



**PENTA GLİSERİN, NEOPENTİL GLİKOL NEOPENTİL
ALKOL VE ÖTEKTİKLERİNİN POLİAKRİLİK ASİT
KABUK İÇİNDE KAPSÜLLENMESİ ve ISI DEPOLAMA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YUSUF MERT

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Prof.Dr. Cemil ALKAN (Danışman)
Prof.Dr. Ahmet SARI (2.Danışman)**

**2015
Her hakkı saklıdır**

**T.C.
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PENTA GLİSERİN, NEOPENTİL GLİKOL, NEOPENTİL ALKOL
ve ÖTEKTİKLERİNİN POLİAKRİLİK ASİT KABUK İÇİNDE
KAPSÜLLENMESİ ve ISI DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Yusuf MERT

**TOKAT
2015**

Her hakkı saklıdır

Bu tez alışması;

TÜBİTAK tarafından 112T864 nolu proje ile desteklenmiştir.

TÜBİTAK kurumuna teşekkürlerimizi arzederiz.

Yusuf MERT tarafından hazırlanan “**Penta Gliserin, Neopentil Glikol ve Neopentil Alkol Ötektiklerinin Poliakrilik Asit Kabuk İçinde Kabsüllenmesi ve Isı Depolama Özelliklerinin İncelemesi** ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 29 TEMMUZ 2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen Jüri tarafından Oy Birliği / Oy Çokluğu İle Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü KİMYA ANA BİLİM DALI nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

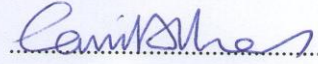
Danışman
Prof.Dr. Cemil ALKAN

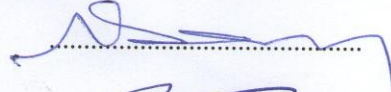
İkinci Danışman
Prof.Dr. Ahmet SARI

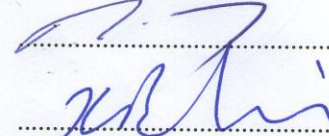
Üye
Prof.Dr. Adem ÖNAL

Üye
Yrd.Doç.Dr. Kıymet BERKİL AKAR

Üye
Yrd.Doç.Dr. Ali KARAIPEKLİ



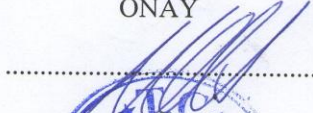






Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ONAY


Prof. Dr. Mehmet Ali SAKİN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



TEZ BEYANI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdığı yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.



Yusuf MERT

29 Temmuz 2015

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PENTA GLİSERİN, NEOPENTİL GLİKOL, NEOPENTİL ALKOL VE ÖTEKTİKLERİNİN POLİAKRİLİK ASİT KABUK İÇİNDE KAPSÜLLENMESİ VE ISI DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yusuf MERT

GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANA BİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Cemil ALKAN

İkinci danışman : Prof. Dr. Ahmet SARI

Son yıllarda yapılan birçok çalışma farklı polimer kabuk malzemeler aracılığıyla kapsüllenmiş faz değişim malzemeleri (FDM' ler) kullanılarak ısı enerjisi depolama konusunda yoğunlaşmıştır. Bu doğrultuda bu çalışmada, Neopentil glikol (NPG), Neopentil alkol (NPA), Pentagliserin (PGLS) ve ikili ötektik karışımları (NPG-NPA, NPG-PGLS, NPA-PGLS) kullanılarak poliakrilik asit (PAA) kabuk malzemesi yardımıyla mikro/nano kapsül üretilmiştir. Mikro/nano kapsüllenmiş bazı polimerlerin kimyasal ve morfolojik yapıları karakterize edilmiş ve ısı enerjisi depolama özellikleri (TES) ölçülmüştür. Kapsüllerin üretiminde poliakrilik asit (PAA) kabuk malzeme olarak görev alırken polialkoller çekirdek malzemesi olarak görev yapmıştır. Bir tür çapraz bağlama maddesi, başlatıcılar, sıcaklık, homojenleştirme hızı, monomer/PMC oranı, türü ve miktarı gibi kapsüllenme parametreleri sistematik olarak optimize edilmiştir. Polialkoller ya da onların ötektik karışımları çevresindeki polimer kabuk oluşumu FT-IR spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Hazırlanan kapsül morfolojisi POM ve SEM teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. Sonuçlar; hazırlanan kapsüllerin homojen yapılı düzgün küre şeklinde olduğunu göstermiştir. Parçacık boyut dağılımı (PBD) analizi, kapsüllerin çap dağılımının mikro ve nano boyutlar arasında olduğunu göstermiştir. DSC analizi ile ölçülen TES özellikleri polialkol ve ötektik polialkol karışımı içeren kapsüllerin sırasıyla (-32 °C)-(+82 °C) ve (-39 °C)-(+35 °C) aralığında sırasıyla bir faz geçiş sıcaklığına sahip olduklarını ve enerji depolama kapasitelerinin ise 80 J/g olduğunu göstermiştir. Ayrıca, üretilen kapsüllerin 5000 kez ısıtma/soğutma ısı döngüsü sonrasında kararlı oldukları görülmüştür. Buna ek olarak hazırlanan kapsüllerin iyi ısı dayanıklılık, tersinir faz değişim ve uygun yüksek ısı iletkenlik değerine sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

2015, 71 sayfa

ANAHTAR KELİMELER: Neopentil glikol, Neopentil alkol, Penta gliserin, Poliakrilik asit, Ötektik karışım, Mikro/ nano kapsül, Isı enerjisi depolama.

ABSTRACT

MASTER THESIS

MICROENCAPSULATION OF GLYCERINE, NEOPENTYL GLYCOL, NEOPENTYL ALCOHOL AND THEIR EUTECTICS IN POLIACRYLIC ACID SHELL AND INVESTIGATION OF THEIR THERMAL ENERGY STORAGE PROPERTIES

Yusuf MERT

**GAZIOSMANPASA UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**Supervisor: Prof.Dr. Cemil ALKAN
Co- Supervisor: Prof.Dr. Ahmet SARI**

In recent years, several works have been carried out about thermal energy storage using encapsulated phase change materials (PCMs) via different polymer shell materials. With this regard, this work is aimed to prepare, characterize the chemical and morphological structures and determine the thermal energy storage (TES) properties of micro/nano encapsulated some polyalcoholos such as neopentylglycol(NPG), neopentylalcohol(NPA), pentaglycerine (PGLS) and their binary eutectic mixtures (NPG-NPA, NPG-PGLS and NPA-PGLS) by using two different acrylic based-shell materials such as polyacrylic acid(PAA). In the capsules, polyalchols works as core material while PAA serves as shell material. The encapsulation parameters such as type and amount of crosslinking agent and initiator, temperature, homogenization rate and monomer/PCM ratio were optimized systematically. The polymer shell formation around polyalcohols or their eutectic mixtures was characterized by using FT-IR spectroscopy. The morphology of the prepared capsules were investigated using POM and SEM techniques. The results showed that the prepared capsules had smooth spherical shape with uniform structure. The particle size distribution (PSD) analysis showed that the diameter distribution of the capsules were between from micro and nano sizes. The TES properties measured using DSC analysis indicated that the micro/nano capsules with highest ratio of polyalcohols and eutectic mixtures have a phase transition temperature in the range of abaout (-32)°C-(+82)°C and (-39)°C-(+35)°C, respevtively and also they storages latent heat as maximally 80 J/g. After repeated 5000 heating and cooling cycles, the prepared micro/nano capsules had good thermal reliability. In addition, the prepared capsules hd good thermal durability and phase change reversibility behavior and reasonable high thermmal conductivity values.

2015, 71 page

KEYWORDS: Neopentylglycol, Neopentylalcohol, Pentaglycerine Eutectic mixture, Polyacrylic acid(PAA), Micro/ nano capsule, Thermal energy storage.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen ve tavsiyeleri ile bana yol gösteren, ufkumu açan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Cemil ALKAN'a göstermiş olduğu sabır, anlayış ve destek için teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım ikinci danışman hocam sayın Prof Dr. Ahmet SARI ya ve Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim elemanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Uzm. Dr. Alper BİÇER'e, Arş. Gör. Derya KAHRAMAN DÖĞÜŞÇÜ' ye ve polimer araştırma laboratuvarındaki çalışma arkadaşlarıma yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca maddi desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a (Proje no: 112T864) teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aileme teşekkür ederim.

Yusuf MERT
Temmuz 2015

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Gizli Isı Depolama	3
2.2. Isıl Enerji Depolayabilen FDM'ler	4
2.2.1. Organik FDM'ler	5
2.2.2. Poli (etilen glikol) (PEG)	5
2.2.3. Yağ Asitleri ve Ötektik Karışımları	6
2.2.4. Poliol Türevleri ve Katı-katı Çözeltileri	6
2.3. Mikrokapsülleme ve Mikrokapsüllerde Faz Değişimi.....	10
2.3.1 Mikrokapsüllemenin Kullanım Alanları	13
2.3.2. Mikrokapsülasyon Teknikleri	14
2.3.2.1. Emülsiyon Polimerizasyonu	14
3. LİTERATÜR ÖZETLERİ.....	17
4. MATERYAL ve METOD	21
4.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler	21
4.2. Mikro/nano kapsül üretimi öncesi optimum deneysel şartların belirlenmesi	21
4.3. Ötektik poliol karışımlarının hazırlanması	22
4.4. PAA Kabuklu Poliol ve Ötektik Bileşimli Poliol Karışımı İçeren Mikro/Nano Kapsüllerin Sentezi	22

4.5. Karakterizasyon Basamakları	23
4.5.1. Kimyasal Karakterizasyon.....	23
4.5.2. Morfolojik Karakterizasyon.....	24
4.5.3. Ortalama Partikül Çap Dağılımının Belirlenmesi.....	24
4.5.4. Isıl enerji depolama özelliklerinin ölçülmesi.....	24
4.5.5. Enerji Depolama Güvenirlikleri (Enerji Depolama Ömürleri)	25
4.5.6. Kimyasal Kararlılık.....	25
4.5.7. Isıl Kararlılık.....	26
4.5.8. Isıl İletkenlik Değerlerinin Ölçülmesi	26
5. BULGULAR ve TARTIŞMA	27
5.1 Polioli veya Polioli Ötektik Karışımı İçerikli PAA Polimer Duvarlı Üretilen Mikro/Nano Kapsüllerin FT-IR Analiz Bulguları	27
5.2 Polioli veya Polioli Ötektik Karışımı İçerikli PAA Polimer Duvarlı Üretilen Mikro/Nano Kapsüllerin PBD Analiz Bulguları	29
5.3. Polioli veya Polioli Ötektik Karışımı İçerikli PAA Polimer Duvarlı Üretilen Mikro/Nano Kapsüllerin POM ve SEM Analizi ile Elde Edilen Morfolojik Bulgular31	
5.4. Saf Polioller ve Ötektik Polioli Karışımlarının DSC Analiz Bulguları	33
5.5. Polioli veya Polioli Ötektik Karışımı İçerikli PAA Polimer Duvarlı Üretilen Mikro/Nano Kapsüllerin DSC Analiz Bulguları	40
5.6. Kapsüllenme Oranının Belirlenmesi.....	45
5.7. Polioli veya Polioli Ötektik Karışımı İçerikli PAA Polimer Duvarlı Üretilen Mikro/Nano Kapsüllerin Isıl Enerji Depolama Kararlılığı.....	47
5.8. Polioli veya Polioli Ötektik Karışımı İçerikli PAA Polimer Duvarlı Üretilen Mikro/Nano Kapsüllerin Kimyasal Kararlılıkları.....	49
5.9. Polioli veya Polioli Ötektik Karışımı İçerikli PAA Polimer Duvarlı Üretilen Mikro/Nano Kapsüllerin Isıl Kararlılık (ısıl direnç) Özellikleri.....	50
5.10. Polioli veya Polioli Ötektik Karışımı İçerikli PAA Polimer Duvarlı Üretilen Mikro/Nano Kapsüllerin Isıl İletkenlik Değerleri	54

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	56
7. KAYNAKLAR	58
8. EKLER	63
9. ÖZGEÇMİŞ	71

SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
C_k	Katı fazın sabit basınçtaki özgül ısısı
C_s	Sıvı fazın sabit basınçtaki özgül ısısı
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
g	Gram
H_E	Erime gizli ısısıdır.
L	Litre
mg	Miligram
mL	Mililitre
ppm	Milyonda bir birime verilen isim
rpm	Dakikadaki devir sayısı
T_o	Başlangıç sıcaklığı,
T_e	Erime sıcaklığı
T_s	Son sıcaklık
t	Zaman

Kısaltmalar	Açıklama
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetri
FT-IR	Fourier Transform İnfrared spektroskopisi
FDM	Faz Değişim Maddesi
NPG	Neopentil Glikol
NPA	Neopentil Alkol
ÖK	Ötektik Karışımop
PAA	Poliakrilik Asit
PGLS	Penta Gliserin
PEG	Polietilen Glikol
POM	Polarize Optik Mikroskop
PBA	Parçacık Büyüklüğü Analizi
TG	Termo Gravimetri

ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Isıl enerji depolama amacıyla kullanılan FDM'lerin sınıflandırılması (Zalba ve ark., 2003).....	4
Şekil 2.2. Boyutlara Göre Kapsül Tipleri (Konuklu, 2008).....	10
Şekil 2.3. Bir mikroFDM'nin enerji depolama sistemindeki prensibi (Anonim, 2013).....	12
Şekil 4.1. PMMA kabuklu ve poliol veya ötektik bileşimli poliol karışımı içeren mikro/nanokapsüllerin sentezi için oluşturulan deney düzeneği.....	23
Şekil 5.1. PAA/PGLS(1:1) ve PAA/(NPG-PGLS) (2:1) mikro/nano kapsüllere ait FT - IR spektrumları.....	27
Şekil 5.2. PAA/NPA(2:1) isimli ürünün PBD grafiği.....	30
Şekil 5.3. PAA/(NPG-PGLS)(2:1) isimli ürünün PBD grafiği.....	30
Şekil 5.4. Poliol veya poliol ötektik karışımı içerikli PAA polimer duvarlı üretilen bazı mikro/nano FDM kapsüllerin POM görüntüleri.....	31
Şekil 5.5. Poliol veya poliol ötektik karışımı içerikli PAA polimer duvarlı üretilen bazı mikro/nano FDM kapsüllerin SEM görüntüleri.....	32
Şekil 5.6. Saf polioller için elde edilen DSC eğrileri.....	33
Şekil 5.7. Hazırlanan NPA-NPG ötektik karışımları için elde edilen DSC eğrileri.....	38
Şekil 5.8. Hazırlanan NPA-PGLS ötektik karışımları için elde edilen DSC eğrileri.....	39
Şekil 5.9. Hazırlanan NPG-PGLS ötektik karışımları için elde edilen DSC eğrileri.....	39
Şekil 5.10. PAA içerisinde en yüksek oranda kapsüllenmiş NPA, NPG ve PGLS İçin elde edilmiş DSC eğrileri.....	41
Şekil 5.11. PAA içerisinde en yüksek oranda kapsüllenmiş NPA-NPG, NPA-PGLS ve NPG- PGLS ötektik karışımları için elde edilmiş DSC eğriler.....	43
Şekil 5.12. En yüksek oranda poliol ya da ötektik poliol karışımı içeren kapsül ürünlerin ısı döngü öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları.....	49
Şekil 5.13. PAA için elde edilen TGA sonuçları.....	51
Şekil 5.14. Maksimum miktarda poliol veya ötektik poliol karışımı içeren PAA duvarlı mikro/nano kapsüller için elde edilen TGA eğrileri.....	52

ÇİZELGELER LİSTESİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Katı-katı FDM olarak özellikli polialkollerin ısı enerji depolama özellikleri (Zhang ve Yang, 1990; Benson vd., 1986).....	7
Çizelge 2.2. Benson vd., (1985) tarafından çalışılan katı-katı faz değişim özellikli polialkollerin ısı özellikleri.....	9
Çizelge 2.3. Mikro/nano ölçekte kapsüllenmiş FDM' lerin kullanım alanları.....	13
Çizelge 2.4. Yaygın olarak kullanılan mikrokapsülasyon teknikleri.....	14
Çizelge 4.1. Kapsüllenen polioller, ötektik poliol karışımları ve kabuk malzemeolarak kullanılan Polimerler.....	21
Çizelge 5.1. Akrilik asit, PGLS, NPG-PGLS ötektik karışımı, PAA/PGLS(1:1) ve PAA/(NPGPGLS)(2:1) ürünlerine ait FT-IR spektrum bulguları.....	28
Çizelge 5.2. PAA/NPA(2:1) ve PAA/(NPG-PGLS)(2:1) isimli mikro/nano kapsüllere ait PBD analiz sonuçları.....	31
Çizelge 5.3. Saf poliollerin DSC analizi ile belirlenen ısı enerji depolama özellikleri..	37
Çizelge 5.4. Poliol ötektik karışımlarının DSC analizi ile belirlenen enerji depolama özellikleri.....	38
Çizelge 5.5. Kütlece farklı oranlarda poliol içeren kapsüllerin DSC eğrilerinden elde edilen ısı enerji depolama özellikleri.....	42
Çizelge 5.6. Kütlece farklı oranlarda ötektik poliol karışımı içeren PAA duvarlı mikro/nano kapsüllerin DSC eğrilerinden elde edilen ısı enerji depolama özellikler.....	44
Çizelge 5.7. Poliol veya ötektik poliol karışımları için bulunan maksimum kapsüllenme yüzdeleri ve sentez başlangıcında seçilen monomer/FDM oranlar.....	46
Çizelge 5.8. Isıl döngü sonrası ısı enerji depolama özelliklerindeki değişimler..	47
Çizelge 5.9. PAA'nın TGA eğrilerinden elde edilen ısı bozunma basamaklarına ilişkin bulgular.....	51
Çizelge 5.10. TGA eğrilerinden elde edilen ısı bozunma basamaklarına ilişkin bulgular.....	53
Çizelge 5.11. Saf polioller, poliol ötektik karışımları, PAA ve üretilen mikro/nano kapsüllerin oda sıcaklığında ölçülen ısı iletkenlikleri.....	55

1. GİRİŞ

Ülkemizde ve dünya genelinde her geçen gün artan nüfus oranı, gelişen teknoloji ve sanayi dalları gibi birçok nedenden dolayı enerjiye olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Enerji artık insanların ve ülke politikalarının vazgeçilmezi haline gelmiştir. Enerji üretimin yanı sıra kullanımında da tasarrufa gidilmesi büyük önem arz etmektedir. İlerleyen teknolojiyle birlikte enerjiye olan ihtiyacın her geçen gün artıyor olması onun sürdürülebilir özellikte olmasını gerektirir. Yenilenebilir enerji kaynakları sürdürülebilirde oldukları için bu kaynakların olabildiğince faydalanılması gerekir.

Bu çalışmada, inşaat, tarım, sağlık, gıda, tekstil ve ileri teknolojik ürünler gibi birçok farklı alanlarda ısıtma, soğutma, ısıyı muhafaza etme veya ortam sıcaklığını sabitleme gibi önemli kullanım potansiyeline sahip mikro/nano partikül boyut dağılımında faz değişim malzemelerinin uygun tekniklerle üretimi, karakterizasyonu ve enerji depolama, salıverme özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Kısa süreli uygulamalarda gizli ısı depolama; uzun süreli olanlarda ise duyulur ısı depolama yöntemi önerilmektedir (Abhat, 1983). Gizli ısı depolama sistemlerinde, maddelerin faz değişimi sırasında aldıkları ve verdikleri ısıdan yararlanılır. Enerji alışverişlerinde ortam sıcaklığı faz değişim sıcaklığına çok yakın bir sıcaklık aralığında tutulmuş olur. Gizli ısı depolama uygulamalarında faz değişim maddeleri (FDM) olarak organik ve inorganik kimyasallar kullanılır. Sabit sıcaklıkta faz değiştirebilen FDM ler ısı depolama ve geri kazanma için elverişlidirler (Keleş, 2003). FDM'li ısı depolama sayesinde yüksek kapasiteli depolama uygulamaları ile ısıtma ve soğutmada enerji tasarrufu yapılabilmektedir (Abhat, 1983; Zalba ve ark., 2003). FDM'ler farklı ısı ve kimyasal davranış gösterebilirler. Bu sebepten dolayı farklı gruplara ayrılırlar. Faz değişim sıcaklığı ve faz değişim gizli ısısı bakımından FDM olarak tanımlanabilecek çok sayıda kimyasal madde mevcuttur.

FDM lerde katı-katı, katı-sıvı, katı-gaz vb. geçişler görülmektedir. Bu geçişlerden katı - sıvı geçişin de katıdan sıvıya geçerken bir akma davranışı gösterebilir. Bu durum FDM'de madde kaybı, enerji depolama sisteminde verim kaybı ve çevresinde ise kirliliğe neden olmaktadır. FDM bir kap içerisine konularak bu sorunlar azaltılabilir.

Ancak, bu tip yöntemde kullanılan kap malzeme aynı zamanda FDM arasında bir ısı direnç oluşturma, korozyon etkisi oluşturma (FDM ve kabın yapısına bağlı olarak) ve verim kaybına neden olmasının yanı sıra enerji depolama sisteminin maliyetini de ciddi oranda arttırır. Bu sebeple söz konusu bu problemleri ortadan kaldıracak bir diğer çözüm yolu ise, FDM'leri bir polimerik malzeme içerisinde makro, mikro veya nano boyutlarda kapsüllemektir. Farklı boylarda kapsülleme işlemleri yapılabilir, fakat kullanım alanlarına göre kapsül boylarının avantajlı ve dezavantajlı yönleri vardır. FDM'lerin mikro kapsülleme işlemi gelecek vaad eden bir ısı enerji depolama işlemi olarak görülmektedir.

Bu çalışma zarfında yapılan geniş bazdaki literatür araştırmasında; bazı polialkoller ve ötektik karışımlarının poliakrilik asit (PAA) içerisinde kapsüllenmesine dair herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle bu çalışma kapsamında, erime sıcaklıkları birbirinden farklı 3 tür poliol ve üç adet ötektik karışımı PAA polimer kabuklar içerisinde üç farklı monomer/FDM oranında kapsülленerek toplam altı adet yeni tip mikro/nano FDM ilk kez bu çalışma kapsamında üretilmiştir.

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen araştırmaların neticesinde, geniş bir sıcaklık skalasında yüksek yoğunlukta enerji depolayabilen, yeterli ısı transfer oranını sağlayabilen parçacık büyüklüğüne, yüksek FDM kapsülleme oranına sahip, erime esnasında akma davranışı göstermeyen, enerji depolama ömrü uzun, kullanım sıcaklığının oldukça üzerindeki sıcaklıklara kadar bozunmayan, kimyasal bakımdan kararlı, ısı iletkenliği kabul edilebilir bir düzeyde olan, korozif özellik göstermeyen, çevresine karşı inert ve söz konusu FDM'lerdeki kokuyu maskeleyen yeni tip mikro/nano yapı FDM'lere ulaşılmıştır. Yapılan karakterizasyon analizleri sonucunda elde ettiğimiz bu ürünlerin göstermiş olduğu özellikler baz alınarak bu ürünlerin yenilenebilir bir enerji kaynağı olduğu görülmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Gizli Isı Depolama

FDM lerin katı-katı, katı-sıvı, katı-gaz, sıvı-sıvı ve sıvı-gaz şeklindeki faz değişimleri sırasında iç enerjilerindeki artışla birlikte ısı enerjisi depolaya bilme yeteneklerine gizli ısı depolama denir. Faz geçişi esnasında büyük hacim değişimi gözlenen katı-gaz ve sıvı-gaz gibi faz geçişlerinde basınca dayanıklı çekirdeklerle uyumlu kablolar kullanılmalıdır. Bu durum ısı enerjisi depolamada verimi düşürecektir. fakat daha yüksek gizli ısı değerlerine ulaşılmış olunacaktır. Faz değişimi sırasında hacimde meydana gelen büyük değişimler, sistemin yapısını oldukça kompleks yapmaktadır.

Katı-katı faz geçişlerinde; ısı depolama işlemi madde bir kristal yapıdan başka bir kristal yapıya dönüşürken gerçekleşir. Bu geçiş genellikle katı-sıvı geçişinden daha düşük gizli ısı değerine ve hacim değişimine sahiptir. Sıvı-sıvı dönüşümlerinde ise depolanabilecek enerji miktarı çok azdır. (Wang ve ark., 2000; Pillai ve Brinkwarth, 1976).

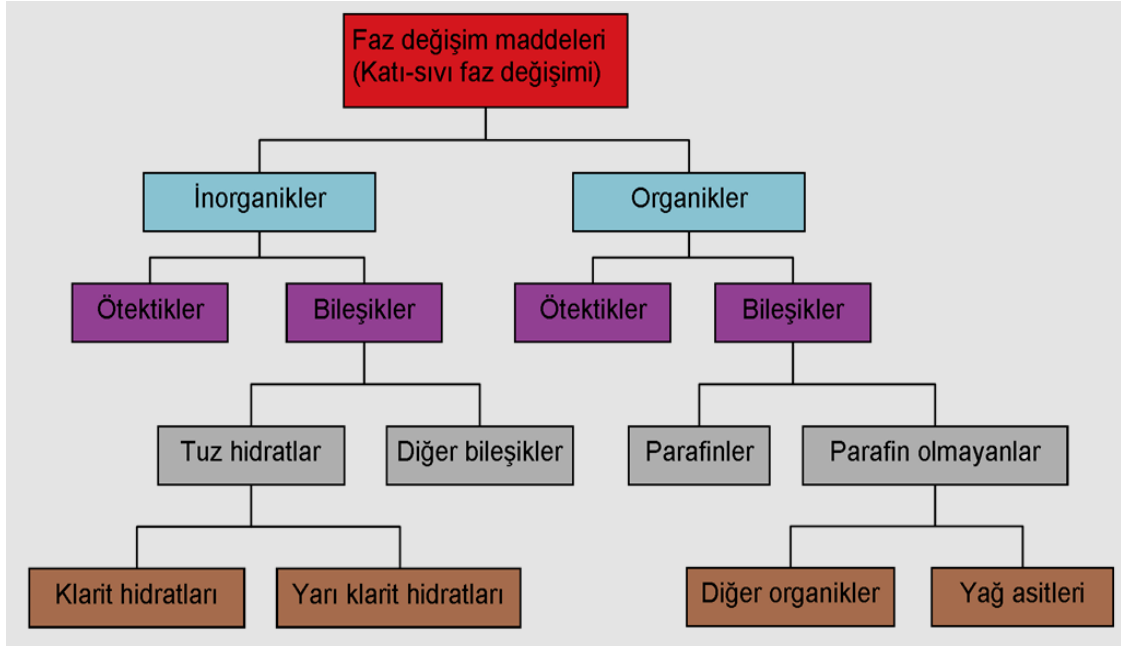
Katı-katı faz dönüşümleri sırasında depolanan gizli ısı sıvı-gaz dönüşümleri ile elde edilen gizli ısıdan oldukça düşüktür. Katı-sıvı geçişleri esnasında hacim değişimi oldukça küçüktür. Bu yüzden uygulanabilirliğinin kolaylığı ve ekonomikliği açısından en çok tercih edilen faz değişim tipidir. Eşitlik(1) FDM'li bir gizli ısı enerji depolama sisteminin enerji depolama kapasitesini ifade etmektedir.

$$Q = \int_{T_o}^{T_e} mC_p dT + \Delta H_E + \int_{T_e}^{T_s} mC_p dT = m \left[H_E + C_k (T_e - T_i) + C_s (T_s - T_e) \right] \quad (1)$$

Bu eşitlikteki birinci ve üçüncü terim FDM'nin duyulur ısısını, ikinci terim ise, erime gizli ısısını ifade eder. Gizli ısı depolama sistemleri; Enerji depolama ve geri kazanım işleminin duragan sıcaklıkta gerçekleşmesi ve erime sıcaklığına bağlı olarak hem ısıtma hem soğutma amaçlı kullanılabilmeleri ve birim kütle veya hacim başına sıcaklık değişmesinde daha yüksek enerji depolama yoğunluğuna sahip olmaları bakımından duyulur ısı depolama sistemleri ile karşılaştırıldığında önemli avantajlara sahiptirler (Sharma ve Sagara, 2005).

2.2. Isıl Enerji Depolayabilen FDM'ler

Aşağıdaki şekil 2.1. de görüldüğü gibi erime sıcaklığı ve erime gizli ısısına sahip çok sayıda FDM vardır.



Şekil 2.1. Isıl enerji depolama amacıyla kullanılan FDM'lerin sınıflandırılması (Abhat, 1983).

Şekil 2.1.'de çok sayıda FDM seçeneği görülmektedir. Ancak uygulamada seçilen faz değişim sıcaklığı, faz değişim entalpisi, katı ve sıvı haldeki ısı kapasitesi ve ısıl iletkenlik gibi çok temel bazı parametreler FDM seçiminde önemlidir. Seçilen FDM uygulamaya avantaj veya dezavantaj sağlayabilir.

