



T.C.

TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ISIL ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİKLİ
N-OKTADKAN/POLİ(BOR-ÜRETAN) MİKROKAPSÜLLENMİŞ
FAZ DEĞİŞİM MALZEMELERİ**

Hazırlayan

Timur PAÇACI

Kimya Ana Bilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman

Prof. Dr. Cemil ALKAN

TOKAT-2023



T.C.

TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ISIL ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİKLİ
N-OKTADKAN/POLİ(BOR-ÜRETAN) MİKROKAPSÜLLENMİŞ
FAZ DEĞİŞİM MALZEMELERİ**

Hazırlayan

Timur PAÇACI

Kimya Ana Bilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman

Prof. Dr. Cemil ALKAN

TOKAT-2023

Timur PAÇACI tarafından hazırlanan “Isıl Enerji Depolama Özellikli N-Oktadekan/Poli(Bor-Üretan) Mikrokapsüllenmiş Faz Değişim Malzemeleri” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 30 Mart 2023 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından Oy Birliği ile Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Programı’nda Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Üye (Danışman): Prof. Dr. Cemil ALKAN

Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi

Jüri Başkanı: Prof. Dr. Ömer IŞILDAK

Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi

Üye: Prof. Dr. Sedat ÇETİN

Abant İzzet Baysal Üniversitesi

Üye: Prof. Dr. Sennur ALAY AKSOY

Süleyman Demirel Üniversitesi

Üye: Doç. Dr. Özlem EĞRİ

Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi

ONAY

.....

Prof. Dr. Mehmet GÜNEŞ

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

...../...../2023

ETİK SÖZLEŞME

Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Cemil ALKAN danışmanlığında hazırlamış olduğum “Isıl Enerji Depolama Özellikli N-Oktadekan/Poli(Bor-Üretan) Mikrokapsüllenmiş Faz Değişim Malzemeleri” adlı doktora tezinin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

30/03/2023

Timur PAÇACI

İmza

TEŐEKKÖR

Bu çalıřmanın oluřum ve yűrűtűlmesinde bűyűk emeęi bulunan, her tűrlű bilgi ve deneyimini ile tezin her ařamasında, űzverili ve anlayıřlı, sabırlı yaklařımı ile saygıyı hak eden, her zaman desteęini hissettięim tez danıřmanım sayın Prof. Dr. Cemil ALKAN'a (Tokat Gaziosmanpařa Ŭniversitesi) teőekkűr ederim. Saygı deęer eřim Seda OKTAY PAÇACI'ya bana verdięi destek ve űzveri için teőekkűr ederim.

Timur PAÇACI

Mart 2023



ÖZET

ISIL ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİKLİ N-OKTADEKAN/POLİ(BOR-ÜRETAN) MİKROKAPSÜLLENMİŞ FAZ DEĞİŞİM MALZEMELERİ

Paçacı, Timur

Doktora Tezi, Kimya Ana Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Cemil ALKAN,

Mart 2023, xi + 109 sayfa

Mikrokapsül uygulamaları önemini giderek arttıran çalışma alanlarından biridir. Bu kapsamda endüstriden sağlık sektörüne kadar çalışma alanı bulan mikrokapsüller gizil ısı depolama özelliğine sahip olan faz değişim malzemelerinin (FDM) kapsüllenmesi üzerinden daha geniş kullanım alanına kavuşmuştur. Poliüretanlar (PU) mikrokapsül üretiminde fiziksel dayanımları ve küresel duvar malzemesi oluşturabilme yeterliliğinden dolayı tercih edilmektedirler.

Bu çalışmada 3 farklı diizosiyanat kullanılarak PU kabuk malzeme sentezlenmiş ve yapıya bor eklenerek kabukların ısı davranışları ve morfolojik özellikleri geliştirilmiştir. Çalışmada çekirdek malzeme olarak yüksek ısı enerji depolama özelliği ile n-oktadekan kullanılırken katalizör olarak dibültindilaurat (DBTDL), yüzey aktif madde olarak 16.7 hidrofilik-lipofilik balans (HLB) değerine sahip Tween 20 ve çözücü olarak siklohegzanon kullanılmıştır. Polimerleşme tepkimesinde arayüzey polimerizasyon yöntemi kullanılmış ve sentez çalışmaları oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Morfolojik yapı tayini için yüzey görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak ve parçacık büyüklük ölçümü için parçacık büyüklük dağılım (PSD) analizleri yapılmıştır. Sentezlenen kapsüllerin karakterizasyon analizi için spektroskopi analizi (FT-IR), ısı davranışların araştırılması için termal gravimetrik (TG) analiz, bomba kalorimetrik analizi, yanma testi ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri kullanılmıştır. Çalışmada, n-oktadekan/poli(bor-üretan) mikrokapsüller, etilen glikol (EG) kullanılarak elde edilen n-oktadekan/poliüretan çekirdekli toplam 9 farklı PU kabuklu mikrokapsül örneği yüzey morfolojisi ve ısı davranışları göz önüne alınarak karşılaştırılmıştır. Yapılan analizler sonucunda n-oktadekan/poli(bor-üretan) mikrokapsüllerin ısı davranışlarında pozitif gelişme olurken yüzey morfolojisinde de

olumlu gelişmeler gözlemlenmiştir. Elde edilen bor katkılı mikrokapsüllerin PSD aralığı 39.4-56.2 μm ve erime entalpileri 75.4-94.3 Jg^{-1} aralığında elde edilmiştir. Aynı koşullarda sentezlenen mikrokapsüller arasında morfolojik ve ısı davranış açılarından en iyi sonuçlara TDI/bor kabuklu mikrokapsülde ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bor, Poliüretan, Mikrokapsül, Diizosiyanat, Isıl Dayanım



ABSTRACT

N-OCTADECANE / POLY(BORON-URETHANE) MICROCAPSULATED PHASE EXCHANGE MATERIALS WITH THERMAL ENERGY STORAGE FEATURE

Paçacı, Timur

Ph.D. Thesis, Chemistry Department

Supervisor: Prof. Dr. Cemil ALKAN

March 2023, xi + 109 pages

Microcapsule applications are one of the fields of study that are increasing in importance. In this context, microcapsules, which have found a field of study from industry to health sector, have gained a wider usage area through the encapsulation of phase change materials (PCMs) with latent heat storage feature. Polyurethanes (PU) are preferred in microcapsule production due to their physical strength and ability to form spherical wall material.

In this study, PU shell material was synthesized using 3 different diisocyanates and thermal behavior and morphological properties of the shells were developed by adding boron. While n-octadecane with its high thermal energy storage property was used as the core material, dibutyltin dilaurate (DBTDL) was used as the catalyst, Tween 20 with a high hydrophilic-lipophilic balance (HLB) value was used as the surfactant and cyclohexanone was used as the solvent. Interfacial polymerization method was used in the polymerization reaction and the studies were carried out under room conditions. Surface image (SEM) and particle size distribution (PSD) analysis were used as morphological structure. Spectroscopy analysis (FT-IR) was used for the characterization and thermal gravimetric (TG) analysis, bomb calorimetric analysis, combustion test and differential scanning calorimetry (DSC) analysis were used to investigate the thermal behavior of the synthesized capsules. In the study, microcapsules with PU shell and n-octadecane core obtained by adding boron, and a total of 9 different PU shell microcapsule samples with and without n-octadecane core obtained by using EG were compared considering their surface morphology and thermal behavior. As a result of the analysis, positive developments were observed in the thermal behavior of the boron added PU shells, while positive developments were also observed in the

surface morphology. The PSD range of the boron doped microcapsules obtained was 39.4-56.2 μm and the melting enthalpies were in the range of 75.4-94.3 Jg^{-1} . Among the microcapsules synthesized under the same conditions, the best results in terms of morphological and thermal behavior were obtained in TDI/bor microcapsule.

Keywords: Boron, Polyurethane, Microcapsule, Diisocyanate, Thermal Endurance



İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1.GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Mikrokapsül Üretim Yöntemleri	5
2.1.1.Fiziksel yöntemler.....	6
2.1.2.Kimyasal yöntemler	8
2.2. Bor Elementi	10
2.2.1. Bor elementinin özellikleri	10
2.2.2. Borik asit ($B(OH)_3$).....	12
2.3. Diizosiyanatlar	14
2.4. Yanmayı Geciktirici Malzemeler.....	15
2.5. Enerji Depolama Tipleri	19
2.5.1. Gizli ısı depolama	21
2.5.2. Duyulur ısı depolama.....	21
2.5.3. FDM'lerin sınıflandırılması.....	22
3. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI.....	24
3.1. Çekirdek Malzemesi Olarak Alkanlar ile Yapılan Mikrokapsül Çalışmaları	24
3.2. Duvar Malzemesi Olarak Diizosiyanatlar ile Yapılan Mikrokapsül Çalışmaları	29
3.3.Çekirdek Malzeme Olarak N-Oktadekan İçeren Mikrokapsül Çalışmaları	37
3.4. Isıl Dayanımları Yüksek Mikrokapsül Çalışmaları	45
3.5.Yapısında Bor İçeren Mikrokapsül Çalışmaları	47
3.6. Yanmazlık Üzerine Yapılan Bor İçerikli Çalışmalar.....	48
4.MATERYAL VE METOT	50

4.1.Çalışmanın Amacı	50
4.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasallar	50
4.3. Metot.....	53
4.4. Karakterizasyon	57
4.4.1.Fourier transform infrared spektrum (FT-IR) analizi	58
4.4.2.Parçacık büyüklük dağılım (PBD) analizi	58
4.4.3.Termogravimetrik (TG) analiz	59
4.4.4.Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	60
4.4.5. Adyabatik bomba kalorimetresi	60
4.4.6.Yanma testi	61
4.4.7.Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi	61
5.BULGULAR ve TARTIŞMA	62
5.1. Morfolojik Analizler ve Karakterizasyon	62
5.1.1. FT-IR analizi	62
5.1.2. PBD analizi	68
5.1.3. SEM analizi	70
5.2. Termal Analizler	73
5.2.1. TG analizi	74
5.2.2. Bomba kalorimetre analizi	75
5.2.3. Yanma testi	79
5.2.4. DSC analizi	82
6.SONUÇ VE ÖNERİLER.....	87
7.KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ	108

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Mikro/nano kapsülün çekirdek ve kabuk yapısına ait görsel.....	2
Şekil 1.2. Kapsül boyutlarının sınıflandırılması	2
Şekil 1.3. Mikrokapsül çekirdek yapıları	3
Şekil 1.4. Mikrokapsül kullanım alanları	4
Şekil 2.1. Mikrokapsül üretim yöntemleri şematik görünümü	6
Şekil 2.2. Ara yüzey polimerizasyon yöntemi	8
Şekil 2.3. Borik asit denge tepkimeleri ve pK_a değerleri.....	13
Şekil 2.4. Borik asit ve türevlerinin kimyasal yapıları	14
Şekil 2.5. Dünya geneli diizosiyanatların tüketim miktarı	14
Şekil 2.6. Diizosiyanatların kimyasal yapıları	15
Şekil 2.7. Yanma çemberi.....	16
Şekil 2.8. Köpük oluşturan alev geciktirici içeren bir kompozit malzemenin ısı akışına olan tepkisi	17
Şekil 2.9. LOI test cihazının şematik görüntüsü	18
Şekil 2.10. Faz değişim malzemelerinin sınıflandırılması.....	22
Şekil 4.1. A) Siklohegzanon B) DBTDL'nin kimyasal yapıları.....	52
Şekil 4.2. Bor içeren mikrokapsül üretim yöntem basamaklarına ait şematik gösterim	54
Şekil 4.3. HDI/Bor (1), MDI/Bor (2) ve TDI/Bor (3) mikrokapsül kabuk malzemelerin sırayla kimyasal tepkimeleri	56
Şekil 4.4. HDI (1), MDI (2) ve TDI (3) kaynaklı poliüretan mikrokapsüllerin sırayla diizosiyanat-EG tepkimeleri	57
Şekil 4.5. Çalışmada spektrum analizi için kullanılan FT-IR cihaz görseli	58
Şekil 4.6. Çalışmada parçacık büyüklük tayini için kullanılan PBD cihaz görseli	59
Şekil 4.7. Çalışmada ısı dayanım analizi için kullanılan TG/DTG cihaz görseli	59
Şekil 4.8. Çalışmada yüzey görüntüleme için kullanılan SEM cihaz görseli	60
Şekil 4.9. Adyabatik bomba kalorimetre cihaz görseli	61
Şekil 4.10. Çalışmada gizil ısı depolama ölçüm analizi için kullanılan DSC cihaz görseli.....	62
Şekil 5.1. Monomer olarak kullanılan EG, Borik asit, HDI, MDI ve TDI için karşılaştırmalı FT-IR spektra sonuçları	63

Şekil 5.2. H, HK ve HB için karşılaştırmalı FT-IR sonuçları	65
Şekil 5.3. M, MK ve MB için karşılaştırmalı FT-IR sonuçları	65
Şekil 5.4. T, TK ve TB için karşılaştırmalı FT-IR sonuçları	66
Şekil 5.5. A) H, M ve T için PBD grafiği B) T, TK ve TB için PBD grafiği.....	69
Şekil 5.6. A) HK, MK ve TK için PBD grafiği B) M, MK ve MB için PBD grafiği.....	69
Şekil 5.7. A) HB, MB ve TB için PBD grafiği B) H, HK ve HB için PBD grafiği	70
Şekil 5.8. A) T, B) TK, C) TB için 10 KX SEM görüntüleri	71
Şekil 5.9. D) M, E) MK, F) MB için 10 KX SEM görüntüleri.....	72
Şekil 5.10. G) H, H) HK, I) HB için 10 KX SEM görüntüleri	73
Şekil 5.11. H, HK ve HB için TG analiz grafikleri	74
Şekil 5.12. M, MK ve MB için TG analiz grafikleri	75
Şekil 5.13. T, TK ve TB için TG analiz grafikleri.....	75
Şekil 5.14. HK ve HB için adyabatik analiz bombası analiz grafikleri	76
Şekil 5.15. MK ve MB için adyabatik analiz bombası analiz grafikleri.....	77
Şekil 5.16. TK ve TB için adyabatik analiz bombası analiz grafikleri	77
Şekil 5.17. H, M ve T için adyabatik analiz bombası analiz grafikleri	78
Şekil 5.18. Hipotetik olarak PVA, PS ve toluen kullanılarak çizilen LOI-yanma zamanı grafiği	80
Şekil 5.19. PU kapsüllerin bor içeren ve bor içermeyen kapsül duvarlarına göre LOI değerleri kıyası	81
Şekil 5.20. PU kapsüllerin kapsül duvar malzemesi üretiminde kullanılan diizosiyanat türlerine göre LOI değerleri kıyası.	81
Şekil 5.21. HK ve HB kapsülleri için DSC termogramı	82
Şekil 5.22. HB ve HK için toplam entalpi grafiği	83
Şekil 5.23. MK ve MB kapsülleri için DSC termogramı	84
Şekil 5.24. MB ve MK için toplam entalpi grafiği	84
Şekil 5.25. TK ve TB kapsülleri için DSC termogramı	85
Şekil 5.26. TB ve TK için toplam entalpi grafiği	86

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 2.1. Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	11
Tablo 2.2. Borik oksit bileşiminin dünya rezerv bilgileri	12
Tablo 2.3. Bazı polimerlerin LOI% değerleri	18
Tablo 2.4. Enerji depolama çeşitleri	19
Tablo 2.5. Parafinlerin avantaj ve dezavantajları	23
Tablo 4.1. Yüzey aktif maddelerin HLB değerleri ve kimyasal yapıları	51
Tablo 4.2. Çalışmada kullanılan kabuk ve çekirdek malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	52
Tablo 5.1. Monomerlerin dalga sayısı ve sinyal cinsleri	63
Tablo 5.2. Mikrokapsüllerin dalga sayısı ve sinyal cinsleri	66
Tablo 5.3. Mikrokapsüllerin PBD parametreleri	70
Tablo 5.4. Mikrokapsül örneklerinin yanma sonucu açığa çıkan ısı miktarları	78
Tablo 5.5. Mikrokapsüllerin DSC ısı analizi sonucu elde edilen termal verileri	86

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

μm

nm

$\text{\AA}$

$^{\circ}\text{C}$

d

dk

g

m^2

atm

eV

kal

J

mL

cm^3

W

K

Kısaltmalar

H

M

T

HK

MK

TK

Açıklamalar

Mikrometre

Nanometre

Amstrong

Santigrat derece

Devir

Dakika

Gram

Metrekare

Atmosfer

Elektrovolt

Kalori

Jul

Mililitre

Santimetreküp

Watt

Kelvin

Açıklamalar

HDI/EG kabuk malzemeli çekirdeksiz mikrokapsül

MDI/EG kabuk malzemeli çekirdeksiz mikrokapsül

TDI/EG kabuk malzemeli çekirdeksiz mikrokapsül

HDI/EG kabuk malzemeli n-oktadekan çekirdekli mikrokapsül

MDI/EG kabuk malzemeli n-oktadekan çekirdekli mikrokapsül

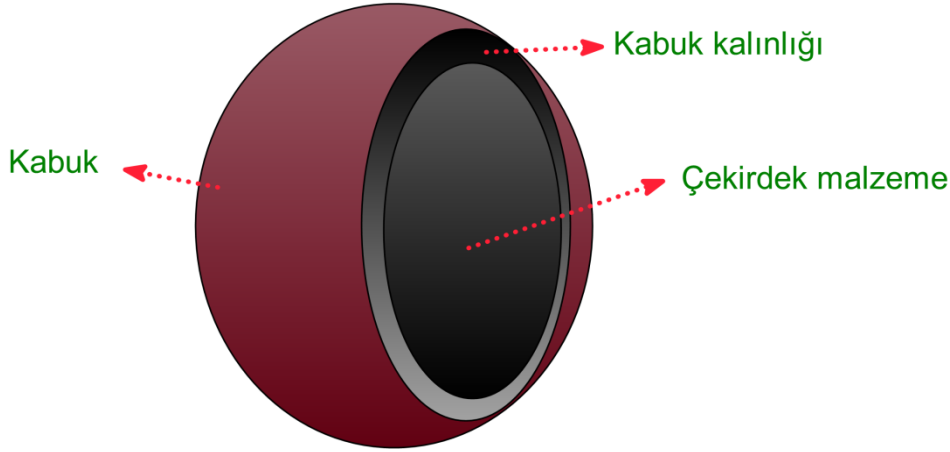
TDI/EG kabuk malzemeli n-oktadekan

	çekirdekli mikrokapsül
HB	HDI/bor kabuk malzemeli n-oktadekan çekirdekli mikrokapsül
MB	MDI/bor kabuk malzemeli n-oktadekan çekirdekli mikrokapsül
TB	TDI/bor kabuk malzemeli n-oktadekan çekirdekli mikrokapsül
HDI	Hegzametilen diizosiyanat
MDI	Difenilmetan-4,4-diizosiyanat
TDI	2,4-toluen diizosiyanat
IPDI	İzoforondiizosiyanat
DBTDL	Dibütildin dilaurat
FTIR	Fourier trasform infrared
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
EG	Etilen glikol
FDM	Faz değişim malzemesi
PU	Poliüretan
PSD	Parçacık büyüklük dağılımı
HLB	Hidrofilik-lipofilik denge
TG	Termal gravimetre
BNBP	Orgono bor polimeri
LOI	Sınırlı oksijen indeksi
AIBN	Azobisizobutironitril
PVA	Polivinilalkol
PAN	Poliakrilonitril
PS	Polistiren

1.GİRİŞ

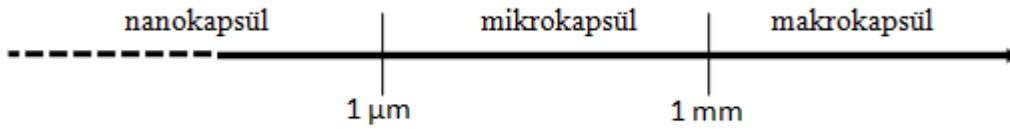
Gelişen dünyamızda enerji talebindeki hızlı artış, karşılanması zor enerji ihtiyacını doğurmuştur. Enerji kaynaklarından elde edilen enerji verimliliği ihtiyacı karşılayacak şekilde arttırılması durumunda enerji talebindeki hızlı artış sorununa önemli katkı sağlayacaktır. Enerjinin üretiminden kullanımına kadarki süreçte depolanması için enerji depolama malzemeleri kullanılmaktadır. Depolama yöntemleri arasında faz değişim malzemeleri (FDM) yer almaktadır. Geniş bir uygulama alanına sahip ve kolaylıkla uygulanabilir nitelikte olan FDM'lerin kullanımı zamanla önem kazanmıştır (Aksoy ve Alkan, 2016). FDM'lerin kullanıldığı yöntem olan termal enerji depolama (TES), son otuz yıllık dönemde üzerinde yoğun araştırmaların yapıldığı bir alan haline gelmiştir. Enerji talebi ve arzının eşitlenemediği durumlarda termal enerji depolama sistemleri alternatifler oluşturmaktadır. FDM'ler, düşük erime ısılarıyla birlikte ısıya duyarlı ısı depolama malzemeleriyle kıyaslandığında daha yüksek ısı depolama kapasitesine ve faz değişim sürecinde ısıyı sabit bir sıcaklıkta soğurma özelliğine sahip gizli ısı depolama malzemeleridir (Sharma vd. 2015). Faz değişim malzemeleri endüstride sıcaklık düzenleyici, ısıtma sistemleri, serinletme sistemleri, klima ve iklimlendirme sistemlerini destekleme, sıcaklığı sabitleme gibi ısı amaçları için kullanılabilir. Tekstil de FDM'lerin giderek önem kazandığı sektörlerden biri haline gelmiştir. Isı performansının geliştirilmesi ve çevre koşullarından daha az etkilenmesi için kumaşlara FDM içeren mikrokapsüller uygulanmaktadır. (Özkayalar ve Alay Aksoy, 2018, Genç, 2016).

Mikrokapsülasyon; katı veya sıvı bir polimerle sıvı, katı ya da gaz maddesinin etrafını katı bir duvar maddesi (kabuk) ile kaplama işlemidir. Bu yöntemde çekirdek malzeme genellikle polimerik yapıdaki katı bir malzeme (kabuk) ile çevrelenir. Şekil 1.1.'de mikrokapsül yapısına ait görsel verilmiştir.



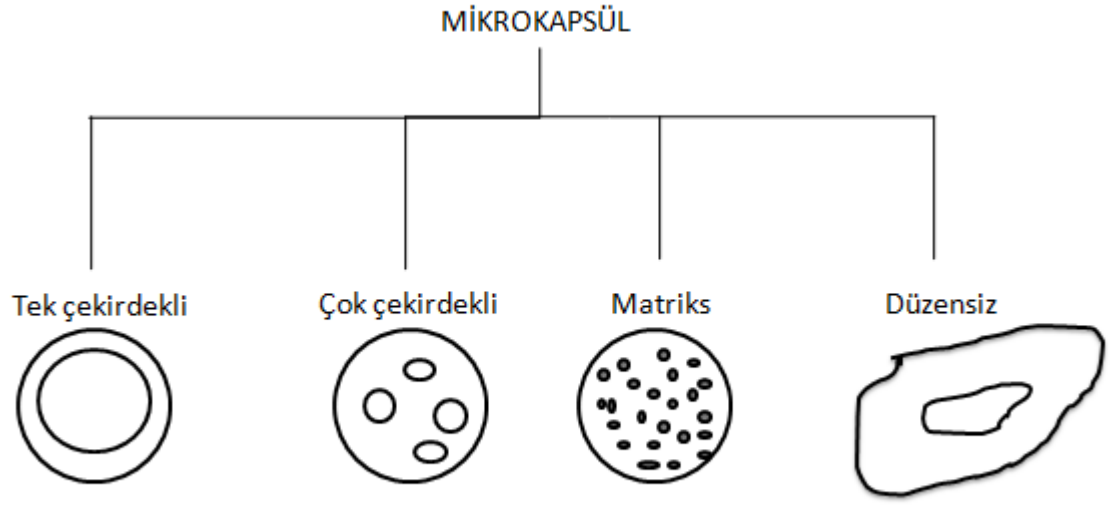
Şekil 1.1. Mikro/nano kapsülün çekirdek ve kabuk yapısına ait görsel

Mikrokapsüller küçük partiküller olup boyutları 1-1000 μm arasında değişmektedir. 1 μm 'den küçük kapsüllü yapılara nanokapsül, 1000 μm 'den büyük kapsüllere ise makrokapsül adı verilmektedir. Kapsül boyutlarının gösterimi Şekil 1.2. de verilmiştir. Mikrokapsülasyon yöntemi ile birlikte FDM'lerin sahip olduğu daha büyük ısı transfer alanı, dış ortamla azaltılmış etkileşim, faz geçişi sırasında kontrollü hacim değişiklikleri gibi özelliklerinde ilerleme sağlanabilmektedir. Aynı zamanda sıvı faza geçtiğinde tekstil yapısından ayrılmasını önlemektedir (Sarier ve Önder, 2007).



Şekil 1.2. Kapsül boyutlarının sınıflandırılması

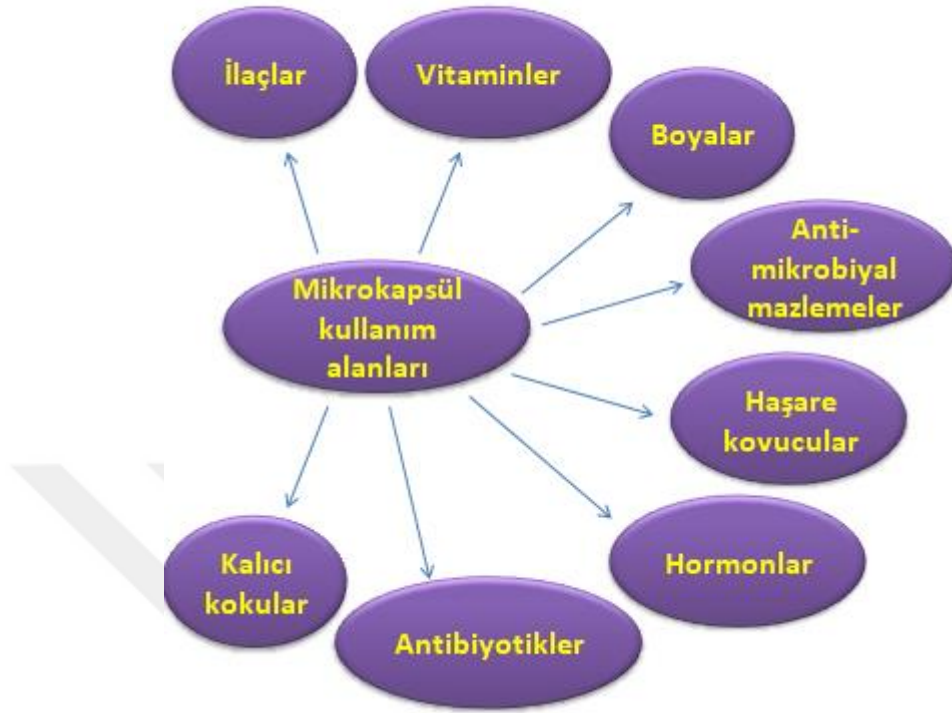
Bunun yanı sıra ticari kapsüllerin boyutları ise 1-1000 μm arasında değişmektedir. Mikrokapsüllü yapılar; içerisinde kapsüllenecek çekirdek madde ile doğal veya sentetik polimerlerden yapılmış olan bir kabuk maddesine sahip yapılardır. Kapsüllenmiş maddeye çekirdek veya aktif madde, çekirdek maddeyi kaplayan maddeye ise kabuk veya duvar maddesi adı verilmektedir (Erkan, 2008). Çekirdek yapısına göre mikrokapsüller 4 farklı şekilde sınıflandırılmaktadır ve bu sınıflandırma Şekil 1.3.'de verilmiştir.



