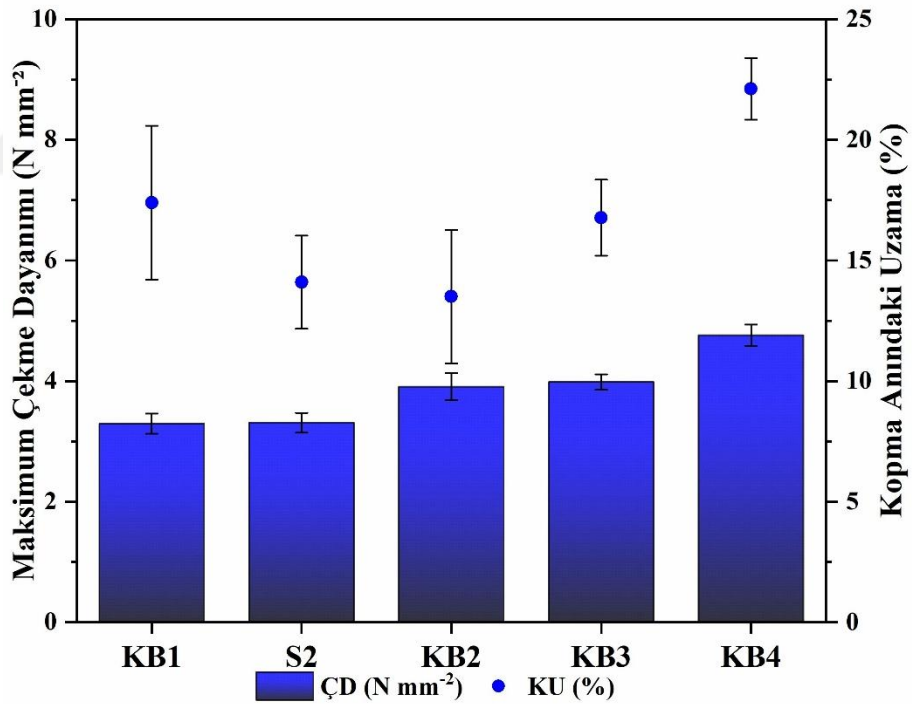
Şekil 2.19: Farklı koagülasyon banyosu sıcaklıklarında üretilen membranların statik su temas açısı değerleri.

Sonuç olarak, KB1, KB2, KB3 ve KB4 membranları S2 referans membranına göre kimyasal olarak daha hidrofilik bir yüzeye sahip olmalarına rağmen KB3 ve KB4 membranlarında saf su akısının neredeyse sıfıra inmesi, membran bilimindeki kritik bir mekanizmayı doğrulamaktadır. Yüksek banyo sıcaklıkları PVP göçünü artırarak yüzeyi hidrofilleştirse de eş zamanlı olarak oluşan aşırı yoğun ve gözeneksiz yüzey tabakası, fiziksel bir bariyer görevi görerek su geçişini engellemiştir. Bu nedenle, sistemde optimum performansın yüzey kimyasından ziyade, aktif tabakanın morfolojik bütünlüğü ve gözenekliliği tarafından domine edildiği sonucuna varılmıştır.

2.4.14 Koagülasyon banyo sıcaklığının mekanik ve termal özellikler üzerindeki etkisi

Koagülasyon banyosu sıcaklığının, membranların sadece morfolojik ve filtrasyon performansını değil, aynı zamanda pratik uygulamalardaki dayanıklılıklarını belirleyen mekanik ve termal özelliklerini de etkileyip etkilemediği incelenmiştir. Farklı banyo sıcaklıklarında üretilen membranların mekanik test sonuçları Şekil 2.20’de, termal davranışları ise Şekil 2.21’de gösterilmiştir.

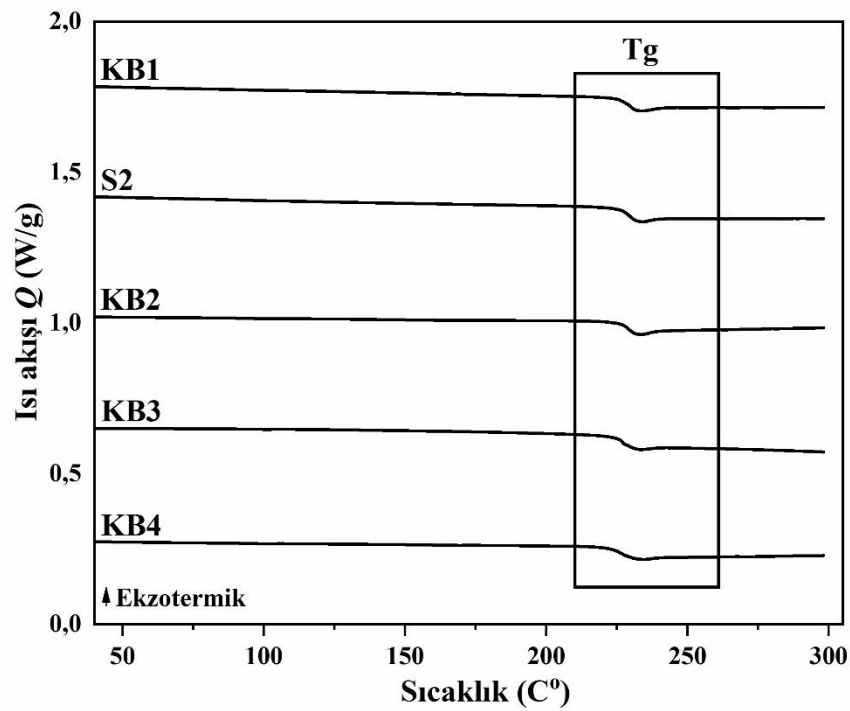
Şekil 2.20’deki mekanik analiz verileri, banyo sıcaklığının mekanik bütünlük üzerinde belirgin ve pozitif bir etkisi olduğunu göstermektedir. Malzemenin sağlamlık göstergesi olan çekme dayanımı, en düşük banyo sıcaklığında (20°) üretilen KB1 membranı için yaklaşık $3,3 \text{ N mm}^{-2}$ olarak ölçülürken, sıcaklık arttıkça bu değer kademeli olarak yükselmiş ve en yüksek sıcaklıktaki (60°) KB4 membranında $4,7 \text{ N mm}^{-2}$ seviyesine ulaşmıştır.



Şekil 2.20: Farklı çekim hızlarında üretilen membranların çekme dayanımı (ÇD) ve kopma anındaki uzama (KU) değerleri.

Mekanik dayanımdaki bu sistematik artış, membran kesit kalınlığındaki değişim ve buna bağlı moleküler etkileşimlerle açıklanır. Ölçülen ortalama kalınlık değerleri incelendiğinde, banyo sıcaklığının artmasıyla membranın daha kompakt bir yapıya bürünerek incelendiği görülür. Hacimsel büzülme ile polimer zincirlerinin birbirine

yaklaşması, moleküller arası kuvvetlerin etkileşimini artırarak yapının yük taşıma kapasitesini güçlendirmiştir. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda yüzeyde oluşan daha kalın ve yoğun kabuk tabakası da bu mukavemet artışına katkı sunar. Benzer şekilde, malzemenin esnekliğini ifade eden kopma uzaması değerlerinde de paralel bir iyileşme gözlenmiştir. KB1 numunesinde %17 civarında olan uzama değeri, sıcaklık artışıyla birlikte %22'nin üzerine çıkmıştır. Bu durum, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen hızlı faz ayrımının, polimer zincirlerinin katılaşma sırasında daha uygun bir konformasyonda düzenlenmesine olanak tanıyarak yapısal esnekliği artırdığını düşündürür.



Şekil 2.21: Farklı koagülasyon banyo sıcaklıklarında üretilen membranların DSC termogramları.

Membranların termal kararlılığını gösteren DSC termogramları (Şekil 2.21) incelendiğinde ise tüm numuneler için amorf PES polimerinin T_g , 225 °C sıcaklıkta gerçekleştiği görülmektedir. Beş farklı sıcaklıkta üretilen membranların tamamında T_g değerlerinin birbirine oldukça yakın olması ve saf polimerle örtüşmesi, üretim parametrelerinin polimerin kimyasal yapısında veya zincirler arası etkileşimlerinde herhangi bir termal değişime yol açmadığını kanıtlamaktadır. Sonuç olarak mekanik ve termal veriler performans farklılıklarının malzeme kimyasından ziyade, tamamen

aktif tabaka yoğunluğu ve gözenek yapısı gibi fiziksel morfoloji değişimlerinden kaynaklandığını teyit edilmektedir.

2.4.15 Optimum koagülasyon banyo sıcaklığının belirlenmesi ve koagülasyon sistemi performansı

Bu optimizasyon basamağı, 3B yazıcı tabanlı platformun mekanik parametrelerinden (hız ve döküm sıcaklığı) bağımsız olarak faz ayırım sürecini yöneten termodinamik bir değişken olan banyo sıcaklığını değiştirerek akı ve BSA reddi değerlerini maksimize etmeyi amaçlamıştır. Bu amaca uygun olarak koagülasyon banyosu sıcaklığını 0,1 °C hassasiyetle ayarlanabildiği ve sirkülasyon imkanı sunan bir koagülasyon banyo sistemi kurulmuştur. Ancak elde edilen bulgular bütüncül olarak değerlendirildiğinde, banyo sıcaklığının artırılmasının performansı iyileştirmek yerine, özellikle 40 °C ve üzerinde (KB2, KB3, KB4) yoğun aktif tabaka nedeniyle hem akı hem de seçicilikte ciddi kayıplara yol açtığı görülmüştür. Bu nedenle, temel filtrasyon kriterlerini karşılayamayan yüksek sıcaklık numuneleri elenmiştir.

Geriye kalan adaylardan 20 °C’de üretilen KB1 membranı, %97,5 ile en yüksek BSA tutma oranını sunarak üstün bir seçicilik sergilemiş olsa da 172 L m⁻² sa⁻¹ seviyesindeki saf su akısı, referans membran S2’ye kıyasla daha düşük kalmıştır.

Sonuç olarak, akı ve seçicilik değerlerini artırmak amacıyla yapılan bu termodinamik müdahaleler, mevcut referans koşulların (S2) halihazırda en ideal dengeyi sağladığını doğrulamıştır. Seçicilikten ödün vermeden en yüksek operasyonel verimliliği sunması nedeniyle, bir sonraki optimizasyon adımı olan membran kalınlığının incelenmesine 30 °C banyo sıcaklığı ile devam edilmesine karar verilmiştir.

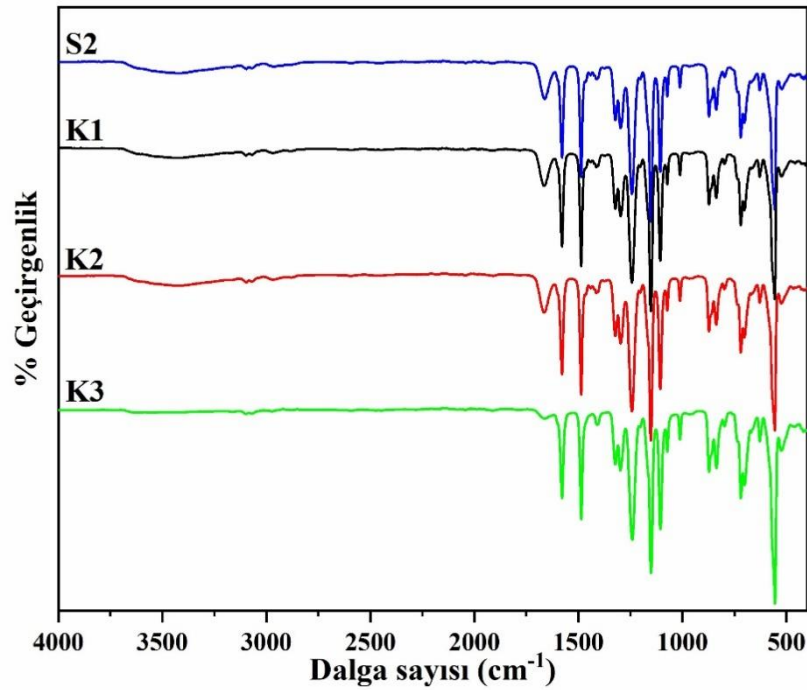
2.4.16 Kalınlığın membran yapısına etkisi

Sistematik optimizasyon sürecinin son adımında önceki aşamalarda optimum olarak belirlenen 60 °C döküm sıcaklığı, 65 mm s⁻¹ çekim hızı ve 30 °C koagülasyon banyosu sıcaklığı sabit tutularak, döküm filminin kalınlığını belirleyen aplikatör aralığının etkileri incelenmiştir. Bu aşamada, üretimi fiziksel olarak en kolay ve mekanik açıdan en dayanıklı olan referans S2 (200 µm) membranından başlanarak aplikatör aralığı kademeli olarak 150 µm (K1), 100 µm (K2), ve 50 µm (K3) seviyelerine düşürülmüştür (Çizelge 2.4). Literatürde, membran kesit kalınlığının azalmasının hidrolik direnci düşürerek saf su akısını arttıracakları öngörülmektedir. Ancak kalınlığın

azaltılması, aynı zamanda mekanik özelliklerin zayıflaması ve üretim sırasında film bütünlüğünün bozunması riskini beraberinde getirmektedir [169,170]. Bu nedenle, özellikle 50 μm gibi çok ince filmlerin hatasız üretilmesi, kullanılan 3B yazıcı platformunun sunduğu titreşimsiz hareket ve hassas hız kontrolünün önemini ortaya koymaktadır.

Çizelge 2.4: Farklı kalınlıklarda üretilen membranların üretim parametreleri.

Membran Kodu	Üretim Sıcaklığı (°C)	Üretim Hızı (mm s^{-1})	Koagülasyon Banyo Sıcaklığı (°C)	Aplikatör Aralığı (μm)
S2	60	65	30	200
K1	60	65	30	150
K2	60	65	30	100
K3	60	65	30	50



Şekil 2.22: Farklı kalınlıklarda üretilen membranların FT-IR spektrumu.

Üretilen farklı kalınlıktaki membranların kimyasal kararlılığını doğrulamak amacıyla gerçekleştirilen FTIR-ATR analizleri (Şekil 2.22), tüm spektrumların birbiriyle birebir örtüştüğünü gösterir. Bu bulgu, beklenildiği gibi üretim parametrelerinden kalınlığın polimerin kimyasal yapısını etkilemediğini doğrular.

2.4.17 Kalınlığın filtrasyon performansına etkisi

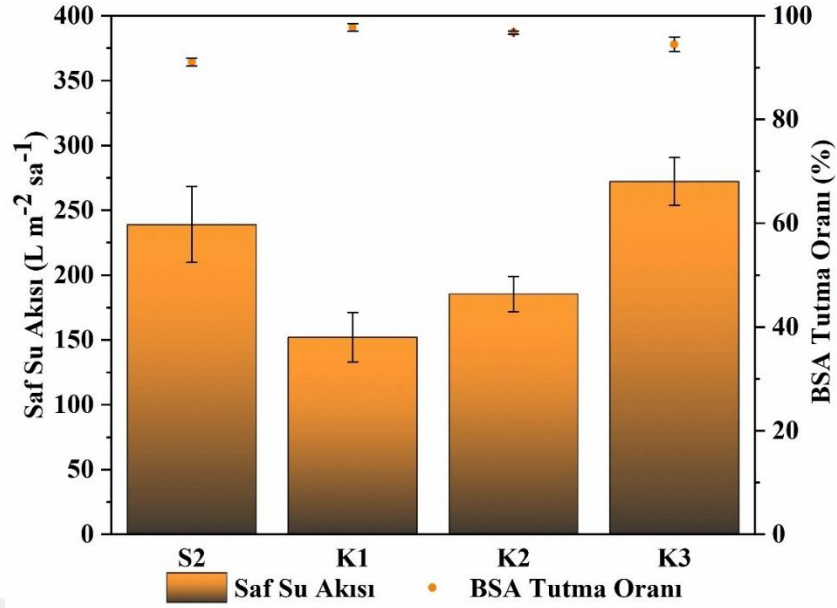
Optimizasyon sürecinin son aşamasında, 60 °C döküm sıcaklığı, 65 mm s^{-1} çekim hızı ve 30 °C koagülasyon banyosu koşulları sabit tutularak, aplikatör aralığının (film

kalınlığının) etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, 150 (K1), 100 (K2) ve 50 µm (K3) kalınlığında yeni bir membran seti aynı gün içinde ve aynı döküm çözeltisi partisinden aynı koagülasyon banyosunda hazırlanarak üretilmiştir. Elde edilen veriler, optimizasyon sürecinin en başında üretilen ve 200 µm kalınlığa sahip olan referans S2 membranı verileriyle karşılaştırmalı olarak Şekil 2.23'te gösterilmiştir.

Analiz sonuçları incelendiğinde, üretim koşulları birebir aynı olan K1, K2, K3 membranlarında kalınlık azaldıkça performansın sistematik olarak değiştiği görülmektedir. 150 µm aralığında üretilen K1 membranı, $151 \pm 20 \text{ L m}^{-2} \text{ sa}^{-1}$ saf su akısı ve %97,8 BSA tutma oranı sergilemiştir. Aralığın 100 µm'ye düşürüldüğü K2 membranında, azalan hidrolik dirençle birlikte saf su akısı $185 \pm 14 \text{ L m}^{-2} \text{ sa}^{-1}$ seviyesine yükselirken, BSA tutma oranı %96,5 seviyesinde korunmuştur. Serinin en ince üyesi olan 50 µm aralığında üretilen K3 membranı ise $271 \pm 21 \text{ L m}^{-2} \text{ sa}^{-1}$ ile en yüksek akı değerine ulaşmış ve %95,2 BSA tutma oranı ile yüksek seçicilik kriterini sağlamaya devam etmiştir. Bu veriler, membran kesit kalınlığının azalmasıyla suyun kat etmesi gereken difüzyon yolunun kısaldığını ve toplam hidrolik direncin düşmesiyle akının doğrusal olarak arttığını göstermektedir.

Referans olarak kullanılan S2 (200 µm) membranı ise $238 \pm 29 \text{ L m}^{-2} \text{ sa}^{-1}$ akı değeri ile bu eğilimin dışında, beklenenden daha yüksek bir performans sergilemiştir. En kalın membran olmasına rağmen K1 ve K2'den daha yüksek akı sunan S2'nin bu davranışı, bu numunenin önceki optimizasyon basamaklarında farklı bir döküm çözeltisi partis ve farklı ortam koşullarında (nem/sıcaklık) üretilmiş olmasıyla ilişkilendirilmektedir. Bu durum, faz ayırma sürecinin çevresel değişkenlere karşı hassasiyetini göstermekle birlikte kontrollü şartlarda kalınlık azaltmanın akıyı artırdığı gerçeğini değiştirmez. Nitekim en ince yapıya sahip K3 (50 µm) membranı, referans S2'yi de geride bırakarak en yüksek hidrolik verimliliğe ulaşmıştır.

Seçicilik performansı incelendiğinde ise membran kalınlığının aktif tabaka işlevselliği üzerinde olumsuz bir etki yaratmadığı görülmektedir. Test edilen tüm kalınlıklarda BSA tutma oranları %95 ile %98 bandında seyrederek UF için kritik olan %90 eşliğinin oldukça üzerinde kalmıştır. Akıdaki belirgin değişimlere rağmen seçiciliğin bu denli kararlı ve yüksek kalması, geliştirilen 3B yazıcı tabanlı üretim platformunun membranın toplam direncini değiştirirken ayırmayı sağlayan yüzey gözenek yapısını hassas bir şekilde koruduğunu göstermektedir.