2.2.1. Organik FDM'ler

Polietilenglikoller, yağ asitleri, esterler, ve polialkoller gizli ısı depolama için parafin olmayan organik maddelerdir. Abhat (1983), Lane (1983, 1989), Buddhi ve Sawhney (1994), Parafin olmayan organik maddeler çeşitli özelliklere sahip çok sayıda faz değişim maddelerinden oluşurlar. Bu maddelerin her biri benzer özelliklere sahiptirler. Parafin olmayan organik maddelerin erime gizli ısıları yüksektir, alevlenme özellikleri yoktur, ısı iletkenlikleri düşüktür, azda olsa toksit özellik gösterirler, ve yüksek sıcaklıklarda kimyasal özelliklerini yitirirler (Keleş, 2003; Biçer, 2009).

2.2.2. Poli (etilen glikol) (PEG)

Polietilen glikoller (PEG), düz dimetil eter gruplarının uçlarına hidroksil bağlanması ile oluşurlar. Su ve organik ortamda iyi çözünme özelliğine sahiptirler. PEG ler bir çok avantajlı özelliği sahiptirler. Bunlardan bazıları ekonomik olmaları, aşındırıcı olmamaları, kolay ayrışmaları, kimyasal kararlılık göstermeleridir. Bu özelliklerinden dolayı polietilen glikollerini inşaatlarda yapı kaplama, tekstilde kumaşlara uygulama gibi bir çok alanda ısı enerji depolayıcı olarak kullanmak mümkündür (Burchill ve ark., 1983; Chen ve ark., 2011). PEG'in erime noktası ve erime entalpisi ortalama molekül ağırlığıyla orantılı olarak değişmektedir. Bu nedenle farklı molekül ağırlıklı PEG'ler seçilerek veya ötektik karışımları hazırlanarak bir PEG sisteminin erime sıcaklığını ve erime entalpisini değiştirmek mümkündür.

Uzun PEG zincirleri soğumaları sırasında kristallenmeleri zor olacağı için aşırı soğuma göstereceklerdir. Sonuç olarak, ısı depolama sistemlerinde PEG'lerin gelecekte kullanımı açısından ısı iletkenliklerinin artırılmasının yanında aşırı soğuma davranışının da engellenmesi PEG lerin kullanım alanlarını genişletecektir .

2.2.3. Yağ Asitleri ve Ötektik Karışımları

Yağ asitlerinin parafınlarla karışabilme özelliği ne sahip olması yeni bir faz değişim maddesi ortaya çıkaracaktır (Sarı, 2005). Yağ asitleri ısı kararlılık göstermeleri, uygun erime sıcaklığı, ve toksik etki göstermemeleri gibi aranılan özelliklerinden dolayı ısı depolama maddeleri olarak kullanılmaktadırlar. Yağ asitleri ısı bozunma göstermeden binlerce kez erime ve katılaşma davranışı gösterebilirler(Feldman, 1989a; Feldman, 1995a). Feldman ve ark(1989b). kaprik, laurik, palmitik ve stearik asit ve bunların ikili karışımlarının ısı özelliklerini incelemişler ve bu maddelerin ısı uygulama sistemlerinde gizli ısı depolama amaçlı kullanmak için oldukça uygun olduğunu belirtmişlerdir. Cedeno ve ark. (2001) palmitik, stearik ve oleik asit ve bunların ikili karışımlarının yanında üçlü karışımlarının da erime entalpileri ve erime sıcaklıkları değerlerini içeren bir çalışma yapmıştır. Yapılan çalışmalar incelendiğinde yağ asitleri karışımları ve türevleri kullanılarak pek çok sayıda çalışma yapmak mümkün olacaktır.

Yağ Asitleri Ötektikleri; Ötektik karışım iki yada daha fazla madde kullanarak tek bir erime ve katılaşma sıcaklığı bulma işidir (Lane, 1989; Sharma ve Sagara, 2005; Sarı, 2005). Ötektik karışım oluşturmak için molekül ağırlığı küçük olan bir FDM ile molekül ağırlığı yüksek olan FDM istenilen mol veya kütle oranında karıştırılabilir. Isı depolama uygulamalarında iklim şartlarına uygun erime sıcaklığına sahip ötektikler saf bileşenlerden ayrı olarak kullanılabilirler (Tunçbilek, 2005).

2.2.4. Poliol Türevleri ve Katı-katı Çözeltileri

Polialkoller sıcaklığın etkisi ile hal değişimine uğrarlar. Düşük sıcaklıklarda heterojen halden sıcaklığın artmasıyla kurtulurlar ve yüzey merkezli kübik şeklini alarak ısı enerjisi depolayabilirler. Bu hal değişiminde katı- katı faz geçişi gözlenir. Bu yüzden bu bileşiklere katı- katı organik FDM ler denir(Zhang ve Yang, 1990; Feng ve Zang, 2000). Bu bileşiklerin serisi pentaeritritol, pentagliserin, neopentil glikol ve neopentil alkol'den oluşmaktadır. FDM uygulamalarında potansiyele sahip bu üç bileşik katı-katı faz geçişi esnasında 50-200°C arasında 126 J/g den 193 J/g'a kadar ısı depolayabilirler (Benson ve ark., 1986). Polialkollerin aminli türevleri 2-amino-2-metil-1,3-propandiol ve tris hidroksimetil aminometan'dan oluşmaktadır. Polialkollerin ve aminli türevlerinin

faz değişim ısı özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir(Zhang ve Yang, 1990; Benson ve ark., 1986). Bu organik bileşikler yüksek sıcaklıkta düzensiz şekilde akışkan plastik davranışı gösterdiği için "plastik kristal" olarak adlandırılırlar. Bu bileşiklerdeki katı-katı faz değişim sıcaklığında geri dönüşümlü olarak enerjiyi absorplama ve geri salma yeteneği, onları popüler organik FDM’ler haline getirir. Polialkoller ayrıca küçük hacim değişimi, akış davranışı göstermeme, cihazlara zarar vermeme, uzun ömür ve faz ayrımı göstermeme gibi özelliklere sahiptirler. Polialkoller ve türevleri yüksek sıcaklıkta faz geçişine sahiptirler. Bu bileşiklerin ikili ve üçlü karışımıyla (Ötektikleri ile) faz değişim sıcaklığı belirli uygulamada kullanmak için ayarlanabilir (Quanying, 2008). Murrill ve Breed (1970) 2-hidroksimetil-2-metil-1,3-propandiol, 2,2-dimetil-1,3-propandiol, 2,2-dimetil-1-propanol, 2-amino-2-hidroksimetil-1,3-propandiol, 2-amino-2-metil-1,3-propandiol, 2- hidroksimetil -2-nitro-1,3- propandiol, 2-metil-2-nitro-1,3- propandiol, 2,2-dimetilpropanoik asit ve 2,2-bis(hidroksimetil) propanoik asitin katı-katı faz değişim entalpilerini üzerinde çalışmalar yapmışlardır.

Çizelge 2.1. Katı-katı FDM olarak özellikli polialkollerin ısı enerji depolama özellikleri (Zhang ve Yang, 1990; Benson ve ark., 1986).

Bileşik	Moleküler formül	Mol kütlesi (g mol ⁻¹)	Faz geçiş sıcaklığı (°C)	ΔH (faz dönüşüm entalpisi (Jg ⁻¹))
2,2-Bis(hidroksietil)propan-1,3- diol (pentaeritritol;PE)	(CH ₂ OH) ₂ C(CH ₂ OH) ₂	136,1	187–188	269–289
2-(Hidroksimetil)-2- metilpropan-1,3-diol (pentagliserin;PG)	(CH ₃)C(CH ₂ OH) ₃	120,1	81–89	139–193
2,2-Dimetil-1,3- propandiol(neopentilglolikol; NPG)	(CH ₃) ₂ C(CH ₂ OH) ₂	104,1	40–48	110–131
2-Amino-2-metilpropan-1,3- diol(aminoglikol)	(NH ₂)C(CH ₃)(CH ₂ OH) ₂	105,1	78	234
2-Amino-2-(Hidroksimetil)-1,3- propandiol(tris(Hidroksimetil)a minometan	(NH ₂)C(CH ₂ OH) ₃	121,1	134,5	285

Murrill ve Breed (1970)’in bu önemli çalışmasından sonra çeşitli araştırmacılar pratik uygulamalar için yeni ısı enerji depolama malzemeleri dizayn etme amacıyla ikili

karışımların yanında saf maddeler üzerine de kristalografik ve termodinamik araştırmalar yapmışlardır.

Benson ve ark., (1985) katı-fazlı FDM'ler pasif ısı uygulamalarda teknik ve ekonomik fizibilitesini değerlendirmek ve katı-hal dönüşümleri ile ilgili daha iyi bir anlayış geliştirmek için polialkollere dayalı detaylı araştırmalar yürütmüşlerdir. Araştırmacılar, polialkollerin homolog serilerinin, ısı uygulamalar için binalarda belli bir sıcaklık aralığı üzerindeki ısı depolama uygulamaları için elverişli olduğu sonucuna varmışlardır. Deneysel veriler baz alındığında, katı-katı faz geçişi için faz geçiş sıcaklığında kristal içerisindeki en yakın komşu hidrojen bağının kırılması gerektiğini ortaya çıkarmışlardır. Ayrıca, birkaç farklı polialkol karışımı kullanmanın faz geçiş sıcaklığında düzenleme yapabilme avantajı getirerek düşük ve orta sıcaklıkta kullanımlar için daha cazip hale gelebileceğini belirtmişlerdir. Çizelge 2.1'de incelenen bazı polialkollerin ısı enerji depolama özellikleri sunulmuştur. Chandra ve ark. (2005). katı-katı faz değişim özelliği ile ısı enerji depolayabilen polioller olarak; 2-amino-2-metil-1,3-propandiol(AMPL) –neopentilglikol(NPG), pentaeritritol(PE)–AMPL, tris(hidroksimetil) aminometil(TRIS)–NPG ikili karışımların faz diyagramlarını incelemişlerdir.

Quanying ve Chen (2008); neopentil glikol, pentaeritritol ve trihidroksi metil aminometan isimli poliollerin saf halde, ikili ve üçlü karışım halinde sahip oldukları ısı enerji depolama özelliklerini incelemişlerdir. Belirli karışım oranındaki ikili ve üçlü karışımların faz değişim sıcaklıkları bakımından binalarda ısı enerji muhafaza amaçlı kullanıma uygun olduklarını vurgulamışlardır.

Hu ve ark (2014) pentaeritritol-nano AlN kompozitlerinin katı-katı faz değişim özelliklerini deneysel olarak incelemişlerdir. Jankowski ve McCluskey (2000) yayımladıkları derleme bir makalede katı-katı faz geçiş özellikli bazı poliollerin ısı enerji depolama özelliklerine yer vermiştir.

Çizelge 2.2. Benson ve ark., (1985) tarafından çalışılan katı-katı faz değişim özellikli polialkollerin ısı özellikleri.

Polialkol karışımı	Molar bileşim oranı	Faz geçiş sıcaklığı (°C)	ΔH (faz dönüşüm entalpisi ($J g^{-1}$))
PE-PG	37,0 PE-73,0 PG	108	156,4
	22,7 PE-77,3 PG	100	150,3
	11,2 PE-88,2 PG	88	143,5
PG-NPG	40,0 PG-60,0 NPG	26	76,1
	25,0 PG-75,0 NPG	24	75,6
	12,5 PG-87,5 NPG	27	66,2
PE-NPG	25,0 PE-75,0 NPG	119	49,9
	12,5 PE-87,5 NPG	39	81,3

Barrio ve ark (1996) PE-PG, PG-NPG ve PE-NPG ikili sistemlerinin ısı enerji depolama kapasiteleri üzerine karşılaştırmalı bir çalışma yapmışlardır (Chandra ve ark., 1985; Chandra, 1990); PE-NPG ikili karışımında PE kullanımıyla faz geçiş sıcaklığında büyük ölçüde bir azalma olduğunu belirtmişlerdir. Wang ve ark. (2000), NPG/PE and NPG/TAM ikili sistemleri içeren katı-katı FDM'lerin ısı depolama performanslarını incelemişlerdir. Gao (2007) polialkol karışımlarının ısı depolama performansında özel numune hazırlama işlemlerinin önemli bir etkiye sahip olduğu sonucuna varmıştır.

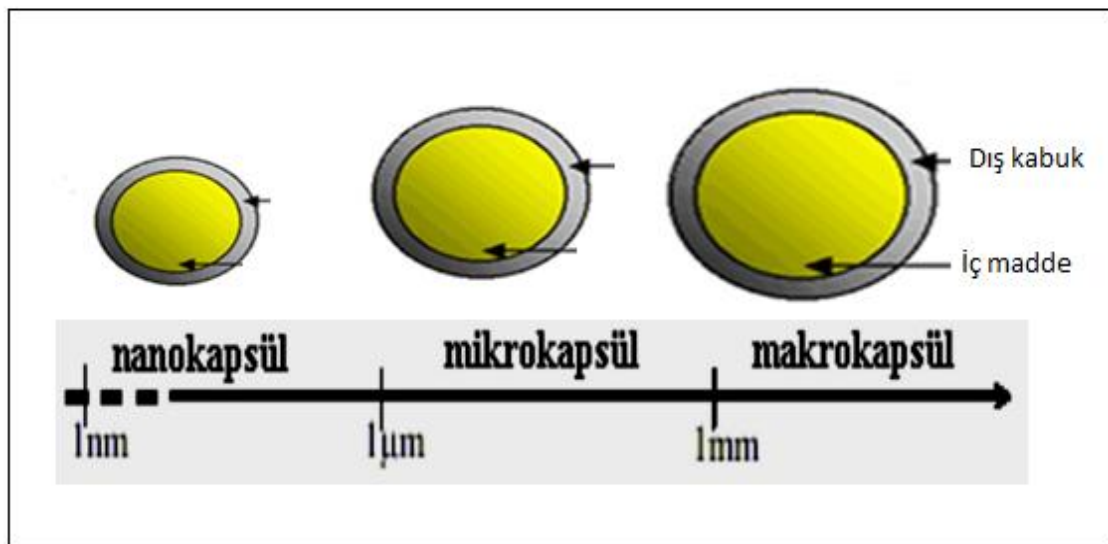
Yan ve Liang (2008); DSC ile çeşitli oranlarda NPG, PE ve TAM içeren tek, ikili ve üçlü sistemlerin faz değişim ısıları ve faz değişim sıcaklıkları üzerine çalışmışlar ve NPG-PE-TAM sisteminde NPG oranı %80-90 olduğu zaman faz değişim ısısının 73,4 J/g, faz değişim sıcaklığının 24 °C olduğunu, NPG-PE ve TAM-NPG ikili sistemleri için NPG oranı %10 olduğunda faz değişim sıcaklıklarını sırasıyla; 41,1 °C ve 39,7 °C olarak bulmuşlardır. Bo ve ark., (2010) kalorimetrik metotla önemli bir katı-katı FDM olan 2-amino-2-metil-1,3-propadiol'ün ısı özelliklerini incelemişlerdir. Sırasıyla katı-katı ve katı-sıvı faz değişim sıcaklıklarını 78,1 ve 107,5 °C, faz değişim entalpilerini ise 23,9 J/g ve 209,9 J/g olarak ölçmüşlerdir.

Hailot ve ark (2011), katı katı FDM özelliğindeki polialkoller üzerine en son çalışmalardan birini yürütmüşlerdir. Bu çalışmada TAM'ın ısı özelliklerini test ederek yüksek sıcaklık uygulamaları için kullanılabileceğini incelemişlerdir. Ayrıca TAM'ın aşırı soğuma davranışı gösterdiğini ve bu davranışın elimine edilmesi için çekirdekleştirme ajanlarının kullanılabileceğini rapor etmişlerdir. Mishra ve ark (2012).

Gibbs serbest enerjisini tahmin eden basit bir termal yazılım kullanarak PE-PG-NPG sisteminin faz diyagramını ve termodinamik özelliklerini rapor etmişlerdir (Mishra ve ark. 2012). Ayrıca PE-PG, PG-NPG, PE-NPG ikili sistemlerinin önce yapılan deneysel verilerden yararlanarak kabaca faz diyagramlarını çizmişler ve PE-PG-NPG üçlü sisteminin ilk defa çeşitli uygulamalar için elzem olduğunu ileri sürmüşlerdir (Mishra ve ark., 2012).

2.3. Mikrokapsülleme ve Mikrokapsüllerde Faz Değişimi

Mikrokapsüller, katı, sıvı malzeme damlaları yada bireysel partiküllerin mikrometreden milimetre aralığına kapsüller üretmek için polimerik malzemenin sürekli bir film ile çevrelendiği yada kaplandığı bir süreçtir. Kapsüller nano, mikro ve makro olmak üzere üç boyutta bulunabilirler. Bu kapsüller çekirdek ve dış kabuk olmak üzere iki kısımdan oluşurlar ve şekil olarak düz ve küresel olabilirler. (Ghosh,2006). Şekil 2.2’de boyutlara göre kapsül tipleri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Boyutlara Göre Kapsül Tipleri (Konuklu, 2008).

Mikrokapsülasyonun amaçları;

- i. Kimyasal kararlılık göstermek.
- ii. Çevre koşullarının olumsuz etkilerinden korumak .
- iii. Sıvıları katı madde formunda tutarak taşınmasını sağlamak.
- iv. İstenmeyen tat ve kokuyu gizlemek.
- v. Kullanım ömrünü uzatmak.
- vi. Kontrollü ve amaca yönelik salınımı gerçekleştirmek.
- vii. Uçucu maddelerde buharlaşmayı en aza indirmek mümkünse engellemek.

Mikrokapsülleme bir çok alanda kullanılabilir. Örneğin antikorlar, bakteriler, boyalar, pestisitler, mürekkep,esanslar v.b. malzemeler de antibiyotik, antikanserojen, analjezik, vitamin, peptit-protein, enzim ve hormonlar gibi farklı farmakolojik gruplara ait etkin maddeler mikrokapsüllenebilirler.

Mikrokapsülleme işleminde kabuk maddeler; hidrofilik, hidrofobik, doğal ve sentetik özellikteki polimerler arasından seçilebilirler. Sentetik polimerlere; Akrilik polimerler, polietilen glikol (PEG), poliüretanlar, polistiren, polivinil alkol(PVA), selüloz ve türevleri örnek olarak verilirken Doğal polimerlere; arap zıncı, albumin, aljinat, kitosan, jelatin, kollajen, pektin örnek olarak verilebilir. (Erkmen, 2013).

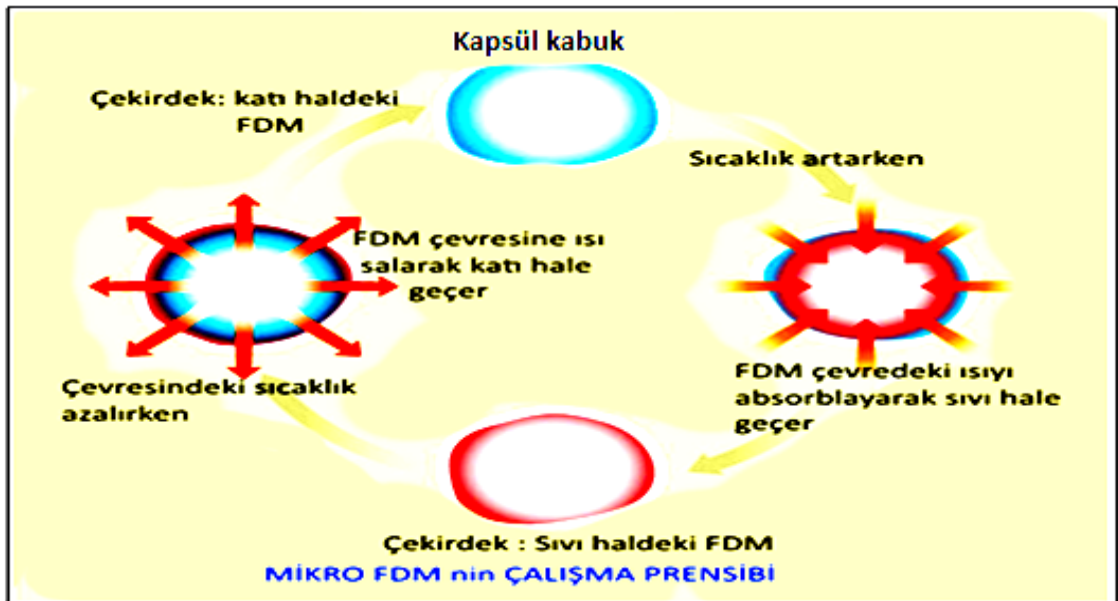
Mikrokapsülleme işleminde kabuk materyali seçilirken çekirdek malzemenin fiziksel özellikleri de dikkate alınmalıdır. Çünkü çekirdek ve kabuk materyalinin birbiriyle uyumlu olması gerekir. Kabuk materyali hidrofilik seçilmiş ise, çekirdek materyali de hidrofilik olmalıdır. Yapısal kararlılık, düşük reaktivite, yeterli ısı iletkenlik, sıkışma sırasında sızdırmazlık, iyi bir esneklik gibi gereksinimleri kabuk materyali karşılamalıdır (Fang ve ark., 2008).

Faz değişim maddesinin (etken çekirdek) polimer bir kabuk altında nano, mikro, ve makro boyutlarda bulunmasına mikrokapsülleme denir. Mikrokapsülleme yöntemi faz değişim maddelerinin tekstil endüstrisinde kullanımı açısından pek çok avantaj sağlamaktadır. Mikrokapsülleme yöntemi, ısı iletim katsayısı düşük olan FDM'nin ısı iletim katsayısının artırılması açısından da önemli avantajlar sağlamaktadır. Mikrokapsülleme ile maddelerin yüzey-hacim oranı artırılmış olduğu için ısı transfer özellikleri geliştirilebilir (Boan, 2005). Mikrokapsülleme ile sıvı fazdaki FDM'nin

mikro boyutta paketlenerek yapıdaki kalıcılığı da sağlanmış olacaktır (Zou ve ark., 2004).

Boan (2005) ve Mattila (2006), Dış kabuk maddesinin ısıyı iyi iletmesi gerektiğini ve FDM'nin mümkün olduğunca çok basınca dayanıklı olması gerektiğini belirtmişlerdir. Yapılan çalışmalara göre, mikro FDMler'in faz değiştirme sırasında genişlemekte ve büzülmeekte olduğu, katılaşma sonrasında mikro FDM'in yüzeyinde çukurlar oluştuğu ve bu çukurların, duvar maddesinin çekirdek maddesine göre daha az oranda büzülmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir (Mattila, 2006). Yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalar için, ısıl kararlılığı iyi olan kabuk maddeleri kullanılmalıdır. Mikro FDM'nin ısıl kararlılığı antioksidant ve ısıl stabilize edici kullanılarak artırılabilir.

Tanecik boyutu ve mikrokapsülleme yöntemi, mikrokapsüllerin faz değiştirme sıcaklıklarını etkilemektedir. Mikro FDM'nin erime katılaşma sıcaklıkları arasındaki fark tanecik boyutu küçüldükçe artmaktadır. Tanecik boyutu arttıkça da mikrokapsülün faz değiştirme sıcaklığı FDM'nin faz değiştirme sıcaklığına yaklaşmaktadır. Ayrıca tanecik boyutundaki artış mikro FDMler'in ısı depolama kapasiteleri ile de ilgilidir. Tanecik boyutunun artması ile entalpi değerleri artış göstermektedir (Boan, 2005; Alay, 2010). Şekil 2.3.'de mikro FDM'nin çalışma prensibi verilmiştir.



Şekil 2.3. Bir mikroFDM'nin enerji depolama sistemindeki prensibi (Anonim,2013)

2.3.1 Mikrokapsüllemenin Kullanım Alanları

Mikro/nano FDM' lere yönelik ilgi her geçen gün artmaktadır. Mikro/nano FDM' ler bir çok uygulama alanı bulmuşlardır. Bu uygulama alanlarından bazıları inşaat tekstil, sağlık sektörü gibi büyük öneme sahip alanlardır.. Çizelge 2.3' de FDM içeren mikro/nano kapsüllerin kullanım alanları ayrıntılı bir biçimde gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Mikro/nano ölçekte kapsüllenmiş FDM'lerin kullanım alanları

Teknik Uygulamalarda	İleri Teknoloji Uygulamalarında	Sağlık Alanında	Tekstil Alanında	Gıda Alanında
Beton ya da sıva malzemesi içine katılarak binalarda sıcaklık dalgalanmalarını azaltmak amacıyla (Chahroudi, 1981)	Dizüstü bilgisayarlar gibi elektronik cihazların soğutulması amaçlı geliştirilen ısı absorplama özellikli boyalarda (Fitch ve Hamburg, 2001)	Ortopedik destek maddelerinde (Allenberg ve Scholz, 2001)	Soğuğa karşı ısıtma, sıcaklığa karşı serinletme özellikteki kumaşların üretiminde (Sarier ve Önder, 2007, Harlan 1991)	Dondurulmuş gıdaların taşınmasında (Colvin vd., 1993).
Zemin ve tavan yapımalzemelerine katılarak bina için iklimlendirilmesinde (Pause, 2001)	Uçak fren disklerinde kullanılan ve yüksek oranda enerji absorplayan gözenekli karbon maddelerde (Moseley vd., 2001)	Sıcaklığa duyarlı Kan, organ ve ilaçların taşınması için nakilleri için kullanılan muhafaza kaplarında (Salyer ve ark.,2002)	Yalıtkan ayakkabı tabanları ve pedleri (Colvin, 1997),	Sebzelerin taşınmasında (Johntson vd., 2008)
Elektronik parçaların soğutulmasında Yüksek hız makineleri için sıvı soğutma sistemlerinde (Whitney ve ark., 1992)	Mesaj için görünmez işaretler ve tanıma (teşhis) sistemlerinde (Lawandy ve ark., 2002)	Travmaya maruz kalan bölgelerin körelmesine karşı korumayı arttırmak için vücut zırhlarında (Colvin, 2002),	Soğuk dalış giysileri (Nuckols vd., 2000), Yangın giysileri, dalış kıyafetleri, Askeri uniformalar, eldivenler (Lee,2002),	Hastanelere ve okullara yemeklerin sıcak şekilde taşınmasında (Shim vd., 2001)
Bitki ve tohumların düşük sıcaklığa karşı korunmasında (Colvin ve Cartwright, 2000)	Hassas elektronik parçalar ve diğer teknik cihazlar için aktif soğutma sistemlerinde (Hayes, 2002)	Yataklak hasta yataklarının Serinletilmesinde (Lachenbruch ve Barnett, 2003)	Deri ürünleri (Painter, 2000; Robinson vd., 2001)	

2.3.2. Mikrokapsülasyon Teknikleri

Mikrokapsülasyon tekniğinin seçiminde, çekirdek ve kabuk materyalinin birbiri ile uyumu, istenilen partikül boyutu ve kabuk materyalinin geçirgenliği vb. özellikler önemlidir. İstenilen özelliğe göre uygun mikrokapsülasyon tekniği seçilmelidir. Çizelge 2.4 de yaygın olarak kullanılan kimyasal ve mekanik mikrokapsülasyon teknikleri verilmiştir

Çizelge 2.4. Yaygın olarak kullanılan mikrokapsülasyon teknikleri

Kimyasal Yöntemler	Mekanik yöntemler
Ara Yüzey Polimerizasyonu	Püskürterek Kurutma Yöntemi
Emülsiyon Polimerizasyonu	Soğutarak Kurutma Yöntemi
Misel Polimerizasyonu	Sıcak Eriyik Mikrokapsülasyonu
Radikal Zincir Polimerizasyonu	Santrifuj Yöntemi
Polikondenzasyon Polimerizasyonu	Rotasyonel Süspansiyon Ayırma
<i>İn-Stü</i> Polimerizasyonu	
Faz Ayrımı Metodu (Koaservasyon)	
Basit Koaservasyon	
Kompleks Koaservasyon	
Süperkritik Akışkan Yöntemi	
Moleküler Kapsülleme Yöntemi	

2.3.2.1. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu sulu ortamında gerçekleşen bir polimerizasyon yöntemi olup suda çözünmeyen veya çözünürlüğü çok az olan bir monomerin su içinde emülsiyon halinde dağıtılarak polimerleştirilmesine denir. Monomer emülsiyon yapıcı bir madde yardımı ile bu ortamda dağılır. Başlatıcı olarak suda çözünebilen bir madde kullanılır. Emülsiyon yapıcı; yüzey aktif bir madde olup, molekül yapısında hidrofil ve hidrofob gruplar içerir. Emülsiyon yapıcı maddenin moleküllerinin büyük bir kısmı, misel denilen küçük kolloidal tanecikler oluşturmak için toplanırken küçük bir kısmı ise suda moleküler halde çözünür. Çözeltideki emülsiyon yapıcı moleküller ile miseller

arasında dinamik bir denge kurulur. Emülsiyon yapıcının miktarı monomere göre arttırıldığı takdirde daha küçük boyutlarda ve büyük miktarlarda misel tanecikleri oluşturulabilir. (Anonim, 2008).