Şekil 1.3. Mikro kapsül çekirdek yapıları (Ghosh, 2006)

Mikrokapsüllemenin genel amaçları; sıvı haldeki maddelerin kolay taşınması için katı hale getirmek, uçucu özelliği fazla olan maddelerin buharlaşma kaybını önlemek, istenmeyen tat veya kokuyu gizlemek, çevre ile izolasyonu sağlamak, maddelerin stabilitesini arttırmak, etki süresini uzatmak olarak sınıflandırılabilir (Erkan, 2008).

Mikrokapsüller birçok sektörde farklı amaçlarla kullanılmaktadır. Ayrıca mikrokapsüllerin kullanım alanları giderek geliştirilen mikrokapsüllere bağlı olarak genişlemektedir. Bunlardan bazıları Şekil 1.4. de verilmiştir.



Şekil 1.4. Mikrokapsül kullanım alanları (Nelson, 2002)

Mikrokapsüllerin dezavantajı sıcaklık ve basınç ile kapsüllerin kırılması veya içindeki çekirdek malzemenin zamanla dışarı sızmasıdır. Isı ve basınçla kapsüllerin kırılmasını önlemek için bor içerikli polimerler duvar oluşturucu olarak kullanılabilir. Bor elementi içeren polimerlere organobor polimeri denir. Organobor polimerlerinin hazırlanışı genel olarak bor fonksiyonel gruplarının direk polimerizasyonu ya da polimerlerin sahip olduğu bor gruplarının fonksiyonelleşmeleriyle mümkün olur (Jakle, 2005, Rzaev, 2007). Bor küme halinde, yan veya ana zincirde bulunabilir. Ana bileşeninde bor nitrürü içeren polimerler yüksek sıcaklıklarda daha esnek, dayanıklı ve işlenebilir özelliklere sahiptirler (Salentine, 1983).

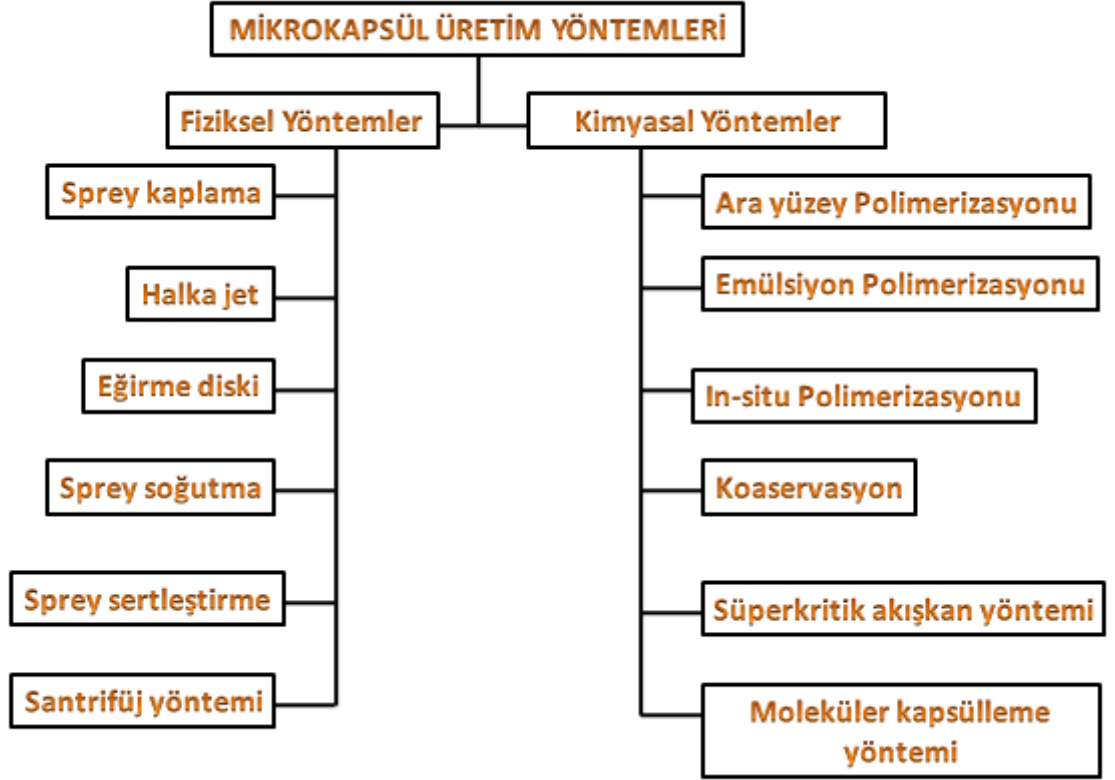
Literatürde; bor türevlerinin (bor nitrür, bor oksit, borik asit, çinko borat), polietilen tereftalat (PET), akrilonitril bütadien stiren (ABS), yün, polikarbonat/ ABS kopolimeri, cam elyafına, polietilen (PE), polivinilklorür (PVC) veya polimerik malzemelere ilave edilerek yanmayı geciktirdiği üzerine çalışmalar bulunmaktadır. Yapılan çalışmalar literatür taramasında verilmiştir. Ayrıca bor ile ilgili polimer çalışmaları olarak; halkalı yapıdaki karboran üzerinden polihedral bor polimeri ve PEG üzerine boran (BH_3)

eklenerek bor içeren elektrolit polimer, borik asitin akrilik polimerleri ile sentezi sonucu bor içeren polimer sentezlenmiştir. (Hawthorne ve Maderna 1999; Aydın, 2011; Akpınar, 2015). Flor veya fenil bağlı bor ile bipridin (N) arasındaki köprü ile konjuge organobor polimeri (BNBP) hazırlanmıştır (Wang ve ark., 2018). Aynı zamanda borazol (B-N), bor-bor ve bor-oksijenin ana zincirde bulunduğu birçok termal dayanıklılığı yüksek polimerler üretilmiştir. Fakat bu çalışmaların tamamı bor türevlerinin kompozit olarak karıştırılmasına veya belirli bölgelerinde bor içeren polimer sentezine yönelik çalışmalardır. Bu çalışmamızın farkı borun ana zincir üzerinde diizosiyanat ile kopolimer olarak bulunduğu (yan dallarda bulunmadığı) durumda ara yüzey polimerizasyonu yöntemi ile kapsül oluşturmaya yöneliktir. Literatürde ana zincirinde bor olan polimerin mikrokapsül olarak kullanımı ile ilgili çalışma bulunmamaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Mikrokapsül Üretim Yöntemleri

Mikrokapsüllerin üretimi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Kapsülleme yöntemlerinden bazıları Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Bu yöntemler arasında arayüzey polimerizasyonu, zirai ilaçların mikrokapsüllenmesi için oldukça uygun olup yüksek kapsülleme verimi poliüretan ile sağlanabilmektedir (Patil ve ark., 2015).



Şekil 2.1. Mikrokapsül üretim yöntemleri şematik görünümü (Çoşkun, 2022)

2.1.1. Fiziksel yöntemler

Fiziksel yöntemler ile oluşturulan kapsüller kimyasal yöntemlerle oluşturulan kapsüllere göre daha büyük boyutludur (Wein vd., 2004). Fiziksel yöntemleri altı ana başlık altında toplamak mümkündür.

Sprey kaplama yöntemi

Bu yöntem iki başlık altında incelenir. Birinci yöntemde alt pozisyonadaki spreyleme düsesine kapsül duvar malzemesi öz malzemenin sıvılaştırılmış yatağına püskürtülür. Bu yöntem sıvı yatak kaplama olarak adlandırılır. İkinci yöntemde ise büyük öz malzemeler ile kaplanmış tabletler elde edilir ve tava kaplama olarak isimlendirilir. Sprey kaplama yöntemi mikrokapsül üretimi açısından kontrolü zor olmasına rağmen düşük maliyeti ve yüksek üretim miktarı ile tercih edilmektedir (Önder ve Sarier, 2004).

Halka jet yöntemi

Bu sistemde eş merkezli iki jet kullanılmakta olup içte bulunana jet öz malzemeyi dışta bulunan jet ise eriyik haldeki kabuk malzemeyi püskürtür. Püskürtülen kapsül duvar malzemesi katılarak su damlacığı boyutunda kapsüller oluşturulur (Risch ve Reineccius, 1989).

Eğirme diski

Bu yöntemde kapsül malzemesi ve çekirdek malzeme eş zamanlı eğirme diskinden damla oluşturarak ayrılır ve diskin altında toplanan kapsüller boyutlama yöntemiyle ayrılmaktadırlar (Risch ve Reineccius, 1989).

Sprey soğutma

Eriyik halde buluna kabuk malzemesi çekirdek malzemesini sararak soğutur ve kapsül oluşumu sağlanmış olur. Bu yöntemde yüksek miktarda ürün elde etmek zorlaşırken çözücü kullanılmaması avantaj sağlamaktadır (Risch ve Reineccius, 1989).

Sprey sertleştirme

Toz halindeki çekirdek malzeme etrafında sprej ile sertleştirilen kapsül malzemesi yardımıyla kapsüller ele edilir. Elde edilen kapsüller sprej altındaki ters akım yardımıyla toplanmaktadırlar (Risch ve Reineccius, 1989).

Santrifüj yöntemi

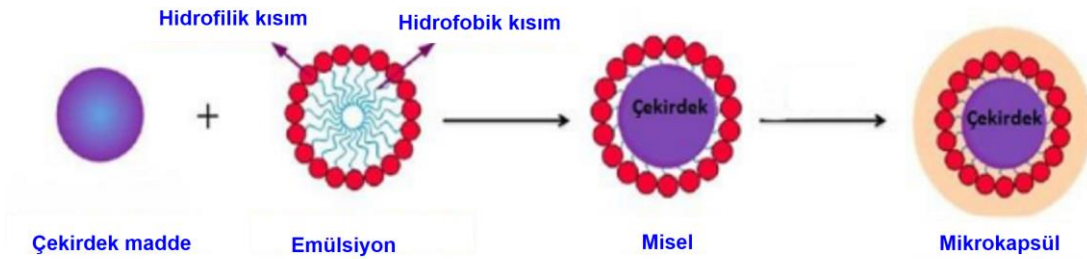
Birbiriyle karışmayan iki sıvı dönen bir düzeneğe geçirilerek mikrokapsülasyon sağlanır ve düzeneğe çıkan materyal hızla soğuyarak katılır ve çekirdek materyalinin etrafını kaplar. Kabuk materyalinin eriyik halde göreceli olarak daha düşük viskoziteye sahip olması soğutma esnasında hızlı kristalizasyon sağlamaktadır. Bu yöntemde çekirdek madde olarak en uygun olanlar ise sulu çözeltiler gibi polar yapıdaki çözeltilerdir (Ghosh 2006).

2.1.2. Kimyasal yöntemler

Kimyasal yöntemlerin fiziksel yöntemlere göre avantajı genel olarak daha küçük ve akışkan çekirdek malzemelerin kapsüllenebilmesidir (Risch ve Reineccius, 1989). 6 farklı şekilde kimyasal yöntemle sınıflandırılabilir.

Ara yüzey polimerizasyonu

Ara yüzey polimerizasyonu ile ince ve yüksek molekül ağırlığına sahip kapsül duvarı oluşturulmaktadır. Bu yöntemle ara yüzde tepkimeye giren iki monomer çekirdek malzemeyi içlerine alarak ortamda çözünmeyen bir polimeri ve mikrokapsülü oluşturmaktadırlar (Vandegear, 1973). Bu yöntem polikondenzasyon reaksiyonuna dayanır ve genellikle kapsül duvarı elde etmek için basit bir teknik olarak kabul edilmektedir. Birbirine karışmayan iki fazdan ve her biri diğer fazda bulunan monomerler ile reaksiyona girebilen çözünmüş monomerlerden oluşmaktadır. Birincil duvar oluşumunun ardından polikondenzasyon reaksiyonu difüzyon kontrollüdür. Oluşan mikrokapsüllerin büyüklüğü ilk emülsiyona bağlıdır ve bu kapsüllerin boyutu 2 ila 2000 mikron arasında değişmektedir. Ayrıca ara yüzey polimerizasyonu ile nanokapsüller de elde edilebilmektedir (Gaudin ve Sintez-Zydowicz, 2008). Şekil 2.2.'de ara yüzey polimerizasyon basamakları gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Ara yüzey polimerizasyon yöntemi

Emülsiyon polimerizasyonu

Bu yöntemde monomer ve çekirdek malzeme uygun bir yüzey aktif madde (emülgatör) kullanılarak su içinde emülsiyonlaştırılır. Öz madde ve monomerlerden oluşan emülsiyon ortamına başlatıcı ilave edilir ve başlatıcının bozunma sıcaklığına ulaşılan

kadar ortam ısıtılmaktadır. Polimerizasyon başlangıçta üretilen polimer moleküllerinin birincil çekirdek formunda su içerisinde çökmesiyle başlamaktadır. Polimerizasyon ilerledikçe çekirdekler eş zamanlı ve kademeli olarak büyür ve öz malzemeyi yakalayarak son kapsülleri oluşturmaktadırlar (Dubey vd., 2009).

In-situ polimerizasyonu

Ara yüzey polimerizasyonuna benzeyen bir mikrokapsülleme tekniğidir. Bu yöntemin farkı, çekirdek malzemeye hiçbir reaktifin eklenmemesidir. Reaksiyon ara yüzey polimerizasyonunda olduğu gibi sürekli faz ile çekirdek madde arasındaki ara yüzün her iki tarafında değil, sürekli fazda meydana gelmektedir. Genel olarak yağ fazı, suda çözünür polimer ve karıştırıcılar kullanılır ve su içerisinde emülsiyon haline getirilir. Damlacık boyutunda kararlı bir emülsiyon elde edilir. Suda çözünen monomer reçinesi ilave edilir ve karıştırılır. Asit veya baz eklenerek pH değiştirilir, bu şekilde yağ damlacıkları ve su fazları arasında arayüzeyde biriken çapraz bağlanmış reçineler veren polikondenzasyon oluşur. Kabuk malzemesi sertleşirken mikrokapsüller oluşur ve polimerle kaplanmış yağ damlacıklarının sulu dispersiyonu üretilmiş olur (Rodrigues et al. 2010).

Koaservasyon

Koaservasyon yöntemi mikrokapsüllemeye en çok kullanılan kimyasal yöntemlerden biridir ve faz ayrımı olarak da adlandırılır. Bu yöntem ilk olarak 1950’lerde iki bileşenli tek ürün olarak karbonsuz kopya kâğıdı üreten National Cash Register şirketinde kullanılmıştır. Yöntem katyonik ve anyonik suda çözünür polimerlerin suda etkileşime girme etkinliğine dayanmaktadır. Basit ve kompleks olmak üzere iki tür koaservasyon vardır. Basit koaservasyon yönteminde polimer, sıcaklık değişimi, elektrolit etkisi, su ile karışabilen çözünmeyen bir maddenin eklenmesi ile oluşur. Kompleks koaservasyon yönteminde ise polimer, sulu ortamdaki zıt yüklü polielektrolitlerin kombinasyonu ile oluşmaktadır. Koaservasyonda genellikle düşük moleküler ağırlığa sahip polimerik yapılar kullanılmaktadır bu sebeptendir ki oluşan mikrokapsüller zayıf mekanik dayanıma sahip olmaktadır (Green ve Lowell, 1957).

Süper kritik akışkan yöntemi

Süperkritik akışkanlar çok fazla sıkıştırılma kabiliyetine sahip olan, gazların ve sıvıların özelliklerini gösterebilen gazlardır. En çok kullanılan gazlar CO₂, alkanlar (C₂ – C₄) ve azot oksitlerdir (N₂O). Sıcaklık ya da basınçtaki ufak değişiklikler süper kritik akışkanların yoğunluğu üzerinde çok fazla değişikliğe neden olduğundan endüstri uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır. CO₂, toksik özelliği olmasına rağmen düşük kritik sıcaklık değerinin olmasından ve yüksek saflıkta ucuza elde edilmesinden dolayı süper kritik akışkanlar içerisinde en fazla tercih edilen gaz türüdür. Bu yöntemle boyalar, vitaminler, ecza maddeleri, pigmentler, tat ve koku veren maddeler ve pestisitler kapsüllenebilmektedir.

İçerisinde kabuk materyalleri ve öz malzemeyi bulunduran süper kritik akışkan basınca maruz kalır. Basınç altındaki karışım bir memecik sayesinde atmosfer basınçlı bir ortama aktarılır. Basınçta meydana gelecek düşüş ile kabuk materyalinin akışkan içerisinde çözünürlüğü azalır ve öz malzemenin çevresini kaplaması sağlanır (Ghosh,2006).

Moleküler kapsülleme yöntemi

Kapsülasyon yöntemlerinden bir diğeri ise içerik (inklüzyon) kompleksleri hazırlanmasıdır. Bu komplekslerin hazırlanmasında genellikle siklodekstrin adı verilen bileşikler kullanılmaktadır. Siklodekstrinler, nişastanın enzimatik degradasyonu ile oluşan hidrofobik bir iç boşluk ve hidrofilik dış yüzeye sahip α -D-glukopiranoz ünitelerinden oluşan halkalı oligosakkaritlerdir. Siklodekstrinler boşluklarının şekline uyabilen moleküller ile inklüzyon kompleksleri oluşturmaktadır. Tekstil materyallerine antimikrobiyal etki, has koku gibi özelliklerin kazandırılmasında siklodekstrinlerin bu özelliklerinden yararlanılmaktadır (Taneri, 2004).

2.2. Bor Elementi

2.2.1. Bor elementinin özellikleri

Bor, 3A grubunda bulunmaktadır ve periyodik tabloda B simgesi ile gösterilmektedir. Atom numarası 5, atom ağırlığı ise 10,81 olan bor elementi yarı metaldir ve yarı iletken özelliktedir. Doğada serbest halde bulunmayan bor bileşikler halinde bulunmaktadır.

B10 ve B11 olarak adlandırılan iki kararlı izotopa sahiptir (Yenmez, 2009). Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Dırak, 2011)

Atomik Çapı	1,17Å	Valans elektron potansiyeli (-eV)	190
Atomik Hacmi	4,6 cm ³ /mol	Atomik Kütlesi	10,811
Kristal yapısı	Rhombohedral	Kaynama Noktası	4.275K – 4.002°C – 7.236°F
Elektron Konfigürasyonu	1s ² 2s ² 2p ¹	Yoğunluk	2,34 g/cc (300K)
Elektron Sayısı (yüksüz)	5	Füzyon Entalpisi	22,18 kJ/mol
Nötron Sayısı	6	Buharlaşma Entalpisi	480 kJ/mol
Proton sayısı	5	Buharlaşma Isısı	489,7 kJ/mol
İyonik Çapı	0,23Å	Molar Hacmi	4,68 cm ³ /mol
Elektrokimyasal Eşdeğer	0,1344 g/amp-hr	Fiziksel Durumu	Katı (20°C ve 1 atm)
Elektronegativite (Pauling)	2,04	Spesifik Isısı	1,02 J/g·K
Füzyon Isısı	50,2 kJ/mol	Buhar Basıncı	0,348Pa (2300°C)

Bor, bileşikler halinde metal dışı bileşikler gibi davranış gösterirken saf olduğu durumlarda karbon gibi elektrik iletkenliğine sahiptir. Kristalize bor, görünüm ve optik özellikleri açısından elmas ile benzerlik gösterir ve elmastan sonra en sert elementtir. Doğada 230’dan fazla bor minerali bulunur ve bor oksijenle bağ kurmaya yatkın olduğu için çok sayıda değişik oksijen bileşiği meydana getirir. Bu mineraller yapılarında farklı oranlarda bor oksit içeren bileşiklerdir. Ticari olarak en önemli bor mineralleri; Kernit, Üleksit, Tinkal, Kolemanit, Pandemit, Borasit, Szaybelit ve

Hidroborasit'tir. Uluslararası kalite standartlarında yüksek katma değerli ürünlere dönüştürülen başlıca bor mineralleri ise; Tinkal, Kolemanit ve Üleksit'tir. Bor elementi tesislerde rafine edilerek yüksek verimli, karlı ve sürdürülebilir bor ürünlerine dönüştürülerek cam, seramik, tarım, deterjan ve temizlik sektörleri başta olmak üzere endüstrinin birçok alanında kullanılır. Tablo 2.2'de bor oksit bileşiğinin dünyadaki rezerv bilgileri bulunmaktadır.

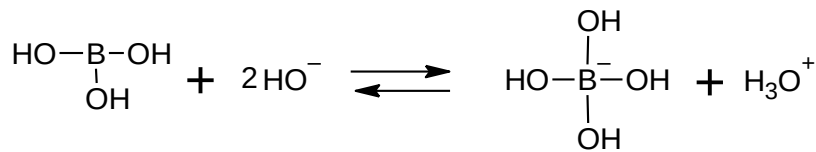
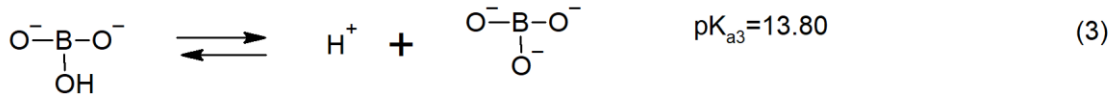
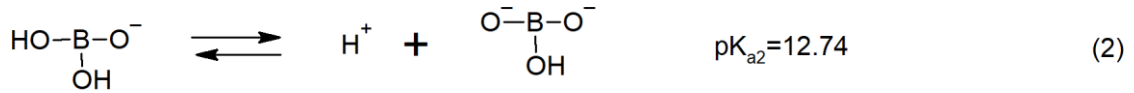
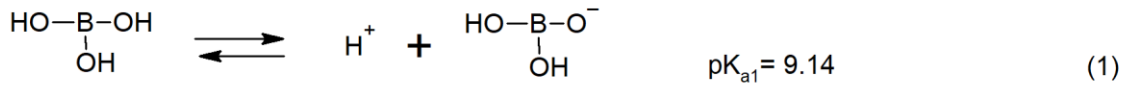
Tablo 2.2. Bor oksit bileşiğinin Dünya rezerv bilgileri (Alkan, 2010)

Ülke	Toplam rezerv (B ₂ O ₃)	Toplam rezerv % (B ₂ O ₃)
Türkiye	885.000	71,3
Kazakistan	102.000	8,2
A.B.D.	80.000	6,5
Çin	47.000	3,8
Şili	41.000	3,3
Rusya	35.000	2,8
Peru	22.000	1,8
Bolivya	19.000	1,5
Arjantin	9.000	0,7
İran	1.000	0,1
Toplam	1.241.000	100

2.2.2. Borik asit (B(OH)₃)

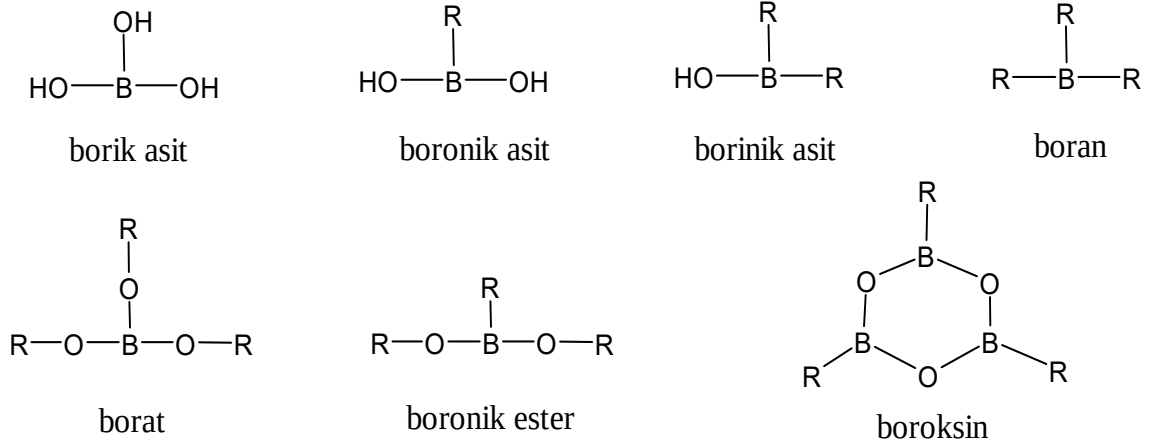
Borik asit; molekül ağırlığı 61,8 g/mol, erime noktası 169.0 °C, özgül ağırlığı 1,4 g/cm³, oluşum ısısı -1089.0 kJ/mol ve çözünme ısısı +22,2 kJ/mol olan kristal yapılı bir bileşiktir. Oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü az olmasına rağmen sıcaklık yükseldikçe çözünürlüğü de önemli derecede artmaktadır (Tolun, 1981). Antiseptikler, göz damlaları, bor alaşımları, nükleer, alev geciktirici, naylon, fotoğrafçılık, tekstil, dericilik, gübre, nikel kaplama, kimyasal katalist, cam, cam elyafı, seramik, emaye, sır vb. birçok alanda kullanılmaktadır. Borik asit genellikle inorganik bir boratla sülfürik asidin reaksiyonu sonucu elde edilir. A.B.D' de sodyum boratlar kullanılırken Avrupa

da çoğunlukla kalsiyum boratlar kullanılmaktadır. Türkiye’de ise bu üretim için kolemanit ve tinkal kullanılmaktadır. Türkiye’de, Bor İşletme Müdürlüğü Dünya’nın en büyük kolemanit rezervleri olan Hisarcık ve Espey bölgesi cevherlerini işletmek üzere Kütahya’nın Emet ilçesinde 1958’de kurulmuştur. 2014 yılı itibari ile yıllık borik asit üretim kapasitesi bu işletmede 290 bin ton civarındadır. Dünya bor rezervlerinin yaklaşık %40’ını, Türkiye’deki rezervlerin ise %55’ini bünyesinde bulundurmaktadır. Açık ocaklardan çıkarılarak konsantratörlerde fiziksel zenginleştirme işlemi sonucu oluşan yoğunlaştırılmış kolemanit, değirmenlerde öğütülerek istenilen boyutlarda ürüne dönüştürülür. Reaksiyon, filtrasyon, kristalizasyon ve kurutma işlemleri ile borik asit elde edilir (Alkan, 2010). Bor suda genellikle borik asit şeklinde bulunur ve 1-3 denklemlerine göre çözünmektedir. Suda OH⁻ iyonunu alarak B(OH)₄⁻ iyonuna dönüşür ve bu durum borik asitin suda zayıf asit özelliğine sahip olduğunu göstermektedir (Salentine, 1983). Borik asit denge tepkimeleri Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3. Borik asit denge tepkimeleri ve pK_a değerleri

Borik asit kimyasal yapısı nedeniyle kolayca tepkimeye girebilir. Bu durum çok farklı türlerde bor yapılarına olanak sağlamaktadır. Şekil 2.4’de en fazla karşılaşılan borik asit kaynaklı bileşik türleri gösterilmiştir.