Şekil 2.23: Membranların kalınlığının saf su akısı ve BSA tutma oranı üzerindeki etkisi.

Sonuç olarak K3 (50 μm) membranı, $271 \text{ L m}^{-2} \text{ sa}^{-1}$ ile en yüksek akı ve %95 üzeri BSA tutma oranıyla en iyi performansı sunmuştur.

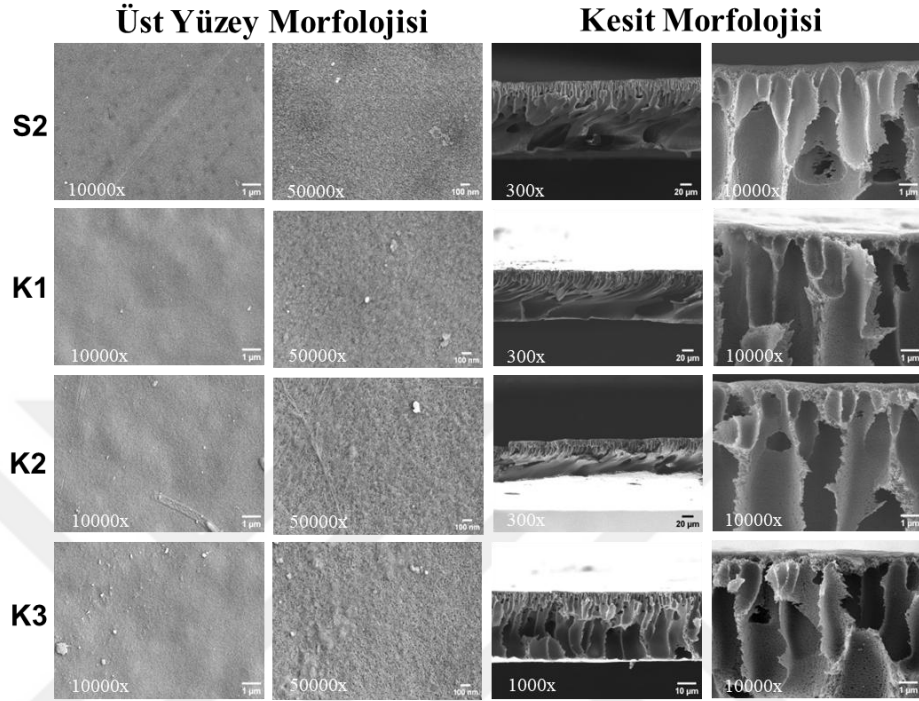
2.4.18 Kalınlığın morfolojik özellikler ve yüzey ıslanabilirliği üzerindeki etkisi

Optimizasyon sürecinin son adımında, farklı aplikatör aralıklarında üretilen membranların yapısal özellikleri ve yüzey kimyası, filtrasyon performansındaki değişimleri aydınlatmak amacıyla incelenmiştir. Şekil 2.24'teki SEM görüntüleri, aplikatör aralığının membran morfolojisi üzerindeki en belirgin etkisinin toplam kalınlık değişimi olduğunu göstermektedir.

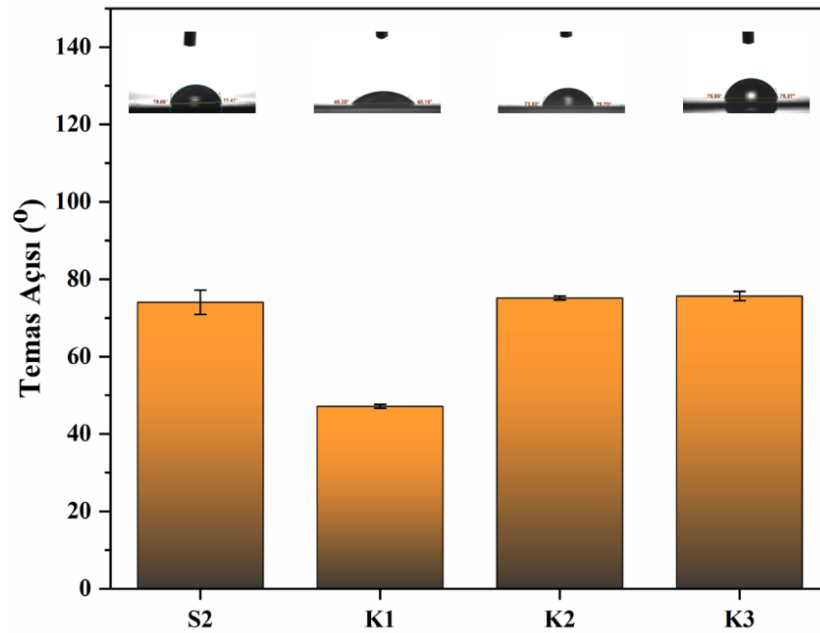
Kesit görüntülerinden yapılan analizler referans S2 membranının 117 μm , K1 membranının 81 μm , K2 membranının 59 μm ve en ince K3 membranının 34 μm ortalama kalınlığa sahip olduğunu doğrulamaktadır. Bu sistematik inceleme, bir önceki bölümde K1, K2 ve K3 membranları arasında gözlemlenen akı artışını fiziksel olarak açıklamaktadır membran kesiti incelidikçe suyun katetmesi gereken difüzyon yolu kısaltmakta ve toplam hidrolik direnç düşmektedir.

Morfolojik açıdan değerlendirildiğinde, kalınlık değişimine rağmen tüm membranların benzer asimetrik yapı özelliklerini koruduğu görülmektedir. Hem kesit boşluk yapısında hem de üst yüzey yoğunluğunda radikal bir değişim gözlenmemesi, aplikatör aralığı parametresinin faz ayırma mekanizmasını veya aktif tabaka yapısını

değiştirmedigini, yalnızca döküm geometrisini etkilediğini kanıtlamaktadır. Bu yapısal kararlılık, BSA tutma oranı performansının neden tüm kalınlıklarda yüksek ve standart kaldığını destekleyen en güçlü veridir.



Şekil 2.24: Farklı kalınlıklarda üretilen membranların yüzey ve kesit SEM görüntüleri. Ölçülen ortalama membran kalınlıkları: S2: 117 µm, K1: 81 µm, K2: 59 µm, K3: 34 µm.



Şekil 2.25: Farklı kalınlıklarda üretilen membranların statik su temas açısı değerleri.

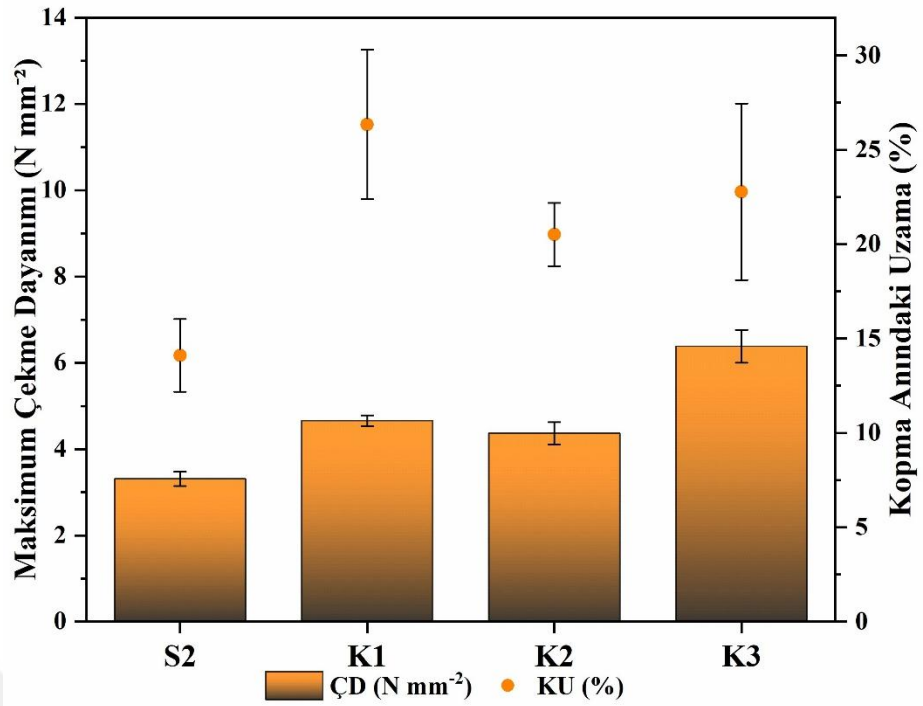
Yüzey ıslanabilirliğini gösteren temas açısı analizleri, Şekil 2.25'te sunulmuştur. Referans S2, K2 ve K3 membranlarının temas açıları sırasıyla 74°, 75° ve 76° olarak ölçülmüş ve birbirine oldukça yakın bulunmuştur. Bu gruptan farklı olarak, K1 membranı 47° ile daha düşük bir temas açısı sergilese de genel eğilim değerlendirildiğinde kalınlık değişiminin yüzey kimyası üzerinde belirleyici bir etkisi olmadığı görülmektedir. Sonuç olarak, fiziksel incelmenin sağladığı akı artışı, yüzey kimyasının veya gözenek yapısının bozulmasıyla değil, sadece kütle transfer direncinin azalmasıyla sağlanmıştır.

2.4.19 Kalınlığın mekanik ve termal özellikler üzerindeki etkisi

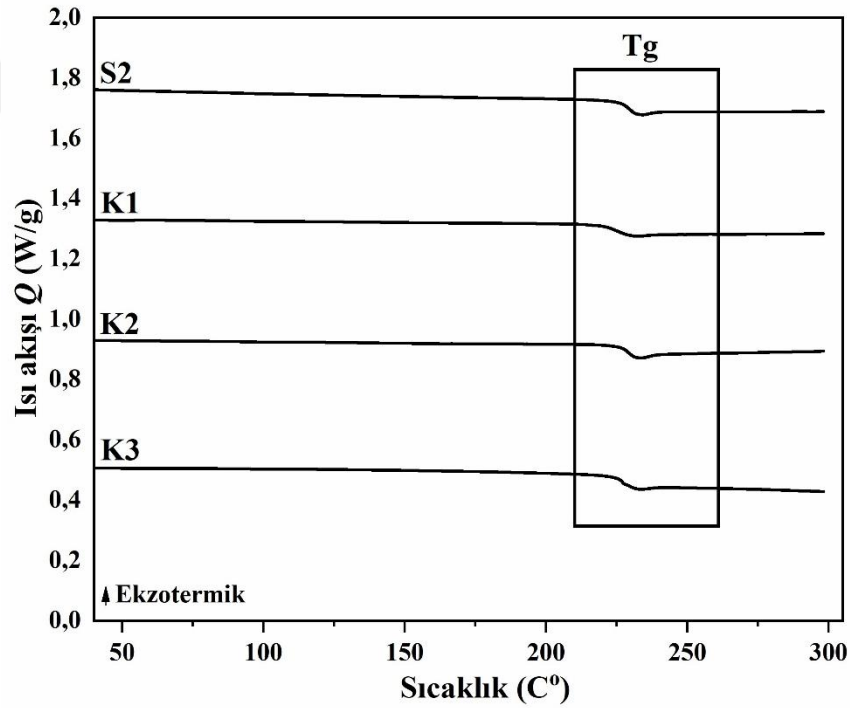
Aplikatör aralığının, membranların sadece morfolojik ve filtrasyon performansını değil, aynı zamanda pratik uygulamalardaki dayanıklılıklarını belirleyen mekanik ve termal özelliklerini de etkileyip etkilemediği kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Farklı kalınlıklarda üretilen membranların mekanik test sonuçları Şekil 2.26'da, termal davranışları ise Şekil 2.27'de sunulmuştur.

Şekil 2.26'daki mekanik analiz verileri detaylandırıldığında, malzemenin sağlamlığının bir ölçüsü olan çekme dayanımının membran incelidikçe sistematik olarak arttığı görülmektedir. En kalın olan S2 membranı, 3,3 N mm⁻² değerinde dayanım sergilerken, kalınlık azaldıkça bu değer K1 membranında 4,6 N mm⁻² seviyesine ve K3 membranında serinin en yüksek değeri olan 6,4 N mm⁻² seviyesine ulaşmıştır. Bu durum, daha ince membranlarda polimer zincirlerinin döküm sırasında daha kompakt bir şekilde paketlenmesi ve birim kesit alana düşen yük taşıma kapasitesinin artmasıyla açıklanabilir.

Malzemenin esnekliğini ifade eden kopma uzaması değerleri ise daha karmaşık bir davranış sergilemiştir. Referans S2 membranı %14 civarında uzama gösterirken, K1 membranı %26 ile en yüksek esnekliğe ulaşmıştır. Daha ince olan K2 ve K3 membranlarında ise uzama değerleri sırasıyla %20 ve %22 seviyelerinde ölçülmüştür. Bu dalgalanma, film kalınlığının polimer zincirlerinin katılma sırasındaki gevşeme ve düzenlenme davranışını doğrusal olmayan bir şekilde etkilediğini göstermektedir. Ancak genel tablo, tüm membranların yeterli mekanik esnekliğe sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.26: Farklı kalınlıklarda üretilen membranların çekme dayanımı ve kopma anındaki uzama değerleri.



Şekil 2.27: Farklı kalınlıklarda üretilen membranların DSC termogramları.

Termal kararlılığı gösteren DSC analizleri (Şekil 2.27), önceki bölümlerdeki bulguları destekler niteliktedir. Tüm kalınlıklardaki (S2, K1, K2, K3) membranlar için amorf PES polimerinin T_g , 225 °C sıcaklığında birbirine oldukça yakın değerlerde

gerçekleşmiştir. Bu veri, aplikatör aralığı gibi geometrik parametrelerin polimerin kimyasal yapısını veya termal davranışını değiştirmediğini, gözlemlenen tüm performans farklılıklarının sadece fiziksel morfoloji ve kalınlık değişimlerinden kaynaklandığını ortaya koymaktadır.

2.4.20 Optimum aplikatör aralığının ve nihai üretim koşullarının belirlenmesi

Yapılan kapsamlı analizler sonucunda 50 µm aplikatör aralığı ile üretilen K3 membranı, diğer tüm numunelere kıyasla en üstün performans profilini sergilemiştir. Bu membran, 271 L m⁻² sa⁻¹ değerine ulaşarak serinin en yüksek hidrolik geçirgenliğini sunmuştur. Daha da önemlisi, bu yüksek akı değerine seçicilikten ödün vermeksizin ulaşılmış %95 üzerindeki BSA tutma oranıyla hedeflenen kalite kriterleri fazlasıyla karşılanmıştır. Ayrıca morfolojik, termal ve yüzey karakterizasyonları, malzemenin yapısal bütünlüğünün korunduğunu ve herhangi bir üretim kusuru barındırmadığını teyit etmiştir.

Bu gerekçelerle maksimum akı ve mükemmel seçiciliği bir arada sunan K3 membranın üretim parametreleri (60 °C döküm sıcaklığı, 65 mm s⁻¹ çekim hızı, 30 °C koagülasyon banyosu sıcaklığı ve 50 µm aplikatör aralığı), bu tezin nihai optimum üretim koşulları olarak belirlenmiştir. Bu koşullar, çalışmanın bir sonraki aşaması olan *N*-halamin katkı antibakteriyel membranların üretiminde standart prosedür olarak uygulanacaktır.

2.5 Sonuçlar

Bu çalışmanın deneysel tasarımının temelini, geliştirilen 3B yazıcı tabanlı otomatik üretim platformu ve koagülasyon banyosu oluşturmaktadır. Faz ayırma kinetiğini doğrudan yöneten döküm sıcaklığı ve çekim hızı, koagülasyon banyosu sıcaklığı gibi kritik parametrelerin yüksek hassasiyetle ve dijital olarak kontrol edilebilmesi, manuel üretim yöntemlerindeki operatör kaynaklı sapmaları (titreşim, hız dalgalanması vb.) tamamen ortadan kaldırmıştır. Bu teknolojik altyapı, aşağıda Çizelge 2.5'te detaylandırılan çok parametrelili ve hassas optimizasyon matrisinin yüksek tekrarlanabilirlik ve güvenilirlikle uygulanmasına olanak tanımıştır.

Çizelge 2.5: 3B yazıcı platformu kullanılarak gerçekleştirilen sistematik üretim parametreleri ve optimizasyon adımları.

Optimizasyon Adımı	Membran Kodu	Üretim Sıcaklığı (°C)	Üretim Hızı (mm s ⁻¹)	Koagülasyon Banyo Sıcaklığı (°C)	Aplikatör Aralığı (µm)
Sıcaklık	S1	30	65	30	200
	S2	60	65	30	200
	S3	90	65	30	200
Hız	H1	60	32,5	30	200
	H2	60	97,5	30	200
	H3	60	130	30	200
Koagülasyon Banyo Sıcaklığı	KB1	60	65	20	200
	KB2	60	65	40	200
	KB3	60	65	50	200
	KB4	60	65	60	200
Kalınlık	K1	60	65	30	150
	K2	60	65	30	100
	K3	60	65	30	50

Çizelgede özetlenen OVAT stratejisi uyarınca her bir optimizasyon adımında sadece incelenen parametre, sistematik olarak değiştirilmiş, diğer tüm değişkenler ise platformun sağladığı hassasiyetle sabit tutulmuştur. Çizelge 2.6’da üretilen membranların filtrasyon performansı ve kalınlık değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.6: Optimizasyon sürecinde üretilen tüm membranların filtrasyon performansı ve kalınlık değerleri.

Membran Kodu	Akı (L m ² sa ⁻¹)	BSA Tutma (%)	Kalınlık (µm)
S1	192	90	152
S2	238	91	117
S3	98	91	104
H1	229	94	122
H2	97	96	108
H3	207	93	149
KB1	172	98	139
KB2	172	96	116
KB3	14	78	134
KB4	9	42	108
K1	151	98	81
K2	185	97	59
K3	271	95	34

- *Döküm Sıcaklığı:* Faz ayırma kinetiği ile yüzey buharlaşması arasındaki hassas dengeyi yöneten bu parametrenin optimizasyonu 30 °C’den 60 °C’ye geçişte akı artışı sağlarken, 90 °C’de buharlaşma kaynaklı yoğun kabuk oluşumu nedeniyle performansı düşürdüğünü göstermiştir. Hem %90 üzerinde BSA tutma oranını koruyan hem de en yüksek hidrolik geçirgenliği sunan 60 °C, optimum döküm sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

- *Çekim Hızı:* İncelenen diğer parametrelere kıyasla membran performansı üzerinde daha sınırlı bir etki yarattığı gözlemlenmiştir. Test edilen tüm hız aralığında (32,5 - 130 mm s⁻¹) seçicilik değerleri %90 kritik eşiğinin üzerinde kalarak kararlı bir profil sergilemiştir. Yüksek akı, yüksek seçicilik ve üretim kararlılığı açısından en iyi dengeyi sunan 65 mm s⁻¹, optimum çekim hızı olarak belirlenmiştir.
- *Koagülasyon Banyosu Sıcaklığı:* Akı-seçicilik dengesi üzerinde en belirleyici etkiye sahip üretim parametresi olduğu tespit edilmiştir. 40 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşen aşırı hızlı ve kontrolsüz faz ayrımı, membran işlevselliğini olumsuz etkilemiştir. Düşük sıcaklıklarda (20 ve 30 °C) ise yüksek performans ve başarı sağlanmış olup bu ikisi arasından daha yüksek akı verimliliği sunan 30 °C, optimum banyo sıcaklığı olarak tayin edilmiştir.
- *Film Kalınlığı:* Kesit kalınlığının azaltıldığında, aktif tabaka seçiciliği bozulmadan hidrolik direncin düştüğü ve saf su akısının lineer bir şekilde arttığı doğrulanmıştır. Çalışmanın maksimum performans hedefi doğrultusunda 271 L m⁻² sa⁻¹ ile serinin en yüksek akısını ve %95 BSA tutma oranını bir arada sunan 50 µm aplikatör aralığı, nihai optimum koşul olarak kabul edilmiştir.