Emülsiyon polimerizasyonu, yüzey aktif maddeler varlığında oluşturulan miseller içerisinde yürür. Bundan dolayı polimerizasyon kinetiği olarak da süspansiyon polimerizasyonundan farklıdır. Emülgatörler anyonik, katyonik, non-iyonik, amfoterik veya polimerik olabilir. Oluşan miseller karıştırma ile sürekli fazda (genellikle su) eş boyutlu olarak dağıtılır. Emülsiyon polimerizasyonun diğer proseslerine göre avantajlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

- i. Yüksek polimerizasyon hızı ile büyük molekül ağırlığına sahip polimer elde edilir.
- ii. Düşük sıcaklıklarda çalışıldığından reaksiyon adımları kontrol edilebilir.
- iii. Ortamın vizkozitesi düşük olacağından madde, ısı transferi kolay olur.
- iv. Daha güvenli bir çalışma ortamı sağlar.
- v. Seri bir üretim yapılabilir. Üretilen polimerler ayırma yöntemine gerek kalmadan doğrudan kullanılabilir.
- vi. Dağıtıcı olarak su kullanılması hem ekonomik yönden hemde güvenlik açısından önemlidir.
- vii. Bir çok uygulamada doğrudan kullanılabilir. Örneğin yüzey kaplama ve boya (Alay, 2010).

Emülsiyon polimerizasyonunun dezavantajları;

- i. Yüzey aktif madde ve diğer polimerizasyon yardımcılarının polimer içerisinde kalması ve uzaklaştırılmasının zor olması,
- ii. Kurutmak işleminin yüksek enerji tüketimi gerektiren bir uygulama olması (Alay, 2010).

Emülsiyon polimerizasyon ürünü olan latekslerin direk kullanımı için iki çeşit uygulama alanı mevcuttur. Bunlar orijinal koloidal çözelti ve film formlarıdır. Orijinal lateks çözeltilerinden su buharlaştırılarak lateks filmler elde edilir. Bu filmler kağıt, kaplama, boya, yapıştırıcı, tekstil vb. alanlarda kullanılır (Akgün, 2010).

FDM' lerin mikro yada nano ölçekte kapsüllenmiş halde kullanılması ısııl enerji depolama uygulamalarına önemli derecede katkı sağlamaktadır. Kullanılan metoda ilişkin deneysel parametreler (başlatıcı türü, miktarı, yüzey aktif maddesinin türü, miktarı, sıcaklık, çapraz bağlayıcı miktarı, türü, reaksiyon süresi vb.) için optimum şartların belirlenmesi bu alanda yapılan çalışmaların detayını oluşturmaktadır.

3. LİTERATÜR ÖZETLERİ

Fang ve ark. (2008), *n*-oktadekanı in-sitü polimerizasyon metoduyla polistiren kap içerisinde nano ölçekte kapsüllemeyi başarmışlardır. Kapsüllerin morfolojisi, kimyasal ve ısı özellikleri TEM, FT-IR, XRD, DSC, TG ile karakterize edilmiştir. Üretilen nano kapsüllerin 100 nm-123 nm aralığında düzgün kürelerden oluştuğu gözlenmiştir. ve polimerizasyon reaksiyonu FT-IR analizi ile ve nano kürelerin hem ısı kararlılıkları ise TG analizi ile belirlenmiştir.

Önder ve ark. (2008), kompleks koaservasyon yöntemiyle arap zımkı / jelatin karışımı içerisinde hekzadekan, oktadekan ve nanodekan'ı kapsüllemişlerdir. Sırasıyla bu kapsüllerin ısı enerji depolama kapasitelerini 144,7 J/g, 165,8 J/g ve 57,5 J/g ölçmüşlerdir. Üretilen kapsüllerin dokuma kumaşlarına entegre ederek referans kumaşlara göre ısı depolama kapasiteleri 2,5-4,5 kat aralığında arttığını rapor etmişlerdir.

Alay ve ark. (2009), *n*-hekzadekan'ı farklı tip polimerler (PMMA, PBA ve PEA) içerisinde kapsülleyebilmişlerdir. Salaün vd. (2008), mikro FDM içerisinde nano boyutlu polimer tanecikleri yerleştirerek yapı ve ısı-mekanik özelliklerdeki değişimleri araştırmışlar.

Gacia ve ark. (2010), jelatin/arap zımkı ve deniz yosunu/ arap zımkı kabuk malzemeler içerisinde parafin (Rubirtherm RT 27) kapsüllemişlerdir. Üretilen mikro kapsülleri morfolojik ve ısı olarak karakterize etmişlerdir. Kapsül çaplarının ortalama 104 nm olduğunun ve bu kapsüllerin dört aşamalı ısı bozulma davranışı gösterdiklerini ve ısı enerji depolamada önemli bir kullanım potansiyeline sahip olduklarını rapor etmişlerdir.

Luz ve ark. (2010), stiren(St)-metilmetakrilat(MMA) kopolimeri içerisinde parafini mikro ölçekte kapsüllemiş ve karakterize etmişlerdir. Stiren/MMA kütle oranının polimerizasyon hızını ve süresini ve etkilediğini gözlemlemişlerdir.

Shirin-Abadi ve ark. (2011), *n*-hekzadekan çekirdekli metilmetakrilat kabuklu nanoFDM kapsüller üetmişlerdir. Salaün ve ark.,(2011), arayüzey polimerizasyon

metodunu kullanarak poliüretan-poliüre kabuk içerisinde xlitol içeren kütlege % 73 oranda kapsülleyebilmişlerdir.

Li ve ark. (2012), jelatin arap zımkı, poliüretan ve stiren kabuk malzemeleri ile kompleks koaservasyon, ara yüzey polimerizasyonu ve süspansiyon polimerizasyonu ile bir seri mikroFDM üretmişlerdir.

Qiu ve ark. (2013), poli n-butil metakrilat-ko-metakrilik asit kabuk içerisinde parafin waks kapsülleyerek karakterize etmişlerdir. Üretilen kapsüllerin faz değışim entalpisini 130,3 J/g olarak ölçmüşler ve ısıl döngü sonrasında bu ısı değeriinde önemli bir azalmanın olmadığını rapor etmişlerdir.

Wang ve ark. (2014), polimetil PMMA kabuk malzeme içerisinde eikosanoik asit-stearik asit (EA-SA) ötektik karışımını UV-foto başlatıcı emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile nano boyutta hazırlamış ve karakterize etmişlerdir. Kapsüllerin ortalama çapını 46 nm ve maksimum kapsülleme oranını da %68,8 olarak tespit etmişlerdir. Kapsüllerin erime sıcaklığı ve erime gizli ısını 56,9 °C derece ve 126,4 J/g olarak bulmuşlardır. Bununla birlikte kapsüller üzerine uyguladıkları ısıl döngü testinin iyi bir ısıl ve kimyasal kararlılığa sahip olduklarını gözlemlemişlerdir.

Tumirah ve ark. (2014), stiren-metilmetakrilat kopolimer kabuk içerisinde n-oktadekan'ı in-stü polimerizasyon metoduyla nano boyutta kapsüllemişlerdir. Üretilen nano kapsüllerin 25,5 °C derece de eridiğini ve 107,9 J/g erime gizli ısına sahip olduğunu görmüşlerdir. Bunun yanı sıra TG analizi ile bu nano kapsüllerin iki ayrı basamakta bozunduğunu ve 360 ısıl döngü sonrasında iyi bir kimyasal ve ısıl kararlılığa sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Konuklu ve ark. (2014 a), ısıl enerji depolama amacıyla kaprilik asidi üç farklı kabukla kapsülleyerek mikrokapsül üretmişlerdir. Kabuk malzeme olarak üre-formaldehit reçine, melamin-formaldehit reçine, üre+formaldehit- melamin reçine kullanmışlardır. Kapsülleme işlemi koaservasyon metoduyla gerçekleştirilmiştir. 200 nm-1.5 µm çap aralığında üretilen bu mikrokapsüllerin 93,9 J/g faz değışim erime entalpisine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir.

Konuklu ve ark. (2014b), in-stü polimerizasyon tekniğini kullanarak poli (üre-formaldehit) ve poli(melamin-üre-formaldehit) kabuk malzemeler içersinde kaprilik asiti kapsüllemişlerdir. FTIR, SEM, TGA ve DSC teknikleri ile üretilen mikro FDM'leri karakterize etmişlerdir. 0,28 µm ortalama çap dağılımına sahip bu kapsüllerin erime sıcaklığını 33 °C derece ve gizli ısı enerji depolama kapasitesini 88 J/g olarak tespit etmişlerdir.

Makuta ve ark. (2015) ksilitol'ü (bir şeker alkol birleşigi) emülsiyon polimerizasyon metodunu kullanarak siyanoakrilat kabuk malzeme içersinde kapsüllemişlerdir. Ortalama 35 µm çapına sahip kapsüllerin %58,6 oranında ksilitol içerdigi ve 115 J/g'lık bir faz değişim ısınını depolayabildiklerini görmüşlerdir.

Yukarıdaki literatür özetine bakıldığında, mikrokapsüllerin üretiminde kullanılan polimerizasyon metodu, çapraz bağlayıcı türü, monomer türü, yüzey aktif madde türü, miktarı, çekirdek/monomer oranı, karıştırma hızı ve sıcaklık gibi temel faktörlerin üretilen mikrokapsüllerin enerji depolama, ısıl ve mukavet özelliklerine önemli derece etki ettiği sonucu çıkarılabilir. Bununla birlikte, çalışmada seçilen poliöl ve ikili ötektik karışımlarının PAA polimer kabuk malzemeler içersinde kapsüllenmesine dair literatürde herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu bağlamda, bu tez çalışması kapsamında:

i) Tezde öncelikle, çekirdek madde olarak kullanılan söz konusu, poliollerin faz değişim sıcaklıklarını daha düşük değerlere çekerek kullanım alanlarını genişletmek amacıyla ötektik karışımları hazırlanmıştır. İlk kez bu tez kapsamında hazırlanan 3 farklı ötektik poliöl karışımı için ötektik bileşim oranı, ötektik faz değişim sıcaklığı ve ısıl enerji depolama kapasiteleri ölçülmüştür.

ii) Çözelti polimerizasyon metodunu kullanarak erime sıcaklıkları birbirinden farklı üç tür poliöl ve 3 adet ötektik karışımı PAA polimer kabuklar içersinde 6 farklı monomer/FDM oranında kapsüllenerak yeni tip mikro/nano FDM ilk kez bu tez kapsamında üretilmiştir.

iii) Mikro/nano kapsüllerin üretimi esnasında maksimum FDM kapsülleme oranına, dar bir partikül çap dağılım aralığına ve düzgün yapıli kapsüllere ulaşabilmek için çapraz bağlayıcı türü, yüzey aktif madde türü, miktarı, çekirdek/monomer oranı,

karıştırma hızı, sıcaklık ve süre gibi temel parametreler, yapılacak ön denemelerle optimize edilmiştir.

iv) Üretilen her bir mikro/nano FDM'nin; kütlece kapsülleme oranı, morfolojileri (geometrik profili), ortalama partikül çap dağılımı, faz değişim (erime ve katılaşma) sıcaklıkları, faz değişim (erime ve katılaşma) entalpileri (enerji depolama kapasiteleri), ısınma periyodu süresince sıcaklık-zaman değişimi, soğuma periyodu süresince sıcaklık-zaman değişimi, enerji depolama ömürleri (enerji depolama güvenilirlikleri), ısıl kararlılıkları, kimyasal kararlılıkları ve ısıl iletkenlikleri karakterize edilmiştir.

4. MATERYAL ve METOD

4.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tez kapsamında, 3 farklı poliol ve bunlardan hazırlanan 3 ayrı ötektik karışım PAA kabuk polimer içerisinde üç farklı monomer/FDM oranında kapsüllenenek toplam 6 adet mikro/nano kapsül üretilmiştir. Seçilen bu FDM'lerin kısa adlandırılmaları Çizelge 4.1'de verilmiştir

Çizelge 4.1. Kapsüllenen polioller, ötektik poliol karışımları ve kabuk malzeme olarak kullanılan Polimerler

Çekirdek malzeme olarak kullanılan FDM	Polimer Kabuk Malzeme
Neopentil glikol (NPG)	PAA
Neopentil alkol (NPA)	PAA
Pentagliserin (PGLS)	PAA
(%75 NPG-%25 PGLS) ÖK	PAA
(%70 NPA-%30 NPG) ÖK	PAA
(%65 NPA-%35 PGLS) ÖK	PAA

4.2. Mikro/nano kapsül üretimi öncesi optimum deneysel şartların belirlenmesi

Mikro/nano kapsüllerin üretimi esnasında dar bir partikül çap dağılım aralığına, maksimum FDM kapsülleme oranına ve düzgün yapıli kapsüllere ulaşabilmek için çapraz bağlayıcı türü, yüzey aktif madde türü, miktarı, çekirdek/monomer oranı, karıştırma hızı, sıcaklık ve süre gibi temel parametreler optimize edilmiştir.

4.3. Ötektik poliol karışımlarının hazırlanması

Ötektik bileşimli poliol karışımlarının hazırlanmasında ve karakterizasyonunda sırasıyla aşağıda verilen işlem basamakları izlendi:

- i) Öncelikle bileşenler arasındaki ötektik bileşim oranı Schroder eşitliği ile teorik olarak hesaplandı.
- ii) Bu teorik oranın altında ve üzerinde olmak üzere farklı bileşim yüzdelerinde karışımlar hazırlandı.
- iii) Farklı yüzde bileşime her bir karışımın DSC termogramları alındı. Termogramda faz değişimini gösteren ikili pik veya omuzlu pik hali ötektik olmayan ikili karışım, tek pik hali sadece ötektik oranlı karışım olarak değerlendirildi. Ancak, poliollerin bir kısmı katı-katı faz değişim pikine de sahip olduğundan bu tip parafinlerin ötektik karışımı da iki ayrı (biri katı-katı faz değişimini, ana pik ise katı-sıvı faz değişimini temsil etmek üzere) DSC piki verebilmektedir.
- iv) Ötektik karışımın faz değişim sıcaklığı ve faz değişim entalpileri DSC analiz tekniğine ilişkin yöntemlerle belirlendi.

4.4. PAA Kabuklu Poliol ve Ötektik Bileşimli Poliol Karışımı İçeren Mikro/Nano Kapsüllerin Sentezi

Burada örnek olarak, monomer/FDM oranının 1:1 seçilerek PAA/NPG (1:1) mikro/nano kapsüllerin sentezine yönelik sentez işlemi anlatılmıştır. 500 mL'lik 3 boyunlu bir reaksiyon balonuna; 50 mL su, 3 g NPG ve yüzey aktif madde olarak 2 mL uygun bir surfaktant ilave edildi. Karışım uygun bir sıcaklıkta uygun sürede ve en uygun karıştırma hızında mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Bu işlem sonrasında reaksiyon balonuna 9 g akrilik asit monomeri damla damla ilave edildi. Bu işlemin hemen ardından reaksiyon ortamına çapraz bağlayıcı olarak 10 mL su içerisinde çözülmüş uygun bir başlatıcı (0,3 g) ve polimerizasyon işleminin yavaş ve kararlı ilerlemesi için uygun bir madde (0,05 g) damla damla ilave edildi. Polimerleşme işlemi gerçekleştirilmesi için reaktanlar belli bir süre ile karıştırıcı yardımıyla yine uygun bir sıcaklıkta uygun sürede ve en uygun karıştırma hızında ve azot atmosferi altında karıştırıldı (Şekil 4.1). Ürün yüksek viskoziteye ulaştığında (karıştırma işlemi

güçleştğinde) karıştırma ve ısıtma işlemine son verildi. Elde edilen ürün süzülerek petri kabına alındı. Deiyonize su ile 3 kez yıkanan ürün oda sıcaklığında çeker ocakta 1 haftalık süre bekletilerek suyun buharlaşması sağlandı.



Şekil 4.1. PAA kabuklu ve poliöl veya ötektik bileşimli poliöl karışımı içeren mikro/nanokapsüllerin sentezi için oluşturulan deney düzeneği

4.5. Karakterizasyon Basamakları

4.5.1. Kimyasal Karakterizasyon

Üretilen mikro/nano FDM kapsüller Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi (FT-IR) spektroskopisi yöntemi ile karakterize edildi. Karakterizasyon işlemi bölümümüzde mevcut JASCO 430 model bir FT-IR cihazı ile gerçekleştirildi. Analizlerde KBr ile disk oluşturma yöntemi kullanıldı. Spektral veriler $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında elde edildi.

4.5.2. Morfolojik Karakterizasyon

Üretilen mikro/nano taneciklerin kapsüllenen FDM'nin faz değişim sıcaklığının üzerinde erimemesi polimerizasyon reaksiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin temel göstergesidir. Küresel kapsüllerin düzgünlüğü ve bu kürelerin tüm yapı içerisindeki dağılımı Polarize Optik Mikroskopla (POM) ve Taramalı Elektron Spektroskopisi (SEM) ile belirlendi. POM analiz işlemi bölümümüz Fizikokimya araştırma laboratuvarında mevcut POM cihazı (LEICA DM EP) ile yapıldı. SEM morfoloji analizleri; LEO 440 model cihazla Erciyes Üniversitesi, Teknoloji Araştırma ve Uygulama merkezinde hizmet alımı karşılığında yapılmıştır. Analizler öncesi numunelerin yüzeyini iletken hale getirmek için C-Au-Pd alaşımı ile kaplanmıştır.

4.5.3. Ortalama Partikül Çap Dağılımının Belirlenmesi

Toz haline getirilmiş mikro/nano kapsüllerin parçacık boyut aralığı ve parçacık boyut dağılım diyagramları bölümümüz Polimer Kimyası araştırma laboratuvarında mevcut Malvern Marka MS2000E model PSA cihazı ile belirlenmiştir. Parçacık boyutu ölçümü öncesi mikrokapsüller su içerisine karıştırılıp homojenizatör ile 10.000 devir/dakika hızda 60 dakika karıştırılmıştır. Böylece, kapsüllerin kümeleşmesi sonucu oluşan büyük partiküllerin dağıtılmasına çalışılmıştır.

4.5.4. Isıl enerji depolama özelliklerinin ölçülmesi

Faz değişim sıcaklığı ve faz değişim entalpisi mikro/nano kapsüllerin enerji depolama amaçlı kullanımı öncesinde yapılacak seçimde dikkate alınan önemli iki parametredir. Bu sebeple, üretilecek mikro/nano kapsüller içerisindeki FDM'nin erime, katılaşma sıcakları ve entalpileri Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) tekniği ile ölçüldü. Analizler bölümümüz Fizikokimya araştırma laboratuvarında mevcut Perkin Elmer JADE model DSC cihazı ile gerçekleştirildi. Analiz işlemleri için öncelikle cihaz saf indium ile kalibre edildi. 5-10 mg mikro/nano kapsül örneği alınıp 40 mL/dakika akış hızındaki azot atmosferi altında 3 °C/dakika ısıtma ve soğutma hızıyla aralığında

gerçekleştirildi. Mikro/nano kapsüllerin faz değişim sıcaklığı belirlenirken, DSC programı sayesinde maksimum eğimi elde edecek şekilde DSC pikine teğet çizilerek ve teğetin temel çizgiyi (base line) kestiği noktaya karşılık gelen sıcaklık değeri faz değişim sıcaklığı olarak alındı. Faz değişim entalpisi ise, yine program sayesinde DSC pikinin altında kalan alanın integrasyonu ile belirlendi. DSC işlemleri üretilecek her mikro/nanoFDM numunesi için 3'er kez tekrarlandı ve faz değişim sıcaklıkları ve faz değişim entalpileri için ortalama değerler kaydedildi.

4.5.5. Enerji Depolama Güvenirlikleri (Enerji Depolama Ömürleri)

Üretilen mikro/nano kapsüllerin ısı enerjisi depolama ömürlerinin belirlenmesi amacıyla ürünler, faz değişim sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklığa kadar ısıtıldı ve hemen ardından faz değişim sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa kadar soğutuldu. Ardışık olarak 5000 kez tekrarlanan bu işlemler bölümümüz Fizikokimya araştırma laboratuvarında mevcut BIOER-TC-25/H model bir ısı döngü cihazı (thermal cycler) kullanılarak yapıldı. Isıl döngü sonrası mikro/nano kapsüllerin faz değişim sıcaklıkları ve entalpileri DSC analizi ile (aynı ısıtma ve soğutma hızlarında) tekrar ölçüldü. Üretilen mikro/nano kapsüllerin ısıl güvenirliliği ya da ısı enerjisi depolama ömürleri ısıl döngü öncesinde ve sonrasında elde edilen DSC bulguları değerlendirilerek belirlendi.

4.5.6. Kimyasal Kararlılık

Üretilen kapsüllerin ardışık ısıtma ve soğutma işlemi sonrasında kimyasal yapılarında herhangi bir değişim olup olmadığını belirlemek amacıyla, tekrar FT-IR analizleri yapıldı. Elde edilen bulgular ısıl döngü öncesi FT-IR spektrumları ile karşılaştırılarak ısıl döngü sonrası kimyasal yapılarında herhangi bir değişimin olup olmadığı görüldü.

4.5.7. Isıl Kararlılık

Üretilen mikro/nano kapsüllerin ısı bozunma sıcaklıklarının belirlenmesi için Termogravimetrik Analiz (TGA) yöntemi kullanıldı. Mikro/nano kapsüllerin TGA analizleri, Erciyes Üniversitesi, Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde mevcut PERKIN-ELMER TGA7 model cihaz ile hizmet alımı şeklinde gerçekleştirildi. Cihaz kalsiyum oksalat ile 25 °C'den 600 °C'ye kadar artan sıcaklıkta, durgun hava atmosferinde 10 °C/dakika ısıtma hızında kalibre edilmiştir.

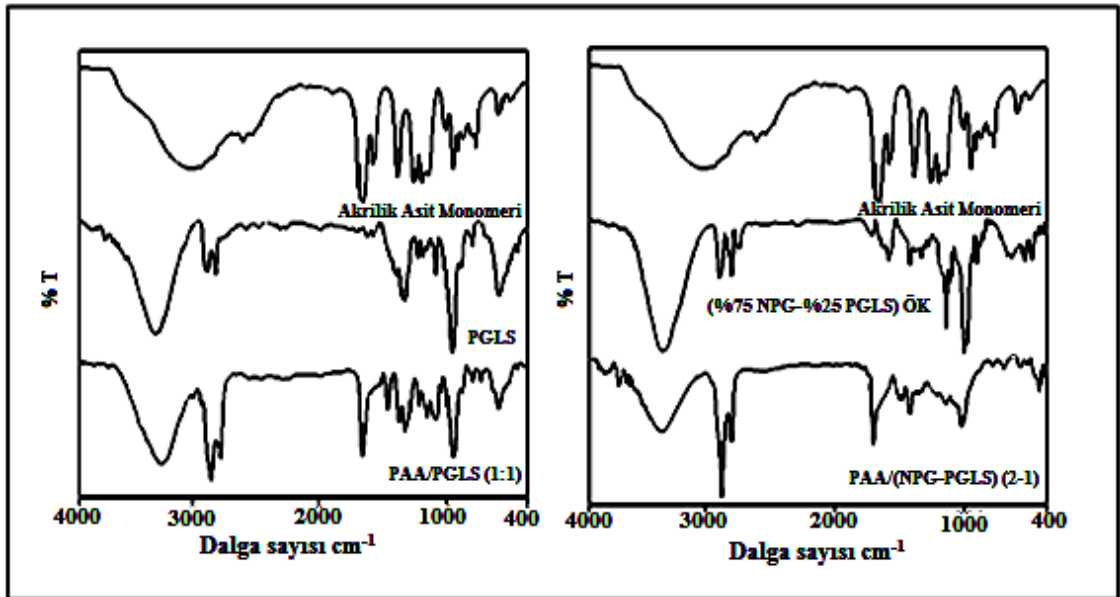
4.5.8. Isıl İletkenlik Değerlerinin Ölçülmesi

Üretilen mikro/nano kapsüllerin ısı iletkenlikleri bölümümüz Fizikokimya araştırma laboratuvarında mevcut KD2 Pro model ısı iletkenlik ölçüm cihazı ile ölçüldü. 10 g örnek bir cam tüpe konarak ısı iletkenlik cihazının ölçüm probuyla malzemenin sıkıca teması sağlandı. Ölçümler 3 kez tekrarlanıp ortalama sonuçlar kaydedildi.

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1 Poliol veya Poliol Ötektik Karışımı İçerikli PAA Polimer Duvarlı Üretilen Mikro/Nano Kapsüllerin FT-IR Analiz Bulguları

Söz konusu 3 farklı poliol ve bunlardan hazırlanan 3 farklı ötektik poliol karışımlarının PAA polimer kabuk malzeme içerisinde ayrı ayrı başarılı bir şekilde kapsüllendiğini göstermek amacıyla sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları alınmıştır. PAA/PGLS(1:1), PAA/(NPG-PGLS)(2:1) ürünlerine ait FT-IR spektrumları Şekil 5.1’de örnek olarak sunulmuştur. Burada, akrilik asit monomeri, NPG ve NPG-PGLS ötektik karışımına ait FT-IR spektrumları ürünlerle karşılaştırmak amacıyla verilmiştir. Bu spektrumlarda yer alan karakteristik piklere ilişkin değerlendirmeler ayrıca, Çizelge 5.1’de verilmiştir. Diğer ürünlere ve ürün bileşenlerine ait FT-IR spektrumları ise EK-1’de sunulmuştur.



Şekil 5.1. PAA/PGLS(1:1) ve PAA/(NPG-PGLS)(2:1) mikro/nano kapsüllere ait FT-IR spektrumları

Çizelge 5.1. Akrilik asit, PGLS, NPG-PGLS ötektik karışımı, PAA/PGLS(1:1) ve PAA/(NPGPGLS)(2:1) ürünlerine ait FT-IR spektrum bulguları

FDM	Karakteristik spektrum bandları
PGLS	3344 cm^{-1} 'deki geniş pik; -OH grubu gerilme titreşim bandına aittir. 2946 cm^{-1} ve 2873 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler; -C-H gerilme titreşim bandıdır. 1452 ve 1399 cm^{-1} 'deki küçük pikler; -C-H eğilme titreşim bandıdır. 1149 ve 1020 cm^{-1} 'deki küçük pikler; -C-O grubuna ait gerilme titreşim bandına aittir. 660 cm^{-1} 'deki küçük pikler; asimetrik -C-H gerilme titreşim bandına aittir.
(NPG-PGLS) ÖK	3401 cm^{-1} 'deki geniş pik -OH grubu gerilme titreşim bandına aittir. 2960 cm^{-1} ve 2873 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler -C-H gerilmesine ait piklerdir. 1475 ve 1390 cm^{-1} 'deki küçük pikler; -C-H eğilme titreşim bandıdır. 1191 ve 1048 cm^{-1} 'deki küçük pikler; -C-O grubuna ait gerilme titreşim bandına aittir. cm^{-1} 'deki küçük pik -C-O grubuna ait gerilme titreşim bandına aittir. 680 cm^{-1} 'deki küçük pikler; asimetrik -C-H gerilme titreşim bandına aittir.
Akrilik asit monomeri	Maksimum dalga boyu 3061 cm^{-1} olan geniş ve büyük pik; -OH grubu gerilme titreşim bandına aittir. 2940 ve 2887 cm^{-1} 'deki küçük pikler; -C-H gerilme titreşim bandıdır. 1715 cm^{-1} 'deki büyük pik; karbonil (-C=O) grubuna ait gerilme titreşim bandına aittir. 1634 ve 1614 cm^{-1} 'deki orta büyüklükteki pikler vinilik -C=C- grubuna ait gerilme titreşimine aittir. 1432, 1235 ve 1240 cm^{-1} 'deki pikler; -C-H eğilme titreşim bandlarıdır. 1124 ve 1044 cm^{-1} 'deki pikler; karbonil grubundaki -C-O gerilme titreşim bandına aittir.
PAA/PGLS (1:1)	PGLS'ye ait 3061 cm^{-1} pik -OH grubu gerilme titreşim bandı 3334 cm^{-1} dalga boyuna kaymıştır. PAA ve PGLS'deki -C-H gerilme titreşim bantları 2923 ve 2857 cm^{-1} dalga boyunda gözlenmiştir. PAA'ya ait karbonil (-C=O) gerilme titreşim bandı 1741 cm^{-1} 'de cm^{-1} dalga boyunda gözlenmiştir. 1634 ve 1614 cm^{-1} 'de gözlenen ve akrilik asit monomerinin vinilik -C=C- grubuna ait' orta büyüklükteki pikler kaybolmuştur. -C-H eğilme titreşim bandlarına ait pikler 1460, 1407, 1297 ve 1236 cm^{-1} 'de cm^{-1} dalga boylarında gözlenmiştir. -C-O gerilme titreşim bandına ait pik; 1160-1023 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. 666 cm^{-1} cm^{-1} 'deki pik; PAA ve PGLS'deki -C-H grubuna ait asimetrik gerilme titreşim bandıdır.
PAA/(NPG-PGLS (2:1)	Ötektik poliol karışımına ait 3401 cm^{-1} pik -OH grubu gerilme titreşim bandı 3418 cm^{-1} dalga boyuna kaymıştır. PAA ve ötektik poliol karışımındaki -C-H gerilme titreşim bantları 2926 ve 2854 cm^{-1} dalga boyunda gözlenmiştir. PAA'ya ait karbonil (-C=O) gerilme titreşim bandı; 1740 cm^{-1} dalga boyunda gözlenmiştir. Akrilik asit monomerinin vinilik -C=C- grubuna ait 1634 ve 1614 cm^{-1} 'deki orta büyüklükteki pikler kaybolmuştur. 1460, 1407, 1309 ve 1230 cm^{-1} 'deki pikler; -C-H eğilme titreşim bandlarına aittir. 1165-1039 cm^{-1} aralığındaki pikler; karbonil grubundaki -C-O gerilme titreşim bandına aittir. 626 cm^{-1} cm^{-1} 'deki pik; PAA ve ötektik poliol karışımındaki -C-H grubuna ait asimetrik gerilme titreşim bandıdır.