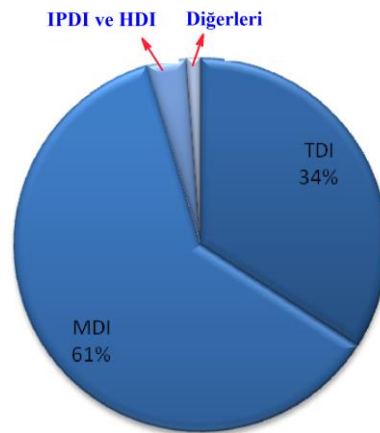


Şekil 2.4. Borik asit ve türevlerinin kimyasal yapıları

2.3. Diizosiyanatlar

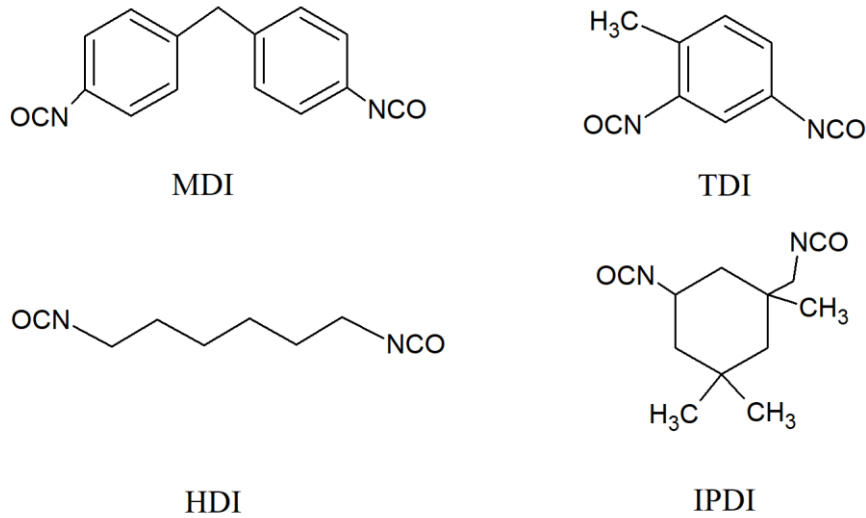
Organik izosiyanatlar yıllardır bilinmektedir fakat son 20 yılda ticari potansiyellerinden dolayı daha fazla önem kazanmıştır. Şöyle ki izosiyanatlardan üretilen poliüretanlar birçok alanda kullanılmaktadır. Poliüretanın çeşitli uygulama alanları; ısı yalıtımı, mobilya, ambalaj, ev mobilyaları, otomotiv koltukları, tekstil, sızdırmazlık ürünleri, kaplamalar, ayakkabı tabanları, araç gövde panelleri, makara tekerlekleri vb. olarak sınıflandırılabilir (Allport ve Gilbert, 2003).

Dünya genelinde genellikle dört tür diizosiyanat kullanılmaktadır ve Şekil 2.5'te tüketim miktarları verilmiştir; metilen difenil diizosiyanat (MDI), heksametilen diizosiyanat (HDI), toluen diizosiyanat (TDI) ve izoforon diizosiyanat (IPDI).



Şekil 2.5. Dünya geneli diizosiyanatların tüketim miktarı (Randal ve Lee, 2003)

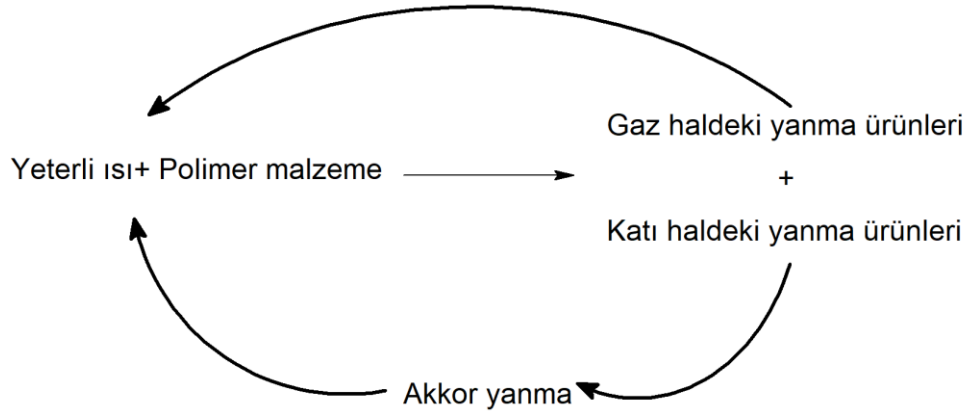
Serbest izosiyanat (NCO) gruplarından dolayı diizosiyanatlar, yüksek reaktiviteye sahip organik bileşiklerdir. İzosiyanat reaktivitesi bileşiğin kimyasal yapısına bağlıdır. Örneğin alifatik diizosiyanatlar (HDI ve IPDI) aromatik diizosiyanatlara (MDI ve TDI) göre daha az aktiftirler. Bunun yanı sıra sterik etki de aktiflikte önemli rol oynamaktadır. Şöyle ki MDI'nın aktifliği TDI'dan daha fazladır. Ayrıca –NCO grubunun yeri de (para ve orto) izosiyanatın aktifliğini etkilemektedir. Para grubuna sahip izosiyanatların aktifliği orto grubuna sahip izosiyanatların aktifliğinden daha fazladır. Fakat sıcaklık arttıkça bu fark kaybolmaktadır. Örneğin 100°C de orto ve para gruplarının aktifliği neredeyse aynıdır (Blender, 1965). Diizosiyanatların kimyasal yapıları Şekil 2.6.'da verilmiştir.



Şekil 2.6. Diizosiyanatların kimyasal yapıları

2.4. Yanmayı Geciktirici Malzemeler

Yanma reaksiyonları, bir yakıt ve oksidanın arasında gerçekleşen ve sonucunda oksitlenmiş ürün oluşan genellikle yüksek sıcaklıklı ekzotermik redoks tepkimeleridir. Yani madde oksijenle birlikte yeterli miktarda ısıya maruz kaldığında dışarıya ısı ve ışık çıkarır. Şekil 2.7'de yanma döngüsü gösterilmiştir.



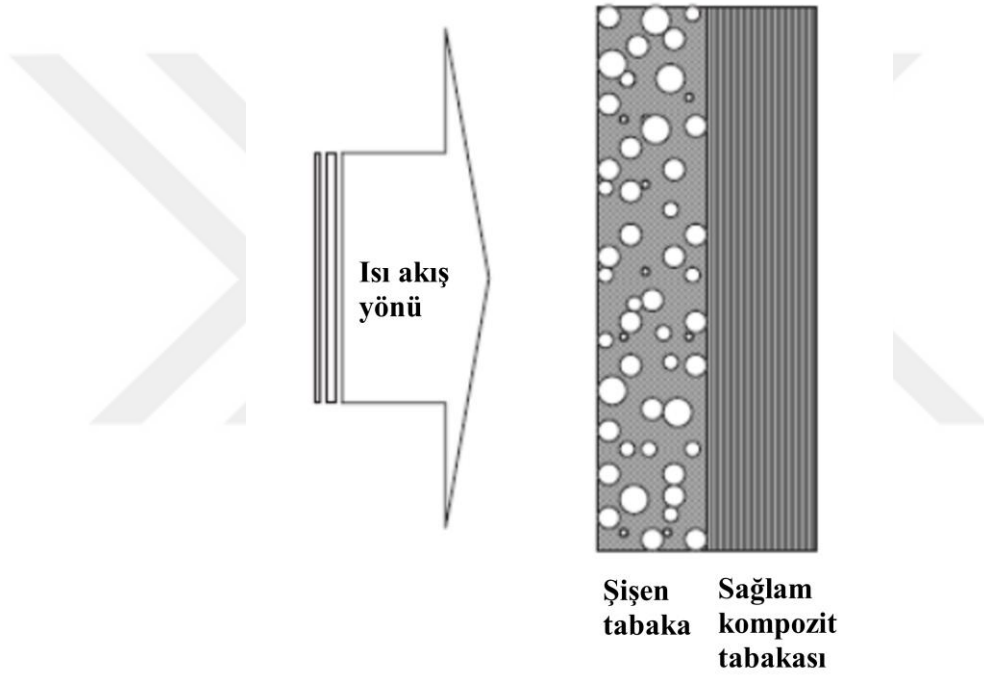
Şekil 2.7. Yanma çemberi (Özcan, 2002)

Birinci türdeki yangın geciktiricilerde genellikle katkı malzemenin üretim esnasında polimer içerisine karıştırılması ile alev geciktirme fonksiyonu gerçekleştirilmeye çalışılır. Bunun için eklenen katı malzeme polimer ile kimyasal olarak reaksiyona girmemelidir. Çoğu katkı maddelerinin kimyasal yapısı bor, fosfor, brom, antimon, fosfat, alüminyum ve klor esaslı nadiren ise baryum, çinko, kalay, demir, molibden ya da sülfür esaslıdır. Katı maddelerin birçoğu hidratlanmış tuz formundadır ve reaksiyon sırasında endotermik olarak parçalanır. İkinci türdeki yangın geciktiriciler ise reaktif özellik gösteren, genellikle halojen veya melamin-formaldehit türündeki malzemelerdir. Halojenler yanma sırasında reaktif atomlar yayarak alevlenme direnci sağlarken fosfor aleve karşı kömürleşmiş katı tabaka oluşturarak (entümasan madde) yanıcı gazların çıkışına engel olmaktadır. Azot tabanlı alev geciktiriciler de kullanılan diğer yanmayı geciktirici malzemelerdendir. Melamin ve guanidin bileşikler azot tabanlı geciktirici olup kâğıt, pamuk ve yünlü giysilerin alev direncini geliştirmek için sıklıkla kullanılmaktadır. Fakat bu tarz katkı maddeleri alev geciktirici olarak polimer kompozitlerde çok fazla tercih edilmemektedir (Mouritz ve Gibson, 2007).

Polimerlerin yanmayı önleme mekanizması; ısınma, piroliz, tutuşma veya alev yayılması sırasında yanma sürecini bölmek için kimyasal veya fiziksel bir mekanizma aracılığıyla ya buhar evresinde veya yoğunlaşma evresinde devreye girerler. Örneğin, doldurucu özellikteki malzemelerin birleşmesi temelde polimerin hafifletilmesini ve yanıcı gazlarının yoğunlaşmasının azaltılması temellidir. Hidrat malzemeler ise yanma

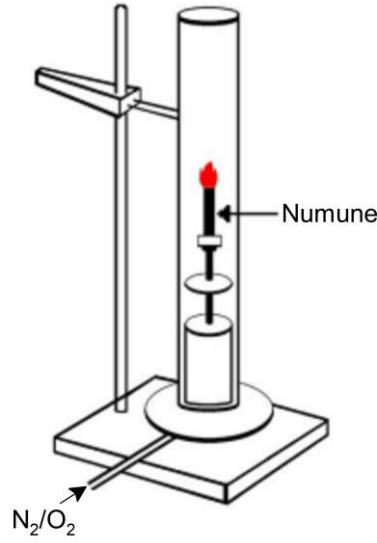
yüzeyindeki piroliz bölgesini soğutmak için endotermik olarak çözülürler ya da alev almayan gazlar salarak yanmayı geciktirirler (Günsal, 2007).

Alev geciktirmede farklı bir yaklaşım türü ise köpük oluşturabilen malzemeler ile alevin geciktirilmesidir. Bu işlemde yanma sırasında alevlenmeyen gaz çıkışı sağlayan polimerler kullanılmaktadır. Bu gaz kompozit katı içerisinde hapsedilerek oluşabilecek yanıcı etkiyi minimuma indirmektedir. Şekil 2.8’de polimer köpüğün alev geciktirme mekanizması verilmiştir.



Şekil 2.8. Köpük oluşturan alev geciktirici içeren bir kompozit malzemenin ısı akışına olan tepkisi (Mouritz ve Gibson, 2007)

Malzemelerin yanma miktarının ölçümü için oksijen limit değeri (LOI) genellikle baz alınmakta ve malzemelerin yanması için gerekli olan oksijen miktarını vermektedir. Bu değer malzemenin yanıcı veya yanmaz madde olarak belirlenmesinde kullanılmaktadır. LOI, polimerik malzemelerin yanmayı sürdürebilmesi için gerekli olan minimum oksijen konsantrasyonun (%) belirlenmesi açısından önemlidir. LOI testi 1966 yılında uygulanmaya başlanmış ve sonrasında NF T 51-071, ASTM D 2863, ISO 4589 standart kataloglarında yer almıştır. LOI deneyinin şematik görüntüsü Şekil 2.9.’da verilmiştir (Laoutid, 2009).



Şekil 2.9. LOI test cihazının şematik görüntüsü

Bu test yönteminde tüp şeklindeki cam fanusun alt kısmından belirlenmiş farklı oranlarda oksijen ve nitrojen karışımı ile malzemenin hangi karışım miktarında, 5 cm uzunluğunda veya 3 dakika boyunca yanmadığı kritik oksijen miktarı belirlenmektedir. Havanın %21 oksijen içerdiği düşünüldüğünde 21 ve altı LOI değeri gösteren malzemeler kolay yanabilir, LOI değeri 21-25 aralığındakiler kısmen güç tutuşan, 25 üzerinde LOI değeri gösterenler güç tutuşur malzeme kabul edilmektedir. Günlük hayatta sıklıkla kullandığımız bazı polimerlerin LOI değerleri Tablo 2.3’de verilmiştir (Tomasino, 1992; Wang, 2014).

Tablo 2.3. Bazı polimerlerin LOI% değerleri

Madde	LOI %	Madde	LOI %
Naylon 6	20.0-21.5	Poliester	20-21
Naylon 66	20.0-21.5	Modakrilik	29-30
Yün	25	Nomex	28.5-30
Pamuk	18.4	Kevlar	29
Akrilik	18.2	Polibenzimidazol	40-42

Polifenileneter	22-24	Polivinilklörür	29
Polipropilen	18.6	Yüksek yoğunluklu polietilen	17
Polistiren	18	Polibütlen teraftalat	18
Vinil ester	22	Epoxy	25
Poliimit	47-53	Polikarbonat	26
Polisülfon	30	Poliamidimit	46
Polietilenimin	46	Polifenilensülfid	49
Teflon	90	Polivinilisin klorit	60
Polilaktik asit	19-21	Polimetilmetakrilat	17.3
Ataktikpolipropilen	21.6	Polietereterketon	24-35

2.5. Enerji Depolama Tipleri

Enerji kaynaklarının sınırlı olması insanları yeni arayışlara sürüklemektedir. Bu kapsamda yeni enerji kaynakları keşfetme, yenilenebilir enerji kaynakları geliştirme ve enerjinin verimli bir şekilde depolanması başlıca konular arasındadır. Enerjinin çeşitli şekillerde depolanması ve verimli bir şekilde kullanımı enerji üretilmesi kadar önemlidir. Bu konuda ciddi araştırma ve yatırımlar bulunmaktadır. Enerji çok farklı şekillerde depolanabilmekte ve ihtiyaç duyulduğunda kullanılacak şekilde dönüşüme uğrayabilmektedir. Tablo 2.4.' de enerji depolama çeşitleri gösterilmiştir.

Tablo 2.4. Enerji depolama çeşitleri

Isı Enerjisi Depolama	Kimyasal Enerji Depolama
➤ Duyulur ısı depolaması	➤ Termokimyasal

➤ Gizli ısı depolaması	➤ Elektrokimyasal ➤ Fotokimyasal ➤ Sentetik yakıtlar
Magnetik ve Elektrik Enerjisi Depolama	Mekanik Enerji Depolama
➤ Elektriksel kapasitör içinde depolama ➤ Elektromagnetlerde depolama ➤ Süper iletken bobinler ve magnetlerde depolama	➤ Potansiyel enerji depolama ➤ Kinetik enerji depolama ➤ Sıkıştırılmış gaz içinde depolama

Enerji depolama yöntemleri arasında en verimli ve ekonomik yöntem ısı enerjisi depolama olarak düşünülmektedir. Duyulur ve gizli ısı depolama olmak üzere ikiye ayrılır. Enerji; maddenin ısı kapasitesi değiştirilerek (sıcaklığı artırılarak) depolanıyorsa duyulur ısı depolama, sabit bir faz değiştirme yoluyla depolanıyorsa gizli ısı depolama gerçekleşir (Sharma ve Sagara, 2005). Faz değiştirme yoluyla gizli ısı depolayabilen maddelere faz değiştiren madde adı verilmektedir. Bu maddeler, faz değiştirme aralığı olarak bilinen belirli sıcaklık aralığında fazlar arası geçiş yaparken kendi sıcaklıklarında önemli değişiklik olmaz. Ayrıca ısı soğurabilirler ve ısı yayabilirler (Mattila, 2006). Sabit bir faz değişim aralığında faz değişimi gerçekleşirken yüksek miktarda enerji depolanır. Ters yönde faz değişimi gerçekleşirken depoladığı enerjiyi çevreye geri verme özelliğine sahip maddeler FDM olarak bilinirler. Önemli noktalardan biri de ısı enerjisi depolama ve yayma sırasında sıcaklık değişiminin gözlenmemesidir. Yani FDM’ler sabit bir sıcaklık aralığında, yüksek miktarda enerjinin depolanmasına olanak sağlamaktadırlar (Süpüren, 2007). FDM’ler belli bir sıcaklık altında katıdan sıvıya veya sıvıdan katıya fiziksel faz değişimi yapabilmektedir. Katıdan sıvıya faz değişim süresince FDM önemli miktarda gizli ısı depo eder. Gizli ısı, maddenin faz değişim süreci boyunca depolanan/yayılan ısıya verilen addır. Bu ısı daha sonra FDM içerisinde

depolanır ve ters faz değişiminde (sıvıdan katıya) soğutma süreci boyunca dışarı salınmaktadır.

Maddenin faz değişimi sırasında depoladığı enerji duyulur ısı depolama kapasitesine göre çok daha yüksektir. FDM'ler tarafından depolanan gizli ısı miktarı ile duyulabilir ısı miktarı karşılaştırması için su örnek olarak verilebilir. Buz erirken yaklaşık 335 Jg^{-1} gizli ısı depolar. Eğer su erime sıcaklığından daha fazla ısıtılırsa, ısınma sırasında, bir derecelik sıcaklık artışında 4 Jg^{-1} duyulabilir ısıyı depolamaktadır. Bu iki değer karşılaştırıldığında, faz değiştirme sırasında soğurulan gizli ısının, ısınma sırasında soğurulan duyulabilir ısının yaklaşık 100 katı olduğu hesaplanmaktadır (Mattila, 2006).

2.5.1. Gizli ısı depolama

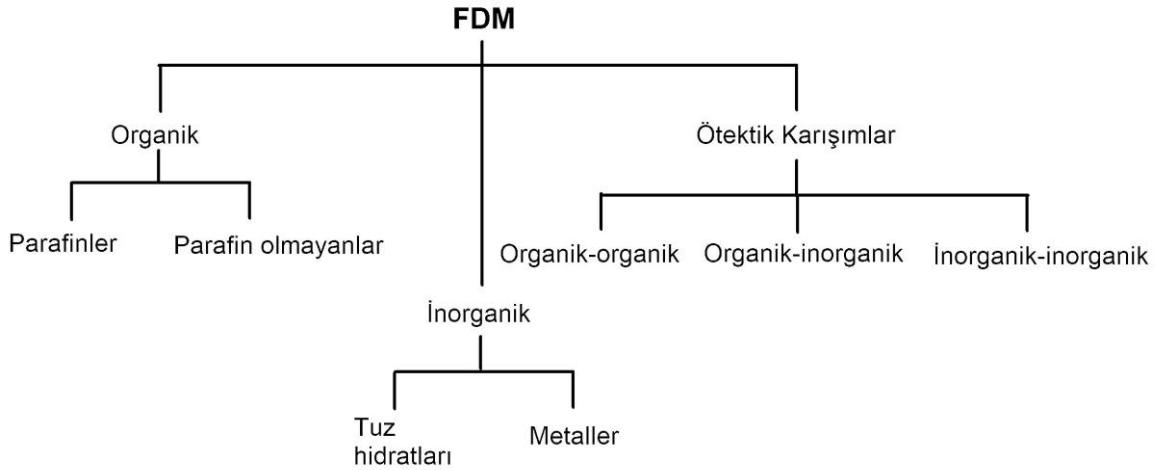
Sabit bir sıcaklık aralığında maddenin faz değişimi boyunca iç enerjindeki artışla birlikte ısı enerjisi depolamasına gizli ısı depolama adı verilmektedir. Maddenin katı-katı, katı-sıvı, katı-gaz, sıvı-sıvı ve sıvı-gaz şeklindeki faz değişimi gerçekleşirken enerji gizli ısı olarak depolanır. Katı-gaz ve sıvı-gaz faz geçişleri sırasında depolanan/yayılan gizli enerji kapasitesinin daha yüksek olduğu bilinmektedir. Ancak faz geçişi sırasında hacim değişiminin önemli ölçüde olması ve yüksek basınca dayanıklı kapların kullanılmasını zorunlu hale getirdiği için bu tip faz geçişleri yoluyla ısı enerji depolama geniş kullanım alanı bulamamıştır. Sıvı-sıvı dönüşümlerinde ise depolanabilecek enerji kapasitesi çok daha düşüktür. Katı-katı faz değişiminde madde bir kristal yapıdan başka bir kristal yapıya dönüşürken ısı depolamaktadır. Bu geçiş genellikle katı-sıvı geçişinden daha sınırlı miktarda gizli ısı değerine ve hacim değişimine sahiptir (Wang vd., 2000). Depolanan ısı enerji miktarı ortamın özgül ısısına (C_p), sıcaklık değişimine (ΔT) ve depolama maddesinin miktarına (g) bağlıdır.

2.5.2. Duyulur ısı depolama

Duyulur ısı depolaması enerji depolama amacıyla kullanılan maddenin sıcaklığı artırılarak yapılmaktadır. Bu enerji türünde ısı yükleme ve geri kazanım işlemi süresince depolama ortamının sıcaklığı değişir ve depolanabilecek ısı miktarı depolama maddesinin ısı kapasitesine (C_p), sıcaklık değişimine (ΔT) ve depolama maddesinin miktarına (m) bağlıdır (Dinçer ve Dost, 1996).

2.5.3. FDM'lerin sınıflandırılması

Faz değişim maddelerinin sınıflandırmaları genel olarak Şekil 2.9'da verilmiştir. Bu kapsamda erime sıcaklıkları ve erime gizli ısıları baz alınarak sınıflandırılacak olursa çok sayıda FDM bulunmaktadır. Uygulama aşamasında her FDM'nin kendine özgü bazı avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Bu yüzden FDM tercih edilirken faz değişim sıcaklığı, katı ve sıvı haldeki ısı kapasitesi, faz değişim entalpisi ve ısı iletkenlik gibi çok temel ve önemli parametreleri göz önünde bulundurmak gerekmektedir. 0-120 °C aralığında faz değişimi gösteren maddeler FDM olarak kullanılmaya uygundur. Bunlar organik, inorganik ve onların karışımları şeklinde gruplandırılırlar ve kendi içlerinde alt gruplara ayrılırlar (Akçay, 2006). Çeşitli FDM'ler genel hatlarıyla Şekil 2.10'da alt başlıklar halinde verilmiştir.



Şekil 2.10. Faz değişim malzemelerinin sınıflandırılması

Tuz hidratlar

Tuz hidratlar, $M.nH_2O$ formülü ile karakterize edilmektedirler. Burada M inorganik bileşiği ifade eder ve yüksek ısı depolama kapasiteleri nedeniyle tuz hidratlar ısı depolama maddelerinin önemli bir sınıfını oluşturmaktadırlar. Tuz hidratlar özellikle düşük maliyetleri ile ön plana çıkmaktadır.

Parafinler

Oda şartlarında mum kıvamında C_nH_{2n+2} kimyasal yapısına sahip büyük oranda ağır hidrokarbonlardan oluşan bileşiklerdir. Kimyasal olarak parafinler başlıca zincir

sonlarında 2-metil grupları gibi düşük miktarda kuvvetli zincire sahip hidrokarbonlardan oluşmaktadırlar. Yapılarında bulunan alkanın zincir uzunluğuna bağlı olarak düz zincirli (n-alkan) ya da dallanmış (izo-alkan) formda olabilirler. Karbon sayıları 5-15 aralığında bulunan parafinler sıvı halde, geriye kalanlar katı halinde bulunur. Alkanlar yüksek gizli ısı kapasitesinden dolayı tercih edilirler. Kimyasal olarak inert olmaları, toksik ve korozyif olmaları nedeniyle de tercih edilmektedirler. Erime ve entalpi değerlerinden dolayı n-oktadekan başta olmak üzere n-eikosan ve n-hekzadekan en çok tercih edilen FDM'lerdir. N-alkanların yakın zincirli ikili karışımları ile kimyasal bileşim değiştirilerek erime sıcaklığı yani faz değiştirme sıcaklığı ayarlanabilir. Ancak bu karışımlar toplam erime ısısının azalmasına yol açmaktadır. Parafinlerde hidrokarbon zinciri ne kadar uzun ise erime sıcaklıkları ve erime gizli ısıları da o kadar yüksektir (Himran vd., 1994). Erime sıcaklıkları 23-67 °C arasında olan hidrokarbon zincirlerinden oluşurlar (Abhat, 1983). Parafin vaks en çok kullanılan organik ısı depolama maddesidir ve petrol destilasyonundan elde edilmektedirler. Bu nedenle parafin vakslar saf halde değildirler ve farklı hidrokarbonların karışımından oluşurlar. Parafinler tuz hidratlardan daha pahalıdır ancak kolaylıkla temin edilebilirler. Parafinlerin avantaj ve dezavantajları Tablo 2.5'de verilmiştir. (Lane, 1983).

