



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**UV IŞINLARI İLE KÜRLENEN FAZ DEĞİŞİM MALZEMELERİNİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALİ TAŞÇI

DANIŞMAN: Dr.Öğr.Üyesi Recep ÖZCİMDER

**YALOVA
TEMMUZ 2023**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

UV IŞINLARI İLE KÜRLENEN FAZ DEĞİŞİM MALZEMELERİNİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALİ TAŞÇI
205107001

DANIŞMAN: Dr.Öğr.Üyesi Recep ÖZCİMDER

YALOVA
TEMMUZ 2023

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “UV IŞINLARI İLE KÜRLENEN FAZ DEĞİŞİM MALZEMELERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

İmza

Ali TAŞÇI

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans eğitimim boyunca beni her konuda destekleyen ve bana her zaman doğru yolu gösteren sayın danışman hocam Dr.Öğr.Üyesi Recep ÖZCİMDER 'e teşekkür ederim . Bu tez çalışmasında boyunca ve laboratuvar çalışmalarında benden yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Dr.Öğr.Üyesi Gülay BAYRAMOĞLU 'na teşekkür ederim.

Her zaman yanımda oldukları ve benden desteklerini hiçbir zaman esirgemedikleri için aileme teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasının desteklenmesine olanak sağlayan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimine (Proje No: 2022/YL/0005) teşekkür ederim.

Temmuz – 2023

Ali TAŞÇI

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Termal Enerji ve Depolanma Yöntemleri	3
2.1.1. Termokimyasal ısının depolanması	3
2.1.2. Duyulur ısının depolanması	5
2.1.3. Gizli ısının depolanması	6
2.2. Faz Değişim Malzemeleri	7
2.2.1. İdeal FDM'lerden beklenen özellikler	8
2.2.1.1. Termal özellikler:	9
2.2.1.2. Fiziksel özellikler:	9
2.2.1.3. Kinetik özellikler:	9
2.2.2. FDM'lerin sınıflandırılması	10
2.2.2.1. Organik esaslı FDM'ler	11
I. Parafinler	12
II. Parafin olmayan malzemeler	16
a. Yağ asitleri	16
b. Esterler	19
c. Alkoller	20
d. Polietilen glikoller	21
2.2.2.2. İnorganik FDM'ler	22
I. Tuz hidratlar	22
II. Metaller	24

2.2.2.3. Ötektik FDM'ler	24
2.3. UV Kürleme Teknolojisi.....	26
2.3.1. UV lambaları ve UV kürleme işlemi.....	28
2.3.2. Reçineler.....	29
2.3.2.1. Epoksi oligomerler	30
2.3.2.3. Doymamış stiren ve poliester oligomerler.....	31
2.3.2.4. Akrilat oligomerler	31
2.3.3. Reaktif seyrelticiler	34
2.3.4. Fotobaşlatıcılar	35
2.3.4.1. UV ışıkla başlatılan serbest radikal fotopolimerizasyonu	36
I. Tip I fotobaşlatıcılar.....	37
II. Tip II fotobaşlatıcılar	38
2.3.4.2. Katyonik fotopolimerizasyon	38
I. Direkt başlatma	39
II. İnDirekt başlatma.....	40
2.3.5. Katkı maddeleri	40
2.3.6. FDM'lerin kullanım alanları	41
3. DENEYSEL YÖNTEM.....	45
3.1. Kullanılan Kimyasallar	45
3.2. Kullanılan Cihazlar	49
3.3. FDM'nin Hazırlanması	50
3.3.1. Polietilen glikol (PEG-1500) kurutulması.....	50
3.3.2. Üretan metakrilat (PUMA) sentezi.....	50
3.3.3. Oleil metakrilat (Oleil-IEM) molekülünün sentezi	51
3.3.4. UV ile kürlenen polimerik filmlerin hazırlanması	52
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	54
4.1. Üretan Metakrilatın FTIR Analizi.....	54
4.2. Oleil-IEM Molekülünün FTIR Analizi	55
4.3. Polimerik Filmlerin Karakterizasyonu.....	57
4.3.1. Oleil-IEM içeren polimerik filmlerin DSC analizi.....	57
4.3.2. Oleil-IEM içeren polimerik filmlerin TGA analizi	58

4.3.3. Oktadekanol içeren polimerik filmlerin DSC analizi.....	60
4.3.4. Oktadekanol içeren polimerik filmlerin TGA analizi	63
4.4. Polimerik Filmlerin SEM Analizi	64
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	66
KAYNAKÇA.....	67
ÖZGEÇMİŞ	80



SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

C _k	: Katı fazın sabit basınçtaki özgül ısıları(J/kgK)
C _s	: sıvı fazın sabit basınçtaki özgül ısıları(J/kgK)
C _p	: Sabit basınçtaki özgül ısı (J/kg.K)
H _E	: Depolama malzemesinin erime gizli ısısı (J/kg)
K	: Kelvin
Q	: Depolanan ısı miktarı (J),
T _e	: Depolama malzemesinin erime sıcaklığı (K)
T _s	: Depolama malzemesinin son sıcaklığı (K)
T ₀	: Başlangıç sıcaklığı (K)
UV	: Ultraviyole Işınları
V	: Çözelti hacmi (ml)

KISALTMALAR

DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
FDM	: Faz Değişim Malzemesi
FT-IR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
HEMA	: Hidroksietil metakrilat
IEM	: 2-izosiyanatoetil metakrilat
IPDI	: İzofuran diizosiyanat
M	: Monomer
PAA	: Poli(akrilik asit)
PEG	: Polietilen glikol
PEG	: Polietilen Glikol
PU	: Poliüretan
PUMA	: Poliüretan metakrilat
TES	:Termal Enerji Sistemleri

FORMÜLASYON KISALTMALARI

PmO-0	: %0 Oktadekanol-%80PUMA-%20Triakrilat-%3Irg184
PmO-5	: %5 Oktadekanol-%75PUMA-%20Triakrilat-%3Irg184
PmO-10	: %10 Oktadekanol-%70PUMA-%20Triakrilat-%3Irg184
PmO-15	: %15 Oktadekanol-%65PUMA-%20Triakrilat-%3Irg184
PmO-20	: %20 Oktadekanol-%60PUMA-%20Triakrilat-%3Irg184
PmOA-0	: %0 Oleyl-IEM - %80PUMA-%20Triakrilat-%3Irg184
PmOA-5	: %5 Oleyl-IEM - %75PUMA-%20Triakrilat-%3Irg184
PmOA-10	: %10 Oleyl-IEM - %70PUMA-%20Triakrilat-%3Irg184
PmOA-15	: %15 Oleyl-IEM - %65PUMA-%20Triakrilat-%3Irg184
PmOA-20	: %20 Oleyl-IEM - %60PUMA-%20Triakrilat-%3Irg184

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Parafınlerin faz değışim sıcaklık ve entalpileri.....	14
Tablo 2.2. Yağ asitlerine ait faz değışim sıcaklıkları ve entalpileri	18
Tablo 2.3. Yağ asidi ötektik karışımlarına ait faz değışim sıcaklıkları ve entalpileri	19
Tablo 2.4 .Yağ alkollerinin faz değışim sıcaklık ve entalpileri.	20
Tablo 2.5. PEG'lere ait faz değışim sıcaklıkları ve entalpileri	22
Tablo 2.6. Faz Değışim Malzemelerinin Karşılaştırılması	25
Tablo 2.7. FDM'lerin Endotermik ve Egzotermik Durumlardaki verileri.....	26
Tablo 2.8. Radyasyon tipleri ve potansiyel İyileştirme mekanizmaları.....	26
Tablo 3.1. UV ile křrlenen polimerik filmlere ait kompozisyonlar.....	53
Tablo 4.1. Oleil-IEM içeren polimerik filmlere ait DSC sonuçları	57
Tablo 4.2. Oleil-IEM içeren polimerik filmlere ait TGA sonuçları.....	59
Tablo 4.3. Oktadekanol içeren polimerik filmlere ait DSC sonuçları.....	60
Tablo 4.4. Oktadekanol içeren polimerik filmlere ait TGA sonuçları	64

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. FDM'lerin ısıyı depolama ve yayma çevrimi	8
Şekil 2.2. FDM'lerin Sınıflandırılması	11
Şekil 2.3. Organik faz değişim malzemeleri	12
Şekil 2.4. UV ışınlarının Elektromanyetik Spektrumdaki yeri	29
Şekil 2.5. UV ışınları ile sertleştirilen sistem için kullanılanmakta olan temel reaktif oligomerlerin kimyasal yapılarının gösterimi.....	30
Şekil 2.6. Poliüretanın yapısı	32
Şekil 2.7. Üretan oluşumu.....	32
Şekil 2.8. Poliüretan Sentezi	33
Şekil 2.9. Üretan Akrilat Sentezi.....	34
Şekil 2.10. Fotoindüklenmiş serbest radikal polimerizasyonunun başlatma mekanizması.....	37
Şekil 2.11. Katyonik polimerizasyonda doğrudan başlatma.....	39
Şekil 2.12. UV ile Kurlenmeyle çapraz bağlanmanın meydana gelişi.....	41
Şekil 3.1. İzofuran diizosiyanat (IPDI) Molekülü.....	45
Şekil 3.2. Hidroksietil metakrilat (HEMA) Molekülü	45
Şekil 3.3. 2-izosiyanatoetil metakrilat (IEM) Molekülü	46
Şekil 3.4. Oleil Alkol Molekülü.....	46
Şekil 3.5. Trimetilolpropan etoksilat triakrilat (ETPTA) Molekülü	47
Şekil 3.6. Polietilen Glikol 1500 (PEG 1500) Molekülü	47
Şekil 3.7. 1-Hidroksisikloheksil fenil keton Molekülü	48
Şekil 3.8. Di(Trimetilolpropan) Tetraakrilat Molekülü	48
Şekil 3.9. Oktadekanol Molekülü	48
Şekil 3.10. Üretan Metakrilat Sentez Reaksiyonu	51
Şekil 3.11. Oleil Alkolün Metakrillenme Reaksiyonu	52
Şekil 3.12. UV ile Kurlenen Polimerik Filmlerin Hazırlanması.....	53
Şekil 4.1. Reaksiyon Başında PUMA'ya ait FT-IR Spektrası	54
Şekil 4.2. Reaksiyon Sonunda PUMA'ya ait FT-IR Spektrası	55
Şekil 4.3. Reaksiyon Başında Oleil-IEM'e ait FT-IR Spektrumu	56
Şekil 4.4. Reaksiyon Sonunda Oleil-IEM'e ait FT-IR Spektrumu	56
Şekil 4.5. Oleil-IEM İçeren Polimerik Filmlerin DSC Spektrumları.....	58
Şekil 4.6. Oleil-IEM İçeren Polimerik Filmlerin TGA Spektrumları	59

Şekil 4.7. Oktadekanol İçeren Polimerik Filmlerin DSC Spektrumları.....	62
Şekil 4.8. Oktadekanol İçeren Polimerik Filmlerin TGA Spektrumları	63
Şekil 4.9. Oleil-IEM İçermeyen Polimerik Filmin SEM görüntüsü	65
Şekil 4.10. Oleil-IEM İçeren Polimerik Filmin SEM görüntüsü	65



EKLER

Ek-1 Şekil 1. PmO-5 Kompozisyonu'na ait DSC termogramı	71
Ek-1 Şekil 2. PmO-10 Kompozisyonu'na ait DSC termogramı	71
Ek-1 Şekil 3. PmO-15 Kompozisyonu'na ait DSC termogramı	72
Ek-1 Şekil 4. PmO-20 Kompozisyonu'na ait DSC termogramı	72
Ek-1 Şekil 5. PmO-5 Kompozisyonu'na ait TGA termogramı.....	73
Ek-1 Şekil 6. PmO-10 Kompozisyonu'na ait TGA termogramı.....	73
Ek-1 Şekil 7. PmO-15 Kompozisyonu'na ait TGA termogramı.....	74
Ek-1 Şekil 8. PmO-20 Kompozisyonu'na ait TGA termogramı.....	74
Ek-2 Şekil 1. PmOA-0 Kompozisyonu'na ait TGA termogramı.....	75
Ek-2 Şekil 2. PmOA-5 Kompozisyonu'na ait TGA Termogramı.....	75
Ek-2 Şekil 3. PmOA-10 Kompozisyonu'na ait TGA Termogramı.....	76
Ek-2 Şekil 4. PmOA-15 Kompozisyonu'na ait TGA Termogramı.....	76
Ek-2 Şekil 5. PmOA-20 Kompozisyonu'na ait TGA Termogramı.....	77
Ek-2 Şekil 6. PmOA-0 Kompozisyonu'na ait DSC Termogramı	77
Ek-2 Şekil 7. PmOA-5 Kompozisyonu'na ait DSC Termogramı	78
Ek-2 Şekil 8. PmOA-10 Kompozisyonu'na ait DSC Termogramı	78
Ek-2 Şekil 9. PmOA-15 Kompozisyonu'na ait DSC Termogramı	79
Ek-2 Şekil 10. PmOA-20 Kompozisyonu'na ait DSC Termogramı	79

UV IŞINLARI İLE KÜRLenen FAZ DEĞİŞİM MALZEMELERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Bu çalışma; klasik tipte FDM olarak kullanılan ya da mikroenkapsülasyon yöntemiyle faz değiştirme özelliği göstermiş bileşiklerin, bu geleneksel yöntemler dışında UV ile kürlenebilen sistemlere dahil edilerek FDM özelliklerinin incelenmesini amaçlamaktadır. İlk adımda oleil alkol metakrillenmek suretiyle UV ile kürlenme yeteneği kazandırılacaktır ve üretilen metakrilat esaslı matris içinde kürlenmiştir. İkinci adımda kıyaslama yapılabilmesi adına benzer bir molekül olan oktadekanol modifikasyona tabi tutulmadan UV ile kürlenebilen karışım formülasyonlarına dahil edilerek polimerik filmler elde edilmiştir. Böylelikle daha hızlı üretilen, çevreci vesızdırmazlık sorunu yaşatmayan polimerik filmler üretilmiştir. FDM özelliği gösteren UV ile kürlenmiş polimerik filmler TGA (Termogravimetrik Analiz), DSC (Diferansiyel Taramalı kalorimetre), F-TIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) gibi yöntemlerle karakterize edilmiştir. Yapılan çalışmalardan sonra hazırlanan malzemelerin termal enerji depolanması için kullanılabilecek stabil malzemeler olduğu gözlenmiştir.

Bu Tez Çalışması Yalova Üniversitesi Yalova Meslek Yüksek Okulu'nda bulunan Kimya laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiş olup, Bunun dışında kullanılan DSC analizleri için Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarından Hizmet alımı gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Faz Değiştiren Malzemeler, UV Işını, Kürlenme, UV ile Kürlenme.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PHASE DRESSING MATERIALS CURED WITH UV RAYS

ABSTRACT

This study aims to investigate the FDM properties of compounds, that have shown phase change characteristics using traditional FDM methods such as microencapsulation, by incorporating them into UV-curable systems. In the first step, oleyl alcohol was methacrylated to gain UV-curing capability and cured with a urethane methacrylate-based matrix. In the second step, in order to make a comparison, polymeric films were obtained by incorporating a similar molecule, octadecanol, into the UV-curable mixture formulations without modification. By this way, polymeric films that can be produced more quickly, environmentally friendly and which do not cause leakage problems have been produced. The FDM properties of the UV-cured polymeric films were characterized using methods such as TGA (Thermogravimetric Analysis), DSC (Differential Scanning Calorimetry), and F-TIR (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy). The results of the conducted studies indicate that the prepared materials can be considered as stable materials for thermal energy storage.

This Thesis Study was carried out in the chemistry laboratory of Yalova University Yalova Vocational School. All the analyses were conducted by Yalova University

Keywords: Phase Change Materials, UV curing, UV ray, Curing.

1. GİRİŞ

Dünyada en önemli ihtiyaç: ekonomik hareketlilik ve artan nüfusa bağlı olarak değişen endüstriyel gelişmeler nedeniyle ortaya çıkan enerji sorunlarıdır. Bu sorunlar nedeniyle: Enerji verimliliğini arttırmak, çevre sağlığını korumak ve bunları çevre dostu malzemelerle yapmak oldukça önem kazanmıştır. Bu süreçte; varolan enerjinin korunması ve depolanması gittikçe önem kazanmaktadır. Enerji üretimindeki yüksek maliyete bağlı olarak yapılan çalışmalar enerji üretmekten ziyade var olan enerjiyi depolayabilmek ve enerji kayıplarını minimize etmek yönündedir. FDM'ler bu çalışmalar kapsamında öne çıkmaktadır. FDM'ler yaygın olarak gizli ısı depolama özellikleri ile bilinmektedirler. Erime-katılaşma döngüsü olarak bildiğimiz; katı-sıvı, katı-katı faz dönüşümlerine maruz kalan bu malzemeler istenen bir sıcaklıkta dizayn edilebilmekle beraber bu bahsedilen görevi sağlayabilmektedir. FDM'ler bir farzdan diğerine geçerken yani erime halinden katıdan sıvı ya donma halinde sıvıdan katıya geçerken bir enerjiyi vermek ya da almak üzerine hareket edebilmekte ve ısı enerjisini emmek, toplamak ve serbest bırakmak için kullanılabilirler. FDM'ler: daha önce basit bir depolama malzemesi olarak görülmüş ve üzerlerinde çok fazla çalışma yapılmamıştır. Ama günümüz şartları değiştikçe bu malzemelerin önemi ortaya çıkmış ve üzerlerinde farklı çalışmalar yapılmıştır. Diğer depolama alanları gibi ısı kaynağından enerji aldıklarında bu malzemelerin sıcaklıkları yükselmektedir. Fakat, diğer depolama araçlarına göre farkları: daha pratik, daha tutarlı olmalarıdır. Kısaca, farklı iki sistemde farklı iki özellik göstermeyip birbirine yakın özellik sergilemektedirler. FDM'ler klasik depolama bileşenlerine göre; hacimlerine kıyasla 5 ila 15 kat arasında daha fazla enerji depolayabilmektedir. Bu da onları kullanım açısından cazip kılmaktadır. Birçok farklı FDM türü vardır. Doğal veya sentetik olarak sınıflandırılabilineceği gibi, organik ya da inorganik olarak da sınıflandırılabilirler. Avantajları fark edildikten sonra bu malzemelerin birçoğu çok çeşitli uygulama alanları bulmuşlardır. Mikroenkapsülasyon yöntemiyle FDM'ler sentezlenebilmekte ve bu FDM'ler örneğin: bina yalıtım sistemlerinde, asfalt teknolojilerinde kullanılabilirler. FDM'ler yaygın olarak mikroenkapsülasyon yöntemi ile hazırlanmaktadır. Bu yöntemin en büyük dezavantajı ise: sızdırma probleminin olmasıdır. Sızdırma probleminin önüne geçmek için: FDM'leri daha kararlı polimer ağlarının içine gömmek tercih edilmiş bir yöntemdir. Bunun için çapraz bağlanabilir polimerlerin kullanımı söz konusudur. Çapraz bağlı polimerleri üretmek için ise UV ile kürlenen sistemlerin kullanılması en faydalı yöntem olmaktadır. UV ile kürleşen sistemler: bir ya da daha fazla ışığa duyarlı organik grup bulunduran sistemlerdir. Çoğunlukla ışığa duyarlı organik

sistemler karbon-karbon (C=C) çift bağlarından meydana gelmektedir. Bu gruplar; UV ışını ile parçalanarak reaktif hale gelmektedir. Reaktif hale gelmiş bu gruplar ise farklı bölgede reaktif haline gelmiş gruplarla birleşerek çapraz bağlar oluşturmaktadırlar. UV sistemlerin temelinde; oligomerler, reaktif çözücüler ve fotobaşlatıcılar bulunmaktadır. Bununla birlikte ihtiyaca göre çeşitli bileşenlerle modifiye olabilmektedirler. UV ile sertleşen sistemlerin, diğer sistemlere göre birçok avantajları mevcuttur. Bunlar; düşük enerji sarfıyatı, hızlı kürlenme, uçucu zararlı organik bileşen içermek, oda sıcaklığında proses edilebilme, düşük maliyetli olmaları, çevre dostu olmaları şeklinde sıralanabilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı: UV ile kürleştirme sistemleri çok dikkat çekmektedir. UV ile sertleştirme sistemleri: başta kaplama olmak üzere, tıbbi alanlarda ve UV ile kürlenen polimerler kullanıldığı enerji depolama malzemeleri üretiminde kullanılabilmektedirler[1].

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Termal Enerji ve Depolanma Yöntemleri

Termal Enerjinin Depolanması, daha sonra kullanılmak üzere ısıtma ve soğutma depolanmasını sağlayan bir tekniktir. Termal enerji, kimyasal ve fiziksel işlemlerle elde edilebilmektedir. Duyulur ısı enerjisi, gizli ısı enerjisi ve termokimyasal enerji olmak üzere üç şekilde depolanmaktadır. Temel olarak fiziksel ve kimyasal süreçlere ayrılabilmeyle beraber bir süre sonra, sıcaklığı veya soğukluğu geri alabilmek için depolama yönteminin tersine çevrilebilir olması gerekmektedir. Uzun süreli ve kısa süreli depolama yöntemleri ısıtma ve soğutma için kullanılarak yapılabilmektedir. Uzun süreli depolamanın amacı, mevsimsel olarak yazın ısıyı kışın ısıtmak, kışın soğukluğu yazın soğutmak için depolamaktır. Yeraltı termal enerji depolaması genel olarak uzun süreli depolama için kullanılmaktadır. Uzun süreli uygulamalar için duyulur ısı depolaması önerilirken, kısa süreli uygulamalar için gizli ısı depolaması uygun olmaktadır [2].

2.1.1. Termokimyasal ısının depolanması

Reaksiyon ürünleri depolanabiliyor ise ve depolanan ısı geri reaksiyon gerçekleştiği esnada serbest kalıyorsa, yüksek reaksiyon ısısına sahip herhangi bir kimyasal reaksiyon termal enerji depolaması için kullanılabilir. Kimyasal reaksiyonda yer alan veya kimyasal reaksiyondan sonra reaksiyonun gerçekleşme sıcaklığı ve üretilen bileşenlerin türü bu sistemde dikkate alınan iki temel husustur. Diğer depolama yöntemlerindeki gibi, depolama sıcaklığı reaksiyon sıcaklığına bağlı seçilmelidir: ancak bazen Doğası gereği kimyasal süreçlerin bu ihtiyacı karşılanamayabilir. Devamında, kimyasal reaksiyonda gazlar üretiliyor ve kullanılıyorsa, depolama alanını ayırmak gerekmektedir. Fiziksel ve kimyasal süreçler karşılaştırıldığında, daha büyük bir enerji depolama yoğunluğuna sahip olan süreç kimyasal süreçtir. Bununla beraber, uygulaması özel kimyasal reaksiyonlar için gerekli tasarımlar, korozyon ve toksisite, geniş çalışma sıcaklığı aralıkları, basınçlı kapların katı gereksinimleri, zayıf uzun vadeli dayanıklılık, tersine çevrilebilirlik ve zayıf kimyasal kararlılık gibi problemlerden dolayı sınırlanmaktadır. Isı enerjisi kimyasal enerjiye dönüştürülerek uzun süre depolanabilmektedir[3]. Gizli ısının depolanması için kullanılan sistemler, termokimyasal yöntem yardımıyla ısıyı depolayan sistemlere göre daha sade ve kolay işlerler. Termokimyasal yöntemlerde sistem içerisinde kullanılan her bileşenin diğeriyle kurduğu etkileşim önem arz etmektedir. Bu tür sistemlerde gerçekleşecek tepkimenin tersinir olması en önemli özelliktir. Bu tür tepkimeler yardımıyla gerçekleştirilen ısı

depolamada; endotermik (ısı alan) bir tepkime yardımıyla ısı depolanırken ekzotermik (ısı veren) şekilde geri kazanılmaktadır. Daha yüksek sıcaklıkların aksine düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen uygulamalarda kullanılacak kimyasal tepkimelerle ısı depolanması hakkında bir çok çalışma yürütülmektedir ancak karşılaşılan sorunlar nedeniyle kısıtlı uygulama alanı bulunmaktadır[4].

Bir başka ısı depolama yöntemi olan adsorpsiyonlu ısı depolama sistemlerinde gözenekli yapıya sahip zeolitler kullanılır. Zeolitler, üç boyutlu kristal yapıya sahip, alkali ya da toprak metalleri yapısındaki boşluklarda tutan alüminyum silikatlar olarak bilinirler. Hidrate olduklarından dolayı kuvvetli nem tutuculardır. Bu nedenle nemli hava ile temas ettiklerinde su buharını absorplarken, kuru sıcak hava yardımıyla absorpladıkları suyu desorbe ederler. Bu çevrim sırasında desorpsiyon olayı ısı depolanmasına neden olurken adsorpsiyon olayı ise ısının geri kazanılmasına neden olur[5].

Farklı yöntemlerle ısı depolanması gerçekleştirildiğinden kullanılacak yöntemi belirlemek için belirli parametrelere dikkat edilmesi gereklidir. Örneğin ısının ne kadar süre depolanabildiği, kullanılan yöntemin maliyeti ve işletme koşulları en önemli parametrelerdir. Eğer ısı depolama için kullanılacak malzemenin birim hacmindeki enerji değişimi artarsa ısı depolama için gerekli hacim de azalacaktır. Bir ısı depolama sistemi tasarlanırken göz önünde bulundurulması gereken unsurlar;

- Isı depolama için kullanılacak malzemenin ısı depolama kapasitesinin (birim hacim-kütle başına düşen) yüksek olması,
- Isı depolama için kullanılacak malzemenin, sistemin çalışma sıcaklık aralığında etkin olması,
- Depolanacak ısının tamamıyla geri kazanılabilmesi,
- Depolama-geri kazanım çevriminin bir kerelik değil uzun sayılarda aynı etkinlikte tekrarlanabilir olması,
- Isı depolama için kullanılacak malzemenin zehirli, yanıcı ve patlayıcı, aşındırıcı özellikte olmamasının yanı sıra mümkün mertebe ekonomik, çevre dostu olması,
- Sistemin ekonomik ve uzun ömürlü olması

olarak sıralanabilir[4].

2.1.2. Duyulur ısıнын depolanması

Duyulur ısıнын depolanması, en iyi bilinen enerji depolama yöntemlerinden biridir. Yüksek özgül ısı kapasitesi veya depolama malzemesi kütlesinin artırılması yardımıyla, duyulur ısı depolamak için sınırlı miktarda sıcaklık yeterli olacaktır. Duyulur ısı depolama ortamı için tercih edilen malzemeler; kaya ve su dur. Kolay erişilebilirlik, düşük maliyet ve yüksek özgül ısı kapasitesi gibi dikkat çekici özellikleri nedeniyle; su, en çok kullanılmakta olan duyulur ısı depolama malzemesidir. Örneğin, zemin yapılarında ısı depolamak için kullanılan sıcak su veya evlerimiz için sıcak kullanım suyu elde edilmesi, suyun duyulur ısı depolama alanındaki pratik uygulama alanlarından bazılarıdır. Gazlar diğer ısı depolama sistemlerine nazaran, duyulur ısı depolama sistemleri kullanıldığında birçok kez tekrarlanabilir ısı depolama ve geri kazanım çevrimi gerçekleştirirler. Bununla birlikte, depolama hacminin büyük olma gereksinimi, sistemin dezavantajı olarak kabul edilebilir. Ayrıca, sıcaklık farkı ile enerjiyi depolama ihtiyacı sebebiyle belli bir sıcaklıkta çalışması gereken sistem için uygun değildir. Duyulur ısı depolama , Herhangi bir faz değişimi olmayan katı ya da sıvı haldeki malzemenin ısı enerjisinin depolanmasına denilmektedir. Malzemenin sıcaklığı bu yöntemde, ısıнын depolanması ve tekrar kullanılması gibi süreçlerde değişmektedir. Su, ucuz ve yüksek enerji depolama kapasiteli olması sebebiyle bu sistemde en önemli duyulur ısı depolama bileşeni olarak tercih edilmektedir. Eşitlik 1 kullanılarak duyulur ısı depolama sistemleri kullanılarak depolanabilen ısı miktarı hesaplanır.

$$Q = \int_{T_i}^{T_s} m C_p dT = m C_p (T_s - T_i) = \rho p C_p \Delta T \quad (1)$$

Eşitlikte;

Q : Depolanan ısı miktarını (J),

M : Kullanılan depolama malzemesine ait kütleyi (kg),

C_p : Sabit basınç altında özgül ısıyı (J/kg.K)

p : Kullanılan depolama malzemesine ait yoğunluğu (g/ml)

T_{s-i} : Kullanılan depolama malzemesinin başlangıç ve sondaki sıcaklığını (K)
ifade etmektedir.

2.1.3. Gizli ısının depolanması

Gizli ısı, faz değişimi için maddenin ihtiyacı olduğu enerjidir. Duyulur ısı depolamaya göre gizli ısı depolama sistemlerinde, daha yüksek enerji yoğunluğu sunan yüksek enerji yoğunluğu ve hacim genişlemelerine bağlı problemlerin olmaması nedeniyle katı-sıvı arasındaki faz değişimi en uygun olarak sunulmaktadır. Sıvı-gaz dönüşümlerinde gaz fazındaki malzemeleri depolamak için gerekli olan yüksek basınçlar nedeniyle pratik değildir. Ayrıca, katı-katı faz değişimi düşük enerji yoğunluğu sağlar[6]. Gizli ısı depolama sistemleri, Isı enerjisinin en verimli ve etkili bir şekilde depolanması ile çalışmaktadır. Isı enerjisi, bu sistemlerde sıcaklığı sabit tutulmakta olan malzemenin faz değiştirmesi ile depolanabilmektedir. Depolama malzemesi ısıyı, gizli ısı depolama sistemlerinde katı-sıvı, katı-katı ve sıvı-gaz faz değişimlerinde sisteme tekrar geri verir ya da depolar. Hacim değişiminin düşük olduğu sistemlerde gizli ısının depolamasında kullanılan depolama malzemesi olarak katı-katı faz değişimi ve katı-sıvı faz değişimi gösteren malzemeler seçilmektedir. Isının gizli ısı olarak depolanması ısı enerjisi depolama sistemlerinde FDM ile sağlanabilmektedir. Depolanan ısı miktarı gizli ısı depolama sisteminde Eşitlik 2'e göre hesaplanabilmektedir.

$$Q = \int_{T_0}^{T_e} m C_p dT + \Delta H_E + \int_{T_e}^{T_s} m C_p dT = m [H_E + C_k(T_e - T_i) + C_s(T_s - T_e)] \quad (II)$$

Eşitlikte;

Q: Depolanan ısı miktarını (J), (duyulur ısı)

C_k : Katı fazın sabit basınç altında özgül ısısını (J/kgK), (erime gizli ısısı)

C_s : Sıvı fazın sabit basınç altında özgül ısısını (J/kgK), (duyulur ısı)

C_p : Sabit basıçtaki özgül ısı (J/kg.K)

H_E : Kullanılan depolama malzemesine ait gizli erime ısısını (J/kg)

T_{e-s} : Kullanılan depolama malzemesinin erime ve sondaki sıcaklığını (K)

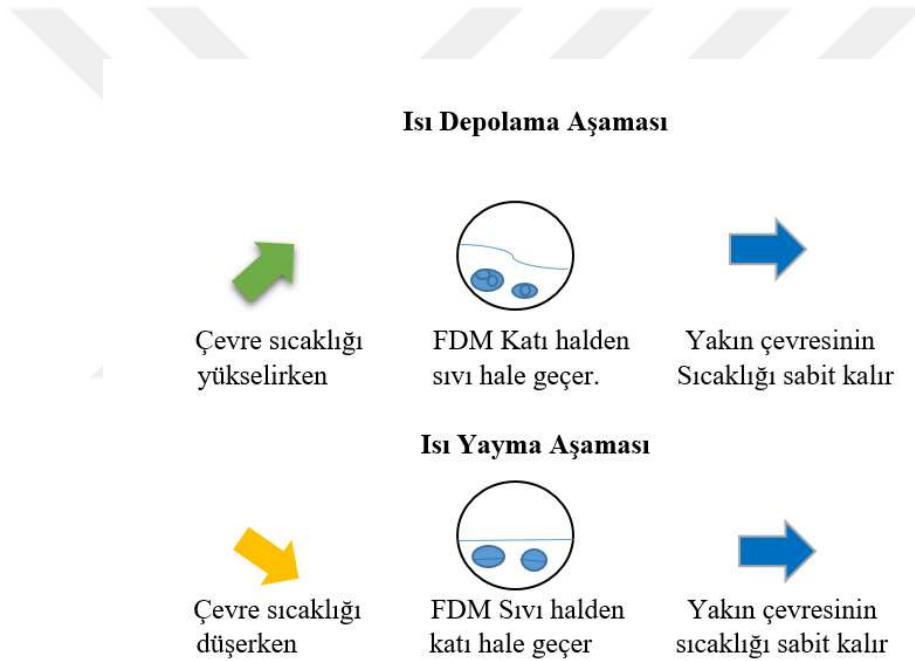
T_0 : Başlangıç sıcaklığını (K)

ifade etmektedir.