Sonuç olarak, bu bölümde belirlenen optimum üretim protokolü (60 °C döküm sıcaklığı, 65 mm s⁻¹ çekim hızı, 30 °C banyo sıcaklığı ve 50 µm aplikatör aralığı), tezin bir sonraki aşamasında geliştirilecek olan fonksiyonel *N*-halamin katkılı membranlar için temel Kontrol Membranı standardını oluşturacaktır.

3. *N*-HALAMİN KATKILI PES MEMBRANLARININ ÖZELLİKLERİ

3.1 Giriş

Tezin 2. Bölümünde, 3B yazıcı tabanlı otomatik platform ve sıcaklık ayarlı koagülasyon banyosu kullanılarak katkısız PES membranların üretim parametreleri sistematik bir şekilde optimize edilmiştir. Bu aşama, yüksek akı ve seçicilik dengesine sahip ideal bir yapısal zemin (kontrol membranı) sağlamış olsa da ultrafiltrasyon teknolojisinin endüstriyel verimliliğini kısıtlayan en kritik sorun olan biyolojik kirlenmeye karşı tek başına yeterli bir çözüm sunamamaktadır. Mikroorganizmaların yüzeyde birikerek oluşturduğu biyofilm tabakası, geleneksel temizleme yöntemlerine direnç gösterdiği için kirlenmeyi kaynağında önleyecek proaktif stratejilere, başka bir deyişle fonksiyonel antibakteriyel membranlara duyulan ihtiyaç devam etmektedir [10,171].

Literatürde önerilen gümüş veya kuaterner amonyum tuzları gibi ajanlar, zamanla tükenme veya yüzey maskelenmesi gibi sürdürülebilirlik kısıtlarıyla karşılaşmaktadır [172]. Bu bağlamda, *N*-halamin bileşikler, sundukları yenilenebilir mekanizma ile bu kısıtları aşan en güçlü alternatif olarak öne çıkmaktadır. Yapısındaki azot atomuna kovalent bağla tutunan halojen, güçlü bir oksidatif potansiyel oluşturarak mikroorganizmalar üzerinde temas anında geniş spektrumlu bir inaktivasyon sağlar [127,128,173].

Biyosidal aktivite sırasında tüketilen klorun endüstriyel membran temizliğinde standart olarak kullanılan sodyum hipoklorit çözeltisi ile kolayca geri kazanılabilmesi, *N*-halamin teknolojisini diğer yaklaşımlardan ayıran en belirgin üstünlüğüdür. Bu özellik, membranın sadece başlangıçta değil, tüm kullanım ömrü boyunca aktif bir koruma kalkanına sahip olmasını sağlar [16].

Bu bölümde, Bölüm 2’de belirlenen optimum üretim koşulları (60 °C döküm sıcaklığı, 65mm s⁻¹ çekim hızı, 30 °C koagülasyon banyo sıcaklığı, 50 µm aplikatör aralığı) temel alınarak, tez kapsamında sentezlenen klorlanabilir hidantoin grubu içeren fonksiyonel homopolimerin PES matrisine entegrasyonu ile geliştirilen yeni nesil membranlar

incelenmiştir. Bölümün temel amacı *N*-halamin katkısının membranların morfolojik, kimyasal, termal ve mekanik özelliklerine olan etkisini belirlemek, filtrasyon performansı, antibakteriyel etkinlik ve kirlenme direnci açısından sağladığı iyileştirmeleri, katkısız (kontrol) membranlarla karşılaştırmalı olarak ve nicel verilerle ortaya koymaktır.

3.2 Malzeme ve Yöntem

3.2.1 Malzemeler

Bu bölümde üretilen düz plaka UF membranlarının hazırlanmasında ana polimer olarak polietersülfon (PES, Ultrason® E6020P, BASF, Almanya, $M_w=72.000 \text{ g mol}^{-1}$) kullanılmıştır. Membran döküm çözeltilerinde gözenek oluşturuca katkı maddesi olarak polivinilpirolidon (PVP, K30, TCI, Japonya, $M_w= 40.000 \text{ g mol}^{-1}$) ve çözücü olarak *N*-metil-2-pirolidon (NMP, Acros Organics, Belçika) kullanılmıştır.

N-halamin homopolimerinin (HP) sentezi için ise monomer olarak *N*-(1,1-dimetil-3-oksobütill)akrilamid (DA, Aldrich, ABD), hidantoin halkasını oluşturmak üzere potasyum siyanür (KCN, Merck, Almanya) ve amonyum karbonat ((NH_4) $_2\text{CO}_3$) (Sigma Aldrich, ABD) kullanılmıştır. Homopolimerin sentezlendiği polimerizasyon reaksiyonunda başlatıcı olarak potasyum persülfat (PPS, Acros Organics, Belçika) tercih edilmiştir.

Filtrasyon ve kirlenme testlerinde, membranların performansını değerlendirmek amacıyla model protein olarak sığır serum albümini (BSA, Fisher Scientific, ABD) kullanılmıştır. BSA çözeltilerini hazırlanması ve pH kontrolü için sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ve disodyum hidrojen fosfat (Merck, Almanya) kullanılarak fosfat tampon çözeltisi (PBS) hazırlanmıştır. Tüm deneysel adımlarda, GFL 2004 model distile su cihazı (Almanya) ile üretilen distile su kullanılmıştır. Tüm kimyasallar, tedarik edildikleri ticari saflıkta, herhangi bir ek saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.

3.2.2 Hidantoin akrilamid monomeri ve homopolimerinin sentezi ve karakterizasyonu

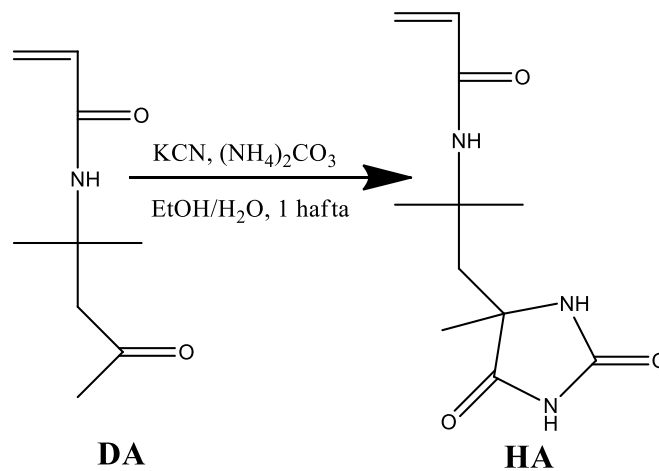
Bu çalışmada kullanılan *N*-halamin fonksiyonel polimeri, birbirini izleyen iki temel reaksiyon basamağıyla sentezlenmiştir. İlk aşamada, hidantoin akrilamid (HA)

monomeri hazırlanmış ikinci aşamada ise bu monomer, serbest radikal polimerizasyonu yöntemiyle polimerleştirilerek homopolimere (HP) dönüştürülmüştür. Sentezlenen monomer ve türetilen polimerin yapısal doğrulaması, spektroskopik (FTIR) ve termal (DSC) analizlerin karşılaştırmalı değerlendirilmesi ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.3 Hidantoin akrilamid monomerinin sentezi ve karakterizasyonu

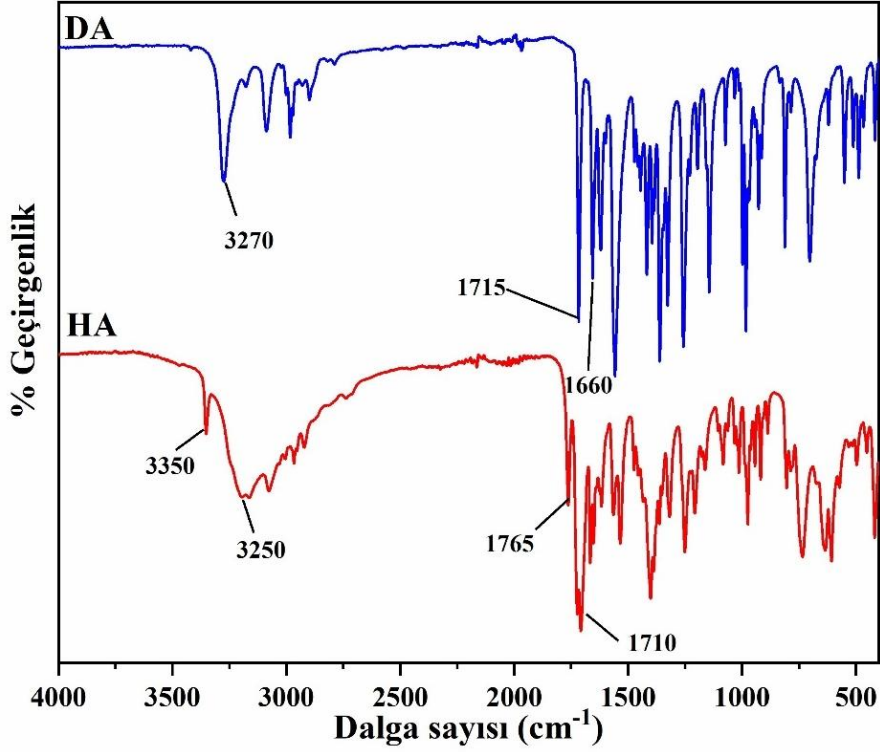
HA monomerinin sentezinde, Koçer ve ark. [174] tarafından literatüre kazandırılan ve bir keton grubunun hidantoin halkasına dönüşümünü sağlayan Bucherer-Bergs reaksiyon yöntemi esas alınmıştır. Bu çok bileşenli reaksiyon, keton grubunun amonyak/karbondiyoksit ve siyanür kaynakları ile tepkimeye girerek beş üyeli heterosiklik bir halka oluşturmaya prensibine dayanır.

Sentez sürecinde (Şekil 3.1), başlangıç maddesi olarak keton grubu içeren *N*-(1,1-Dimetil-3-oksobütil)akrilamid (DA, 17,093 g, 100 mmol) kullanılmıştır. DA monomeri siyanür kaynağı olan potasyum siyanür (13,565 g, 200 mmol) ve amonyak/karbondiyoksit kaynağı olan amonyum karbonat (57,654 g, 600 mmol) ile hacimce 1:1 oranında hazırlanan su/etanol karışımı içerisinde reaksiyona sokulmuştur. Karışım, oda sıcaklığında 7 gün süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılarak keton-hidantoin dönüşümü sağlanmıştır. Süre sonunda etanol, döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmış, kalan sulu faz seyreltik hidroklorik asit ile asitlendirilerek ham ürün çöktürülmüştür. Elde edilen beyaz katı (HA), süzme işlemiyle izole edilmiştir.



Şekil 3.1: Hidantoin akrilamid (HA) monomerinin sentez reaksiyon şeması.

Sentezlenen monomerin kimyasal yapısı ve reaksiyonun başarısı, başlangıç maddesi (DA) ve ürünün (HA) FTIR spektrumları ile DSC termogramlarının karşılaştırmalı analiziyle doğrulanmıştır (Şekil 3.2 ve Şekil 3.3).

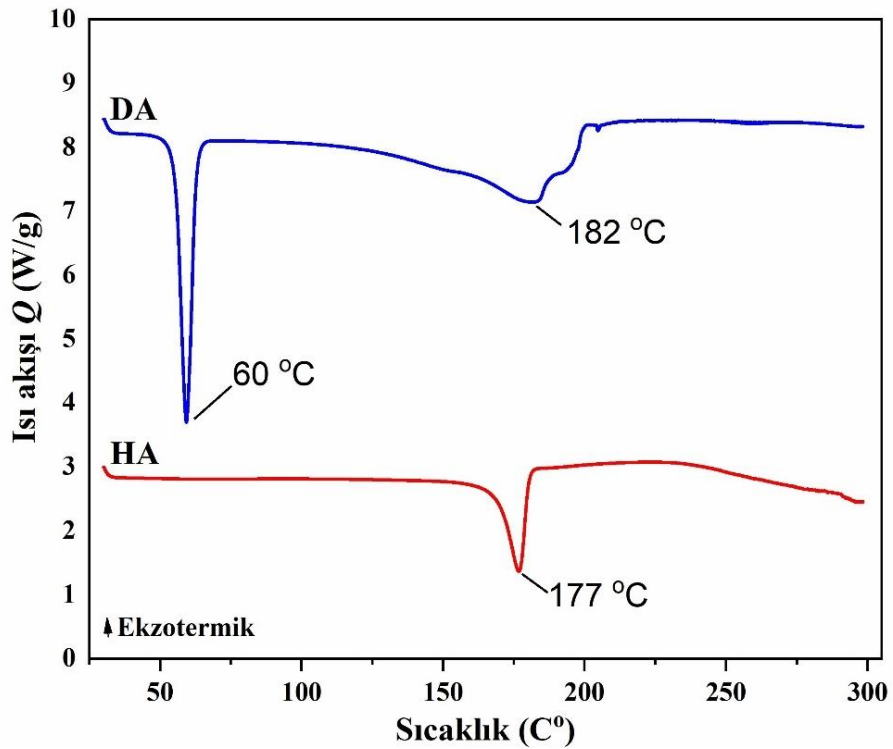


Şekil 3.2: DA ve HA'nın karşılaştırmalı FT-IR spektrumları.

Şekil 3.2'deki FTIR spektrumları incelendiğinde DA yapısındaki keton karbonil (C=O) grubuna ait 1715 cm^{-1} 'deki keskin gerilme pikinin, HA spektrumunda tamamen kaybolduğu görülmektedir. Bu değişim, keton grubunun reaksiyona girdiğinin birincil göstergesidir. Bununla eş zamanlı olarak, HA spektrumunda hidantoin halkasına özgü imid ve amid karbonil gruplarına atfedilen 1765 cm^{-1} ve 1710 cm^{-1} konumlarında iki yeni pik oluşmuştur. Tekli keton pikinin yerini bu karakteristik çift karbonil pikinin alması, hidantoin halkasının başarıyla kapandığını kanıtlamaktadır. Ayrıca DA spektrumunda 3270 cm^{-1} 'de tek pik olarak görülen N-H bandı, HA spektrumunda 3350 cm^{-1} ve 3250 cm^{-1} civarında pikler içeren geniş bir banda dönüşmüştür [175]. Bu genişleme, yapıya hidantoin halkasından kaynaklı yeni amid ve imid N-H gruplarının eklendiğini ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimlerinin arttığını göstermektedir.

FTIR ile gözlemlenen bu yapısal dönüşüm, Şekil 3.3'teki DSC termogramları ile de teyit edilmektedir. Başlangıç maddesi olan DA, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de keskin bir erime piki gösterirken, ürün olan HA'nın erime noktasının $177\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye yükseldiği görülmektedir.

Erime noktasındaki bu yaklaşık 117 °C'lik dramatik artış, hidantoin halkasının yapısındaki yeni N-H gruplarının, moleküller arasında güçlü hidrojen bağları oluşturarak kristal yapının kararlılığını önemli ölçüde artırmasıdır. Bu, FTIR'da gözlemlenen genişlemiş N-H bandıyla da tam bir uyum içindedir. Hem spektroskopik hem de termal kanıtlar bir bütün olarak değerlendirildiğinde, DA'nın keton grubunun, Bucherer-Bergs reaksiyonu yoluyla başarılı bir şekilde, termal olarak çok daha kararlı olan *N*-halamin yapısının temelini oluşturan hidantoin halkasına dönüştürüldüğü sonucuna varılmıştır.

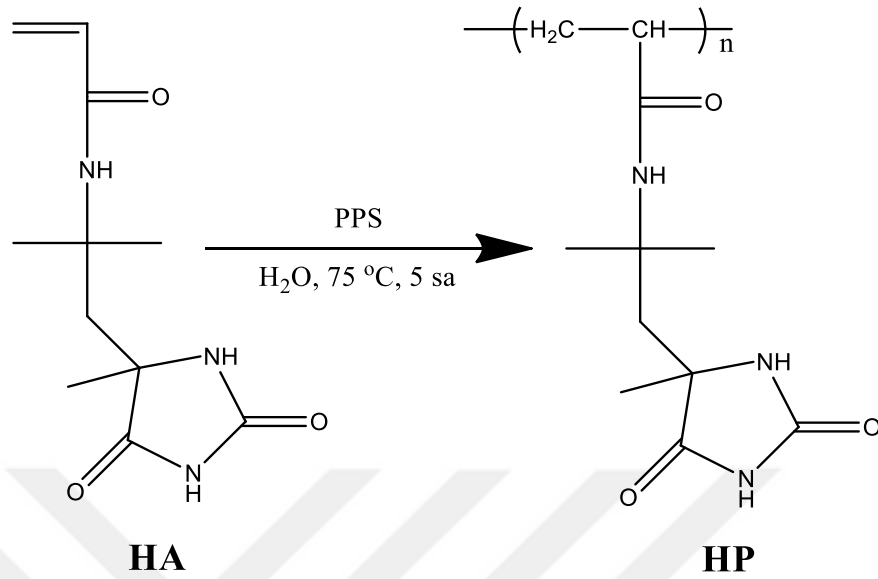


Şekil 3.3: DA ve HA'nın DSC termogramları.

3.2.4 Homopolimerin sentezi ve karakterizasyonu

HA monomerinin serbest radikal polimerizasyonu ile polihidantoin akrilamid homopolimerine (HP) dönüşümü sulu ortamda gerçekleştirilmiştir. Sentez işlemi şu şekildedir: Bir reaksiyon balonunda 2,0 g (8,4 mmol) HA monomeri distile su içerisinde çözülmüş ve başlatıcı olarak 0,004 g Potasyum persülfat (PPS) eklenmiştir. Reaksiyon öncesinde çözülmüş oksijenin giderilmesi amacıyla, karışımdan 15 dk süreyle azot gazı geçirilmiştir. Polimerizasyon, 75 °C sıcaklıkta sürekli karıştırma altında ve azot atmosferinde 5 saat sürdürülmüştür. Reaksiyon sonunda karışım

soğutulmuş, çöken polimer süzülerek toplanmış ve vakumlu etüvde kurutulmuştur. HP'nin polimerizasyon mekanizması Şekil 3.4'te gösterilmiştir.