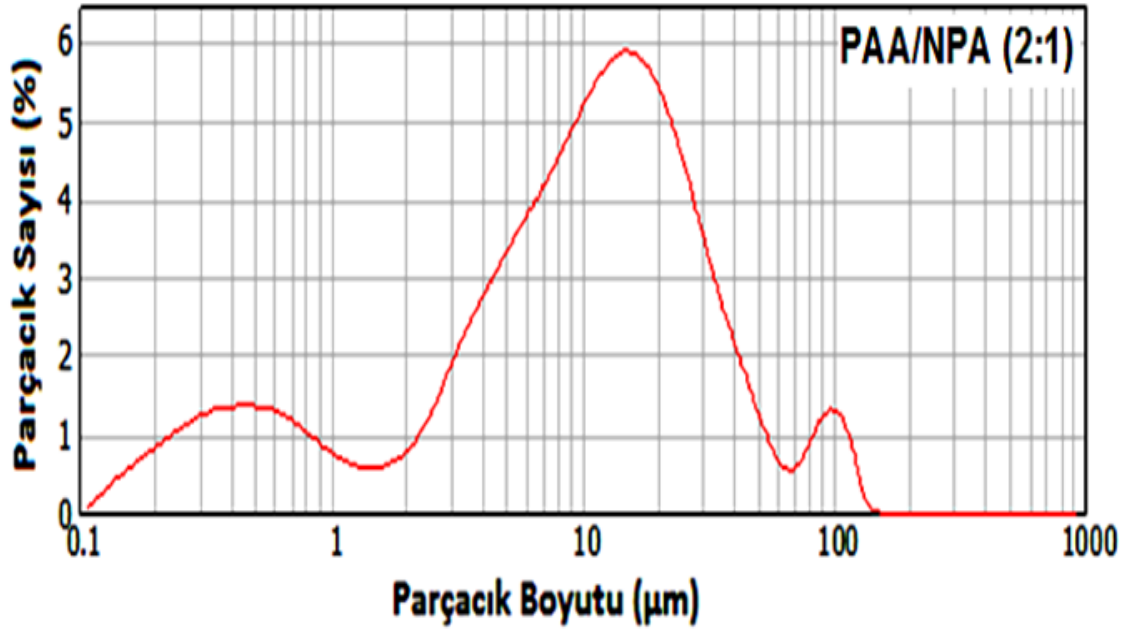
Tablodaki sonuçlara dayanarak aşağıdaki sonuçlara ulaşmak mümkündür.

- i) Ürünleri oluşturan bileşenler için elde edilen karakteristik piklerin bazılarının dalga boyu değerlerinde küçük kaymalar gözlense de üretilen mikro/nano FDM'ler için elde edilen spektrumlarda aynısı ile gözlenmiştir.
- ii) Beklenen karakteristik piklerin dışında ilave bir pik ya da piklerin gözlenmemiş olması beklenen polimer reaksiyonlarının (PAA oluşumu) dışında beklenmedik herhangi bir reaksiyonun meydana gelmediğini göstermiştir.
- iii) Akrilik asit monomerinde, 1634 ve 1614 cm^{-1} 'de vinilik C=C- grubuna ait gerilme titreşim bandlarına ürünlerin spektrumlarında rastlanmamıştır. Bu bandların kayboluşu, polimerizasyon reaksiyonunun söz konusu poliol veya poliol ötektik karışımı etrafında başarılı bir şekilde gerçekleştiği anlamını taşımaktadır.
- iv) Söz konusu diğer ürünler için oldukça benzer sonuçlar elde edilmesi nedeniyle burada ifade edilen yorumlar onlar için de geçerlidir.

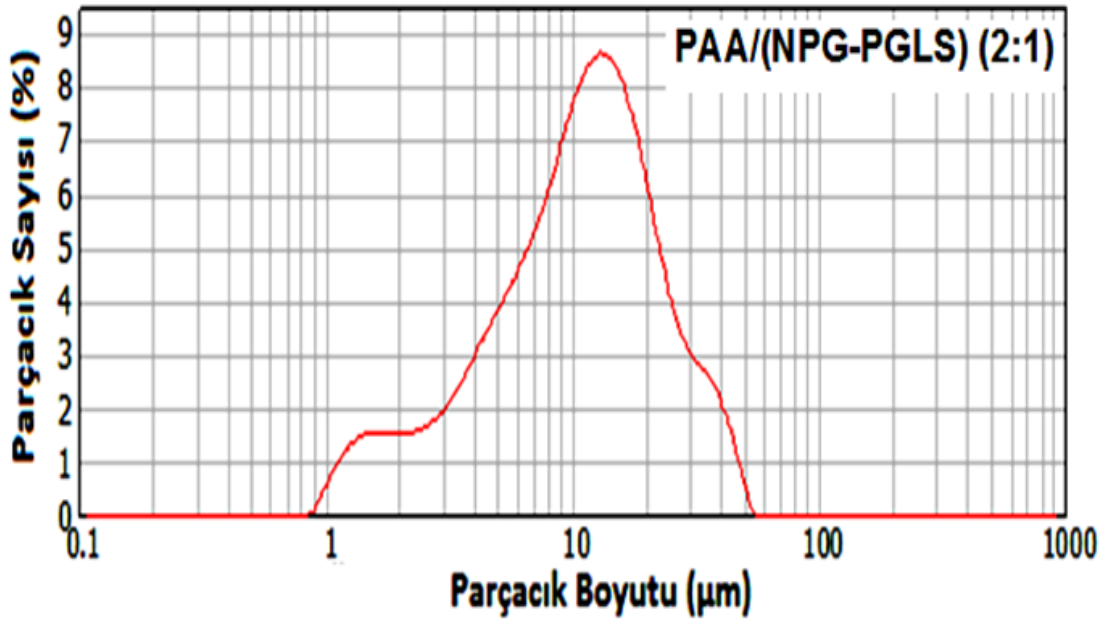
5.2 Poliol veya Poliol Ötektik Karışımı İçerikli PAA Polimer Duvarlı Üretilen Mikro/Nano Kapsüllerin PBD Analiz Bulguları

Üretilen mikro/nano kapsüllerin boyut dağılımlarını belirlemek ve ortalama çapını ölçmek için kuru toz halindeki numuneler öncelikle sulu ortamda bir homojenizatör vasıtasıyla yüksek devirde 30 dakika süre ile dispers edilmiş ve sonrasında PBD analiz işlemine geçilmiştir. Burada örnek olarak seçilen PAA/NPG(1:1) ve PAA/(NPG-PGLS)(2:1) isimli ürünlerin PBD grafikleri Şekil 5.2'de ve Şekil 5.3 ayrıca, bu grafiklerden elde edilen PBD sonuçları çizelge 5.2'da verilmiştir. Diğer ürünlere ait PBD bulguları ise grafik ve tablo halinde Ek-2'de verilmiştir. Şekil 5.2 , 5.3 ve Çizelge 5.2'de verilen bulgular incelendiğinde, üretilen kapsüllerin boyutlarının dar bir aralıkta (en fazla $150\text{ }\mu\text{m}$ 'a kadar) dağılım gösterdiği söylenebilir. Ancak bu dağılımın tek düze olmadığı diğer bir ifade ile heterojen olduğu bir gerçektir. Üretilen PAA/NPG(2:1), ve PAA/(NPG-PGLS)(2:1) isimli kapsüller sırasıyla; 2,0 ve 11,0 ortalama çapa sahip iken, bu ürünlerden PAA/NPG(2:1) ve PAA/(NPG-PGLS)(2:1) sırasıyla; %6,7 ve %6,0 oranında nano ölçekli kapsüllerden teşekkül etmişlerdir. Bu sonuçlar; analiz öncesi uygulanan karıştırma işlemi ile kapsül kümelerinin büyük oranda dağıtıldığı ancak,

ölçüm boyunca tekrar meydana gelen parçacık kümeleşmesinin önüne geçilemediği anlamını da taşımaktadır. Analiz boyunca kürelerin kümeleşmesi ile oluşan parçacıklar PBD cihazı tarafından haliyle büyük çaplı birer küre olarak algılandığı için, beklenenden çok daha geniş bir PBD dağılımı karşımıza çıkmıştır.



Şekil 5.2. PAA/NPA(2:1) isimli ürünün PBD grafiği



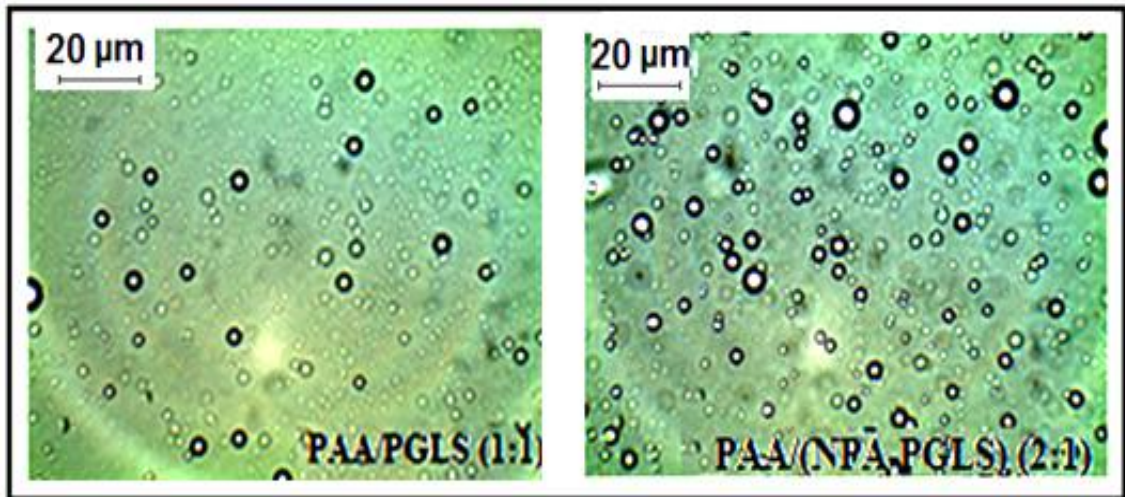
Şekil 5.3. PAA/(NPG-PGLS)(2:1) isimli ürünün PBD grafiği

Çizelge 5.2. PAA/NPA(2:1) ve PAA/(NPG-PGLS)(2:1) isimli mikro/nano kapsüllere ait PBD analiz sonuçları

Sentezlenen mikro/nano kapsül	Çap dağılım aralığı (µm)	Dağılımın en fazla olduğu aralık (µm)	Nanometre ölçekli kapsüllerin hacimce yüzdesi	d(0,1) (µm)	d(0,5) (µm)	d(0,9) (µm)
PAA/NPA (2:1)	0,1-120	2-80	6,7	1	2	14,3
PAA/(NPG-PGLS) (2:1)	0,9-80	3-45	0,2	2,8	11	26,4

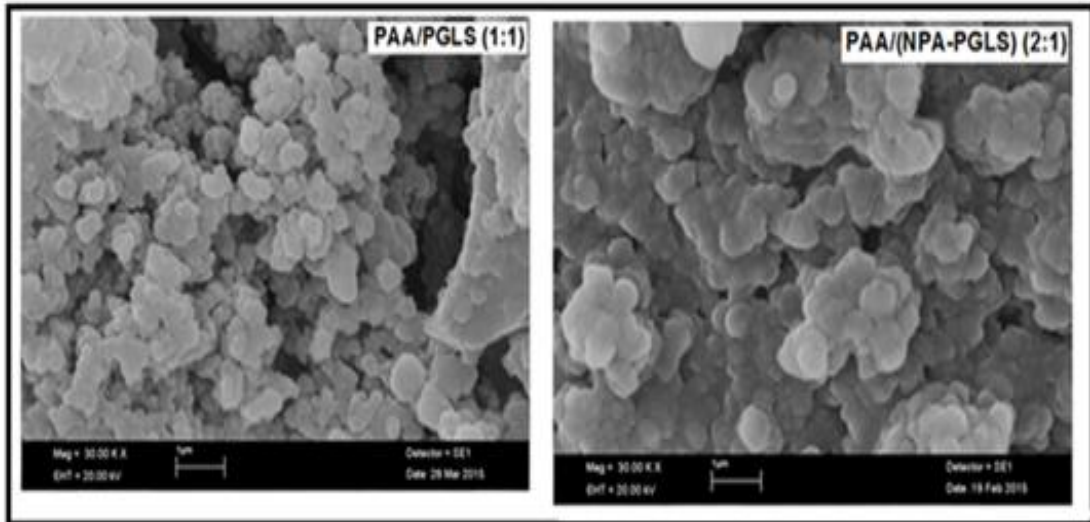
5.3. Poliol veya Poliol Ötektik Karışımı İçerikli PAA Polimer Duvarlı Üretilen Mikro/Nano Kapsüllerin POM ve SEM Analizi ile Elde Edilen Morfolojik Bulgular

Üretilen mikro/nano kapsüllerin parçacık büyüklüklerinin belirlenmesinin yanı sıra geometrik şekillerinin de morfolojik karakterizasyonla belirlenmesi amacıyla, üretilen mikro/nano kapsüllerin POM ve SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 5.4. ve Şekil 5.5.'de üretilen farklı ürünlere ait kapsüllerin sırasıyla POM ve SEM görüntüleri sunulmuş olup, diğer ürünler için elde edilen mikro fotoğraflar ise Ek-3'de verilmiştir. Bu analiz bulgularına ilişkin değerlendirmeler aşağıdaki gibi özetlenebilir:



Şekil 5.4. Poliol veya poliol ötektik karışımı içerikli PAA polimer duvarlı üretilen bazı mikro/nano FDM kapsüllerin POM görüntüleri

- i) Gerek POM ve gerekse SEM fotoğrafları, üretilen söz konusu kapsüllerin büyük ölçüde küresel yapıya sahip olduklarını göstermektedir. Ancak bazı numunelerde, kapsüllenemeyen ve yıkama ile tamamen uzaklaştırılamayan çok az miktarda da olsa poliöl ya da poliöl ötektik karışımının varlığından söz edilebilir.
- ii) PBD analizi öncesinde yapıldığı gibi kapsüllerdeki kümeleşmenin önüne geçmek için numuneler önce suda dağıtıldıktan sonra POM fotoğrafları çekilmiştir. Bununla birlikte, SEM görüntüleri direkt olarak kuru numuneler üzerinden alındığı için küresel kapsüllerin kümeler halinde veya bir araya gelerek yığınlar halinde bulunduğu bu görüntülerde çok daha net görülebilmektedir.
- iii) POM fotoğrafları üzerinde verilen ölçekler dikkate alındığında kapsüllerin bir kısmının mikro ölçeğin yanı sıra nano ölçekli kürelerden oluştuğunu söylemek mümkündür. SEM analizi kuru numune üzerinde yapıldığından ve parçacıkların topaklanmasında dolayı, küreler olması gerekenden daha büyük gözükabilmektedirler. Yine de, POM ve SEM görüntülerinde verilen ölçekler dikkate alınarak üretilen kapsüllerin bir kısmının “nano boyutlara” sahip oldukları söylenebilir. Diğer taraftan, POM ve SEM görüntüleri, kapsüllerin parçacık büyüklükleri bakımından uyumlu sonuçlar ortaya koymuştur. Ancak, üretilen kapsüllerin gerçek büyüklükleri PBD analizörü ile daha doğru tespit edilebildiği aşıkârdır.

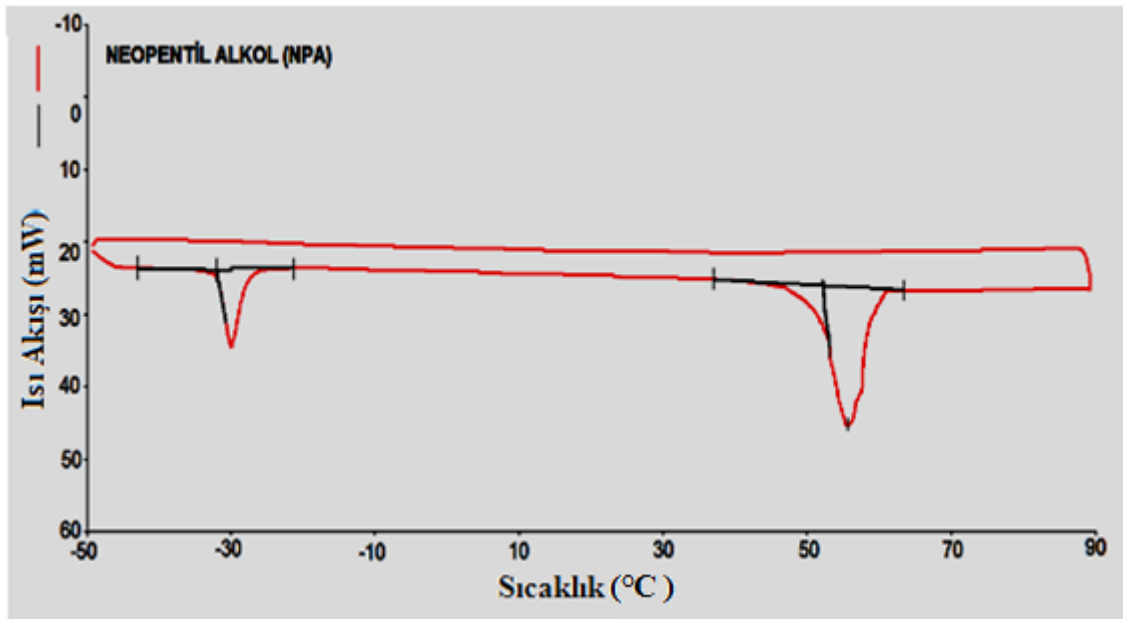


Şekil 5.5. Poliöl veya poliöl ötektik karışımı içerikli PAA polimer duvarlı üretilen bazı mikro/nano FDM kapsüllerin SEM görüntüleri

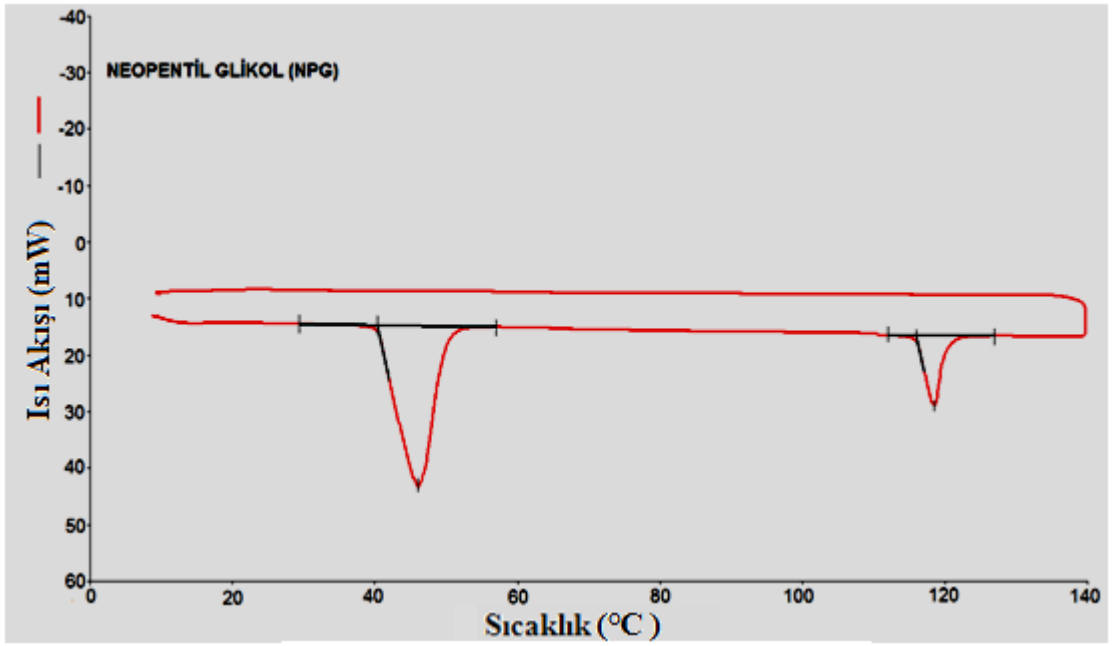
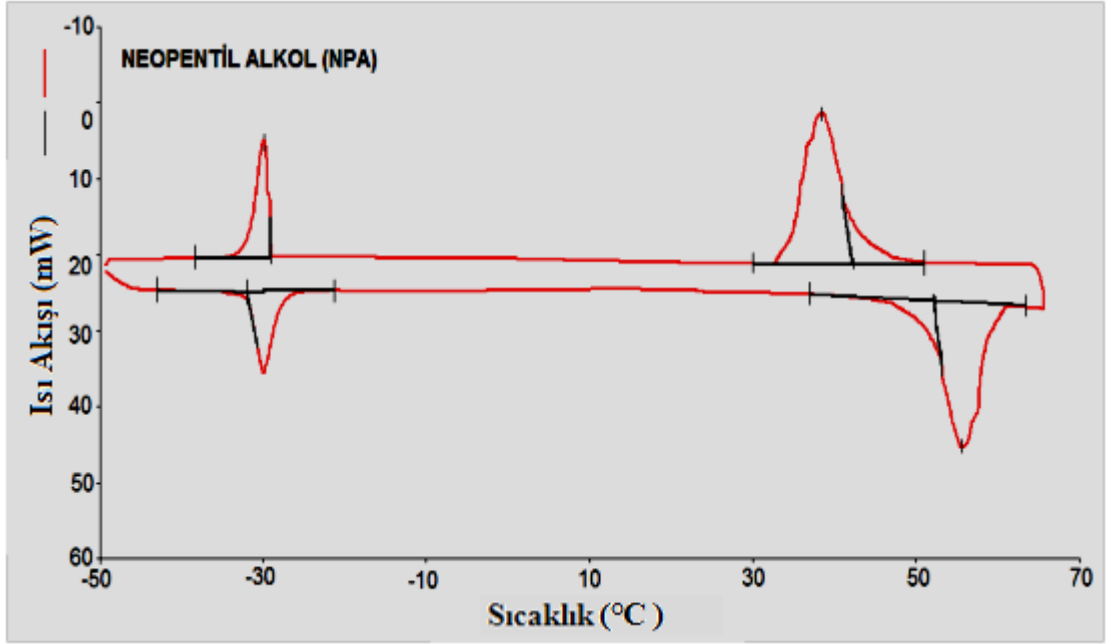
vi) Sonuç olarak; poliol veya poliol ötektik karışımı içerikli PAA polimer duvarlı üretilen mikro/nano FDM'ler için elde edilen PBD bulguları göz önünde bulundurularak, söz konusu boyut aralığındaki bu kapsüllerin tekstil, gıda, sağlık, elektronik, taşımacılık ve konut gibi birçok alanda ısı enerji depolama amaçlı olarak direkt kullanılabilecekleri gibi bir ısı transfer akışkanı ile karıştırılarak ta kullanılabılırler.

5.4. Saf Polioller ve Ötektik Poliol Karışımlarının DSC Analiz Bulguları

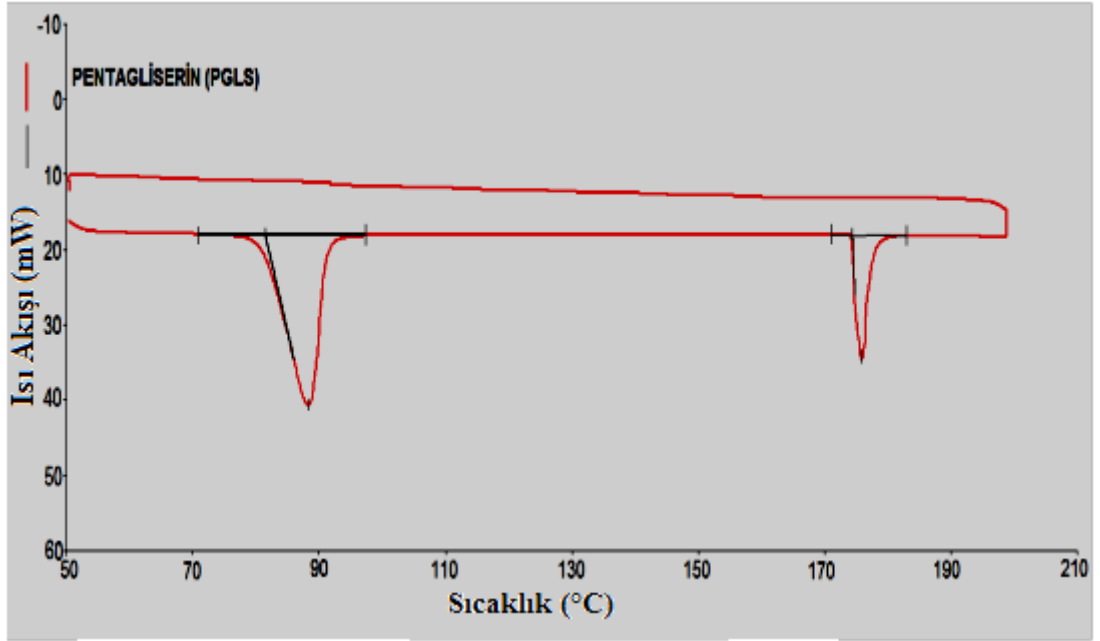
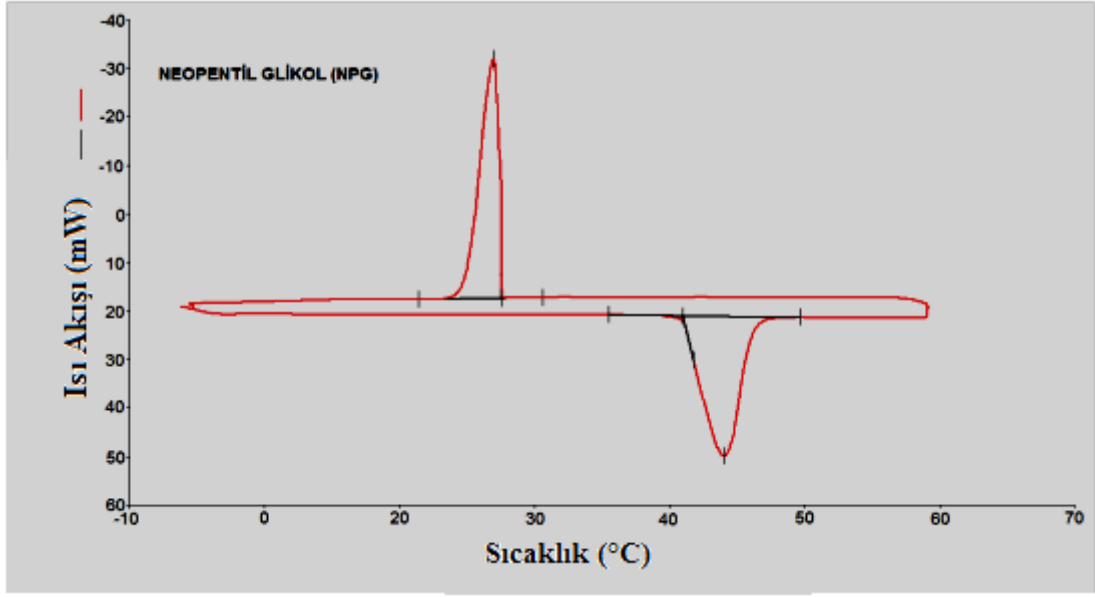
Poliollerin enerji depolama alanındaki kullanım potansiyelini zenginleştirmek amacıyla bu maddelerin “ötektik karışımları” hazırlandı ve faz değişim sıcaklıkları mümkün olabilecek en düşük değere çekilmiştir. NPA, NPG ve PGLS'den teşekkül eden NPA-NPG, NPA-PGLS ve NPG-PGLS olmak üzere 3 ayrı ötektik karışım hazırlanmıştır. Her bir poliol karışımı için ötektik bileşim oranı, DSC analiz tekniği ile belirlenmiştir. Polioller; erime sıcaklıkları genel olarak 100 °C'nin üzerinde olan diğer organik FDM'lere kıyasla kolay buharlaşabilen (uçucu özellikte) ve dolayısıyla kararsız FDM'ler olarak bilinirler.