2.2. Faz Değişim Malzemeleri

Faz geçişinin sağlanacağı belirli bir sıcaklıkta bir fazdan diğer bir faza geçiş anında ortam ısını depolayabilen veya depolanan ısı enerjisini sisteme geri yükleyebilen maddelere FDM denmektedir. Bu malzemeler; inşaat, ticari soğutma, tekstil, sıcaklığa duyarlı ürünler için dayanımı yüksek ambalaj malzemesi, çeşitli solar enerji sistemlerinde, elektronik ve biyomedikal malzemeler dahil olmak üzere çeşitli endüstrilerde ısı değiştirmede kullanılan artan enerji ihtiyaçlarını giderme adına muazzam büyük potansiyel sunmaktadırlar [7]. Bu yeni teknolojinin günümüz yaşantımıza monte olması ve hızla tükenen fosil yakıtların beraberinde getirdiği temiz enerji ihtiyacı ve enerji tasarrufuna yönelik küresel ihtiyaçları iyileştirmesi beklenmektedir. Bununla birlikte, FDM'lerin nihai ürünlerde etkin entegrasyonu zor bir durum olmaya devam etmektedir [8]. Enerji tasarrufu sağlayan ve çevreci sistemlere yönelik artan ihtiyaç, FDM endüstrisinin büyümesini sağlamaktadır. FDM'lerin parafin bazlı olanları değer açısından toplam pazarın en büyük payına sahipken, hacimsel olarak tuz hidrat bazlı FDM'ler pazarın lideridir. Avrupa, enerji güvenliğine odaklanmasıyla FDM tedarikçilerine kazançlı bir pazar sunuyor ve bu nedenle küresel FDM pazarının en büyük payı olan %42,2 'sini elinde tutmaktadır. Şu anda, piyasa yeni ürün ve uygulamaların geliştirilmesine odaklanmaktadır. Organik ürünlerin en büyük uygulama yeri, yapı ve inşaat endüstrileridir. Ağır mimariden hafif mimariye geçiş ile ortaya çıkan ısıtma ve soğutma küresel olarak artan gereksinimler haline gelmiştir. Bu uygulama, küresel FDM pazar gelirlerine %22 katkı sağlamıştır. FDM'lerle özellik kazandırılan tekstiller: Askeri kıyafetler, termal giysiler, pantolon, iç giyim, çorap, aksesuar ve ayakkabı gibi başta giysiler olmak üzere yatak takımlarında, battaniye, yorgan ve daha çok sayıda ürün uygulamalarında kullanılmıştır [9]. Son yıllarda, potansiyel FDM sınıfları olarak, hidratlı tuzlar, parafinler, yağ asitleri, polimerler, hem organik hem de organik olmayan bileşikler gibi çeşitli malzeme sınıfları kabul görmüştür. FDM'ler faz geçişlerine göre: gaz – sıvı, katı–gaz, katı–sıvı ve katı–katı sistemler olarak sınıflandırılmaktadır [10]. Katı–gaz veya sıvı–gaz faz geçişli uygulamalar, geçişle ilişkili büyük hacim genişlemesi nedeniyle sınırlıdır. Katı–katı ve katı–sıvı dönüşümleri ile önemli ölçüde daha küçük hacim değişiklikleri, genellikle %10 veya daha az meydana gelmektedir. Bu, daha küçük faz geçiş ısılarına rağmen, onları TES sistemleri için ekonomik ve pratik olarak çekici kılmaktadır. Genelde, Fazlar arası geçiş ısısı

katı-katı FDM'ler için, katı-sıvı FDM'lerden daha düşüktür. FDM'ler erime esnasında soğurdukları ısıyı donma sırasında ise depoladığı ısıyı ortama tekrar vermektedirler. FDM'ler en çok kullanılmakta olan gizli ısı depolayıcı malzemelerdir. Farklı erime, donma entalpilerine ve erime, donma sıcaklıklarına sahip olan FDM'ler vardır. FDM'lerin çevresinde Erime ve donma döngü sıcaklıkları sabit olmaktadır. FDM'ler yalıtım amacıyla bu özelliklerinden dolayı kullanılabilirler. Fakat, FDM'ler yalıtım özelliklerini yalnızca faz değişimi yaptıkları sıcaklıklarda ve faz değişiminin tamamlanmasında yerine getirmektedirler. Yalıtım etkisi Faz değiştirme işlemi ile sona ermektedir. FDM'lerin akademik ve teknolojik açıdan yoğun ilgi görmelerinin sebebi büyük miktarda gizli ısı depoluyor ve yayıyor olmalarıdır [11].



Şekil 2.1. FDM'lerin ısıyı depolama ve yayma çevrimi

2.2.1. İdeal FDM'lerden beklenen özellikler

Isıl enerjinin depolandığı sistemlerde kullanılan FDM'lerin belirli özelliklere sahip olması istenmektedir. Bir FDM'nin gizli ısı depolama malzemesi olarak kullanılabilmesi için, malzemenin hangi amaçla kullanılacağı, hangi zaman aralığında performansını kaybetmeden çalışacağı ve birim kütle başına yüksek entalpi değerlerine sahip olması

gereklidir. Ayrıca seçilen FDM ucuz olmalı, toksik olmamalı, kimyasal kararlılığa sahip olmalı ve yanıcı özellik göstermemelidir. FDM'ler analiz edilirken karşılaştırmalı ve malzeme seçimi uygulama alanına yönelik yapılmalıdır. İdeal FDM'den beklenenler; termo fiziksel, kinetik ve kimyasal özelliklerle ilgili bir dizi kriteri karşılamasıdır:

2.2.1.1. Termal özellikler:

- Erime sıcaklığı belirli bir aralıkta olmalıdır,
- Gizli ısı depo kapasitesi birim hacim başına olmalıdır,
- Yoğun miktarda ek hissedilebilir ısı depolaması sağlamak için yüksek bir özgül ısıya sahip olmalıdır,
- Tüm faz geçişlerinde yüksek termal iletkenliğe sahip olmalıdır,

2.2.1.2. Fiziksel özellikler:

- Hacim değişikliği faz geçişlerinde düşük olmalıdır,
- Buhar basıncı çalışma sıcaklığı düşük olmalıdır,
- Faz dengesi uygun olmalıdır,
- FDM'nin erimesi uyumlu olmalıdır,
- Yüksek yoğunluklu olmalıdır.

2.2.1.3. Kinetik özellikler:

- Aşırı soğutma göstermemelidir,
- Yüksek çekirdeklenme oranına sahip olmalıdır,
- Uygun bir sertleşme hızı olmalıdır.

2.2.1.4. Kimyasal özellikler:

- Uzun süre kimyasal kararlılığa sahip olmalıdır,
- Donma/eritme döngüsü tamamen tersine çevrilebilir olmalıdır,
- Yapı malzemeleri ile uygun olmalıdır,
- Kullanılacağı malzemeler üzerinde aşındırma etkisi olmamalıdır,
- Güvenlik açısından toksik, yanıcı ve patlayıcı olmamalıdır.

FDM'lerin büyük miktarlarda düşük maliyetle üretilmesi beklenmektedir. Pratikte, FDM kriterlerinin çoğu karşılanamamaktadır. Bu durumda, enerji depolaması için yeni malzemelerin tasarlanmasında nanomalzemeler de dahil olmakla beraber tasarımlarında ve karakterizasyonlarında günümüzde kaydedilmiş ilerlemeler, uzatılmış ömürlerle gelişmiş performans için yeni olanaklar açmıştır.

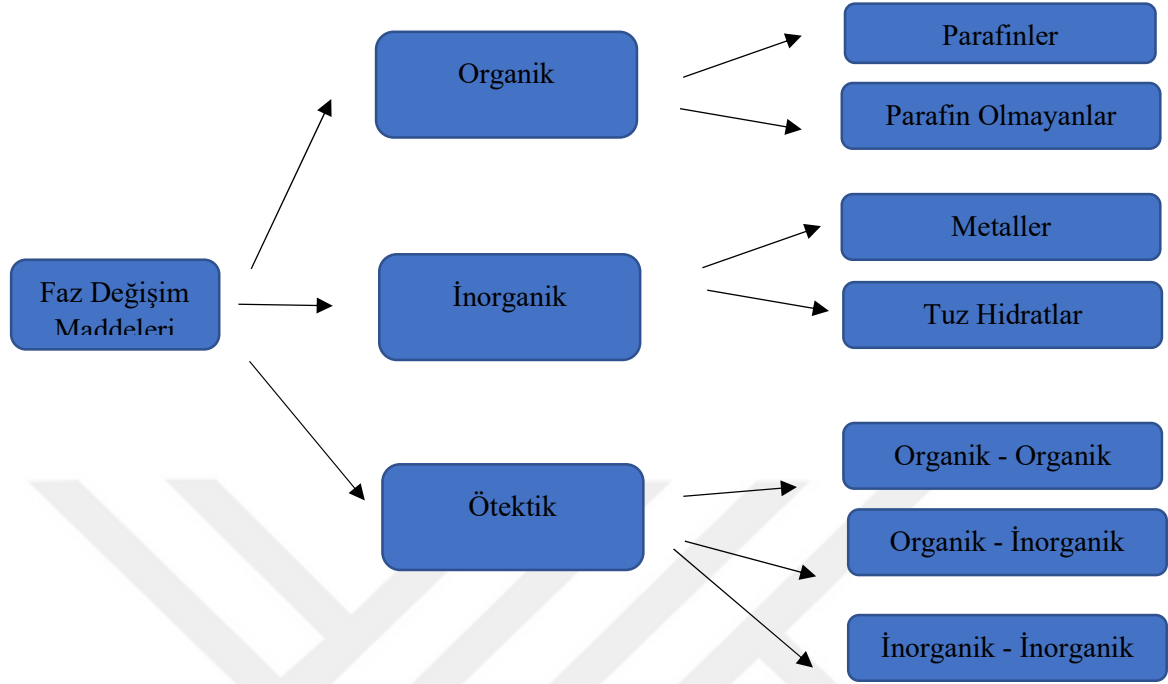
2.2.2. FDM'lerin sınıflandırılması

Yıllardır farklı alanlarda yapılanmakta olan kimya çalışmalarının sonucunda kimyasal yapıya sahip çok sayıda FDM bulunmuştur. Tüm FDM'lerin faz değişimleri farklı sıcaklık aralıklarında gerçekleştiğinden birim kütle başına depoladıkları ısı da farklılık göstermektedir[12]. Bu sayede çeşitlilik gösteren faz değişim malzemeleri farklı alanlarda kullanıma sahiplerdir. FDM'ler faz değiştirme sıcaklık aralıklarına göre üç ana grupta ayrılmaktadır.

Bunlar;

- Faz değişim sıcaklığı 15 °C altındaki Düşük Sıcaklık FDM'leri,
- Faz değişim sıcaklığı 15-90 °C aralığındaki Orta Sıcaklık FDM'leri,
- Faz değişim sıcaklığı 90 °C üstündeki Yüksek Sıcaklık FDM'leri,

Şeklinde. FDM'ler faz geçişlerine göre de incelenebilmektedirler [13]. Bu geçişler; gaz-sıvı faz geçişi, katı-gaz faz geçişi, katı-sıvı faz geçişi ve katı-katı faz geçişi ile ısı enerji depolayan FDM'lerdir. FDM'lerin; katı-gaz ve sıvı-gaz faz geçişi gösteren ısı enerji depolama sistemleri içinde kullanım alanı kısıtlıdır. Kullanımları kısıtlı olmakla birlikte büyük hacim değişimleri bu faz geçişlerinde oluşmaktadır. %10 kadar olan hacim artışı bu faz geçişlerine karşılık gelmektedir. FDM'lerde katı-katı kimyasal yapılar bir fazdan diğer faza geçiş esnasında ve ısı depolanırken kristalin yapılarda değişimler olmaktadır [14]. Değişen kristal yapılarının ısı depolama işlemi bu değişimler sonucunda gerçekleşmektedir. Katı-katı faz değişimi esnasında soğurulmuş olan ısı enerjisi Katı- katı faz değişimi ile katı-sıvı faz değişimi kıyaslandığında katı-sıvı faz değişimi esnasında soğurulan ısı enerjisinden daha düşüktür. Ancak, Akma Problemi katı-sıvı faz değişimi gösteren yapılarda sıkça karşılaşılan bir durumdur. FDM'lere bu problemlerini çözmek amacıyla farklı yöntemler uygulanmaktadır [15]. FDM'lerin sınıflandırılması Şekil 2.2.'de gösterilmiştir.

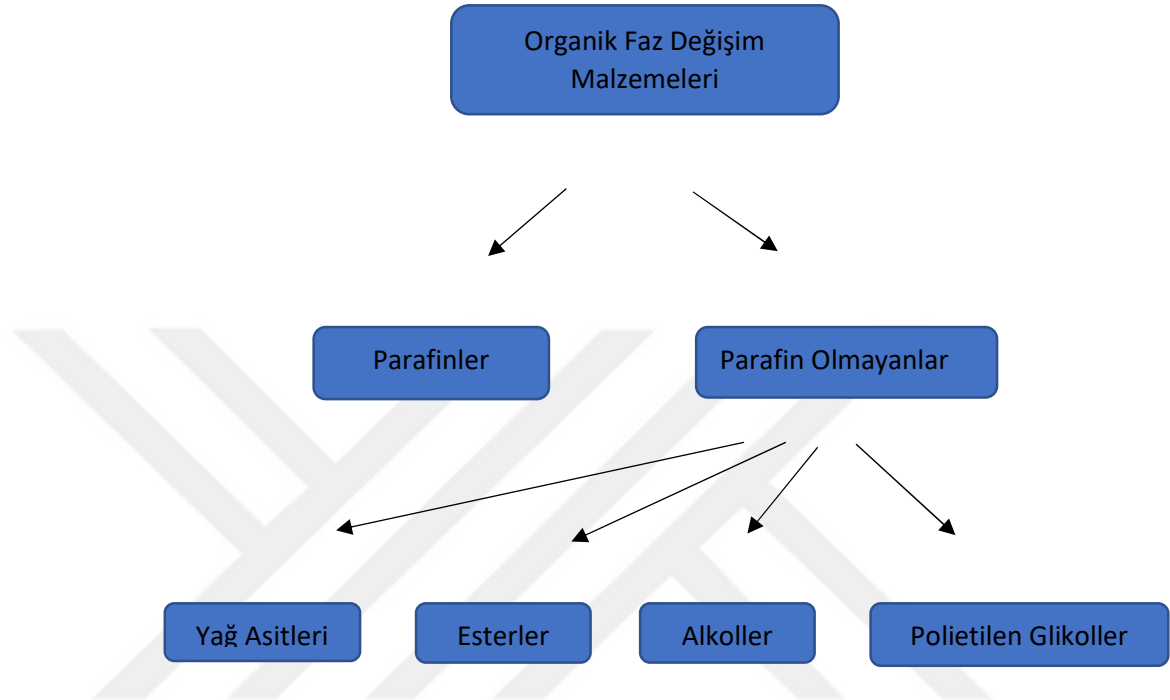


Şekil 2.2. FDM'lerin Sınıflandırılması

2.2.2.1. Organik esaslı FDM'ler

Organik FDM'lerin sınıflandırılması Şekil 2.3.'de gösterilmektedir. Organik FDM'ler, yağ asitleri, ötektik karışımlar, parafinler, esterler ve diğer organik bileşikler olmak üzere çok çeşitli sayıda malzemelerden oluşmaktadır. Çeşitliliklerine rağmen organik FDM'ler, genel olarak parafin ve parafin olmayan FDM'ler şeklinde sınıflandırılmaktadır. Parafinler, düz karbon zincirlerinden oluştukları için faz değişim entalpileri ve erime sıcaklıkları karbon sayısının artmasıyla yükselmektedir. Ana zincir üzerindeki karbon atom sayısı 13 ile 28 arasında olan FDM'lerin, erime sıcaklıkları -5°C ile 60°C arasında değişmektedir[16]. Parafin olmayan FDM'ler, her bir FDM kendine özgü farklı özellikler göstermekte ve parafinler gibi birbirlerine yakın özellik göstermemektedir [17]. Organik FDM'ler birçok yönden avantajlıdır. Bu FDM'ler geniş sıcaklık aralığında kullanılabildikleri için katı-sıvı faz geçişi göstermektedirler. Yapı elemanlarıyla uyumlu olmalarıyla birlikte kimyasal olarak inerttirler. Faz değişimi sırasında faz ayırma uğramazlar ve küçük hacim değişimi göstermektedirler. Isıl dayanımları uzun vadede yüksektir. Yüksek gizli erime ısıları 120 J/g dan 210 J/g 'a kadardır. Geri dönüşümleri tehlikesiz oldukları için çok kolaydır. Donma sırasında çok az aşırı soğuma gösterebilmekte ya da hiç göstermemektedirler [18]. Düşük

maliyetlerinden dolayı diğer malzemelere göre avantajlı malzemelerdir. Bunların yanında, Organik FDM'lerin dezavantajları: 0,2W/mK civarında düşük ısı iletkenlikleri olması ve bununla birlikte daha büyük bir yüzey alanı ihtiyacı, az da olsa kısmen alevlenebilmeleri, sayılabilmektedir.



Şekil 2.3. Organik faz değişim malzemeleri

I. Parafinler

C_nH_{2n+2} genel formülüne sahip hidrojenle doymuş bileşiklere parafinler adı verilmektedir. Parafinler mumu yapıya sahip, lineer ya da dallanmış zincirler halinde bulunabilmektedirler. Kolay tedarik edilebilen, toksik özellik sergilemeyen, ısı iletkenliği yüksek olan FDM'lerdir. Parafinlerin zincir sayısı arttıkça ve dolayısıyla karbon sayısı artmasıyla erime ve donma sıcaklıklarında yükselme görüldüğü gibi, ısı iletkenliği de artma gözlenir. Parafinlerin ısıyı yayma ve depolama hızları erime ve donma çevrimlerinde düşüktür. sıvı halde bulunan parafinler 5 ile 15 karbon atomuna sahiptirler, daha fazla sayıda karbonsa sahip parafinlerin ise erime sıcaklıkları 23 ila 67 °C arasında değişmekte olup vaks yapısındadırlar. Tablo 2.1.'de parafinlerin erime sıcaklıkları ve entalpileri bulunmaktadır. Parafinlerin avantajlarının yanında dezavantajları

da mevcuttur. Bunlara birkaç örnek vermek gerekirse; kolayca yanma, faz değişimi sırasında büyük hacim değişikliği sergilemeleri ve ayrıca düşük ısı iletkenliğine sahip olmaları gibi durumlar söylenebilir[19]. Tüm organik FDM’lerde mevcut olan akma problemi parafinlerde de mevcuttur. Organik FDM’ler de farklı yöntemler uygulanarak akma problemleri çözülmek istenmiştir. Bu yöntemlerden biri organik FDM’lerin polimer yapı içerisine dahil edilmesi ve mikroenkapsülasyon ile paketlenmesidir.



Tablo 2.1. Parafinlerin faz değişim sıcaklık ve entalpileri

Parafinler	Karbon Atomu Sayısı	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Entalpisi (J/g)
Nonadekan	19	32	220
Pentadekan	15	10	206
Heptakosan	27	59	235
Heptadekan	17	22	160-215
Oktadekan	18	28	200-250
Nonakosan	29	63	240
Eikosan	20	37	250
Trikosan	23	48	235
Dokosan	22	44	250
Tetrakosan	24	51	255
Hekzadekan	16	19	225
Pentakosan	25	54	238
Hekzakosan	26	56	256
Tetradekan	14	6	228
Heneikosan	21	40	213
Oktakosan	28	41	255
Trikontan	30	65	255

Parafinler genellikle düz zincirli n-alkanlar ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$) tarafından oluşturulur. Parafinlerin kristalleşmesi sırasında büyük oranda gizli ısı açığa çıkar. Parafinler zincir uzunluklarına göre farklı erime sıcaklıkları ve gizli ısı depolama kapasitelerine sahiptir [20]. Parafinler, kimyasal olarak inert bir yapısı olan ve geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilen bileşiklerdir. Parafinler, 500°C 'nin altında kararlı bir yapıya sahip olmalarıyla bilinir. Parafinlerin sıvı-faz geçişlerinde hacim değişimi çok azdır ve sıvı hale geçerken düşük buhar basıncı oluşur. Parafinler, kullanıldıkları sistemlerde birden fazla faz değişimi işlemine tabi tutulabilirler. Gizli ısı depolama sistemlerinde teknik sınıf parafinlerin kullanımı daha ekonomik olabilir. Parafinler güvenli bir yapıya sahip olduklarından, potansiyel sorunlar önceden tahmin edilebilir [21]. Doğal parafin ve parafin mumları, ham petrolden yan ürün olarak üretilir ve pratik uygulamalar için değerli bir malzemedir. Parafinler, büyük ölçekte üretilir ve yüksek füzyon ısılarına sahiptir. Parafinlerin gizli ısı kapasitesi, molar kütleyle bağlıdır ve uygun bir faz değişim malzemesi seçeneği sağlar. Parafin mumları, tekrarlayan döngüler sırasında faz ayrılmasını engellemezler. Parafinlerin zincir uzunluğu arttıkça, erime sıcaklığı ve füzyon ısı da artar. Ticari sınıf parafin mumları, diğer saf parafinler gibi stabil özelliklere ve termal güvenilirliğe sahiptir [22]. Parafin mumları reaktif veya korozyif değildir, ancak bazı plastik kaplarla etkileşime geçebilirler. Parafin bazlı TES sistemlerinde termal iletkenlik artırılmalı, enerji depolama kapasitesi düşüşü önlenmelidir. Düşük termal iletkenliğe sahip olduklarından geniş bir yüzey alanına ihtiyaç duyarlar. Bu durum, erime ve donma sırasında ısınma ve soğuma oranlarını azaltmaktadır. Parafinlerin gizli ısı molar kütleyle dayalıdır ve çeşitli faz değişim sıcaklıkları, belirli bir LHTES uygulaması için uygun bir FDM seçme esnekliği sağlar. Ekonomik olarak uygundur ve katı-sıvı geçişi boyunca tekrarlanan döngüler faz ayrılmasını indüklemeyiz. C_5 ve C_{15} arasındaki parafinler, daha yüksek analogları, 23°C ila 67°C arasında değişen erime sıcaklıklarına sahip mumsu katılar olan sıvılardır. Bir karışım olan parafin mumu, ham petrolün damıtılmasıyla üretilmektedir. Hidrokarbon zinciri uzadıkça, erime sıcaklığı ve füzyon ısı da bir o kadar yükselir. Bu bağlantı, farklı özellikteki parafinleri karıştırarak farklı FDM'ler tasarlamak için kullanılabilir. Literatüre göre, 1000 ile 2000 döngüden sonraki ticari sınıf parafin mumları, diğer saf parafinlerin kararlı özelliklere ve termal güvenilirliğe sahip olduğunu göstermektedir. Parafin mumları; reaktif ve korozyif değildirler. Bunun yanı sıra, kimyasal benzerliği olan parafinlerin afinitesi bazı polimerlerin, özellikle poliolefinlerin sızmasına ve yumuşamasına neden olabileceğinden, plastik kaplar kullanılırken dikkatli olunmalıdır. FDM malzemeleri olarak parafinlerle ilgili en büyük sorun, termal iletkenliklerinin gerekli ısı değişim oranını sağlayamayacak kadar düşük olmasıdır. Bir FDM 'nin enerji depolama

kapasitesindeki azalma termal iletkenliğinin iletken parçacıklarına dahil edilmesiyle iyileştirilmesinin sonucudur. TES sistemlerinin parafin bazlı tasarımlarının, termal iletkenliği arttırması, ancak enerji depolama kabiliyetinde bir azalmayı önlemesi önemlidir.

II. Parafin olmayan malzemeler

Parafin olmayan FDM'ler, farklı tür ve özelliklerde, bir yandan parafinler ile benzer özellikler sergileyen bir taraftan da kendi özelliklerine sahip ve bu yeteneklerinden dolayı değişik sistemlerde kullanılabilen malzemelerdir. Uzun zincirli esterler ve alkoller, çeşitli yağ asitleri ve farklı molekül ağırlıklarına sahip polietilen glikoller parafin olmayan malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Bu malzemeler genel olarak yanıcı ve aşındırıcı özelliktedirler. Bu nedenle açık ateş ve akıma, yüksek sıcaklıklara ve oksitleyici malzemelere temasları kesilmelidir[21]. Esterler, yağ asitleri, glikoller ve alkoller, gizli ısı depolama malzemelerinin geniş bir grubu olan parafin olmayan organik maddelerdir. Yağ asitleri, $C_mH_nO_2$ moleküler formülüne sahip karbon, hidrojen ve oksijen atomlarından oluşur. Parafine kıyasla yüksek gizli füzyon ısısına sahiptirler. Donma sırasında aşırı soğumaya neden olmazlar ve faz değişim davranışı açısından tekrarlanabilirlikleri vardır. Bu avantajlarının yanı sıra yanıcılık, parafine göre yüksek maliyet ve orta düzeyde aşındırıcılık gibi istenmeyen özelliklere de sahiptirler. Bu tür organik FDM'lerin özellikleri avantaj olarak yüksek gizli ısıya sahip olmaları ve dezavantaj olarak yanıcılık, düşük termal iletkenlik, düşük parlama noktası, yüksek sıcaklıkta kararsızlık ve organik materyalin türüne göre farklı aralıklarda toksisiteye sahip olmalarıdır.

a. Yağ asitleri

Organik FDM'ler arasında geniş sıcaklık aralıklarında çalışabilecek malzeme türü azdır. Parafinler bu açıdan hem maliyetleri hem de yüksek sıcaklıklarda çalışabilmeleri nedeniyle tercih edilmektedirler. Bu maddelerin yanı sıra, uzun karbon zincirlerine sahip yağ asitleri parafinlere benzediklerinden dolayı oldukça dikkat çekmekte ve FDM olarak kullanılabilirliği hakkında birçok çalışma yapılmaktadır. Doymamış yağ asitlerinin yapısında buluna doymamış grupların oksidasyon duyarlılıkları tam olarak bilinmediğinden FDM olarak kullanımına dair çok çalışma yoktur. Buna rağmen laurik, stearik ve palmitik gibi doymuş yağ asitlerinin FDM performansları hakkında çok miktarda çalışma mevcuttur. Genel olarak yağ asitleri 0– 80 °C arasında değişen erime ve donma sıcaklıklarına sahiptir ve bu sıcaklıklar ana zincir üzerindeki karbon sayısı arttıkça yükselir. Bitki ve hayvanlar gibi

doğal kaynaklardan elde edildikleri için toksik özellik sergilemezler. Parafinlerden farklı olarak faz değişimleri sırasında düşük hacimsel değişikliklere uğrarlar. 140–220 kJ/kg ve 1,9–2,1 J/g°C arasında değişen erime gizli ısılarına sahiptirler. Sistemlerde teknik sınıf parafinin kullanım maliyeti fazladır. Yağ asitleri genellikle düşük ısı iletkenliğine, orta derecede yanıcılığa ve aşındırma gibi özelliklere sahiptirler. Füzyon ısıları parafinlere göre daha yüksek oldukları için tekrarlanabilen erime ve donma davranışı süper soğutma ile çok az tekrarlanabilir. Yağ asitleri; hoş olmayan kokuya sahip olmalarıyla birlikte, aşındırıcı özelliğe sahiptirler ve ayrıca teknik sınıf parafinlerden daha pahalıdırlar. Yağ asitleri, molekülünde barındırdığı karbon atomları yoğunluğunun artmasıyla erime ısısı, erime ve donma noktaları ve kristallenme derecesi gibi özelliklerinde artma meydana gelir. Yağ alkolleri ve parafin gibi genel formülleri $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$ olan bileşikler ile organik FDM'ler yakın ısı enerji depolama özelliklerine sahip organik faz değişim malzemeleridir. Bir uçlarında metil grubu ve diğer uçlarında karboksilik asit özellik taşıyan yağ asitleri yağ alkollerine yakın özellik gösterirler. Yağ asitleri, hayvansal ve bitkisel yağlardan elde edilebildiği gibi elde edilme biçimlerine göre özellik kazanabilirler. Karbon sayıları artan yağ asitlerinin erime sıcaklıkları artmaktadır ve buna bağlı olarak erime entalpileri artmakta, viskoziteleri artmakta ve düşük karbonlu olanlar ise oda sıcaklığında sıvı halde bulunurken yüksek karbon sayısına sahip olanlar ise katı haldedirler. Yağ asitleri yüksek gizli ısı depolama özelliğine sahip olmalarından dolayı parafinlerle karşılaştırılırlar. Uzun süre erime ve donma çevrimlerinde stabil olarak davranış sergilerler. Fakat, yağ asitleri korozyon özellik taşıdıkları gibi ayrıca parafinlere kıyasla daha pahalıdırlar. Yağ asitleri ısı enerji depolanan sistemlerde kullanılabilen olup ayrıca, organik ötektik karışımlar şeklinde de kullanılmaktadırlar [21][23]. FDM olarak ısı enerji depolamada kullanılan yağ asitleri ve yağ asidi ötektik karışımları sırasıyla Tablo 2.2'de ve 2.3'de verilmektedir.

Tablo 2.2. Yağ asitlerine ait faz değişim sıcaklıkları ve entalpileri.

Yağ asidi	Karbon Atomu Sayısı	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Entalpisi (J/g)
Kaprik asit	10	31	163
Miristik asit	14	52	190-205
Laurik asit	12	43	180-210
Undesilanik asit	22	25	141
Palmitik asit	16	62	203-210
Arakhidik asit	20	74	227
Stearik asit	18	70	222

Tablo 2.3. Yağ asidi ötektik karışımlarına ait faz değişim sıcaklıkları ve entalpileri .

Yağ asidi	İçerikler (kütlece %)	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Entalpisi (J/g)
Laurik asit/Palmitik asit	69/31	35	166
Kaprik asit/ Palmitik asit	76.5/23.5	22	171
Laurik asit/Miristik asit	66/34	34	167
Laurik asit/ Stearik asit	75.5/24.5	37	182
Miristik asit/ Palmitik asit	58/42	43	170
Miristik asit/ Stearik asit	67.7/34.3	51	162
Miristik asit/ Stearik asit	64/36	44	182
Palmitik asit/ Stearik asit	64.2/35.8	52	182
Kaprik asit/Laurik asit	45/55	17-21	143

b. Esterler

Her ne kadar yağ asitleri parafinlere muadil malzemeler olarak çalışılsa da reaktif fonksiyonel gruplara sahip olmaları gibi nedenlerden dolayı bazı durumlarda istenmezler. Bu gibi yağ asitlerinin tercih edilmeyen özelliklerinden kurtulmak amacıyla yağ asitlerinin metil, etil ya da izopropil gibi esterleri kullanılmaktadır. Tıpkı yağ asitleri gibi ani faz değişiklikleri sergilerken gizli enerji özelliklerine sahip ötektik karışımlar meydana getirirler. Yağ asitlerine göre erirken daha düşük gizli enerji açığa çıkarırlar. Esteri oluşturan alkol zincirleri maksimum yedi karbon içerdiğinden, yağ asidinin erime noktasını alkol içindeki karbon sayısının miktarı oranında düşürürler. Örneğin metil esterleri izopropil esterlerine göre daha düşük erime noktasına sahiptir. Aynı erime noktasına sahip uzun zincirli yağ asidi esterleri ile yağ asitleri karşılaştırıldığında daha iyi gizli ısı özelliklerine sahip oldukları gözlenmiştir.