Tablo 2.5. Parafinlerin avantaj ve dezavantajları

FDM	Avantaj	Dezavantaj
PARAFİN (C_nH_{2n+2})	➤ Faz ayrımı göstermezler ➤ Kimyasal olarak kararlıdır ➤ Aşırı soğuma eğilimi göstermezler bu nedenle çekirdekleştirici madde gerekmez ➤ Yüksek erime gizli ısı ➤ Korozyif ve toksik değildirler	➤ Isıl iletkenlikleri düşüktür ➤ Yanıcıdır ➤ Sabit bir erime sıcaklığına sahip değildirler

	➤ Düşük maliyete sahiptirler ve kolay temin edilirler. ➤ Düşük buhar basıncına sahiptir. ➤ Erime esnasında büyük hacim değişimi göstermezler ➤ Erime noktaları geniş bir aralık içindedir.	
--	---	--

3. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

3.1. Çekirdek Malzemesi Olarak Alkanlar ile Yapılan Mikrokapsül Çalışmaları

Zou ve arkadaşlarının 2004 yılında yaptıkları mikrokapsül çalışmasında ara yüzey polikondenzasyon polimeri yöntemi kullanılmıştır. N-hegzadekan faz değişim maddesi içeren yaklaşık 2.5 µm çapında mikrokapsüller üretmiştir. Yüzey aktif madde olarak polioksietilen oktilfenil eter, duvar maddesi olarak ise tolüen 2,4 diizosiyanat (TDI) ve 1,6 hegzadiamin (HDA) monomerlerini kullanılan çalışmada üretilen mikrokapsüllerin termal özellikleri ve kimyasal yapısı üzerine diamin tipinin etkisi araştırılmıştır. TG analiz sonuçlarına göre tüm numunelerde 282-350 °C arasında yaklaşık %50, 450 °C ye kadar ise yaklaşık %90 ağırlık kaybının olduğu tespit edilmiştir. 300 dereceye kadar dayanım gösteren kapsüllerin termal döngü testlerinden kapsüllenen parafinin 50 döngüden sonra bile ısı depolama kapasitesini koruduğu görülmüştür. Üretilen mikrokapsüllerin erime sıcaklıkları 15.52 °C, erime entalpileri 66.09 Jg⁻¹ olarak belirlenmiş ve FDM içeren lif üretimi için kullanılabileceği belirtilmiştir.

Alkan ve arkadaşlarının 2009 yılında yaptıkları dokosan çekirdek malzemesine sahip mikrokapsül çalışmasında duvar malzemesi olarak polimetil metakrilat (PMMA) kullanılmıştır. 54.6 Jg⁻¹ gizli enerji depo edildiği belirtilen çalışmada 0.16 µm ortalama boyuta sahip kapsüller üretilmiştir. Çalışmada n-dokosan/PMMA mikrokapsülünün FDM olarak erime ve kristalleşme sıcaklıkları ve gizli ısıları, DSC analiz yöntemi

kullanıldı. Sonuçlar ayrıca PMMA mikrokapsülünün ağırlıkça ortalama %28 dokosandan oluştuğu belirtilmiştir.

Sarı ve arkadaşlarının yaptığı 2009 yılındaki mikrokapsül çalışmasında n-oktakosan PMMA kullanılarak kapsüllenmiştir. PSD, SEM ve FT-IR analizlerinin yapıldığı çalışmada ortalama 0.25 µm boyunda kapsüller elde edilmiştir. N-oktakosan içeren PMMA mikrokapsülleri, 2000 rpm'lik emülsiyon karıştırma hızı ile uygun şekilde kontrol edilen dar bir parçacık boyutu dağılımı ile başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. FT-IR sonuçları, PMMA kabuk mikrokapsüllerinin emülsiyon polimerizasyonu ile başarılı bir şekilde üretildiğini doğrulamıştır.

Alkan ve arkadaşlarının 2009 yılında FDM üzerine yaptıkları çalışmada parafin/polipropilen karışımı kullanılmıştır. 136.16 Jg⁻¹ erime entalpisine sahip FDM'ler için DSC, TGA ve POM analizleri yapılmıştır. Parafinin polipropilen matrisi içinde bağımsız olarak eridiği (mumun ağırlıkça %70'ine kadar), malzemenin katı halde kaldığı gözlenmiştir. POM analizine göre parafin sızıntısı olmayan kompozitler tek fazlı morfolojide olduğundan, bileşenler arasında önemli etkileşimler olmadan parafinin propilende dağıldığı belirtilmiştir.

Salaün ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptıkları mikrokapsül çalışmasında N-hegzadekan/eikosan karışımı çekirdek malzeme olarak seçilmiş ve 1-2 µm aralığında kapsüller elde edilmiştir. Çalışma sonucunda mikroFDM'lerin/bağlayıcı kompozitlerin termal davranışının, 0 °C ila 30 °C arasında bir endotermik erime gösteren poliüretan bağlayıcının termal özelliklerine bağlı olduğu bulundu. Böylece, daha yüksek bağlayıcı içeriğinde, bu kompozitlerin ana endotermik tepe noktası daha yüksek sıcaklıklara kaydırıldığı belirtildi. Ayrıca mikro FDM'ler pamuklu substrat üzerine eklendiğinde bu tekstil yapısı, soğuk bir ortamdan sıcak bir ortama geçişte küçük bir geçici soğutma etkisi üretti. Bununla birlikte termoregülasyon tepkisinin tekstil özelliklerine, hava geçirgenliği modifikasyonuna ve kumaş üzerindeki eklentiye bağlı olduğu rapor edilmiştir.

Silva ve arkadaşları 2011 yılında süspansiyon polimerizasyon yöntemini kullanarak parafin vaks içeren mikrokapsül üretmişlerdir. Çalışmada polivinil alkol (PVA), polivinilprolidin (PVP), arap zambkı ve jelatin olmak üzere dört farklı süspansiyon

stabilizatörünün mikrokapsüllerin morfolojilerine, boyut dağılımına ve termal özelliklerine etkisini araştırılmıştır. Süspansiyon stabilizatör tipinin mikrokapsül boyutu ve morfolojileri üzerinde önemli etkilerinin olduğu gözlemlenirken süspansiyon stabilizatörü olarak jelatin ile PVP kullanılmasının elde edilen mikrokapsüllerin küresel ve pürüzsüz yüzeye sahip olmasında etkili olduğu tespit edilmiştir. En düşük parçacık boyut ortalamasına PVP ile ulaşılmış ve üretilen mikrokapsüllerin en yüksek orandaki parafin içeriğine arap zımbı ile üretilen mikrokapsüllerde ulaşılmıştır.

Ma ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları çalışmada faz değişim sıcaklıkları birbirlerine yakın olan mikrokapsüllenmiş faz değiştiren maddeleri, in-situ polimerizasyon metodu ile sentezlemişlerdir. Çekirdek madde olarak bütül stearat/parafin kullanmış ve duvar maddesi olarak ise polimetil metakrilat-ko-divinilbenzen kopolimeri sentezlemişlerdir. SEM analizinden mikrokapsüllerin pürüzsüz, kompakt bir yüzeye ve küresel şekillere sahip olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca mikrokapsüllerin ortalama parçacık boyutunun 5-10 µm aralığında olduğu, duvar kalınlığının ise duvar maddelerinin bileşenlerine göre değiştiği ve 85-250 nm arasında olduğu görülmüştür. DSC sonuçlarına göre sentezlenen mikrokapsüllerde çekirdeğin %50-85 oranında kapsüllendiği tespit edilmiş ve mikrokapsüllerin 15-50 °C sıcaklık aralığında, 50 kez ısıl döngüye maruz bırakıldığında kararlılığını koruduğu gözlemlenmiştir. Bütül stearat ve divinilbenzen miktarı arttırıldığında mikrokapsüllerin duvar kalınlıklarının arttığı ve daha küresel şekillere sahip oldukları rapor edilmiştir.

Nejman ve Goetzendorf-Grabowska 2013 yılında yaptıkları çalışmada FDM malzemesi olarak n-oktadekan, n-tetradekan ve n-dodekan kullanılmışlardır. Mikrokapsüllenmiş FDM'nin (MFDM) örme kumaş yüzeyine uygulanması, toplam MPCM ısıısının yaklaşık %30-40'ını emmesine neden olmuştur. MFDM tarafından termal enerjinin kullanımı, yaklaşık %31'e varan verimlilik katsayısı (K) ile tanımlanmış, homojen MFDM ve bunların karışımları için geçerli olduğu belirtilmiştir. Bu, kaplama macunundaki MFDM'nin %40'ının, MFDM tozunun termal enerjisinin yaklaşık %30'unu topladığı anlamına gelmektedir. Entalpi varyasyonunun hesaplanan katsayıları, MFDM'nin karıştırılmasının, modifiye edilmiş örme kumaş tarafından emilen ve yayılan ısı miktarını iyileştirdiğini göstermektedir.

Feczko ve arkadaşlarının yaptığı n-hegzadekan çekirdek malzemesine sahip mikrokapsül çalışması 2014 yılında yapılmıştır. Bu çalışmada çekirdek malzeme selüloz polimerik maddesi ile kaplanmıştır. Tween 80'in yüzey aktif madde olarak kullanıldığı ve ortalama parçacık boyutlarının 319, 9 ve 85.0 µm aralığında olduğu rapor edilmiştir. Sonuç olarak teorik ve deneysel olarak PMMA ile hazırlanan kompozitler boyut ve gizil ısı depolama kapasitesi açısından en çok arzu edilen özellikleri göstermiş, ayrıca termal döngüden sonra önemli bir sıcaklık ve entalpi değişimi gözlenmemiştir. Basit hazırlama yöntemi, iyi termal enerji depolama kapasitesi ve termal güvenilirliği nedeniyle bu mikrokompozit, termal enerji depolama uygulamaları için uygun kapsüllenmiş FDM olarak kabul edilebilir.

Al-Shannaq ve arkadaşlarının 2015 yılında yaptıkları mikrokapsül çalışmasında çekirdekleştirici maddeler içeren FDM mikrokapsülleri, süspansiyon polimerizasyon yöntemiyle başarıyla hazırlanmıştır. %5 ağırlık ilavesi Rubitherm®RT5 yüzdesinin başlangıç kristalleşme sıcaklığını 10,9'dan 19,8°C'ye kaydırarak RT21 mikrokapsüllerinin aşırı soğumasını tamamen önlediği çalışmada bulunmuştur.

Zgardzińska ve arkadaşlarının 2016 yılında yaptıkları çalışmada n-eikosan FDM olarak kullanılmıştır. Pozitronyum annihilasyon spektroskopisi, parafin dolgulu mikrokapsülleri incelemek için yararlı bir araçtır. Üretim sürecinde kullanılan bileşenlerin oranlarındaki küçük değişikliklerin, mikrokapsüllerin fiziksel özelliklerinin farklılaşmasına yansıyan morfolojik farklılıklara yol açtığı çalışmada bulunmuştur.

Lashgari ve arkadaşlarının yaptığı 2017 yılındaki mikrokapsül çalışmasında, n-hegzadekan, PMMA ve polibütilakrilat-k-metilmetakrilat kabuk malzemesi ile kaplanmıştır. SEM, DSC ve TGA analizi yapılan çalışmada parçacıkların boyutu ortalama 140 µm olarak hesaplanmıştır. Çalışma sonucunda kabuk bileşiminin ve çapraz bağlama maddesinin mikrokapsüllerin termal davranışı ve morfolojisi üzerindeki etkileri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. DMTA sonuçları, hazırlanan mikrokapsüllerin esneklik ve sönümlenme özelliğini doğrulamıştır. SEM görüntüleri, PMMA kabuğunun çok çekirdekli mikrokapsüller verdiğini ve yüksek bütil akrilata sahip poli (BA-ko-MMA) matris tipi mikrokapsüllerin elde edildiğini ortaya çıkardığı rapor edilmiştir.

Radulova ve arkadaşlarının 2018 yılında yaptıkları mikrokapsül çalışmasında yağ malzemesi olarak n-tetradekan kapsüllenmiştir. Pickering emülsiyon yöntemi ile potasyum oleatın adsorpsiyonu ile kısmen hidrofobize edilen 3–4 µm boyutunda hidrofilik silika parçacıkları kullanılmıştır. Kapsülleme prosedürü basit ve ultrasonik ile tek homojenleştirmeyi içermektedir.

Altun-anayurt ve arkadaşlarının 2019 yılında yaptıkları çalışmada n-hegzadekan ve n-oktadekan karışımı polimetilmetakrilat-k-2-hidroksi-etilmetakrilat kabuk malzemesi ile kapsüllenmiştir. Hegzadekan için 65.6-129.8 Jg⁻¹ aralığında enerji depolanırken n-oktadekan için 80.3-113.4 Jg⁻¹ enerji depolanmıştır. Morfolojik analizler mikrokapsüllerin küresel şekilli kabuk yapısına sahip olduğunu ve ortalama mikrokapsüllerin partikül boyutlarının 15–34 µm aralığında olduğu belirtilmiştir. Mikrokapsüllerin en önemli özelliğinin kabukta fonksiyonel özellikte olan hidroksi gruplarının varlığıdır ve bu durum mikrokapsüllere lif yüzeyi ile fiziksel veya kimyasal bağ yapabilme yeteneği kazandırmaktadır.

Yutaka ve arkadaşlarının 2020 yılında n-tetrakosan çekirdek malzeme ile yaptıkları mikrokapsül çalışmasında duvar malzemesi olarak kalsiyum karbonat kullanılmıştır. Erime noktası yaklaşık 50 °C olan n-tetrakosan mikrokapsüllü CaCO₃ kabukları, kendi kendine montaj tekniğiyle başarıyla üretildi. FDM'lerin maksimum kapsülleme oranının, kütle ve faz değişim entalpi analizine dayalı olarak %53 olduğu tahmin edilmiştir. Faz değişim sıcaklıklarının ve entalpilerin güvenilirliği, 100 döngü taramalı DSC analizi ile doğrulandığı çalışmada belirtilmiştir.

Erzin ve Konuklu 2021 yılında yaptıkları mikrokapsül çalışmasında n-hegzadekanı resorsinol-melamin-formaldehit kabuk malzemesini ile kaplamışlardır. DSC, SEM ve FT-IR analizlerinin yapıldığı çalışmada 141.82 Jg⁻¹ gizil enerji depolanmıştır. Temel olarak hegzadekanın melamin formaldehit (MF) ve resorsinol-melamin-formadehit (RMF) reçinesi ile kolay ve zaman kazandıran bir süreç olan tek adımlı in-situ polimerizasyon yöntemi kullanılarak mikrokapsüllenmesine çalışılmıştır. SEM analizi, MF ve RMF ile sentezlenen hegzadekan mikrokapsüllerin yaklaşık olarak küresel ve tek tip olmayan kapsül yapısına sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca FTIR analizi, hegzadekanın MF ve RMF reçinesi ile başarılı bir şekilde kapsüllendiğini doğrulamakta olduğu rapor edilmiştir.

Zhang S. ve arkadaşlarının 2022 yılında yaptıkları n-hegzadekan içeren mikrokapsül çalışmasında kabuk malzeme olarak polilaktik asit kullanılmıştır. 97.0 Jg^{-1} gizil enerji depolanmış ve $10\text{-}27 \text{ }\mu\text{m}$ ortalama boya sahip mikroparçacıklar üretilmiştir. Çalışmada sonuç olarak polikaprolakton (PCL) sistemleriyle karşılaştırıldığında, mikrokapsüllenmiş FDM'lerde daha yüksek gizli enerjinin yanı sıra n-hegzadekanın daha yüksek kapsülleme verimliliği elde edilmiştir. Bu arada, PLA konsantrasyonunun ve n-hegzadekan ilavesi (ortalama çap, boyut dağılımı ve morfoloji), termal özellikler (faz geçiş entalpisi, faz değişim sıcaklığı, PLA matrisinin kristalleşme süreci) ve n-hegzadekanın PLA matrisindeki etkinliği araştırılmıştır.

3.2. Duvar Malzemesi Olarak Diizosiyanatlar ile Yapılan Mikrokapsül Çalışmaları

Literatürde öz malzemelerin mikrokapsüllemesi için farklı mikrokapsül duvar malzemeleri bulunmaktadır. Bu bölümde poliüretan (PU) ve poliüre/üretan (PUU) duvar malzemeleri üzerinde durulmuştur.

Hong ve Park 1999(a) yılında yaptıkları çalışmada IPDI ve TDI izosiyanat duvar oluşturuıcı maddeleri kullanarak, emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile poliüre mikrokapsül üretimi gerçekleştirmişlerdir. Duvar maddesindeki IPDI oranı ile ortalama tanecik boyutunun küçülürken tanecik boyut dağılımının daraldığı ve bunun alifatik IPDI'nın düşük reaktivitesinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Duvar yapısında sadece IPDI'dan oluşan mikrokapsüllerin daha yüksek termal stabiliteye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Hong ve Park 1999(b) yılında yaptıkları başka bir çalışmada ise duvar maddesi olarak kullanılan IPDI ve TDI maddelerden TDI mikrokapsüllerin daha pürüzlü yüzeylere sahip olduğunu gösterirken mikrokapsüllerin salınım miktarının mikrokapsül yüzey morfolojisine bağlı olduğunu ifade etmişlerdir.

Cho ve arkadaşları 2002 yılında yaptıkları mikrokapsül çalışmasında n-oktadekan emülsiyon sisteminde kapsüllemeyi başarmışlardır. TDI ve DETA kullanarak emülsiyon sisteminde ara yüzey polikondenzasyon polimerizasyonu metoduna göre mikrokapsüller $0.1\text{-}1 \text{ }\mu\text{m}$ ortalama kapsül boyutunda sentezlenmiştir. Çalışmada üretilen poliüre/n-oktadekan mikrokapsüllerin ısı depolama kapasitelerinin $62\text{-}112 \text{ Jg}^{-1}$ aralığında değiştiği tespit edilmiş ve kapsül üretim verimliliğinin tipi ve reaksiyon ortamına ilave edilen n-oktadekan miktarına bağlı olarak %75.4-87.2 oranında değişmekte olduğu görülmüştür.

Başlangıçtaki n-oktadekan miktarı arttıkça kapsüllenme verimliliğinin azaldığı belirtilirken mikrokapsüllerin erime ve kristalizasyon sıcaklıklarının n-oktadekanın faz değiştirme sıcaklıkları ile hemen hemen aynı olduğu, şekillerinin düzgün küresel ve yüzeylerinin ise pürüzsüz olduğu rapor edilmiştir.

Siddhan ve arkadaşları 2007 yılında yaptıkları çalışmada ara yüzey polimerizasyonu ile ürettikleri kapsüller 2,4-toluen diizosiyanat ve dietilentriamin monomerleri kullanılarak üretilmiştir. N-oktadekan içeren poliüre mikrokapsüller için çekirdek madde içeriği ve enkapsülasyon verimliliği araştırılmıştır. Enkapsülasyon parametrelerinin kapsül kararlılığına, çekirdek-monomer oranına ve FDM/siklohekzan oranına etkisini araştırdıkları çalışmada, mikrokapsül duvar sentezlemek için mikrokapsüllerin kararlılığı, enkapsülasyon verimliliği ve çekirdek madde içeriğine en fazla etki eden parametreler çekirdek-monomer oranı ve FDM-siklohekzan oranı olarak belirlenmiştir. Kapsülasyon verimliliği çekirdek/monomer oranı attıkça azalmaktadır. FDM/siklohekzan oranının artışı ile hem çekirdek içeriği hem de kapsülasyon verimliliği artmış, çalışmada üretilen mikrokapsüllerin 150 °C'de 8 saat muameleye ve tekrar eden sıcak su kullanılarak yıkanmalara karşı dayanıklı oldukları belirlenmiştir. Fakat sentezlenen mikrokapsüllerin çözücü ile yıkamaya karşı orta seviyede kararlılığa sahip oldukları rapor edilmiştir.

Alkan ve arkadaşlarının 2012 yılında elde ettikleri poliüretan duvar yapısına sahip mikrokapsüller PEG1000, PEG6000 ve PEG10000 çekirdeklerine sahiptir. Bu çalışmada HDI, IPDI ve TDI diizosiyanatları kullanılmıştır. Çalışmada DSC, POM ve FT-IR analizleri yapılmıştır. Üretilen poliüretanlar 179 Jg⁻¹'a ulaşan yüksek entalpiler ve 19 ile 60 °C arasında geçiş noktaları ile tipik katı-katı faz geçiş özelliklerine sahiptir. Elde edilen bloke edici kopolimerler, polietilenglikol moleküler ağırlığı farklı koşullar altında kristalleşecek kadar yüksek olduğu, termal enerji depolama ve sıcaklık kontrol uygulamaları için potansiyel olarak katı hal FDM'leri olarak kullanılabileceği rapor edilmiştir.

Wang ve arkadaşlarının kendi kendini iyileştirebilen izosiyanat içerikli mikrokapsül çalışmasında (2014) IPDI kullanılmıştır. Bu çalışmada karbon çeliğinin koruyucu bir yüzey ile kaplanmasına uğraşmış ve çalışma sonucunda elde edilen sonuçlara göre IPDI mikrokapsüllerle üretilen arkid vernik kaplamalar (AVC'ler), suya

daldırıldıklarında suyla reaksiyona girerler ve yüzeyde bir hasar olması durumunda kaplama kusurlarını fiziksel olarak iyileştirme yeteneğine sahip oldukları kanıtlanmıştır. Ayrıca taramalı mikro-referans elektrot (SMRE) sonuçları, modifiye edilmiş AVC'lerin suya daldırma ile tetiklenen kendi kendini iyileştirme olgusuyla koruma kabiliyetini açıkça gösterdi ve böylece kaplamadaki hasarlı alanda korozyon sürecini engellediği rapor edilmiştir. Ek olarak iyileşen yarıktaki yeni IR absorpsiyon bantlarının oluşumu, IPDI'nin kendi kendini iyileştiren ürünler olarak suda çözünmeyen poliüretanları başarıyla ürettiğini doğruladı. Ayrıca, kendi kendini iyileştiren ürünler, AVC'lerin kendisinden çok daha yüksek yükleme kuvvetine de dayanabilir, bu da bunların AVC'lerden çok daha fazla plastik yapıya sahip olduklarını gösterir hipotezi ortaya atılmıştır.

Felix de Casto ve arkadaşlarının 2015 yılında yaptıkları çalışmada miniemülsiyon arayüzey polimerizasyon tekniği kullanılarak dodekosaan kapsüllenmiştir. PEG/MDI duvar yapısına sahip kapsüller ortalama 4 µm çapa sahiptirler. Çalışmada TGA, DSC, SEM ve FT-IR analizleri yapılmıştır. Mikrokapsül üretimi sırasında stabilizör olarak PVA, katalizör olarak dibutil tin dilaurat kullanılmış, 1 dakika süreyle 12 000-15 000 rpm hızında homojenizasyon uygulanmıştır. Çalışmada inert olarak saf silikon yağı, içerik olarak %50 dokosaan/ %50 silikon yağı ve %100 dokosaan içeren poliüretan kapsüller, dokosaan/poli(etilenglikol)/4,4'-difenilmetan diizosiyanat ağırlıkça % 10/20/20 oranında mini emülsiyon ara yüzey polimerizasyonu ile başarıyla sentezlendiği rapor edilmiştir. Ortaya çıkan kapsüller bozulmamış ve topaklanmamıştır. FT-IR ve SEM analizleri sonucuna göre, mikrokapsüllerin çekirdek bileşimine bağlı olmaksızın ortalama 4 µm çapa sahip olduğu belirtilmiştir.

Zhen ve arkadaşlarının 2016 yılında yaptıkları çalışmada parafin, arayüzey polimerizasyonu ile kütlece IPDI/EDA 3/4 oranda ve 3/1 çekirdek/kabuk oranı ile kapsüllenmiştir. 2.2 g IPDI'ya karşılık 0.65 g EDA optimum değer olarak belirlenmiştir. Yüzey aktif madde olarak 1.2 g tween 60, karıştırma hızı 3500 rpm, süre olarak 200 dk uygulanırken ortalama kapsül boyutu 2.7 µm olarak ölçülmüştür. Analiz olarak DSC, SEM ve FT-IR kullanılmıştır.

Haghighat ve arkadaşlarının 2016 yılında yaptıkları çalışmaya göre klorobenzende çözünen IPDI/TDI ve TMP kullanılarak kapsül oluşturmuşlardır. Katalizör olarak

dibütildilaurat, sıcaklık 75 °C/60 °C seçilmiştir. Mikrokapsüllerin ortalama çapı arttığında iyileştirici ajan fraksiyonunun azaldığı ve solvent içeriği arttırılmış ve sentezlenen mikrokapsüllerin verimi yaklaşık %42 olarak belirtilmiştir. SEM analizi 10 aylık eskitilmiş mikrokapsüllerin stabilitesini kanıtlamıştır. Ayrıca iyileştirici ajanı içeren (IPDI) eski mikrokapsüller epoksi kaplama olan çatlak alanları doldurabilmiştir. İyileştirebilir hasarlı yüzey başarılı bir şekilde oluşturulmuş ve iyileştirici ajan olarak IPDI içerikli mikrokapsülle sahip numunenin iyi sonuç verdiği çalışmada rapor edilmiştir.

Mačiulytė ve arkadaşları 2017 yılında yaptığı çalışmada PVA (polivinil alkol) bazlı poli (üretan-üre) mikrokapsüllerin (PUUMC) yapısı üzerine üç farklı diizosiyanatın; (1,6-heksametilen diizosiyanat (HDI), toluen-2,4-diizosiyanatın (TDI) veya 4,4'-metilen difenil diizosiyanatın (MDI)) etkisi incelenmiştir. PUUMC'den enzim salınımının kullanılan diizosiyanat türüne bağlı olduğu gösterilmiştir. Çalışmada sentez sıcaklığının artması ve sentez süresinin uzaması kurutulmuş PUUMC verimini arttırmıştır. PVA ve HMDI veya MDI tabanlı PUUMC yarık şekilli gözenekler oluşturularak PUUMC/ PVA ve TDI'dan oluşan yüzeylerin gözenek büyüklüğünün dar dağılımlı olup yüksek yüzey alanına sahip olduğu rapor edilmiştir.

Fan ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları çalışmada arayüzey polimerizasyon yöntemi ile alodin çekirdeğe sahip, IPDI ve PEG kabuğa sahip kendini iyileştirebilen mikrokapsül sentezlemişlerdir. Bunun için TDI ile önpolimer oluşturulmuştur. 10-80 µm çap aralığına sahip düzgün yüzey şekline sahip mikrokapsüller üretmişlerdir. Çalışmada optik mikroskopi ölçümlerinden elde edilen sonuçlara göre alodin içeren mikrokapsüllerle yüklenen şekil hafızalı poliüretanın kendi kendini iyileştirme sürecinin iki farklı kendini iyileştirme aşamasına ayrıldığı belirtilmiştir.

Yoo ve arkadaşları 2017'de yaptıkları çalışmada kabuğunda selüloz nano kristal içeren poliüretan/üre (PUU) ile dış şartlardan az oranda etkilenecek mikrokapsüller elde etmişlerdir. Üretilen bu mikrokapsüllerin yüzey morfolojisi, bileşimi, ısı özellikleri ve salıverme hızlarını ve poliöl içeriğinin mikrokapsüllerin PU polimer matrisindeki etkisi araştırılmıştır. Poliöl miktarındaki artış ortalama mikrokapsül boyutunu artırırken kabuk yapılarının geçirgenliğinde azalma gözlemlenmiştir.