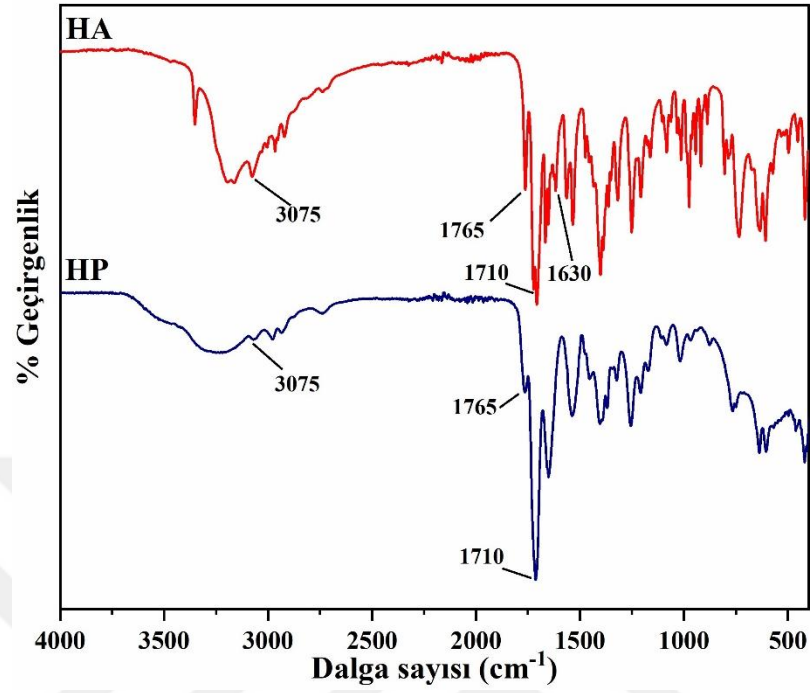


Şekil 3.4: Hidantoin akrilamid polimerinin (HP) sentez şeması.

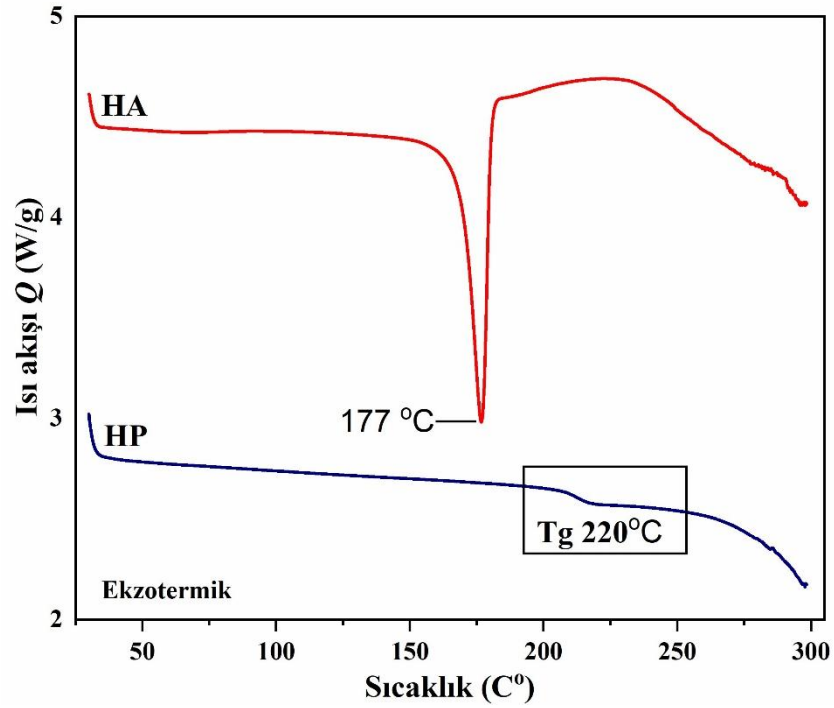
Polimerizasyonun başarısı, spektroskopik (FT-IR) ve termal (DSC) analizlerle doğrulanmıştır. Şekil 3.5'te sunulan karşılaştırmalı FT-IR spektrumları, yapısal dönüşümü net bir şekilde ortaya koymaktadır. HA monomer spektrumunda, vinil grubundaki C=C çift bağının gerilme titreşimine ait 1630 cm^{-1} 'deki keskin pik, polimerleşme reaksiyonunun karakteristik göstergesidir. HP homopolimer spektrumunda bu pikin tamamen kaybolması, monomerin çift bağının açılarak polimer zincirine katıldığını kanıtlamaktadır. Buna karşılık, *N*-halaminin hidantoin halkasına özgü 1765 cm^{-1} ve 1710 cm^{-1} 'deki karbonil pikleri polimer yapısında varlığını korumuştur [176,177]. Ayrıca, HP spektrumundaki bantların monomer piklerine kıyasla daha genişlemiş olması, polimerik yapı oluşumunun bir diğer spektroskopik göstergesidir.

Kimyasal dönüşüm, DSC termal analiziyle de desteklenmiştir (Şekil 3.6). Kristal yapıdaki HA monomeri $177 \text{ } ^\circ\text{C}$ 'de keskin bir erime piki (T_m) sergilerken polimerizasyon sonrası elde edilen ataktik HP termogramında bu erime piki kaybolmuştur. Bunun yerine, amorf polimerlere özgü olan ve ısı akış eğrisindeki basamak değişimiyle karakterize edilen Camısı Geçiş Sıcaklığı (T_g) yaklaşık $220 \text{ } ^\circ\text{C}$ 'de gözlemlenmiştir. Keskin erime noktasının yerini camısı geçişe bırakması, kristal

monomerden amorf polimere geçişin, dolayısıyla polimerizasyonun gerçekleştiğinin termal kanıtıdır [178].



Şekil 3.5: HA monomeri ve HP homopolimerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları.



Şekil 3.6: HA monomeri ve HP homopolimerinin karşılaştırmalı DSC termogramları.

Elde edilen spektroskopik ve termal bulgular bir arada değerlendirildiğinde, HA monomerinin başarıyla polimerleştirildiği ve yan zincirlerinde fonksiyonel hidantoin halkaları taşıyan HP homopolimerinin, membran formülasyonunda kullanılmak üzere hedeflenen yapıda sentezlendiği sonucuna varılmıştır.

3.2.5 Kontrol ve *N*-halamin katkılı membranların hazırlanması

Bu bölümde, *N*-halamin fonksiyonel grubunun etkilerini incelemek amacıyla katkısız kontrol membranı (KM) ve *N*-halamin homopolimeri içeren membran (HPM) olmak üzere iki temel yapıda membran üretilmiştir.

KM üretiminde, önceki optimizasyon çalışmaları sonucunda belirlenen standart formülasyon (kütlece %18 PES, %3 PVP ve %79 NMP) kullanılmıştır. HPM hazırlanırken ise döküm çözeltisindeki toplam polimer konsantrasyonunu ve viskozite dengesini korumak amacıyla PES miktarının kütlece %1'ine tekabül eden oranda *N*-halamin homopolimeri (HP) formülasyona eklenmiştir. Her iki çözelti de, tam homojenizasyon sağlamak için oda sıcaklığında (25 ± 1 °C) 48 saat karıştırılmış ve kullanım öncesinde gaz giderme işlemine tabi tutulmuştur.

Ayrıca, membranların antibakteriyel özelliklerini ve yenilenebilirliğini test etmek amacıyla üretilen temel membranlara klorlama işlemi uygulanmıştır. Klorlama işlemine tabi tutulan membranlar, kodlarının yanına eklenen yıldız işareti (*) ile tanımlanmıştır (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1: Membranların kodları ve döküm çözeltisi bileşimleri.

Membranların Kodu	PES (kütlece %)	PVP (kütlece %)	NMP (kütlece %)	HP (kütlece %)	Klorlama işlemi
KM	18	3	79	-	-
KM*	18	3	79	-	+
HPM	17,82	3	79	0,18	-
HPM*	17,82	3	79	0,18	+

(*) Membranlara klorlama işlemi uygulandığını gösterir.

Membranların üretimi, Bölüm 2'de belirlenen nihai optimum koşullar (60 °C döküm sıcaklığı, 65 mm s⁻¹, 30 °C koagülasyon banyosu sıcaklığı, 50 µm aplikatör aralığı) esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Standart üretim işlemi aşağıda belirtilmiştir:

- *Islı Denge*: Film dökümünden bir saat önce çözelti ve 3B yazıcı tablası (cam yüzey ile birlikte) 60 °C sıcaklığa şartlandırılmıştır.

- *Film Çekimi:* Termal denge sağlandıktan sonra çözelti, 50 µm aralığa ayarlanmış aplikatör önüne dökülmüş ve 65 mm s⁻¹ sabit hızla çekilerek homojen film oluşturulmuştur.
- *Faz Ayrımı:* İşlemin hemen ardından cam plaka, 30 °C'deki koagülasyon banyosuna daldırılmıştır.
- *Son İşlemler:* Yapının tam katılaşması ve çözücü giderimi için 48 saat banyoda bekletilen membranlar, distile su ile durulanarak muhafaza edilmiştir.

3.3 Karakterizasyon Yöntemleri

Üretilen kontrol (KM, KM*) ve N-halamin katkılı (HPM, HPM*) membranların yapısal, morfolojik, termal ve temel filtrasyon performansları, Bölüm 2.3 altında detaylandırılan standart karakterizasyon protokolleri (FTIR, SEM, DSC, Mekanik Testler, Temas Açısı, Saf Su Akısı ve BSA Tutma Oranı) esas alınarak belirlenmiştir.

Bu standart analizlere ek olarak N-halamin kimyasının membranlara kazandırdığı oksidatif fonksiyonelliği, antibakteriyel etkinliği ve kirlenme direncini nicel olarak değerlendirmek amacıyla aşağıda tanımlanan özel performans testleri uygulanmıştır.

3.3.1 Membranların klorlanması ve aktif klor miktarının belirlenmesi

Membranların klorlama işlemi, HPM'nin antibakteriyel aktivasyonunu sağlamak ve klor maruziyetinin KM üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Klorlama işleminde ticari sodyum hipoklorit çözeltisinden (%6 klor) hacimce %10 oranında seyreltilerek hazırlanan ve pH değeri 6 N HCl ile 7'ye tamponlanan sulu çözelti kullanılmıştır. Membran numuneleri, bu çözelti içerisinde oda sıcaklığında 1 saat bekletilmiştir. İşlem sonrasında, yüzeyde fiziksel olarak tutunan serbest kloru uzaklaştırmak amacıyla numuneler sırasıyla bol su ve distile su ile yıkanmış, ardından 45 °C'de 1 saat kurutulmuştur.

Klorlanmış membranların (HPM* ve KM*) yapısına kimyasal olarak bağlanan oksidatif klor miktarını (Cl⁺) nicel olarak belirlemek için iyodometrik titrasyon yöntemi uygulanmıştır. Analiz için yaklaşık 0,1 g kurutulmuş membran numunesi, içerisine 0,25 g potasyum iyodür ve 1 mL asetik asit eklenmiş 50 mL distile su içerisinde, manyetik karıştırıcı eşliğinde parçalanarak karıştırılmıştır. Karışıma indikatör olarak nişasta eklendikten sonra, oluşan mavi renk tamamen kaybolup çözelti

şeffaf hale gelene kadar 0,005 N sodyum tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) çözeltisi ile titre edilmiştir.

Membranların aktif klor içeriği (Cl^+ , %) aşağıdaki denklem (Denklem 3.1) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{Cl}^+\% = \left(\frac{35,45 \times N \times V}{2 \times W} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

Burada N, sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesini, V, harcanan titrant hacmini (mL) ve W, kuru membran numunesinin kütlesini (g) ifade etmektedir.

3.3.2 Akı geri kazanım ve kirlenme direnci testleri

Membranların kirlenme davranışı ve farklı temizleme stratejilerine verdiği yanıtı değerlendirmek amacıyla Sterlitech HP4750 model test hücresi kullanılarak ardışık adımlardan oluşan kapsamlı bir kirlenme-temizleme döngüsü tasarlanmış ve uygulanmıştır. Tüm akı ölçümleri, 1 bar sabit transmembran basıncı altında gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde kullanılan tüm akı değerleri (J), aşağıdaki temel denklem (Denklem 3.2) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$J = \frac{V}{A \times t} \quad (3.2)$$

Burada, J akıyı ($\text{L m}^{-2} \text{sa}^{-1}$), V toplanan süzüntü hacmini (L), A etkin membran alanını (m^2) ve t ölçüm süresini (sa) ifade etmektedir.

Akı geri kazanım oranı (FRR) testlerindeki kirlenme adımları, iki temel amacı karşılayacak biçimde planlanmıştır. Birincil amaç, model organik kirletici olan BSA çözeltisi ile membran yüzeyinde kontrollü ve tekrarlanabilir bir kirlenme tabakası oluşturmaktır. İkincil amaç ise bu kirlenme süreci boyunca besleme (C_f) ve süzüntü (C_p) hatlarından alınan numuneler ile membranın ayırma performansının eş zamanlı olarak izlenmesidir. Alınan numunelerdeki BSA konsantrasyonları, UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak 280 nm dalga boyunda belirlenmiş ve elde edilen değerler yardımıyla BSA tutma oranı (R, %) Denklem 3.3'te verilen denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$R(\%) = \left(\frac{C_f - C_p}{C_f} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

Burada R , BSA tutma oranını (%), c_f besleme konsantrasyonunu, c_p süzöntü konsantrasyonunu ifade eder.

Deneyssel protokol, kirlenme ve temizleme performansını analiz etmek için şu adımları içerir:

- *Başlangıç Akısı (J_0):* Membranın temiz haldeki hidrolik geçirgenliğini belirlemek amacıyla sistem kararlı hale geldikten sonra 60 dk boyunca saf su akısı ölçülmüş ve ortalama değer J_0 olarak kaydedilmiştir.
- *Kirlenme Adımı (J_{bsa}):* Membran yüzeyi, model organik kirletici olarak hazırlanan 1 g L⁻¹ BSA çözeltisi ile 30 dk boyunca kirletilmiştir. Bu süreçte hem kirlenmiş membran akısı (J_{bsa}) kaydedilmiş hem de besleme ve süzöntü hatlarından numune alınarak BSA tutma oranı (R) belirlenmiştir.
- *Fiziksel Temizleme (J_p):* Kirlenme sonrası membran hücreden çıkarılıp ters yüz edilerek tekrar yerleştirilmiş ve 30 dk boyunca saf su geçirilerek fiziksel bir temizlik (geri yıkama) uygulanmıştır. İşlem bitiminde membran, tekrar ters yüz edilerek (aktif yüzey üste gelecek şekilde) yerleştirilmiş ve 30 dk boyunca fiziksel yıkama sonrası saf su akısı (J_p) ölçülmüştür.
- *Kimyasal Temizleme (J_c):* Tersinmez kirliliği gidermek ve N -halamin yapılarını etkinleştirmek ve yenilemek amacıyla membran sistemden sökülerek %10'luk sodyum hipoklorit çözeltisi (pH 7) içerisine daldırılmış ve 60 dk boyunca kimyasal temizlenmeye maruz bırakılmıştır. Ardından membran hücreye tekrar yerleştirilmiş 30 dk boyunca kimyasal yıkama sonrası saf su akısı (J_c) belirlenmiştir.

Membranların uzun dönemli kararlılığını test etmek için bu döngü (kirlenme, fiziksel temizlik, kimyasal temizlik) bir kez daha tekrarlanmıştır.

Elde edilen akı verileri kullanılarak kirlenmenin doğasını (tersinir/tersinmez) ve temizleme verimliliğini nicel olarak ifade eden kirlenme parametreleri aşağıdaki denklemler aracılığı ile (Denklem 3.4 - 3.7) hesaplanmıştır:

$$R_t (\%) = \left(\frac{J_0 - J_{bsa}}{J_0} \right) \times 100 \quad (3.4)$$

Burada R_t toplam kirlenme oranını (%), J_0 başlangıç akısını, J_{bsa} BSA akısını ifade eder.

$$R_r (\%) = \left(\frac{J_p - J_{bsa}}{J_0} \right) \times 100 \quad (3.5)$$

Burada R_r tersinir kirlenme oranını (%), J_0 başlangıç akısını, J_{bsa} BSA akısını, J_p fiziksel yıkama akısını ifade eder.

$$R_{ir} (\%) = \left(\frac{J_0 - J_c}{J_0} \right) \times 100 \quad (3.6)$$

Burada R_{ir} tersinmez kirlenme oranını (%), J_0 başlangıç akısını, J_c kimyasal yıkama akısını ifade eder.

$$FRR (\%) = \left(\frac{J_c}{J_0} \right) \times 100 \quad (3.7)$$

Burada FRR akı geri kazanım oranını (%), J_0 başlangıç akısını, J_c kimyasal yıkama akısını ifade eder.

3.3.3 Antibakteriyel etkinlik testleri

Membranların yüzey temaslı biyosidal performansını nicel olarak belirlemek amacıyla, dinamik temas koşullarını simüle eden ASTM E2149 standardı modifiye edilerek uygulanmıştır. Testlerde model mikroorganizma olarak Gram-pozitif *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) ve Gram-negatif *Escherichia coli* (ATCC 25922) suşları kullanılmıştır.

Deney öncesinde, 24 saatlik taze bakteri kültürlerinden hazırlanan ve 0,5 McFarland bulanıklık standardına (yaklaşık 10^8 CFU mL⁻¹) ayarlanan stok süspansiyonlar, steril fosfat tamponlu salin (PBS) ile seyreltilerek çalışma konsantrasyonu olan yaklaşık 10^5 CFU mL⁻¹ seviyesine getirilmiştir.

Test prosedüründe yaklaşık 0,5 g kütlesindeki membran numuneleri, bakteri yoğunluğu yaklaşık $5,6 \times 10^5$ CFU mL⁻¹ olarak ayarlanan 50 mL'lik steril süspansiyonlara daldırılmıştır. Hazırlanan süspansiyonlar, bakterilerin membran yüzeyiyle homojen ve etkin temasını sağlamak amacıyla çalkalamalı inkübatörde sürekli karıştırılarak inkübe edilmiştir.

Temasın 15. ve 30. dk'larında süspansiyondan numuneler alınmış, PBS ile seri dilüsyonları yapılmış ve bu dilüsyonlardan Mueller-Hinton II agar besiyerlerine ekim yapılmıştır. 37 °C'de 24 saatlik inkübasyonun ardından, besiyerlerinde üreyen canlı

bakteri kolonileri sayılmıştır. Membranların etkinliği, başlangıçtaki bakteri konsantrasyonuna kıyasla gözlemlenen logaritmik azalma olarak ifade edilmiştir.

3.4 Bulgular ve Tartışma

Bu bölümde, Bölüm 2’de optimize edilen üretim protokolü esas alınarak hazırlanan katkısız KM ile HPM arasındaki yapısal ve performans farkları detaylı olarak incelenmiştir. Yapılan karşılaştırmalı analizler polimerik katkının membran morfolojisi, yüzey kimyası, mekanik dayanım ve hidrolik geçirgenlik üzerindeki etkilerini irdelemeyi, eş zamanlı olarak malzemeye kazandırılan antibakteriyel aktivite ve kirlenme direnci gibi kritik fonksiyonel özelliklerin başarısını nicel verilerle ortaya koymayı hedeflemektedir.