Örneğin 14 karbon atomuna sahip miristik asitin erime noktası yaklaşık 53°C ve entalpisi 186–204 kJ/kg aralığındadır. Yağ asidi eterlerinin FDM performansları, faz değişimleri sırasında sergiledikleri davranışlar hakkında çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Ticari olarak tedarikleri kolay olan bu malzemeler FDM malzemelerden ziyade kozmetik ve tekstil sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. Birbirleri ile karıştırılarak ötektik karışımlar hazırlanabilmektedir. Örneğin metil stearatın metil palmitat, setil palmitat ya da setil stearat ile oluşturduğu ötektik karışımların geçiş entalpisi ve faz geçiş sıcaklıkları oda sıcaklığında oldukça yüksek olduğundan dikkat çekmektedirler [23,24].

c. Alkoller

FDM olarak kullanılan bir diğer malzeme türü de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ kapalı formülüne sahip uzun zincirli alkollerdir. Yağ alkollerini olarak da bilinirler. Zincir üzerindeki karbon atomu sayısı arttıkça erime noktaları da yükselmektedir. Örneğin karbon sayısı 8’den 20’ye çıktığında erime noktası da -15°C den 65 °C’ye çıkmaktadır. Genellikle gizli ısıları 187–260 kJ/kg aralığında olup diol ya da poliol şeklinde FDM olarak kullanılabilir [24,25]. Yağ asitleri gibi fonksiyonel grup içerirler. Karbon atom sayısı 11 den fazla olan alkoller oda sıcaklığında katı haldedirler. Isı depolama ve yayma performansları yüksek olduğundan ısı depolama sistemleri için ideal malzemelerdir [26]. Tablo 2.4.’de bazı yağ alkollerine aitleri ısı enerji depolama sıcaklık ve entalpileri verilmiştir.

Tablo 2.4 .Yağ alkollerinin faz değişim sıcaklık ve entalpileri.

Parafinler	Karbon Atomu Sayısı	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Entalpisi(J/g)
OktaDekanol	18	56-59	254
HekzaDekanol	16	48-50	250
Dokosanol	22	65-72	269
Eikosanol	20	62-65	260
TetraDekanol	14	35-39	241

Tüm organik FDM'ler gibi, yağ alkollerini barındıran ısı enerjisi depolama sistemleri de ısınma çevrimlerinde akma problemi taşımaktadır. Bu durumdan dolayı, ısı enerjisi depolama verimi düşmekte ve FDM kaybı meydana gelmektedir. Bununla birlikte, yağ alkollerinin ısı enerjisi depolama verimlerini arttırmak hedeflendiği gibi akma problemlerini de çözmek amaç edinilmiştir. Polimerlerin kapsüle edilerek paketlenmesi ile birlikte matrisler içerisinde hapsedilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır.

d. Polietilen glikoller

Polietilen oksit (PEO) veya polioksietilen (POE) olarak bilinen polietilen glikolün (PEG) sonun da hidroksil grubu olan dimetil eter zincirlerini içermektedir ($\text{HO}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{OH}$). Hem su içerisinde hem de organik bileşikler içerisinde çözünmektedirler. PEG400 ve PEG600 başta olmak üzere molekül ağırlıklarına göre değişen çok sayıda PEG bileşikleri bulunmaktadır. Termal ve kimyasal özellik olarak kararlı, yanıcı, toksik ve korozyif olmamaları, ısı iletkenlikleri düşük ve uygun maliyetli olmaları gibi özelliklere sahiptir [27]. OH ile sonlanmış bir poli(etilen oksit) olan PEG, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ birimine sahip önemli bir yarı kristal polimerdir. Tekstil elyaflarında, pastel ve sulu boyalarda, kağıt kaplamalarda, ambalaj malzemelerinin bileşeni olarak kullanılmaktadır. Yüksek füzyon ısıya sahip olduğu için bir FDM olarak kullanılabilir. PEG'nin erime noktası moleküler ağırlığına bağlı olmakla beraber 4 ila 70 °C arasında değişebilmektedir. Füzyon ısı 117-174 J/g aralığındadır. PEG'in erime sıcaklığındaki ve faz geçişindeki meydana gelebilecek olan artma molekül ağırlığındaki artıştan meydana gelebilmektedir. Molekül ağırlığı ayrıca %83.8 ila %96,4 arasında değişen kristallik derecesini de etkilemektedir [28].

Tablo 2.5. PEG'lere ait faz değişim sıcaklıkları ve entalpileri

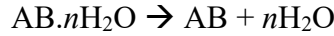
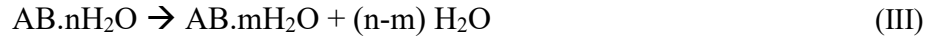
Polimer	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Entalpisi (J/g)
PEG 1000000	70	174
PEG 100000	67	176
PEG 35000	69	167
PEG 20000	68	160
PEG 10000	66	172
PEG 3400	63,4	167
PEG 1000	40	169
PEG 600	12,5	129
PEG 400	4,2	118

2.2.2.2. İnorganik FDM'ler

İnorganik FDM'lerin organik FDM'lere kıyasla avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Avantajları; yüksek enerji depolama kapasitesi , yüksek gizli erime ısısı , yüksek ısı iletkenlik, Kolay bulunabilirlik , Ucuz olması şeklinde sıralanabilir. Ayrıca, Bazı İnorganik FDM'ler aşırı soğuma gösterme ve faz ayrımı gibi problemler yaşayabilirler. Bu durum, enerji depolama ve geri kazanma süreçlerini etkileyebilir. Bazı tuz ve tuz hidratlar, metaller üzerinde aşındırıcı etki gösterebilmekte ve bundan dolayı malzeme dayanıklılığını azaltmaktadır. Tahriş edici olmalarından dolayı bazı inorganik FDM'ler, insan sağlığına zarar veren tahriş edici maddeler içerebilir. Yüksek hacim değişimiyle inorganik FDM'ler, enerji depolama ve salınımı sırasında hacim değişimi göstermektedir. Bu gibi durumlarda Fdm'ler adına dezavantajdır[17,29].

I.Tuz hidratlar

Tuz hidratları $AB.nH_2O$ formülü ile karakterize edilen yapılardır. Bu yapıdaki inorganik tuzlar faz değişim özelliği gösteren kristalize halde su bulunduran kimyasal yapılardır. Tuz hidratlar, faz değişimi gösterirken farklı sıcaklık aralıklarında ısı iletkenlik depolamaktadırlar.



Tuz hidratları III nolu eşitlikteki tepkimelere göre yapılarındaki kristalin su molekülü sayesinde ısı enerji depolayabilmektedirler. Tuz hidratları erime davranışlarına göre 3 farklı grupta sınıflandırılmaktadır. Bu gruplar:

- Uyumlu erimeyen tuz hidratları: Tuz hidrat suyu içerisinde erime sıcaklığında az miktarda çözünenler,
- Uyumlu eriyen tuz hidratları: Tuz hidrat suyu içerisinde erime sıcaklığında rahatça çözünenler,
- Yarı uyumlu eriyen tuz hidratları: Tuz hidrat suyu içerisinde erime sıcaklığında kısmen çözünür ve katı-sıvı denge halinde kalır.

Düzensiz erime davranışı, enerji depolama ve geri kazanma süreçlerini etkileyebilir. Depolama kabının altında biriken katı faz, erime sırasında katı ve sıvı arasındaki geçişin eşit olmadığını gösterir. Bu durum, enerji depolama ve geri kazanma verimliliğini azaltabilir. Bu sorunu çözebilmek ve hidratların düzgün erimesini sağlamak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında, hidratın erime sıcaklığını ve çözünürlüğünü düşürmek için katkı maddeleri kullanmak, hidratı nano boyutlara indirmek ve hidratın erime sıcaklığını ve çözünürlüğünü ayarlamak için kimyasal yapı değişiklikleri yapmak bulunmaktadır. Ayrıca, bu yöntemlerle hidrat malzemelerinin daha düzenli erime davranışı göstermesi sağlanabilmekte olup, enerji depolama ve geri kazanma süreçleri daha verimli hale gelmektedir. Ancak, bu yöntemlerin de bazı dezavantajları vardır, örneğin katkı maddeleri hidratın enerji depolama kapasitesini azaltmakta veya kimyasal yapı değişiklikleri hidratın stoklanabilirliği üzerinde etkili olmaktadır. Bundan dolayı, hidrat malzemelerinin kullanılacağı uygulamalarda erime davranışı ve enerji verimliliği gibi faktörler dikkate alınmalıdır. Bununla beraber özel önlemler alınmaz ise donma işlemi süresince doymuş çözelti ile katı faz, tuz hidratı oluşturmak için birleşmez. Tuz hidratların kullanımı ile doğan bir diğer problem; düşük çekirdekleşebilme özelliğidir ve sıvı tuz hidratın aşırı soğumasına neden olmaktadır [30]. Aşırı soğuma önlenmesi ya da azaltılması için uygun önlemler almak gerekmektedir. Tuz hidratlar, kristalizasyon suyu içeren inorganik tuzlardır. Tuzun dehidrasyonu faz dönüşümü sırasında meydana gelmektedir, bununla birlikte ya tuzun susuz hali ya da daha az su molekülü içeren bir tuz hidratı hali meydana gelmektedir. Enerji

depolama tesislerinde metalik bileşenlerin aşınma sorunları vardır. Bu dezavantajlara rağmen, tuz hidratlar, büyük gizli füzyon ısısına, uygun faz geçiş sıcaklığına sahip oldukları ve FDM'ye ekonomik ve karlılık açısından çok rekabetçi oldukları veya küçük miktarlarda kristaller olduğu için genellikle TES uygulamaları için uygun malzemeler olarak kabul edilmektedirler [31].

II. Metaller

Metalik alaşımlar, yüksek termal güvenilirliğe sahip ve kendini tekrarlayabilme özelliği olan yüksek sıcaklıklı FDM'ler olarak kabul edilmektedirler. En büyük faz geçiş ısısı kütle veya hacim bazında, ikili ve üçlü alaşımları bulunan Al, Cu, Mg ve Zn elementleri için bulunmuştur. Ancak, tüm potansiyel malzemeler TES sistemlerinde kullanım için uygun olmayabilir. FDM'ler, diğer gizli ısı enerjisi depolama malzemeleri arasında termal kararlılıkları nedeniyle temel olarak yüksek sıcaklıklı sistemlerde kullanılmışlardır. Düşük erime noktasına sahip metaller ve bu metallerin alaşımları, FDM olarak kabul edilebilmektedir. Bu malzemeler yüksek termal iletkenliğe, iyi derece elektriksel iletkenliğe, düşük buhar basıncına, yüksek yoğunluk nedeniyle birim hacim başına yüksek gizli ısıya, faz değişimi ile birlikte küçük hacim değişikliğine ve düşük özgül ısıya sahiptirler. Bu özelliklerden dolayı bu sistemlerin ısı transfer verimliliği, geleneksel FDM'lerden daha iyidir. Metaller ise ağırlıklarından dolayı bazı istenmeyen durumlara neden olabilmektedir. Metallerin kullanılması beklenmedik birçok mühendislik problemine neden olabilmektedir. Birçok avantajları olmalarına rağmen FDM için çok fazla tercih edilmemektedirler [32].

2.2.2.3. Ötektik FDM'ler

Ötektik karışımlar iki veya daha fazla bileşenden yapılabilmektedir. Ötektik maddeler; faz ayrımına uğramazlar ve eş zamanlı erime ve donma özelliği gösterirler. Ötektik FDM'lerin avantajları: aynı anda tek bir erime sıcaklığına sahip olması, hacimsel ısı depolama yoğunluğunun yüksek olmasıdır [33]. Termofiziksel özellikleriyle ilgili az sayıda sınırlı veri olması dezavantajlarıdır. Ötektik FDM'ler, düşük erime sıcaklığına sahip minimum iki bileşen içermekte ve geçiş esnasında bileşenlerin kristallerini oluşturmak amacıyla her bileşen uyumlu olarak faz değişimine uğramaktadır [18]. Erime davranışları uyumlu olduğundan, faz ayrılması olasılığı çok az olmaktadır. Bu nedenle ötektik FDM'ler genel olarak bileşen ayrımı olmadan geçişe girmektedir. Ötektik kullanmanın temel faydası, bileşenlerin ağırlık yüzdesi seçimine göre erime noktalarını ayarlayabilmektir. Örneğin:

tetradekan, oktadekan, dokosan ve hekzadekanın belirli bir ağırlık yüzdesiyle birleştirilmesiyle 1.5-5.6°C 'lık erime sıcaklığı elde edilebilmektedir. Ayrıca ötektiklerin diğer olumlu özellikleri ise: yüksek ısı iletkenlik, yüksek yoğunluk ve aşırı soğuma davranışlarının olmaması gibi sıralanabilmektedir. Tuz hidratları ve parafine kıyasla zayıf bir özellik olarak küçük gizli ısıya ve küçük özgül ısı kapasitesine sahiptirler [34].

Tablo 2.6. Faz Değişim Malzemelerinin Karşılaştırılması

FDM	Avantajları	Dezavantajları
	Düşük Maliyetlidirler	
	Kolay Erişilebilirler	Faz Ayrımı göstermektedirler
Tuz Hidratları	Isıl İletkenlikleri Yüksek Erime Gizli Isıları Yüksek Hacim Değişimleri Azdır.	Aşırı Soğumaktadırlar. Aşındırıcı Özelliğe sahiptirler.
	Faz Ayrımı olmaz	
	Kimyasal kararlılığa sahiptirler Aşırı Soğuma Göstermemektedirler	Düşük Isıl iletkenliğe sahiptirler. Yanıcıdır. Sabit erime sıcaklıkları yoktur.
Parafinler	Düşük Maliyetlidirler Buhar basınçları düşüktür. Hacim Değişimleri Azdır.	
	Erime Gizli Isıları Yüksek Aşırı Soğuma Göstermemektedirler	
Yağ Asitleri	Kimyasal kararlılığa sahiptirler Hacim Değişimleri Azdır.	Düşük Isıl iletkenliğe sahiptirler. Yüksek Maliyetleri vardır.

Tablo 2.7. FDM’lerin Endotermik ve Egzotermik Durumlardaki verileri

Endotermik					Egzotermik			
	Onset (°C)	Pik (°C)	Endset (°C)	ΔH J/g	Onset (°C)	Pik (°C)	Endset (°C)	ΔH J/g
Tetradekan	4,75	10,39	13,26	237,40	0,77	-0,68	-3,93	-240
Dodekan	-10,21	-6,22	-4,03	241,20	-16,61	-16,02	-18,72	-230
Parafin	49,80	59,27	62,45	155,90	56,80	52,76	44,25	-217
Docosan	43,68	45,35	46,53	274,30	43,36	42,10	40,34	-163
Pentadekan	9,27	11,82	14,81	173,90	8,54	6,80	4,94	-184
Oktadekan	27,86	31,66	34,18	274,10	24,71	23,59	21,08	-277
Heneiosan	40,59	42,19	43,65	160,24	39,57	36,30	37,94	-174
Dekanoik								
Asit	31,35	33,89	35,7	180,72	27,82	27,29	25,02	-182

2.3. UV Kürleme Teknolojisi

Radyasyon, termal olmayan bir şekilde meydana gelen polimerizasyon veya sertleşmeye neden olan türlerle sınırlıdır. Radyasyon tipleri ve potansiyel tedavi mekanizmaları Tablo 2.8.'de gösterilmektedir.

Tablo 2.8. Radyasyon tipleri ve potansiyel İyileştirme mekanizmaları

Radyasyon	İyileştirme Mekanizması
Elektron Işını Radyasyonu	Elektron Uyarma ve İyonlaşma
Mikrodalga	Termal
Kızılötesi (IR) Radyasyon	Termal
Ultraviyole (UV) Radyasyon	Elektron Uyarma
Radyo Frekansı (RF) Dalgası	Termal

Hacim, kurulum veya uygulama sayısı ne olursa olsun, termal olmayan radyasyonun iki ana kaynağı elektron ışını (EB) ve ultraviyole'dir. Bunlardan UV kürleme çok daha yaygın olarak kullanılmaktadır. UV kürleme, yalnızca ahşap, kağıt ve plastik gibi sıcaklığa duyarlı yüzeylerde kürleme için düşünülen geçmişin aksine, termal sertleşirmeye alternatif bir kürleme mekanizması olarak kurulmuştur. Bu kürleme yöntemi, elektromanyetik

spektrumdaki kısa dalga boyu bölgesinde bulunan fotonların enerjisini kullanarak hızlı şekilde meydana gelen bir zincir büyümesi ile kütleme reaksiyonunu tetikleyen reaktif türler oluşturmak içindir [35]. Elektromanyetik spektrumun dışında yakın kızılötesi (NIR), aşırı görünür ve ultraviyole (UV) ile elektron ışınları ve X-ray, UV bölgesidir ve ayrıca UV-A, UV-B ve UV-C olarak sınıflandırılmaktadır. Kullanılabilir radyasyon enerjisi kaynakları yelpazesinden, UV teknolojisi açık ara en yaygındır. Daha yüksek enerji radyasyon kaynaklarından, e-ışın teknolojisi, kaplama teknolojileri için geniş çapta araştırılmaktadır. Çok yüksek hacimli endüstriyel uygulamalar için halen en ekonomik teknolojidir. Ancak e-ışın teknolojisinin kullanımına ilişkin yüksek güvenlik gereksinimleri ve yüksek yatırım maliyetleri bu teknolojinin yaygın olarak kullanılmasını engellemektedir. UV ile kürlenebilen sistemler esas olarak şeffaf kaplama uygulamalarında kullanılır, dolayısıyla bu katmanın performansı üzerinde yüksek talepler oluşturur; kaplamanın yüzeyinde çizikler, ev kimyasalları (deterjanlar, kırmızı şarap, kahve, hardal), hava kirleticileri (asitler, su, kuş dışkısı) ve taş kırma gibi mekanik veya kimyasal birçok baskıya maruz kalmaktadır. Bu nedenle UV ile kürlenebilen kaplamalar için kullanılan formülasyonlar, özel performans gerekliliklerine ve uygulama tekniğine bağlıdır. UV ile kürlenebilen kaplamaların geleneksel formülasyonları hala 100% sıvıdır. Ancak, bu arada UV kürlenmenin ısı sertleştirmeye bir alternatif olarak değerlendirilmesi nedeniyle, viskoziteyi azaltmak için az miktarda solvent kullanılması, UV kürlenebilir su bazlı sistemlerin formülasyonu ve UV tozunun geliştirilmesi araştırılmaktadır.

UV kütleme, akrilik/metakrilik gruplar ya da çift bağ içeren monomer veya oligomerleri UV ışığı ile yardımıyla çeşitli oranlarda çapraz bağlı polimerik yapılara çevirmek için kullanılan bir yöntemdir. Çapraz bağlanmayı sağlamak için UV ışığı kullanmanın avantajları; yaygın kürlenme yöntemlerine göre çok daha hızlı olması, düşük enerji tüketmesi, ortam sıcaklığında çalışmaya uygun olması ve sıfır emisyon oluşturmasıdır. UV kütleme yalnızca etkin aydınlatılan alanda gerçekleşir, bu da bölgesel çözünürlüğe ve dolayısıyla karmaşık kabartma desenlerinin üretilmesine olanak tanır. Uygun dalga boyunda ışık ve başlatıcı kullanıldığında renkli ürünlerin elde edilebilmesi de yukarıda saydığımız avantajlara ek olarak çeşitli endüstriyel uygulamalar için olanak sağlamaktadır. Bu teknoloji, otomotiv ve altyapı sektörlerinde koruyucu kaplamalar ve yapıştırıcılar, sağlık sektöründe dental uygulamalar ve enjekte edilebilir doku türevleri; yarı iletken endüstrisinde mikro ya da boyalı devreler gibi oldukça geniş kullanım alanına sahiptir.

2.3.1. UV lambaları ve UV kürleme işlemi

UV Lambaları: Soygaz ve civa ile doldurulmuş olan bu lambalar kuvars bir tüpten oluşmaktadır. Lambanın ucunda bulunan elektrotlara uygulanan yüksek gerilim ile iç kısımdaki civa buharlaştırılmaktadır. Bu şekilde civa uyarılır ve UV ışını üretilmesi sağlanmaktadır.

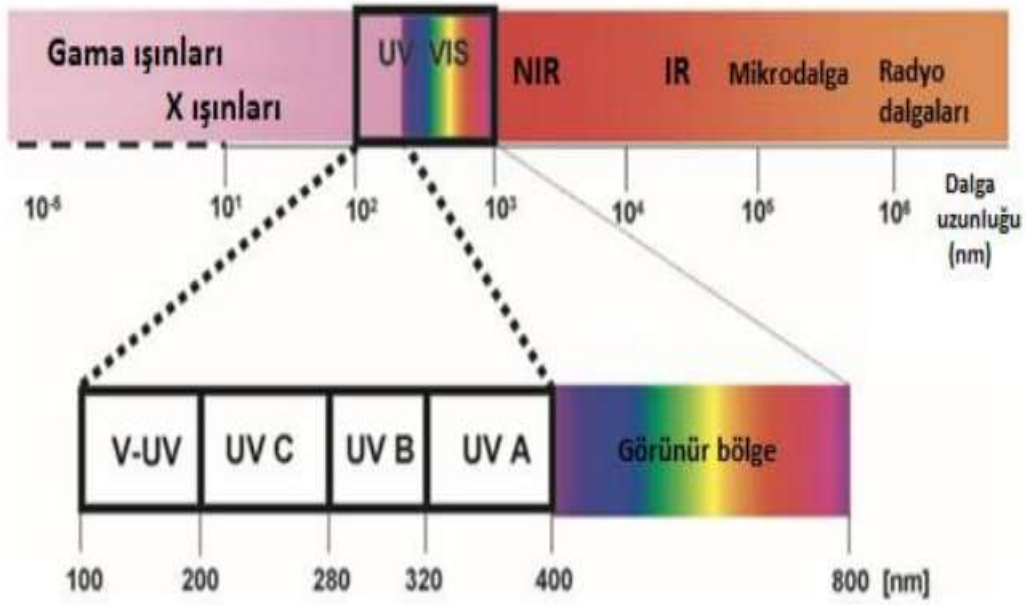
UV ile Kürleme işlemi: çok işlevli bir monomeri, UV ışınlaması tarafından üretilen reaktif türler tarafından başlatılan bir zincirleme reaksiyonla çapraz bağlı bir makromoleküle dönüştüren özel bir işlemdir. UV Kürleme için üç temel bileşen gereklidir:

1. Işık Kaynağı,

2. Polimerleşme ile oluşan üç boyutlu polimer ağının omurgasını oluşturacak işlevselleştirilmiş bir oligomer,

3. Reaktif seyreltici görevi gören ve bu nedenle ağa dahil edilecek olan tek veya çok işlevli bir monomer,

UV ile kürlenebilen akrilat ve metakrilat monomerlerinin reçineleri, yüksek reaktivite ve çeşitli sayıda çapraz bağlı polimerler oluşturma özelliklerine sahip oldukları için ticari yönden büyük bir önem kazanmıştır [36]. Öte yandan, ışına maruz kalmış numunenin erken jelleşmesi ve önceki reaksiyon sırasında reaktif bölgelerin hareketlilik kısıtlamaları ve ayrıca artan monomer işlevselliği gibi sorunları mevcuttur. Yeni akrilat monomerlerine dayanan UV ile kürlenen polimerler bazı avantajlara sahiptir. Yüksek çapraz bağ yoğunluğu; neme, güçlü asitlere, hava koşullarına ve ısı işleme karşı iyi direnç göstermektedirler. Misel sistemlerde fotopolimerizasyon, yüksek molekül ağırlıkları sergileyen polimerlerin sentezi için yararlıdır. Bir misel polimerizasyonunu tarif etmek için kullanılan fotopolimerizasyon modeli, toplu veya çözelti halindeki fotopolimerizasyondan farklı değildir. UV ile sertleştirme işlemi, polimerizasyonu başlatabilen radikallerin üretildiği UV lambasından yayılan emisyonun belirli bir dalga boyu tarafından absorbe edilmesiyle gerçekleştirilir. Bu yöntem, bağlayıcı maddenin fotopolimerizasyona tabi tutulmasını sağlar. Bu şekilde, UV lambasındaki radyasyon emisyonu, bağlayıcı maddenin polimerizasyonu için gerekli olan reaksiyonu tetikleyen radikallerin üretimini sağlar. Bu, bağlayıcı maddenin fotopolimerizasyon geçirmesi için gereklidir. Foto başlatıcı, UV ışığını emerek radikal üretimine başlayabilir. Bunu başarabilmek için baskı veya kaplama yüzeyine UV-C (200-280 nm), UV-B (280-320 nm) ve UV-A (320-400 nm) aralıklarında dalga boylarına sahip radyasyon uygulamak gerekmektedir.



Şekil 2.4. UV ışınlarının Elektromanyetik Spektrumdaki yeri

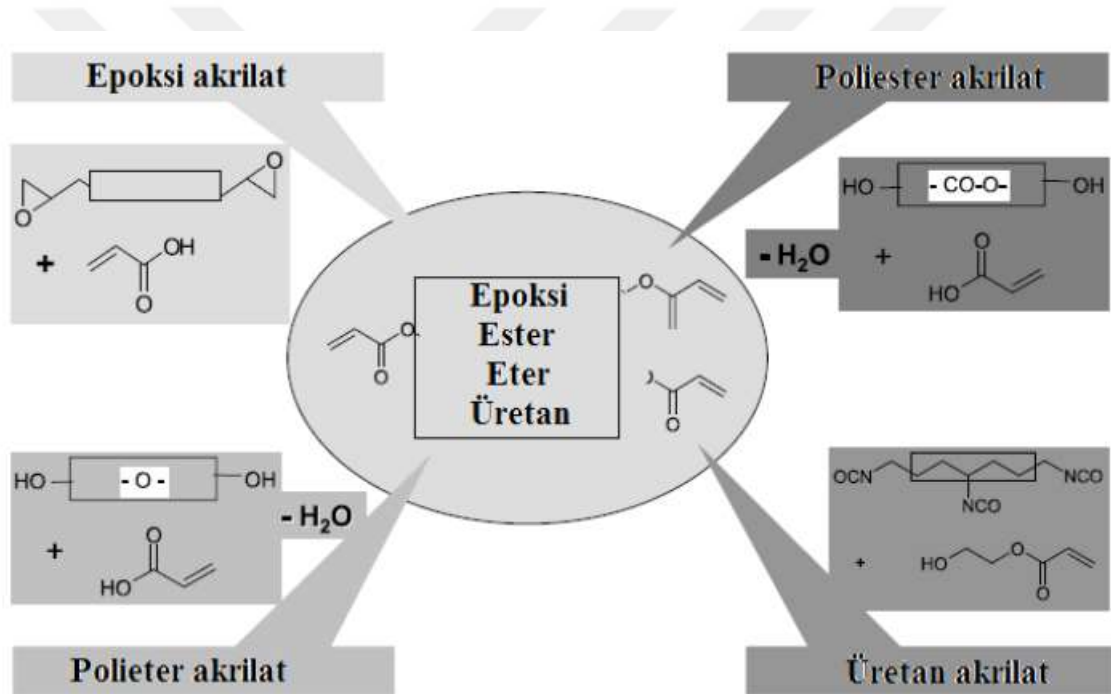
UV ile kürlenebilir kimyasallar tamamen, tutarlı ve verimli bir şekilde kürlenmelidir. Bu, bileşenlere ve ürünlere gelişmiş yüzey özellikleri, estetik çekicilik, dayanıklılık ve işlev sağlar.

- Sertleşme hızlıca olmalıdır,
- Formülasyona göre UV radyasyonunu tam olarak ayarlamalıdır,
- Kürlleme esnasında enerji tasarrufu sağlamalıdır,
- İşlem gerçekleşme süresi çok kısa olmalıdır.

2.3.2. Reçineler

UV kaplamaların formülasyonu için kullanılan ham maddeler, tipik olarak 300–5000 g/mol molekül kütlesi aralığında olan düşük molekül ağırlıklı reçinelerden oluşmaktadır. Ana reçine türleri, poliepoksitler, polyesterler, polieterler, radikal olarak polimerize olabilen doymamış polyesterler ve poliüretanlar gibi akrilatlanmış moleküller ve ayrıca epoksitler ve vinileterlerdir. Katyonik kürlenmeye maruz kalan reçineler; Epoksit sonlu oligomerler ve

vinil eterlerdir. Günümüzde en fazla kullanılan reçineler, radikal polimerizasyon tipi akrilatlar ve doymamış polyesterlerdir. Tiyo-en sistemleri, oksijen inhibisyonuna karşı duyarsızlıkları nedeniyle sıklıkla tartışılmaktadır. UV ışınlarıyla sertleştirilebilen sistemlerin fiziksel, mekanik ve kimyasal özelliklerini belirleyen en önemli bileşen reaktif oligomerlerdir. Reaktif oligomerler orta dereceli moleköl kütleli yapılardır. Bunun için, reaktif oligomerlerin sentezi karakteristik özellikleri göz önünde bulundurularak yapılmaktadır. Günümüzde kullanılan oligomerler dört ana grupta incelenmektedir. Bunlar: Tiyo-dien oligomerler, Akrilat oligomerler, Epoksi oligomerler, Doymamış poliester/stiren oligomerlerdir. [37,38]



Şekil 2.5. UV ışınları ile sertleştirilen sistem için kullanılanmakta olan temel reaktif oligomerlerin kimyasal yapılarının gösterimi

2.3.2.1. Epoksi oligomerler

Epoksi oligomerler, özellikle kaplama uygulamalarında kullanılan polimerlerdir. Bu malzemelerin UV ışınları ile etkileşime girmesi sonucunda, ilk olarak oksiran halkaları açılır ve ardından polimerizasyon gerçekleşir. UV ışınları ile etkileşime geçerek Lewis veya Bronsted asidi oluşturabilen içinde Oksiran halkası bulunduran epoksi oligomerler, oksiran halkalarını katyonik başlatıcıların açmasıyla polimerizasyona uğramaktadır [39,40,41].

2.3.2.2. Tiyol-dien oligomerler

Çok fonksiyona sahip olan tiyoller, bol veya az elektrona sahip dienler ile bir araya geldikleri zaman çok hızlı polimerleşmektedirler ve Mekanik özellikleri arttığı zaman, yapışma problemleri minimuma inmiş polimerik koruyucu filmler oluşturmaktadırlar. Elektronik plakaların mikro boyutlu üretimlerinde tiyol uç gruplu konjuge oligomerler kullanılmaktadır. Tiyol-en mekanizması, iki aşamada gerçekleşen serbest radikalik zincir üzerinden yürüyen tiyollerin karbon merkezli radikallerinden hidrojen abstraksyonu ile tiyol radikallerini oluşturmaları ile sonuçlanan ve tiyol radikallerinin diğer bir en fonksiyonel grubunun sahip olduğu karbon atomuna katılması ile gerçekleşmektedir. Saf akrilik oligomer polimerizasyonu Tiyol-en polimerizasyonuna kıyasla dezavantajlıdır. Bu nedenle tiyol en polimerizasyonunun avantajı çoktur ve bu avantajlardan bir kaçını saymak gerekirse; başlatıcı kullanma gereksiniminin olmayışı, oksijenin inhibitör etkisinin çok az olması, ağ yapısının homojen gerçekleşmesi ve az miktarda büzüşme stresinin olması olarak sıralanabilir [42].

2.3.2.3. Doymamış stiren ve poliester oligomerler

Çift bağa sahip poliesterler, UV ışınları varlığında alkil benzoineter fotobaslatıcılar kullanılması ile polimerize olmaktadır. Sanayide iki tip doymamış olmayan poliester oligomer kullanılmaktadır. Bunların ilki, havadan etkilenen olarak bilinen, itakonik, oleik ve fumarik asitlerden oluşan doymamış olmayan gruplar içermektedir. Diğer ise, havadaki oksijenden etkilenmeyen ve alil gruplarıyla değişmiş türlerdir. Örnek vermek gerekirse; trimetilolpropan diallil eter (TMPDAE), trimetilolpropan triol eter (TMPTAE), diallil fialat (DAP) oligomerleri bunlara birer örnektir [43].