Alizedegan ve arkadaşlarının 2017 yılında yaptıkları poliüretan temelli mikrokapsül çalışmasında TDI /1,4- bütadien kapsülü içerisine IPDI depolanmıştır. Bu çalışmada 50-200 µm aralığında ve 2-20 µm kalınlıkta küresel mikrokapsüller sentezlenmiştir. Çözücü olarak siklohegzanon ve n-bütül asetat kullanılmıştır. Arayüzey tekniğinin kullanıldığı bu çalışmada 500-1500 rpm aralığında homojenizasyon yapılırken en iyi sonuca 900 rpm de ulaşılmıştır. TDI prepolimerine dayanan ve iyileştirici ajan olarak IPDI içeren küresel poliüretan mikrokapsüller, siklohegzanon, klorobenzen ve bütül asetat solventleri ile hazırlanmıştır. IPDI'nin ortalama mikrokapsülleme veriminin ağırlıkça %72.82±9.39 olduğu çalışmada tahmin edilmiştir.

Beglarigale ve arkadaşlarının 2018 yılında yaptıkları çalışmada sodyum silikat, 2/3 çekirdek/duvar oranı ile MDI kullanılarak arayüzey polimerizasyonu ile kapsüllenmiştir. Sıcaklık 63 °C, karıştırma hızı 800 rpm, süre 4 saat ve bekleme süresi 48 saat olarak belirlenmiştir. Analiz için SEM, EDA, FT-IR, XRD ve TG kullanılmıştır. Yüzey aktif madde olarak toluen içerisinde Span 85 ve POEDO kullanılmış, Span 85'in uygun olmadığı gözlemlenmiştir. MDI miktarı arttıkça çekirdekduvar malzemesi oranının azaldığı ve kapsül boyutları SEM görüntülerinde 15-30 µm olarak kaydedilmiştir.

He ve arkadaşlarının 2018 yılında yaptıkları çalışmada primifos metil (PM) çekirdeğine sahip TDI trimer/1,4-bütandiol duvar malzemeli mikrokapsül üretilmiştir. Çalışmada lazer parçacık büyüklük analizi, SEM ve FT-IR analizleri yapılmıştır. 5000 rpm de 5 dakika homojenizasyon uygulanarak ve emülgatör olarak stiren maleik anhidrit, çözücü olarak etilasetat eklenerek %90'nın üzerinde verimle mikrokapsüller üretilmiştir. Sonuç olarak hazırlanan mikrokapsüller, PM için dikkate değer yükleme yeteneği (%50'nin üzerinde) ve yüksek kapsülleme verimliliği (%90'ın üzerinde) gösterilmiştir. TDI trimer bazlı poliüretan kabuk malzeme, PM'yi 45°C'nin altında bozunmaya ve buharlaşmaya karşı etkili bir şekilde koruyabilmiştir. PM salınımı, PM difüzyonu ve matris bozunması ile kontrol edilmiştir. Salınım hızının çekirdek duvar oranı değiştirilerek kontrol edilebilir olduğu çalışmada gösterilmiştir.

Fu ve arkadaşlarının 2019 yılında yaptıkları poliüre kabuklu mikrokapsül çalışmasında arayüzey polimerizasyon yöntemi ile kitosan ve MDI kullanılarak kabuk malzeme üretilmiştir. İvermektin çekirdek malzeme olarak seçilmiş ve ortalama 3 µm çapında

küresel mikrokapsüller elde edilmiştir. Ayrıca %62-67 verim aralığında çekirdek malzeme kapsüllenmiştir. NMR, FTIR, UV-vis, GPC-LS, DLS, SEM ve TEM analizleri ile kapsüllerin karakterizasyonu fiziksel ve kimyasal olarak yapılmıştır.

Cai ve arkadaşlarının 2020 yılında yaptıkları poliüre duvarlı mikrokapsül çalışmasında dodekanol dodekanoat çekirdeğe sahip, TDI/DETA kabuk malzemeli mikrokapsül üretilmiştir. Çapı 10-40 µm aralığında, 103-140 Jg⁻¹ gizil enerji depolama özelliğine sahip mikrokapsüller ara yüzey polimerizasyonu ile üretilmişlerdir. Çalışmada SEM, TGA, DSC ve termal iletkenlik analizleri yapılmıştır. Bu çalışmada, çekirdek olarak alifatik esterler ve kabuk olarak poliüre içeren mikrokapsüllenmiş FDM (MEPCM) solventsiz teknoloji ile arayüzey polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. MEPCM'nin SEM analizine göre neredeyse küre şeklinde olduğu rapor edilmiştir.

Song ve arkadaşlarının yaptığı 2020 yılındaki çalışmada 30 µm çapında %75 çekirdek/kapsül oranına sahip, kendini iyileştirebilen çift katlı mikrokapsüller üretilmiştir. Bunun için IPDI, üre ve formaldehit kullanılarak poliüretan/poliüre kabuğu elde edilmiş ve çekirdek malzeme olarak IPDI kullanılmıştır. Sonuç olarak iyileştirilebilir çekirdek malzemesi olarak IPDI ve çift kabuk malzemesi olarak poliüretan/poliüre-formaldehit (PU/PUF) içeren iyi tanımlanmış polimer mikrokapsüller başarıyla üretilmiştir. Sentez parametrelerinin etkileri mikrokapsüllerin boyutu ve çekirdek oranı sistematik olarak araştırılmıştır. Mikrokapsül kabukları PUF tarafından oluşturulan yüzey ve PU tarafından oluşturulan pürüzsüz bir iç duvar yapısına sahip olduğu rapor edilmiştir.

Tao ve arkadaşlarının 2021 yılında yaptığı çalışmada silika jel ile kaplı, diizosiyanat çekirdeğe sahip kendini iyileştirebilen 2.6 µm çapında mikrokapsüller üretilmiş ve bu kapsüller karbon çelik içerisinde kullanılmıştır. Bunun için HDI'dan elde edilen reçine ve arap sakızı kabuk malzeme olarak kullanılmıştır. Emülgatör olarak tween 80 seçilmiştir. En iyi sonuca %20 mikrokapsül içeren örnekte %85 iyileştirme olarak ulaşılmıştır.

Sobac ve arkadaşlarının 2021 yılında yaptıkları çalışmada IPDI çekirdek malzeme olarak kullanılırken, TDI ile birlikte gliserol, butandiol ve hegzandiol kabuk malzeme olarak kullanılmıştır. Kendini iyileştirebilen, ortalama 30 µm çapında düzgün yüzeye

sahip olduğu varsayılabilir mikrokapsüller üretilmiştir. Korozyon önleyici kendi kendini onaran kompozit kaplamalar, IPDI yüklü PU mikrokapsüllerin kullanımı ve prepolimer tipinin etkisi ve sentez prosedüründeki stabilize edici ajan konsantrasyonunun kaplamaların kendi kendini onaran antikorozyon özellik etkisi ile geliştirildiği bildirilmiştir. Ayrıca toluen 2,4-diizosiyanat, 1,4-butandiol, 1,6-heksandiolden sentezlenen prepolimerler karşılaştırıldığında, toluen 2,4-diizosiyanat ve gliserolden sentezlenen prepolimer için üstün termal kararlılık ve reaktivite belirlendiği rapor edilmiştir.

Lai ve arkadaşları 2021 yılında yaptıkları çalışmada poliamin/HDI ile poliüre kabuğa sahip, 100 µm'den daha küçük ebatlarda mikrokapsül üretmişlerdir. Bu çalışmada mikrokapsül üretimi için yüksek sıcaklık ve zamanın mikrokapsüllerin dayanımına olumlu etki gösterdiği belirtilmiş, mikrokapsül üretimi için en uygun koşulları 50 °C ve 5 saat olarak belirlemişlerdir. Çalışmada daha yüksek sıcaklıklarda daha uzun reaksiyon süresinin mikrokapsüllerin mukavemeti için faydalı olduğu söylenmiştir. Genel olarak poliaminin mikrokapsüllerdeki çekirdek oranı, 50°C'de 5 saat boyunca üretilen mikrokapsüller için nispeten daha yüksek olmasına rağmen, reaksiyon solüsyonunun bileşimi ve reaksiyon koşulları ile çok fazla değişmediği rapor edilmiştir.

Du ve arkadaşlarının yaptıkları 2022 yılındaki çalışmada ise HDI/etilen diamin kabuk malzeme, oktil salisilat ise çözücü olarak seçilmiştir. Arayüzey polimerizasyon tekniği ile 78 µm çapında küresel mikrokapsüller en az %90 verim ile sentezlenmiştir. Çalışmada amin, kapsüllerin yüzey morfolojilerinin bozulmaması için çok az miktarda kullanılmıştır. Karakterizasyon için mikrokapsül yöntemi kullanılmıştır. Bu çalışmada, izosiyanat ve çözücü olarak daha az toksik olan HDB-LV ve oktil salisilat kullanıldığında küresel poliüre mikrokapsüller başarıyla sentezlendi. Mikrokapsüllerin deformasyonuna neden olabileceğinden yüksek amin konsantrasyonlarından (> %0,01 ağırlık) kaçınılması gerektiği belirtilmiştir. Bunun dışında sulu fazda nispeten yüksek çözünürlüğe (dibütil adipat) sahip bir çözücü (dibutil adipat) kapsüllemenin başarısız olmasına neden olabileceği ve bu yüzden çözücü polimerizasyon adımı sırasında dış faza yayılabileceği gösterilmiştir.

Li ve arkadaşlarının 2022 yılında yaptıkları IPDI ile yapılan silika/poliüre kabuklu mikrokapsül çalışmasında 76.5 µm çapında mikroparçacıklar üretilmiştir. Monomer

olarak DETA, yüzey aktif madde olarak PVA ve çekirdek malzeme olarak IPDI kullanılmıştır.

Hu ve arkadaşlarının 2022 yılında yaptıkları kendini yenileyebilen mikrokapsül çalışmasında ters pickering emülsiyon yöntemi ile çift kabuklu mikrokapsül üretilmiştir. %86.5 verimle elde edilen 10-149 µm çaplı kapsüller epoksi reçine ile depolanmıştır. Çalışmada SEM, PBD, optik mikroskop, değme açısı testi, XRD, TG, elektriksel performans ve çekme gerilimi testi uygulanmıştır. Sonuç olarak, çekirdek-kabuk çift mikrokapsüller (CS-DMics) ters pikiring emülsiyonu ile hazırlandı ve epoksi matris için üstün bir kendi kendini iyileştirme işlevine sahip olduğu gösterilmiştir. Ek olarak, çift katlı mikrokapsüllerin sıcaklığa duyarlı olduğu keşfedildi ve bu durumun kendini iyileştirebilen epoksi reçinesinin uygulama aralığını daha da genişlettiği belirtilmiştir.

Xu ve arkadaşlarının 2022 yılında yaptıkları, kendini yenileyebilen mikrokapsül çalışmasında IPDI çekirdek malzemesine sahip, poliüre, poliüretan ve PVA mikroparçacıkları sentezlenmiştir. Bu çalışmada IPDI'nın bozunma sıcaklığı, kapsüllenme sonucu 130 °C'den 186 °C'ye çıkarılmıştır. Çekirdek olarak IPDI ile mikrokapsül sentezlemek için su içinde yağ emülsiyonunda PVA aracılı arayüzey polimerizasyonu kullanıldı. PVA'nın polimerizasyon ve alkoliz derecesi arttıkça mikrokapsüllerin boyutu azalırken alkol derecesi arttıkça termal dayanımının arttığı rapor edilmiştir. Yüksek düzeyde çapraz bağlı kompozit kapsül kabuğunun mikrokapsüllere mükemmel depolama kararlılığı sağladığı rapor edilmiştir.

Zhang ve arkadaşlarının 2022 yılında yaptıkları termo-genişleyebilir mikrokapsül çalışmasında anyonik kabuk olarak IPDI ve dimetilolpropiyonik asit, iyonik olmayan kabuk olarak 1,4-bütandiol monomeri poliüretan kabuk sentezi için kullanılmış ve çekirdek malzemesi olarak n-hegzan seçilmiştir. Bozunmaya başlama sıcaklığı n-hegzandan kaynaklı olarak 150 °C'dir. Çalışmada TEM, SEM ve TGA kapsüllerin karakterizasyonu için kullanılmıştır. Çalışmada kabuk olarak anyonik/iyonik olmayan su bazlı poliüretan ve şişirme maddesi olarak n-heksan içeren ısıyla genleşebilen mikrokapsüllerin başarıyla hazırlandığı belirtilmiştir.

3.3. Çekirdek Malzeme Olarak N-Oktadekan İçeren Mikrokapsül Çalışmaları

Mikrokapsül çalışmalarında farklı çekirdek malzemeleri kullanılmıştır. Bu bölümde çekirdek malzemesi olarak n-oktadekan seçilen çalışmalar özetlenmiştir.

Shan ve arkadaşları 2009 yılında yaptıkları formaldehit içermeyen mikrokapsül çalışmasında çekirdek malzeme olarak n-oktadekan kullanırken MMA, MAA ve bütilen glikoldiakrilat ile kabuk malzeme sentezlemişlerdir. Bu çalışmada ortalama 18 µm çapında kapsüller elde ederken 155 Jg⁻¹ entalpi enerjisi depolamışlardır. 238 °C’ de bozunmaya başlayan kapsül %70 çekirdek içeriğine sahiptir. Ayrıca 1,4 bütilen glikol eklendikçe kapsül kalınlığında artış ve termal dayanımda yükselme olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmada SEM, TGA, DSC, FT-IR ve parçacık büyüklük analizleri yapılmıştır.

Zhang ve arkadaşlarının yaptıkları mikrokapsül çalışması 2010 yılında yapılmıştır. Bu çalışmada n-oktadekan inorganik silikajel ile sol-jel yöntemi kullanılarak kapsüllenmiştir. Ortalama paracık büyüklüğünün 7-16 µm olarak sentezlendiği ve geniş açılı X-ışını saçılmasının kullanıldığı çalışmada termal iletkenlik ölçümü alınmıştır. Mikrokapsüllenen n-oktadekanın termal iletkenliği, yüksek termal iletkenliğe sahip silika kabuk ile üretilerek önemli ölçüde artırılmıştır. Ayrıca bu durum erime ve katılaşma döngüleri sırasında ısı depolama ve salma oranını iyileştirebilir ve uygulamalar için ısı transferini geliştirmeye yönelik yeni bir teknik sağlayabilir. Bu yeni inorganik mikrokapsüllemiş FDM'nin termal performansına ilişkin daha fazla araştırma yapılması planlanlandığı çalışmada rapor edilmiştir.

Zhang ve arkadaşlarının 2011 yılında yaptıkları n-oktadekan çekirdek malzemeli ve silika jel kapsüllü çalışmada ara yüzey polikondenzasyon yöntemi kullanılmıştır. DSC, TGA ve FT-IR analizlerinin yapıldığı çalışmada ortalama 17 µm çapında kapsüller elde edilmiştir. DSC araştırması, mikrokapsüllemiş n-oktadekanın, sentezde kabuk malzemesinin yükleme içeriğinin yanı sıra reaksiyon çözeltisinin asitliğini kontrol ederek iyi oranda faz değiştirme özellikleri ve yüksek kapsülleme verimliliği elde edebildiğini göstermektedir. Ayrıca silika mikrokapsüllerin termal iletkenliği, termal olarak oldukça iletken silika kabuğun varlığı nedeniyle önemli ölçüde iyileştirildiği belirtilmiştir.

Qiu ve arkadaşlarının yaptıkları n-oktadekan içerikli çalışma 2012 yılında gerçekleştirilmiştir. Metil metakrilat (MMA) tabanlı mikrokapsül duvarında monomer olarak bütül metakrilat (BMA), lauril metakrilat (LMA), steril metakrilat (SMA) kullanılmıştır. SEM, DSC ve TGA analizlerinin yapıldığı çalışmada 174.4 Jg^{-1} gizil enerji depolanmıştır. $255 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar termal dayanım gösterdiği belirtilmiştir. Çapraz bağlama ajanı olarak pentaeritritol tetraakrilat (PETRA) kullanıldı. FTIR sonuçları, n-oktadekanın MMA bazlı kopolimerler tarafından kapsüllendiğini doğruladı. Kabuk olarak P(MMA-ko-BMA) içeren hem çapraz bağlanmamış hem de çapraz bağlanmış microFDM'lerin n-oktadekan içeriği, kabuk olarak homo-PMMA içeren microFDM'lerinkinden biraz daha yüksek olduğu görülmüştür. Çapraz bağlanmış microFDM'lerin ısı kapasiteleri, çapraz bağlanmamış muadillerinden daha yüksektir. Hem çapraz bağlanmamış hem de çapraz bağlı microFDM'lerin faz değişim entalpileri ve FDM içerikleri, BMA <LMA <SMA olan monomerin yan zincirlerinin uzunluğundaki artışla azaldığı rapor edilmiştir.

Lone ve arkadaşlarının 2013 yılında yaptıkları n-oktadekan içerikli çalışmada çekirdek malzeme boru şeklindeki (tubular) mikroakışkanlar ile kapsüllenmiştir. 35-500 μm aralığında poliüre kapsülleri tetraetilenpentaamin (TEPA) ve IPDI kullanılarak sentezlenmiştir. Faz değiştiren malzemeler %100'e yakın verimle kapsüllenmiştir. Üretilen mikrokapsüller homojen ve mikrokapsüllerin boyutu ve morfolojisi, birbirine karışmayan iki sıvının akış hızları değiştirilerek kontrol edilebilmiştir. FT-IR, poliüre mikrokapsüllerin IPDI ve TEPA arasında polikondenzasyon ile başarılı bir şekilde üretildiğini ancak polimerizasyonun bir katalizör (DBTDL) mevcudiyetinde hızlandırılması gerektiğini doğrulamıştır.

Yu ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptıkları n-oktadekan içeren mikrokapsül çalışmasında kabuk malzeme olarak kalsiyum karbonat kullanılmıştır. Küresellikleri iyi seviyede olan ve ortalama 5 μm çapında kapsüller elde edilmiştir. Span 80 ve Tween 80 yüzey aktif madde olarak denenmiş fakat iyi sonuçlar alınamamıştır. %21-40 aralığında kapsülleme verimi elde edilmiş ve kapsüllerde $195.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de bozunma başlamıştır. Termal iletkenlik, TG, DSC, SEM ve kristallenme analizleri çalışmada yapılmıştır.

Yang ve arkadaşlarının 2015 yılında n-oktadekan içeren mikrokapsül çalışmasında 121.11 Jg^{-1} gizil enerji depolanmıştır. Duvar malzemesi olarak polimetilmetakrilat

(PMMA) silikon nitrür eklenerek termal ve mekaniksel özellikleri geliştirilmeye çalışılmıştır. SEM, TGA ve DSC analizlerinin yapıldığı çalışmada silikon nitrürün duvar malzemesinin termal özelliklerinde değişim oluşturmazken mekanik özelliklerde gelişmeye neden olduğu rapor edilmiştir. Silikon nitrür eklenen FDM örneğinde mekanik dayanım gücü 4 kat (16.24mN) artmıştır. Ayrıca mikro yapı yalnızca ısı değişimi için belirli alanı genişletmekle kalmaz aynı zamanda mikroFDM'nin çekirdeğinden hacim değişikliğine uyarlanmış gerinim kapasitesini de geliştirir. Bu sonuçlar ile ekonomik ve yüksek performanslı mikroFDM, verimli bir faz değişim malzemesi olabilir ve endüstriyel uygulamalarda kullanılabilir.

Zhao ve arkadaşlarının 2016a yılında yaptıkları TiO_2 duvar malzemesine ait mikro kapsül çalışmasında n-oktadekan kapsüllenmiştir. SEM, TGA, XRD analizlerinin yapıldığı çalışmada 2-5 μm ortalama parçacık boyutuna sahip mikrokapsüller sol-jel metodu ile kapsüllenmişlerdir. DSC ve TGA sonuçları, mikrokapsüllenmiş n-oktadekan örneklerinin iyi oranda faz değiştirme performansı, bastırılmış aşırı soğutma derecesi, yüksek termal güvenilirlik gösterdiği belirtilmiştir. Bu çalışmadaki mikrokapsülleme işlemi basit, yüksek verimli ve en önemlisi çevre dostudur. Ayrıca, mikrokapsüllenmiş n-oktadekan numuneleri, bina iklimlendirme sistemi, güneş enerjisi depolama ve atık ısı geri kazanımı vb. alanlarda termal enerji depolama için potansiyel bir aday malzeme olacağı rapor edilmiştir.

Zhao ve arkadaşlarının n-oktadekanı çekirdek malzeme olarak kullandığı 2016b yılındaki çalışmada doğal ipek proteini (SF) kapsül malzemesi olarak kullanılmıştır. Ortalama 4-5 μm ortalama boyutuna sahip kapsüller için SEM, TGA, DSC ve FT-IR analizleri yapılmıştır. Çalışmada emülsiyon polimerizasyonu kullanıldı ve küresel şekilli mikrokapsüller üretilmiştir. Çalışma sonucunda hazırlanan FDM mikrokapsülleri arasında, erime entalpisi için kapsülleme oranı ve faz değişim entalpisi sırasıyla %46,7 ve 88,2 Jg^{-1} 'dir. Başlangıç ayrışma sıcaklığı 178.5 $^{\circ}C$ olarak belirlenen mikrokapsüller için, SF duvarının kompakt yapısının koruyucu etkisinden kaynaklanan erime noktası n-oktadekan (128.5 $^{\circ}C$) ile karşılaştırıldığında büyük ölçüde iyileştirilmiştir. Bu nedenle, bu çalışmada elde edilen SF kabuklu mikrokapsüllenmiş n-oktadekan, yüksek ısı depolama kapasitesi ve iyi seviyede termal stabilite sergilerken termal düzenleyici

tekstiller, lifler veya biyolojik tıbbi malzemeler için önemli bir alternatif olabileceği belirtilmiştir.

Wu ve Zuo 2017 yılında yaptıkları mikrokapsül çalışmasında duvar malzemesi olarak poli(stiren-metilmetakrilat) kabuk ile mikrokapsül sentezlemişlerdir. Bu çalışmada 48.4 Jg^{-1} gizil enerji depolanırken mikrokapsüllere TEM, TG, DSC ve mekanik dayanım testleri yapılmıştır. Bu çalışmada, n-oktadekan/polistiren metilmetakrilat mikrokapsülü stiren ve MMA'nın emülsiyon polimerizasyonu yoluyla hazırlandı. Çekirdek malzemesi olarak n-oktadekan, kabuk malzemesi olarak stiren ve MMA'nın kopolimeri kullanıldı. Çalışmada stiren/MMA'nın kütle oranı 1/5, emülgatör içeriği 1,5 g ve parçacık boyutunun homojen olduğu görülmüştür.

Wang ve arkadaşları 2018 yılında yaptıkları n-oktadekan içeren mikrokapsül çalışmasında duvar malzemesi olarak melamin/formaldehit/silikon kullanmışlardır. TGA, DSC, SEM-EDX, XRD ve FT-IR analizlerinin yapıldığı çalışmada küresel mikrokapsüller sentezlenmiştir. Çalışma sonucu olarak elde edilen hibrit mikroFDM'ler, yüksek termal stabilitenin yanı sıra iyi termoregülasyon kabiliyetine sahiptir. DSC analizleri etkili kapsüllenmiş çekirdek içeriğinde ve kapsülleme verimliliğinde nano-SiC ilavesinden sonra hafif bir düşüş göstermiştir. Hibrit mikrokapsüllerin iç duvarı tarafından sağlanan uygun çekirdeklenme bölgeleri nedeniyle aşırı soğuma kristalizasyonu önemli ölçüde bastırıldı. Ayrıca, hibrit mikrokapsüllerin termal iletkenlikleri, termal olarak daha yüksek iletkenliğe sahip nano-SiC'nin eklenmesi nedeniyle açıkça güçlendirildiği belirtilmiştir.

Su ve arkadaşlarının 2019 yılında PMMA kabuk yapısına sahip ve n-oktadekan içeren mikrokapsül çalışmasında 170 Jg^{-1} gizil enerji depolanmıştır. TG analizinin yapıldığı çalışmada 161°C 'ye kadar termal bozulma gözlenmemiştir. Sodyum-1-dodekanoat ve nano-SiO₂ hidrosol yüzey aktif madde olarak kullanılmış ve etkileri araştırılmıştır. %0.1, %0.5, %1 ve %3 kütlece oranında AIBN eklenen bileşik başlatıcı olarak seçilmiş ve 5 dakika boyunca 7000 rpm'de homojenizasyon yapılmıştır.

Li ve arkadaşlarının 2019 yılında yaptıkları n-oktadekan çekirdek içeren kapsül çalışmasında TiO₂ içeren ipek fibroin duvar yapılı mikrokapsül üretilmiştir. Üretilen mikrokapsüller 4-5 μm çapında ve 91.2 Jg^{-1} gizil enerji depolama özelliğine sahiptir.

200 °C’ de bozunmaya başlayan kapsüller UV koruma özelliğine sahiptir. Çalışma sonucunda TiO₂ katkılı ipek fibroin (SF) kabuklu yeni mikrokapsüllenmiş n-oktadekan, self-assembly yöntemiyle sentezlendi. FTIR analizi ve üç fazlı temas açısı ile TiO₂'nin SF sulu çözeltisi tarafından başarıyla değiştirildiği doğrulandı.

Zhu ve arkadaşlarının 2019 yılında yaptıkları çalışmada grafen/silisyum oksit mikroparçacık üretilmiştir. Termal iletkenliğin %132.9 oranında arttırıldığı çalışmada n-oktadekan çekirdek malzeme olarak kullanılmış ve fototermal iletkenlik %70 ‘e kadar arttırılmıştır. Yapının aydınlatılması için FTIR, Raman, XPS ve XRD metodları kullanılmıştır. Çalışma sonucunda SiO₂/grafen kompozit kabuklu n-oktadekan içeren yeni nanokapsüllenmiş FDM’ler, alkoksi silanların arayüzey hidrolizi ve polikondensasyonu ile grafenin self-assembly yöntemi ile başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Ayrıca grafenin eklenmesinin aşırı soğutma davranışını etkili bir şekilde bastırdığını, termal iletkenliği önemli ölçüde geliştirdiğini ve nanokapsüllenmiş FDM’lerin yüksek gizil ısılarını koruduğunu göstermektedir. Ek olarak, nanokapsüllenmiş FDM’ler bir dizi erime-donma termal döngüsü sırasında faz değişim sıcaklıklarını ve gizil ısıları sabit tuttuğu belirtilmiştir.

Chen ve arkadaşlarının 2020 yılında yaptıkları n-oktadekan çekirdek malzemeli mikrokapsül çalışmasında selüloz ve silika kullanılarak duvar malzemesi üretilmiştir. Ortalama 30 µm çapa sahip mikrokapsüllerin bozunmaya başlama sıcaklığı 110 °C’dir. Çalışmada SEM, TEM, TGA, UV ve DLS analizleri yapılmıştır. Kumaşa uygulanan mikrokapsüllerin kumaş üzerindeki ultraviyole dayanımına, hidrofobik özelliklerine ve termal izolasyonuna bakılmıştır. Çalışma sonucunda kaplamanın sekiz aşındırma/ısıtma döngüsünden veya yedi daldırma/ısıtma döngüsünden sonra bile hasarlı yüzeyi onarabilir ve süperhidrofobikliğini ve UV korumasını koruyabildiği bildirilmiştir. Ayrıca kumaş kaplamanın özel koruyucu tekstiller ve dış giyim için umut verici bir aday olduğu da rapor edilmiştir.