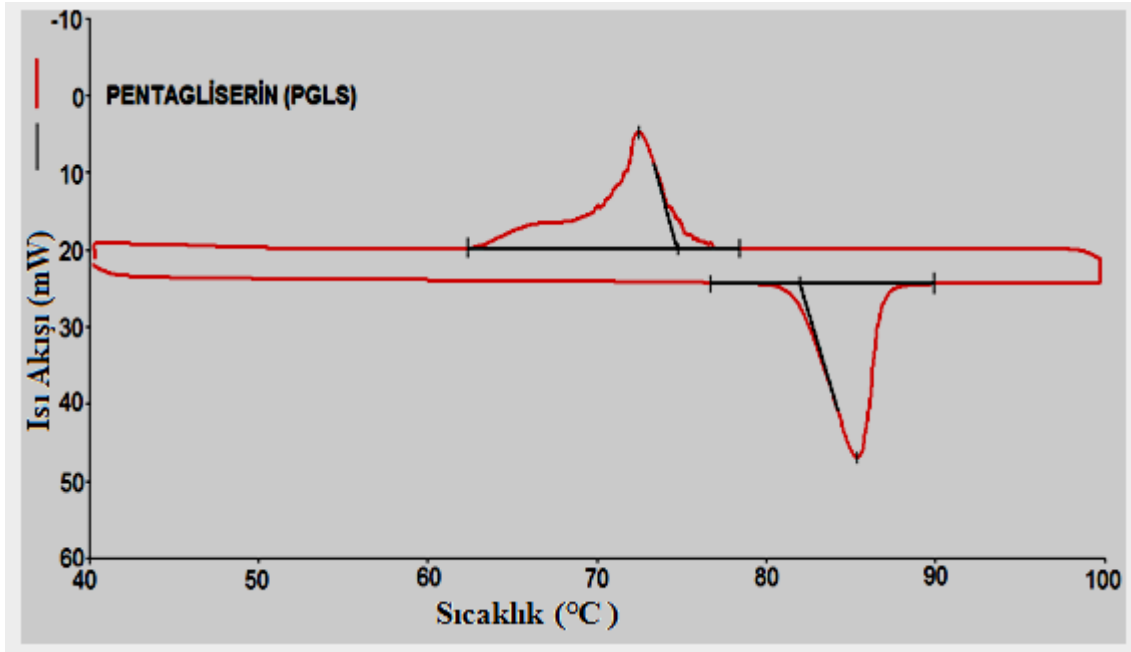
Şekil 5.6. Saf polioller için elde edilen DSC eğrileri



Şekil 5.6. (devam) Saf polioller için elde edilen DSC eğrileri



Şekil 5.6. (devam) Saf polioller için elde edilen DSC eğrileri



Şekil 5.6. (devam) Saf polioller için elde edilen DSC eğrileri

Çizelge 5.3.'den de görüldüğü gibi, seçilen poliollerin (NPA, NPG ve PGLS'nin) erime (katı-sıvı) faz değişim sıcaklıkları sırasıyla; 52,2 °C, 117,6 °C ve 173,4 °C olarak ölçülmüştür. Ancak, Şekil 5.6'da verilen DSC eğrilerinden de görülebileceği gibi NPA için 65 °C'nin, NPG için 120 °C'nin ve PGLS için 180 °C'nin üzerine çıkıldığında ısıl bozunmaya uğradıklarından soğuma periyodunda DSC pikleri gözlenememektedir. Eğer ısıtıldıkları maksimum sıcaklık bozunma sıcaklığının altında ise, tersinir faz geçiş davranışı sergiledikleri yine Şekil 5.6.'da verilen DSC eğrilerinden rahatlıkla gözlenebilmektedir. Dolayısıyla, bozunma sıcaklıklarının üzerinde iken bu maddelerde depolanan ısının geri alınma imkânı yoktur.

Erime sıcaklığının yaklaşık 5-10 °C üzerinde iken bozunup kararsız hale gelen bu maddelerden ısıl enerji depolama amaçlı yaralanmanın tek yolu; katı-sıvı (K-S) faz değişim davranışlarının yanı sıra gösterdikleri katı-katı (K-K) faz geçişleridir. Ayrıca, yapılan DSC analizinden (Çizelge 5.3) ve literatürden de anlaşıldığı üzere polioller grubu bu FDM'lerin katı-katı faz geçişi esnasındaki ısı depolama kapasiteleri katı-sıvı faz geçişi esnasındaki ısı depolama kapasitelerinden çok daha yüksektir. Bütün bu sebeplerden dolayı, polioller literatürde "katı-katı faz geçiş özellikli FDM'ler" olarak adlandırılmışlardır. Dolayısıyla, bu poliollerin ısı depolamadaki etkinlikleri" ele

alınırken daha ziyade katı-katı faz geçiş sıcaklıkları ve katı-katı faz geçiş entalpileri dikkate alınmıştır.

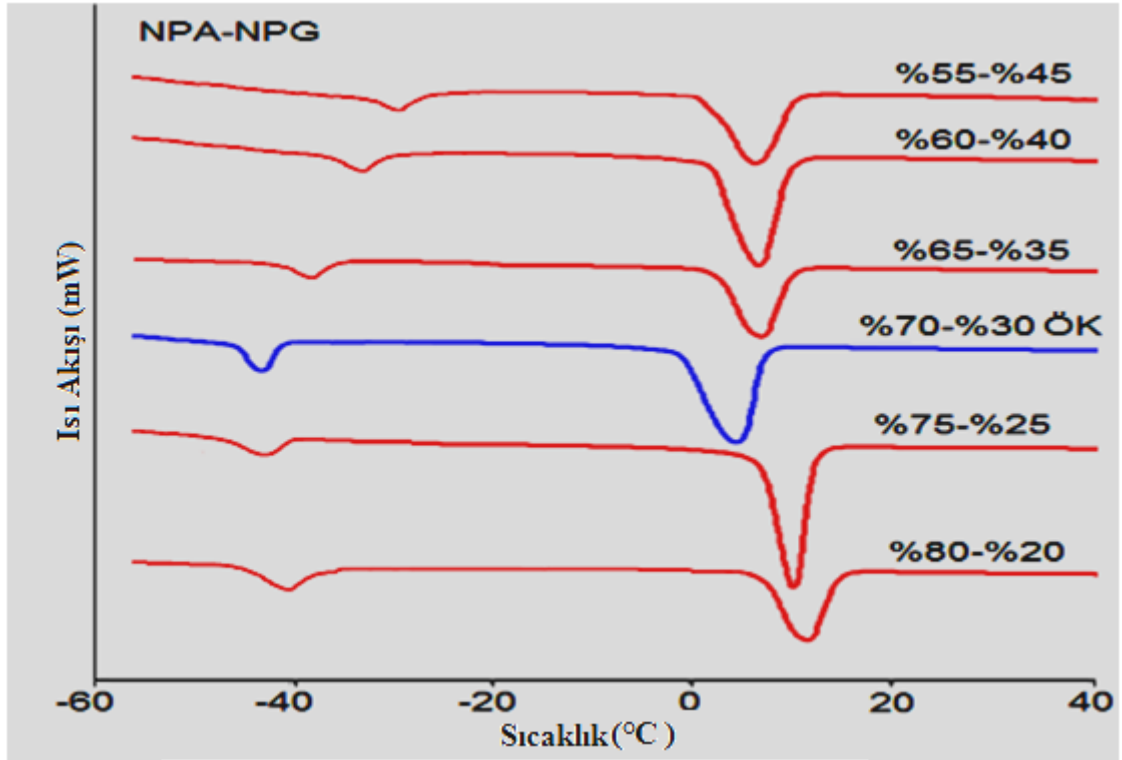
Çizelge 5.3. Saf poliollerin DSC analizi ile belirlenen ısı depolama özellikleri

FDM	Faz değişim sıcaklığı (Isınma periyodu) (°C)	Faz değişim entalpisi (Isınma periyodu) (J/g)	Faz değişim sıcaklığı (soğuma periyodu) (°C)	Katı-katı faz değişim entalpisi (soğuma periyodu) (J/g)
NPG	K-K: 41, 2 K-S: 117,6	141,1 42,3	27,6	- 121,1
NPA	K-K: - 32,2 K-S: 52,2	43,8 41,8	- 26,1 45,2	- 38,5 - 34,7
PGLS	K-K: 81,6 K-S :173,4	152,4 45,7	74,3	- 127,8

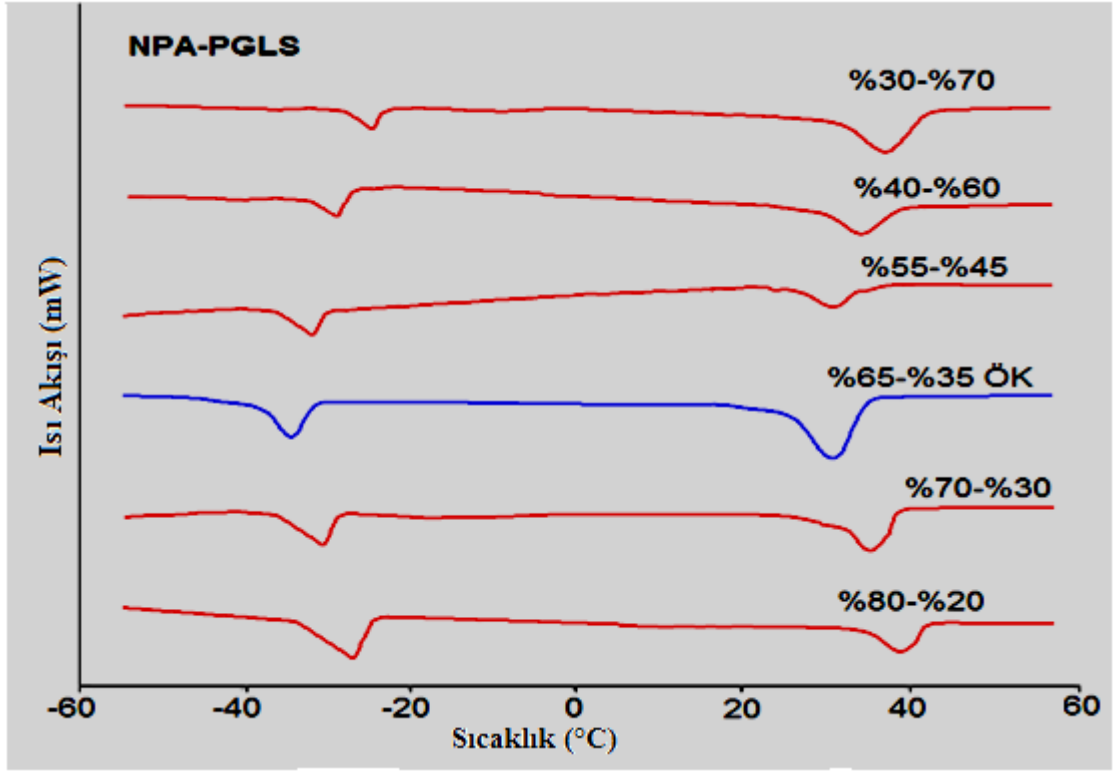
NPA, NPG ve PGLS'nin katı-katı faz değişim sıcaklıkları sırasıyla; -32,2 °C, 41,2 °C, 81,6 °C olmakla birlikte, bu geçişlere karşılık gelen entalpi değerleri ise sırasıyla; 43,8 141,1 ve 152,4 J/g olarak ölçülmüştür. Görüldüğü gibi NPA hariç, diğer iki poliölün katı-katı faz geçişi yoluyla ısı depolama potansiyelinin bazı parafin, yağ asitleri ve bunların ötektik karışımlarla kıyaslanabilir düzeyde olduğu söylenebilir. Ancak, NPA'nın katı-katı faz geçiş özelliğinin yanı sıra 52,2 °C'deki katı-sıvı faz değişimine ait entalpisi de dikkate alınırsa bu poliölün yaklaşık (-32) °C - (+55) °C sıcaklık aralığında toplam 85,6 J/g'lık bir ısı depolama kapasitesinden söz edilebilir. Bu üç poliöl genel olarak ele alındığında ise, (-32) °C-(+82) °C gibi geniş sıcaklık aralığındaki ısı uygulamalarda kullanılabilecekleri ifade edilebilir. Diğer taraftan, NPA-NPG, NPA-PGLS ve NPG-PGLS karışımları için elde edilen DSC eğrileri ve bu eğrilerden elde edilen ısı depolama özellikleri Şekil 5.7.'de ve Çizelge 5.4.'de verilmiştir. Bu bulgular yorumlanarak ilgili her bir karışım için "ötektik bileşim oranına" karar verilmiştir.

Çizelge 5.4. Poliol ötektik karışımlarının DSC analizi ile belirlenen enerji depolama özellikleri

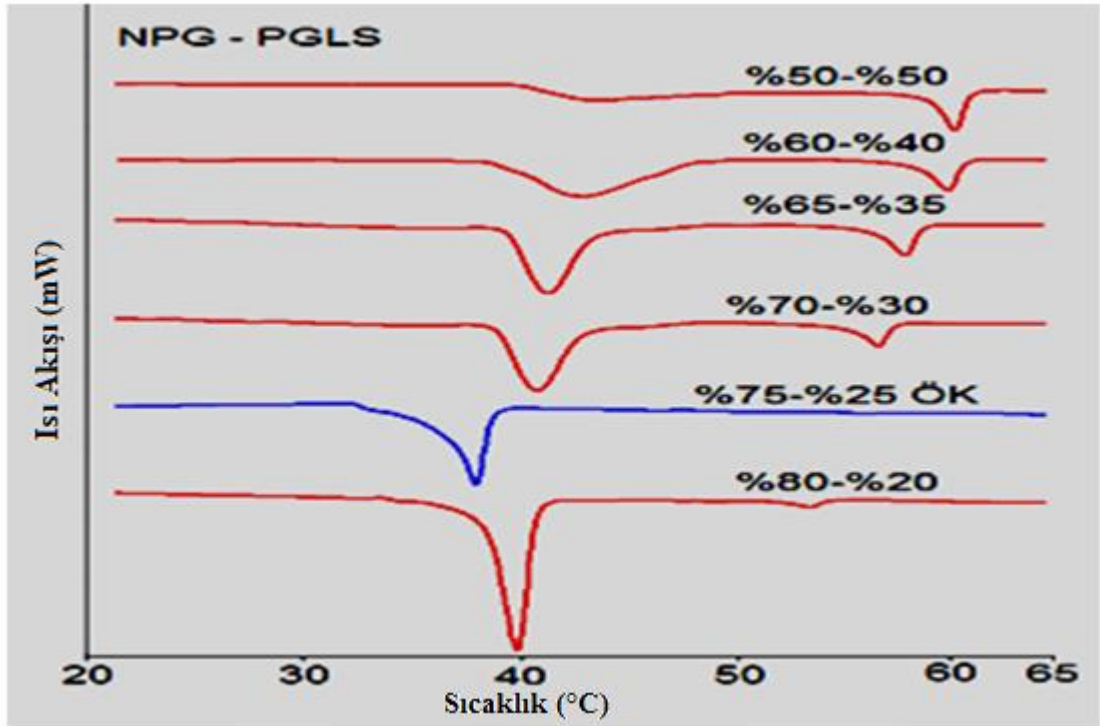
FDM	Katı-katı faz geçiş sıcaklığı (Isınma periyodu) (°C)	Katı-katı faz geçiş entalpisi (Isınma periyodu) (J/g)	Katı-katı faz geçiş sıcaklığı (soğuma periyodu) (°C)	Katı-katı faz geçiş entalpisi (soğuma periyodu) (J/g)
(%75 NPG-%25 PGLS)	35,4	142,4	26,8	- 121,6
(%70 NPA-%30 NPG)	K-K(1):-1,4 K-K(2):-46,3	71,6 18,4	K-K(1):-7,3 K-K(2):-38,4	- 58,3 -16,2
(%65 NPA-%35 PGLS)	K-K(1): 27,5 K-K(2):-38,6	79,8 23,5	K-K(1): 25,7 K-K(2):-29,5	- 69,6 -21,2



Şekil 5.7. Hazırlanan NPA-NPG ötektik karışımları için elde edilen DSC eğrileri



Şekil 5.8. Hazırlanan NPA-PGLS ötektik karışımları için elde edilen DSC eğrileri

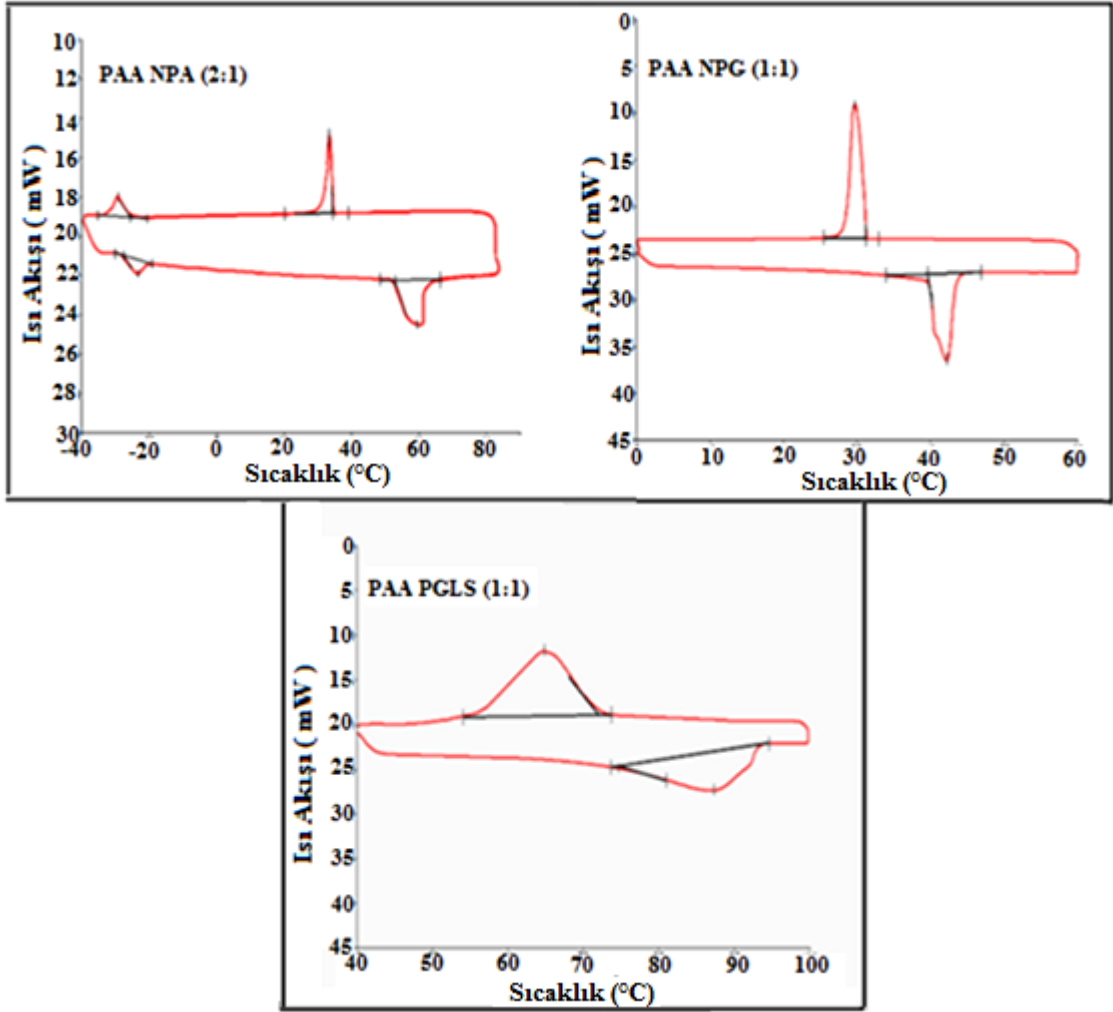


Şekil 5.9. Hazırlanan NPG-PGLS ötektik karışımları için elde edilen DSC eğrileri

DSC eğrilerinden de görüldüğü gibi saf NPA ve NPG'nin katı-katı faz geçiş sıcaklıkları arasındaki fark oldukça fazla olduğu için (Şekil 5.6. ve Çizelge 5.3.) bu iki karışım için ötektik oranın belirlenmesinde ötektik faz geçiş sıcaklıkları her karışımın faz geçiş sıcaklıklarının karışımdaki bileşenlerin faz geçiş sıcaklıklarının azami derece altında olduğu sıcaklık” olarak alınmıştır. Diğer taraftan, NPG ve PGLS'nin faz geçiş sıcaklıkları arasındaki fark ötektik bir karışım oluşturmak için makul düzeyde olduğundan bu karışımın ötektik sıcaklığı “tek bir katı-katı faz geçiş sıcaklığı” olarak tespit edilmiştir. Dolayısıyla, ilgili ısınma periyodu için elde edilen DSC eğrilerinden, ötektik bileşim oranlı NPA-NPG için katı-katı (K-K) faz geçiş sıcaklıkları; -1,4 ve -46,3 °C iken, NPA-PGLS için 27,5 ve -38,6 °C olarak belirlenmiştir. Bu faz geçiş sıcaklıklarına karşılık gelen entalpi değerleri ise sırasıyla; NPA-NPG için 71,6 ve 18,4 J/g iken, NPA-PGLS için 79,8 ve 23,5 J/g olarak ölçülmüştür. NPG-PGLS ötektik karışımı için katı-katı faz geçiş sıcaklığı ve faz geçiş entalpisi ise sırasıyla; 35,4 °C ve 142,4 J/g olarak ölçülmüştür.

5.5. Poliol veya Poliol Ötektik Karışımı İçerikli PAA Polimer Duvarlı Üretilen Mikro/Nano Kapsüllerin DSC Analiz Bulguları

Üç farklı monomer/poliol oranlarında başlatılan reaksiyonlar neticesinde elde edilen farklı tür poliol içerikli (NPG, NPA ve PGLS) ve farklı duvar yapılı (PAA) mikro/nano kapsüller için elde edilen ürünlerin DSC eğrileri Şekil 5.10.'da ve bu eğrilerden elde edilen “faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri” Çizelge 5.5'de verilmiştir. Diğer iki farklı bileşim oranları için elde edilen DSC eğrileri ise, Ekler bölümünde Ek-5 başlığı altında sunulmuştur.



Şekil 5.10.PAA içerisinde en yüksek oranda kapsüllenmiş NPA, NPG ve PGLS için elde edilmiş DSC eğrileri

Şekil 5.10.'da DSC eğrilerinden de görülebileceği gibi, kabuk malzeme olarak PAA, çekirdek FDM olarak; NPG, NPA ve PGLS içeren üç farklı oranlı mikro/nano kapsüllerin ısıtma ve soğutma periyotları süresince kararlı ve tersinir faz geçiş davranışı sergiledikleri söylenebilir. PAA kapsül duvarlı NPA içerikli ürünlerin diğer ürünlere nispetle katı-sıvı faz geçiş sıcaklıkları daha düşük olduğu için (51-55 °C aralığında) burada verilen DSC eğrileri, hem katı-katı faz geçişini ve hem de katı-sıvı faz geçişini birlikte içermektedir. Bu numunelerdeki termogramlarda ilk pik (daha düşük sıcaklıktaki) kat-katı faz geçişini, daha yüksek sıcaklıkta gözlenen pik ise, katı-sıvı faz değişim piki olarak karakterize edilmiştir. Ayrıca, ürünlerin katı-katı faz geçiş sıcaklıkları ile içerdikleri poliollerin saf halde (kapsüllenmemiş halde) sergiledikleri katı-katı faz geçiş sıcaklıkları arasındaki farkın önemli düzeyde olmadığı söylenebilir.

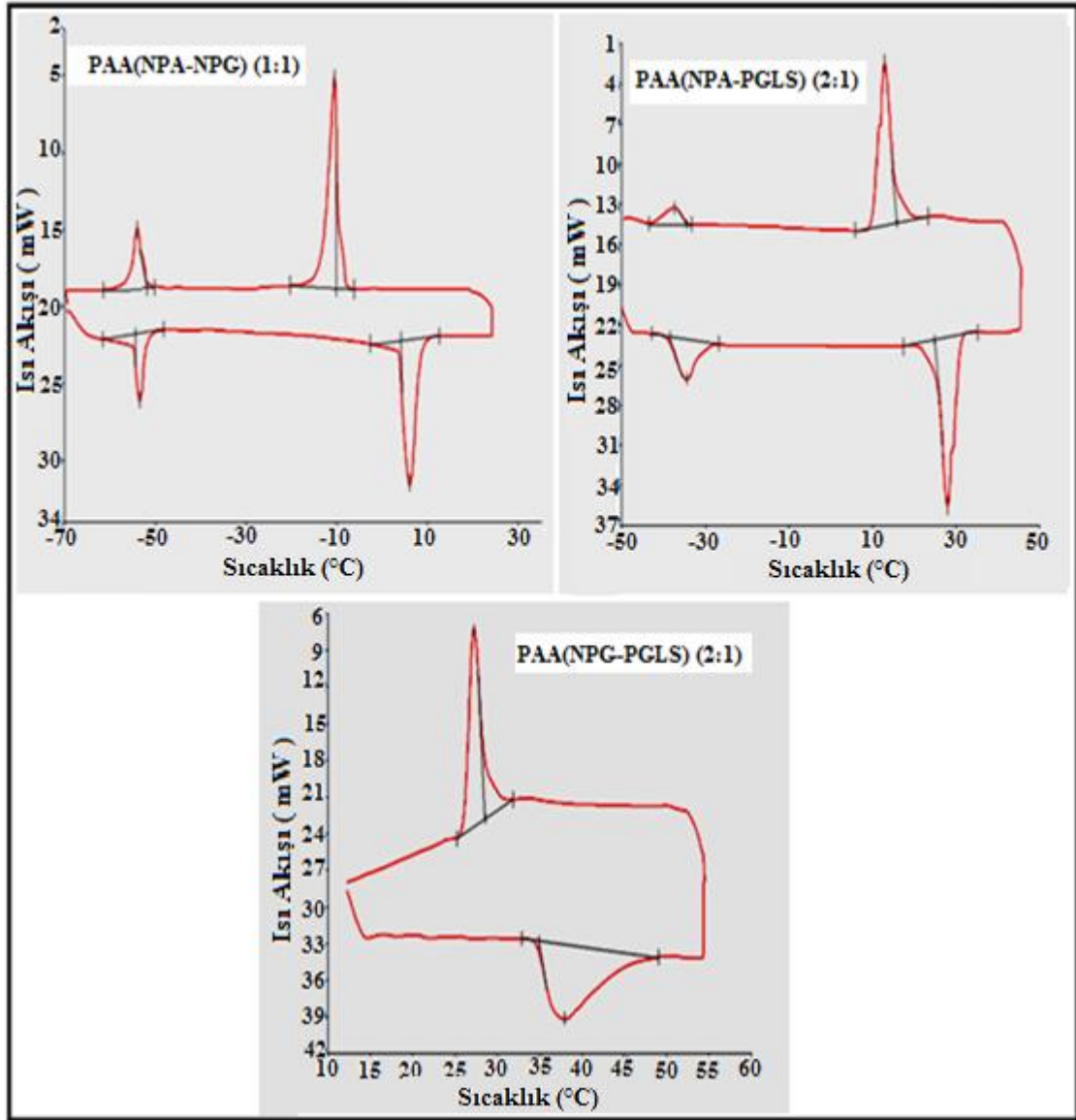
NPG ve PGLS içerikli numunelerde katı-sıvı (erime) sıcaklıkları NPA içerikli numunelere kıyasla çok daha yüksek (NPG içerikli olanlarda 110-120 °C aralığında PGLS içerikli olan numunelerde 165-175 °C aralığında) olduğu için burada ve ekler bölümünde sadece faz geçiş davranışlarını içeren DSC eğrileri verilmiştir. Çizelge 5.5’de ise, tüm numunelerin ısınma ve soğuma periyotları süresince sahip oldukları katı-katı faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri verilmiştir.