2.3.2.4. Akrilat oligomerler

Akrilatların, ışığa karşı duyarlı olan az elektrona sahip doymamış olmayan yapılarının ve doymamış akrilat fonksiyonel gruplarını içeren oligomerlerin sentezleri burada önemli yer almaktadır. Akrilat grupları, polimer zincirine çeşitli yollarla bağlanmaktadır. Akrillenmiş poliesterler, Akrillenmiş polieterler, Akrillenmiş epoksitler, Akrillenmiş akrilatlar, Akrillenmiş poliüretanlar olmak üzere sınıflanmaktadırlar [39,44].

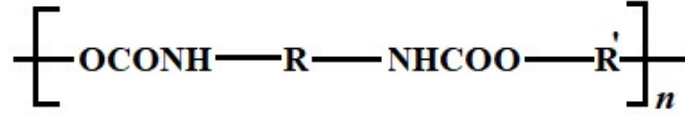
1. Epoksi akrilatlar

Bisfenol-A diglisidileter gibi epoksitlerin akrilik asitle reaksiyonuyla hazırlanan bir oligomerdir. Bu Bisfenol-A tipi akrilatlı epoksitler piyasadaki baskın ürünlerdir ve

kullanılan tüm epoksi akrilatların yaklaşık %70'ini oluşturmaktadırlar. Fenol-formaldehit reçine esaslı (Novolac) glisidileter akrilatlar, yüksek sıcaklık dayanımlarından dolayı lehim filmi dirençlerinde kullanılmaktadır. Epoksi öncüleri, yağ asitleri veya aminlerle daha az modifiye edilmiştir. Yağ asidi modifiye epoksilere benzer ürünler, epoksitlenmiş soya fasulyesi yağının akrilik asitle reaksiyonuyla da elde edilebilmektedir. Özellikle Bisfenol-A tipi epoksi akrilatların yüksek viskoziteleri nedeniyle, genellikle hidroksipropil akrilat, dipropilen glikol diakrilat, tripropilen glikol diakrilat veya heksandiol diakrilat gibi reaktif seyrelticilerle seyreltilmiş olarak kullanılırlar. Bu aromatik epoksitlerin yanı sıra, daha pahalı olan alifatik epoksi reçineleri pazarda yalnızca küçük bir rol oynamaktadır. Epoksi akrilatlar, yüksek bir reaktivite ile ayırt edilir ve kürlenmiş kaplamalar, iyi bir kimyasal stabilite gösterirler. Ana kullanım alanları, kağıt kaplamalar, mürekkepler ile ahşap kaplamalardır.

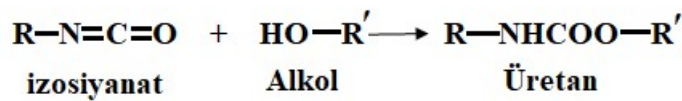
II. Poliüretanlar

Poliüretanlar, Şekil 2.6.'da gösterilen aşağıdaki yapı ile karakterize edilen özel bir polimer grubudur.



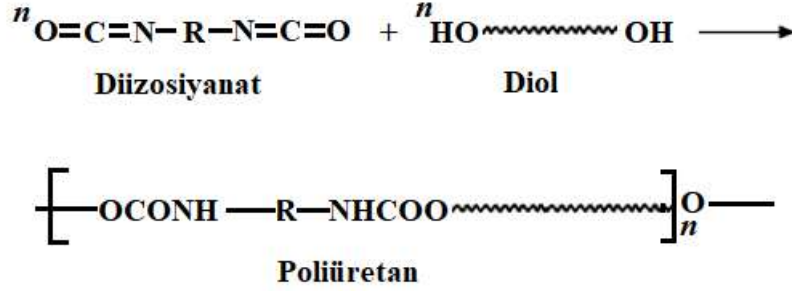
Şekil 2.6. Poliüretanın yapısı

Üretan grupları -NH-COO-, varsayımsal olarak kararsız ve normal koşullar altında elde edilmesi imkansız bir asit [R-NH-COOH] olan karbamik asidin esterleridir. Üretan gruplarını çeşitli yöntemlerle sentezlemek mümkündür. Ancak en önemlisi Şekil 2.7.'de gösterildiği gibi bir izosiyanat ile bir alkol arasındaki reaksiyondur.



Şekil 2.7. Üretan oluşumu

İlk üretan, bu yolla, 1849 yılında Würtz tarafından sentezlendi. 1937 yılında Almanya'da yapılan çok sistematik ve yoğun çalışmaların ardından Dr. Otto Bayer, bir diizosiyanatın iki terminal hidroksil grubuna sahip bir polyester ile reaksiyonuyla ilk poliüretanı sentezlemiştir [45,46].



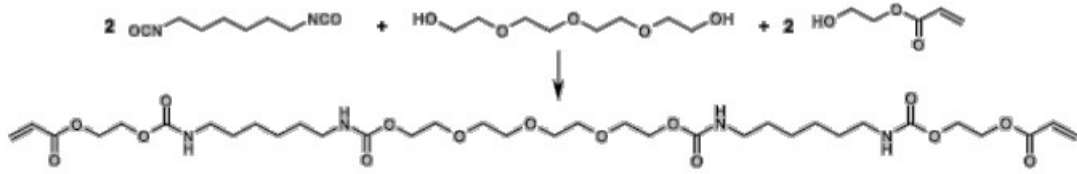
Şekil 2.8. Poliüretan Sentezi

En önemli ticari aromatik izosiyanatlar toluendiizosiyanat (TDI), difenilmetan diizosiyanat (MDI) ve naftalin diizosiyanattır (NDI), önemli alifatik izosiyanat ise heksametilen diizosiyanattır (HDI). Endüstriyel öneme sahip sikloalifatik izosiyanatlar, izoforon diizosiyanat (IPDI) ve HMDI'dır.

III. Üretan akrilatlar

Üretan akrilatlar, tolüen diizosiyanat, heksametilen diizosiyanat, izoforon diizosiyanat gibi çok işlevli izosiyanatların veya bunların polioller ve hidroksialkil akrilatlar, örneğin: hidroksietil akrilat, hidroksibütül akrilat veya pentaeritritol triakrilat ile izosiyanatlar, biüretler, allofanatlar gibi kondansasyon ürünleri gibi basit ilave ürünleridir. Ekleme reaksiyonu çok iyi ilerlediğinden, kaplamalar veya mürekkep formüle eden şirketler, üretan akrilatların büyük bir bölümünü tutsak olarak üretmektedir. Bununla birlikte, hammadde tedarikçileri tarafından çok çeşitli farklı üretan akrilat reçineleri de bulunmaktadır. Uygulamalar ağırlıklı olarak plastik üzerine olup, PVC zemin kaplamaları, ahşap parke, serigrafi mürekkepleri ve optik fiberler üzerindedir. Bu uygulamalar iyi optik özellikler ve sararmama davranışı gerektirir, dolayısıyla kullanılan üretan akrilatların %80'den fazlası alifatik izosiyanatlara dayalıdır. Düşük işlevselliğe sahip üretan akrilatların temelinde, yüksek bir esneklik sergiler ve genelde iki işlevli izosiyanatlarla reaksiyona giren ve

hidroksialkil akrilatlarla kapatılan esnek polyester veya polieter diollere dayanmaktadır [47,48].



Şekil 2.9. Üretan Akrilat Sentezi

Üretan akrilatların viskozitesi nispeten yüksek olduğundan, genellikle TPGDA veya HDDA gibi reaktif incelticilerle seyreltilmektedirler. Bununla birlikte, esnek dioller yerine kaplamaların esnekliğinin artırılması gerekiyorsa, etilheksil akrilat, 2-(2-etoksietoksi) etil akrilat veya trimetilolpropan-formal-monoakrilat gibi tek işlevli seyrelticiler de kullanılmaktadır. Daha yüksek işlevselliğe sahip üretan akrilatlar genellikle sert, çizilmeye ve kimyasallara dayanıklı kaplamalar elde etmek için kullanılmaktadır [49].

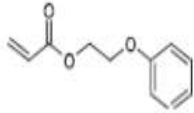
2.3.3. Reaktif seyrelticiler

UV ışınlarıyla sertleştirme işleminde reaktif oligomerler ana iskeleti oluşturmaktadır. Bu reçinelerin çoğunun viskozitesi genellikle çok yüksek olduğundan, uygulama viskozitesini ayarlamak için reaktif seyrelticilerle seyreltilmektedirler. Tek veya çok işlevli akrilatlar esas olarak reaktif seyrelticiler olarak kullanılırken, metakrilatlar veya stiren, vinil pirolidon, divinil eterler ve diğer birkaç akrilat olmayan monomerler daha az sıklıkla uygulanmaktadır. Vinil eterler ve monoepoksitler, katyonik olarak iyileştirilebilir kaplamalarda reaktif seyrelticiler olarak kullanılmaktadır. Uygulama viskozitesini istenilen seviyeye getirmek için: reaktif oligomerik akrilatlar, seyreltici monomerler ve vinil eterler kullanılmaktadır [50]. Stiren, akrilik asit ve N-vinil pirolidon esterleri gibi monomerler en iyi seyrelticiler arasında yer almalarına rağmen, yüksek uçuculukları, kuvvetli kokuları, cilt tahrişi ve yanıcılıkları nedeniyle kullanımları azalmaktadır. Mono-işlevsellikleri, çapraz bağlar arasında daha yüksek molekül kütlesi veya daha düşük çapraz bağ yoğunluğu sağladığından, bu da daha iyi bir esneklik sağlamaktadır [51]. İzobornil akrilat ve trimetilol propan formal monoakrilat gibi daha düşük uçuculuğa ve kokuya sahip monomerler geliştirilmiştir. Çok işlevli monomerler, akrilik asidin poliollerle esterleşme reaksiyonları ile üretildikleri için geniş bir yelpazede mevcuttur. TPGDA, TMPTA, GPTA, OTA480 ve heksandiol diakrilat

(HDDA) en önemli seyrelticilerdir. Diğerlerinin çoğu sadece küçük bir pazar payına sahiptir. Pentaeritritol tetraakrilat (PTA) veya dipentaeritritol hekzaakrilat (DPHA) gibi daha yüksek fonksiyonel akrilatlar da mevcuttur, ancak bunlar hızla sert ama kırılgan filmlere yol açan çapraz bağ yoğunluğunu önemli ölçüde artırdıklarından yalnızca küçük bileşenler olarak kullanılmaktadırlar. Bu tür reçineler ve seyrelticiler ticari olarak Cytec, BASF, Akcros, Cray Valley/Sartomer ve Henkel'den temin edilebilmektedir. Katyonik polimerleştirme sistemlerinde kullanılan reaktif seyrelticiler, esas olarak tek veya çift işlevli epoksitler ve vinil eterlerdir.

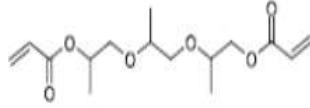
Reaktif seyrelticilere ait genel kimyasal yapılar şekil 2.10.'da verilmektedir.

Monofonksiyonel



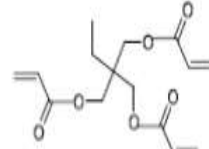
Fenoksietil akrilat

Difonksiyonel

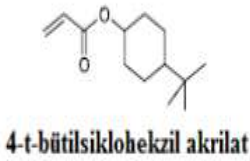


Tripropilenglikol diakrilat

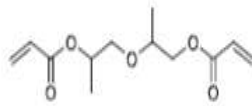
Multifonksiyonel



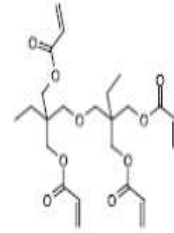
Trimetilolpropan triakrilat



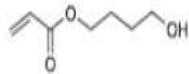
4-t-bütilsikloheksil akrilat



Dipropilenglikol diakrilat



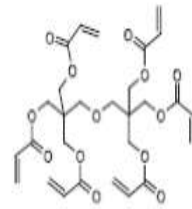
Di-trimetilolpropan tetraakrilat



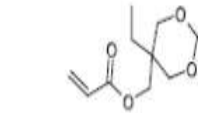
Bütandiol-mono-akrilat



Hekzandiol diakrilat



Dipentaerit-penta/hekza akrilat



Trimetilolpropanformal akrilat

Şekil 2.10. Reaktif seyrelticilerin kimyasal yapılarının gösterimi

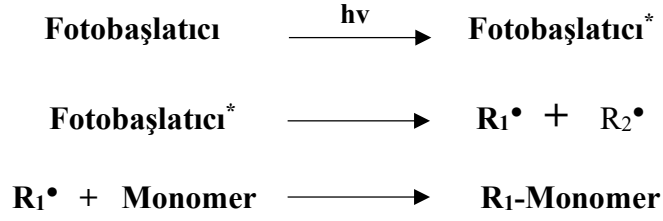
2.3.4. Fotobaşlatıcılar

Kürleme reaksiyonunun etkinliğinden fotobaşlatıcılar sorumludur. Kullanılan fotobaşlatıcıların büyük çoğunluğunu, doymamış çift bağlara katkıda bulunan radikaller

oluştururken, katyonik fotobaşlatıcılar; epoksitlerin veya vinil eterlerin katyonik polimerizasyonunu başlatan bir Broensted (H^+) veya Lewis asidi oluştururlar. Fotobaşlatıcı içermeyen sistemler, örneğin sigma bağlarının ayrıldığı ve radikallerin olduğu elektron ışınları ile maruz kalma üzerine radikallerin doğrudan oluşumuna dayanmaktadır. Verici-alıcı sistemler, yeniden düzenlemelerle uyarılmış kompleksten radikaller oluşturmaktadır. Bu tür sistemler bu nedenle harici bir fotobaşlatıcıya ihtiyaç duymazlar. Fotobaşlatıcılar, ışıkla ışınlama üzerine fotonları absorbe eden ve ardışık reaksiyonları başlatan uyarılmış hallerinden reaktif türler oluşturan moleküllerdir. Fotokimyasal polimerizasyon; fotobaşlatıcı ve reaksiyon mekanizmasına bağlı olarak iki ana başlıkta incelenir. Serbest radikal polimerizasyonu bunların ilkidir ve fotobaşlatıcı UV lambasından saçılan ışınlarla maruz kalır ve parçalanma ile serbest radikaller oluşturur. Polimerizasyon; radikalik bir mekanizma ile gerçekleşmektedir. Katyonik polimerizasyonda ise: onyum tuzları başlatıcı görevini üstlenmektedir [52].

2.3.4.1. UV ışıkla başlatılan serbest radikal fotopolimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyonu, 60 yılı aşkın süredir üzerinde çalışılan ve reaksiyonların mekanizmaları olabildiğince açıklığa kavuşturulmuş bir polimerizasyon tekniğidir. Akrilat ve metakrilat monomerleri yıllardır radikal polimerizasyonda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun nedeni, bu maddelerin yüksek reaktiviteye sahip olmaları ve farklı özelliklere sahip maddelerin üretimine olanak tanımalarıdır. Yaygın kullanımına rağmen, radikal polimerizasyonun önemli bir dezavantajı, polimerizasyon işlemi sırasında atmosferik oksijenin inhibisyon etkisidir. Işıklı başlatılan radikal polimerizasyonun reaksiyon mekanizması, başlatma, yayma, zincir transferi ve sonlandırma adımları olarak ayırt edilebilmektedir. Fotobaşlatıcılı radikal polimerizasyonda kullanılan fotobaşlatıcılar; iki başlık altında incelenmektedir. Işık absorpsiyonu sonucu α bölünmesi ile radikal türler oluşturan Tip I fotobaşlatıcılar ve H-verici bir molekül ile reaksiyona girerek başlatıcı radikaller oluşturan Tip II fotobaşlatıcılar şeklinde sınıflandırılmışlardır. Bu polimerizasyon tekniğinde, ışığı emerek ayrışmaya uğrayan fotobaşlatıcı molekül başlangıç aşamasında yer almaktadır. Fotoliz ile oluşan radikallerin reaksiyon ortamındaki monomerlerle etkileşimi, monomerik aktif merkezlerin oluşumuyla sonuçlanmaktadır. Başlangıç aşaması, fotobaşlatıcının bozunmasıyla oluşan serbest radikallerin oluşumu ve zincir oluşturmak üzere monomerlerin eklenmesi olarak iki aşamada özetlenebilmektedir.



Şekil 2.11. Fotoindüklenmiş serbest radikal polimerizasyonunun başlatma mekanizması

Yayılma, monomerlerin polimer zincirleri oluşturmak için birbiri ardına aktif merkezlerle birleştiği adımdır. Genel varsayım, radikallerin reaktivitesinin zincir uzunluğundan bağımsız olduğu, yani tüm yayılma reaksiyonlarının aynı hız sabitine sahip olduğudur. Yayılma sırasında, oluşan radikal polimerleşmeye devam ederken, reaksiyon ortamındaki türden bir H atomunun soyutlanmasıyla bir zincir sonlandırılmaktadır. Teorik olarak yayılma basamağı ortamdaki tüm monomerler tükenene kadar devam eder ancak monomerlerden bağımsız olarak radikal çiftler birbirleriyle reaksiyona girerek aktivitelerini sonlandırabilirler. Ek olarak, sonlandırma adımı, kombinasyon yoluyla gerçekleşmektedir. Kombinasyon, iki büyüyen polimer zincirinin, reaktif olmayan bir polimer zinciri oluşturmak üzere birbirleriyle tepkimeye girdiği bir reaksiyondur. Fotobaşlatıcılar, ışık altında parçalanarak ve radikal oluşturmak için kullanılan moleküllerdir ve fotoliz mekanizmalarına iki ayrı başlık altında incelenebilmektedirler.

I. Tip I fotobaşlatıcılar

Tip I fotobaşlatıcılar, unimoleküler bağ bölünmesiyle başlatıcı radikaller oluşturabilen bileşiklerdir. Tip I fotobaşlatıcılar doğrudan parçalanmaya maruz kalırlar ve homolitik bölünmenin bir sonucu olarak aktif türler oluşmaktadır. Hemen hemen tüm Tip I fotobaşlatıcılar aromatik karbonil grupları içermektedir ve yaygın olarak kullanılan türevler: benzoin eterler, benzil ketaller, asetofenon, benzil oksimler gibi bileşiklerdir. Fotobaşlatıcılar için kullanılan diğer bir terim kuantum verimidir. Kuantum verimi, başlatıcı radikallerin sayısının fotobaşlatıcı tarafından emilen fotonların sayısına oranıdır. Bir fotobaşlatıcı tarafından emilen bir foton ile iki radikal başlatıcı türün oluştuğunu varsayarsak, kuantum verimi teorik olarak 2 olmalıdır. Ancak, durum bundan biraz farklıdır çünkü her başlatıcı radikal, yapısına bir monomer eklemeyerek birleştirme veya orantısızlık reaksiyonları verebilmektedir. Böylece oluşan her radikal tür polimerizasyonun

başlatılmasında başlatıcı rol oynamadığından kuantum veriminin ikiden düşük olduğu anlaşılmaktadır.

II. Tip II fotobaşlatıcılar

Yardımcı başlatıcı adı verilen ikinci bir molekülle reaksiyona giren bir Tip II fotobaşlatıcı, bimoleküler reaksiyona girmektedir. Bu tür fotobaşlatıcılar, uygun dalga boyundaki ışığı absorbe ettikten sonra, reaksiyon ortamındaki bir yardımcı başlatıcı molekülden, bir H atomu çıkararak serbest radikal oluşumuna neden olmaktadır. H ayrılmasıyla serbest radikal oluşturan ko-başlatıcı molekül, yapısına monomer ekleyerek polimerizasyon reaksiyonunda başlatıcı rol oynarken, Tip II fotobaşlatıcı molekülün radikal türevleri ise bağlanma veya orantısızlık reaksiyonlarına girebilmektedir. Yaygın olarak kullanılan Tip II fotobaşlatıcılar, tioksanton, benzofenon, kumarin, benzil ve komporkinon türevi bileşiklerdir.

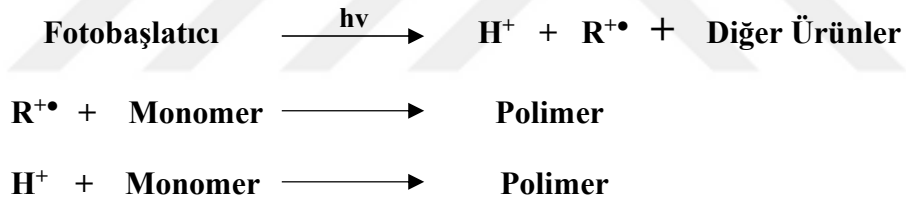
2.3.4.2. Katyonik fotopolimerizasyon

Serbest radikal polimerizasyonu, katyonik polimerizasyondan çok daha uzun süredir konu olmasına rağmen, havadaki radikalik oksijenin inhibisyonundan etkilenmesi ve kür sonrası modifikasyonlarda ana ürünü etkileyebilecek sınırlamalar gibi eksiklikleri olmaktadır. Katyonik polimerizasyonda uygun fotobaşlatıcıların bulunmaması nedeniyle, ilerlemesi radikal polimerizasyona göre daha yavaş olmuştur. 1970'lerin sonlarında katyonik polimerizasyonda başlatıcı rolüne uygun onyum tuzlarının sentezi, katyonik polimerizasyon ile ilgili çalışmalara olan ilgiyi artırmıştır. İyodonyum ve sülfonyum tuzları, katyonik polimerizasyonda en yaygın kullanılan fotobaşlatıcılardır. Katyonik polimerizasyonun, daha düşük hacimde büzülme ve oksijen inhibisyonundan etkilenmemesi gibi radikal polimerizasyona göre avantajları vardır. Katyonik fotopolimerizasyon, uçucu emisyonları, yüksek viskoziteyi, moleküler oksijen inhibisyon limitlerini ve toksisite sorunlarını ortadan kaldırmaktadır. Ayrıca, vinil eterler ve epoksitler gibi katyonik olarak polimerize olabilen monomerler, ışığa maruz kalmadan yavaş yavaş polimerize olarak, karanlık polimerizasyon olarak bilinen bir süreçten geçerler. En yaygın katyonik olan polimerize monomerler: epoksitler ve vinil eterlerdir. Epoksi monomerlerin yapılarında halkalar bulunur ve reaksiyona girdiklerinde bu halkalar açılır ve diğer kimyasal bağlar oluşur. Halka açma reaksiyonlarındaki hacim değişimi çok küçüktür, çünkü reaksiyondan önce ve sonra kimyasal bağların sayısı ve türü aynıdır. Yüzey kaplamaları, baskı plakaları ve

fotorezistler, katyonik polimerizasyon için en popüler alanlardan bazılarıdır. Fotobaşlatmalı katyonik polimerizasyon yöntemi, reaksiyonların başlaması açısından direkt ve indirekt olmak üzere iki alt başlık altında incelenebilir.

I. Direkt başlatma

Polimerizasyon işleminin doğrudan başladığı katyonik fotopolimerizasyon yönteminde, fotobaşlatıcı uygun dalga boyunda ışığı emerek ayrışır ve reaktif türler radikal katyon ve H^+ oluşur ve bu aktif türler katyonik olarak polimerize olabilen monomer ve polimer zinciri yayılmaya başlar. Genel olarak burada kullanılan fotobaşlatıcı moleküller, elektromanyetik spektrumun UVA/UVB/UVC bölgelerindeki dalga boyunda ışığı emen moleküllerdir ve başlatıcı sistemlerin aktif oldukları dalga boylarından daha yüksek dalga boylarında çalıştırılması istenmiştir. UV ışınlarının neden olduğu problemlerden korunmak ve sektörde alternatif sağlamak amacıyla geliştirilmiştir. Katyonik polimerizasyonda kullanılan onyum tuzlarının en faydalı özelliklerinden biri, içerdikleri anyonların nükleofilik olmaması ve polimerizasyon sürecini olumsuz etkilememesidir.



Şekil 2.12. Katyonik polimerizasyonda doğrudan başlatma

Katyonik fotobaşlatıcılar arasında onyum tuzları, elektromanyetik spektrumun UV bölgesinde kısa dalga boyunda soğurma ile en sık kullanılan fotobaşlatıcılardır. Onyum tuzlarının spektral duyarlılığı, yük transfer kompleksi oluşumu ve serbest radikal teşviki gibi tekniklerle görünür bölgeye ayarlanabilmektedir. Antrasen, perilen, fenotiyazin gibi ışığa duyarlılığı arttırıcılar, belirli bir dalga boyundaki ışığı emdiklerinde onyum tuzları ile uyarılmış kompleksler oluşturabilirler. Elektron verici bileşikler ve alkoksi piridinyum tuzları arasında temel durum yük transfer kompleksi üretimi, görünür bölgede katyonik polimerizasyonu başlatmanın bir başka yoludur. Onyum tuzlarının katyonik bileşenleri fotokimyasal özelliklerini: kuantum verimi, molar soğurma katsayısı, termal kararlılık, ışığa

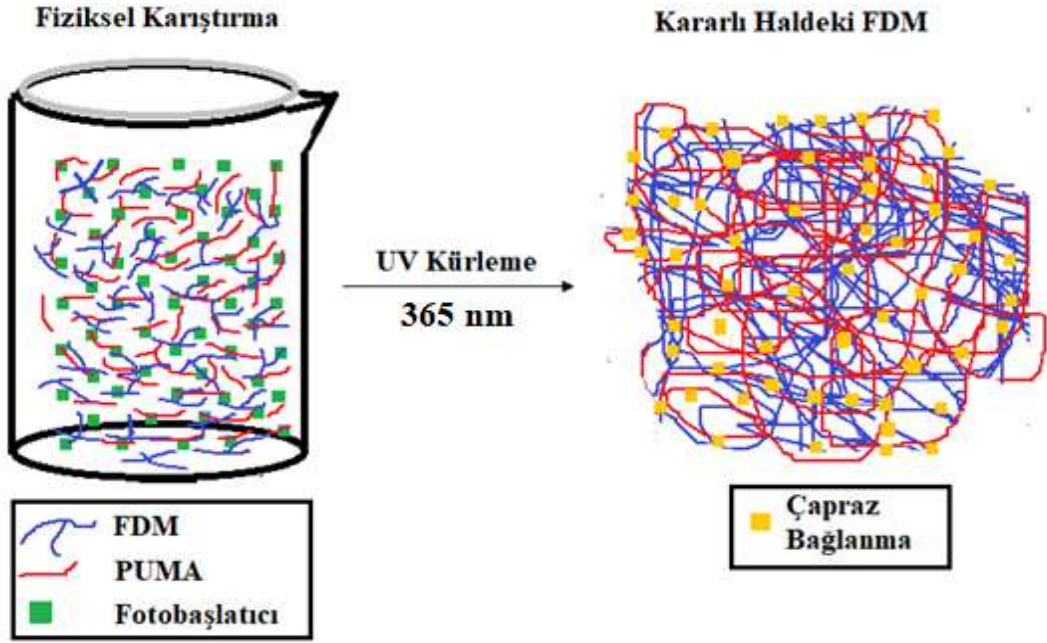
duyarlılık, anyonik bileşenler ise: baskın özellikleri nükleofilik, anyon kararlılığı, asit kuvveti, yayılma hızı sabitleri, başlatma verimliliği gibi özelliklerini belirlemektedir.

II. İndirekt başlatma

Fotopolimerizasyon işlemlerinde kimyasal reaksiyonlar, gelen ışığın başlatıcı molekülleri soğurmaya başladığı dalga boyunda başlamaktadır ve bu nedenle kullanılacak ışığın dalga boyu, başlatıcı moleküle göre seçilmelidir. Bununla birlikte, çoğu başlatıcı molekül, nispeten daha yüksek enerji gerektiren UV bölgesinde soğurma yeteneğine sahiptir. Bu sorunun üstesinden gelmek için başlatıcı moleküllere ek olarak elektronca zengin bazı bileşikler kullanılarak kompleksler oluşturulmaktadır. Bu gibi alternatif yollarla, kullanılacak ışığın dalga boyu, fotobaşlatıcının absorbe ettiği dalga boyundan daha uzun yapılabilir.

2.3.5. Katkı maddeleri

UV ile kürlenebilen bir formülasyonun temel bileşenlerinin yanı sıra, yüzey aktif maddeler, köpük gidericiler, tesviye maddeleri, akış düzenleyiciler, esnekleştiriciler, pigmentler (esas olarak baskı mürekkeplerinde), UV stabilizatörleri (UV emiciler ve HALS tipi radikal temizleyiciler) veya dolgu maddeleri (kil) gibi katkı maddeleri, kalsiyum karbonat, silika) ve şeffaf olan ve çizilmeye karşı daha yüksek direnç sağlayabilen nanopartiküller ihtiyaca göre katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.13. UV ile Kırlenmeyle çapraz bağlanmanın meydana gelişi

2.3.6. FDM'lerin kullanım alanları

Yaşantımızda akademik ve teknolojik çalışmalarda ısı enerji depolamada kullanılabilecek birden fazla yeni malzeme bulunmuştur. Günümüzde aktif olarak kullandığımız malzemeler istenilen faz değıştirme sıcaklığına ve entalpisine sahip, dayanımı yüksek yapılardır. Fakat, yeni FDM'lerin üretimi ve buluşu hakkında çalışmalar devam etmektedir. Çalışmalarda geline nokta ise yeni tip FDM'lerin hazırlanışında, bu malzemelerin ısı enerji depolama esnasındaki enerji verimliliklerinin artırılmasına ve devamında akma problemlerinin giderilmesi konularında ilerleme katedilmektedir. Tıbbi Alanda, Tarımsal uygulamalarda Tekstilde ve bu alanlar dışında birden fazla alanda olmak üzere, özellikle sıcaklığa dayanımı yüksek zemin parkeleri, mobilyalar, kapı yüzeyleri, broşürler, çeşitli ambalajlar, PVC kaplama malzemeleri ve birçok alanda kullanılabilen yüzey kaplamaları gibi hassasiyeti yüksek malzemelerin kırlenme işleminde, kabul edilen alternatif bir yöntemdir. Bu yöntemin uygulamaları; metal, cam ve plastik sanayisinde ve birden fazla alanda öne çıkmaktadır. UV ışınları ile Kırlenen formüllerde; renk pigmentlerinin tekstil liflerine tutunmasını sağlayan bağlayıcılar, pigment ile lifi birbirine bağlayan, pigment baskının kalitesini dolgu maddeleri ve pigmentle ile belirlenmesini sağlayan baskı patlarının en

önemli noktasını teşkil eder. Bağlayıcılar, liflere genel olarak hidrojen bağları ile tutunan ve fiziksel olarak adsorbsiyon kuvvetleriyle tutunmaktadır. Fakat, ticari bağlayıcıların çoğu reaktif özellik taşıyan komonomerler içerdikleri için aynı zamanda hidroksil ve amino grupları taşıyan liflere kovalent bağlarla da tutunabilmektedir. Böylelikle bağlayıcı filmin kürlenmeden sonraki yapısı üç boyutlu ağ haline dönüşmekte ve daha stabil hale gelmektedir. Böylece yüksek haslıkta pigment baskılar elde edilebilmektedir. Örnek vermek gerekirse; askı patının tüm özellikleri, kuruma süresi, kuruma şekli, dayanımı, uygulama şekli, yüzey davranışları gibi durumlar bağlayıcılarla belirlenmektedir. Çok çeşitli bağlayıcılar olup en sık kullanılanları: poliüretan, epoksi, alkid, poliester, amino, silikon, fenolik, selülozik, hidrokarbon, vinil-akrilik, klor-kauçuk ve emülsiyon reçineleridir. UV ışınlarına maruz kalarak kürlenene bağlayıcıların talep görme nedenleri ve avantajları şu şekilde sıralanabilmektedir; yüksek işlem hızı, düşük sıcaklıkta kürlenmedir. Bu polimerler kürlenme reaksiyonunda meydana gelen polimerizasyon ile oluşan yoğun çapraz bağlanmalardan dolayı yüksek mekanik dayanımı, ısı ya karşı direnç ve kimyasal dayanım göstermektedirler. Kullanılan ana reçineleri türlerine göre ayırmak gerekirse, polieterler, radikalik polimerize olan doymamış poliesterler, poliüretanlar, epoksitler ve vinileterler gibi akrillenmiş moleküllerdir. Vinil eterler ve epoksit ile sonlandırılmış oligomerler, katyonik polimerizasyona uğramaktadırlar. UV ile kürlenebilen reçinelerin en yaygınları, akrilat temelli oldukları için yüksek reaktivitelidirler. Metakrilat içeren oligomerler de ısıya ve aşınmalara dirençli oldukları için kullanılabilir. Fakat metakrilatların reaksiyonları yavaş ilerlemekle birlikte esneklikleri düşük veya çok azdır.