2020 yılında Methaapanon ve arkadaşlarının silika duvara sahip mikrokapsül çalışmasında azot atmosferinde sprey kurutma ve sol-jel yöntemi ile 241 Jg⁻¹ ve 205 Jg⁻¹ enerji depolama özelliğine sahip n-oktadekan ve metil palmitat çekirdekli mikrokapsül üretilmiştir. Parçacık büyüklüğü ve termal özelliklerin araştırıldığı çalışmada 7.5-17.5 µm aralığında mikroparçacıklar elde edilmiştir. Çalışmada potansiyel olarak pasif

soğutma uygulamaları için kullanılacak olan n-oktadekan ve metil palmitat kapsüllenmiştir. Çalışma silika sol içinde FDM emülsiyonları ve ardından sprey kurutma yoluyla gerçekleştirildi. Sülfaktan konsantrasyonu, hem n-oktadekan hem de metil palmitat için emülsiyon damlacıklarının boyutunu ve kapsülleme verimliliğini etkilediği rapor edilmiştir.

Xiong ve arkadaşlarının 2021 yılında yaptıkları polistiren kabuklu mikro kapsül çalışmasında çekirdek malzeme olarak n-oktadekan kullanılırken 10-50 °C aralığında çalışılmıştır. 142.9 Jg⁻¹ entalpi enerjisi depolanmış ve 100-255 µm boyutuna sahip mikrokapsüller üretilmiştir. 115 °C' ye kadar iyi seviyede termal dayanım gösteren kapsüllerin iç yüzey ve ortam sıcaklığına karşı davranışları araştırılmıştır. Ayrıca mikrokapsüllerin faz değişim sıcaklıkları, polistiren kabuğunun düşük termal iletkenliğinden kaynaklanan DSC tarama hızlarından önemli ölçüde etkilenmiştir. Tarama hızının artmasıyla mikrokapsüllerin başlangıç, tepe ve bitiş sıcaklıkları erime sürecinde artarken kristalleşme sürecinde azaldığı da belirtilmiştir.

Peng ve arkadaşları 2022 yılında yaptıkları çalışmada n-oktadekan çekirdeğine sahip, TiO₂ katkılanmış melamin formaldehit kapsülü sentezlemişlerdir. Ortalama 30 µm çekirdek çapına sahip küresel mikrokapsüller sentezlenmiştir. Ayrıca %50-51 çekirdek/kabuk oranına sahip (120-121 Jg⁻¹), 6.96-9.08 MPa kırılma mukavemeti gösteren kapsüller sentezlenmiştir. Ek olarak n-oktadekan için bozunma sıcaklık aralığı 100-218 °C olarak verilmiştir. Çalışmada SEM, DSC, TG, kapsül dayanım testi, parçacık büyüklüğü analizi, FT-IR ve EDS analizleri yapılmıştır.

Zhong ve arkadaşlarının 2022 yılında yaptıkları Au ve TiO₂ kabuklu, n-oktadekan çekirdekli mikrokapsül çalışmasında 168.36 Jg⁻¹ gizil enerji depolanmıştır. Bu çalışmada katalitik hidrojen üretimi ve fototermal dönüşüme yönelik olarak araştırma yapılmıştır. Fototermal katalizörün mikrokapsüllenmesi ile nanoparçacık dağılımlı sistemlere göre hidrojen üretimi %43 oranında arttırılmıştır. Mikrokapsüllenmiş FDM'nin kabuğuna yüklenen Au ile dekore edilmiş TiO₂ nano-tabakaları, ultraviyole ile yakın kızılötesi ışık aralığında mükemmel yanıt vermiştir. Ek olarak fototermal katalizörlerin mikroenkapsülasyonu etkili bir reaksiyon alanı ve mükemmel dispersiyon dayanımı sağlayabildiğinden, nanopartikül süspansiyon sistemine kıyasla hidrojen üretim hızının arttırıldığı belirtilmiştir.

Li ve arkadaşlarının 2022 yılında yaptıkları polidopamin yüklenmiş polipirol duvar malzemeli ve n-oktadekan içerikli mikrokapsül çalışmasında fototermal dönüşüm üzerine çalışılmış ve 145.3 Jg^{-1} gizil enerji depolanmıştır. 100 kez ısıtılıp soğutulan kapsüllerin enerji depolama özelliklerinde önemli bir değişim gerçekleşmemiştir. Çekirdek malzeme olarak n-oktadekan ara katman olarak SiO_2 ve kabuk malzeme olarak polidopamin polipropil (PAP) kompozit kullanılarak, in-situ yöntemi ile n-oktadekan/silika kompozit (SCN/PAP) mikro-FDM'ler hazırlandı. PAP birikimi, SCN mikro-FDM'lere iyi foto-termal özellikler kazandırdı ve yüksek termal depolama özelliklerini korudu. Mikrokapsüller güçlü foto-emme, foto-termal dönüşüm, tam dalga güneş aralığında depolama özelliklerine ve iyi ısı dayanımına sahip olduğu çalışmada rapor edilmiştir.

Zhu ve arkadaşlarının 2022 yılında yaptıkları enkapsülasyon çalışmasında n-oktadekan hektorit aerogel ile kapsüllenmiş ve 196.7 Jg^{-1} gizil enerji depolanmıştır. TG sonuçlarına göre yüksek termal bozunma dayanımına sahip olan parçacıklar aynı zamanda 2.3 MPa sıkışma dayanımına sahiptir. Bu çalışmada, termal enerji depolama ve termal yönetim için mekanik olarak güçlü, yüksek termal depolama yoğunluğu ve şekil olarak stabilize kompozit FDM'ler hazırlanmıştır. Ayrıca kompozit FDM'ler, herhangi bir deformasyon olmadan 500 g'lık bir ağırlığa dayanabilmiş ve kırılmadan önce 2,3 MPa'lık bir strese dayanabilmiştir. Bu nedenle güçlü mekanik mukavemete işaret etmekte olduğu belirtilmiştir.

Zhang ve arkadaşlarının 2022 yılında yaptıkları çalışmada $4.9\text{-}5.6 \text{ }\mu\text{m}$ çapa sahip n-oktadekan içeren MnO_2 mikrokapsülleri üretilmiştir. $75.3\text{-}107.5 \text{ Jg}^{-1}$ aralığında enerji depolama özelliğine sahip mikrokapsüller SEM, XRD, TG, termal döngü ve FTIR analizleri ile karakterize edilmişlerdir. $138 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de bozunmaya başlayan n-oktadekan, kapsüllenme sonucu bozunma sıcaklığı $225 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye çıkarılmıştır. Çalışmada MnO_2 partiküllerinin ve stiren-divinilbenzen (St-DVB) $\text{MnO}_2/\text{n-oktadekan}$ mikrokapsüllerinin morfolojileri incelendi ve karakterize edildi. Her ikisi de küresel olduğu görüldü ve MnO_2 parçacıkları genel olarak $1 \text{ }\mu\text{m}$ çapından daha küçüktü. Ayrıca α tipi kristalde kümeler oluşturmalarının kolay olduğu, MnO_2 içermeyen St-DVB/n-oktadekan mikrokapsüllerinin $1\text{-}10 \text{ }\mu\text{m}$ boyut aralığında olduğu belirtildi.

Zhao ve arkadaşlarının 2022 yılında yaptıkları nano-SiC depolanmış çapraz bağlı polistiren duvar malzemesi ile n- oktadekan, fototermal ve termal iletkenlik özelliklerini geliştirmek için kapsüllenmiştir. 106.8 Jg^{-1} enerji depolama özelliği ve %65.3 termal %145.68 fototermal iletkenlik artışı ile mikrokapsüller üretilmiştir. Çalışmada SEM, EDS, FTIR, DSC, Termal iletkenlik ve TG analizleri yapılmıştır. Çalışma sonucunda fototermal dönüştürme deneylerinde, nano-SiC ile modifiye edilmiş mikrokapsüller, mükemmel fototermal dönüştürme performansı göstermiştir. Mikrokapsüllerdeki nano-SiC kütle fraksiyonunun artmasıyla mikrokapsüllerin fototermal dönüşüm verimliliği daha yükselmiştir. Bu, mikrokapsüllerin yüzeyine gömülü nano-SiC'nin, ısıtma radyasyonu işlemi sırasında fotonları verimli bir şekilde yakalayabilmesi ve onları termal enerjiye dönüştürebilmesi gerçeğine bağlandığı çalışmanın vardığı sonuçlardan biridir.

Hu ve arkadaşlarının 2022 yılında kalsiyum florür kabuklu kapsül ürettikleri çalışmada n-oktadekan çekirdek malzeme olarak kullanılmıştır. Çalışmada 131 Jg^{-1} enerji depolanırken %54.0 verimle kapsülleme gerçekleşmiştir. Yüzey aktif madde olarak SMA'nın kullanıldığı çalışmada ortalama 182 nm boyutunda kapsüller sentezlenmiştir. Ek olarak, çift katlı mikrokapsülün (CS-DMics) sıcaklığa duyarlı olduğu da keşfedildi, bu da kendi kendine iyileşme sağlayan epoksi reçinesinin (Sh-ERC) uygulama aralığını daha da genişletiyor. CS-DMics ve Sh-ERC malzemeleri, mühendislik malzemeleri alanlarının kendi kendini iyileştirmesini sağlamak için özel kabuklara ve yük talep öğelerine sahip yeni mikrokapsüllerin tasarımı ve imalatında potansiyel uygulama için bir kılavuz sağlayacağı rapor edilmiştir.

3.4. Isıl Dayanımları Yüksek Mikrokapsül Çalışmaları

Song ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptıkları mikrokapsül çalışmasında Ag nanopartikülleri aminoplast duvar malzemesinin içerisine yerleştirilerek bromo-hegzadekan çekirdeğe sahip, termal dayanımı olan mikrokapsül sentezlemeyi başarmışlardır. Çalışmada $130 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkarılan kapsüllerin SEM, EDX ve TG analizleri yapılmıştır. Sonuç olarak geleneksel FDM'ler ile karşılaştırıldığında, nanokompozit FDM'lerin yüzey görünümü, kabuğa dağılmış nano parçacıklarla daha kaba olduğu, bu nano-kompozit yapı, nano-materyallerin pratik uygulamalarında üstesinden gelinmesi zor olan yaygın parçacık topaklanma problemini çözmekte olduğu belirtilmiştir.

Mohaddes ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları ısıl davranış üzerine geliştirilen kapsül çalışmasında eikosan çekirdek malzemesi içeren melamin/formaldehit mikrokapsülü sentezlemişlerdir. 0.5 μm çapa sahip mikrokapsüller 166.6 Jg^{-1} erime entalpisine sahiptir. Çalışmada poliester-viskon kumaşa hazırlanan eikozan-mikrokapsüllerin kütlece %10'luk kumaşa eklenmesi, daha düşük α değerleri (neredeyse yarısı) ile sonuçlandığı ve işlenmemiş kumaşa kıyasla daha yüksek termoregülasyona karşılık geldiği gösterilmiştir. Ayrıca istatistiksel analizler, uygulanan veri kayıt yöntemi için tatmin edici tutarlılık ve yüksek seviyede tekrar üretilebilirlik gösterdiği, mikrokapsüllerin morfolojik görüntüleme değerlendirmesi, parçacık boyutu dağılım testinden elde edilenlere oldukça yakın sonuçlar verdiği belirtilmiştir.

Mao ve arkadaşlarının 2018 yılında yaptıkları ısıl dayanıma sahip mikrokapsül sentezinde behenil akrilat ve metilmetakrilat monomerlerinden emülgatör olarak PVA ve başlatıcı olarak azobisisobütironitril (AIBN) kullanılarak metanol ortamında 326.5 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıl dayanım gösterebilen 7-15 μm ortalama kapsül boyutuna sahip mikrokapsüller sentezlemiştir. Çalışmada TG, SEM ve DSC analizleri yapılmıştır. Çalışmanın sonuç bölümünde uzun alkan zincirlerinden türetilen kopolimerin kristal yan zincirleri, mikrokapsüllerin faz değiştirme kapasitesini sağlarken metilmetakrilat gruplarından türetilen kopolimerin amorf yan zincirleri faz değişim sıcaklığını ayarladığı ve mikrokapsüllerin gücünü arttırdığı rapor edilmiştir. Geleneksel mikrokapsüllerin aksine, P(BeA-co-MMA) mikrokapsüllerin kabuk ve çekirdek kısımları arasında ayrı bir yüzey tabakası gözlenmediği de çalışmada belirtilmiştir.

Sun ve arkadaşlarının 2018 yılında yaptıkları çift katmanlı mikrokapsül çalışmasında izosiyanat olarak HDI ve MDI kullanılmıştır. Katmanlardan diğeri ise üre-formaldehit ile hazırlanmıştır. 220 $^{\circ}\text{C}$ 'de bozunmaya başlayan kapsüllerin ortalama parçacık boyutu 59-159 μm aralığında değişmektedir. Sonuç olarak sıvı HDI'nın geçirimsiz çift katmanlı kabuklara başarıyla yüklendiği belirtilmiş ve iç-katmanlı poliüre ve dış-katmanlı PUF kabukları, mikrokapsüllere sırasıyla su ve organik çözücülerde büyük dayanım sağladığı rapor edilmiştir. Ayrıca daha büyük mikrokapsüller, daha düşük polaritelere sahip organik çözücülerde daha uzun süre hayatta kaldığı belirtilmiştir.

Rodrigues da Cruz ve arkadaşlarının 2019 yılında yaptıkları askorbik asit mikrokapsülü 193 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıl dayanım göstermiştir. 7-12 μm aralığındaki ortalama parçacık

büyükluğüne sahip, farklı pH'larda sentezlenen mikrokapsüller için salınım testi, 60 günlük desikatörde dayanım testi, nem ve pH tayini, yüzey görüntüsü analizleri yapılmıştır.

Naikvadi ve arkadaşlarının 2020 yılında yaptıkları çalışmada tetrakosan çekirdek malzemeli, melamin/formaldehit mikrokapsül duvarına sahip mikrokapsül sentezlenmiştir. 2-20 µm aralığında kapsüller elde edilmiş 134.7 Jg⁻¹ erime entalpisine ulaşılmıştır. 202.0 °C'de bozunmaya başlayan kapsüllerin tamamı 315.0 °C'de bozunmuştur. Çalışmanın sonucu olarak tüm sistemlerde ısı performansta herhangi bir değışiklik olmaksızın tekrarlanabilir ısıtma/soğutma kabiliyeti gözlenmiştir. Ayrıca kaplamanın ısı depolama kapasitesi mikrokapsül yüklemesi ile orantılıdır. TGA analizi sonucunda saf n-tetrakosan ile karşılaştırıldığında hem mikrokapsüller hem de mikrokapsül içeren kaplama için gelişmiş termal kararlılık gösterdiği vurgulanmıştır.

Li ve arkadaşlarının polisülfon/grafinoksit (PSF/GO) ile yaptıkları 2022 yılındaki çalışmada mükemmel termal kararlılığa sahip yağlama özellikli yağı içeren çift cidarlı PSF/GO mikrokapsülleri, çözücü buharlaştırma ve self-assembly yöntemiyle başarılı bir şekilde hazırlamışlardır. Ortalama 60 µm çapında parçacıklar sentezlenmiştir. Küresel olarak sentezlenen kapsüllerin bozunmaya başlama sıcaklığı TG analiz sonucuna göre 280.0 °C'dir. Çalışma sonucunda grafin oksit ve yağlama özellikli yağın sinerjistik etkisi, kompozitin sürtünme özelliklerinin iyileştirilmesine katkıda bulunmuştur. Ek olarak, çift katmanlı PSF/GO mikrokapsülleri mükemmel termal kararlılığa ve mekanik özelliklere sahiptir. Ayrıca kendi kendini yağlayan polimer kompozitlerin, sürtünme özelliklerini iyileştirmek için diğer birçok matrise uygulanabilir olduğu sonucuna varmışlardır.

3.5. Yapısında Bor İçeren Mikrokapsül Üretim Çalışmaları

Gao ve arkadaşlarının bor ile modifiye edilmiş fenolik reçine duvarlı 2016 yılında yapılan çalışmada amonyumpolifosfat kapsüllenmiştir. 304 °C'de bozunmaya başlayan kapsüllerin ortalama parçacık boyutu 9.9-13.3 µm aralığında verilmiştir. Bor kaynağı olarak borik asit kullanılmıştır. Çalışmada temas açısı, DSC, TG analiz ve SEM analizleri yapılmıştır. Çalışmanın sonucu olarak mikrokapsüllemeden sonra, amonyumpolifosfatın (APP) hidrofobikliği iyileştirildi ve iyileştirme derecesi esas

olarak çapraz bağlama maddesinin miktarına ve eklenme hızına ve ısıyla sertleştirme koşullarına bağlı olduğu görüldü. Parçacık boyutu sonuçları, APP mikrokapsüllerinin ortalama parçacık boyutunun arttığını ve parçacık boyutu dağılımlarının daha dar hale geldiğini çalışmada göstermiştir.

Xia ve arkadaşlarının 2020 yılında yaptıkları termal performansa ve iletkenliğe dayalı mikrokapsül çalışmasında bor nitrür kullanılarak melamin-formaldehit kabuklu mikrokapsül üretilmiştir. Elde edilen kapsülün 141.3 Jg^{-1} entalpiye sahip olduğu ve parçacık boyutunun $10 \text{ }\mu\text{m}$ civarında olduğu bildirilmiştir. Termal iletkenliğin anlamlı oranda arttığı çalışmada in-situ polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır. TG sonuçlarına göre n-oktadekan içeren kapsüllerin bozunmaya başlama sıcaklıkları saf n-oktadekandan biraz daha az çıkmıştır. Ayrıca termal iletkenliğin 0.084 W/mK dan 0.100 W/mK değerine yükseldiği belirtilmiştir.

Wang ve arkadaşlarının 2022 yılında yaptıkları mikrokapsül çalışmasında tetradecil oktadekanoat çekirdek malzeme olarak kullanılırken izoforon diizosiyanat duvar malzemesi olarak kullanılmıştır. Hidroksi-bor-nitrürün iletkenlik ajanı olarak kullanıldığı çalışmada ortalama $0.2\text{-}0.7 \text{ }\mu\text{m}$ çapında kapsüller sentezlenmiş ve $140.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kapsüller bozunmaya başlamıştır. Çalışma sonucunda TG analizine göre değiştirilmiş bornitrürün eklenmesinin mikrokapsüllerin termal stabilitesini arttırdığını ve termal döngü deneylerinin ayrıca termal güvenilirliklerini kanıtladığını göstermektedir. Ayrıca termal iletkenlik analizinin sonuçları, değiştirilmiş bornitrürün, mikrokapsüllerin termal iletkenliğini etkili bir şekilde artırabildiğini gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Keskin ve Kol 2022 yılında yaptıkları mikrokapsül çalışmasında borik asiti melamin-üre-formaldehit duvar malzemesi ile kapsüllenmişlerdir. Kapsüllenen borik asitin ağaçlara zararlı mantarlar üzerine etkisi araştırılmıştır. Çalışma sonucunda mikrokapsül ile işlenmiş ahşabın, borik asit ile işlenmiş ahşaba kıyasla daha düşük bir sızıntısı oluşturduğu ve tutmayı arttırmazken işlenmiş ahşapta borun sızmasını önlediği sonucuna varılmıştır.

3.6. Yanmazlık Üzerine Yapılan Bor İçerikli Çalışmalar

Ning ve Guo'nun 2000 yılda yaptıkları bor içerikli yanmazlık çalışmasında sert PVC içerisine doldurulan alüminyum hidrat ve çinko boratın etkileri araştırılmıştır. TGA, gaz kromatografisi-kütle spektrometresi ve SEM analizleri uygulanmış LOI değeri ölçülmüştür. Az miktarda çinkoborat ve çinkoborat-alüminyumhidrat karışımının sisteme dahil edilmesi, yanma sırasında açığa çıkan aromatik ürünleri büyük ölçüde azalttı. Ayrıca yanma sırasında hidrojen klorürün ortaya çıkmasından sonra PVC'nin bir dizi çapraz bağlanma reaksiyonu nedeniyle alifatik ürünleri artırdığı sonucuna varmışlardır. Çinkoborat dolgu PVC'nin termal stabilitesinin alüminyumtrihidrat eklenmesiyle geliştiği de kaydedilmiştir.

Mostashari ve arkadaşlarının 2005 yılında yaptıkları çalışmada pamuklu kumaşlar üzerinde borik asit ve sodyum polimetafosfatın yanmazlığını araştırmışlardır.

Braun ve arkadaşlarının 2007 yılında yanmazlık üzerine yaptıkları çalışmada poliamid ile güçlendirilmiş cam fiberlerin yanmasının geciktirilmesi için alüminyum fosfinat, melamin fosfinat ve çinko borat karışımları kullanılmıştır. FTIR-ATR ve SEM-EDX analizlerinin yapıldığı çalışmada LOI değerleri ve koni kalorimetre değerleri hesaplanmıştır. Çalışma, fosfor katkı maddesinin polimer matris ile reaktivitesinin, sadece fosforun gaz veya yoğun fazdaki aktivitesini değil, aynı zamanda diğer katkı maddeleri ile etkileşimini de etkilediğini göstermektedir. Ayrıca kalorimetre sonuçlarına göre alüminyum ve bor fosfatlar polimer ile bir bariyer oluşturur ve altta yatan polimeri yangına karşı koruduğu sonucuna varılmıştır.

Wu ve arkadaşlarının 2009 yılında yaptıkları bor içerikli yanmazlık çalışmasında çinko borat düşük yoğunluklu polietilene uygulanmıştır. TG-DTA ve SEM-XRD analizlerinin yapıldığı çalışmada polimer sistemine ultra ince çinko borat eklendiğinde piroliz işlemi sırasında ilk bozunma sıcaklığının arttığı, termal bozunma hızının azaldığı ve kömür miktarının önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. FTIR, SEM ve XRD sonuçları, ultra ince çinko boratın yüksek sıcaklığa maruz kaldığında düşük yoğunluklu polietilenin aromatik hidrokarbonlar içeren grafit benzeri bir kömür oluşturmaya neden olabileceğini ve ayrıca kömürün kalitesini iyileştirebileceğini göstermiştir. Ayrıca atık bölümdeki bor ortofosfatın oluşan kömürün yapısal özelliklerinin iyileştirilmesinde

önemli bir rol oynayabileceği ve iyi kömür kalitesi üzerinde etkili olabileceği sonunca varmışlardır.

Pawlowski ve arkadaşlarının çinko borat ve difenil fosfat kullanarak yaptıkları (2010) çalışmada yanmayı geciktirme üzerine çalışma yapılmıştır. LOI değerlerinin ölçüldüğü ve akrilonitril-bütadien-sitiren karışımına uygulanan geciktiricilerin NMR, TG ve FTIR spektroskopi analizleri yapılmıştır. Çinko boratın tek başına yanmayı geciktirici özelliğinin çok az olduğu, difenil fosfat ile karıştırıldığında yanma gecikmesinde ciddi artış olduğu gözlemlenmiştir. Bu kapsamda çinko boratın genellikle bir duman bastırıcı olarak kullanılmasına rağmen polikarbonat/akrilonitril-butadien-stiren karışımında difenil fosfat ile kombinasyon halinde ağırlıkça %5 çinko borat etkisi çok belirgin olmadığı söylenmiştir. Ayrıca duman salımının azalması, difenilfosfatın alevi önleme etkisi ortadan kalktığında daha yüksek yanma verimi nedeniyle elde edilmiştir. Alev geciktiricilerin mekanizmalarının ve dolayısıyla etkinliğinin sırasıyla uygulanan yangın senaryosuna veya yangın testlerine bağlı olduğu böylece özel yapım halojensiz alev geciktiricilerin daha da geliştirilmesi ve optimizasyonu için bir temel sağladığı çalışmada varılan sonuçtur.

Farklı bor bileşikleri mikrokapsül çalışmalarında çekirdek malzeme veya duvar malzemesi olarak kullanılmıştır fakat yapısında bor içeren polimerik mikrokapsül duvar malzemesi ile ilgili çalışma literatürde bulunmamaktadır.

4. MATERYAL VE METOD

4.1. Çalışmanın Amacı

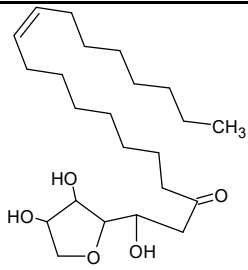
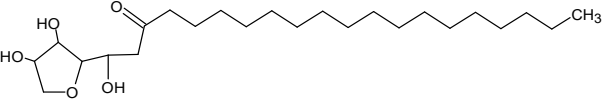
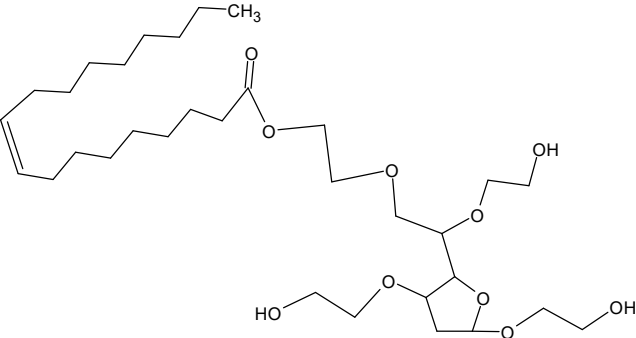
Bu tez çalışmasında bor içeren kabuk yapısına sahip faz değişim malzemesi içeren çeşitli mikrokapsüllerin üretimi ve ısı enerjisi depolamaya yönelik fizikokimyasal özellikleri üzerinde durulmuştur. Çalışmanın amacı poliüretan temelli polimerik yapıdaki duvar malzemesine bor katılarak mikrokapsüllerin morfolojik ve termal açıdan iyileştirilmesidir. Bu amaçla kıyaslama için 3 farklı diizosiyanat (HDI, MDI ve TDI) ve etilenglikol (EG) ile n-oktadekan çekirdek malzemesi içerikli kapsüller üretilmiştir. Bor içerik etilen glikolün borik asit ile yer değiştirilmesi ile sağlanmıştır. Ayrıca üretilen yapıların çekirdeksiz formları da üretilmiştir. Üretilen kapsüllerin tamamı yüzey görüntüleri, parçacık büyüklüğü, ısıl dayanım, duyulur ve gizli ısı depolama özelliği,

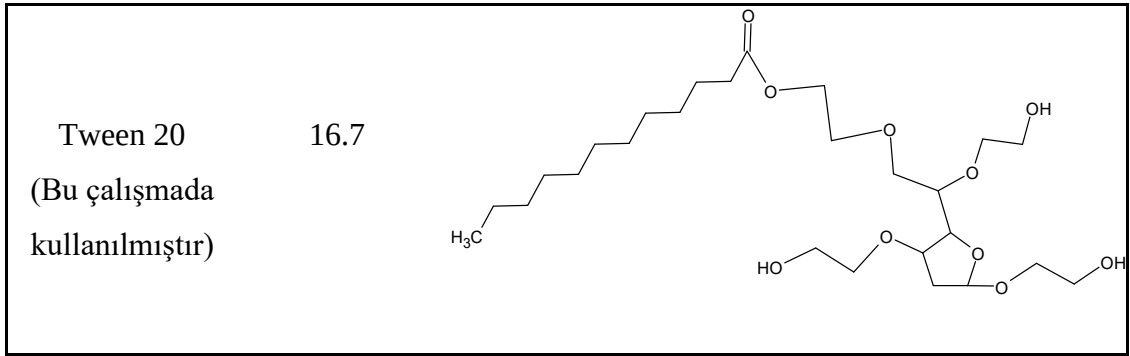
yanma kalorimetre değeri ve limit oksijen indeksi (LOI) değerleri açılarından karşılaştırılmıştır.