Çizelge 5.5. Kütlece farklı oranlarda poliöl içeren kapsüllerin DSC eğrilerinden elde edilen ısı enerjisi depolama özellikleri

Üretilen mikro/nano FDM	Katı-katı faz geçiş sıcaklığı (Isınma periyodu) (°C)	Katı-katı faz geçiş entalpisi (Isınma periyodu) (J/g)	Katı-katı faz geçiş sıcaklığı (soğuma periyodu) (°C)	Katı-katı faz geçiş entalpisi (soğuma periyodu) (J/g)
PAA/NPG (1:1)	39,7	58,4	31,3	-61,9
PAA/NPG (2:1)	40,7	45,7	29,0	-46,8
PAA/NPG (3:1)	40,2	35,0	30,5	-31,2
PAA/NPA (2:1)	-29,3	12,9	-25,1	-12,2
PAA/NPA (3:1)	-31,9	10,8	-23,9	-7,6
PAA/NPA (4:1)	-27,3	6,9	-24,5	-10,2
PAA/PGLS (1:1)	75,6	71,2	71,5	-72,4
PAA/PGLS(2:1)	74,7	49,8	70,0	-46,7
PAA/PGLS(3:1)	74,8	37,8	67,1	-35,7

Çizelge 5.5. de görülebileceği gibi üretilen farklı FDM malzeme içerikli mikro/nano FDM’ler içerdikleri poliollerin farklı olmasından dolayı birbirinden farklı katı-katı faz geçiş sıcaklıklarına ve entalpilerine sahiptirler. Tablodaki veriler dikkate alınarak, sentezlenen mikro/nano FDM’lerin ısıtma periyotları süresince sırasıyla; (-28,7)-(-34,7)°C, 38,6-40,7 °C, ve 74,2-76,2 °C sıcaklık aralıklarında katı-katı faz geçişi sergiledikleri ve bu esnada yine sırasıyla; 6,8-12,8 J/g, 33,6-58,4 J/g ve 37,8-71,1 J/g aralığında ısı absorbladıkları söylenebilir. NPA içerikli ürünlerin daha düşük miktarda ısı depolaması; diğer ürünlere kıyasla hem düşük oranda kapsüllenmesinden ve hem de bu poliölün diğer saf poliollere kıyasla çok daha düşük (yaklaşık 2-3 kat daha düşük) katı-katı faz geçiş entalpisine sahip olmasından kaynaklanmıştır. Ancak, NPA’nın yaklaşık 51-55 °C’deki katı-sıvı faz değişim davranışı esnasında absorbladığı ısı miktarı da dikkate alınırsa; PAA/NPA(2:1) ürünlerinin yaklaşık (-29) °C-(+52) °C sıcaklık

aralığında sırasıyla, toplam 27,0 J/g kadar bir gizli ısıyı depolayabilecekleri ifade edilebilir.



Şekil 5.11. PAA içerisinde en yüksek oranda kapsüllenmiş NPA-NPG, NPA-PGLS ve NPG- PGLS ötektik karışımları için elde edilmiş DSC eğriler

Çizelge 5.6. Kütlece farklı oranlarda ötektik poliöl karışımı içeren PAA duvarlı mikro/nano kapsüllerin DSC eğrilerinden elde edilen ısı enerji depolama özellikleri

Üretilen mikro/nano FDM	Katı-katı faz değişim sıcaklığı (Isınma periyodu) (°C)	Katı-katı faz değişim entalpisi (Isınma periyodu) (J/g)	Katı-katı faz değişim sıcaklığı (soğuma periyodu) (°C)	Katı-katı faz değişim entalpisi (soğuma periyodu) (J/g)
PAA/(NPG-PGLS) (2:1)	34,8	45,8	28,8	-42,5
PAA/(NPG-PGLS) (3:1)	35,8	35,4	28,6	-37,4
PAA/(NPG-PGLS) (4:1)	35,1	28,3	27,4	-29,2
PAA/(NPA-PGLS) (2:1)	K-K(1): 25,1 K-K(2):-37,6	22,9 10,3	K-K(1): 15,1 K-K(2):-34,6	- 20,1 -8,8
PAA/(NPA-PGLS) (3:1)	K-K(1): 24,6 K-K(2):-39,2	14,5 9,9	K-K(1): 14,9 K-K(2):-33,1	-14,8 -10,0
PAA/(NPA-PGLS) (4:1)	K-K(1): 23,0 K-K(2):-42,1	12,0 7,5	K-K(1): 14,3 K-K(2):-33,5	-10,6 -7,5
PAA/(NPA-NPG) (1:1)	K-K(1):5,1 K-K(2):-53,8	28,4 14,2	K-K(1):-10,0 K-K(2):-51,3	- 30,0 - 16,1
PAA/(NPA-NPG) (2:1)	K-K(1):2,8 K-K(2):-55,2	20,2 10,8	K-K(1):-7,5 K-K(2): -50,9	- 18,8 - 9,2
PAA/(NPA-NPG) (3:1)	K-K(1):3,3 K-K(2):-55,5	13,3 8,2	K-K(1):-7,6 K-K(2):-50,5	-12,1 -9,5

Üç farklı “monomer/ötektik poliöl karışımı” oranlarında başlatılan reaksiyonlar neticesinde elde edilen farklı tür mikro/nano kapsüller için elde edilen DSC eğrileri Şekil 5.11’de ve bu eğrilerden elde edilen “faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri” Çizelge 5.6 da verilmiştir. Diğer iki farklı bileşim oranları için elde edilen DSC eğrileri ise Ek-6’da sunulmuştur.

Ötektik poliöl karışımı içeren bu ürünler için elde edilen DSC bulguları göz önüne alınarak aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir:

- NPA-NPG ve NPA-PGLS ötektik karışımlarının ısıtma ve soğutma periyotları 2 ayrı sıcaklık noktasında katı-katı faz geçişi gözlenirken, NPG-PGLS ötektik karışımı sadece bir sıcaklıkta katı-katı faz geçişi sergilemiştir. Bu sonuçlar kapsüllenmemiş ötektik poliöl karışımları için elde edilen DSC bulgularıyla uyumludur.
- Her üç ötektik karışım içerikli ürünlerin hem ısıtma ve hem de soğutma periyotları süresince katı-katı faz geçişlerinin gözlenmiş olması bu ürünlerin kararlı ve tersinir faz

geçiş gösterdikleri anlama gelmektedir. Ayrıca, ürünlerin katı-katı faz geçiş sıcaklıkları ile içerdikleri poliöl ötektiklerinin kapsüllenmemiş halde sergiledikleri katı-katı faz sıcaklıkları arasındaki farkın önemli düzeyde olmadığı söylenebilir.

iii) Çizelge 5.6’da görülebileceği gibi üretilen numunelerin her biri farklı tür ötektik poliöl karışımı içermelerinden dolayı birbirinden farklı katı-katı faz geçiş sıcaklıklarına ve entalpilerine sahiptirler. Tablodaki veriler dikkate alınarak, PAA duvarlı NPA-NPG, NPA-PGLS içerikli numunelerin ısıtma periyotları süresince 1. katı-katı faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla, (-55,5) – (-53,8)°C ve (-37,6) – (-42,1) °C aralığında değişirken, 2. katı-katı faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla, 2,8-5,1 °C ve 23,0-25,1 °C aralığında değişmektedir. NPG-PGLS içerikli ürünlerin ise gösterdikleri katı-katı faz geçiş 34,8-37,2 °C aralığında gerçekleşmektedir.

iv) NPA-NPG, NPA-PGLS ve NPG-PGLS içerikli ürünler ısınma periyotları süresince gösterdikleri faz geçişleri esnasında toplam olarak (her iki geçişteki entalpilerin toplamı) 22-43 J/g, 21-35 J/g ve 26-46 J/g aralığında ısı absorblamaktadırlar.

Sonuç olarak; PAA duvarlı üretilen poliöl içerikli mikro / nano kapsül malzemelerin (-35) °C-(+76) °C aralığında, ötektik poliöl içerikli mikro/nano kapsül malzemelerin ise, (-57) °C-(+37) °C aralığında “bina, tarım, ileri teknoloji ürünler, sağlık, gıda ve tekstil gibi birçok alanda ısıtma, soğutma, ısı muhafaza etme ve ortam sıcaklığını istenilen düzeyde tutma” amaçlı kullanılabilecekleri söylenebilir.

5.6. Kapsüllenme Oranının Belirlenmesi

Elde edilen kuru her bir üründe, söz konusu poliollerin veya ötektik karışımlarının PAA polimer kabuk malzemeler içerisindeki kapsüllenme oranı (kütlece kapsüllenme yüzdesi) hesaplanmıştır (Çizelge 5.7.)

Çizelge 5.7. Poliöl veya ötektik poliöl karışımları için bulunan maksimum kapsülleme yüzdeleri ve sentez başlangıcında seçilen monomer/FDM oranları

Üretilen mikro/nano FDM	Sentez başlangıcında seçilen FDM (%) oranı	Kapsülleme oranı (%)
PAA/NPG (1:1)	50	41,4
PAA/NPG (2:1)	33,3	32,4
PAA/NPG (3:1)	25	24,8
PAA/NPA (2:1)	33,3	29,4
PAA/NPA (3:1)	25	24,7
PAA/NPA (4:1)	20	15,6
PAA/PGLS (1:1)	50	46,7
PAA/PGLS(2:1)	33,3	32,7
PAA/PGLS(3:1)	25	24,8
PAA/(NPG-PGLS) (2:1)	33,3	32,1
PAA/(NPG-PGLS) (3:1)	25	24,9
PAA/(NPG-PGLS) (4:1)	20	19,9
PAA/(NPA-PGLS) (2:1)	33,3	32,1
PAA/(NPA-PGLS) (3:1)	25	23,6
PAA/(NPA-PGLS) (4:1)	20	18,9
PAA/(NPA-NPG) (1:1)	50	47,3
PAA/(NPA-NPG) (2:1)	33,3	34,4
PAA/(NPA-NPG) (3:1)	25	23,9

Çizelge 5.7.'de verilen bulgulara bakıldığında, sentez başlangıcında ifade edilen FDM/monomer oranı reaksiyon sonrasında artık FDM/polimer oranına dönüşmüştür. Bu sebeple, sentezlenen ürünlerde poliöl veya ötektik poliöl karışımları için hesaplanan kapsülleme oranları genellikle başlangıçta seçilen bileşim oranlarının altında kalmıştır. DSC analiz verilerine göre; üretilen PAA/NPG, PAA/NPA, PAA/PGLS, PAA/(NPA-NPG), PAA/(NPA-PGLS), ve PAA/(NPG-PGLS) mikro/nano kapsüller içerisindeki poliöl veya ötektik poliollerin % miktarları sırasıyla; %24,8-%41,4, %15,6-%29,4, %24,8-%46,7, %23,9-%47,3, %18,9-%32,1, ve %19,9-%32,1 aralığındadır. Bu sonuçlardan da anlaşıldığı gibi, PAA polimer kabuk malzemelerin aynı tür poliöl ya da poliöl ötektik karışımı için sahip olduğu kapsülleme kapasitesi yaklaşık olarak aynıdır. Diğer bir ifade ile, PAA kabuk malzemenin aynı tür poliöl ya da ötektik poliöl karışımının kapsülleme oranı üzerindeki etkisinin aynı olduğunu söylenebilir.

5.7. Poliöl veya Poliöl Ötektik Karışımı İçerikli PAA Polimer Duvarlı Üretilen Mikro/Nano Kapsüllerin Isıl Enerji Depolama Kararlılığı

Isıl enerji depolama amaçlı tercih edilecek bir FDM için dikkate alınan önemli parametrelerden birisi de hiç kuşkusuz “enerji depolama kararlılığıdır ya da güvenilirliğidir”. Bu bağlamda, söz konusu poliöl ya da ötektik poliöl karışımının PAA kabuk polimer içerisinde mikro/nano ölçeğinde kapsüllenecek üretilmiş 6 adet ürünün 5000 kez tekrarlanan ısıl döngü sonrasında ısıl enerji depolama ömürleri belirlendi. Kütlece en yüksek poliöl veya ötektik poliöl karışımı içeren ürünlerin ısıl döngü sonrası elde edilen DSC termogramları Ek-6’da sunulmuştur. Ayrıca, ısıl döngü sonrası söz konusu ürünlerin katı-katı faz geçiş sıcaklıkları ve entalpilerindeki değişimler Çizelge 5.8.’de verilmiştir.

Çizelge 5.8. Isıl döngü sonrası ısıl enerji depolama özelliklerindeki değişimler

Üretilen mikro/nano FDM	Isıl döngü öncesi faz geçiş sıcaklığı (Isınma periyodu) (°C)	Isıl döngü sonrası faz geçiş sıcaklığı (Isınma periyodu) (°C)	Değişim miktarı (°C)	Isıl döngü öncesi faz geçiş entalpisi (Isınma periyodu) (J/g)	Isıl döngü sonrası faz geçiş entalpisi (Isınma periyodu) (J/g)	Değişim miktarı (%)
PAA/NPG (1:1)	39,7	40,4	0,8	58,4	55,4	-5,2
PAA/NPA (2:1)	-29,3	-30,6	-1,2	12,9	11,9	-7,2
PAA/PGLS (1:1)	75,6	73,0	-2,7	71,2	58,8	-17,4
PAA/(NPG-PGLS) (2:1)	34,8	31,7	-3,0	45,8	39,9	-12,9
PAA/(NPA-PGLS)(2:1)	K-K(1): 25,1	K-K(1): 22,2	-3,0	22,9	19,5	-14,9
	K-K(2):-37,6	K-K(2):-39,1	-1,5	10,3	9,5	-7,6
PAA/(NPA-NPG) (1:1)	K-K(1): 5,1	K-K(1): 3,6	-1,6	28,4	27,7	-2,5
	K-K(2):-53,8	K-K(2):-53,2	0,6	14,2	13,6	-4,2

Bu bulgulardan şu sonuçlar çıkarılabilir:

i) PAA/poliol grubu ürünler için 5000 kez tekrarlanan ısıl döngü sonrasında katı-katı faz geçiş sıcaklıkları arasındaki fark sırasıyla, (-2,6 °C)-(0,7 °C) ve (-1,9 °C)-(+4,1°C) aralığında düzensiz bir değişim göstermiştir. Yine bu grupta yer alan ürünlerin söz konusu sayıdaki ısıl döngü sonrasında faz geçiş entalpilerindeki azalma miktarları ise sırasıyla, %5,2-%17,4 ve %4,5-%11,8 aralığında hesaplanmıştır.

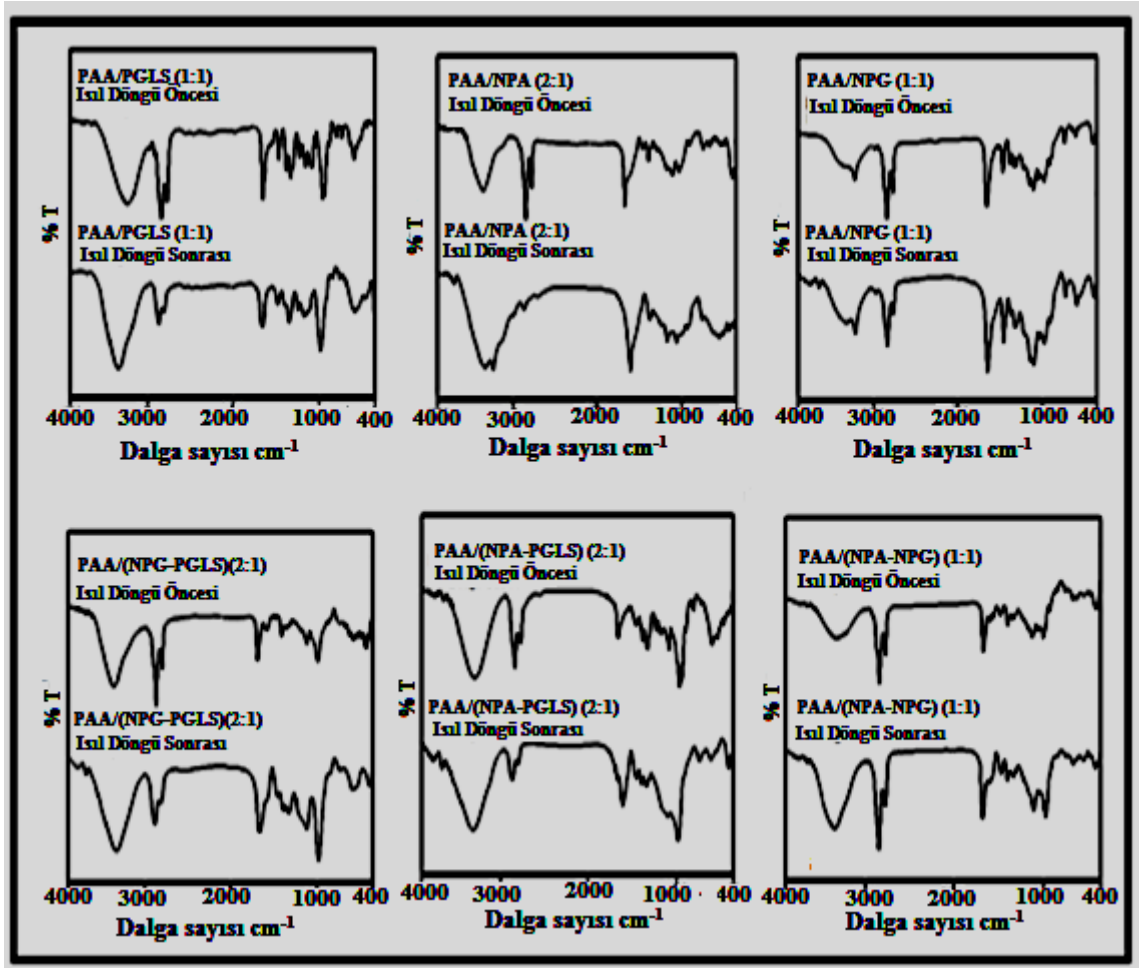
ii) PAA/(NPG-PGLS)(2:1) PAA/(NPA-NPG)(1:1), ürünlerinin ısıl döngü öncesine kıyasla ısıl döngü sonrasında katı-katı faz geçiş sıcaklıklarında sırasıyla; -3,0 °C, -1,6 °C ve kadar azalma gözlenmiştir. PAA/(NPA-PGLS)(2:1), ve PAA/(NPA-NPG)(1:1) ürünlerinin ısıl döngü sonrasında 1. katı-katı faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla, (-2,9) °C, ve (-1,5) °C kadar değişim gösterirken, 2. katı-katı faz geçiş sıcaklıkları ise sırasıyla, (-1,5) °C, ve 3,8 °C kadar bir değişime uğramıştır.

iii) Isıl döngü sonrasında PAA/(NPG-PGLS)(2:1) ve PAA/(NPA-NPG)(1:1) ürünlerinin ısıl döngü öncesine kıyasla ısıl döngü sonrasında katı-katı faz geçiş entalpileri sırasıyla; % 2,5-12,9 % aralığında azalma göstermiştir. PAA/(NPA-PGLS)(2:1), ve PAA/(NPA-NPG)(1:1) ürünlerinin ısıl döngü sonrasında 1. katı-katı faz geçiş entalpileri sırasıyla, % 14,9 % 2,5, % 9,4 ve % 4,1 kadar, 2. katı-katı faz geçiş entalpileri ise sırasıyla, % 7,6, % 4,2, % 16,8 ve % 9,5 kadar bir azalmaya uğramıştır.

Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi, sentezlenen mikro/nano kapsül FDM'lerin 5000 kez ısıl döngü sonrasında bile katı-katı faz geçiş sıcaklıklarında ve enerji depolama kapasitelerinde ancak küçük miktarlarda değişimin meydana geldiği söylenebilir. Söz konusu miktarlardaki değişimlerin ısıl enerji depolama uygulamaları için önemli bir düzeyde olmadığı ve gerçek uygulamada bu ürünlerin ısıl enerji depolama amaçlı rahatlıkla kullanılabilecekleri ifade edilebilir.

5.8. Poliol veya Poliol Ötektik Karışımı İçerikli PAA Polimer Duvarlı Üretilen Mikro/Nano Kapsüllerin Kimyasal Kararlılıkları

Pratikteki ısıtma enerji depolama uygulamalarında FDM seçimi yapılırken istenen özelliklerden birisi de çok sayıda ısıtma döngüsü sonrasında “kimyasal kararlılığa sahip olma” zorunluluğudur. Bu amaçla, üretilen poliol ya da poliol ötektik karışım içerikli mikro/nano FDM’lerin 5000 kez tekrarlanan ısıtma döngüsü sonrasında tekrar FT-IR spektrumları alınarak kimyasal yapılarında herhangi bir değişimin meydana gelip gelmediği kontrol edilmiştir.



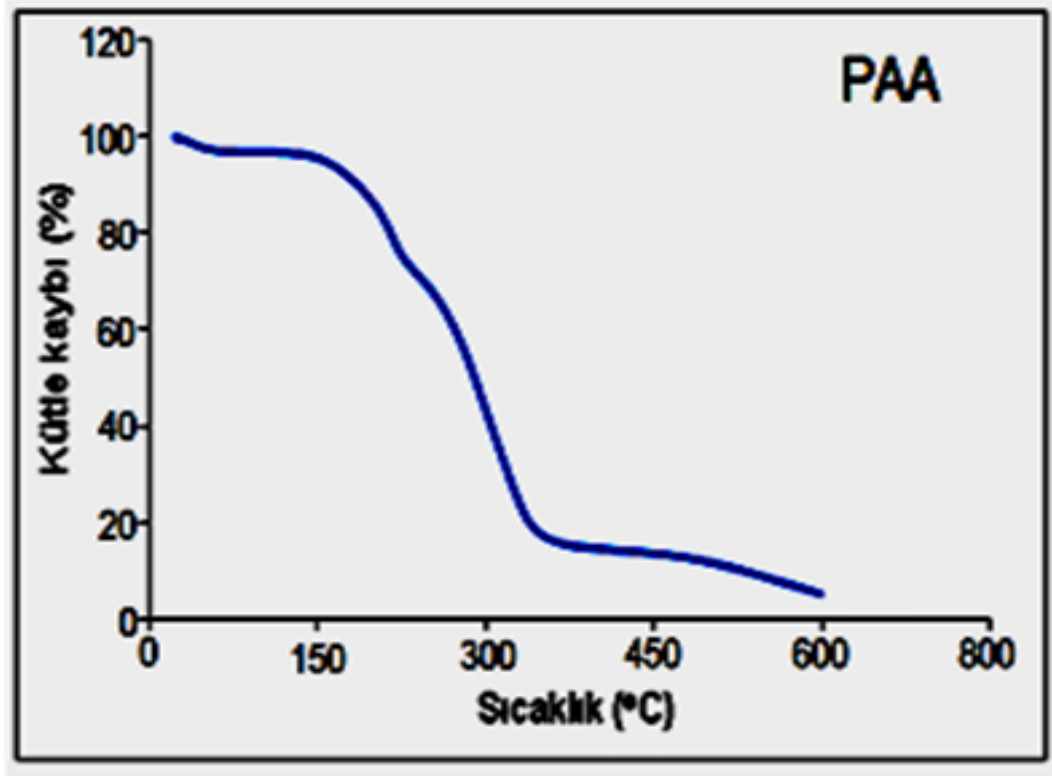
Şekil 5.12. En yüksek oranda poliol ya da ötektik poliol karışımı içeren kapsül ürünlerin ısıtma döngüsü öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları

Şekil 5.12.’de en yüksek oranda poliol ya da ötektik poliol karışımı içeren kapsül ürünlerin ısıtma döngüsü öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları verilmiştir. Ürünler için

verilen FT-IR spektrumlarından da görüldüğü gibi, her bir ürün için ısıtıl dönü öncesi elde edilen spektrumlarda var olan karakteristik piklere ait geçirgenlik bandlarının tamamı ısıtıl dönü sonrası gözlenmiş olmakla birlikte, bu bandlar ısıtıl dönü sonrasında da hemen hemen aynı dalga boyunda kaydedilmiştir. Spektrumlarda ısıtıl dönü sonrasında yeni bir banda rastlanmamıştır. Ayrıca, ısıtıl dönü öncesinde gözlenen bandlarda ısıtıl dönü sonrasında herhangi bir şekil değişimi (bölünüp çoklu pik verme veya omuz piki şeklinde gözükme gibi) meydana gelmemiştir. Bütün bu sonuçlar, 5000 kez ısıtıl dönü işlemine maruz kalan bu ürünlerin “halen kimyasal yapılarını muhafaza edebildiklerini ve dolayısıyla “oldukça iyi kimyasal kararlılık özelliği” sergilediklerini ortaya koymuştur.

5.9 Poliol veya Poliol Ötektik Karışımı İçerikli PAA Polimer Duvarlı Üretilen Mikro/Nano Kapsüllerin Isıl Kararlılık (ısıtıl direnç) Özellikleri

Söz konusu poliollerin veya ötektik poliol karışımlarının kapsüllenmesinde kabuk malzeme olarak kullanılan PAA'nın TGA eğrileri ve ısıtıl bozunma basamaklarına karşılık gelen kütle kaybı-sıcaklık verileri Şekil 5.13 ve Çizelge 5.9' da sunulmuştur. Sonuçlardan da görüldüğü gibi, her iki polimer de 3'ten fazla bozunma basamağına sahiptirler. Isıl bozunma ile meydana gelen kütle kaybının ilk basamağı PAA için 160 °C'ye karşılık gelmektedir. PAA'da en yüksek miktardaki kütle kaybı, 2. basamakta meydana gelmekte olup bu basamaklar sırasıyla, 230-400 °C sıcaklık aralığına karşılık gelmektedirler.

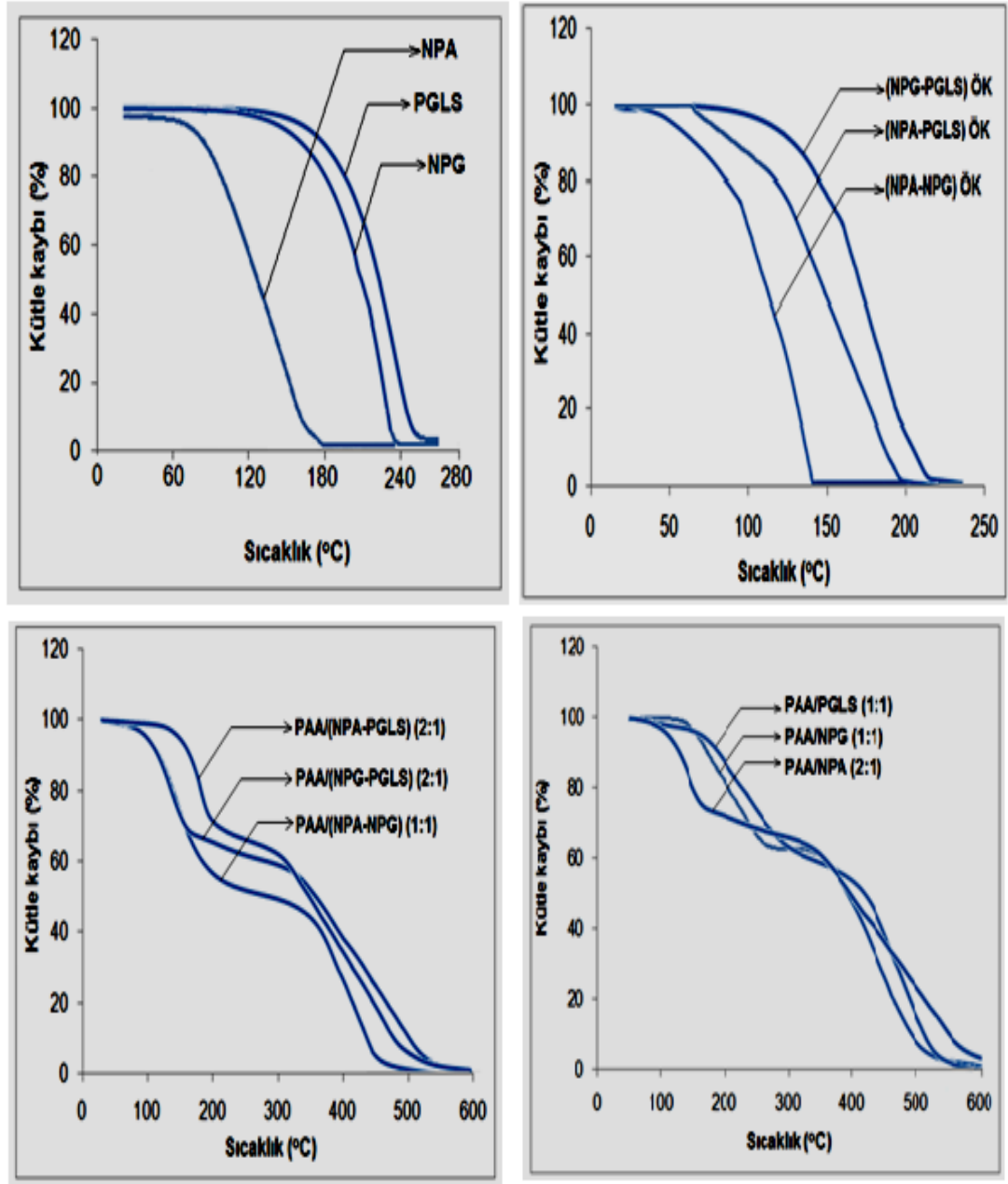


Şekil 5.13. PAA için elde edilen TGA sonuçları

Çizelge 5.9. PAA'nın TGA eğrilerinden elde edilen ısıl bozunma basamaklarına ilişkin bulgular

	1. bozunma basamağı (°C)	Kütle kaybı (%)	2. bozunma basamağı (°C)	Kütle kaybı (%)	3. bozunma basamağı (°C)	Kütle kaybı (%)
PAA	160-230	25,8	230-400	56,1	>400	17,9

Saf NPA, NPG, PGLS polioller, NPG-PGLS, NPA-NPG ve NPA-PGLS poliollerin ötektik karışımları ve bu FDM'lerin PAA içerisinde maksimum miktarda kapsüllenmesiyle elde edilen mikro/nano kapsüller için elde edilen TGA eğrileri Şekil 5.13.'da ve ısıl bozunma basamaklarına karşılık gelen kütle kaybı-sıcaklık verileri Çizelge 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.14. Maksimum miktarda poliöl veya ötektik poliöl karışımı içeren PAA duvarlı mikro/nano kapsüller için elde edilen TGA eğrileri