Diğer makalelerde UV ile kürlenme tekniği kullanılarak yapılmış çalışmalar

- Jianwei Xu, Xian Jun Loh ve Qiang Zhu Düzensiz yüzeyler için UV ile hızlı sertleşen ve kaplanabilir özellikte kararlı formdaki PEG bazlı bir FDM'nin incelenmesini gerçekleştirmişlerdir. (2022)
- UV ve Termal Yollarla Serleşebilen hibrit siyanat esterlerinin sentezini ve incelenmesini amaçlayan Şen, Literatürde ilk defa 2,2'-Diallilbisfenol A disiyanat ester (DA-BADCy) sentezini gerçekleştirmiş olup takibinde tiyol-en reaksiyon mekanizmasına göre UV polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirmiştir. (Ferhat Şen, 2013)

- Çalışmada UV kürleme uygulanmış akrilat kaplamaların yüzey sertliğini iyileştirmek için hem nano boyutlu silika parçacıkları hem de birkaç mikron boyutundaki alüminyum oksit parçacıklarını kullanmışlardır. UV kürleme işlemi uygulanmış nano/mikro melez kompozitlerin aşınma dayanımında önemli bir artış olmuştur. (Bauer ve ark. ,2007)
- Konvansiyonel bir ısı fiksaj işlemi ile yenilikçi UV-fiksaj işlemi arasındaki farkların incelenmesi üzerine yapılan araştırmada hoş koku içeren bir kapsülün fiksajını incelenmiştir. Bu amaçla farklı foto-başlatıcılar ve farklı UV ışık kaynakları kullanılmıştır. Bu başlatıcılar 2-Benzyl-2-(dimethylamino)- 1-[4-(4-morpholinyl)phenyl]-1-butanone, Phenyl bis(2,4,6-trimethyl benzoyl) phosphine oxide, bis(2,6-dimethoxy-benzoyl) (2,3,3-trimethyl penthyl) phosphine oxide + 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone ve Dipehnyl (2,3,6-trimethylbenzoyl)-phosphine oxide olarak belirlenmiştir. (Li ve ark. ,2005)
- Silikon, üretilen akrilat kullanarak pamuklu bir kumaşa UV fiksaj ile su geçirmezlik bitim işlemi uygulamak istemişler bunun yanında ayrıca katyonik UV fiksaj sistemi (örn: epoksi fonksiyonel polisiloksan reçinesi kullanılarak) araştırmışlardır. Bu araştırmalarda kumaşın; ıslanabilirliği, su buharı geçirgenliği, yüzey yapısını incelemişlerdir. UV kürleme ile her bir lifin kaplanmasından dolayı normal düz bir zemin kaplamadan daha iyi nefes alabilirlik özelliği olabileceği söylenmiştir. (Ferrera ve ark. ,2007)
- Li ve ark. (2005) yeni poliamid-silikon poliakrilat; hegzametilen-1,6-diizosiyanat trimer (HDT), γ -aminopropil trietoksilan ve β -hidroksietil akrilatın modifikasyonu ile birlikte reaksiyona girerek hazırlanmıştır. UV-fiksaj yapılmış filmlerin fiziksel özellikleri (sertlik, çekme, elastikiyet, maksimum fiksaj hızı ve ısıtma direnci) incelenmiştir. Bu çalışma, bu türdeki poliakrilatın bazı üstün özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. Sonuçlar incelendiğinde ise: düzgün camsı geçiş sıcaklığı, mükemmel aşınma dayanımı ve sertlik, iyi esneklik ve çekme, hızlı fiksaj olma gibi önemli özelliklere sahip olmuştur.
- Çok gözenekli (mezopor) yanma geciktirici malzeme içeren polimerik kompozitlerin geliştirilmesi ve özelliklerinin incelenmesi amaçlanmış olup Sol-jel teknolojisi ile mezo gözenekli silika ağ yapı oluşturulmuştur. Gözenek oluşturucu olarak tanımlanan; Pluronik asit, yüksek molekül ağırlıklı PEG veya CTAB gibi yapılar solüsyon formülasyonunda kullanılmıştır. Çapraz bağlı silika yapı içerisine yerleşen bu organik yapılar kalsinasyon işlemi ile ekstrakte edilmiş ve bu şekilde ağ yapısı

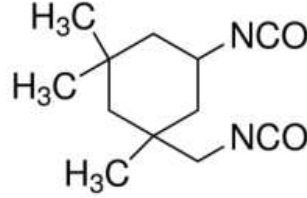
içerisinde mezo gözenekler oluşturulmuştur. Mezo gözenekli silika materyali sentezlenirken TEOS materyaline öncelik verilmiştir. Bu çalışmada mezo gözenekli silika küreler (MPS'ler) ve polifosforik asit bazlı organofosfat ester alev geciktirici malzeme sentezlenmiş ve akrilat esaslı poliüretanlar (PUR) ve polyester (PEs) reçinelerdeki alev geciktirici performansları incelenmiştir. Bunun için hem MPS'ler hem de FR materyali literatüre uygun olarak sentezlenmiş ve FR materyali, kaplamalarda taşıyıcı rolü üstlenen MPS'lere yüklenmiştir. Yüklenen MPS'ler foto-kürlenebilen PUR ve PES reçinelerine konulmuş ve UV lambası altında polimerize edilmiştir. (Emre Aytan,2021)

- Beta karoten etken maddesi, etil selüloz ile kapsüllenerek ve tekstil materyaline aplike edilerek bronzlaştırıcı etkiye sahip kozmetik tekstiller oluşturulması ve bu kapsüllerin tekstil materyallerine bağlanmasında UV kürlleme tekniğinden yararlanarak, Kapsül esaslı maddelerin tekstil materyalinde UV kürllemenin etkisilerini incelemeyi amaçlamıştır. (Koray Pektaş 2016)
- Baştürk ve Kahraman 2016 yılındaki çalışmalarında UV-ışınlarıyla polimerik yapı içerisine: çapraz bağlanabilen, farklı sayıda karbon atomuna sahip oktadekanol, eikosanol ve dokosanol gibi yağ alkollerini katmışlardır. Bu çalışmayla organik FDM'leri akrilatmonomerleri içeren formülasyona katmışlar ve UV-ışınları ile kürlleme işlemini gerçekleştirmişlerdir. Çapraz bağlı polimerik yapıdaki yağ alkollerinin akma problemini UV ile sertleştirme yöntemiyle çözmüştür.
- Reçine olarak akrillenmiş soya yağı ile FDM olarak yağ alkollerini kullanarak ısı enerji depolama kapasitesine sahip UV ışınlarıyla sertleşebilen kompozit yapıların geliştirilmesini amaçlanmıştır. (Emre Baştürk,2018)

3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

İzofuran diizosiyanat (IPDI): Merck firmasından satın alındı. Reaksiyon öncesinde bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı.



Şekil 3.1. İzofuran diizosiyanat (IPDI) Molekülü

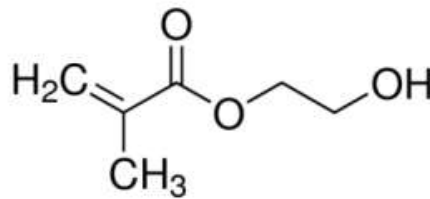
Molekül Ağırlığı = 222.3 g/mol

Safılık: $\geq$ %99

Yoğunluk= 1.06 g/mL (20 °C)

Kapalı formülü: $C_{12}H_{18}N_2O_2$

Hidroksietil metakrilat (HEMA): Sigma Aldrich firmasından satın alındı. Reaksiyon öncesinde bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı .



Şekil 3.2. Hidroksietil metakrilat (HEMA) Molekülü

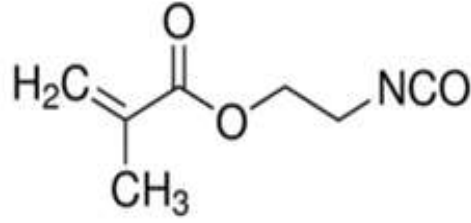
Molekül Ağırlığı = 130.143 g/mol

Safılık: %97

Yoğunluk= 1.034 g/mL (25 °C)

Kapalı formülü: $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2OH$

2-izosiyanatoetil metakrilat (IEM): Sigma Aldrich firmasından satın alındı. Reaksiyon öncesinde bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı.



Şekil 3.3. 2-izosiyanatoetil metakrilat (IEM) Molekülü

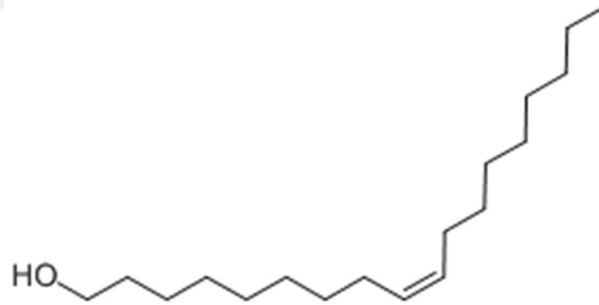
Molekül Ağırlığı = 155.15 g/mol

Safılık: 98

Yoğunluk= 1.034 g/mL (25 °C)

Kapalı formülü: $H_2C=C(CH_3)CO_2CH_2CH_2NCO$

Oleil Alkol: Sigma Aldrich firmasından satın alındı. Reaksiyon öncesinde kurutma işlemine tabi tutularak kullanıldı .



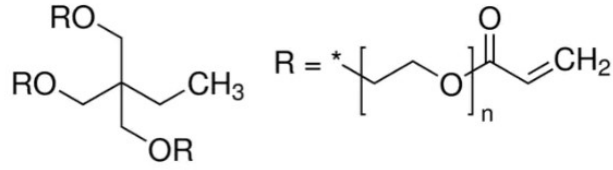
Şekil 3.4. Oleil Alkol Molekülü

Molekül Ağırlığı: 268.49 g/mol

Safılık: 85

Kapalı Formülü: $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_2OH$

Trimetilolpropan etoksilat triakrilat (ETPTA): Sigma Aldrich firmasından satın alındı. Reaksiyon öncesinde bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı .



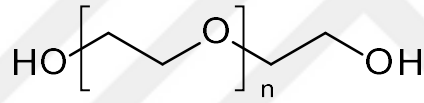
Şekil 3.5. Trimetilolpropan etoksilat triakrilat (ETPTA) Molekülü

Molekül Ağırlığı: 428 g/mol

Yoğunluğu: 1,11 g/ml 25 °C

Kapalı Formülü: $[H_2C=CHCO_2(CH_2CH_2O)_nCH_2]_3CC_2H_5$

Polietilen glikol 1500 (PEG 1500): Zag Kimya firmasından satın alındı. Reaksiyon öncesinde kurutma işlemine tabi tutularak kullanıldı .



Şekil 3.6. Polietilen Glikol 1500 (PEG 1500) Molekülü

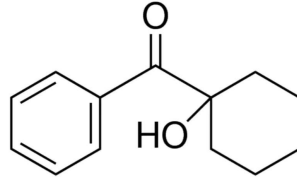
Ortalama Molekül Ağırlığı: 1400 – 1600 g/mol

Erime Noktası: 43 – 49 °C

Yoğunluk: 1,2 g/cm³ (20 °C)

Kapalı Formülü: $H(OCH_2CH_2)_nOH$

1-Hidroksisikloheksil fenil keton (IRG-184) : Sigma Aldrich firmasından satın alındı. Reaksiyon öncesinde bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı .



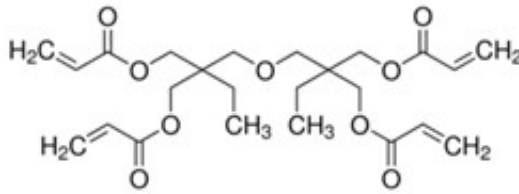
Şekil 3.7. 1-Hidroksisikloheksil fenil keton Molekülü

Molekül Ağırlığı: 204,26 g/mol

Formülü: $\text{HOC}_6\text{H}_{10}\text{COC}_6\text{H}_5$

Safılık: %99

Di(Trimetilolpropan) Tetraakrilat : Sigma Aldrich firmasından satın alındı. Reaksiyon öncesinde bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı .



Şekil 3.8. Di(Trimetilolpropan) Tetraakrilat Molekülü

Molekül Ağırlığı: 466,52 g/mol

Formülü: $[(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2]_2\text{O}$

Yoğunluk: 1,101 g/ml 25 °C

Oktadekanol: Sigma Aldrich firmasından satın alındı. Reaksiyon öncesinde bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı.



Şekil 3.9. Oktadekanol Molekülü

Molekül Ağırlığı: 270,5 g/mol

Molekül Formülü: C₁₈H₃₈O

Safılık: 97%

3.2. Kullanılan Cihazlar

3.2.1. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)

Gerçekleştirilen tüm reaksiyonların ilerleyişi ATR-IR (Annual Total Reflectance) fonksiyonlu BRUKER marka Alpha model FT-IR cihazı yardımıyla gözlendi. Spektrumlar 650-4000 cm⁻¹ aralığında kaydedildi.

3.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Hazırlanan polimerik filmlerin FDM özellikleri SEIKO marka DSC 7020 model DSC cihazı kullanılarak incelendi. Azon gazı akışı altında gerçekleştirilen analizler için çalışma koşulları -30 °C – 50°C arasında 10 °C/dak ısıtma hızı olarak belirlendi.

3.2.3. Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Cihazı

Hazırlanan polimerik filmlerin termo-oksidatif kararlılıkları SEIKO markalı EXSTAR SII TG/DTA 6300 model TGA cihazı kullanılarak ölçüldü. Atmosferik koşullar altında gerçekleştirilen analizler için çalışma koşulları 27°- 700° C arasında 10 °C/dak ısıtma hızı olarak belirlendi.

3.2.4. Taramalı Elektron Mikroskobu SEM

Hazırlanan polimerik filmlerin morfolojik özellikleri Philips marka XL-30 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla belirlendi. Analize başlamadan önce sıvı azot yardımıyla kırılan filmlerin kırık yüzeyleri numunelerin deforme olmaması ya da düşük iletkenliğine bağlı olarak yanmaması için platin kaplandı.

3.2.5. UV Lambası

Hazırlanan formülasyonların kürlenmesi işleminde 365 nm dalga boyuna duyarlı fotobaşlatıcı kullanıldığından, foto başlatıcı ile aynı dalga boyuna sahip ışın yayan OSRAM marka ULTRA- VITALUX 300W-230V AC model UV lamba kullanıldı.

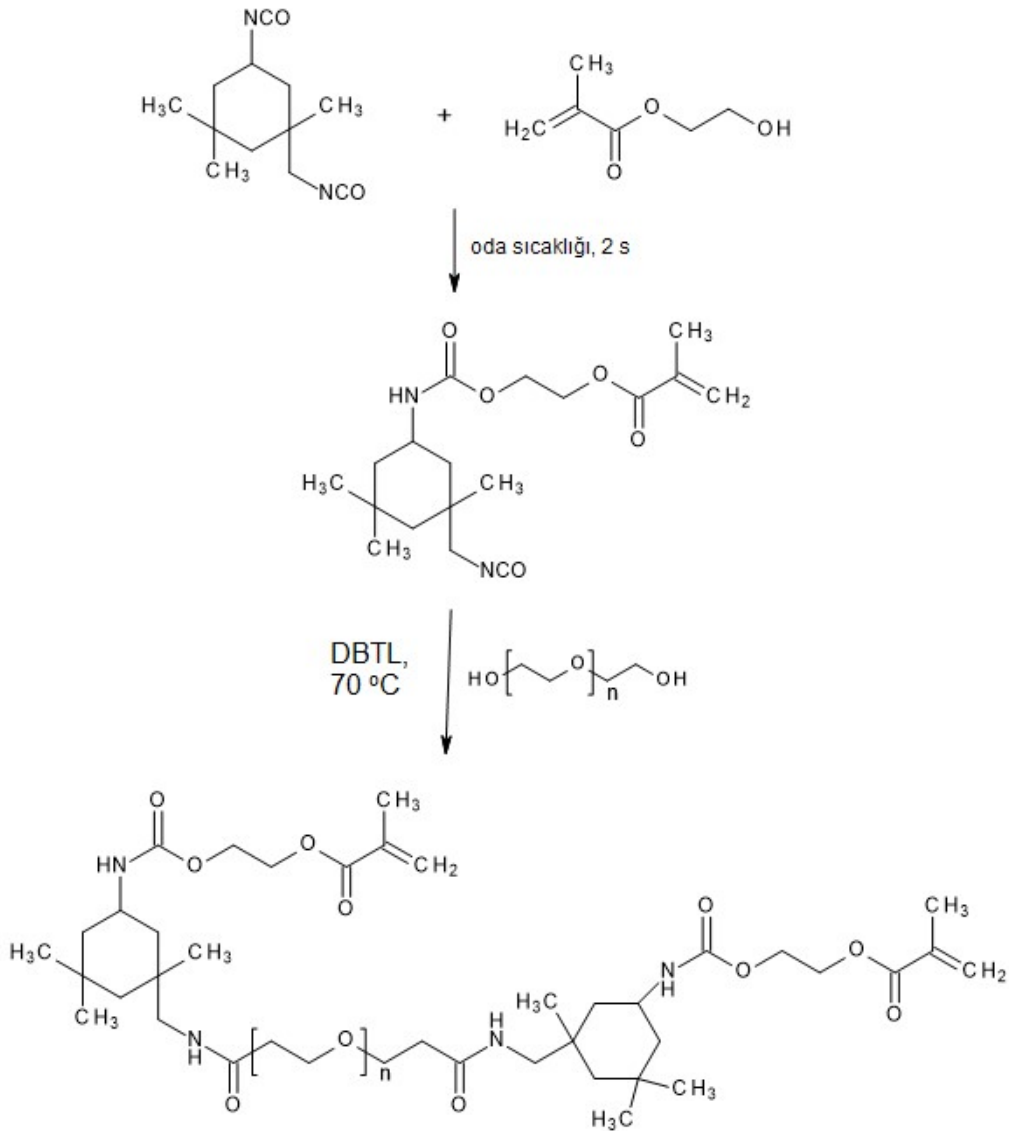
3.3. FDM'nin Hazırlanması

3.3.1. Polietilen glikol (PEG-1500) kurutulması

Geleneksel poliüretan malzemelerin temel girdisi olan izosiyanatlar, amin, alkol ve su gibi kolay kopan proton içeren bileşiklere karşı oldukça hassas olup hızlıca reaksiyona girme eğilimindedir. Reaksiyon ortamında bulunan nem ile bile reaksiyona girerek önce kararsız yapıdaki karbamat asidioluşturur. Karbamat asidi ise ekzotermik olan reaksiyon sonucu açığa çıkan ısıya dayanamayarak amin bileşiği oluşturur. Oluşan amin ise önce simetrik üre, ardından ise biüret gibi bileşiklerin oluşmasına yani bir süre sonra çapraz bağlı, jelleşmiş ya da rijit malzemenin elde edilmesine olanak sağlar. İstenmeyen bu reaksiyonların önüne geçmek için reaksiyonda kullanılacak nem çekme yeteneği yüksek PEG-1500 kurutuldu. Bu amaçla Karl Fisher destilasyon aparatı ve geri soğutucu ile donatılmış 1L lik dibi yuvarlak tek boyunlu cam balon içerisine 200 mL tolüen ve 100 g PEG-1500 yüklendi. Sistem, 180 mL distilat toplanana dek 170 °C lik yağ banyosunda manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. İstenen distilat miktarına ulaşıldığında sıcaklık kapatılarak sistemin oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Kurutulan PEG bekletilmeden poliüretan sentezinde kullanılacak kaba transfer edilerek sentez işlemine geçildi.

3.3.2. Üretan metakrilat (PUMA) sentezi

Reaksiyonda kullanılması planlanan balon, damlatma hunisi, gaz musluğu ve geri soğutucudan oluşan sistem deneye başlamadan önce boş olarak kurutuldu. Yüksek sıcaklıklara çıkan bir sıcak hava tabancası yardımıyla cam malzemenin iç cidarlarına bağlanmış olabilecek su moleküllerinin uzaklaştırılması için cam düzenek içeresinden eş zamanlı olarak kuru azot gazı akışı sağlandı. Daha önce kurutulan 0.125 mol PEG-1500 azot gazı akışı altında balon içerisine alındı. Oda sıcaklığında 0.125 mol HEMA damla damla sisteme ilave edildi. Sistem sıcaklığı 50° C ye ayarlanarak 2 saat sonunda bu kez 0.25 mol IPDI damla damla sisteme ilave edildi. IPDI ilavesi son bulduktan sonra belirli zaman aralıklarında sistemden numuneler alınarak reaksiyonun ilerleyişi FT-IR spektrumunda 2270 cm^{-1} 'de -NCO grubuna ait karakteristik bandın kaybolması ile takip edildi.

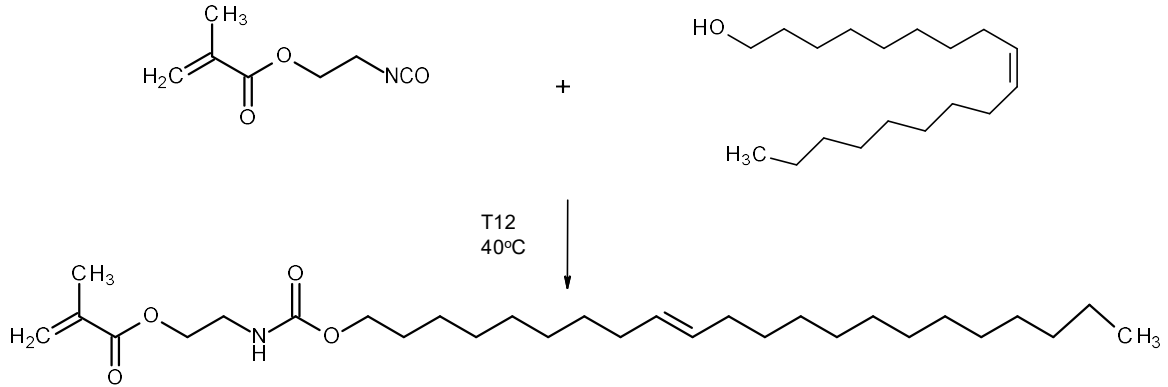


Şekil 3.10. Üretan Metakrilat Sentez Reaksiyonu

3.3.3. Oleil metakrilat (Oleil-IEM) molekülünün sentezi

Oleil Alkolün metakrilleme işleminde bir izosiyanat bileşiği kullanılacağından oleil alkol reaksiyondan önce 80 °C deki vakum etüvünde bir gece bekletilmiş ardından kurutulmuş moleküler sieve içeren bir şişeye alınarak 2 saat soğumaya bırakıldı. Metakrillenme reaksiyonu öncesinde kullanılan düzenek PUMA sentezi öncesi yapılan kurutma prosedürü aynı şekilde uygulandı. Balon içerisine alınan 0.05 mol Oleil Alkol üzerine 40°C sıcaklıkta 0.05 mol 2-izosiyanatoetil metakrilat (IEM) damla damla ilave edildi. PUMA sentezinde olduğu gibi FTIR spektrumunda –NCO piki kaybolana dek reaksiyona devam edildi. IEM

yardımıyla metakrilat fonksiyonları kazandırıldı ve molekül sentezlendi. Sonrasında malzeme koyu renkli bir şişeye alınarak buz dolabında muhafaza edildi.



Şekil 3.11. Oleil Alkolün Metakrillenme Reaksiyonu

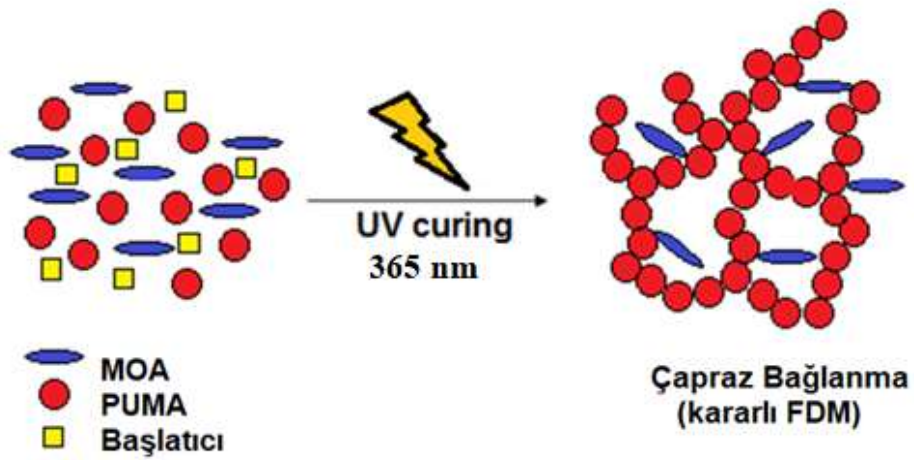
3.3.4. UV ile kürlenene polimerik filmlerin hazırlanması

Formülasyon denemelerinde 18 karbon atomuna sahip modifiye edilmemiş oktadekanol ve metakrillenmiş oleil alkol kullanılmıştır. Bu amaçla Tablo 2.9.'da verilen oranlarda PUMA oligomeri, Oleil-IEM, oktadekanol, çapraz bağlayıcı olarak Trimetilolpropan etoksilat triakrilat (ETPTA) ve fotobaşlatıcı (Irg-189) karıştırıldı. Hazırlanan karışımlar hızla cam kalıplara dökülerek üzerleri şeffaf teflon film ile kapatıldı. Herhangi bir deformasyona yol açmaması için teflon film üzerine cam plaka yerleştirildikten sonra 30 cm mesafeden 365 nm dalga boyundaki UV ışınlarına maruz bırakıldı.

Tablo 3.1. UV ile kürlenen polimerik filmlere ait kompozisyonlar

Sample	Oleyl-IEM	Oktadekanol	PUMA	TPMA	Irg184
PmOA-0	0	-	80%	20%	3%
PmOA-5	5%	-	75%	20%	3%
PmOA-10	10%	-	70%	20%	3%
PmOA-15	15%	-	65%	20%	3%
PmOA-20	20%	-	60%	20%	3%
PmO-0	-	0	80%	20%	3%
PmO-5	-	5%	75%	20%	3%
PmO-10	-	10%	70%	20%	3%
PmO-15	-	15%	65%	20%	3%
PmO-20	-	20%	60%	20%	3%

Not: Fotobaşlatıcı olarak kullanılan Irg184 , toplam ağırlığın %3'ü kadar eklenmiştir.

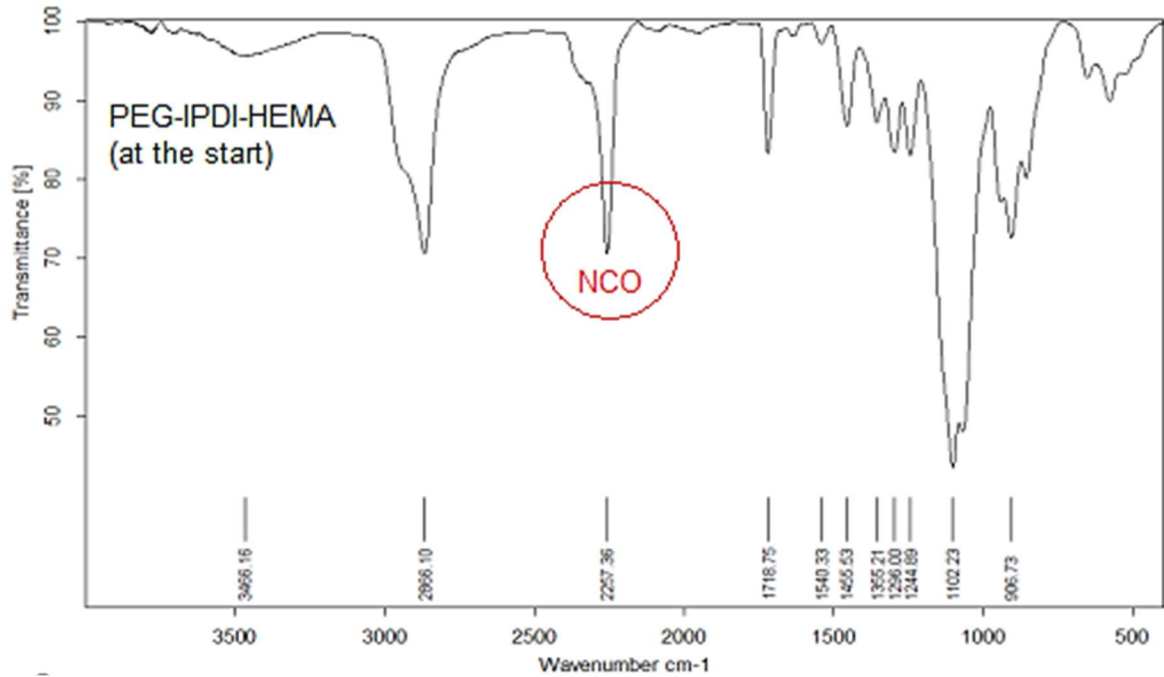


Şekil 3.12. UV ile Kürlenen Polimerik Filmlerin Hazırlanması

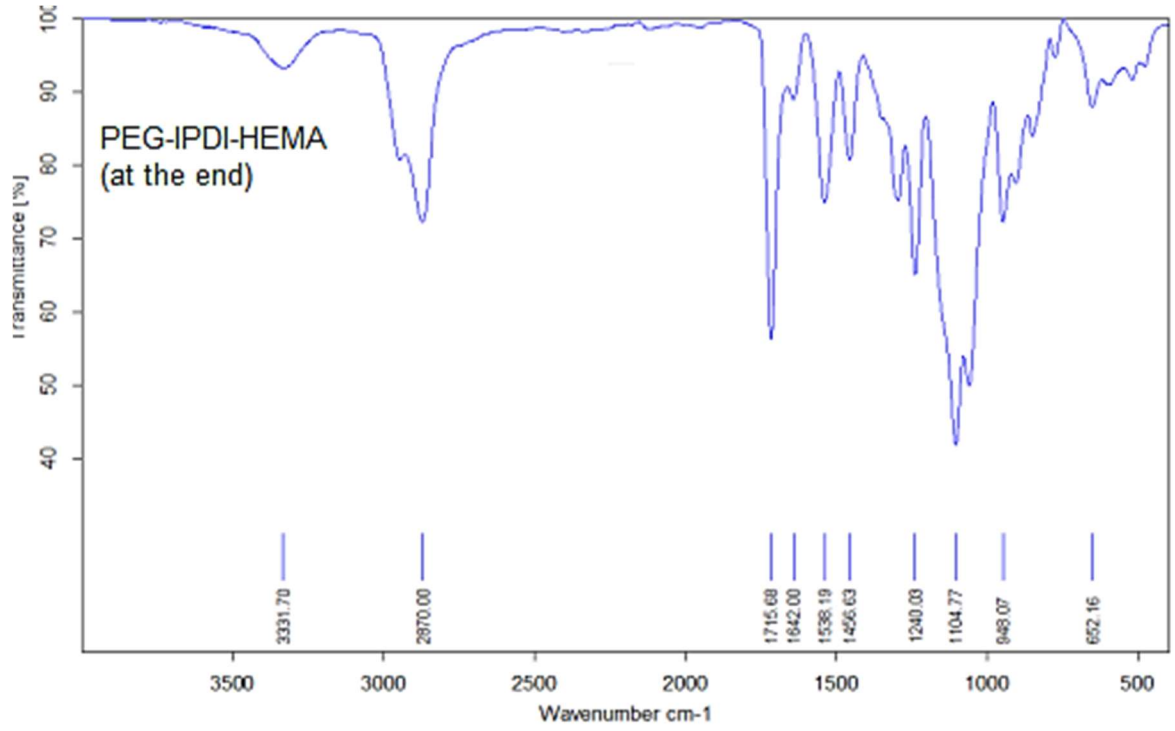
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Üretan Metakrilatın FTIR Analizi

PUMA oligomerinin sentez basamakları ve reaksiyonun tamamlanması FT-IR kullanılarak izlenmiş olup hem reaksiyonun başlangıcı hem de sonunda alınan FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.1 ve Şekil 4.2.'de verilmiştir. Başlangıçta alınan spektrada izosiyanat grubuna ait 2258 cm^{-1} 'de gözlenen karakteristik titreşim bandı ile 3400 cm^{-1} civarında yer alan yayvan hidroksil bandının reaksiyon sonunda alınan spektrada kaybolması, buna karşılık 3331 cm^{-1} 'de karbamat grubunda bulunan ve -OH bandına göre daha sivri -NH bandının oluşması üretan sentezinin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. Bunlar dışında karbonil grubuna (C=O) ait gerilim bandının 1715 cm^{-1} 'de ve karbamat grubu üzerinde yer alan -NH grubuna ait deformasyon bandının 1538 cm^{-1} 'de, metakrilat grupları üzerinde yer alan doymamış gruplara (C=C) ait bantların 1642 cm^{-1} 'de ve 815 cm^{-1} 'de gözlenmesi reaksiyon ilerleyişini doğrulamaktadır.