4.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

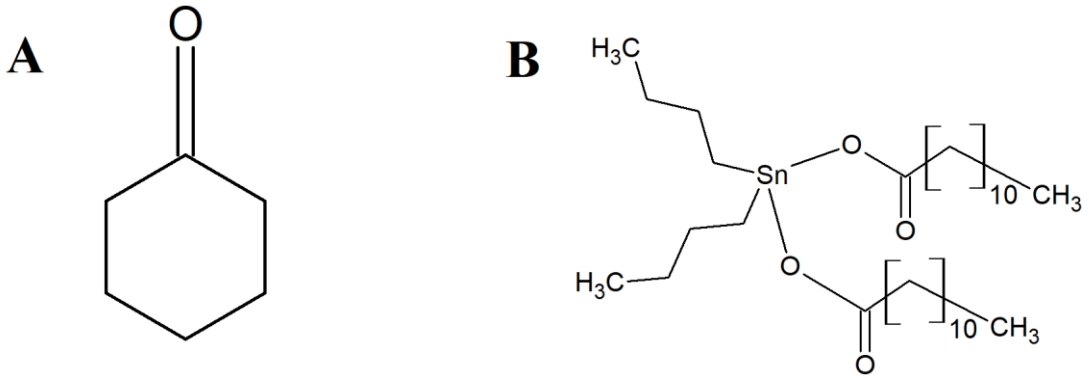
Hidrofilik ve hidrofobik kısımlarda oluşan, suda çözündüğünde yüzey gerilimini etkileyen kimyasal bileşiklere yüzey aktif madde denir. Homojen karışım elde edilebilmesi için yüzey aktif madde kullanılmış ve yüzey aktif madde olarak span80, span60, tween80 ve tween20 denenmiştir. Yüzey aktif maddede bulunan hidrofilik grupların kuvvet ve miktarının, lipofilik grupların kuvvet ve miktarına oranı ise hidrofilik-lipofilik denge (HLB) olarak adlandırılır (Shinod ve Saito, 1969). HLB değerlerine ve gözleme dayalı olarak tween20 (Merck) yüzey aktif madde olarak seçilmiştir. Yüzey aktif maddelerin HLB değerleri ve kimyasal yapıları Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Yüzey aktif maddelerin HLB değerleri ve kimyasal yapıları

Yüzey aktif madde	HLB değeri	Kimyasal yapısı
Span 80	4.3	
Span 60	4.7	
Tween 80	15.0	



Katalizör olarak poliüretan sentezinde genellikle kullanılan ve yağ fazında çözünen Merck marka dibütilindilaurat (DBTDL), çözücü olarak TEKKİM marka siklohegzanon kullanıldı (Allport vd., 2003; Felix De Castro vd., 2015). DBTDL ve siklohegzanonun kimyasal yapısı Şekil 4.1.'de görülmektedir.



Şekil 4.1. A) Siklohegzanon ve B) DBTDL'nin kimyasal yapıları

Diizosiyanat monomeri olarak Sigma-Aldrich marka HDI, MDI ve TDI kullanıldı. PU yapıların sentezi sırasında ise Merck marka etilen glikol kullanıldı. Monomerlerin ve çekirdek malzemenin özellikleri Tablo 4.2'de verilmektedir. Diizosiyanatların açık kimyasal yapıları ise Şekil 2.6'da verildiği şekildedir. Bor kaynağı olarakta teknik kalite borik asit kullanılmış ve kimyasal yapısı Şekil 2.4'de verilmiştir. Çekirdek malzemesi olarak teknik kalite n-oktadekan kullanılmıştır. Kimyasal yapısı Tablo 4.2'de verilmiştir. N-oktadekanın seçilmesinin nedeni monomerler ile tepkime vermemesi ve gizli ısı depolama kapasitesinin yüksek olmasıdır.

Tablo 4.2. Çalışmada kullanılan kabuk ve çekirdek malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kimyasal adı	N-oktadekan	HDI	MDI	TDI	Borik asit	Etilen glikol
Özellik						
Kimyasal yapısı	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	$\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	$\text{B}(\text{OH})_3$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$
Yoğunluğu (g/cm ³)	0.78	1.05	1.23	1,21	1.44	1.11
Erime Noktası (°C)	28-30	-55	40.0	21.8	170.9	-12.9
Kaynama noktası (°C)	317.0	82-85	314.0	251.0	300.0	197.0
Parlama noktası (°C)	165.0	158	212-214	127.0	-	197.3
Mol kütlesi (g/mol)	254.49	168.19	250.25	174.2	61.83	62.07

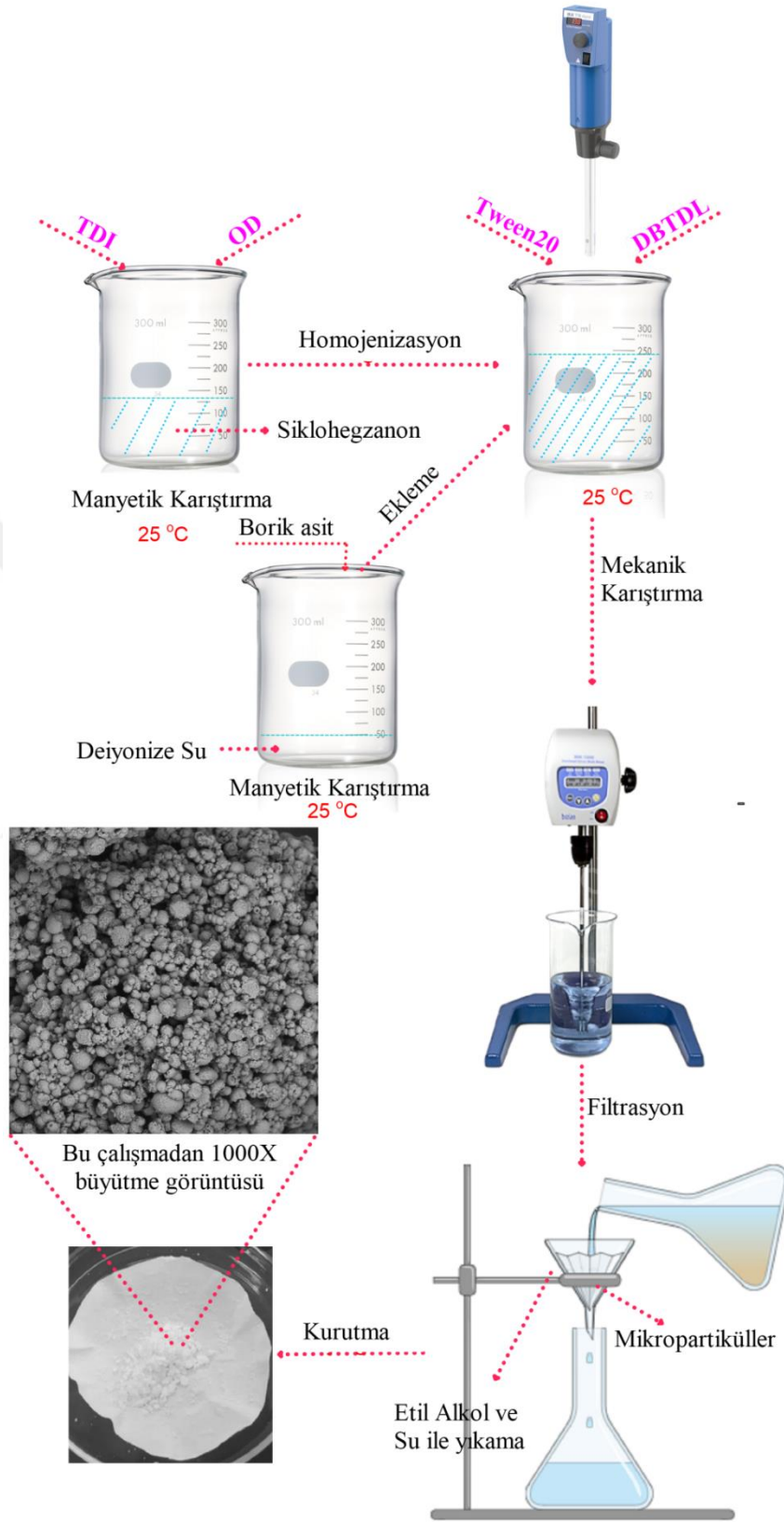
4.3. Metot

Bu çalışmada ara yüzey polimerizasyonu gerçekleşmektedir. Sentez aşamasında bor içeren mikrokapsül örnekleri aynı ortam koşullarında ve mol oranları kullanılarak üretilmişlerdir. Aynı şekilde çekirdeksiz olarak TDI, MDI ve HDI mikrokapsülleri de EG kullanılarak sentezlenmiştir. Mikrokapsül örneklerinin tamamı için FTIR, SEM, parçacık büyüklük analizi, yanma kalorimetre analizi, yanma testi ve DSC testleri uygulanmıştır.

Borik asitin diizosiyanat (TDI) ile etkileşimi sırasında uygulanan reçete şu şekildedir: Öncelikle 0.015 mol (2.613 g) TDI ve kütlece 1/1 çekirdek/kabuk oranı ile n-oktadekan alınarak 40 mL siklohegzanon ile 100 mL'lik erlende manyetik karıştırıcı kullanılarak oda koşullarında karıştırılmış ve yaklaşık 30 dk'da çözünme işlemi gerçekleştirilmiştir (1). Diğer tarafta 0.010 mol (0.618g) borik asit 80 mL'lik erlende 20 ml su ile oda koşullarında çözülmüştür (2). 500 mL'lik ceketli behere 200 mL deiyonize su konulmuş ve 2 mL (hacimce %1) tween 20 eklenerek 2000 rpm de homojenizasyon yapılırken borik asit çözeltisi (2) ve 2 mL (hacimce %1) DBTDL eklenmiştir. 2 dk karıştırıldıktan

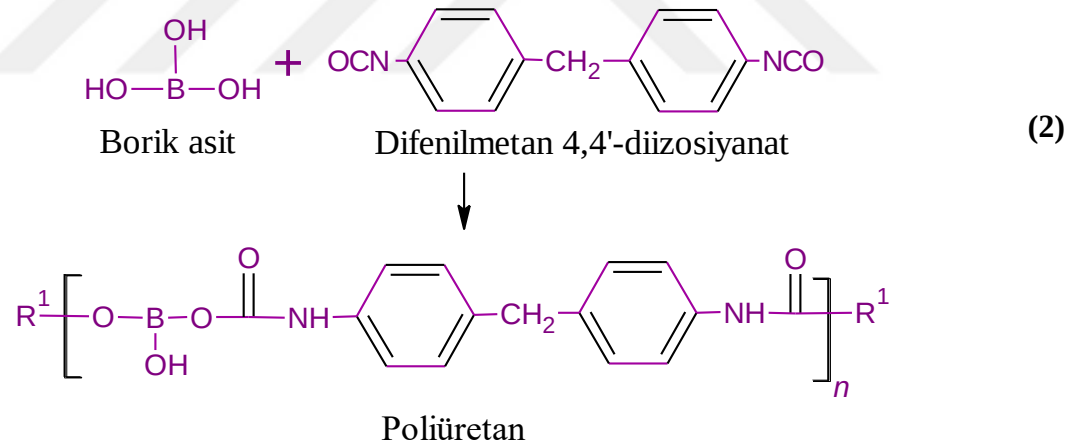
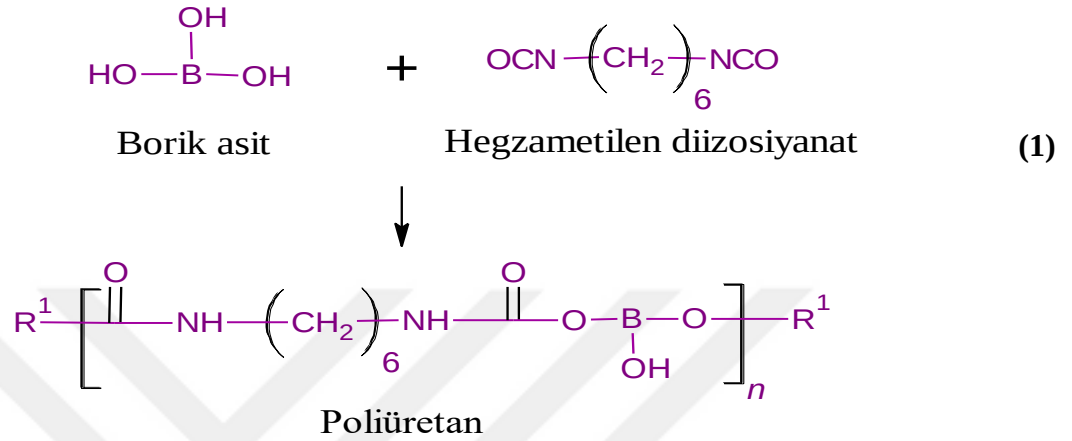
sonra üzerine damla damla TDI/oktadekan çözeltisi (1) eklenmiş ve 2 dk daha karıştırılmıştır. Mekanik karıştırıcıya alınan çözelti sistemi burada 1 saat daha 500 rpm’de karıştırılmıştır. Süzildükten sonra etil alkol ve deiyonize su ile yıkanan kapsüller 2 gün açık havada kurutulduktan sonra saklama kabına alınmıştır.

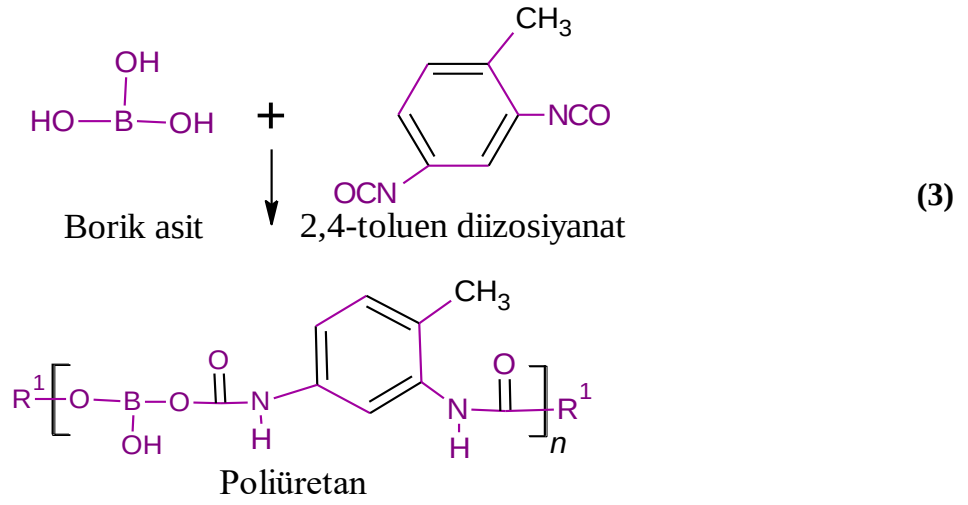
TDI ile üretilen mikrokapsül örneği için yapılan mikrokapsül sentez işleminin aynısı MDI ve HDI içeren örnekler için de tekrarlanmıştır. Bor içermeyen kapsül örneklerinde oranlar değiştirilmemiş ve sadece borik asit yerine sisteme 1/1 mol oranı ile EG eklenmiştir. Aynı şekilde çekirdeksiz örneklerde n-oktadekan eklenmeden aynı sentez işlemi uygulanmıştır. Kabuk malzemedeki bor içeren ve çekirdekli mikro kapsül yönteminin üretim şeması Şekil 4.2. ‘de verilmiştir. Aynı üretim şekli bor yerine EG kullanılarak uygulanmıştır.



Şekil 4.2. Bor içeren mikrokapsül üretim yöntem basamaklarına ait şematik gösterim

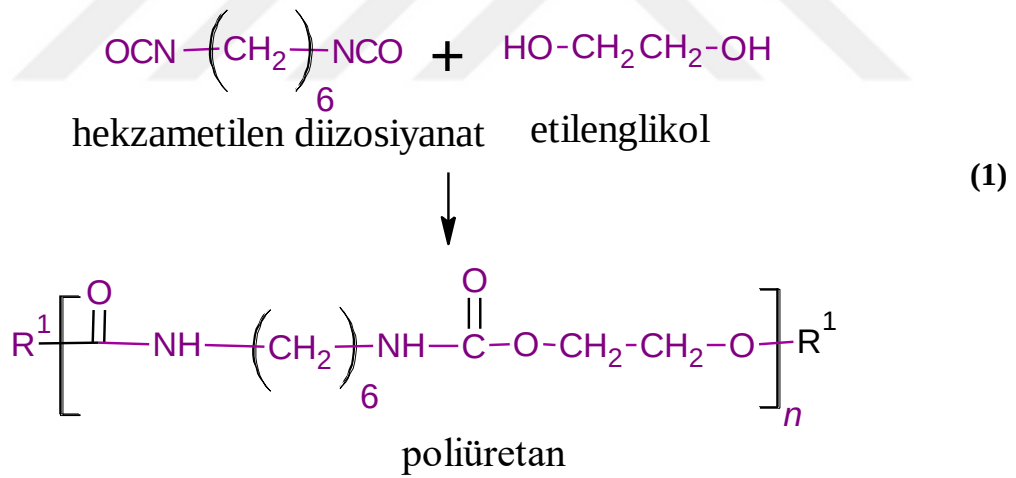
Polimerleşme tepkimeleri ile mikrokapsül kabuk sentezleri yapılmaktadır. Fonksiyonel grup sayısı göz önüne alınarak monomer oranları belirlenmiştir. Borik asitin diizosiyanatlar ile yaptığı polimerleşme tepkimeleri sonucu elde edilen poliüretan yapıları Şekil 4.3'te verilmiştir.

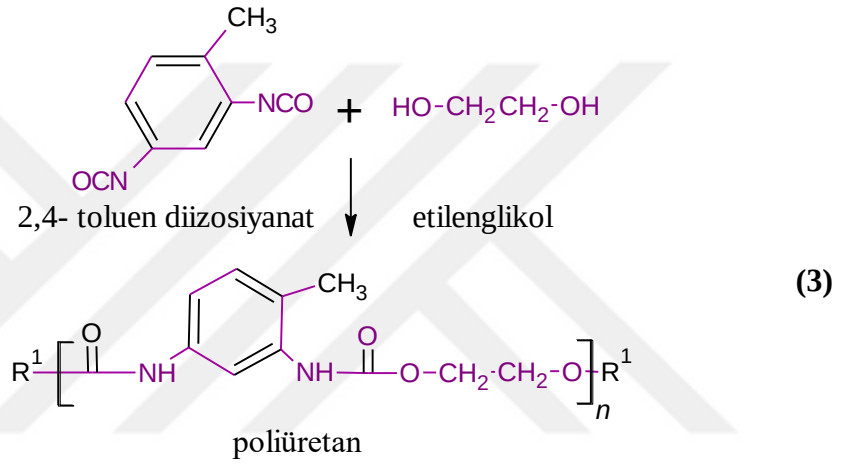
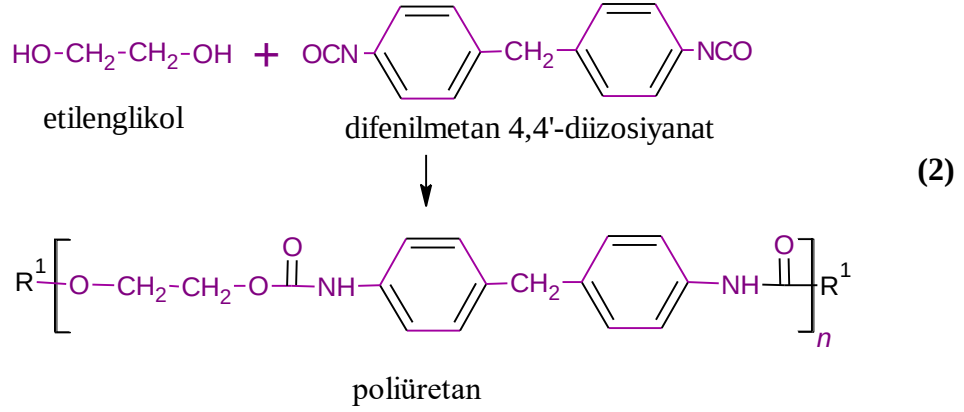




Şekil 4.3. HDI/Bor (1), MDI/Bor (2) ve TDI/Bor (3) mikrokapsül kabuk malzemelerin sırayla kimyasal tepkimeleri

Etilen glikol ve çalışmada kullanılan diizosiyanatların tepkimesi sonucu elde edilen PU kabuk malzemesinin kimyasal reaksiyonları Şekil 4.4'te verilmiştir.





Şekil 4.4 HDI (1), MDI (2) ve TDI (3) kaynaklı poliüretan mikrokapsüllerin sırayla diizosiyanat-EG tepkimeleri

4.4. Karakterizasyon

Çalışmada yapının aydınlatılması için fourier transform infrared (FT-IR) spektrum analizi, parçacık büyüklüğü ve parçacık büyüklüklerinin dağılımı için parçacık büyüklük dağılım (PBD) analizi, ısıl bozunma performansının ölçülmesi için termogravimetrik (TG) analiz, kapsül yüzey görüntüsü için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi, yanma sonucu açığa çıkan enerji miktarının ölçülmesi için bomba kalorimetresi, limit oksijen indeksinin (LOI) ölçülmesi için yanma testi, gizil enerji depolama özelliklerinin ve erime-donma noktasının belirlenmesi için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ölçüm analizleri yapılmıştır.

4.4.1. Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektral Analizi

Bu yöntem kimyasal bağların kızıl ötesi (IR) radyasyonu absorbe ettikten sonra bağların gösterdiği titreşime bağlıdır. FT-IR yöntemi ışığın yoğunluğuna bağlı olarak dalga sayısını ölçen kimyasal ve analitiksel bir yöntemdir. Kızıl ötesi ışınlar kimyasal bağlar tarafından gerilme, titreşme ve bükülme hareketleri ile absorbe edilir ve bu durum spektral piklerin oluşmasını sağlar. Her fonksiyonel grup kendine özgü titreşim sıklığına sahiptir ve her kızıl ötesi ışık dizisi kendine özgüdür (Nauman vd., 1991). Sentezlenen polimerlerin yapısal karakterizasyonu Jasco 4700 model FT-IR cihazı kullanılarak 400-4000 cm^{-1} aralığında aydınlatılmıştır. Bunun için monomerlerin ve sentezlenen kapsüllerin FT-IR spektrumları birbiriyle kıyaslanmaktadır. Çalışmada kullanılan cihazın resmi Şekil 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.5. Çalışmada spektrum analizi için kullanılan FT-IR cihaz görseli

4.4.2. Parçacık büyüklük dağılım (PBD) analizi

Parçacık büyüklük analizörü 0.1-1000 μm arasında geniş bir ölçüm aralığına sahiptir. Bu cihaz ile emülsiyon, süspansiyon ve kuru toz taneciklerin parçacık büyüklük dağılım analizi yapılabilmektedir. Sentezlenen kapsüllerin parçacık boyutu dağılımları Malvern Marka MS2000E model sistem kullanılmaktadır. Analiz öncesinde parçacıkların kümelenmesinin önlenmesi veya kümelenen parçacıkların dağıtılması için yüzey aktif madde kullanılmıştır. Deiyonize su içerisinde 20 dk boyunca homojenizatör kullanılarak dağıtılan parçacıklar cihazda ultrasonik ses dalgası yardımı ile kümelenmesi engellenerek ölçümler yapılmaktadır. Çalışmada kullanılan cihaz resmi Şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.6. Çalışmada parçacık büyüklük tayini için kullanılan PBD cihaz görseli

4.4.3. Termogravimetrik (TG) analiz

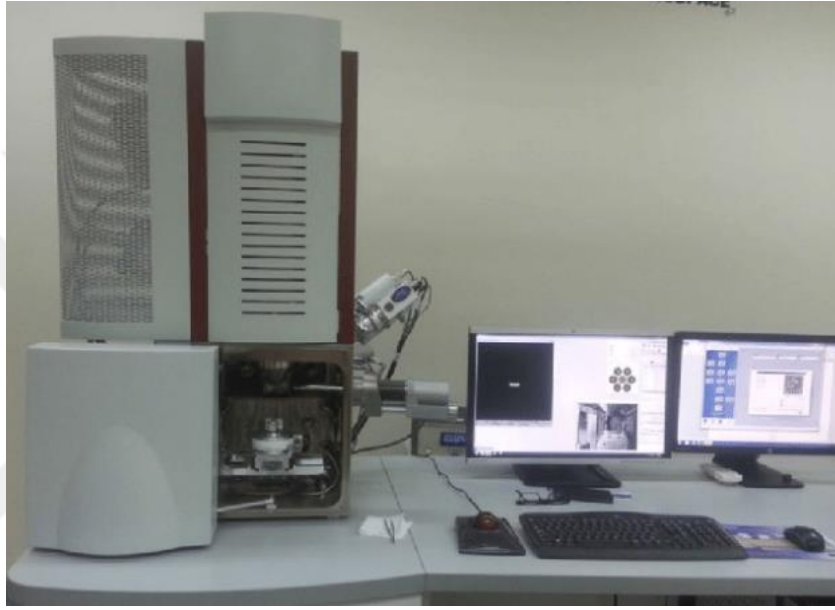
TG analizi numune kütlesinin yüzde olarak ortam sıcaklığına göre değişiminin ölçümüdür. Ölçüm sırasında numune belirli zaman aralıklarında sabit hızla ısıtılır. TG ölçümünün sonunda kütlenin ya da % kütlenin zamana ya da sıcaklığa karşı grafiği TG eğrileri olarak görüntülenir. Üretilen mikrokapsüllerin TG Analizleri Seteram TG/DTA termik analiz cihazı kullanılarak 10 °C/dk ısıtma hızında azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. TG ölçümleri platin krozede alüminyum oksit (Al_2O_3) ile kalibre edilmiş ve 200 ml/dk gaz akış hızına ayarlanmış sistemde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan cihaz resmi Şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.7. Çalışmada ısıl dayanım analizi için kullanılan TG/DTG cihaz görseli

4.4.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Çalışmada sentezlenen mikrokapsüllerin morfolojik özellikleri farklı büyütme seçeneklerinde Mira3 Tescan marka SEM cihazı kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır. Görüntüler Sivas Cumhuriyet Üniversitesi İleri Uygulamalar Araştırma Merkezinde alınmıştır. Analiz öncesi numuneler altın ile kaplanarak iletken hale getirilmiştir. Çalışmada kullanılan cihaz resmi Şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.8. Çalışmada yüzey görüntüleme için kullanılan SEM cihaz görseli

4.4.5. Adyabatik bomba kalorimetresi

Bilim insanlarının reaksiyondaki yanma ısısını ölçmek için en çok kullandıkları yöntem “Bomba Kalorimetresi” olup literatürde “Kap Kalorimetresi” olarak da adlandırılmaktadır. 0.25 g ağırlığındaki numuneler oksijen ortamında LECO AC350 adyabatik kalorimetre cihazı kullanılarak yakılmış ve yanma ile açığa çıkan ısı miktarı ölçülmüştür. Çalışmada kullanılan cihaz resmi Şekil 4.9’da verilmiştir.