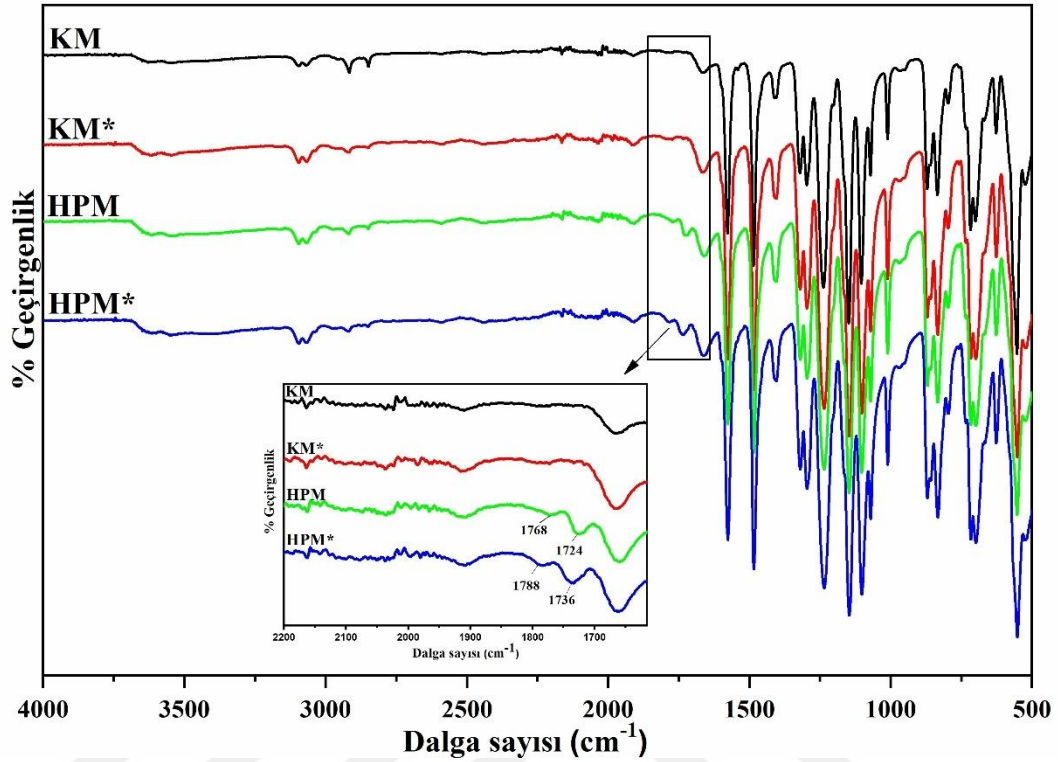
3.4.1 Membranların fonksiyonelleştirilmesi ve kimyasal karakterizasyonu

Sentezlenen *N*-halamin homopolimerinin (HP) membran matrisine başarılı entegrasyonunu ve klorlama işlemiyle kazanılan oksidatif aktivasyonu doğrulamak amacıyla, FTIR-ATR spektroskopisi ve iyodometrik titrasyon analizleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.7’de sunulan spektrumlar, polimerik katkının ve klorlama işleminin kimyasal yapı üzerindeki etkilerini detaylı olarak göstermektedir. Spektrumların 1650-1850 cm^{-1} aralığını kapsayan büyütülmüş kesiti incelendiğinde, KM’de gözlenmeyen, ancak HPM’de belirginleşen iki yeni karakteristik bant tespit edilmiştir. 1724 cm^{-1} ve 1768 cm^{-1} dalga sayılarında beliren bu bantlar, sırasıyla hidantoin halkasına özgü amid ve imid karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir [179]. Bu bulgu, fonksiyonel homopolimerin PES matrisine başarıyla katkılандığının birincil spektroskopik kanıtıdır.

Klorlama işleminin etkisini irdelemek üzere HPM ve HPM* spektrumları kıyaslandığında ise söz konusu karbonil piklerinin daha yüksek dalga sayılarına hareket ettiği görülmektedir. Grafikte görüldüğü üzere, bantlar sırasıyla 1736 cm^{-1} ve 1788 cm^{-1} değerlerine kaymıştır. Literatürle tam uyum gösteren bu değişim, hidantoin halkasındaki N-H bağlarının, daha elektronegatif olan klor atomuyla yer değiştirerek N-Cl bağlarına dönüşmesi ve bunun sonucunda karbonil grubunun bağ kuvvetinin artmasıyla açıklanmaktadır [180]. Buna karşılık, KM ve KM* spektrumlarının

örtüşmesi, klorlama işleminin katkısız PES iskeletinde herhangi bir kimyasal değişime yol açmadığını doğrulamaktadır.



Şekil 3.7: Üretilen membranların (KM, KM, HPM ve HPM*) karşılaştırmalı FTIR spektrumları ve karbonil bölgesinin büyütülmüş görüntüsü.

Spektroskopik veriler, membranların oksidatif kapasitesinin görsel ve nicel olarak belirlendiği iyodometrik titrasyon analiziyle desteklenmiştir (Şekil 3.8). Görselde soldan sağa sıralanan erlenmeyerler incelendiğinde, KM, KM* ve HPM numunelerinin bulunduğu çözeltilerde herhangi bir renk değişimi gözlenmemiş, bu durum aktif klor olmadığını teyit etmiştir. Ancak, klorlanmış HPM* membranı çözeltiye daldırıldığında, yapıdaki N-Cl bağları potasyum iyodürü anında iyoda yükseltgeyerek çözeltinin rengini karakteristik koyu mavi/mor renge dönüştürmüştür.

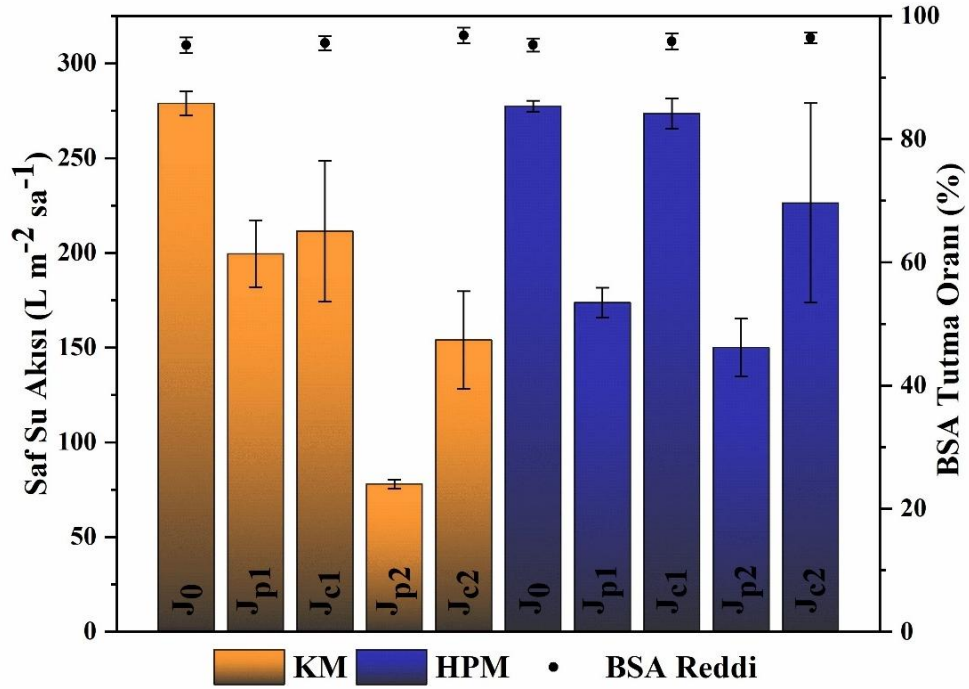


Şekil 3.8: İyodometrik titrasyon testi sırasında membranların görsel karşılaştırması (Soldan sağa: KM, KM, HPM ve HPM*).

Titrasyon sonucu yapılan hesaplamalarda, HPM* membranının kütlegece %0,31 oranında aktif klor içeriğine (Cl⁺) sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen FTIR ve titrasyon bulguları bir arada değerlendirildiğinde, geliştirilen membranların hedeflenen *N*-halamin fonksiyonelliğine ve yüksek oksidatif aktiviteye başarıyla ulaştığı kanıtlanmıştır [19,129].

3.4.2 Filtrasyon performansı ve kirlenme direncinin değerlendirilmesi

Fonksiyonel HP katkısının, membranın temel filtrasyon performansına ve tekrarlı organik kirlenme döngüleri altındaki operasyonel kararlılığına etkileri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Analizin temelini oluşturan ve üç tekrarlı deneyin ortalamasını yansıtan veriler Şekil 3.9’da sunulmuştur. Başlangıç koşulları (J₀) kıyaslandığında katkısız (KM) ve HP katkılı (HPM) membranların hidrolik geçirgenliklerinin istatistiksel olarak benzer seviyede olduğu görülmektedir. Bu durum, HP modifikasyonunun membranın içsel gözenek yapısını ve akı performansını olumsuz etkilemediğini göstermektedir. Ayrıca, siyah noktalarla belirtilen BSA tutma oranlarının tüm süreç boyunca her iki membran için de >%95 seviyesinde seyretmesi, fonksiyonelleştirme işleminin seçici katman bütünlüğünü koruduğunu ve ayırma kapasitesinden ödün verilmediğini teyit etmektedir.



Şekil 3.9: KM ve HPM membranlarının başlangıç saf su akısı ve iki ardışık temizleme döngüsü sonrası akı değerleri ile ortalama BSA tutma oranları.

Membranların kirlenme yanıtı ve temizlenebilirlik karakteristiğindeki asıl farklar, temizleme döngüleri sonrasında belirginleşmiştir. Şekil 3.9'daki veriler, HPM membranının her temizlik adımından (fiziksel, J_p ve kimyasal, J_c) sonra başlangıç performansına KM membranına kıyasla çok daha yüksek oranda döndüğünü göstermektedir. Kirlenme mekanizmalarını nicel olarak ayırtırmak amacıyla hesaplanan parametreler Çizelge 3.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.2: KM ve HPM membranlarının iki kirlenme döngüsü sonrası hesaplanan kirlenme parametreleri.

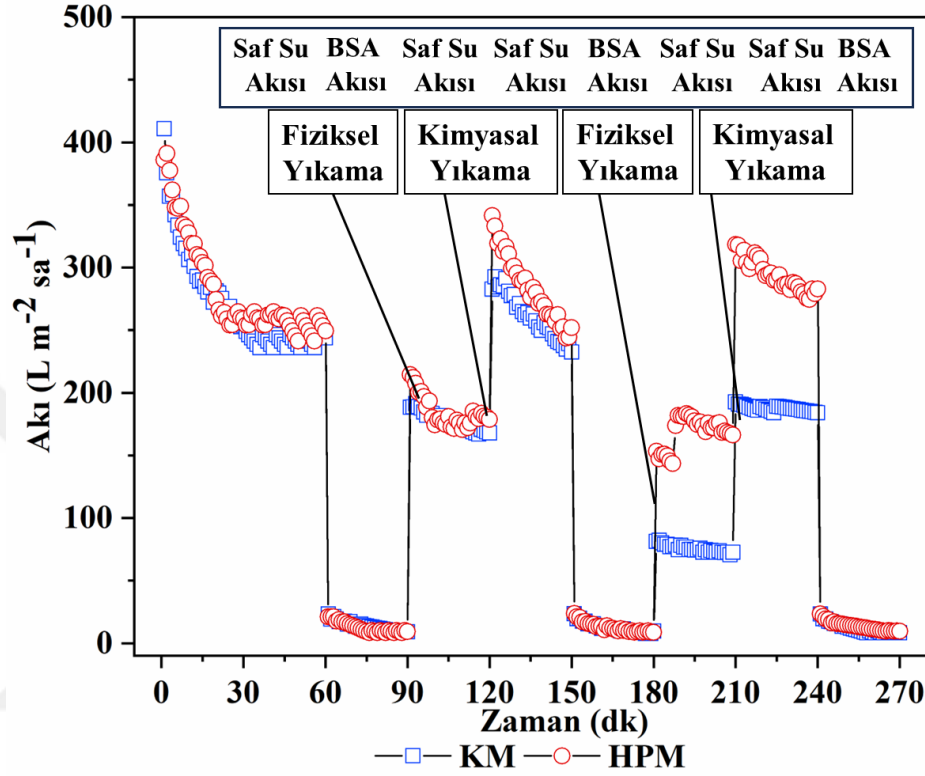
Kirlenme Parametreleri	1. Döngü		2. Döngü	
	KM	HPM	KM	HPM
Toplam Kirlenme (R_t %)	95,2	96,1	95,9	95,6
Tersinir Kirlenme (R_r %)	66,7	58,7	23,8	49,7
Tersinmez Kirlenme (R_{ir} %)	24,1	1,4	44,8	18,4
Akı Geri Kazanımı (FRR %)	75,9	98,6	55,2	81,6

Çizelgedeki veriler, kirlenme davranışlarındaki temel farkları ortaya koymaktadır. Her iki membran da benzer şiddette toplam kirlenmeye (R_t , %96) maruz kalmasına rağmen ilk döngü sonunda KM membranı performansının %24,1'ini kalıcı olarak kaybederken (R_{ir}), HPM membranında bu kayıp sadece %1,4 ile sınırlı kalmıştır. Bu durum, HPM'nin kimyasal yıkama ile neredeyse tamamen (%98,6 FRR) temizlenebildiğini kanıtlamaktadır.

En çarpıcı ayrışma ikinci döngüde gözlenmektedir. KM membranında tersinmez kirlenme (R_{ir}) %44,8'e yükselirken, kolay temizlenebilir oran (R_r) %23,8'e gerilemiştir. Bu sonuç, birinci döngüden kalan kirliliğin, yeni kirleticiler için tutunma yüzeyi oluşturarak birikimli bir kirlenme etkisi yarattığını göstermektedir. Buna karşılık HPM membranı, ikinci döngüde dahi kalıcı kirlenmeyi düşük tutmayı (%18,4) ve temizlenebilirliği korumayı (%49,7) başarmıştır. Bu üstünlüğün temel nedeni, HPM membranının yenilenebilir kirlenme direnci özelliğidir. Sodyum hipoklorit ile yapılan kimyasal yıkama, KM için sadece bir temizlik işlemiyken HPM için hem temizlik hem de *N*-halamin yapılarının yeniden klorlanarak aktive edildiği bir rejenerasyon sürecidir. Böylece membran yüzeyi, her döngüye oksidatif ve hidrofilik özelliğini tazelemiş olarak başlamaktadır.

Dinamik akı değişimini gösteren Şekil 3.10 incelendiğinde, BSA beslemesiyle oluşan ani akı düşüşü ve temizlik adımlarıyla sağlanan geri kazanım anlık olarak izlenebilmektedir. Özellikle ikinci döngüde, KM ve HPM arasındaki performans

makasının açılması, HPM'nin operasyonel kararlılığını görsel olarak desteklemektedir. Sonuç olarak, HPM membranının sadece anlık kirlenme direnci sunmadığı, aynı zamanda kimyasal yıkama ile kendini yenileyerek uzun süreli ve stabil bir işletme performansı sağladığı kanıtlanmıştır.



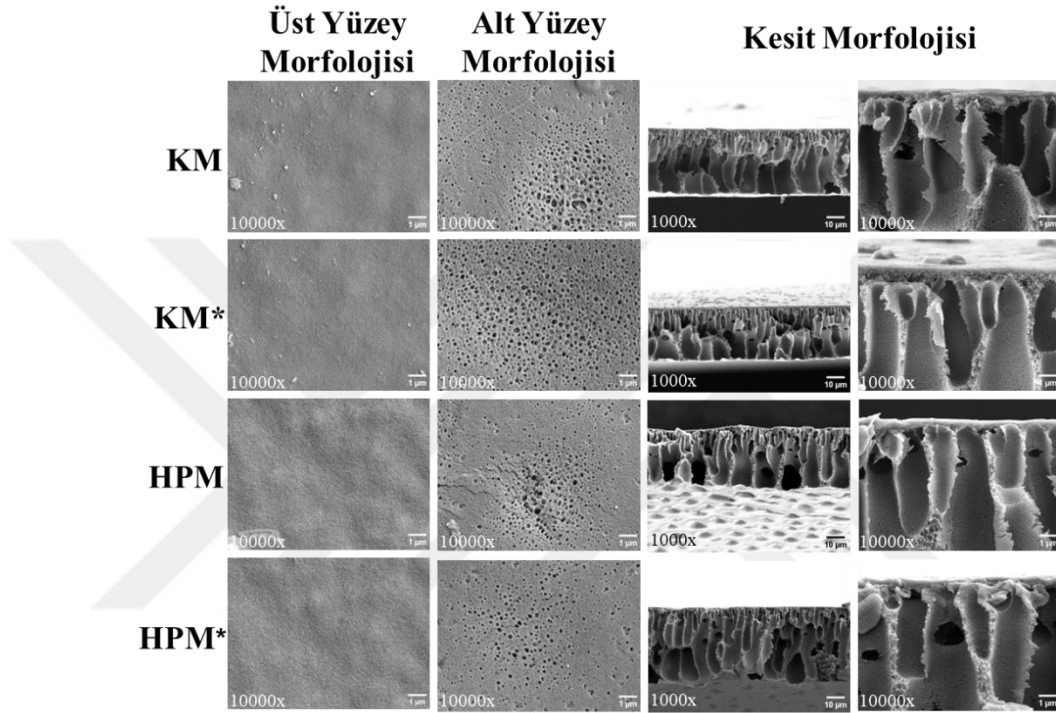
Şekil 3.10: Kirlenme-temizleme deneyi sırasında KM ve HPM membranlarının zamana bağlı akı değişimi.

3.4.3 Membranların morfolojik özellikleri ve yüzey ıslanabilirliği

Filtrasyon testlerinde HPM membranının sergilediği üstün kirlenme direnci ve yüksek akı geri kazanım performansını açıklamak amacıyla, membranların yapısal morfolojisi ve yüzey özellikleri sırasıyla SEM ve temas açısı analizleriyle karakterize edilmiştir.

Şekil 3.11'de sunulan SEM görüntüleri incelendiğinde, HP katkısının veya klorlama işleminin, membranların karakteristik asimetrik morfolojisini değiştirmediği görülmektedir. Tüm numuneler (KM, KM*, HPM ve HPM*) yoğun ve kusursuz bir üst aktif tabaka ile bunun altında uzanan ve mekanik destek sağlayan parmak benzeri makro boşluklu bir alt yapı sergilemektedir. Kesit görüntüleri üzerinde ImageJ yazılımı ile yapılan nicel analizler, membran kalınlıklarının 28 μm ile 37 μm aralığında değiştiğini göstermiştir. Üretilen membranların ince ve benzer morfolojik

özelliklere sahip olması, Bölüm 3.4.2’de raporlanan yüksek ve birbirine yakın başlangıç akı (J_0) değerlerini açıklamaktadır. İnce kesit yapısı hidrolik direnci en aza indirirken, korunan gözenek bütünlüğü BSA tutma oranının $>95\%$ seviyesinde kalmasını sağlamıştır. Bu bulgular, KM ve HPM arasındaki kirlenme direnci farkının fiziksel gözenek yapısından değil, yüzey kimyasındaki değişimlerden kaynaklandığını işaret etmektedir [12].

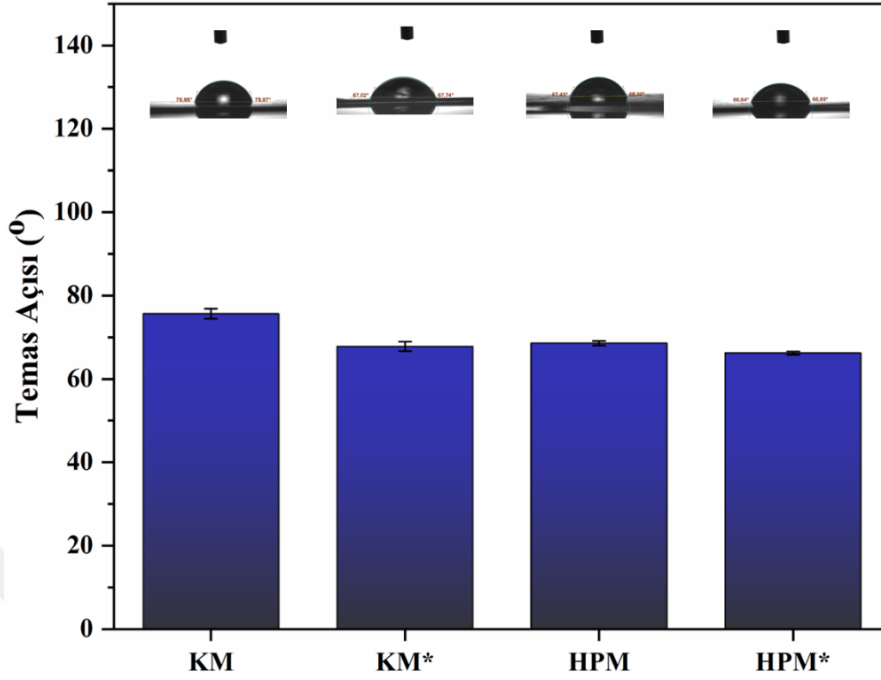


Şekil 3.11: Üretilen membranların (KM, KM*, HPM ve HPM*) üst yüzey, alt yüzey ve enine kesit SEM görüntüleri.