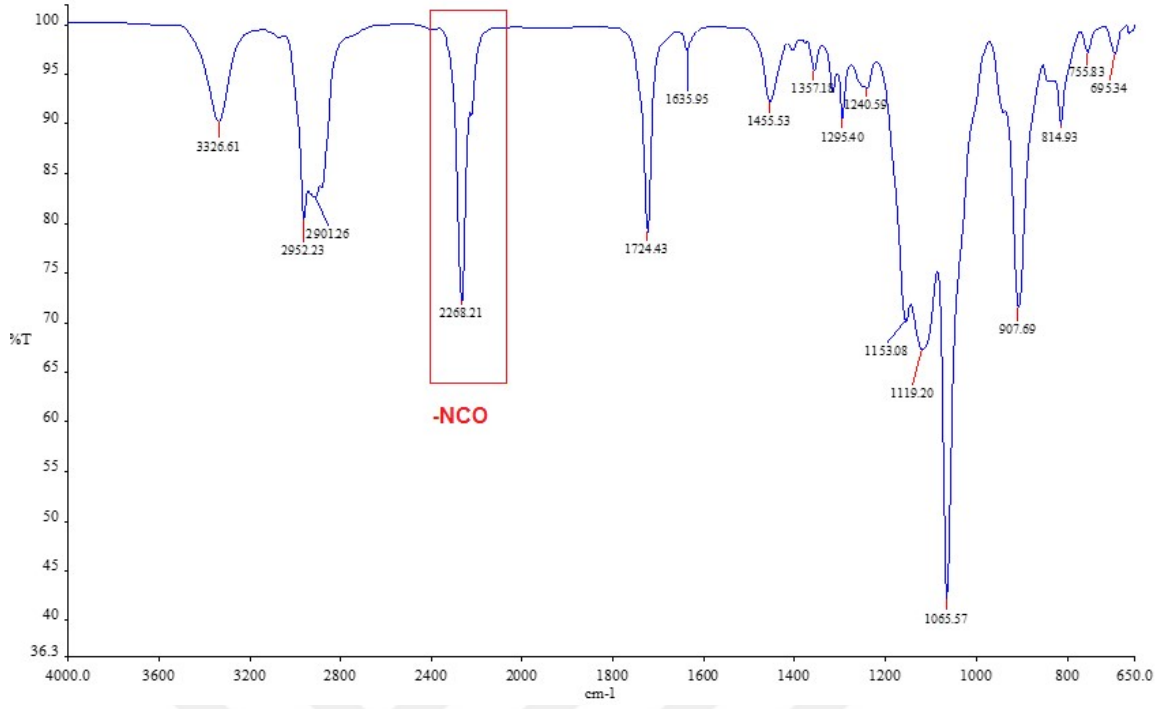
Şekil 4.1. Reaksiyon Başında PUMA'ya ait FT-IR Spektrası



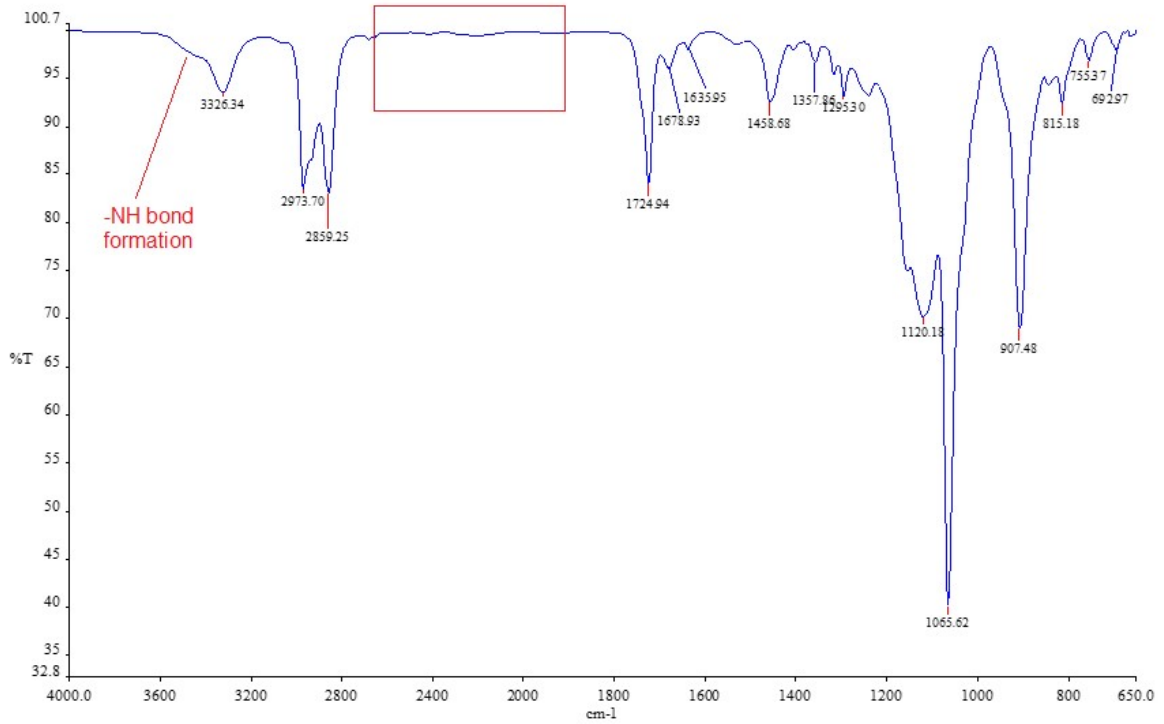
Şekil 4.2. Reaksiyon Sonunda PUMA'ya ait FT-IR Spektrası

4.2. Oleil-IEM Molekülünün FTIR Analizi

Oleil-IEM molekülünün sentez basamakları ve reaksiyonun tamamlanması FT-IR kullanılarak izlenmiş olup hem reaksiyonun başlangıcı hem de sonunda alınan FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.3. ve Şekil 4.4.'da verilmiştir. Başlangıçta alınan spektrada izosiyanat grubuna ait 2268 cm^{-1} 'de gözlenen karakteristik titreşim bandı ile 3326 cm^{-1} 'de yer alan oleil alkole ait hidroksil bandının reaksiyon sonunda alınan spektrada kaybolması, buna karşılık 3400 cm^{-1} civarında karbamat grubunda bulunan $-\text{NH}$ grubuna ait omuz şeklinde bir bandın oluşması üretan sentezinin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. Bunlar dışında karbonil grubuna ($\text{C}=\text{O}$) ait gerilim bandının 1724 cm^{-1} 'de, metakrilat grupları üzerinde yer alan doymamış gruplara ($\text{C}=\text{C}$) ait bantların 1635 cm^{-1} 'de ve 815 cm^{-1} 'de gözlenmesi reaksiyon ilerleyişini doğrulamaktadır.



Şekil 4.3. Reaksiyon Başında Oleil-IEM'e ait FT-IR Spektrumu



Şekil 4.4. Reaksiyon Sonunda Oleil-IEM'e ait FT-IR Spektrumu

4.3. Polimerik Filmlerin Karakterizasyonu

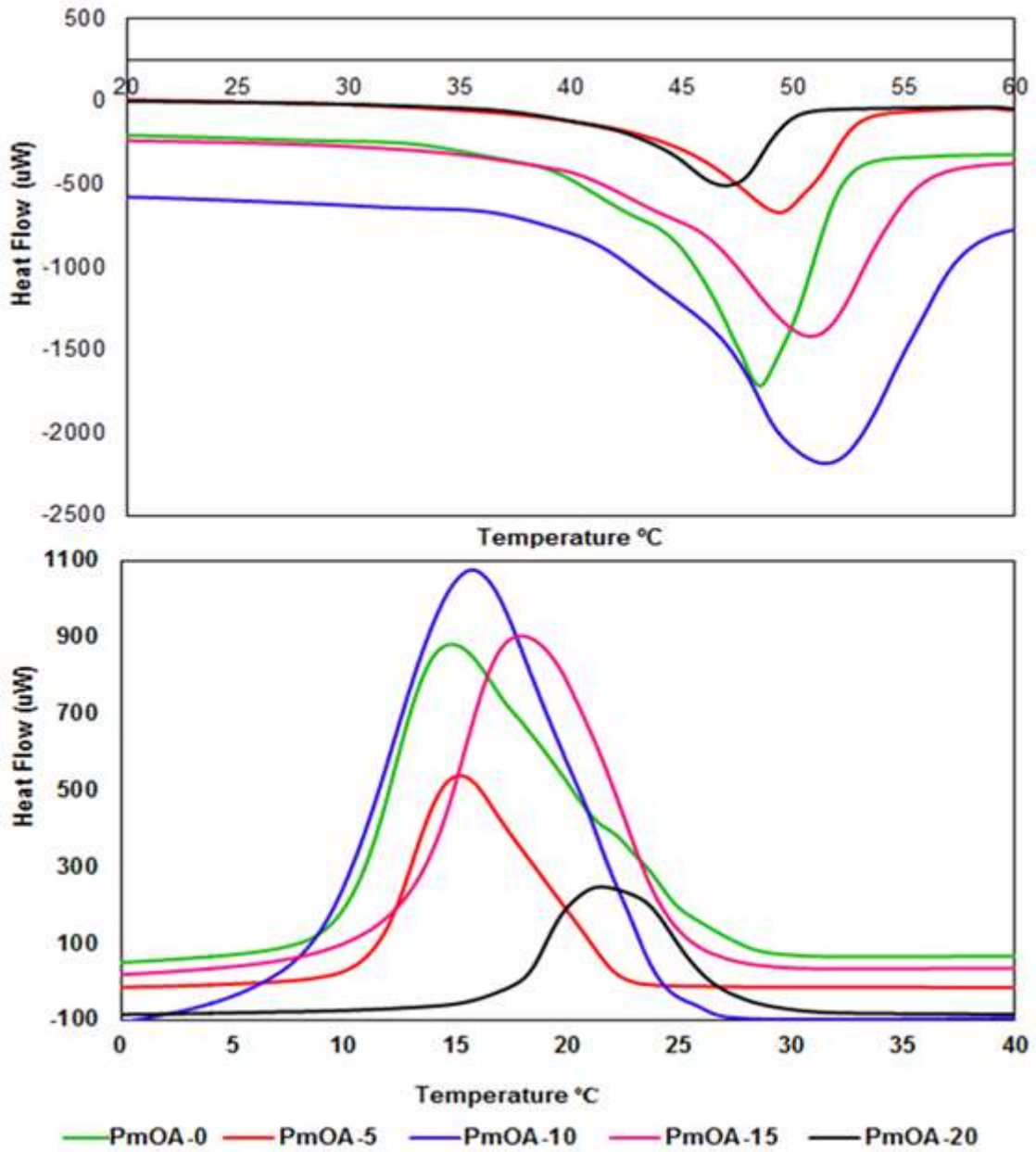
4.3.1. Oleil-IEM içeren polimerik filmlerin DSC analizi

Hazırlanan polimerik filmlere ait DSC sonuçları Tablo 4.1 'de verilmiştir. Saf PEG-1500, 50,3°C erime ve 22,8°C donma sıcaklıklarına sahiptir. Üretan metakrilat fonksiyonlarının eklenmesi ve UV ile metakrilat gruplarının çapraz bağlanması faz değişim sıcaklıklarını belirgin bir biçimde etkilemekte ve sırasıyla 25,7 ve 19,1 °C'ye düşürmektedir.

Ancak formülasyon içerisine Oleil-IEM molekülünün eklenmesi ile erime ve donma sıcaklıklarının yükseldiği gözlenmiştir. Şekil 4.5.' de verilen DSC spektrumları incelendiğinde UV kürlenmiş filmler sadece bir endotermik ve bir ekzotermik tepe noktasına sahiptir. PmOA-0'ın gizli erime ve gizli donma entalpileri, Oleil-IEM'in eklenmesiyle sırasıyla 160,5'ten 197,7 J/g'ye ve -153,1'den -125,9 J/g'ye yükselmiştir. Ancak %5 ve %20 Oleil-IEM içeren numunelerde erime entalpilerinde bir düşüş söz konusudur. Elde edilen sonuçlara göre saf PEG-1500'e göre daha kararlı yapıya sahip polimerik filmlerin çapraz bağ oranının FDM özellikleri üzerinde belirgin bir etkisi olduğunu ortaya koymaktadır.

Tablo 4.1. Oleil-IEM içeren polimerik filmlere ait DSC sonuçları

Örnek	Erime		Donma	
	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
PEG-1500	50,3	160,5	22,8	-153,1
PmOA-0	25,7	197,7	19,1	-125,9
PmOA-5	48,9	54,2	14,9	-18,5
PmOA-10	50,4	428,8	16,3	-21,4
PmOA-15	50,2	185,6	18,1	-94,9
PmOA-20	48,7	24,8	21,3	-54,2

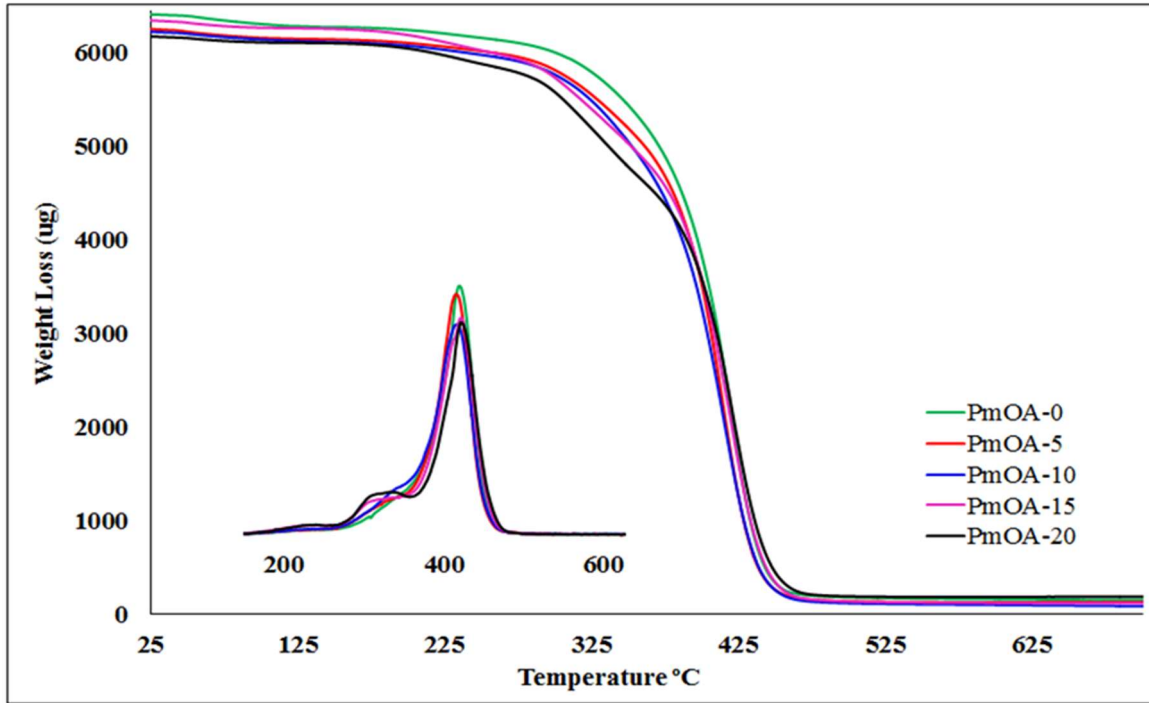


Şekil 4.5. Oleil-IEM İçeren Polimerik Filmlerin DSC Spektrumları

4.3.2. Oleil-IEM içeren polimerik filmlerin TGA analizi

Hazırlanan polimerik filmlerin ısı kararlılıkları Termal Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemi kullanılarak belirlendi. Yapılan analiz sonucu elde edilen bozunma termogramları Şekil 4.6.'da, termogramlardan elde edilen sonuçlar ise Tablo 4.2.'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan görüleceği üzere formülasyonda kullanılan Oleil-IEM içeriği arttıkça tek basamaklı bozunma eğrisi iki basamaklı bozunma eğrisine dönüşmektedir. Oleil-IEM molekülü monofonksiyonel bir metakrilat bileşiği olduğundan fotopolimerizasyon sırasında zincir uzamasına neden olmaz ve

çapraz bağ oranını düşürür. Zincir üzerinde askıda kalan Oleil-IEM grupları çapraz bağların oluşturduğu odacıkların içinde askıda kalabilir. Çapraz bağ yoğunluğunun düşmesiyle bir yandan zincir hareketliliği azalırken diğer yandan çapraz bağlanmaya dahil olamayan grupların kopması/ayrılması kolaylaşır. Bu durum ikinci bir bozunma basamağının görülmesine neden olabilir. İlk bozunmanın başladığı sıcaklık net bir şekilde belirlenemediğinden başlangıç bozunma sıcaklığı 10% kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık (T_{10}) olarak alınmıştır. Buna göre T_{10} sırasıyla 327,4 °C’den 302,1 °C’ye düşmüştür. Maksimum bozunma sıcaklıklar birbirlerine yakın olup 420-425 °C aralığında değişmektedir. Elde edilen sonuçlardan hazırlanan Oleil-IEM içeren polimerik filmlerin ısı kararlılıklarının yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.6. Oleil-IEM İçeren Polimerik Filmlerin TGA Spektrumları

Tablo 4.2. Oleil-IEM içeren polimerik filmlere ait TGA sonuçları

Örnek	T_{10} (°C)	T_{max} (°C)	Bozunma hızı (%/min)	Kül(%)
PmOA-0	327,4	419,8	24,5	2,4
PmOA-5	323,6	419,4	24,3	2,1

PmOA-10	319,3	418,7	21,3	1,5
PmOA-15	305,1	423,9	21,6	1,9
PmOA-20	302,1	421,7	21,7	3,1

4.3.3. Oktadekanol içeren polimerik filmlerin DSC analizi

Oktadekanol içeren polimerik filmlere ait DSC sonuçları Tablo 4.3. 'de verilmiştir. Daha önce belirttiğimiz üzere saf PEG-1500, 50,3°C erime ve 22,8°C donma sıcaklıklarına sahiptir.

Oleil-IEM içeren numunelerden farklı olarak oktadekanol kullanılarak hazırlanan filmlerde, oktadekanol metakrilat fonksiyonuna ya da doymamış gruplara sahip olmadığından çapraz bağlanmaya dahil olmamıştır. Bu nedenle oktadekanol içeriği arttıkça çapraz bağ yoğunluğu düşmüştür. Polimerik film üretiminde iç içe geçmiş bir ağ yapı olarak adlandırılan bir sistem oluşturmuştur.

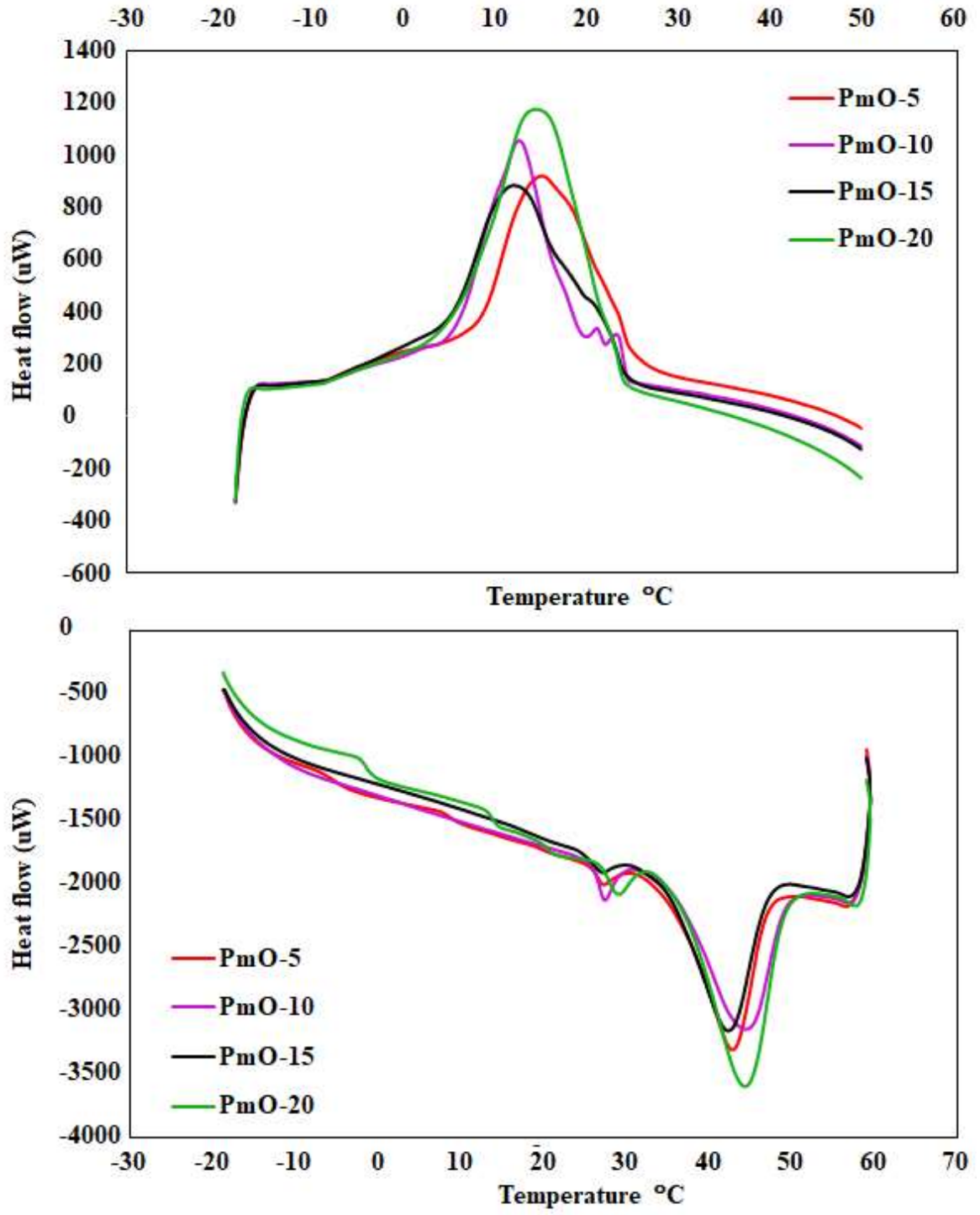
Şekil 4.7.' de verilen DSC spektrumları incelendiğinde UV kürlenmiş filmlerin iki endotermik pik ve PmO-10 hariç tek ekzotermik tepe noktasına sahip olduğu görülmüştür. Bu durum çapraz bağlar içerisinde fiziksel etkileşimlerle tutulan oktadekanolün varlığından kaynaklanmaktadır. Genel olarak gizli erime entalpisinin azaldığı gizli donma entalpisinin ise arttığı gözlenmiştir. Oleil-IEM içeren numunelerle karşılaştırıldığında her iki değerin daha düşük olduğu gözlenmektedir.

Tablo 4.3. Oktadekanol içeren polimerik filmlere ait DSC sonuçları

	Erime-1		Erime-2		Donma	
	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} (J/g)	T_f (°C)	ΔH_m (J/g)
Örnek						

PmOA-5	27,3	1,67	42,8	28,8	15,2	-31,5
PmOA-10	27,2	2,14	44,3	27,3	12,7	-27,4
PmOA-15	27,1	0,75	42,2	18,9	12,2	-26,1
PmOA-20	20,1	1,18	43,4	21,3	14,7	-23,4

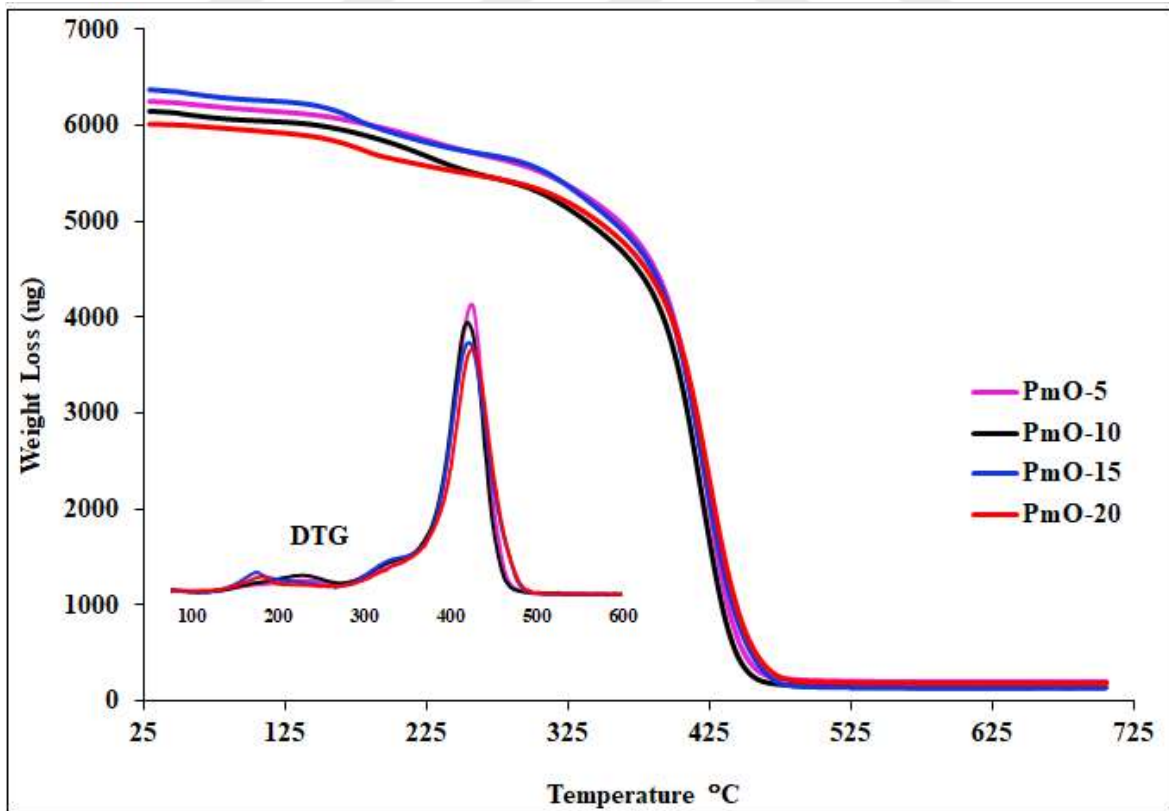




Şekil 4.7. Oktadekanol İçeren Polimerik Filmlerin DSC Spektrumları

4.3.4. Oktadekanol içeren polimerik filmlerin TGA analizi

Oktadekanol içeren polimerik filmlerin ısı kararlılıkları Termal Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemi kullanılarak belirlendi. Yapılan analiz sonucu elde edilen bozunma termogramları Şekil 4.8.'de, termogramlardan elde edilen sonuçlar ise Tablo 4.4.'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan görüleceği üzere formülasyonda kullanılan Oktadekanol içeriği arttıkça birden fazla basamaklı bozunma eğrisi göstermektedir. Belirgin ilk bozunmanın başladığı sıcaklık 233.9 °C' den 177,6 °C'ye düşmüştür. Oktadekanol molekülü çapraz bağlanmaya katılabilecek doymamış gruplara sahip olmadığından fotopolimerizasyon sırasında çapraz bağlanmaya neden olmaz ve dolayısıyla çapraz bağ yoğunluğunu düşürürken çapraz bağlar arasındaki mesafeyi artırır. Çapraz bağlar arasında girerek hapsolan oktadekanol moleküllerinin ayrılması kolaylaşır. Bu durum ilk bozunma sıcaklığının belirgin biçimde düşmesini açıklamaktadır. Maksimum bozunma sıcaklıkları birbirlerine yakın olup 421-425 °C aralığında değişmektedir. Elde edilen sonuçlardan hazırlanan Oktadekanol içeren polimerik filmlerin ısı kararlılıklarının yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.8. Oktadekanol İçeren Polimerik Filmlerin TGA Spektrumları

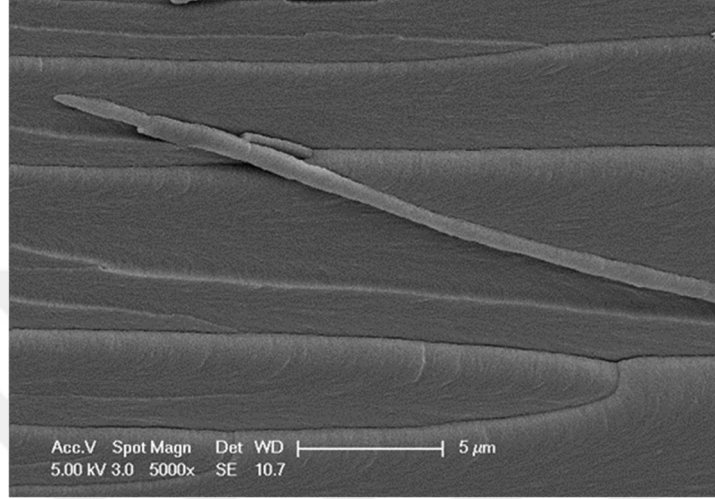
Tablo 4.4. Oktadekanol içeren polimerik filmlere ait TGA sonuçları

Sample	T _{ilk} (°C)	T _{max} (°C)	Bozunma hızı (%/min)	Kül(%)
PmOA-5	233,9	425,0	23,31	3,3
PmOA-10	232,7	421,1	22,22	3,4
PmOA-15	178,5	424,1	19,84	2,1
PmOA-20	177,6	424,3	20,5	3,1

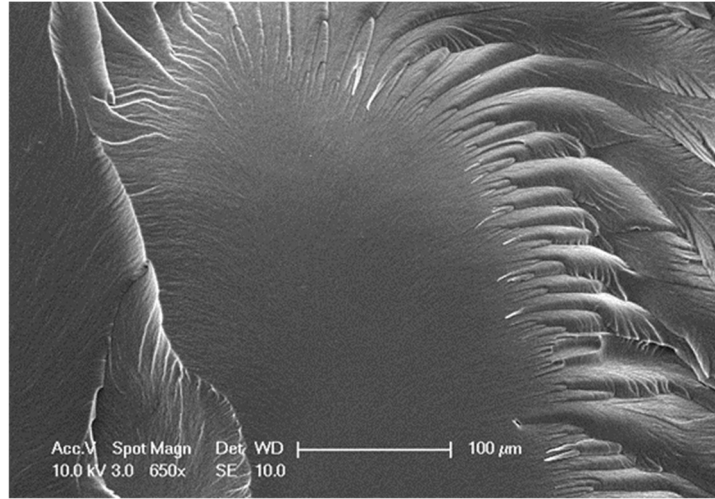
4.4. Polimerik Filmlerin SEM Analizi

PUMA esaslı matris ve FDM içeren polimerik filmlerin morfolojilerinin belirlenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen görüntüler Şekil 4.9.'da verilmiştir. Polimerik filmler sıvı azot yardımıyla dondurulduktan sonra kırılmış ve SEM görüntüleri kırık yüzeylerden alınmıştır. Şekil 4.9. incelendiğinde FDM ilave edilmemiş PUMA esaslı matrisin kırılırken uzun çatlaklar oluşturduğu, yumuşak segmentten (PEG-1500) kaynaklı esnek kırılmanın gerçekleştiği görülmektedir. Oleil-IEM ilavesi ile uzun çatlakların azaldığı ve daha kısa çatlak ilerlemesinin olduğu, çoğunlukla yumuşak segmentten oluşan yapının fibril formunda ve matristen ayrılan bir görüntü sergileyen çatlak uçlarına sahip olduğu görülmektedir. Bu durumun çapraz bağlar arasında kalan asılı oleil-

IEM moleküllerinin matris içerisinde bir safsızlık gibi davranmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.9. Oleil-IEM İçermeyen Polimerik Filmin SEM görüntüsü



Şekil 4.10. Oleil-IEM İçeren Polimerik Filmin SEM görüntüsü

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada günümüzde oldukça fazla kullanım alanına sahip poliüretan esaslı, UV ile kürlenebilen faz değişim malzemelerinin hazırlanması hedeflenmiştir. Bu amaçla saf halinin de FDM olarak kullanıldığı PEG-1500, HEMA ve IPDI ile reaksiyona sokularak PUMA oligomeri sentezlenmiştir. 2265 cm^{-1} civarındaki -NCO grubuna ait bandın kaybolması ile reaksiyonun tamamlandığı anlaşılmıştır.