Çizelge 5.10. TGA eğrilerinden elde edilen ısıl bozunma basamaklarına ilişkin bulgular

FDM veya üretilen mikro/nano FDM	1.Bozunma basamağı sıcaklık aralığı (°C)	Kütle kaybı (%)	2.Bozunma basamağı sıcaklık aralığı (°C)	Kütle kaybı (%)
NPG	125-240	99,8	-	-
NPA	65-200	99,5	-	-
PGLS	180-250	99,9	-	-
(%75 NPG-%25 PGLS)	120-200	99,9	-	-
(%70 NPA-%30 NPG)	70-140	99,3	-	-
(%65 NPA-%35 PGLS)	105-210	99,7	-	-
PAA/NPG (1:1)	145-330	39,8	330-580	60,2
PAA/NPA (2:1)	70-290	33,2	290-610	66,8
PAA/(NPG-PGLS) (2:1)	135-235	33,8	235-540	66,2
PAA/(NPA-PGLS) (2:1)	90-230	36,2	230-550	63,8
PAA/(NPA-NPG) (1:1)	85-250	45,8	250-530	54,2

Elde edilen TGA bulgularından aşağıdaki sonuçları çıkarmak mümkündür:

i) Saf NPA, NPG, PGLS polioller ve bunlardan hazırlanan NPA-NPG, NPA-PGLS ve NPG-PGLS ötektik karışımlar, tek basmakta ve kütlece %100'e oldukça yakın oranda ısıl bozunmaya uğramaktadırlar. Bu basamağın başladığı (yaklaşık %3'lük kayıptan sonra) ilk sıcaklık saf NPA, NPG, PGLS için sırasıyla, 65 °C, 125 °C ve 180 °C'ye karşılık gelmektedir. Burada dikkat çekici en önemli husus, saf NPA, NPG ve PGLS'nin erime (katı-sıvı faz değişimi) sıcaklığının yaklaşık 5-10 °C kadar üzerinde iken ısıl bozunmaya başlamasıdır. Erime sıcaklığının 5-10 °C kadar üzerine çıkılarak tamamlanan ısıtma periyodunun hemen ardından soğutma periyoduna geçildiğinde herhangi bir DSC pikinin (katı-sıvı ve katı-katı faz geçişlerine ait) gözlenmemiş olması bu maddelerin bu sıcaklıklardan sonra artık ısıl bozunmaya uğradığının göstergesidir. Dolayısıyla, bu maddeler için elde edilen TGA bulgularının DSC sonuçları ile oldukça uyumlu olduğu söylenebilir. Diğer taraftan, NPG-PGLS, NPA-NPG ve NPA-PGLS ötektik karışımlar için bozunma basamaklarının alt sıcaklık değerleri sırasıyla, 70 °C, 105 °C ve 120 °C olarak belirlenmiştir. Saf bileşenlerin bozunma sıcaklıklarının ötektik karışımların bozunma sıcaklıkları üzerindeki etkisini bu sonuçlardan gözlemek mümkündür.

ii) Ürünlere ait TGA eğrilerinden de görüldüğü gibi, mikro/nano kapsüller iki ayrı ısıl bozunma basamağına sahiptirler. Bu basamakların birincisi, kapsül içerisinde hapsedilen poliöl ya da ötektik poliöl karışımından ait iken, ikicisi polimer kabuk malzemeye aittir.

iii) PAA kabuk malzemeli ürünlerin birinci bozunma basamına ait sıcaklık depğerleri birbirine yakındır. Bu basamağın alt değeri, saf poliöl ve ötektik polioller için belirlenen sıcaklıkların 5-20 °C kadar üzerindedir.

iv) PAA'ın saf hali için belirlenen 1. ve 2. bozunma basamakları, ürünlerde 2. basmağın içinde yer almıştır.

v) Yaklaşık 580 °C'nin üzerinde ürünlerin tamamı, geride çok düşük miktarda % 0,5'in altında kalıntı bırakarak bozunmuştur.

vi) TGA verilerinden çıkarılabilecek en önemli sonuç ise; üretilen mikro/nano FDM'lerin 1. bozunma basamaklarının başlangıcına karşılık gelen sıcaklık değeri (70-185 °C aralığında) kapsüllerin ısı enerji depolamada kullanılırken gösterecekleri katı-katı faz geçiş sıcaklıklarının (DSC analizi ile ölçülen) oldukça üzerinde olmasıdır. Dolayısıyla sentezlenen bu ürünlerin belirtilen sıcaklık aralığında iyi bir ısı kararlılığına sahip oldukları söylenebilir.

5.10. Poliöl veya Poliöl Ötektik Karışımı İçerikli PAA Polimer Duvarlı Üretilen Mikro/Nano Kapsüllerin Isıl İletkenlik Değeri

Üretilen mikro/nano FDM'lerin ısı iletkenlikleri bölümümüz Fizikokimya araştırma laboratuvarında mevcut KD2 Pro model ısı iletkenlik ölçüm cihazı ile ölçüldü. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen ölçümler 3 kez tekrarlandı ve ortalama sonuçlar kaydedildi. Çizelge 5.11'da saf polioller, poliöl ötektik karışımları, PAA ve üretilen mikro/nano FDM'lerin ısı iletkenlikleri verilmiştir.

Çizelge 5.11 da görüldüğü gibi üretilen kapsüllerde polimer kabuk malzeme görevindeki PAA'ın ısı iletkenlik değeri sırasıyla; 0,11 W/mK iken, saf poliollerin ve ötektik poliöl karışımlarının ısı iletkenlik değeri, 0,12-0,15 W/mK aralığındadır.,

Çizelge 5.11. Saf polioller, poliol ötektik karışımları, PAA ve üretilen mikro/nano kapsüllerin oda sıcaklığında ölçülen ısı iletkenlikleri

Madde	$W.m^{-1}.^{\circ}C^{-1}$
PAA	0,11
PAM	0,12
NPA	0,14
NPG	0,15
PGLS	0,12
Çizelge 5.11'in devamı	
NPG-PGLS	0,14
NPA-PGLS	0,13
NPA-NPG	0,14
PAA/NPG (1:1)	0,14
PAM/NPG (1:1)	0,14
PAA/NPA (2:1)	0,16
PAM/NPA (2:1)	0,17
PAA/PGLS (1:1)	0,12
PAM/PGLS (1:1)	0,13
PAA/(NPG-PGLS)ÖK (2:1)	0,16
PAM/(NPG-PGLS)ÖK (2:1)	0,15
PAA/(NPA-PGLS)ÖK (2:1)	0,14
PAM/(NPA-PGLS)ÖK (2:1)	0,13
PAA/(NPA-NPG)ÖK (1:1)	0,15
PAM/(NPA-NPG)ÖK (1:1)	0,14

PAA kabuk malzemeli ürünler için ölçülen ısı iletkenlikler, 0,12-0,16 W/mK aralığındadır. PAA ısı iletkenlik değerleri birbirine yakın olduğundan ürünler için ölçülen değerler de içerdikleri poliol veya ötektik poliol bileşenin ısı iletkenliğine bağlı olarak değişen değerlerde bulunmuştur.

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında , Poliakrilik asit (PAA) kabuk altında; Neopentil glikol (NPG), Neopentil alkol (NPA), Penta gliserin (PGLS) ve ötektik karışımları (NPA-NPG, NPA-PGLS, NPG-PGLS) olmak üzere toplamda altı tane yeni nesil mikro-nano kapsül üretilmiştir. Yüzey morfolojik özellikleri SEM ve POM, ve Parçacık boyut dağılımları PBA cihazı ile belirlenmiştir. Isıl kararlılıkları termogravimetrik analiz (TGA) ile ve erime-katılma noktalarının ve entalpilerinin tayini diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) tekniğiyle, ısı enerji depolama ömürlerinin belirlenmesi için ısı döngü cihazı (thermal cycler), kimyasal karakterizasyonu fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi yöntemiyle incelenip yorumlanmıştır.

Polimerleşmenin bir kanıtı olarak, FT-IR sonuçlarına göre, akrilik asit monomerinde bulunan C=C piklerinin mikro-nano kapsüllerde görülmemesi polimerleşmenin gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Ayrıca poliol ötektik karışımlarına ait karakteristik piklerin mikro-nano kapsüllere ait FT-IR analizi sonuçlarında görülmesi de, bu kapsüllerin poliol ötektik karışımı ihtiva ettiğinin göstergesidir. 5000 kez tekrarlanan ısı döngü işlemlerinden sonra tekrardan FT-IR analizi yapılan kapsüllerin bu işlem sırasında kimyasal bozunmaya uğramadığını kanıtlamıştır.

Parçacık boyut dağılımı mikrokapsüllerin uygulama alanları için önemli bir parametredir. PBA sonuçlarında kapsüllerin parçacık boyut dağılım analizi ayrıntılı olarak verilmiştir. PBA eğrileri mikrokapsüllerin boyutlarının dar bir aralık ölçeğinde dağıldığını göstermektedir.

SEM ve POM fotoğraflarından da görüldüğü gibi, mikro-nano kapsüllerin düzgün küresel bir yapıya sahip olduklarını ve ayrıca kapsüllerin mikro-nano boyutlarında kapsüllendiğini kanıtlamaktadır

Elde edilen mikro-nano kapsüllerin DSC analizinden görüldüğü gibi, belirli sıcaklık aralıklarında faz değişimi gösterdiği ve ısı depolama uygulamaları için kullanılabilecek aralıkta ısı enerji depolama entalpisine sahip olduğu ayrıca 500 kez tekrarlanan ısı döngü işlemlerinden sonra elde edilen DSC sonuçlarından

görüldüğü gibi ısı enerji depolama kapasitelerinden çok fazla ödün vermemişlerdir.

Sentezlenen mikrokapsüllerin TGA sonuçlarına göre şu hükümlere varılabilir; üretilen mikrokapsüllerde 2 ana bileşen bulunmaktadır. Birincisi; buharlaşma sıcaklığı civarında kapsül duvarından ayrılabilen poliol ötektik karışımlarıdır. İkinci bileşen ise duvar malzemesi görevi gören akrilik asit monomeridir. Bu bileşenler, üretilen tüm mikrokapsülleri için TGA eğrilerinin tamamında görülebilmektedir. Sentezlenen mikrokapsüllerin 1. bozunma sıcaklık aralığındaki limit değerlerin bu maddelerin çalışma sıcaklık aralıklarının oldukça üzerinde olması bu maddelerin ısı bozunmaya uğramadan birçok alanda rahatlıkla ısı enerji depolama amaçlı kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Kapsüllerin ısı iletkenlik değerlerinin onları oluşturan duvar ve çekirdek metaryalinin ısı iletkenlik değerleri arasında olduğu görülmüştür ve bu değerler literatürde yer alan ve FDM olarak kullanılan bazı maddelerin ısı iletkenliğiyle karşılaştırılabilir derecede olduğu görülmüştür. Kapsüllerin erime-katılma sıcaklıklarının zamana bağlı olarak değişimi de irdelenmiştir. Ayrıca sıcaklık-zaman eğrilerinden elde edilen erime ve katılma sıcaklık aralıkları ile DSC termogramlarındaki onset-pik sıcaklık aralıkları ile örtüşmektedir.

7. KAYNAKLAR

- Abhat, A., 1983. Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials. *Solar Energy*, 30 (4), 313–331.
- Akgün, Ü., 2010. Farklı Hlb Değerlerinin Vinil Asetat-Ko-Butil Akrilat Emülsiyon Polimerizasyonu Üzerine Etkilerinin İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, İstanbul.
- Alay, S., 2010. Isıl Enerji Depolama Özellikli Mikrokapsüller İçeren Akıllı Tekstil Ürünlerinin Geliştirilmesi. (Doktora Tezi), Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Allenberg, K., Scholz, M., 2001. Orthopedic support material containing a heat-absorbing phase change material. PCT patent application WO0119420A1. 3M Innovative Properties Company.
- Anonim, 2008. Mesleki eğitim ve öğretim sisteminin güçlendirilmesi projesi, Kimya Teknolojisi, Polimer eldesi, Ankara, 2008 s. 15-16.
- Anonim, 2013. Mikrokapsülasyon. <http://www.microteklabs.com/how-they-work.html> (15.10.2013).
- Barrio, M., López, D.O., Tamarit, J., Negrier, L. P., Haget, Y. 1996. “Molecular interactions and packing in molecular alloys between nonisomorphous plastic phases”, *J. Solid State Chem.*, 124 (1), 29–38.
- Benson, D.K., Burrows, R.W., Webb, J.D. 1986. “Solid state phase transitions in pentaerythritol and related polyhydric alcohols”, *Sol. Energy Mater. Sol.*, C 13, 133–152.
- Benson, D.K., Webb, J.D., Burrows, R.W., McFadden, J.D.O., Christensen, C. 1985. *Materials Research for Passive Solar Systems: Solid-state Phase-change Materials* (Prepared for the U.S. Department of Energy Contract No. EG-77-C-01-4042), Solar Energy Research Institute A Division of Midwest Research Institute, p. 56.
- Biçer, A. 2009. Bazı Yağ Asidi Esterlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Enerji Depolama Özelliklerinin Belirlenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Tokat: Gaziosmanpaşa Üniversitesi Yayınları
- Bo, T., Zhi-Cheng, T., Rui-Bin, L., Chang-Gong, M., Jing-Nan, Z. 2010. “Thermodynamic investigation of a solid–solid phase change material: 2-amino-2-methyl-1,3- propanediol by calorimetric methods”, *Energ. Convers. Manage.*, 51 (10), 1905–1910.
- Boan, Y. 2005. Physical mechanism and characterization of smart thermal clothing (PhD Thesis). Hong Kong: The Hong Kong Polytechnic University Yayınları.
- Burchill, S., Hall, P.L., Harrison, R., Hayes, M.H.B., Langford, J.I., Livingston, W.R., Smedley, R.J., Ross, D.K., Tuck, J.J. 1983. “Smectite–polymer interactions in aqueous systems”, *Clay Miner*, 18 (4), 373–397.
- Buddhi, D., Sawhney, R.L. 1994. “Proceeding of thermal energy storage and energy conversion”, School of Energy and Environmental Studies. February 24-25. Devi Ahilya University. Indore, India.
- Cedeno, F.O., Prieto, M.M., Espina, A., Garcia, J.R., 2001. “Measurements of temperature and melting heat of some pure fatty acids and their binary and ternary mixtures by differential scanning calorimetry”, *Thermochim. Acta*, 369, 39–50.

- Chandra, D., Fitzpatrick, J.J., Jorgensen, G. 1985. "Structure and lattice parameters of pentaerythritol above and below its phase-transition temperature", *Adv. XRay Anal.*, 28, 353–360.
- Chandra, D., Chellappa, R., Chien, W., 2005. Ming Thermodynamic assessment of binary solid-state thermal storage materials, *J. of Physics and Chemistry of Solids*, 66, 235–240.
- Colvin, D., Cartwright, D., 2000. Microclimate environmental control on vegetation and seeds employing microencapsulated water and phase change materials and method. US patent 6057266, Delta Thermal Systems.
- Chen, C., Wang, L., Huang, Y. 2011. "Electrospun phase change fibers based on polyethylene glycol/cellulose acetate blends", *Appl. Energ.*, 88, 3133–3139.
- Chahroudi D., 1981. Methods, apparatus, and compositions for storing heat for the heating and cooling of buildings, US patent 4259401, The Southwall Corporation.
- Colvin D. P., Hayes L. J., Bryant Y. G., Myers D. R. 1993. "Thermal analysis of PCM cooling garments", *Advances in Bioheat and Mass Transfer*, 268, 73–78.
- Colvin D., 1997. Thermally enhanced foam insulation, US patent 5637389.
- Colvin D., 2002. Body armor, US patent 6418832, Pyramid Technologies International.
- Erkmen, Ş. 2013. Tekstil Terbiyesinde Mikrokapsüllendirilmiş Kimyasalların Kullanımı (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul: Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Eğitimi Bölümü.
- Fang Y., Kuang S., Gao X., Zhang Z. 2008. "Preparation and characterization of novel nanoencapsulated phase change materials", *Energy Conversion and Management*, 49 (12), 3704-3707.
- Feldman, D., Khan, M., Banu, D. 1989a. "Energy storage composite with an organic phase change material", *Solar Energy Materials*, 18, 333-41.
- Feldman, D., Shapiro, M., Banu, D., Fuks, C.J. 1989b. "Fatty acids and their mixtures as phase change materials for thermal energy storage", *Solar Energy Materials*, 18, 201-216.
- Feldman, D., Banu, D., Hawes, D., 1995a. "Low chain esters of stearic acid as phase change materials for thermal energy storage in buildings", *Solar Energy Materials And Solar Cells*, 36, 311-322.
- Feldman, D., Khan, M., Banu, D. 1989a. "Energy storage composite with an organic phase change material", *Solar Energy Materials*, 18, 333-41.
- Feng, H., Liu, X., He, S., Wu, K., Zhang, J. 2000. "Studies on solid–solid phase transitions of polyols by infrared spectroscopy", *Thermochim. Acta*, 348, 175–179.
- Fitch J., Hamburg W., 2001. Lap-top enclosure having surface coated with heat-absorbing phase-change material, US patent 6317321, Compaq Computer Corporation,
- Gao, W., Lin, W., Liu, T., Xia, C. 2007. "An experimental study on the heat storage performances of polyalcohols NPG, TAM, PE, and AMPD and their mixtures as solid–solid phase-change materials for solar energy applications", *Int. J. Green Energy*, 4, 301–311.
- Ghosh, S.K. 2006. Functional coatings by polymer microencapsulation. Wiley-VCH Verlag GmbH& Co, KGaA, 357p. Germany.

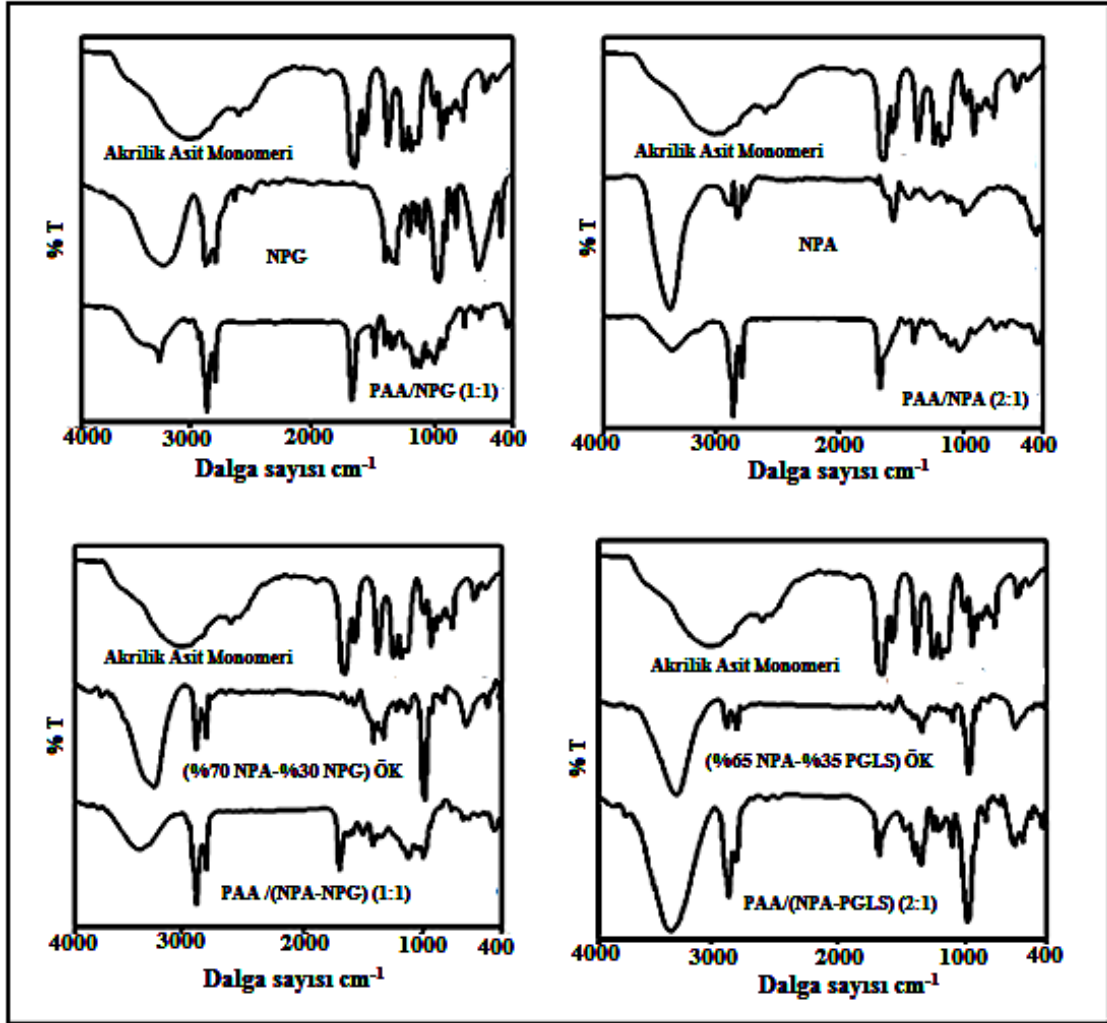
- Harlan SL. 1991. "Temperature-adaptable fabrics containing polyethylene glycol", ACS Symposium Series 457, American Chemical Society, USA, 248–259
- Hu, P., Zhao, P-P., Jin Y., Chen, Z-S. 2014. "Experimental study on solid-solid phase change properties of pentaerythritol (PE)/nano-AIN composite for thermal storage". *Solar Energy*, 102, 91-97.
- Hailiot, D., Bauer, T., Kröner, U., Tamme, R. 2011. "Thermal analysis of phase change materials in the temperature range 120–150 °C", *Thermochim. Acta*, 513, 49–59.
- Hayes C., Heat absorbing temperature control devices and method, US patent 2002 0100894A1.
- Jankowski, N.R., McCluskey F.P. 2014. "A review of phase change materials for vehicle component thermal buffering". *Applied Energy* 113, 1525–1561
- Johnston J., Grindrod J., Dodds M., Schimitschek K. 2008. "Composite nano-structured calcium silicate phase change materials for thermal buffering in food packaging", *Current Applied Physics*, 8, 508–511.
- Keleş, S. 2003. Laurik-Miristik Asit Ötektik Karışımlarının Enerji Depolama Özelliklerinin Belirlenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Trabzon: Karadeniz Teknik Üniversitesi.
- Konuklu, Y. 2008. Mikrokapsüllenmiş Faz Değiştiren Maddelerde Termal Enerji Depolama ile Binalarda Enerji Tasarrufu (Doktora Tezi). Adana: Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Konuklu, Y., Paksoy, H.O., 2014. "Microencapsulation of a fatty acid with Poly (melamine-ure-formaldehyde)", *Energy Conversion and Manegement*, 80, 382-390.
- Konuklu, Y., Unal, M., Paksoy, H.O. 2014. "Microencapsulation of caprylic acid with different wall materials ac phase change material for thermal energy storage", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 120, 536-542.
- Lachenbruch C., Barnett R., 2003. Support surface with phase change material or heat tubes, US patent 20030109908A1
- Lane, G.A. 1983. *Solar Heat Storage: Latent Heat Materials* (Vol. I. Boca Raton). Florida: Crc Press.
- Lane, G.A. 1989. Phase Change Thermal Storage Materials. In: *Hand Book of Thermal Design*. In: Guyer, C., Ed. McGraw Hill Book Co.
- Luz, S.-S., Rodriquez, J.F., Romero, A., Borreguero, A.M., Carmona, M., Sanchez, P. 2010. "Microencapsulation of PCMs with a styrene-methyl methacrylate copolymer shell by suspension-like polymerisation", *Chemical Engineering Journal*, 157, 216-222.
- Lawandy N., Driscoll T., Zepp C., 2002. Contrast enhancing marking system for application of unobtrusive identification and other markings, US patent 20020152928A1.
- Lee W., 2002. Microcapsule containing phase change material and article having same, PCT patent application WO02053370A1
- Li, W., Zhang, X., Xue-chen W., Tang, G., Hai-feng S. 2012. "Fabrication and morphological characterization of microencapsulated phase change materials (MicroPCMs) and macrocapsules containing MicroPCMs for thermal energy storage", *Energy*, 38, 249-254.
- Mattila, H.R., 2006. *Intelligent Textiles and Clothing*, England: Woodhead Publishing Limited, The Textile Institute, 506p.

- Makuta, T., Kadoya, K., Izumi, H., Miyatake, M. 2015. Synthesis of cyanoacrylate-covered xylitol microcapsules for thermal storage. *Chemical Engineering Journal* 273, 192–196.
- Mishra, A., Talekar, A., Chandra, D., M. Chien, W. 2012. “Ternary phase diagram calculations of pentaerythritol–pentaglycerine–neopentylglycol system”, *Thermochim. Acta*, 535, 17–26.
- Moseley, D., Fate, D., Lake, M., Tang, C., Burton, D., Hager, J., 2001. Method of containing a phase change material in a porous carbon material and articles produced thereby. PCT patent application WO0196061A1, Aircraft Braking Systems Corporation
- Murrill, E., Breed, L.W. 1970. “Solid–solid phase transitions determined by differential scanning calorimetry. Part I. Tetrahedral substances”, *Thermochim. Acta*, 239–246
- Nuckols M., Hughes R., Grupe C., Fitzgibbon S., 2000. Passive thermal capacitor for cold water diving garments, US patent 6120530, The United States of America as represented by the Secretary of the Navy.
- Önder, E., Sarier, N., Çimen, E. 2008. “Encapsulation of phase changematerials by complex coacervation to improve thermal performances of woven fabrics”, *Thermochim Acta*, 467, 63-72.
- Pause B., 2001. Building conditioning technique using phase change materials, US patent 6230444, Outlast Technologies.
- Painter R., 2000. Impregnation of leather with micro-encapsulated material, PCT patent application WO0065100A1.
- Pillai, K.K., Brinkwarth, B.J. 1976. “The storage of low grade thermal energy using phase change materials”, *Applied Energy*, 2, 205-216
- Qiu, X., Song, G., Chu, X., Li, X., Tang, G. 2013. Preparation. “Thermal properties and thermal reliabilities of microencapsulated n-octadecane with acrylic-baser polymer shells for thermal energy storage”, *Thermochimica Acta*, 551, 136-144.
- Quanying, Y., Chen, L. 2008. “The thermal storage performance of monobasic, binary and triatomic polyalcohols systems”, *Sol. Energy*, 82, 656–662.
- Sarı, A. 2005. “Eutectic mixtures of some fatty acids for low temperature solar heating applications: Thermal properties and thermal reliability”, *Applied Thermal Engineering*, 25 (14-15), 2100-2107.
- Salaün, F., Devaux, E., Bourbigot, S., Rumeau, P., Chapuis, P.O., Saha, S.K., Volz, S., 2008. “Polymer Nanoparticles to Decrease Thermal Conductivity of Phase Change Material”, *Thermochimica Acta*, 477, 25-31.
- Salaün, F., Bedek, G., Devaux, E., Dupont, D., Gengembre, L. 2011. “Microencapsulation of a cooling agent by interfacial polymerization: Influence of the parameters of encapsulation on poly(urethane–urea) microparticles characteristics”, *Journal of Membrane Science*, 370, 23-33.
- Sarier N., Onder E. 2007. “The manufacture of microencapsulated phase change materials suitable for the design of thermally enhanced fabrics”, *Thermochimica Acta*, 452, 149-160.
- Salzer I., Wynne N., Swank M., Micropore open cell foam composite and method for manufacturing same, US patent 20020147242A1.
- Shirin-Abadi, A.R., Mahdavian, A.R., Khoei, S. 2011. “New Approach for the Elucidation of PCM Nanocapsules through Miniemulsion Polymerization with