Yüzey kimyasındaki bu değişimi doğrulamak için yapılan statik su temas açısı ölçümleri Şekil 3.12’de verilmiştir. Katkısız KM membranı $\sim 76^\circ$ temas açısı ile en hidrofobik karakteri sergilerken, HP katkılı HPM membranı $\sim 69^\circ$ değeriyle daha hidrofilik bir yüzey profili sunmaktadır. Ancak en kritik iyileşme, klorlama (aktivasyon) işlemi sonrasında kaydedilmiştir. HPM* membranının temas açısı $\sim 66^\circ$ ’ye düşerek yüzey ıslanabilirliği maksimum seviyeye ulaşmıştır.

Literatürde, yüzey hidrofilikliği ile kirlenme direnci arasında doğrudan bir korelasyon olduğu kabul edilmektedir. Artan hidrofiliklik, su moleküllerinin yüzeyle güçlü hidrojen bağları kurmasını sağlayarak, membran üzerinde koruyucu bir hidrasyon tabakası oluşturur. HPM ve HPM* membranlarında kazanılan bu özellik, hidrofobik

karakterdeki BSA proteinlerinin yüzeye yaklaşmasını ve adsorbe olmasını termodinamik açıdan zorlaştırmaktadır [181].



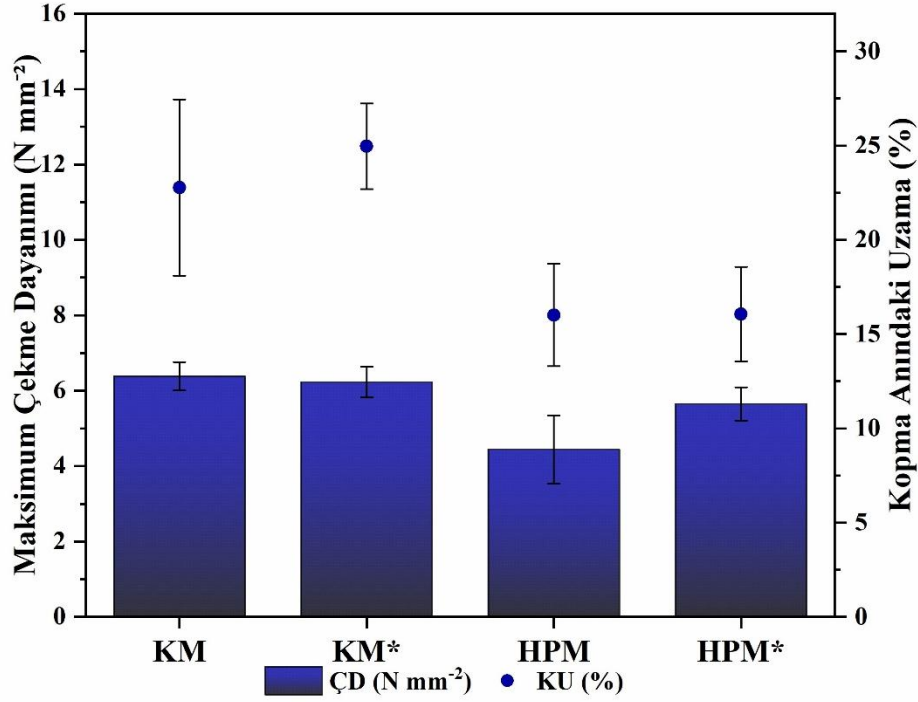
Şekil 3.12: Membranların statik su temas açısı değerleri ve su damlası görüntüleri. Sonuç olarak, HPM* membranında tespit edilen düşük tersinmez kirlenme ve önemli ölçüde akı geri kazanımı membranın fiziksel yapısından bağımsız olarak, *N*-halamin modifikasyonu ve klorlama ile kazanılan yüksek yüzey hidrofiliğinin doğrudan bir sonucudur. Bu hidrofilik bariyer, proteinlerin yüzeye kalıcı yapışmasını engelleyerek membranın kolay temizlenebilirliğini garanti altına almıştır.

3.4.4 Membranların mekanik ve termal özellikleri

Geliştirilen fonksiyonel membranların endüstriyel ölçekte uygulanabilirliği, filtrasyon performansı kadar, yüksek işletme basınçlarına ve kimyasal temizlik süreçlerine karşı gösterdiği mekanik ve termal dayanıklılık ile de ilişkilidir. Bu kapsamda, HP katkısının ve klorlama işleminin malzeme bütünlüğü üzerindeki etkileri çekme testleri ve DSC analizi ile incelenmiştir.

Mekanik test sonuçları (Şekil 3.13) değerlendirildiğinde, katkısız KM membranı $\sim 6,4$ N mm⁻² çekme dayanımı ve %23,8 kopma uzaması ile en yüksek mekanik performansı sergilemiştir. HP homopolimerinin yapıya entegrasyonu (HPM), beklendiği üzere dayanım (4,4 N mm⁻²) ve esneklik (%16) değerlerinde bir miktar düşüşe neden olmuştur. Polimerlerin katkılanmasında sıklıkla rastlanan bu durum, matris polimeri

(PES) ile katkı maddesi (HP) arasındaki zincir dolaşıklığının azalması ve serbest hacim değişimleri ile ilişkilendirilmektedir [182]. Ancak, SEM analizlerinde (Bölüm 3.4.3) herhangi bir makro-faz ayrışması veya yapısal kusur saptanmamış olması, bu değişimin makroskobik uyumsuzluktan değil, zincirler arası ikincil etkileşimlerin modifikasyonundan kaynaklandığını göstermektedir.

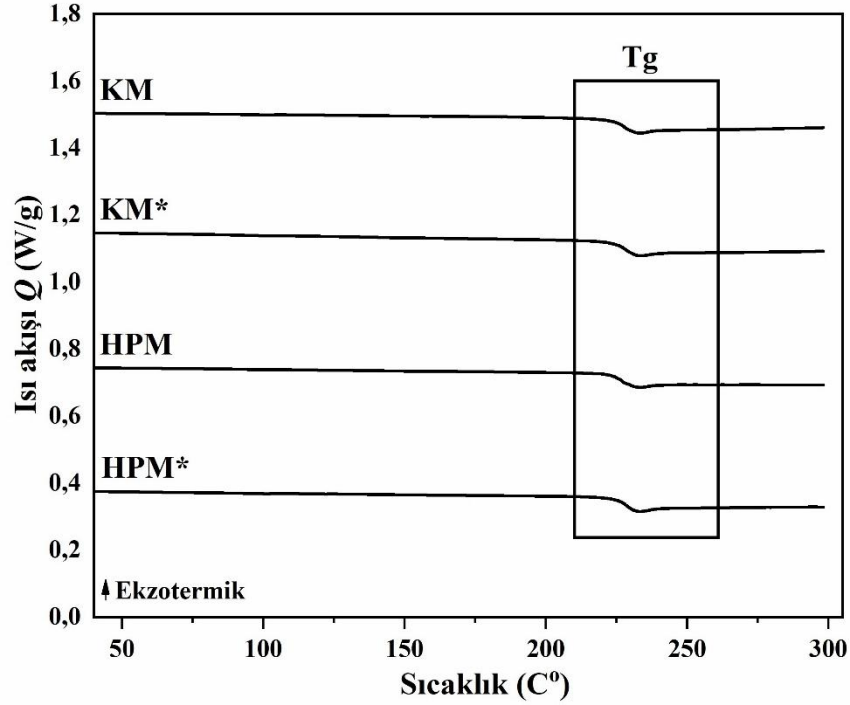


Şekil 3.13: Üretilen membranların maksimum çekme dayanımı ve kopma anındaki uzama değerleri.

Klorlama işleminin etkisi incelendiğinde, HPM* membranının çekme dayanımının klorlanmamış HPM'ye kıyasla artarak $\sim 5,7 \text{ N mm}^{-2}$ seviyesine yükseldiği tespit edilmiştir. Bu iyileşme, *N*-halamin dönüşümüyle (N-H, N-Cl) artan moleküler polaritenin, polimer zincirleri arasındaki dipol-dipol etkileşimlerini güçlendirmesine atfedilmektedir. Sonuç olarak, HPM* membranı KM'ye göre daha düşük dayanıma sahip olsa da, UF süreçlerinde tipik olarak uygulanan işletme basınçlarına (genellikle 1-5 bar) karşı yapısal bütünlüğünü koruyacak yeterli mekanik mukavemete sahiptir.

Termal kararlılık ve karışabilirlik durumu, DSC termogramları ile analiz edilmiştir (Şekil 3.14). Tüm numuneler, yaklaşık 225°C civarında tek T_g değeri sergilemektedir. Özellikle HPM ve HPM* membranlarında HP bileşenine ait ikinci bir sinyalinin gözlenmemesi katkı maddesinin PES matrisi içerisinde moleküler seviyede homojen dağıldığını ve iki polimerin termodinamik açıdan tam uyumlu olduğunu

kanıtlamaktadır. Ayrıca, klorlama sonrası T_g değerlerinde kayma veya yeni ekzotermik bozunma piklerinin oluşmaması, kimyasal aktivasyonun polimer ana zincirinde herhangi bir degradasyona yol açmadığını doğrulamaktadır.



Şekil 3.14: Üretilen membranların camı geçiş sıcaklıkları gösteren DSC termogramları.

Özetle mekanik ve termal analizler, HP katkısının membranlara üstün fonksiyonel özellikler kazandırırken, malzemenin yapısal stabilitesini ve operasyonel dayanıklılığını endüstriyel limitler dahilinde başarıyla koruduğunu göstermektedir.

3.4.5 Antibakteriyel etkinlik testleri

Geliştirilen membranların biyolojik kirlenme kontrolü potansiyeli, dinamik temas koşulları altında gerçekleştirilen modifiye ASTM E2149 testleri ile değerlendirilmiştir. Membran yüzeylerinin *S. aureus* ve *E. coli* bakterilerine karşı gösterdiği zamana bağlı öldürme kinetiği verileri Çizelge 3.3'te sunulmuştur.

Elde edilen bulgular, kimyasal modifikasyon ve klor aktivasyonu arasındaki kritik ilişkiyi ortaya koymaktadır. Aktif klor içermeyen KM, KM* ve HPM membranlarında 15 ve 30 dakikalık inkübasyon süreleri boyunca her iki bakteri türüne karşı da anlamlı bir inhibisyon aktivitesi gözlenmemiştir. Kontrol grupları için rapor edilen değişim değerleri, bakteri popülasyonunun membran yüzeyinde canlılığını koruduğunu teyit etmektedir. Bu numunelerde gözlenen minör dalgalanmalar membranın gözenekli

yapısından kaynaklanan fiziksel adsorpsiyon mekanizması ile açıklanmaktadır. Bakterilerin gözenek kanalları içerisine hapsolması, standart plaka sayım yönteminde koloni sayısında deneysel varyasyonlara neden olabilmektedir ancak bu durum bir biyosidal etki olarak değerlendirilmemelidir.

Buna karşılık, klorlanmış HPM* membranı, *N*-halamin yapısının kazandırdığı oksidatif güç sayesinde üstün bir biyosidal performans sergilemiştir. Sadece 15 dakikalık kısa bir temas süresinde dahi hem Gram-pozitif *S. aureus* (5,82 log) hem de Gram-negatif *E. coli* (5,74 log) için %100 oranında tam inaktivasyon sağlanmıştır. Bu sonuç, HPM* yüzeyindeki kovalent bağlı klor atomlarının, bakteri hücre duvarındaki proteinlere doğrudan ve hızlı bir oksidatif saldırı gerçekleştirerek hücre bütünlüğünü saniyeler içinde bozduğunu göstermektedir. 15. dk'da elde edilen bu tam ölüm oranı, membranın biyofilm oluşumunu henüz başlangıç aşaması olan geri döndürülemez yapışma evresine geçmeden durdurabileceğini kanıtlamaktadır.

Çizelge 3.3: Membranların *S. aureus* ve *E. coli*'ye karşı zamana bağlı biyosidal etkinlikleri (ASTM E2149).

Membran Kodu	Membranların Antibakteriyel Etkinlik Testi							
	15 dk				30 dk			
	<i>S.aureus</i>		<i>E.coli</i>		<i>S. aureus</i>		<i>E.coli</i>	
	(%)	log	(%)	log	(%)	log	(%)	log
KM	-2,74	-0,01	-2,46	-0,01	-4,79	-0,02	-5,08	-0,02
KM*	-3,42	-0,02	-5,74	-0,03	-5,74	-0,03	-9,02	-0,04
HPM	-4,11	-0,02	-9,84	-0,04	-4,66	-0,02	-12,30	-0,06
HPM*	-100,0	-5,82	-100,0	-5,74	-100,0	-5,82	-100,0	-5,74

Başlangıç bakteri konsantrasyonları, *S. aureus* için yaklaşık $6,6 \times 10^5$ CFU mL⁻¹ (log 5,82) ve *E. coli* için $5,5 \times 10^5$ CFU mL⁻¹ (log 5,74) olarak belirlenmiştir. Canlı hücre sayısındaki artışı pozitif, (+) azalmayı negatif (-) işaretler ifade etmektedir.

3.5 Sonuçlar

Bu bölümde sentezlenen *N*-halamin fonksiyonel homopolimerinin (HP), optimize edilmiş üretim koşullarında PES matrisine entegrasyonu ve elde edilen fonksiyonel membranların (HPM) performansı detaylı olarak analiz edilmiştir. Ulaşılan temel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- **Başarılı Entegrasyon ve Aktivasyon:** FTIR ve titrasyon analizleri HP polimerinin PES matrisi içerisinde homojen dağıldığını, yapısal bütünlüğü koruduğunu ve klorlama işlemiyle kararlı N-Cl bağları oluşturarak hedeflenen oksidatif aktiviteyi kazandığını doğrulamıştır.

- *Korunan Seçicilik ve Yüksek Akı:* HP modifikasyonunun membranın asimetrik morfolojisini ve gözenek yapısını belirgin ölçüde değiştirmedeği gözlemlenmiştir. Bu sayede HPM membranı, KM'ye eşdeğer hidrolik geçirgenlik ve %95'ten büyük BSA tutma performansı göstererek membran modifikasyonunda sıkça karşılaşılan geçirgenlik-seçicilik ikileminin başarıyla aşılmasını sağlamıştır.
- *Yenilenebilir Kirlenme Direnci:* Çalışmanın en kritik bulgusu, HPM membranının kimyasal temizleme süreçlerine verdiği çift yönlü yanıttır. Standart klorlama işlemi, yüzey hidrofiliğini belirgin şekilde artırarak ve N-halamin yapılarını etkinleştirerek tersinmez kirlenmeyi %1,4 seviyesine düşürmüş ve akı geri kazanım oranını %98,6 gibi yüksek bir seviyeye ulaştırmıştır.
- *Üstün Antibakteriyel Bariyer:* Klorlanmış HPM* membranı hem *S. aureus* hem de *E. coli* bakterilerine karşı 15 dk gibi kısa bir sürede %100 inaktivasyon sağlayarak, biyofilm oluşumunu henüz başlangıç aşamasında engelleyen güçlü bir biyosidal performans sergilemiştir.

Özetle, bu çalışmada geliştirilen N-halamin katkılı PES membranlar yüksek filtrasyon verimliliği, kendi kendini temizleyebilme ve yenilenebilir kirlenme direnci özelliklerini tek bir yapı içerisinde başarıyla bir araya getirmiştir. Bu özellikler, HPM membranlarını özellikle biyolojik kirlenme riskinin yüksek olduğu su arıtma uygulamaları için sürdürülebilir, uzun ömürlü ve endüstriyel açıdan uygulanabilir bir çözüm olarak öne çıkarmaktadır.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu doktora tezi, membran teknolojisinin laboratuvar ölçeğindeki üretim kısıtları ile endüstriyel işletme sorunlarına bütüncül bir çözüm getirmek amacıyla üretim metodolojisinden malzeme kimyasına uzanan yenilikçi bir yaklaşım ortaya koymuştur. Çalışmanın metodolojik sonuçları değerlendirildiğinde, ticari bir 3B yazıcının herhangi bir donanımsal modifikasyona gerek duyulmaksızın otomatik bir film döküm platformuna dönüştürülmesi stratejisinin uygulanabilirliği ve başarısı kanıtlanmıştır. Geliştirilen bu platform hem katkısız (KM) hem de antibakteriyel (HPM) membranların üretiminde insan kaynaklı değişkenlikleri ortadan kaldırmış ve yüksek tekrarlanabilirlik standardını garanti altına almıştır. Özellikle, manuel yöntemlerle homojen bir şekilde elde edilmesi son derece zor olan ~ 30 μm kalınlığındaki ince film yapıları, bu platformun sağladığı hassas hız ve sıcaklık kontrolü sayesinde yüksek yapısal bütünlük ile üretilebilmiştir.

Tezin malzeme bilimi boyutunda ise sentezlenen *N*-halamin fonksiyonel homopolimerinin (HP) PES matrisine entegrasyonu, membran modifikasyon literatüründeki temel bir paradoksun aşılmasını sağlamıştır. Genellikle fonksiyonel katkı maddelerinin membran gözeneklerini tıkayarak akıyı düşürdüğü veya seçiciliği bozduğu bilinmektedir. Ancak bu çalışmada, HP polimerinin matrisle gösterdiği yüksek termodinamik uyum ve otomatik üretimin sağladığı morfolojik kontrol sayesinde geçirgenlik artışına karşın seçiciliğin korunması sağlanarak söz konusu sorun ortadan kaldırılmıştır. Üretilen HPM membranları, $271 \text{ L m}^{-2} \text{ sa}^{-1}$ gibi yüksek saf su akısını korurken, %95 üzerindeki BSA tutma oranıyla üstün ayırma performansını sürdürmüştür.

Fonksiyonel performans açısından HPM*, mikroorganizmalarla temas anında devreye giren aktif bir biyosidal bariyer davranışı sergilemiştir. *S. aureus* ve *E. coli* ile yapılan testlerde 15 dk'da sağlanan %100 inaktivasyon, biyofilm oluşumunun henüz tutunma aşamasında engellendiğini kanıtlamaktadır. Daha da önemlisi, endüstriyel temizlik ajanı olan sodyum hipoklorit, bu membranlar için tükenen klor atomlarını yerine koyan bir şarj ajanı işlevi görmüştür. Bu sayede, tekrarlı döngüler sonunda tersinmez kirlenme %1,4 gibi ihmal edilebilir bir seviyeye düşürülmüş ve membranların

sürdürülebilir performans sergilediği doğrulanmıştır. Elde edilen bulgular ve geliştirilen metodoloji ışığında, gelecek çalışmalara ve literatüre yönelik şu öneriler sunulabilir:

Bu tez çalışması ile, ticari bir 3B yazıcı sisteminin donanımında değişiklik yapmadan hassas membran üretimi için bir platform olarak kullanılabileceği literatürde ilk kez gösterilmiştir. Gösterilen bu yüksek hassasiyet ve düşük maliyet avantajı sadece membran teknolojisinde değil, yara örtücü malzemeler, sensör teknolojileri ve optik ince film kaplama gibi mikron düzeyinde kalınlık ve morfoloji kontrolü gerektiren diğer hassas malzeme bilimi alanlarında da araştırmacılar tarafından güvenle kullanılabilir.