Elde edilen malzemenin özelliklerinin kıyaslanabilir olması için her ikisi de 18 karbon atomu içeren oleil alkol ve oktadekanol kullanılmıştır. Oleil alkole IEM yardımıyla UV ile kürlenme reaksiyonunda PUMA matrisle kimyasal olarak bağlanacak metakrilik fonksiyonlar kazandırılmıştır. Oleil alkol ve IEM arasındaki reaksiyonun tamamlandığı 2265 cm^{-1} civarındaki -NCO grubuna ait bandın kaybolması ile anlaşılmıştır.

Oleil alkol yapısında bulunan doymamış grubun radikalik reaksiyondan etkilenme ihtimaline karşılık kıyaslamak adına oktadekanol fonksiyonlandırılmadan kullanılmıştır.

Sentezlenen matris ve bileşikler çeşitli oranlarda karıştırılarak UV ışınları yardımıyla kürlenmiştir. Katı hale geçen tüm bileşenler FDM özellikli malzemenin herhangi bir akma göstermeden yapı içerisine fiziksel ya da kimyasal olarak hapsedilmesini sağlamıştır.

DSC yardımıyla hazırlanan filmlerin erime, donma sıcaklıkları ve entalpileri hesaplanmıştır. Oleil-IEM içeren formülasyonlarda tek tip endotermik ve ekzotermik pik gözlenirken oktadekanol içeren formülasyonlarda oktadekanolün fiziksel olarak hapsedilmesine bağlı olarak iki endotermik ve tek ekzotermik pik gözlenmiştir. Saf PEG-1500 e göre belirgin erime, donma sıcaklıkları ve entalpi değerleri elde edilse de kritik bir eşiğe kadar daha stabil malzemeler üretilmiştir.

TGA analizleri üretilen malzemelerin termal kararlılıklarının yüksek olduğunu ortaya koymaktadır.

Sem analizleri ise komponentlerin birbirleri içerisinde homojen dağıldığını göstermektedir.

Elde edilen sonuçlara göre hazırlanan polimerik filmler ve kullanılan sistemin termal enerji depolamak için herhangi bir kaçak sergilemeyen stabil ve kolay uygulanabilir olduğu kanaatine varılmıştır.

KAYNAKÇA

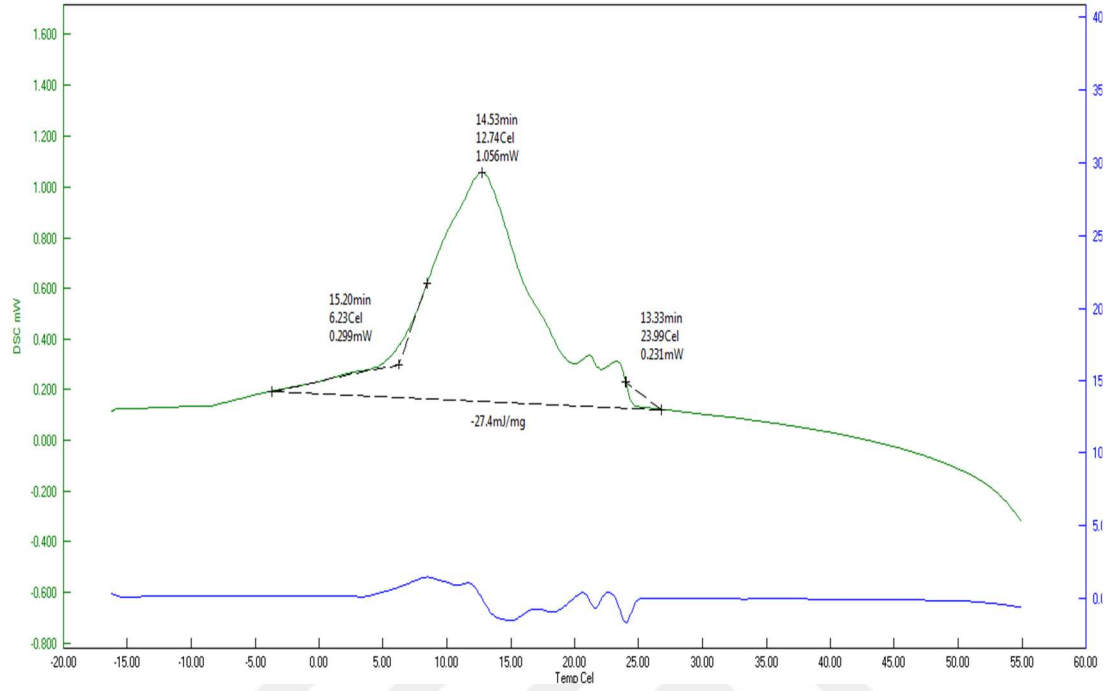
- [1] A.Güngör, "UV Işınları ile Sertleştirilen Polimerik Filmlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanları", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (1987), 27-31.
- [2] Baştürk Emre, Demir Serap, Danış Özkan, KAHRAMAN Memet Vezir (2012). Immobilization of amylase onto crosslinked electrospun (PVA/PAA) nanofibrous membrane. *Journal of Applied Polymer Science* Cilt 127. sf 349-355.
- [3] Baştürk Emre, Oktay Burcu, KAHRAMAN Memet Vezir, Apohan Kayaman Nilhan(2013). Uv cured thiol-ene flame retardant hybrid coatings. *Progress in Organic Coating*. Cilt 76. sf 936-943.
- [4] Yeliz Konuklu, "Mikrokapsüllenmiş faz değiştiren malzemelerde Termal enerji depolama ile binalarda enerji tasarrufu" Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi 2008, 2-10.
- [5] Hauer, A., 2002. Thermal Energy Storage with zeolite for heating and cooling applications, IEA, ECES IA Annex 17, Advanced thermal energy storage through phase change materials and chemical reactions-feasibility studies and demonstration projects. 3rd Workshop, 1-2 October 2002, Tokyo, Japan.
- [6] Baştürk Emre, Demir Serap, Danış Özkan, KAHRAMAN Memet Vezir (2015). Dual-crosslinked thiol-ene/sol gel hybrid electrospun nanowires: Preparation and characterization. *Journal of Polymer Research*. Cilt 22. sf 133-139.
- [7] Peng, G. & Dou, G. & Hu, Y. & Sun, Y. & Chen, Z. (2020). Review article phase change material microcapsules for thermal energy storage. *Hindawi Advances in Polymer Technology*, 9490873, 20.
- [8] Baştürk Emre, Madakbaş Seyfullah, Karadoğan Betül, KAHRAMAN Memet Vezir (2016). Preparation and thermal properties of polyethylene terephthalate/ Huntite-Hydromagnesite composites. *Polymer Composite*. Cilt 37. sf 3275-3279.
- [9] Baştürk Emre, Madakbaş Seyfullah, Karadoğan Betül, KAHRAMAN Memet Vezir (2016). Preparation and characterization of thermoplastic polyurethane / barium metaborate composites. *Materials Research*. Cilt 18. sf 434-439.
- [10] Soytürk, G. (2018). Faz değiştiren madde ile güneş enerjisinin depolanmasının ve ısıtma uygulamalarında kullanımının incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta
- [11] İsmail Dal "Yüksek Performanslı Stabil Faz Değişim Malzemesinin Değiştirilmesi" Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi 2020.
- [12] Baştürk Emre , Şen Ferhat , Kahraman Memet Vezir (2016). Enhanced thermal and hydrophobic surface properties of shapestabilized nanodiamond/fatty alcohol grafted poly(ethylene-alt-maleic anhydride) composite phase change materials. *Polymer Composite*. doi.org/10.1002/pc.24145

- [13] Baştük Emre , Kahraman Memet Vezir (2017). Thermal and phase change material properties of comb-like polyacrylic acid-grafted-fatty alcohols. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*.
- [14] Abhat, A., 1983. Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials. *Solar Energy*, 30, p. 313–332.
- [15] Shchukina, E. & Graham, M. & Zheng, Z. Shchukin, D. (2018). Nanoencapsulation of phase change materials for advanced thermal energy storage systems. *Royal society of chemistry*, 47;4156.
- [16] Mehling H, Cabeza LF., 2008. Heat and cold storage with PCM: An up to date introduction into basics and applications. New York: Springer.
- [17] Sharma, R., Ganesan, P., Tyagi, V., Metselaar, H., Sandaran, S., 2015. Developments in organic solid– liquid phase change materials and their applications in thermal energy storage. *Energy Conversion and Management*, 95, 193–228
- [18] Sharma A, Tyagi VV, Chen CR, Buddhi D., 2009. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renew Sustain Energy Rev*;13:318–45
- [19] Şahan, N., Fois, M., Paksoy, H., 2015. Improving thermal conductivity phase change materials A study of paraffin nanomagnetite composites. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 137, 61–67.
- [20] Zeng, J. L., Sun, L. X., Xu, F., Tan, Z. C., Zhang, Z. H., Zhang, J., Zhang, T., 2007. Study of a PCM based energy storage system containing Ag nanoparticles. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87(2), 369–373.
- [21] Sharma, A. & Tyagi, V. & Chen, C. & Buddhi, D. (2007). Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Science Direct*, 13, 318– 345.
- [22] Fan, L., Fang, X., Wang, X., Zeng, Y., Xiao, Y., Yu, Z., Xu, X., Hu, Y., Cen, K., 2013. Effects of various carbon nanofillers on the thermal conductivity and energy storage properties of paraffin-based nanocomposite phase change materials. *Applied Energy*, 110, 163–172.
- [23] Kenar, J. (2014). Feature the use of lipids phase change materials for thermal energy storage. *Journal of Experimental Biology*, 208, 1469–1480, Vol:26, No:7.
- [24] Knothe, G. & Dunn, R., (2009). A comprehensive evaluation of the points of fatty acids and esters determined by differential scanning calorimetry. *Semantic Scholar*, 86,843–856.
- [25] Dunkin, R. C. & McLellan, W. A. & Blum, J. E. & Pabst, D. A., (2005). The ontogenetic changes in the thermal properties of blubber from Atlantic bottlenose dolphin *Tursiops truncatus*. *The journal of experimental biology* 208, 1469–1480.
- [26] Su, D., Jia, Y., Alva, G., Tang, F., Fang, G. (2016). Preparation and thermal properties of n– octadecane/stearic acid eutectic mixtures with hexagonal boron nitride as phase change materials for thermal energy storage. *Energy and Buildings*, 131, 35–41.

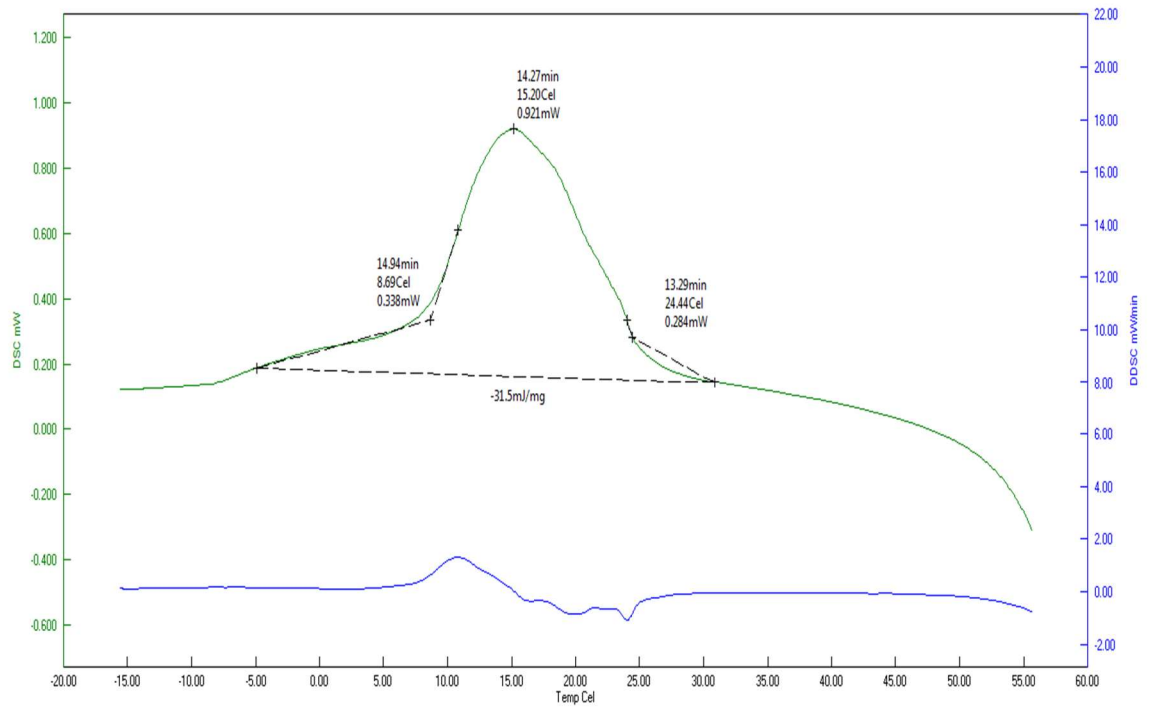
- [27] Prasad, D. & Senthilkumar, R. & Lakshmanarao, G. & Krishnan, S. & Prasad, N. (2019). A critical review on thermal energy storage materials and systems for solar applications. *Aims energy*, 7(4):507-526.
- [28] Shukla, A., Buddhi, D., Sawhney, R.L. (2008). Thermal cycling test of few selected inorganic and organic phase change materials. *Renewable Energy*, 33 (12), 2606- 2014
- [29] Anusha, A.S. (2016). Phase change materials. *International journal of engineering research and general science* volume 4, Issue 2, Issn: 2091-2730.
- [30] DİNÇER, I., ROSEN, M.A., 2002. *Thermal Energy Storage, Systems and applications*, John Wiley & Sons, Chichester (England)
- [31] DYBALL, D., 2005. Development Of Phase Change Wall-Linings To Improve Thermal Performance Of Buildings, 2005, 8th IEA-Workshop Annex 17 Advanced thermal energy storage through phase change materials and chemical reactions, Turkey.
- [32] Sevault, A. & Kauko, H. & Bugge, M. & Banasiak, K. & Haugen, N. E. & Skreiberg, (2017). Phase change materials for thermal energy storage in low and high temperature applications: a state of the art. *Research Gate*, 978-82-594- 3684-9.
- [33] Memon, S. A., 2014. Phase change materials integrated in building walls: A state of the art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 870-906.
- [34] Ho, C., Gao, J., 2009. Preparation and thermophysical properties of nanoparticle-in-paraffin emulsion as phase change material. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 36(5), 467-470
- [35] Sokol A.A.; “Ultraviolet (UV) Cured Coatings”, UV Coatings Ltd., Cleveland, (2003)
- [36] E. Yıldız, A. Güngör, H. Yıldırım, Synthesis and Characterization of UV curable acrylated urethane prepolymers, 219 (1994) 55-66.
- [37] Odian, G.: "Principles of Polymerization"; Fourth Edition; Wiley Interscience, New York USA, (2004) 96.
- [38] Uğur, Mustafa Hulusi , “Doldurulabilir Pillerde Kullanılan polimerik Membranların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Uygulamaları” , Marmara Üniversitesi Fen-Bilimleri Enstitüsü (2011) 10-14.
- [39] Sacks, M. , “UV Curing of Coatings, Printing Inks, and Adhesives” Process Economics Program, Menlo Park, California, Report No.152, (1982).
- [40] Decker, C.: "UV-Radiation Curing Chemistry"; Pigment & Resin Technology; 30 (2001) 278-286.
- [41] O'Hara K.: "Liquid Resin Systems for UV Curing- A Review", *J.of Polym. Paint Color*, 175, No.4141, (1985) 254-270.

- [42] C. Boyoğlu, Metalize Olmuş Esnek Ambalaj Malzemelerinde Poliüretan Esaslı Bağlayıcıların Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İstanbul, Türkiye, 2009.
- [43] Yano, S.; Kurita, K. ; Iwata, K. : “Structure and Properties of Poly(Vinyl Alcohol) Tungsten Trioxide Hybrids” , Polymer, 44 (2003) 3515-3522.
- [44] Zhao, C., Zhang, G., 2011. Review on microencapsulated phase change materials (MEPCMs): Fabrication, characterization and applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15(8), 3813-3832.
- [45] A. Ezdeşir, E. Erbay, Polimerler II Mühendislik Plastikleri, Pagyay, İstanbul, 1999.
- [46] A. Akar , Polimer Kimyasına Giriş, ITÜKF 1982.
- [47] Grosset, A.M., Su, W: F:A.: Ultraviolet Radiation Curable Paints, Ind, Eng. Chem. Prod Res. Dev., 24/1, (1985), 113-120.
- [48] Yıldız, E: , Güngör, A, Yıldırım, H., Baysal, B, B.M.: Synthesis and Characterization of UV-curable acrylated urethane prepolymers-II, Die Angrew. Macromol. Chem., (1994), 233, 533-45.
- [49] N. Gao, W. Liu, Z. Yan, Synthesis and properties of transparent cycloaliphatic epoxy-silicone resins for opto-electronic devices packaging, Optical Materials 35 (2013) 567-575.
- [50] Saka, S.: Sol-Gel Coating for Optical and Electronic Application in Structure and Bonding 85, Optical and Electronic Phenomena in Sol-Gel Glasses and Modern Application, Jorgensen, R. and Reisfeld, R.; Springer Publication, 85 NewYork, (1996), 1, 49.
- [51] Dislich, H., Glassy and Crystalline Systems From Gels: Chemical Basis and Technical Application, Journal Of Non-Crystalline Solids, 57,371 388 (1983).
- [52] Crivello, J.V.: "UV And Electron Beam-Induced Cationic Polymerization"; Beam Interactions with Materials & Atoms; 151 (1999) 8-21.

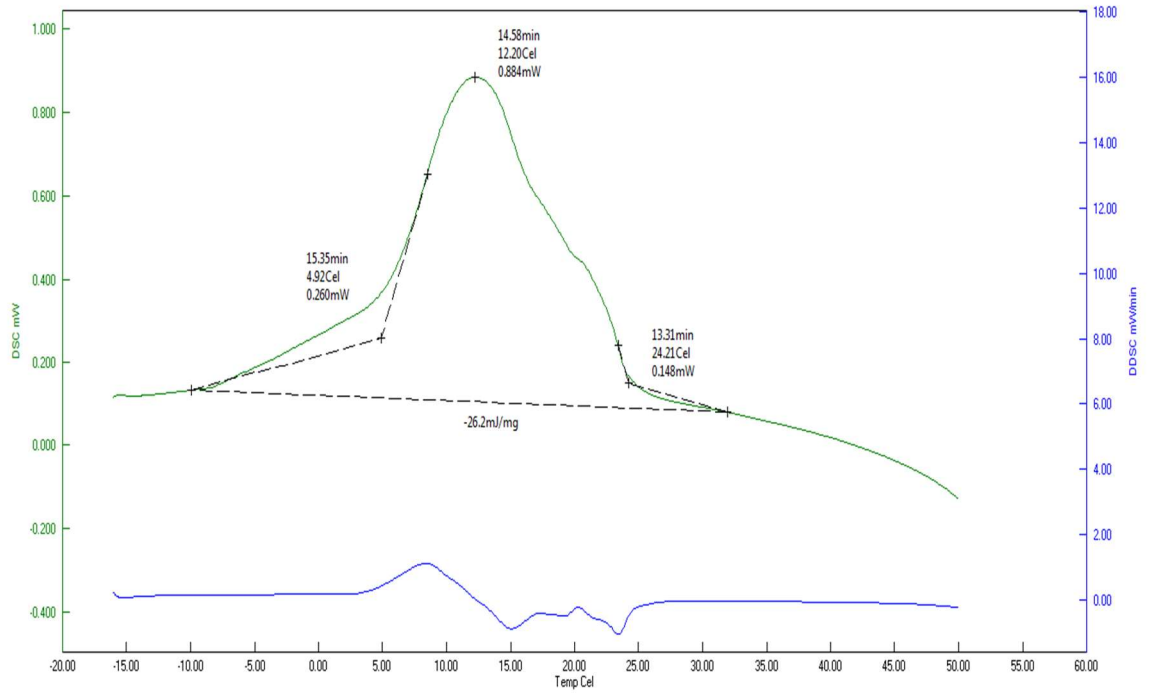
EKLER



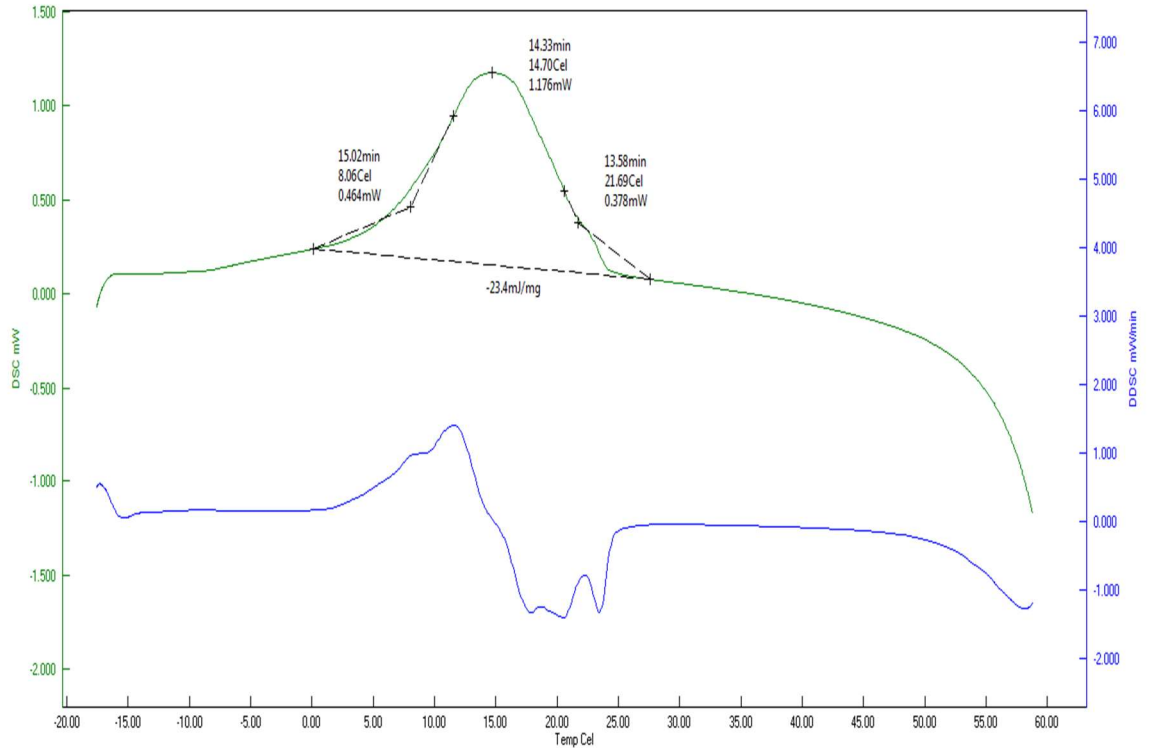
Ek-1 Şekil 1. PmO-5 Kompozisyonu'na ait DSC termogramı



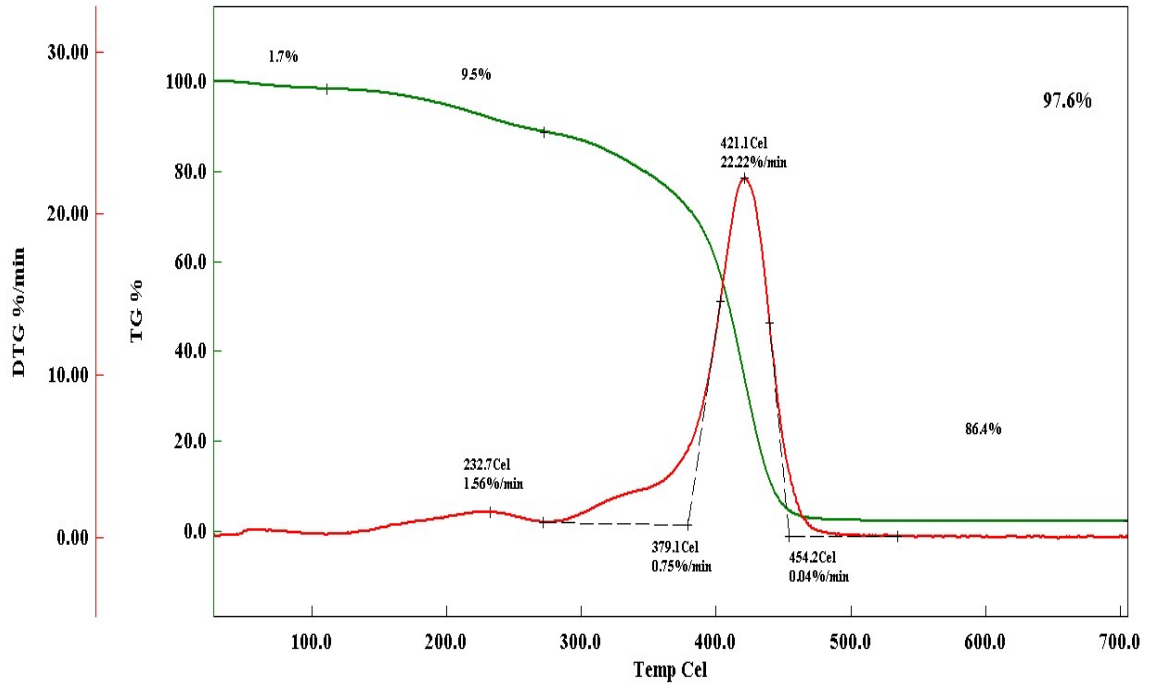
Ek-1 Şekil 2. PmO-10 Kompozisyonu'na ait DSC termogramı



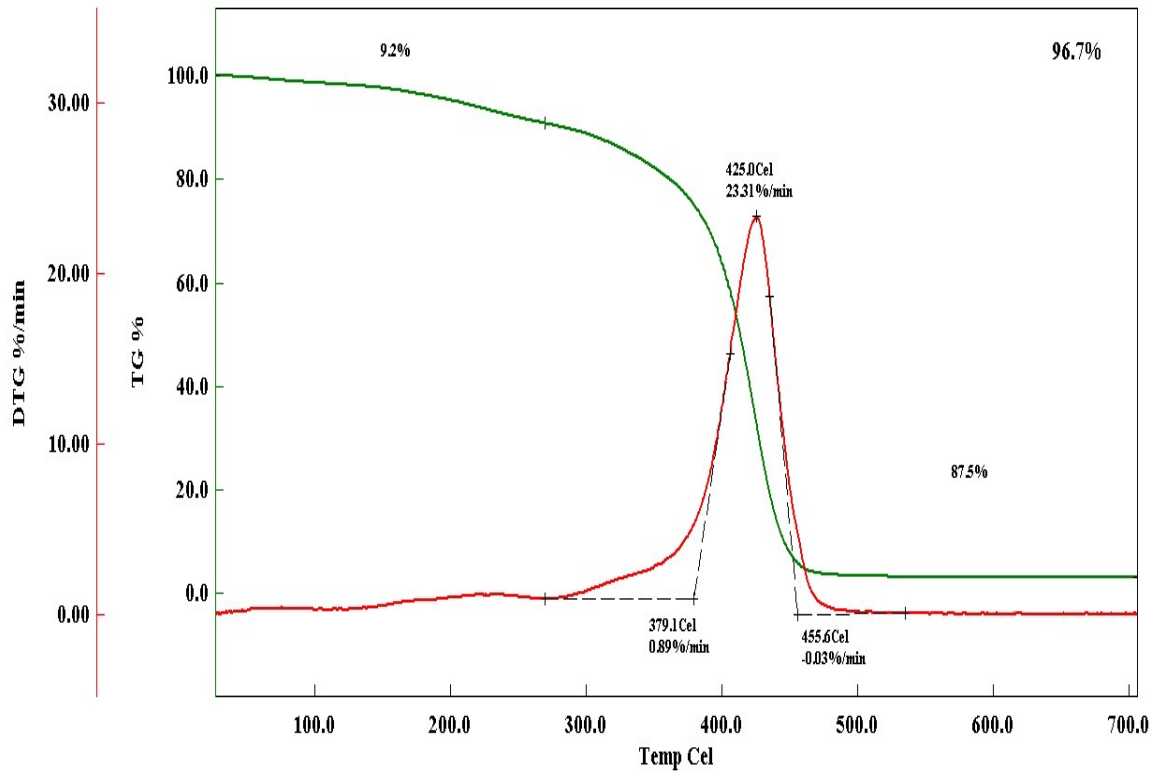
Ek-1 Şekil 3. PmO-15 Kompozisyonu'na ait DSC termogramı



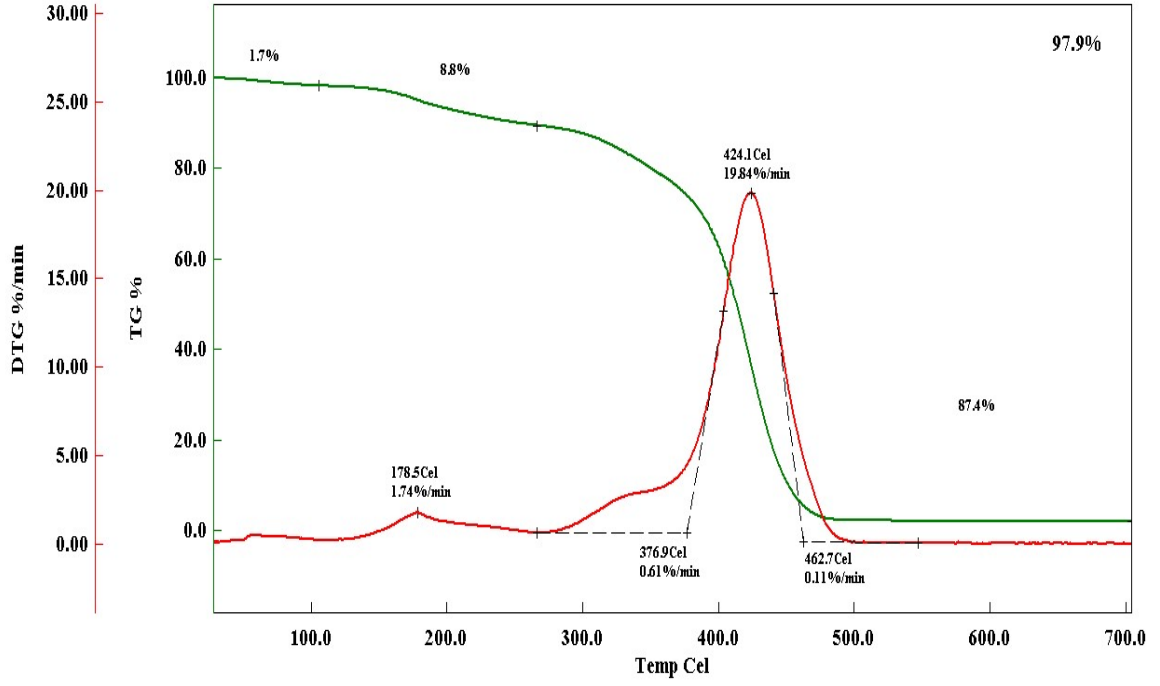
Ek-1 Şekil 4. PmO-20 Kompozisyonu'na ait DSC termogramı