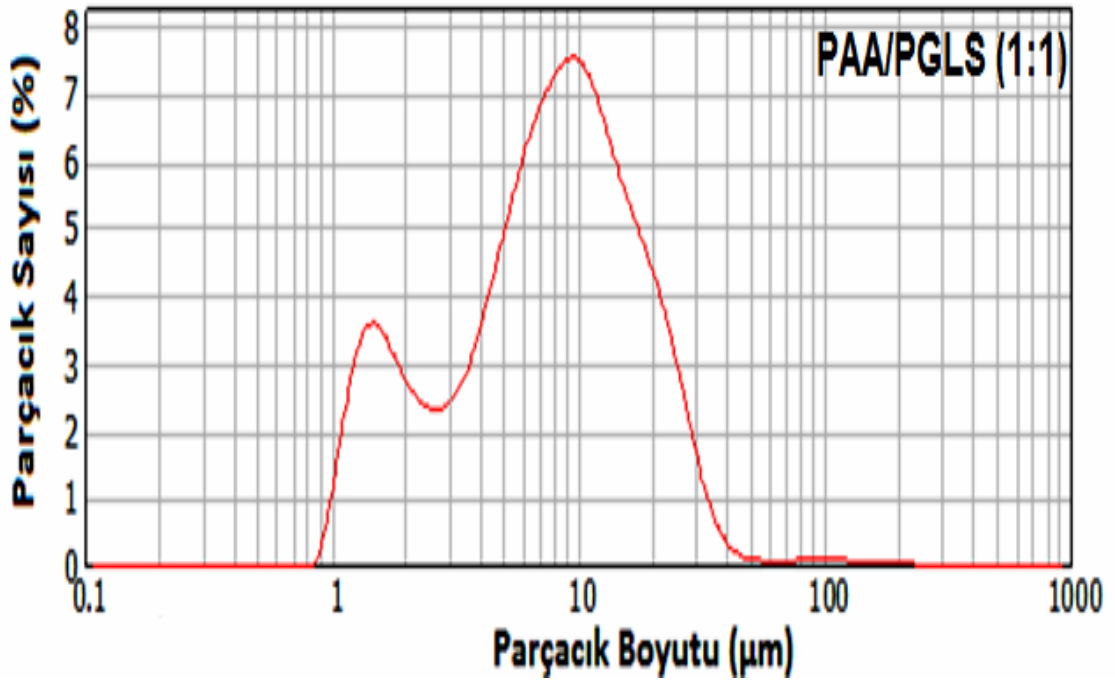
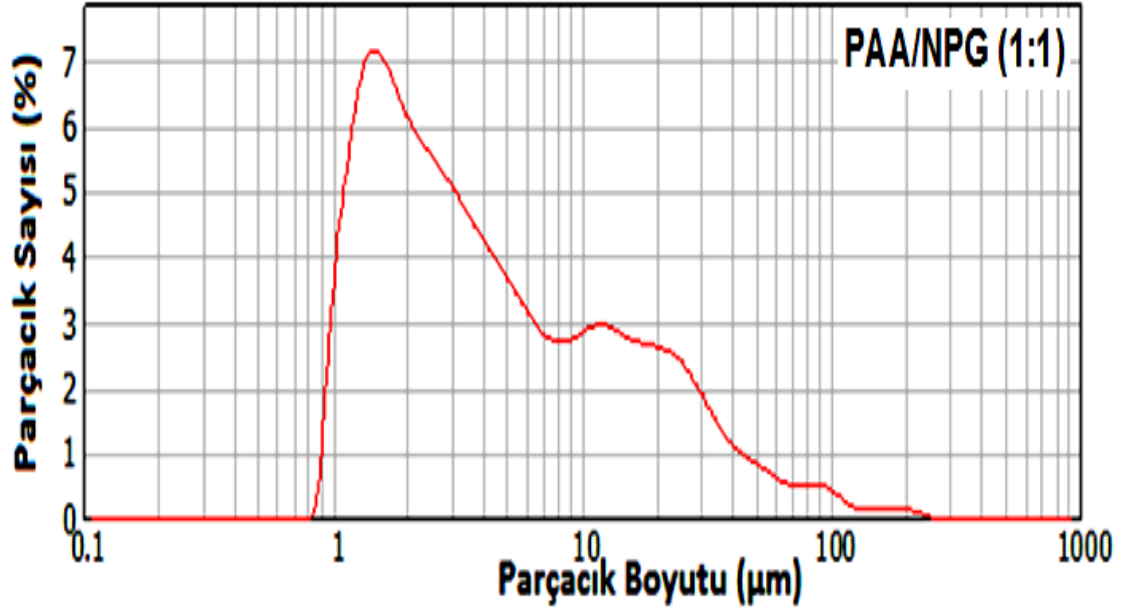
- an Acrylic Shell”, *Macromolecules*, 44, 7405–7414.
- Shim H., McCullough EA., Jones BW. 2001. “Using phase change materials in clothing”, *Textile Research Journal*, 71, 495–502.
- Sharma, S.D., Sagara, K. 2005. “Latent heat storage materials and systems: a review”, *International Journal of Green Energy*, 2, 1-56
- Tumirah, K., Husein, M.Z., Zulkarnain, Z., Rafeadah, R. 2014. “Nano-encapsulater organic phase change material baser on copolymer nanocoposites for thermal energy storage”, *Energy*, 66, 881-890.
- Tunçbilek, K. 2005. *Laurik-Palmitik Asit Ötektik Karışımının Enerji Depolama Karakteristiklerinin Belirlenmesi (Yüksek Lisans Tezi)*. Tokat: Gaziosmanpaşa Üniversitesi.
- Wang, X., Lu, E., Lin, W., Liu, T., Shi, Z., Tang, R., Wang, C. 2000. “Heat storage performance of the binary systems neopentyl glycol/pentaerythritol and neopentyl glycol/trihydroxy menthylaminomethane as solid phase change materials”, *Energy Conservation and Management*, 41, 129-134.
- Wang, Y., Zhang, Y., Xia, T., Zhao, W., Yang, W. 2014. “Effects ou fabricated technology on particle size distribution and thermal properties of stearic-eicosanoic acid/polymethylmethacrylate nanocapsules”, *Solar energy Materials and Solar Cells*, 120, 481-490.
- Whitney, R., Colvin, V., Colvid, D., Mulligan, J., 1992. Two component cutting/cooling fluids for high speed machining. US patent 5141079, Triangle Research and Development Corporation.
- Yan, Q., Liang, C. 2008. “The thermal storage performance of monobasic, binary and triatomic polyalcohols systems”, *Sol. Energy*, 82 (7), 656–662
- Zalba, B., Marin, J.M., Cabeza, L.F., Mehling, H. 2003. “Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications”. *Applied Thermal Engineering*, 23, 251-283.
- Zhang, Z.Y., Yang, M.L. 1990. “Heat-capacity and phase-transitions of 2-amino-2-methyl-1,3-propanediol from 280 K to the melting point”, *Thermochim Acta*, 169, 263–269
- Zou, G.L., Tan, Z.C., Lan, X.Z., Sun, L.X., Zhang, T. 2004. “Preparation and Characterization of Microencapsulated Hexadecane Used for Thermal Energy Storage”, *Chinese Chemical Letters*, 15(6), 729-732

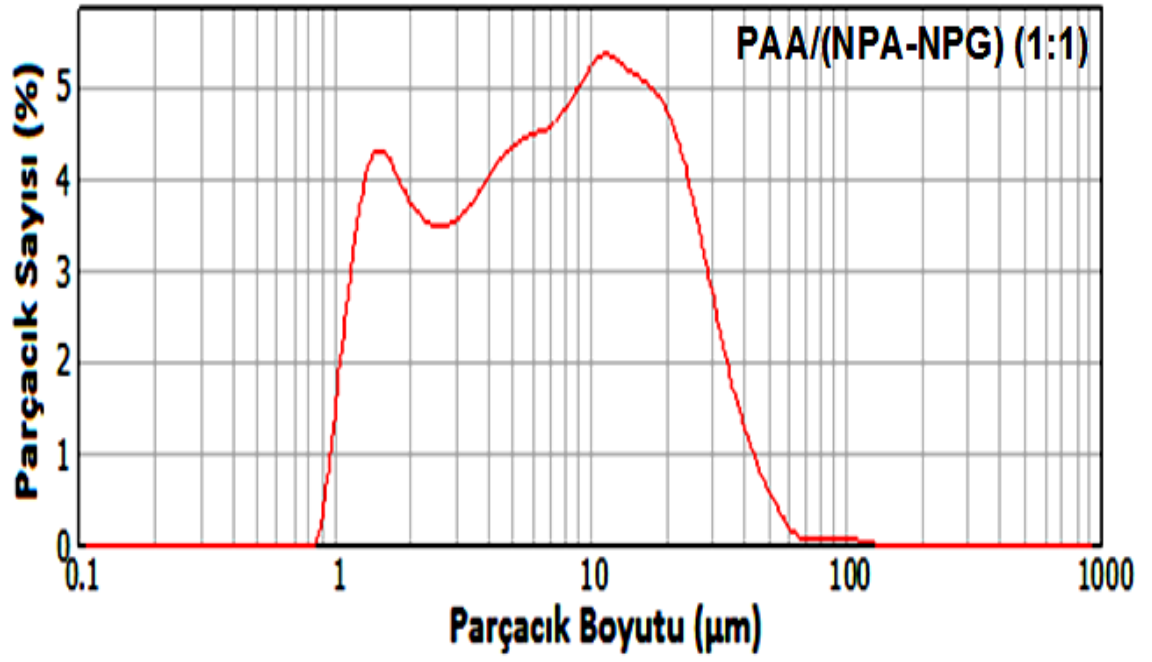
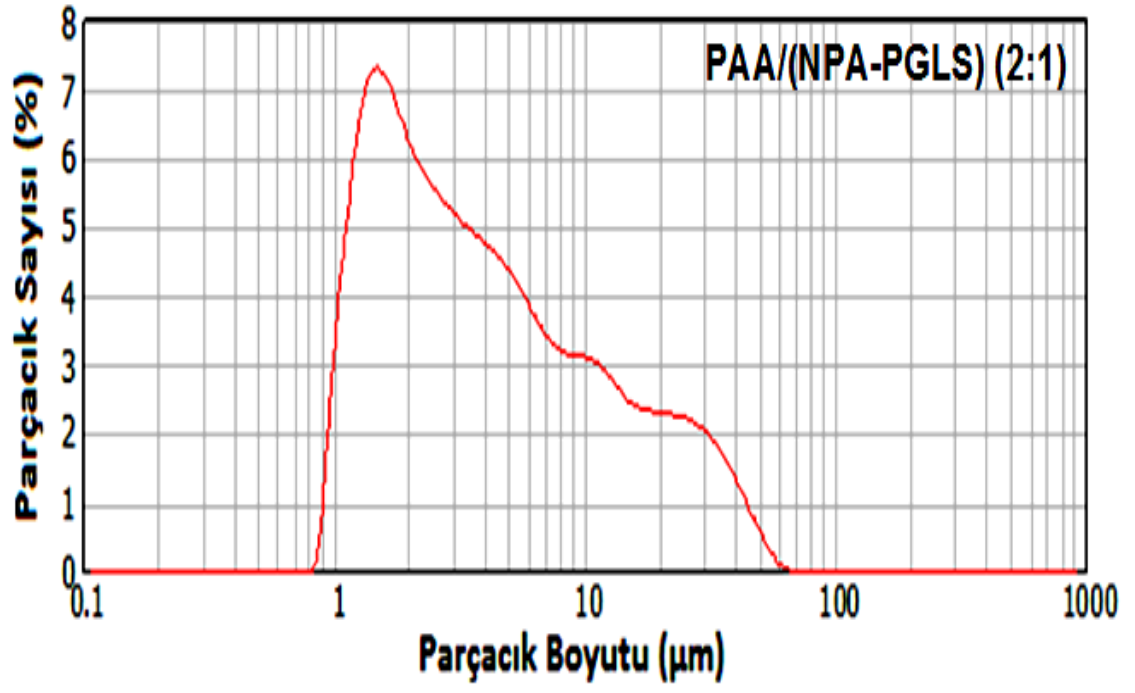
8. EKLER

EK .1. PAA Kabuk Polimer İçerisinde Mikro/Nano Ölçekte Kapsüllenmiş Poliol ve Poliol Ötektik Karışımları için Elde Edilen FT-IR Spektrumları



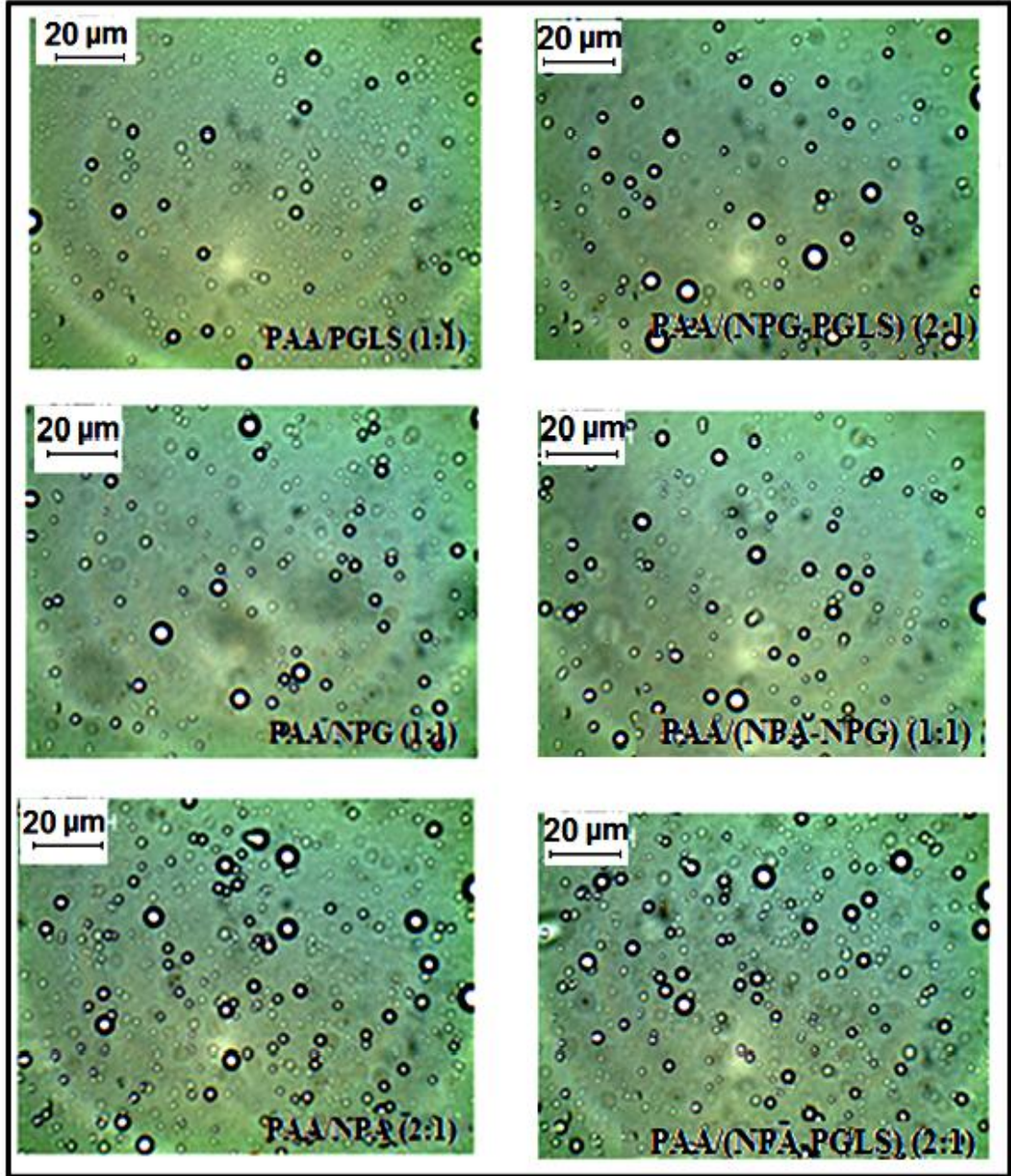
EK .2. PAA Kabuk Polimer İçerisinde Mikro/Nano lekte Kapsüllenmiş Poliol ve Poliol tektik Karışımları için Elde Edilen PSD Analiz Sonuçları



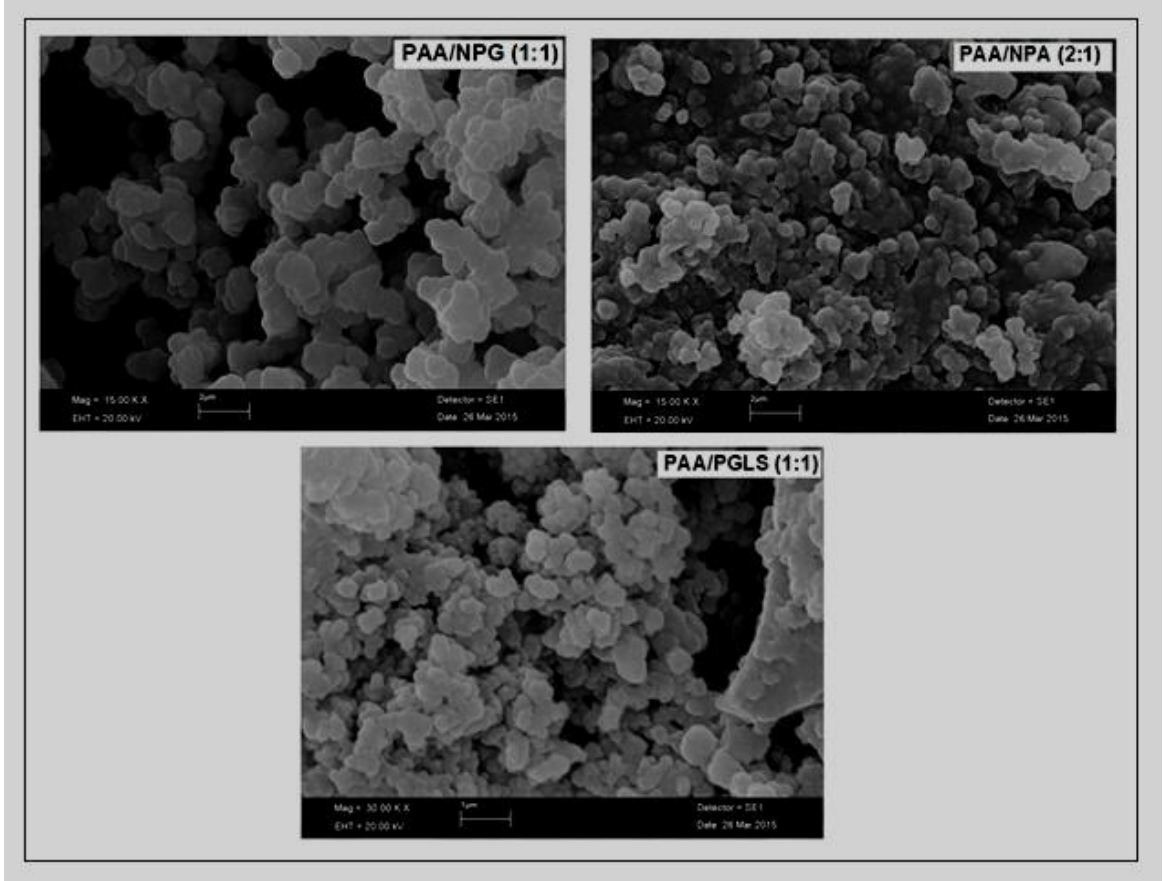


Sentezlenen mikro/nano kapsül	Çap dağılım aralığı (µm)	Dağılımın en fazla olduğu aralık (µm)	Nanometre ölçekli kapsüllerin hacimce yüzdesi	d(0,1) (µm)	d(0,5) (µm)	d(0,9) (µm)
PAA/NPG (1:1)	0,8-130	0,8-70	1,7	1,3	3,5	25,9
PAA/NPA (2:1)	0,1-120	2-80	6,7	1	2	14,3
PAM/NPA (2:1)	0,3-110	2-90	6,0	1,6	12,6	56,6
PAA/PGLS (1:1)	1-70	2-40	0,4	1,6	7,8	20,6
PAA/(NPG-PGLS) (2:1)	0,9-80	3-45	0,2	2,8	11	26,4
PAA/(NPA-PGLS) (2:1)	0,2-90	2-90	0,3	6,7	21,8	68,9
PAA/(NPA-NPG) (1:1)	1-80	1-70	1-50	1,5	7,2	24,9

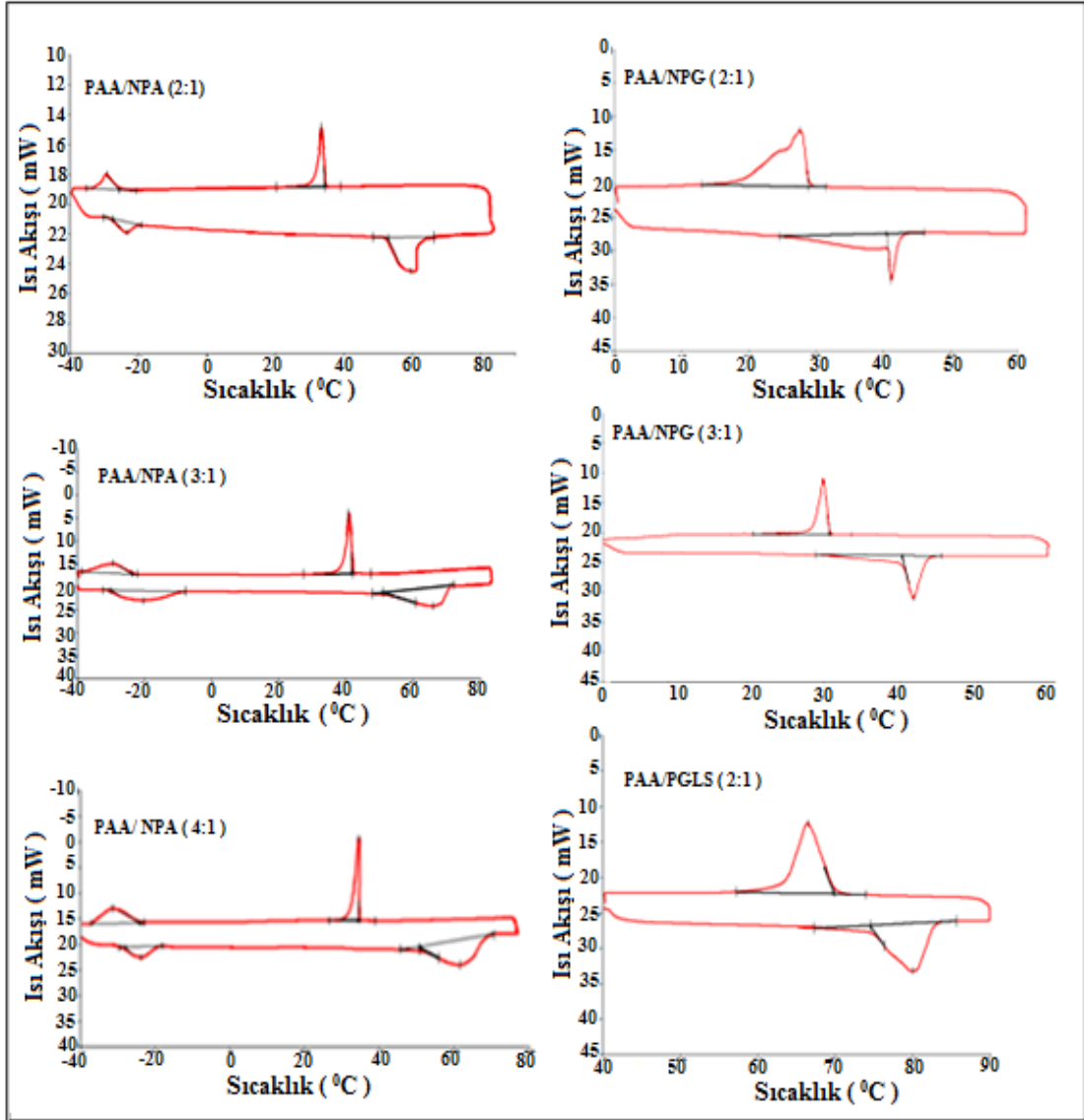
EK.3. PAA Kabuk Polimer İçerisinde Mikro/Nano lekte Kapsüllenmiş Polioller için Elde Edilmiş POM Görüntüleri



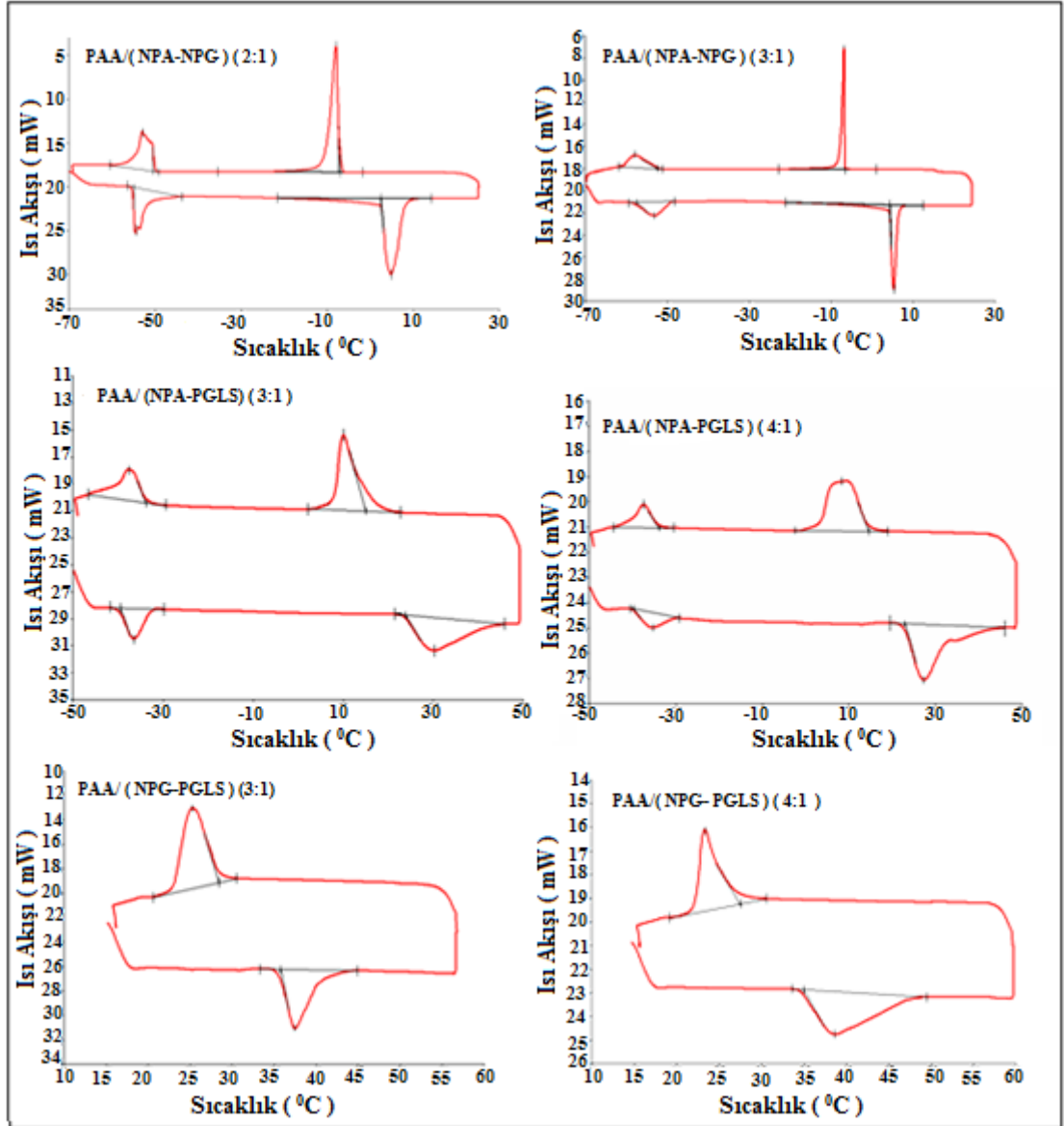
EK.4. PAA İçerisinde Kapsüllenmiş Polioller için Elde Edilmiş SEM Fotoğrafları



EK.5. PAA İçerisinde Farklı Oranlarda Kapsüllenmiş NPA, NPG ve PGLS için Elde Edilmiş DSC Eğrileri



EK.6. PAA İçerisinde Farklı Oranlarda Kapsüllenmiş NPA-NPG, NPA-PGLS ve NPG-PGLS tektik Karışımları için Elde Edilmiş DSC Eğrileri



9.ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Yusuf MERT
Doğum Tarihi ve Yer : 16.07.1989 TOKAT/MERKEZ
Yabancı Dili : İngilizce
e-mail : yusuff.mertt@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	GOP Ü. Kimya Bölümü	
Lisans	GOP Ü. Kimya Bölümü	2013
Lise	Mehmet Akif ERSOY Lisesi	2007

Bildiriler

Y. Mert, Ç. Kızıl, C. Alkan, A. Sarı, A. Biçer, D. Kahraman Doğuşcu, C. Bilgin, A. Altıntaş, Polistiren/N-Heptadekan(C17)-N-Tetrakosan(C24) Ötektik Mikro/Nano Kapsüllerinin Hazırlanması, Enerji Depolama Özelliklerinin İncelenmesi. V. Ulusal Polimer Bilim Ve Teknoloji Kongresi 01-04 Eylül 2014, Tokat.

Y. Mert, C. Alkan, A. Sarı, A. Biçer, D. Kahraman, A. Altıntaş, Ç. Kızıl, C. Bilgin. Thermal energy storage properties of micro-nanoencapsulated polystyrene/n- octadecane. Fourth International Symposium Frontiers in Polymer Science In association with the journal polymer 20-22 May 2015, Riva del Garda (on Lake Garda),

A. Sarı, C. Alkan, Y. Mert, A. Biçer, A. Altıntaş, D. Kahraman, Ç. Kızıl, C. Bilgin. Latent heat storage characteristics of micro/nano encapsulated eutectic mixture using polystyrene shell. Fourth International Symposium Frontiers in Polymer Science In association with the journal polymer 20-22 May 2015, Riva del Garda (on Lake Garda), Italy.