Platformun sunduğu 0,1 °C sıcaklık ve 1 mm s⁻¹ hız hassasiyeti, bu çalışmada belirlenen optimum noktaların ötesinde daha kapsamlı araştırmalar için önemli bir altyapı oluşturmaktadır. Gelecek çalışmalarda, araştırmacılar tarafından çok daha dar sıcaklık aralıklarında veya çok daha düşük/yüksek çekim hızlarında taramalar yapılarak spesifik uygulamalar için özelleştirilmiş morfolojilere ulaşmaları mümkündür.

Geliştirilen *N*-halamin membranların ticarileşme potansiyelini artırmak adına laboratuvar suşları yerine gerçek atık su matrisleri ile uzun dönemli pilot ölçekli denemelerin yapılması ve *N*-halamin yapısının yüzlerce kirlenme-yenilenme döngüsündeki kimyasal kararlılığının incelenmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Mulder, M.** (2012). *Basic principles of membrane technology*. Springer Science & Business Media.
- [2] **Noble, R. D. ve Stern, S. A.** (1995). *Membrane separations technology: principles and applications*. Elsevier.
- [3] **Loeb, S. ve Sourirajan, S.** (1962). Sea water demineralization by means of an osmotic membrane. *ACS Publications*.
- [4] **Susanto, H. ve Ulbricht, M.** (2009). Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives. *Journal of Membrane Science*, 327(1–2), 125–135.
- [5] **Wang, L. K., Chen, J. P., Hung, Y.-T. ve Shammas, N. K.** (Eds.) (2011). *Membrane and Desalination Technologies*. Totowa, NJ: Humana Press.
- [6] **Petersen, R. J.** (1993). Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 83(1), 81–150.
- [7] **Baker, R.** (2012). *Membrane Technology and Applications*. John Wiley & Sons.
- [8] **Osada, Y. ve Nakagawa, T.** (1992). *Membrane Science and Technology*. CRC Press.
- [9] **Matsuura, T.** (2001). Progress in membrane science and technology for seawater desalination—a review. *Desalination*, 134(1–3), 47–54.
- [10] **Guo, W., Ngo, H.-H. ve Li, J.** (2012). A mini-review on membrane fouling. *Bioresource Technology*, 122, 27–34.
- [11] **Saleh, T. A. ve Gupta, V. K.** (2016). *Nanomaterial and Polymer Membranes*. Elsevier.
- [12] **Rana, D. ve Matsuura, T.** (2010). Surface modifications for antifouling membranes. *Chemical Reviews*, 110(4), 2448–2471.
- [13] **She, Q., Wang, R., Fane, A. G. ve Tang, C. Y.** (2016). Membrane fouling in osmotically driven membrane processes: A review. *Journal of Membrane Science*, 499, 201–233.
- [14] **Laine, J.-M., Campos, C., Baudin, I. ve Janex, M.-L.** (2003). Understanding membrane fouling: a review of over a decade of research. *Water Science and Technology: Water Supply*, 3(5–6), 155–164.
- [15] **Chang, I.-S., Le Clech, P., Jefferson, B. ve Judd, S.** (2002). Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment. *Journal of Environmental Engineering*, 128(11), 1018–1029.

- [16] **Gul, A., Hruza, J. ve Yalcinkaya, F.** (2021). Fouling and chemical cleaning of microfiltration membranes: A mini-review. *Polymers*, 13(6), 846.
- [17] **Shi, X., Tal, G., Hankins, N. P. ve Gitis, V.** (2014). Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 1, 121–138.
- [18] **Dong, A., Wang, Y.-J., Gao, Y., Gao, T. ve Gao, G.** (2017). Chemical insights into antibacterial N-halamines. *Chemical Reviews*, 117(6), 4806–4862.
- [19] **Sun, Y. ve Sun, G.** (2004). Novel refreshable N-halamine polymeric biocides: N-chlorination of aromatic polyamides. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(17), 5015–5020.
- [20] **Liu, C., Shan, H., Chen, X., Si, Y., Yin, X., Yu, J. ve Ding, B.** (2018). Novel inorganic-based N-halamine nanofibrous membranes as highly effective antibacterial agent for water disinfection. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(51), 44209–44215.
- [21] **Demirci, F. ve Kocer, H. B.** (2019). Preparation of antibacterial polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membranes with direct addition of N-halamine polymers. *Separation Science and Technology*, 54(5), 803–814.
- [22] **Demirci, F., Aydın, A., Orhan, M. ve Koçer, H. B.** (2022). Production of ultrafiltration membranes exhibiting antibacterial properties by the incorporation of novel N-halamine copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(31), 52456.
- [23] **Thiam, B. G., El Magri, A., Vanaei, H. R. ve Vaudreuil, S.** (2022). 3D printed and conventional membranes—a review. *Polymers*, 14(5), 1023.
- [24] **Strathmann, H. ve Kock, K.** (1977). The formation mechanism of phase inversion membranes. *Desalination*, 21(3), 241–255.
- [25] **Guillen, G. R., Pan, Y., Li, M. ve Hoek, E. M. V.** (2011). Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(7), 3798–3817.
- [26] **Strathmann, H.** (2011). *Introduction to Membrane Science and Technology*. John Wiley & Sons.
- [27] **Drioli, E., Criscuoli, A. ve Curcio, E.** (2011). *Membrane Contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities*. Elsevier.
- [28] **Nunes, S. P. ve Peinemann, K.-V.** (2006). *Membrane Technology: In the Chemical Industry*. John Wiley & Sons.
- [29] **Baker, R.** (2012). *Membrane Technology and Applications*. John Wiley & Sons.
- [30] **Nath, K.** (2017). *Membrane Separation Processes*. PHI Learning Pvt. Ltd.
- [31] **Saleh, T. A. ve Gupta, V. K.** (2016). *Nanomaterial and Polymer Membranes: Synthesis, Characterization, and Applications*. Elsevier.
- [32] **Li, N. N., Fane, A. G., Ho, W. S. W. ve Matsuura, T.** (2011). *Advanced Membrane Technology and Applications*. John Wiley & Sons.

- [33] **Wijmans, J. G. ve Baker, R. W.** (1995). The solution-diffusion model: a review. *Journal of Membrane Science*, 107(1–2), 1–21.
- [34] **Baker, R. W.** (2023). *Membrane Technology and Applications*. John Wiley & Sons.
- [35] **Basile, A., Cassano, A. ve Rastogi, N. K.** (2015). *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment*. Elsevier.
- [36] **Crespo, J. G. ve Bøddeker, K. W.** (2013). *Membrane Processes in Separation and Purification*. Springer Science & Business Media.
- [37] **Hoek, E. M. V. ve Elimelech, M.** (2003). Cake-enhanced concentration polarization: a new fouling mechanism for salt-rejecting membranes. *Environmental Science & Technology*, 37(24), 5581–5588.
- [38] **Baker, R. W., Cussler, E. L., Eykamp, W., Koros, W. J. ve Riley, R. L.** (1991). *Membrane Separation Systems: Recent Developments and Future Directions*. Park Ridge, NJ: Noyes Data Corporation.
- [39] **Anis, S. F., Hashaikh, R. ve Hilal, N.** (2019). Microfiltration membrane processes: A review of research trends over the past decade. *Journal of Water Process Engineering*, 32, 100941.
- [40] **Ismail, A. F. ve Matsuura, T.** (2016). *Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment, Energy and Environment*.
- [41] **Zularisam, A. W., Ismail, A. F. ve Salim, R.** (2006). Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment—a review. *Desalination*, 194(1–3), 211–231.
- [42] **Hu, K. ve Dickson, J.** (2015). *Membrane Processing for Dairy Ingredient Separation*. John Wiley & Sons.
- [43] **Awad, E. S., Sabirova, T. M., Tretyakova, N. A., Alsalhy, Q. F., Figoli, A. ve Salih, I. K.** (2021). A mini-review of enhancing ultrafiltration membranes (UF) for wastewater treatment: Performance and stability. *ChemEngineering*, 5(3), 34.
- [44] **Greenlee, L. F., Lawler, D. F., Freeman, B. D., Marrot, B. ve Moulin, P.** (2009). Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today's challenges. *Water Research*, 43(9), 2317–2348.
- [45] **Maroufi, N. ve Hajilary, N.** (2023). Nanofiltration membranes types and application in water treatment: a review. *Sustainable Water Resources Management*, 9(5), 142.
- [46] **Lonsdale, H. K., Merten, U. ve Riley, R. L.** (1965). Transport properties of cellulose acetate osmotic membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 9(4), 1341–1362.
- [47] **Figoli, A., Hoinkis, J. ve Bundschuh, J.** (2016). *Membrane Technologies for Water Treatment*. CRC Press.
- [48] **Scott, K.** (1995). *Handbook of Industrial Membranes*. Elsevier.
- [49] **Ulbricht, M.** (2006). Advanced functional polymer membranes. *Polymer*, 47(7), 2217–2262.

- [50] **Mallah, N. B., Shah, A. A., Pirzada, A. M., Ali, I., Khan, M. I., Jatoi, A. S., Ullman, J. L. ve Mahar, R. B.** (2024). Advanced control strategies of membrane fouling in wastewater treatment: a review. *Processes*, 12(12), 2681.
- [51] **Kammakakam, I. ve Lai, Z.** (2023). Next-generation ultrafiltration membranes: A review of material design, properties, recent progress, and challenges. *Chemosphere*, 316, 137669.
- [52] **Staff, A.** (2005). *Microfiltration and Ultrafiltration Membranes for Drinking Water*. American Water Works Association.
- [53] **Judd, S.** (2010). *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors*. Elsevier.
- [54] **Brans, G., Schroën, C., Van der Sman, R. G. M. ve Boom, R. M.** (2004). Membrane fractionation of milk: state of the art and challenges. *Journal of Membrane Science*, 243(1–2), 263–272.
- [55] **Harrison, R. G., Todd, P., Rudge, S. R. ve Petrides, D. P.** (2015). *Bioseparations Science and Engineering*. Oxford University Press.
- [56] **Liu, F., Hashim, N. A., Liu, Y., Abed, M. R. M. ve Li, K.** (2011). Progress in the production and modification of PVDF membranes. *Journal of Membrane Science*, 375(1–2), 1–27.
- [57] **Purkait, M. ve Singh, R.** (2018). *Membrane Technology in Separation Science*. CRC Press.
- [58] **Tan, X. ve Rodrigue, D.** (2019). A review on porous polymeric membrane preparation. Part I: production techniques with polysulfone and poly(vinylidene fluoride). *Polymers*, 11(7), 1160.
- [59] **Duraikkannu, S. L., Castro-Muñoz, R. ve Figoli, A.** (2021). A review on phase-inversion technique-based polymer microsphere fabrication. *Colloid and Interface Science Communications*, 40, 100329.
- [60] **Vasić, V. M., Šćiban, M. B., Jokić, A. I., Prodanović, J. M. ve Kukić, D. V.** (2012). Microfiltration of distillery stillage: influence of membrane pore size. *Acta Periodica Technologica*, (43), 217–224.
- [61] **Pabby, A. K., Rizvi, S. S. H. ve Sastre, A. M.** (2009). *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*. CRC Press.
- [62] **Tan, X. ve Rodrigue, D.** (2019). A review on porous polymeric membrane preparation. Part II: Production techniques with polyethylene, polydimethylsiloxane, polypropylene, polyimide, and polytetrafluoroethylene. *Polymers*, 11(8), 1310.
- [63] **Lalia, B. S., Kochkodan, V., Hashaikeh, R. ve Hilal, N.** (2013). A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship. *Desalination*, 326, 77–95.

- [64] **Lloyd, D. R., Kinzer, K. E. ve Tseng, H. S.** (1990). Microporous membrane formation via thermally induced phase separation. I. Solid-liquid phase separation. *Journal of Membrane Science*, 52(3), 239–261.
- [65] **Kim, J. F., Kim, J. H., Lee, Y. M. ve Drioli, E.** (2016). Thermally induced phase separation and electrospinning methods for emerging membrane applications: A review. *AIChE Journal*, 62(2), 461–490.
- [66] **Abdulla AlMarzooqi, F., Roil Bilad, M. ve Ali Arafat, H.** (2017). Improving liquid entry pressure of polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes by exploiting the role of fabrication parameters in vapor-induced phase separation VIPS and non-solvent-induced phase separation (NIPS) processes. *Applied Sciences*, 7(2), 181.
- [67] **Zeng, X. ve Ruckenstein, E.** (1999). Membrane chromatography: preparation and applications to protein separation. *Biotechnology Progress*, 15(6), 1003–1019.
- [68] **Stuart, M. A. C., Fler, G. J., Lyklema, J., Norde, W. ve Scheutjens, J.** (1991). Adsorption of ions, polyelectrolytes and proteins. *Advances in Colloid and Interface Science*, 34, 477–535.
- [69] **Klein, E., Eichholz, E. ve Yeager, D. H.** (1994). Affinity membranes prepared from hydrophilic coatings on microporous polysulfone hollow fibers. *Journal of Membrane Science*, 90(1–2), 69–80.
- [70] **Serafica, G. C., Belfort, G. ve Pimbley, J.** (1994). Protein fractionation using fast flow immobilized metal chelate affinity membranes. *Biotechnology and Bioengineering*, 43(1), 21–36.
- [71] **Iwata, H., Saito, K., Furusaki, S., Sugo, T. ve Okamoto, J.** (1991). Adsorption characteristics of an immobilized metal affinity membrane. *Biotechnology Progress*, 7(5), 412–418.
- [72] **Klein, E. ve Yeanger, D.** (1996). Surface modified affinity separation membrane. *Patent WO*, 96–27614.
- [73] **Rodemann, K. ve Staude, E.** (1994). Synthesis and characterization of affinity membranes made from polysulfone. *Journal of Membrane Science*, 88(2–3), 271–278.
- [74] **Shao, W., Li, J., Zhang, Y., Sun, N., Wu, T., Yan, M., Liu, F., Jiang, H., Chen, X. ve He, J.** (2022). Polyvinylidene fluoride multi-scale nanofibrous membrane modified using N-halamine with high filtration efficiency and durable antibacterial properties for air filtration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 628, 627–636.
- [75] **Zhang, S., Kai, C., Liu, B., Zhang, S., Wei, W., Xu, X. ve Zhou, Z.** (2019). Preparation, characterization and antibacterial properties of cellulose membrane containing N-halamine. *Cellulose*, 26(9), 5621–5633.
- [76] **Chung, T.-S. ve Feng, Y.** (2021). *Hollow Fiber Membranes: Fabrication and Applications*. Elsevier.
- [77] **Ismail, A. F., Khulbe, K. C. ve Matsuura, T.** (2015). Gas separation membranes. *Springer*, 10, 973–978.

- [78] **Fen'Ko, L. A., Semenkevich, N. G. ve Bil'Dyukevich, A. V.** (2011). The kinetics of membrane pore structure formation by phase inversion. *Petroleum Chemistry*, 51(7), 527–535.
- [79] **Zhao, S., Wang, Z., Wei, X., Tian, X., Wang, J., Yang, S. ve Wang, S.** (2011). Comparison study of the effect of PVP and PANI nanofibers additives on membrane formation mechanism, structure and performance. *Journal of Membrane Science*, 385, 110–122.
- [80] **Pendergast, M. M. ve Hoek, E. M. V.** (2011). A review of water treatment membrane nanotechnologies. *Energy & Environmental Science*, 4(6), 1946–1971.
- [81] **Chakrabarty, B., Ghoshal, A. K. ve Purkait, M. K.** (2008). Preparation, characterization and performance studies of polysulfone membranes using PVP as an additive. *Journal of Membrane Science*, 315(1–2), 36–47.
- [82] **Huang, R. Y. M. ve Feng, X.** (1995). Studies on solvent evaporation and polymer precipitation pertinent to the formation of asymmetric polyetherimide membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 57(5), 613–621.
- [83] **Borisov, I., Vasilevsky, V., Matveev, D., Ovcharova, A., Volkov, A. ve Volkov, V.** (2019). Effect of temperature exposition of casting solution on properties of polysulfone hollow fiber membranes. *Fibers*, 7(12), 110.
- [84] **Lasseguette, E., Fielder-Dunton, L., Jian, Q. ve Ferrari, M.-C.** (2022). The effect of solution casting temperature and ultrasound treatment on PEBAX MH-1657/ZIF-8 mixed matrix membranes morphology and performance. *Membranes*, 12(6), 584.
- [85] **Smolders, C. A., Reuvers, A. J., Boom, R. M. ve Wienk, I. M.** (1992). Microstructures in phase-inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids. *Journal of Membrane Science*, 73(2–3), 259–275.
- [86] **Strathmann, H., Kock, K., Amar, P. ve Baker, R. W.** (1975). The formation mechanism of asymmetric membranes. *Desalination*, 16(2), 179–203.
- [87] **Wang, X., Zhang, L., Sun, D., An, Q. ve Chen, H.** (2008). Effect of coagulation bath temperature on formation mechanism of poly (vinylidene fluoride) membrane. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(3), 1656–1663.
- [88] **Tan, X., Tan, S. P., Teo, W. K. ve Li, K.** (2006). Polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fibre membranes for ammonia removal from water. *Journal of Membrane Science*, 271(1–2), 59–68.
- [89] **Setiarso, P., Kusumawati, N., Muslim, S., Sianita, M. M. ve Ningrum, R. D. C.** (2018). The Effect of Stirring Time and Cast Thickness on Morphology, Permeability, and Thermal Stability of Polysulfone/Polyvinylidene Fluoride Blended Membranes. *International Conference on Science and Technology (ICST 2018)*, 173–178.
- [90] **Reuvers, A. J. ve Smolders, C. A.** (1987). Formation of membranes by means of immersion precipitation: Part II. the mechanism of formation of

membranes prepared from the system cellulose acetate-acetone-water. *Journal of Membrane Science*, 34(1), 67–86.