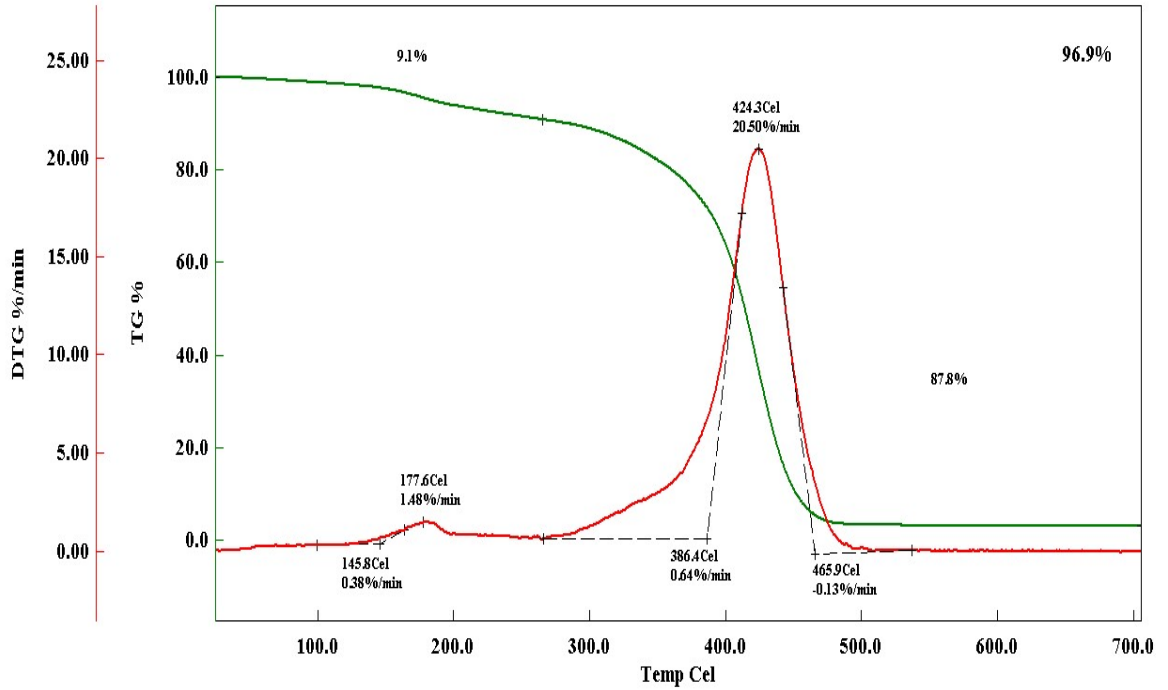
Ek-1 Şekil 5. PmO-5 Kompozisyonu'na ait TGA termogramı



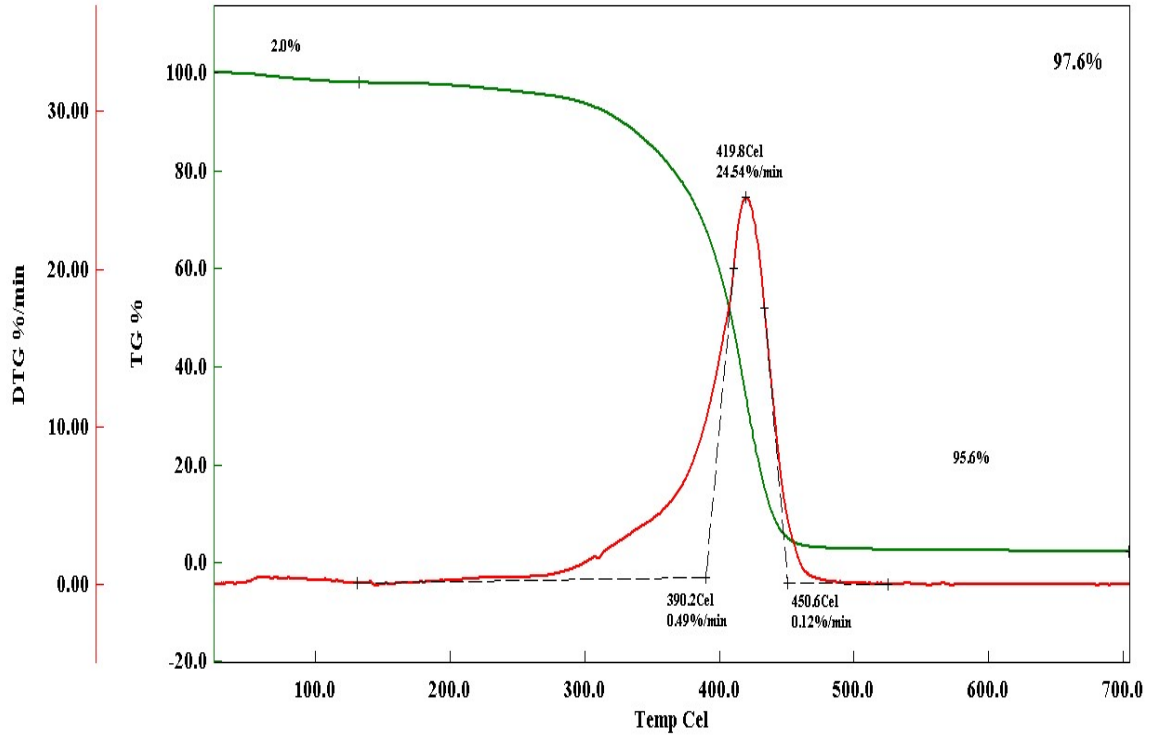
Ek-1 Şekil 6. PmO-10 Kompozisyonu'na ait TGA termogramı



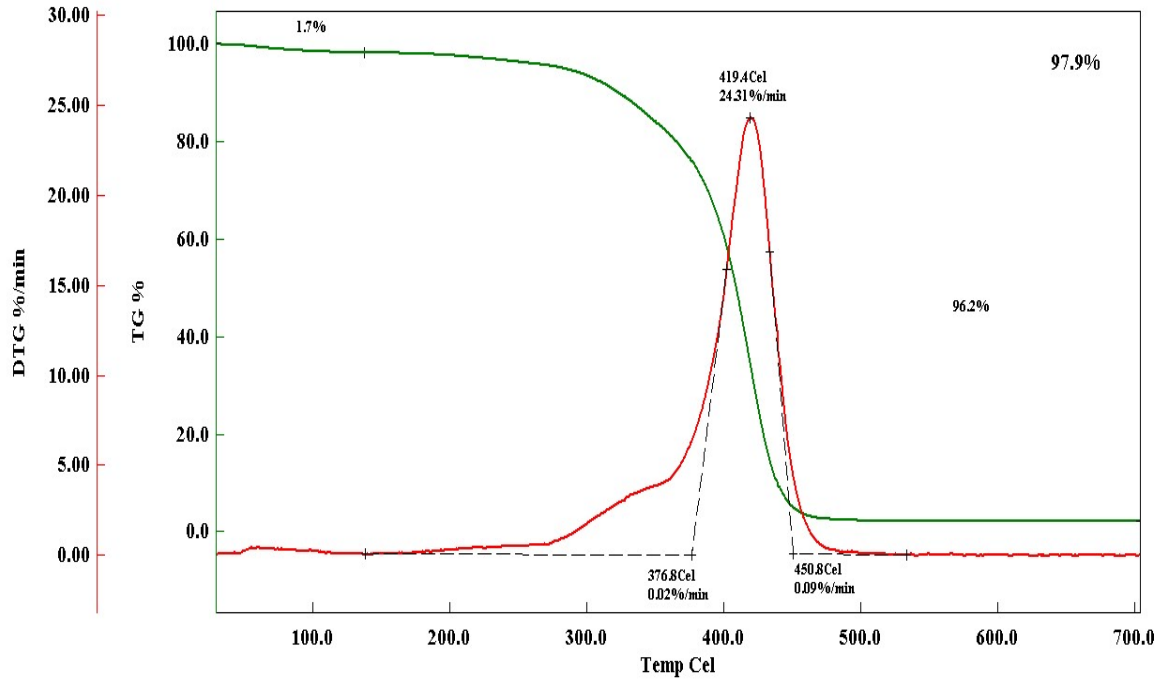
Ek-1 Şekil 7. PmO-15 Kompozisyonu'na ait TGA termogramı



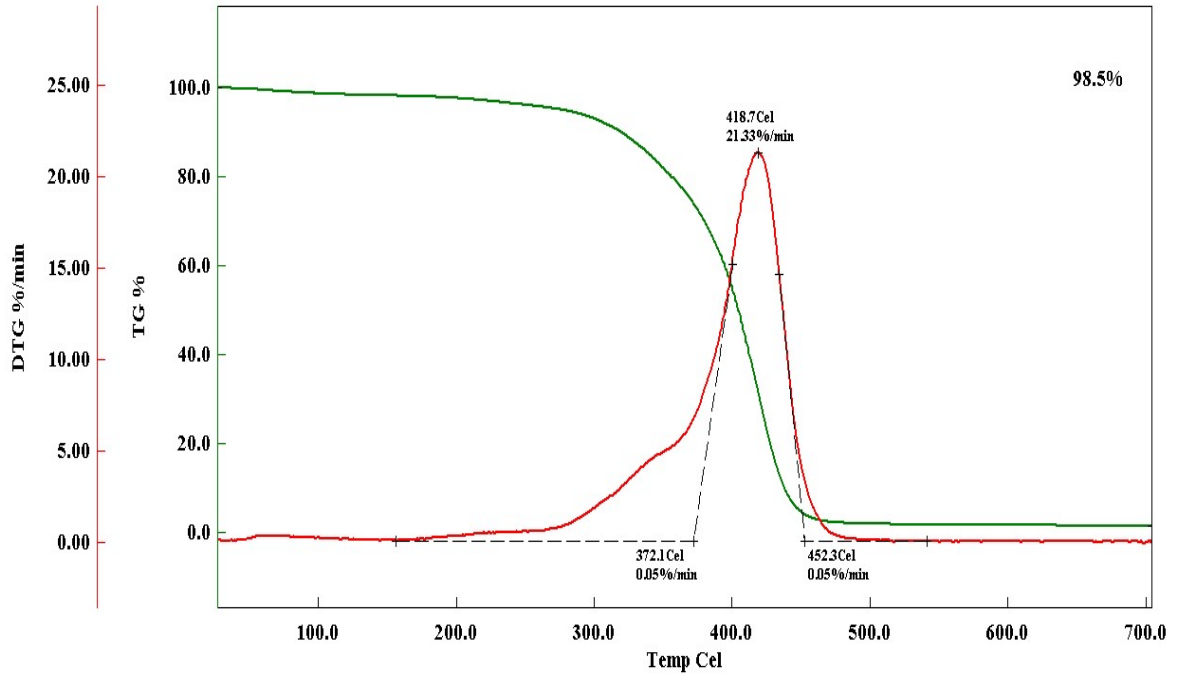
Ek-1 Şekil 8. PmO-20 Kompozisyonu'na ait TGA termogramı



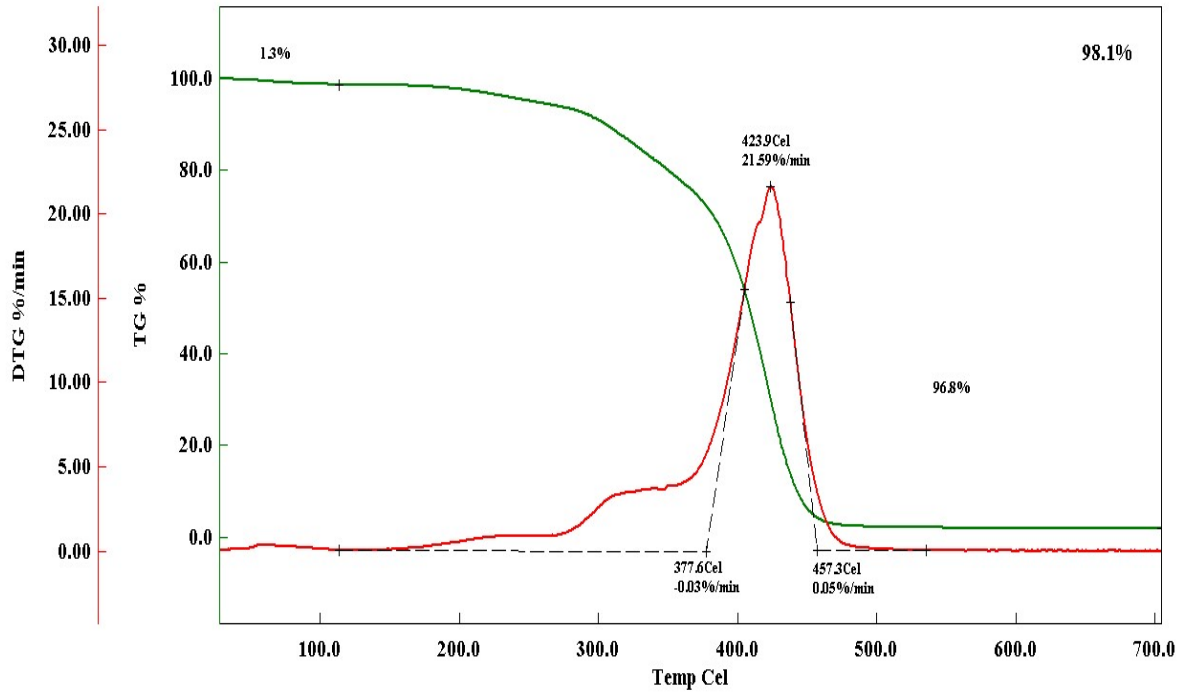
Ek-2 Şekil 1. PmOA-0 Kompozisyonu'na ait TGA termogramı



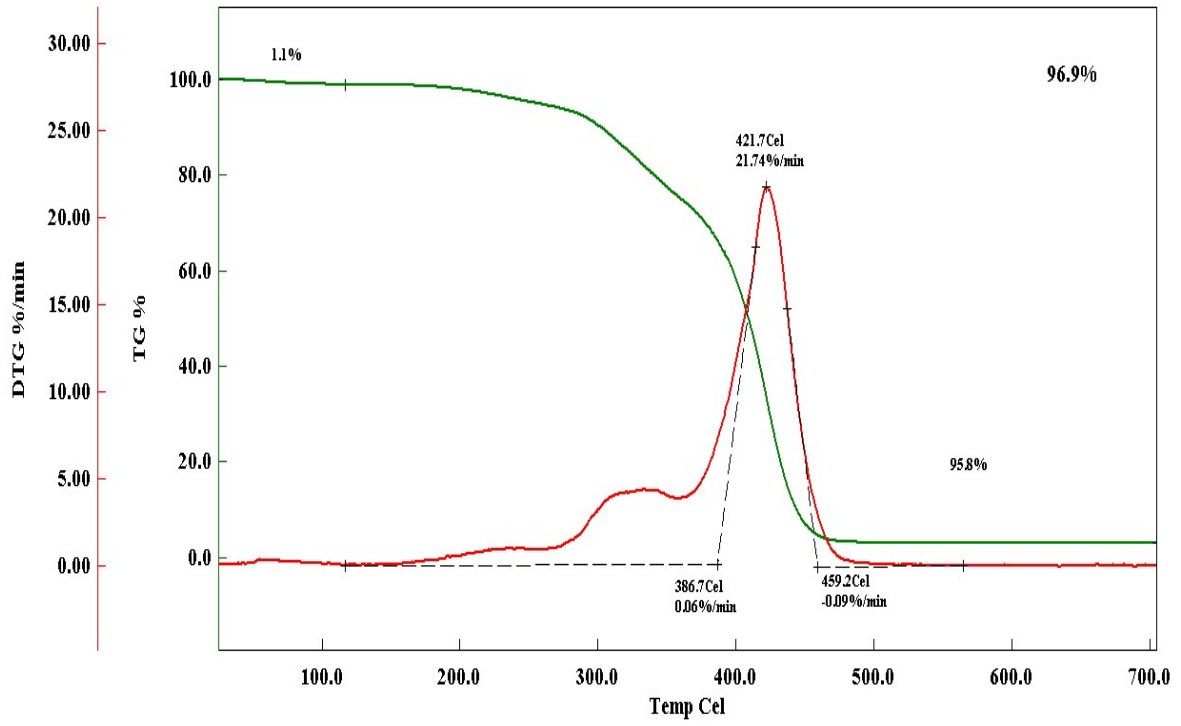
Ek-2 Şekil 2. PmOA-5 Kompozisyonu'na ait TGA Termogramı



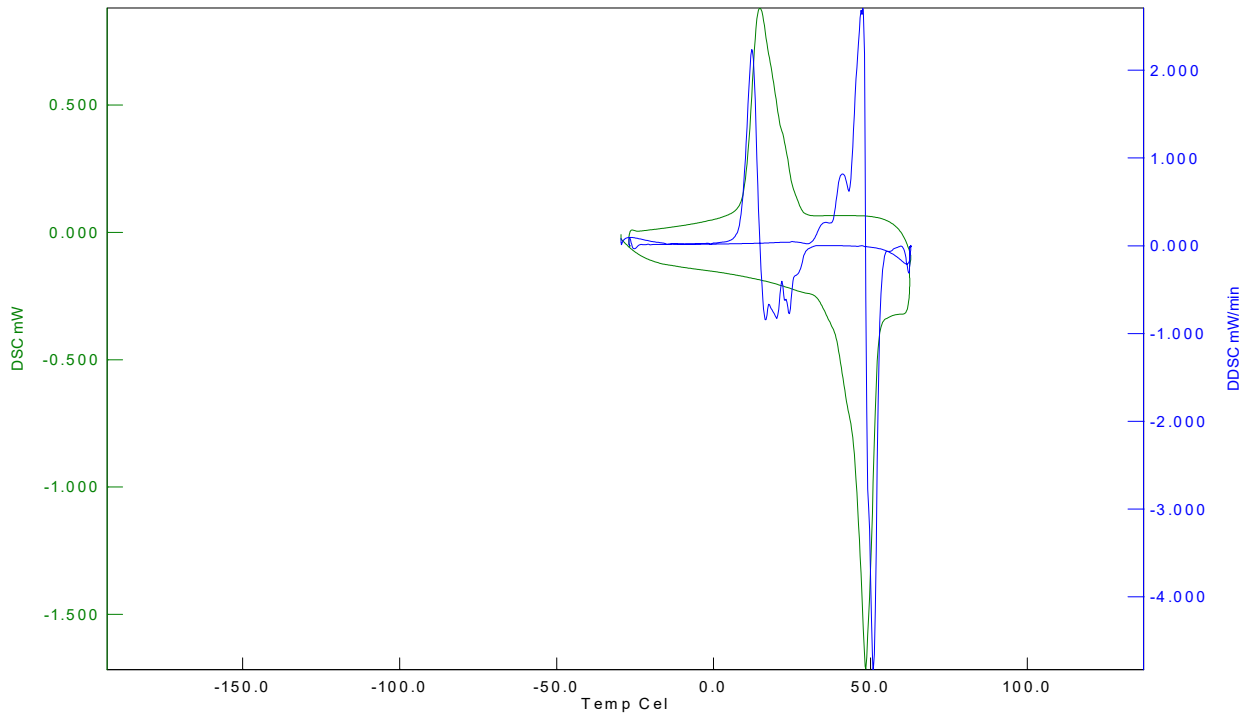
Ek-2 Şekil 3. PmOA-10 Kompozisyonu'na ait TGA Termogramı



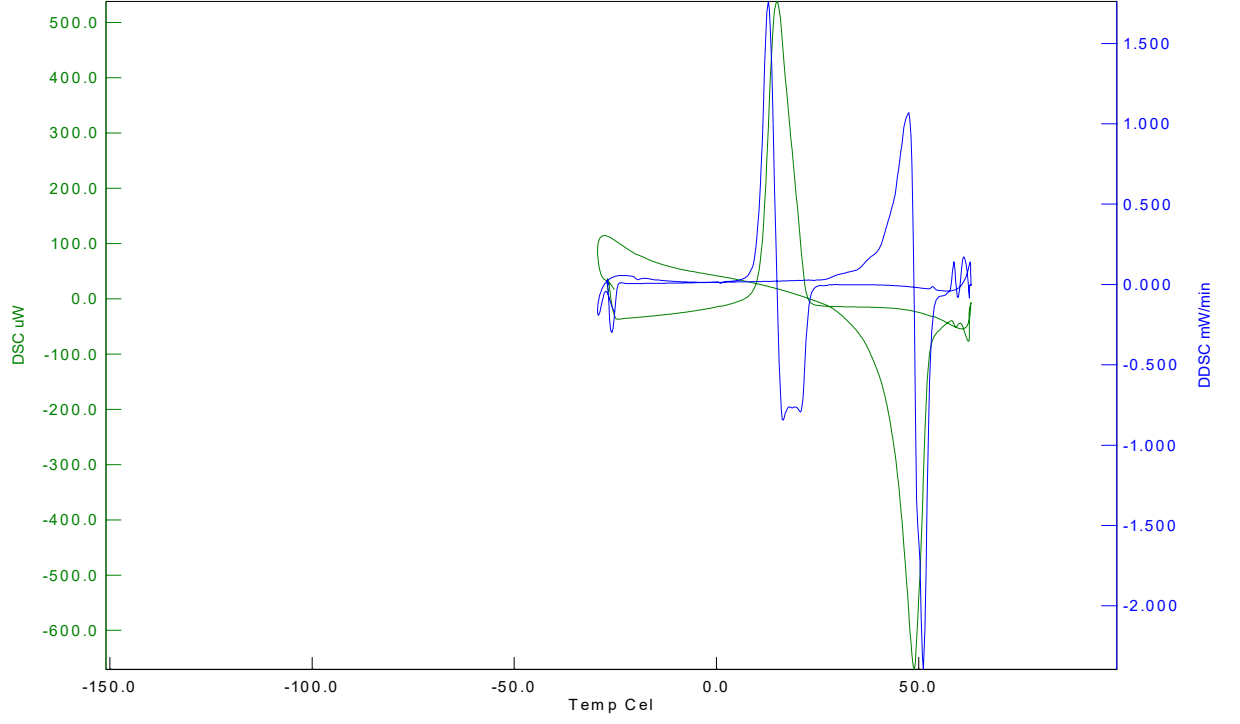
Ek-2 Şekil 4. PmOA-15 Kompozisyonu'na ait TGA Termogramı



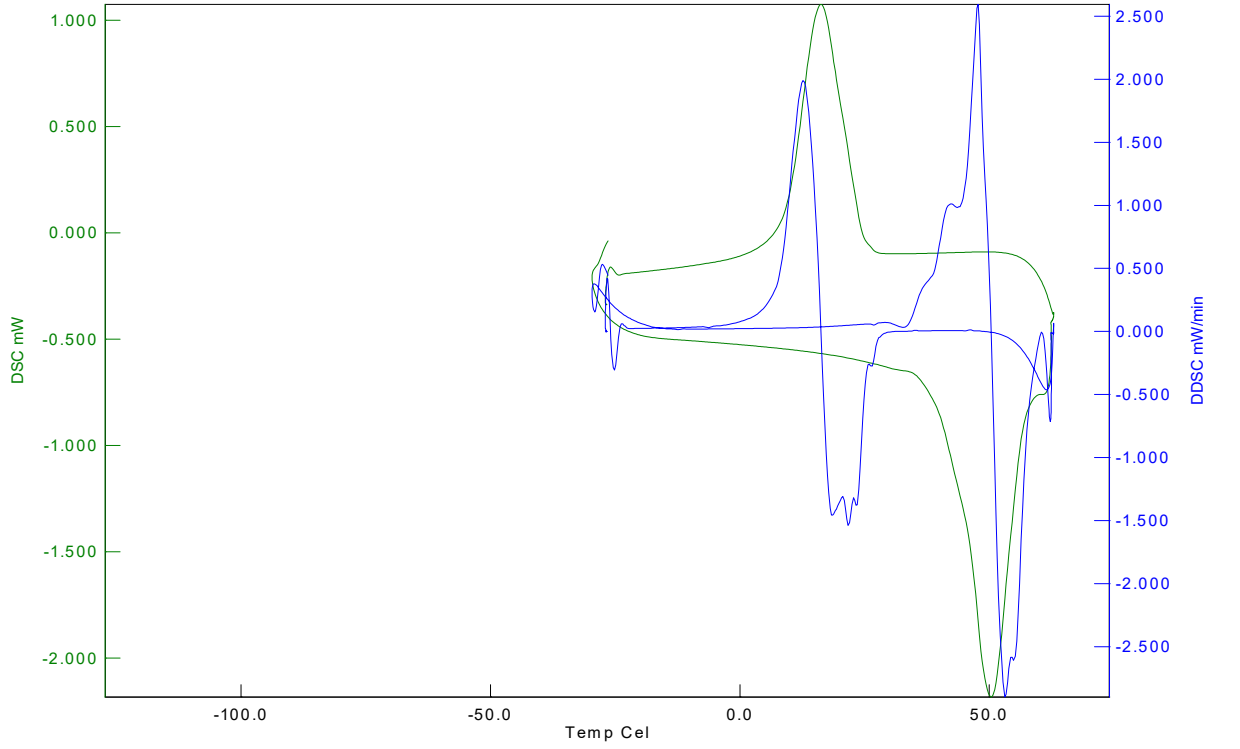
Ek-2 Şekil 5. PmOA-20 Kompozisyonu'na ait TGA Termogramı



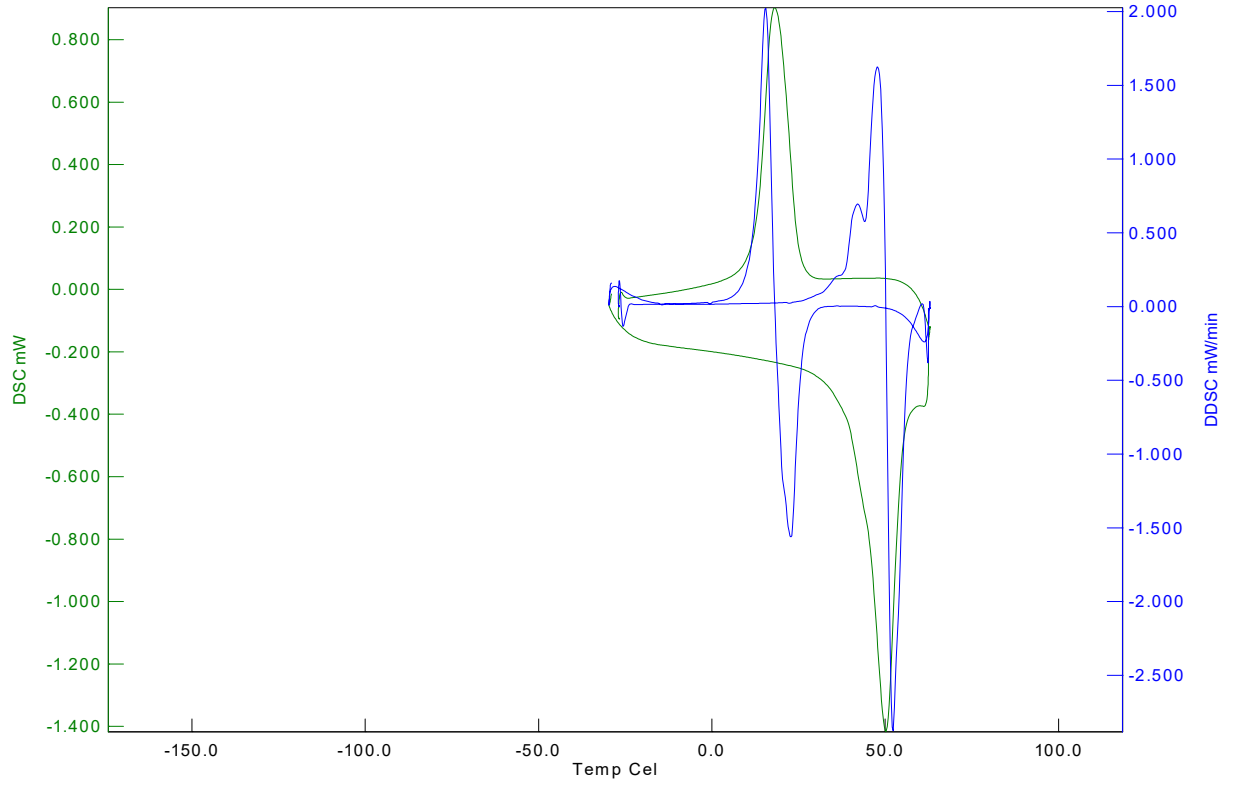
Ek-2 Şekil 6. PmOA-0 Kompozisyonu'na ait DSC Termogramı



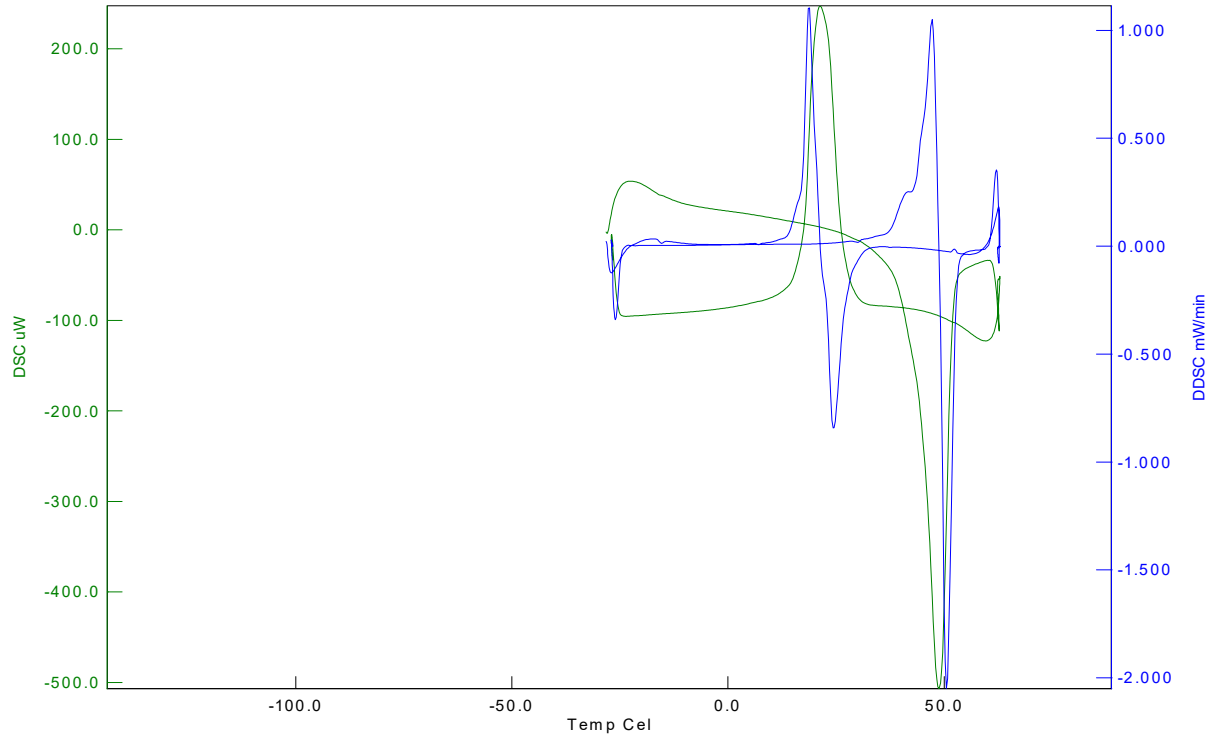
Ek-2 Şekil 7. PmOA-5 Kompozisyonu'na ait DSC Termogramı



Ek-2 Şekil 8. PmOA-10 Kompozisyonu'na ait DSC Termogramı



Ek-2 Şekil 9. PmOA-15 Kompozisyonu'na ait DSC Termogramı



Ek-2 Şekil 10. PmOA-20 Kompozisyonu'na ait DSC Termogramı

ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimimi Yalova’da tamamladım. 2010 yılında girdiğim Gazi Üniversitesi Kimya Bölümünden 2014 yılında mezun oldum. 2020 yılında Yalova Üniversitesi Kimya Mühendisliğinde Yüksek Lisans eğitimine başladım .

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

[1] A. Taşçı, G. Bayramoğlu, R. Özcimder , UV-Curable Phase Change Materials , 14th International Conference on Thermal Engineering Theory and Applications May 25-27, 2023,Yalova Turkey