- [91] **Ismail, A. F., Mustaffar, M. I., Illias, R. M. ve Abdullah, M. S.** (2006). Effect of dope extrusion rate on morphology and performance of hollow fibers membrane for ultrafiltration. *Separation and Purification Technology*, 49(1), 10–19.
- [92] **Buonomenna, M. G., Macchi, P., Davoli, M. ve Drioli, E.** (2007). Poly (vinylidene fluoride) membranes by phase inversion: the role the casting and coagulation conditions play in their morphology, crystalline structure and properties. *European Polymer Journal*, 43(4), 1557–1572.
- [93] **Lin, L., Lopez, R., Ramon, G. Z. ve Coronell, O.** (2016). Investigating the void structure of the polyamide active layers of thin-film composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 497, 365–376.
- [94] **Lippi, G. ve Da Rin, G.** (2019). Advantages and limitations of total laboratory automation: a personal overview. *Clinical Chemistry and Laboratory Medicine (CCLM)*, 57(6), 802–811.
- [95] **Mullins, N., Babamova, I., de Lannoy, C.-F. ve Latulippe, D. R.** (2024). Low-cost automated flat-sheet membrane casting: an open-source, advanced manufacturing approach. *Journal of Membrane Science Letters*, 4(1), 100075.
- [96] **Holland, I. ve Davies, J. A.** (2020). Automation in the life science research laboratory. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 8, 571777.
- [97] **Rahman, S. A., Ismail, A. F. ve Rahman, W. A. W. A.** (2004). Formation of cellulose acetate membrane for gas separation from binary dope system: Effect of shear rate. *Proceedings of Regional Symposium on Membrane Science and Technology*, 21–25.
- [98] **Issac, M. N. ve Kandasubramanian, B.** (2020). Review of manufacturing three-dimensional-printed membranes for water treatment. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(29), 36091–36108.
- [99] **Abu-Zurayk, R., Walvekar, R., Choo, H. L., Waleed, H., Luo, C., Khalaf, A. ve Alnairat, N.** (2025). 3D printed polymeric membranes for oil/water separation: a comprehensive review. *Progress in Additive Manufacturing*, 1–26.
- [100] **Siddiqui, A., Farhat, N., Bucs, S. S., Linares, R. V., Picioreanu, C., Kruithof, J. C., Van Loosdrecht, M. C. M., Kidwell, J. ve Vrouwenvelder, J. S.** (2016). Development and characterization of 3D-printed feed spacers for spiral wound membrane systems. *Water Research*, 91, 55–67.
- [101] **Mayoussi, F., Doeven, E. H., Kick, A., Goralczyk, A., Thomann, Y., Risch, P., Guijt, R. M., Kotz, F., Helmer, D. ve Rapp, B. E.** (2021). Facile fabrication of micro-/nanostructured, superhydrophobic membranes with adjustable porosity by 3D printing. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(37), 21379–21386.

- [102] **Castillo, E. H. C., Thomas, N., Al-Ketan, O., Rowshan, R., Al-Rub, R. K. A., Nghiem, L. D., Vigneswaran, S., Arafat, H. A. ve Naidu, G.** (2019). 3D printed spacers for organic fouling mitigation in membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 581, 331–343.
- [103] **Low, Z.-X., Chua, Y. T., Ray, B. M., Mattia, D., Metcalfe, I. S. ve Patterson, D. A.** (2017). Perspective on 3D printing of separation membranes and comparison to related unconventional fabrication techniques. *Journal of Membrane Science*, 523, 596–613.
- [104] **Pearce, J. M.** (2013). *Open-Source Lab: How to Build Your Own Hardware and Reduce Research Costs*. Newnes.
- [105] **Ukoba, K. ve Jen, T.-C.** (2025). Challenges and Opportunities of Thin Films and 3D Printing. *Shaping Tomorrow: Thin Films and 3D Printing in the Fourth Industrial Revolution*, 1, 235–325.
- [106] **Le-Clech, P., Chen, V. ve Fane, T. A. G.** (2006). Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, 284(1–2), 17–53.
- [107] **Flemming, H.-C.** (2002). Biofouling in water systems—cases, causes and countermeasures. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 59(6), 629–640.
- [108] **Mohammadi, T., Madaeni, S. S. ve Moghadam, M. K.** (2003). Investigation of membrane fouling. *Desalination*, 153(1–3), 155–160.
- [109] **Chang, Y.-R., Lee, Y.-J. ve Lee, D.-J.** (2019). Membrane fouling during water or wastewater treatments: Current research updated. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 94, 88–96.
- [110] **Hermia, J.** (1982). Constant pressure blocking filtration laws: application to power-law non-Newtonian fluids. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 60, 183–187.
- [111] **Iritani, E.** (2013). A review on modeling of pore-blocking behaviors of membranes during pressurized membrane filtration. *Drying Technology*, 31(2), 146–162.
- [112] **AlSawaftah, N., Abuwatfa, W., Darwish, N. ve Hussein, G. A.** (2022). A review on membrane biofouling: Prediction, characterization, and mitigation. *Membranes*, 12(12), 1271.
- [113] **Porcelli, N. ve Judd, S.** (2010). Chemical cleaning of potable water membranes: A review. *Separation and Purification Technology*, 71(2), 137–143.
- [114] **El Batouti, M., Alharby, N. F. ve Elewa, M. M.** (2021). Review of new approaches for fouling mitigation in membrane separation processes in water treatment applications. *Separations*, 9(1), 1.
- [115] **Baker, J. S. ve Dudley, L. Y.** (1998). Biofouling in membrane systems—a review. *Desalination*, 118(1–3), 81–89.
- [116] **D'souza, N. M. ve Mawson, A. J.** (2005). Membrane cleaning in the dairy industry: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 45(2), 125–134.

- [117] **Lim, A. L. ve Bai, R.** (2003). Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater. *Journal of Membrane Science*, 216(1–2), 279–290.
- [118] **Mukherjee, M. ve De, S.** (2018). Antibacterial polymeric membranes: a short review. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 4(8), 1078–1104.
- [119] **Timofeeva, L. ve Kleshcheva, N.** (2011). Antimicrobial polymers: mechanism of action, factors of activity, and applications. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 89(3), 475–492.
- [120] **Yin, I. X., Zhang, J., Zhao, I. S., Mei, M. L., Li, Q. ve Chu, C. H.** (2020). The antibacterial mechanism of silver nanoparticles and its application in dentistry. *International Journal of Nanomedicine*, 2555–2562.
- [121] **Yu, Y., Zhou, Z., Huang, G., Cheng, H., Han, L., Zhao, S., Chen, Y. ve Meng, F.** (2022). Purifying water with silver nanoparticles (AgNPs)-incorporated membranes: Recent advancements and critical challenges. *Water Research*, 222, 118901.
- [122] **Zhang, X., Kong, H., Yang, G., Zhu, D., Luan, X., He, P. ve Wei, G.** (2022). Graphene-based functional hybrid membranes for antimicrobial applications: A review. *Applied Sciences*, 12(10), 4834.
- [123] **Leong, S., Razmjou, A., Wang, K., Hapgood, K., Zhang, X. ve Wang, H.** (2014). TiO₂ based photocatalytic membranes: A review. *Journal of Membrane Science*, 472, 167–184.
- [124] **Xue, Y., Xiao, H. ve Zhang, Y.** (2015). Antimicrobial polymeric materials with quaternary ammonium and phosphonium salts. *International Journal of Molecular Sciences*, 16(2), 3626–3655.
- [125] **Olmos, D. ve González-Benito, J.** (2021). Polymeric materials with antibacterial activity: A review. *Polymers*, 13(4), 613.
- [126] **Hui, F. ve Debiemme-Chouvy, C.** (2013). Antimicrobial N-halamine polymers and coatings: a review of their synthesis, characterization, and applications. *Biomacromolecules*, 14(3), 585–601.
- [127] **Kenawy, E.-R., Worley, S. D. ve Broughton, R.** (2007). The chemistry and applications of antimicrobial polymers: a state-of-the-art review. *Biomacromolecules*, 8(5), 1359–1384.
- [128] **Worley, S. D. ve Sun, G.** (1996). Biocidal polymers. *Trends in Polymer Science*, 4, 364–370.
- [129] **Chen, Z. ve Sun, Y.** (2006). N-halamine-based antimicrobial additives for polymers: preparation, characterization, and antimicrobial activity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(8), 2634–2640.
- [130] **Wang, F., Huang, L., Zhang, P., Si, Y., Yu, J. ve Ding, B.** (2020). Antibacterial N-halamine fibrous materials. *Composites Communications*, 22, 100487.
- [131] **Wang, R., Li, Y., Si, Y., Wang, F., Liu, Y., Ma, Y., Yu, J., Yin, X. ve Ding, B.** (2019). Rechargeable polyamide-based N-halamine nanofibrous

- membranes for renewable, high-efficiency, and antibacterial respirators. *Nanoscale Advances*, 1(5), 1948–1956.
- [132] **Balaure, P. C. ve Grumezescu, A. M.** (2020). Recent advances in surface nanoengineering for biofilm prevention and control. Part II: active, combined active and passive, and smart bacteria-responsive antibiofilm nanocoatings. *Nanomaterials*, 10(8), 1527.
- [133] **Sun, G., Allen, L. C., Luckie, E. P., Wheatley, W. B. ve Worley, S. D.** (1995). Disinfection of water by N-halamine biocidal polymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(11), 4106–4109.
- [134] **Sun, X., Cao, Z., Porteous, N. ve Sun, Y.** (2012). An N-halamine-based rechargeable antimicrobial and biofilm controlling polyurethane. *Acta Biomaterialia*, 8(4), 1498–1506.
- [135] **Ma, Y., Li, J., Si, Y., Huang, K., Nitin, N. ve Sun, G.** (2019). Rechargeable antibacterial N-halamine films with antifouling function for food packaging applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(19), 17814–17822.
- [136] **Medina, G., Chaudhary, H., Qiu, Y., Nan, Y., Rodas-González, A., Yang, X. ve Narvaez-Bravo, C.** (2020). Effectiveness of a novel rechargeable polycationic N-Halamine antibacterial coating on *Listeria monocytogenes* survival in food processing environments. *Journal of Food Protection*, 83(11), 1974–1982.
- [137] **Xiu, K., Wen, J., Liu, J., He, C. ve Sun, Y.** (2017). Controlling the structure and antimicrobial function of N-halamine-based polyurethane semi-interpenetrating polymer networks. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(42), 12032–12037.
- [138] **Kocer, H. B., Akdag, A., Worley, S. D., Acevedo, O., Broughton, R. M. ve Wu, Y.** (2010). Mechanism of photolytic decomposition of N-halamine antimicrobial siloxane coatings. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(8), 2456–2464.
- [139] **Liu, Y., Li, J., Li, L., McFarland, S., Ren, X., Acevedo, O. ve Huang, T. S.** (2016). Characterization and mechanism for the protection of photolytic decomposition of N-halamine siloxane coatings by titanium dioxide. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(5), 3516–3523.
- [140] **Yu, H., Zhang, X., Zhang, Y. ve Liu, J.** (2013). Development of a hydrophilic PES ultrafiltration membrane containing SiO₂@ N-Halamine nanoparticles with both organic antifouling and antibacterial properties. *Desalination*, 326, 69–76.
- [141] **Wang, H., Wang, Z.-M., Yan, X., Chen, J., Lang, W.-Z. ve Guo, Y.-J.** (2017). Novel organic-inorganic hybrid polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes with antifouling and antibacterial properties by embedding N-halamine functionalized silica nanospheres. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 52, 295–304.
- [142] **Kang, B., Li, Y.-D., Liang, J., Yan, X., Chen, J. ve Lang, W.-Z.** (2016). Novel PVDF hollow fiber ultrafiltration membranes with antibacterial and

- antifouling properties by embedding N-halamine functionalized multi-walled carbon nanotubes (MWNTs). *RSC Advances*, 6(3), 1710–1721.
- [143] **Jiang, L., Jia, Z., Xu, X., Chen, Y., Peng, W., Zhang, J., Wang, H., Li, S. ve Wen, J.** (2022). Preparation of antimicrobial poly (ethylene-co-vinyl alcohol) membrane by grafting with N-halamine. *Reactive and Functional Polymers*, 172, 105187.
- [144] **Lan, S., Zhang, J., Li, J., Guo, Y., Sheng, X. ve Dong, A.** (2021). An N-Halamine/graphene oxide-functionalized electrospun polymer membrane that inactivates bacteria on contact and by releasing active chlorine. *Polymers*, 13(16), 2784.
- [145] **Duan, L., Huang, W. ve Zhang, Y.** (2015). High-flux, antibacterial ultrafiltration membranes by facile blending with N-halamine grafted halloysite nanotubes. *RSC Advances*, 5(9), 6666–6674.
- [146] **Dean, A. ve Voss, D.** (1999). *Design and Analysis of Experiments*. Springer.
- [147] **Czitrom, V.** (1999). One-factor-at-a-time versus designed experiments. *The American Statistician*, 53(2), 126–131.
- [148] **Frey, D. D., Engelhardt, F. ve Greitzer, E. M.** (2003). A role for "one-factor-at-a-time" experimentation in parameter design. *Research in Engineering Design*, 14(2), 65–74.
- [149] **Myers, R. H., Montgomery, D. C. ve Anderson-Cook, C. M.** (2016). *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. John Wiley & Sons.
- [150] **Cheryan, M.** (1998). *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. CRC Press.
- [151] **Zeman, L. J. ve Zydney, A. L.** (2017). *Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications*. Routledge.
- [152] **Park, H. B., Kamcev, J., Robeson, L. M., Elimelech, M. ve Freeman, B. D.** (2017). Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity. *Science*, 356(6343), eaab0530.
- [153] **Arthanareeswaran, G., Mohan, D. ve Raajenthiren, M.** (2010). Preparation, characterization and performance studies of ultrafiltration membranes with polymeric additive. *Journal of Membrane Science*, 350(1–2), 130–138.
- [154] **Belfer, S., Fainchtain, R., Purinson, Y. ve Kedem, O.** (2000). Surface characterization by FTIR-ATR spectroscopy of polyethersulfone membranes-unmodified, modified and protein fouled. *Journal of Membrane Science*, 172(1–2), 113–124.
- [155] **Zhao, C., Xue, J., Ran, F. ve Sun, S.** (2013). Modification of polyethersulfone membranes—A review of methods. *Progress in Materials Science*, 58(1), 76–150.
- [156] **Chaturvedi, B. K., Ghosh, A. K., Ramachandhran, V., Trivedi, M. K., Hanra, M. S. ve Misra, B. M.** (2001). Preparation, characterization and performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes. *Desalination*, 133(1), 31–40.

- [157] **Guan, R., Dai, H., Li, C., Liu, J. ve Xu, J.** (2006). Effect of casting solvent on the morphology and performance of sulfonated polyethersulfone membranes. *Journal of Membrane Science*, 277(1–2), 148–156.
- [158] **Gzara, L., Rehan, Z. A., Simone, S., Galiano, F., Hassankiadeh, N. T., Al-Sharif, S. F., Figoli, A. ve Drioli, E.** (2017). Tailoring PES membrane morphology and properties via selected preparation parameters. *Journal of Polymer Engineering*, 37(1), 69–81.
- [159] **Radovanovic, P., Thiel, S. W. ve Hwang, S.-T.** (1992). Formation of asymmetric polysulfone membranes by immersion precipitation. Part II. The effects of casting solution and gelation bath compositions on membrane structure and skin formation. *Journal of Membrane Science*, 65(3), 231–246.
- [160] **Wu, L., Sun, J. ve He, C.** (2010). Effects of solvent sort, PES and PVP concentration on the properties and morphology of PVDF/PES blend hollow fiber membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 116(3), 1566–1573.
- [161] **Abdel-Karim, A., Leaper, S., Alberto, M., Vijayaraghavan, A., Fan, X., Holmes, S. M., Souaya, E. R., Badawy, M. I. ve Gorgojo, P.** (2018). High flux and fouling resistant flat sheet polyethersulfone membranes incorporated with graphene oxide for ultrafiltration applications. *Chemical Engineering Journal*, 334, 789–799.
- [162] **Cassano, A., Conidi, C. ve Drioli, E.** (2011). Comparison of the performance of UF membranes in olive mill wastewaters treatment. *Water Research*, 45(10), 3197–3204.
- [163] **Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C., Van Gestel, T., Doyen, W. ve Leysen, R.** (2003). A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production. *Environmental Progress*, 22(1), 46–56.
- [164] **Ismail, A. F., Ng, B. C. ve Rahman, W. A. W. A.** (2003). Effects of shear rate and forced convection residence time on asymmetric polysulfone membranes structure and gas separation performance. *Separation and Purification Technology*, 33(3), 255–272.
- [165] **Peng, J., Su, Y., Chen, W., Shi, Q. ve Jiang, Z.** (2010). Effects of coagulation bath temperature on the separation performance and antifouling property of poly (ether sulfone) ultrafiltration membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(10), 4858–4864.
- [166] **Amirilargani, M., Saljoughi, E., Mohammadi, T. ve Moghbeli, M. R.** (2010). Effects of coagulation bath temperature and polyvinylpyrrolidone content on flat sheet asymmetric polyethersulfone membranes. *Polymer Engineering & Science*, 50(5), 885–893.
- [167] **Xu, J., Tang, Y., Wang, Y., Shan, B., Yu, L. ve Gao, C.** (2014). Effect of coagulation bath conditions on the morphology and performance of PSf membrane blended with a capsaicin-mimic copolymer. *Journal of Membrane Science*, 455, 121–130.

- [168] **Amirilargani, M., Sadrzadeh, M. ve Mohammadi, T.** (2010). Synthesis and characterization of polyethersulfone membranes. *Journal of Polymer Research*, 17(3), 363–377.
- [169] **Rahimpour, A. ve Madaeni, S. S.** (2007). Polyethersulfone (PES)/cellulose acetate phthalate (CAP) blend ultrafiltration membranes: preparation, morphology, performance and antifouling properties. *Journal of Membrane Science*, 305(1–2), 299–312.
- [170] **Khulbe, K. C., Feng, C. Y. ve Matsuura, T.** (2008). *Synthetic Polymeric Membranes: Characterization by Atomic Force Microscopy*. Springer.
- [171] **Mansouri, J., Harrisson, S. ve Chen, V.** (2010). Strategies for controlling biofouling in membrane filtration systems: challenges and opportunities. *Journal of Materials Chemistry*, 20(22), 4567–4586.
- [172] **Siedenbiedel, F. ve Tiller, J. C.** (2012). Antimicrobial polymers in solution and on surfaces: overview and functional principles. *Polymers*, 4(1), 46–71.
- [173] **Sun, Y. ve Sun, G.** (2001). Novel regenerable N-halamine polymeric biocides. I. Synthesis, characterization, and antibacterial activity of hydantoin-containing polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 80(13), 2460–2467.
- [174] **Kocer, H. B., Worley, S. D., Broughton, R. M. ve Huang, T. S.** (2011). A novel N-halamine acrylamide monomer and its copolymers for antimicrobial coatings. *Reactive and Functional Polymers*, 71(5), 561–568.
- [175] **Padmanabhuni, R. V., Luo, J., Cao, Z. ve Sun, Y.** (2012). Preparation and characterization of N-halamine-based antimicrobial fillers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(14), 5148–5156.
- [176] **Cerkez, I., Kocer, H. B., Worley, S. D., Broughton, R. M. ve Huang, T. S.** (2012). N-halamine copolymers for biocidal coatings. *Reactive and Functional Polymers*, 72(10), 673–679.
- [177] **Silverstein, R. M. ve Bassler, G. C.** (1962). Spectrometric identification of organic compounds. *Journal of Chemical Education*, 39(11), 546.
- [178] **Odian, G.** (2004). *Principles of Polymerization*. John Wiley & Sons.
- [179] **Cao, Z. ve Sun, Y.** (2009). Polymeric N-halamine latex emulsions for use in antimicrobial paints. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1(2), 494–504.
- [180] **Barnes, K., Liang, J., Wu, R., Worley, S. D., Lee, J., Broughton, R. M. ve Huang, T. S.** (2006). Synthesis and antimicrobial applications of 5, 5'-ethylenebis [5-methyl-3-(3-triethoxysilylpropyl) hydantoin]. *Biomaterials*, 27(27), 4825–4830.
- [181] **Kumar, R. S., Arthanareeswaran, G., Paul, D. ve Kweon, J. H.** (2015). Modification methods of polyethersulfone membranes for minimizing fouling—Review. *Membrane Water Treatment*, 6(4), 323–337.
- [182] **Chakrabarty, B., Ghoshal, A. K. ve Purkait, M. K.** (2008). Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties. *Journal of Membrane Science*, 309(1–2), 209–221.