Şekil 4.9. Adyabatik bomba kalorimetre cihaz görseli

4.4.6. Yanma testi

Belirli miktardaki numunenin belirli süre ateşlendikten sonra yanma sürelerinin gözlemlenerek kaydedildiği test türüdür. Bu test yönteminde LOI değerleri bilinen belirli miktardaki numuneler yakılarak yanma süresi/LOI grafiği oluşturulur. Elde edilen grafik kullanılarak yanma süresi ölçülen numunelerin LOI değerleri hesaplanır.

4.4.7. DSC analizi

DSC analizinde referans ve numune sabit sıcaklık aralığında ısıtılmakta ve bu sırada numuneye verilen ısı elektrovolt olarak izlenmektedir. Numune ve referans madde arasında ortaya çıkan sıcaklık farkı numunenin bulunduğu taraftaki ısıtıcıya daha fazla ısı uygulanarak giderilmektedir. Yöntemde incelikle ölçülebilecek bir nicelik olan elektrovolt akışı izlendiğinden daha güvenilir geçiş sıcaklıkları elde edilmektedir. Ölçüm sonucunda ısı depolama ve yayma entalpileri Jg^{-1} veya $kJkg^{-1}$ cinsinden ısı kapasitesi olarak ölçülmektedir (Kök, 2006). Çalışmada sentezlenen mikrokapsüllerin gizil enerji depolama özellikleri, erime ve donma noktaları Netzsch DSC214 Polyma model DSC cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Isıl analiz işlemi $5 K.dk^{-1}$ ısıtma/soğutma hızında, azot atmosferinde yapılmıştır. Analiz için hassas terazide 5-10 mg aralığında numuneler tartılarak hazırlanmıştır. Bunun nedeni numune 10 mg'dan fazla olduğunda her noktasında erimenin aynı sürede olmaması, 5 mg 'dan az olduğunda ise ölçüm

hatasının yüksek olabilmesidir. Ölçümler çekirdek malzemenin erime noktası baz alınarak 0-70°C sıcaklık aralığında, standart ebatlardaki alüminyum kroze içerisine konulan numunelerin preslenerek kapaklanması sonucu alınmıştır. Çalışmada kullanılan cihaz resmi Şekil 4.10’da verilmiştir.



Şekil 4.10. Çalışmada gizil ısı depolama ölçüm analizi için kullanılan DSC cihaz görseli

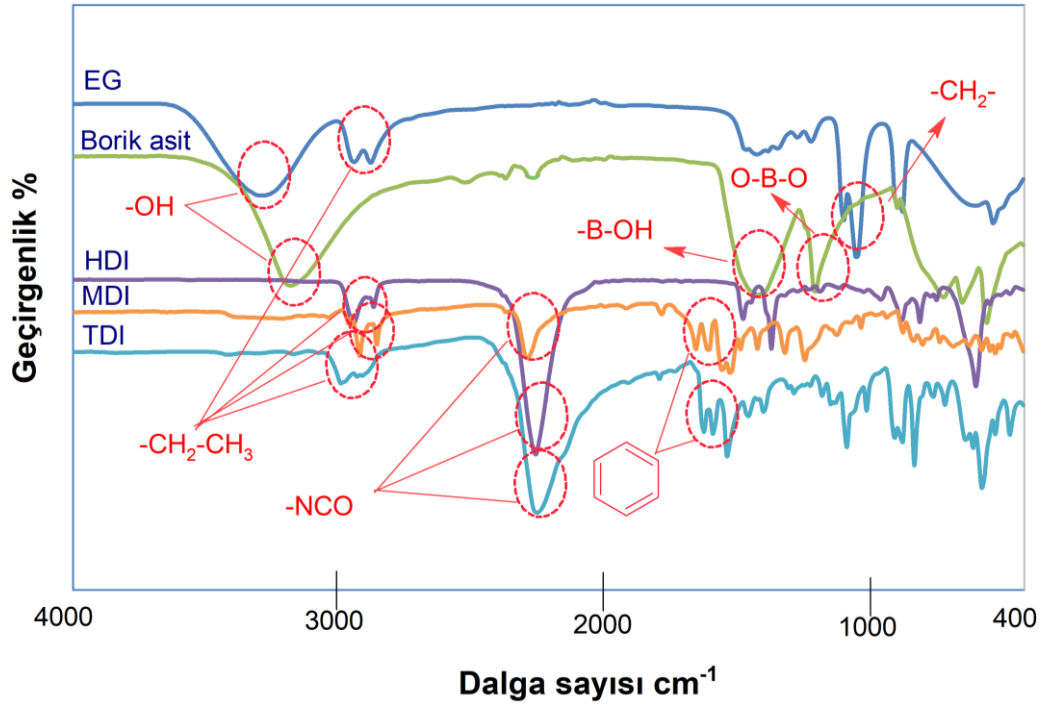
5. BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1. Morfolojik Analizler ve Karakterizasyon

Bu çalışmada kapsül duvarının fonksiyonel grup analizi (FT-IR spectral analizi), elde edilen parçacıkların büyüklüğü (PBD) ve yüzey görüntüleri (SEM) araştırılmıştır.

5.1.1. FT-IR spektroskopi analizi

Şekil 5.1’de borik asit, MDI, TDI ve HDI için infrared spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlarda izosiyanatların ve borik asitin karakteristik pikleri gözlemlenmektedir. Özellikle izosiyanatlar için 2200-2400 cm^{-1} ve borik asit için 1404 ve 1150 cm^{-1} ’deki pikler karakteristiktir. Ayrıca borik asit 3000-3400 cm^{-1} aralığında geniş bir bant vermektedir.



Şekil 5.1. Monomer olarak kullanılan EG, Borik asit, HDI, MDI ve TDI için karşılaştırmalı FT-IR spektra sonuçları

Monomerlerin dalga sayıları ve sinyal cinsleri Tablo 5.1’de verilmiştir.

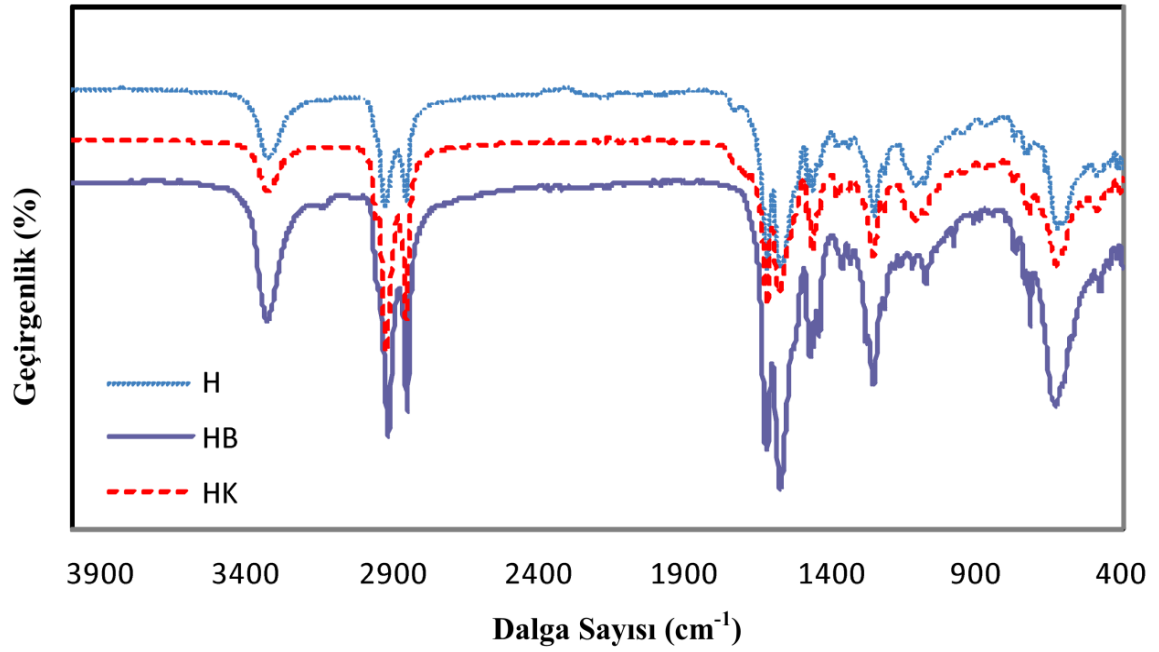
Tablo 5.1 Monomerlerin dalga sayısı ve sinyal cinsleri

Numune	Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Sinyal kaynağı
EG	3000-3550	-OH gerilmesi
	2810-2970	-CH gerilmesi
	1050-1180	-CH eğilmesi
Borik asit	3000-3400	-OH gerilmesi
	1404	B-OH asimetrik gerilmesi
	1150	O-B-O düzlemsel bükülmesi
	661	B-O simetrik eğilmesi

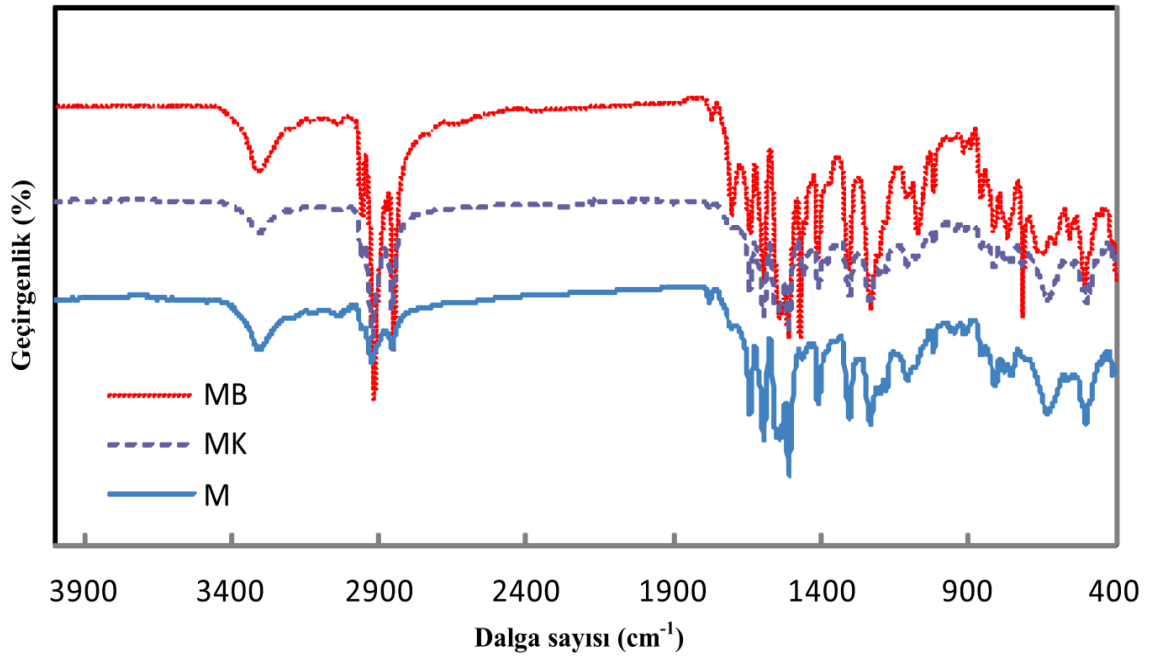
MDI	2820-2980	-CH gerilmesi
	2210-2380	-NCO gerilmesi
	1640-1690	Benzen halkası eğilmesi
	1510-1640	C=N, C=C, N=N çift bağ sinyali
TDI	2820-2980	-CH gerilmesi
	2110-2400	-NCO gerilmesi
	1640-1690	Benzen halkası gerilmesi
	1510-1640	C=N, C=C, N=N çift bağ sinyali
HDI	2820-2980	-CH gerilmesi
	2120-2360	-NCO gerilmesi
	1510-1640	C=N, C=C, N=N çift bağ sinyali

Şekil 5.2’de HDI ile elde edilen kapsüllerin FT-IR grafiği verilmiştir. Buna göre 3300-3400 cm^{-1} pik aralığında amin (-NH) piki H, HK ve HB için gözlemlenmektedir. Bu durum izosiyanat (-NCO) fonksiyonel grubunun amin fonksiyonel grubuna dönüştüğünü ve HK ve H kapsülleri için 3300-3400 cm^{-1} ’de geniş pik veren EG’nin kaybolduğunu göstermektedir. 2800-2900 cm^{-1} aralığındaki alifatik karbon (-CH₂) fonksiyonel grubunun şiddeti HB ve HK için daha yüksektir. Bu durum mikrokapsüllerin önemli miktarda n-oktadekan içerdiğini kanıtlamaktadır. 2200-2400 cm^{-1} aralığında pik görülmemesi izosiyanat gruplarının (-NCO) tamamen kaybolduğunu göstermektedir (Sondari vd., 2010; Koh vd., 2014). 1060-1080 cm^{-1} aralığında görülen EG içerikli yapılarda C-O-C eter bağı görülmektedir. Benzer durum Şekil 5.3 ve 5.4’teki MK, MB ve TK, TB mikrokapsülleri içinde geçerlidir. Ayrıca HB, MB ve TB için 1400 cm^{-1} de görülen B-O gerilmesi -CH eğilme pikleri ile birleştiğinden çok fazla ayırt edilememektedir. 1140-1170 cm^{-1} aralığındaki piklerin belirgin olması bor-oksijen

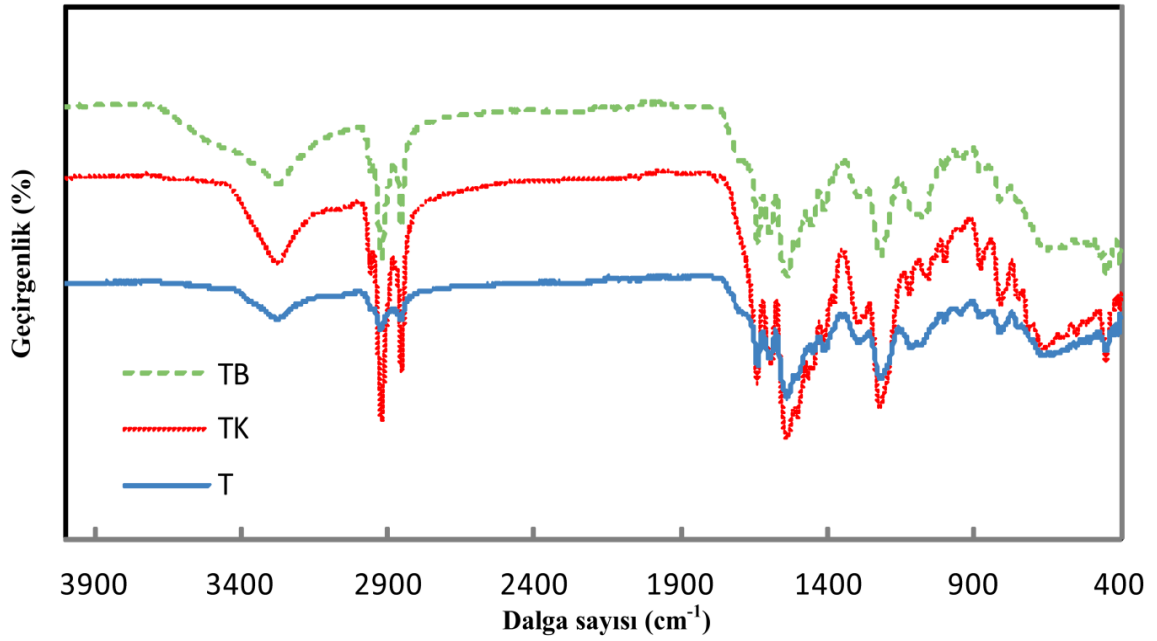
(B-O) bağının eğilme bantlarını göstermektedir (Martin vd., 2006). Bu durum borik asitin polimerleşmeye katıldığını kanıtlamaktadır.



Şekil 5.2. H, HK ve HB için FT-IR spektra sonuçları



Şekil 5.3. M, MK ve MB için FT-IR spektra sonuçları



Şekil 5.4. T, TK ve TB için FT-IR spektra sonuçları

Spektroskopi yapı analizi ile ilgili ayrıntılı dalga sayısı ve yapılar Tablo 5.2’de verilmiştir. Benzen halkaları, -CH gerilmeleri ve amin piklerinin kolayca fark edildiği grafiklerde 1500 cm^{-1} altı bölgede (parmak izi) B-O gerilme ve eğilme batlarında çakışmalar olmaktadır. Ek olarak -CH eğilme ve titreşim bantlarında da çakışmalar vardır.

Tablo 5.2. Mikrokapsüllerin dalga sayısı ve sinyal cinsleri

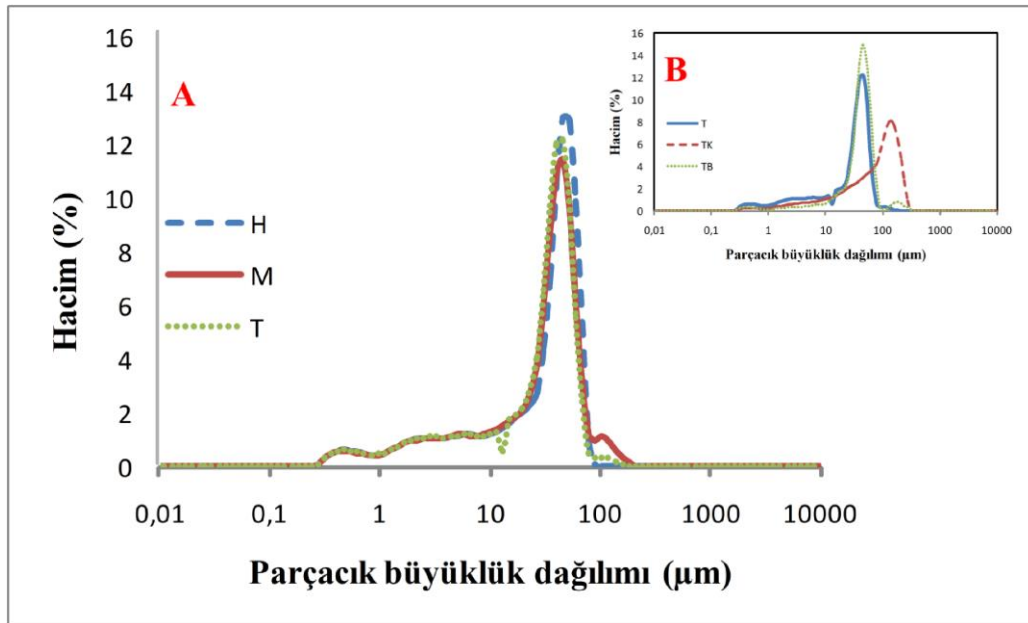
Mikrokapsül	Dalga sayısı (cm^{-1})	Sinyal Kaynağı
HB	3360	-NH gerilmesi
	2780-2980	-CH gerilmesi
	1710	-CO karbonil gerilmesi
	1142	O-B-O asimetrik gerilmesi
	3362	-NH gerilmesi
	2800-2980	-CH gerilmesi

MB	1704	-CO karbonil gerilmesi
	1640-1690	Benzen halkası eğilmesi
	1158	O-B-O asimetrik gerilmesi
TB	3270	-NH gerilmesi
	2800-2980	-CH gerilmesi
	1702	-CO karbonil gerilmesi
	1640-1690	Benzen halkası eğilmesi
	1164	O-B-O asimetrik gerilmesi
HK	3364	-NH gerilmesi
	2800-2970	-CH gerilmesi
	1705	-CO karbonil gerilmesi
	1078	C-O-C eter gerilmesi
MK	3352	-NH gerilmesi
	2820-2970	-CH gerilmesi
	1705	-CO karbonil gerilmesi
	1640-1690	Benzen halkası eğilmesi
	1071	C-O-C eter gerilmesi
TK	3274	-NH gerilmesi
	2800-2980	-CH gerilmesi
	1703	-CO karbonil gerilmesi

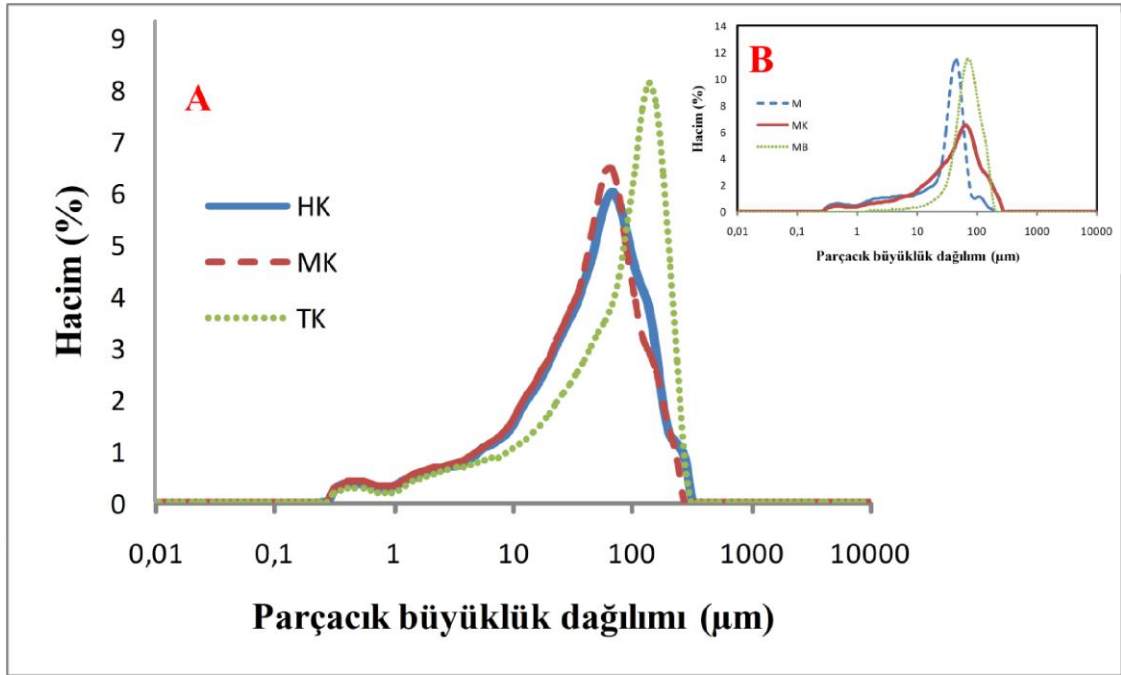
1640-1690	Benzen halkası eğilmesi
1074	C-O-C eter gerilmesi

5.1.2. PBD analizi

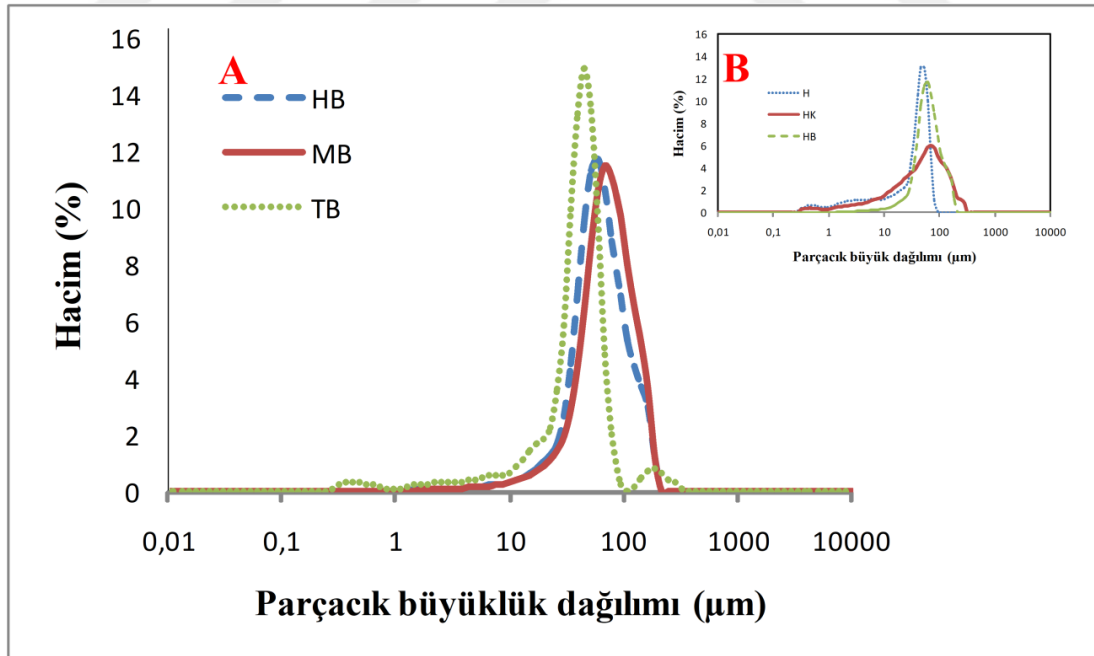
PBD analizinde d(0.1), d(0.5) ve d(0.9) olmak üzere üç farklı parametre verilmektedir. d(0.1) en küçük %10'luk parçacıkların ortalama parçacık büyüklüğünü verirken d(0.9) en büyük %10'luk ortalama parçacık büyüklüğünü vermektedir. d(0.5) değeri ise ortalama parçacık büyüklüğünü vermektedir. Kapsüllerin PBD analizleri Şekil 5.5-5.6 ve 5.7'de verilmiştir. Ayrıca mikrokapsüller için d(0.1-0.5-0.9) PBD sonuçları Tablo 5.3 'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre mikrokapsüller genellikle homojen dağılım göstermişlerdir. N-oktadekan çekirdeğe sahip bor içermeyen kapsüllerin PBD değerleri biraz daha dağınıkken bor eklenen örneklerin PBD'leri daha dar aralıktadır. Bu durum bor eklenmesinin PBD değerlerine olumlu yansıdığını göstermektedir. Ortalama parçacık büyüklüğü TK hariç mikrokapsüller için 36.259 μm -56.211 μm aralığındadır. Bu sonuçlar poliüretan mikrokapsülleri ile yapılan çalışmalarda elde edilen mikrokapsül boyutları ile benzerlik göstermektedir (Du vd., 2022; Beglerigale vd.,2021; Salaün vd., 2011; de Souza Rodrigues vd., 2019).



Şekil 5.5 A) H, M ve T için PBD grafiği B) T, TK ve TB için PBD grafiği



Şekil 5.6. A) HK, MK ve TK için PBD grafiği B) M, MK ve MB için PBD grafiği



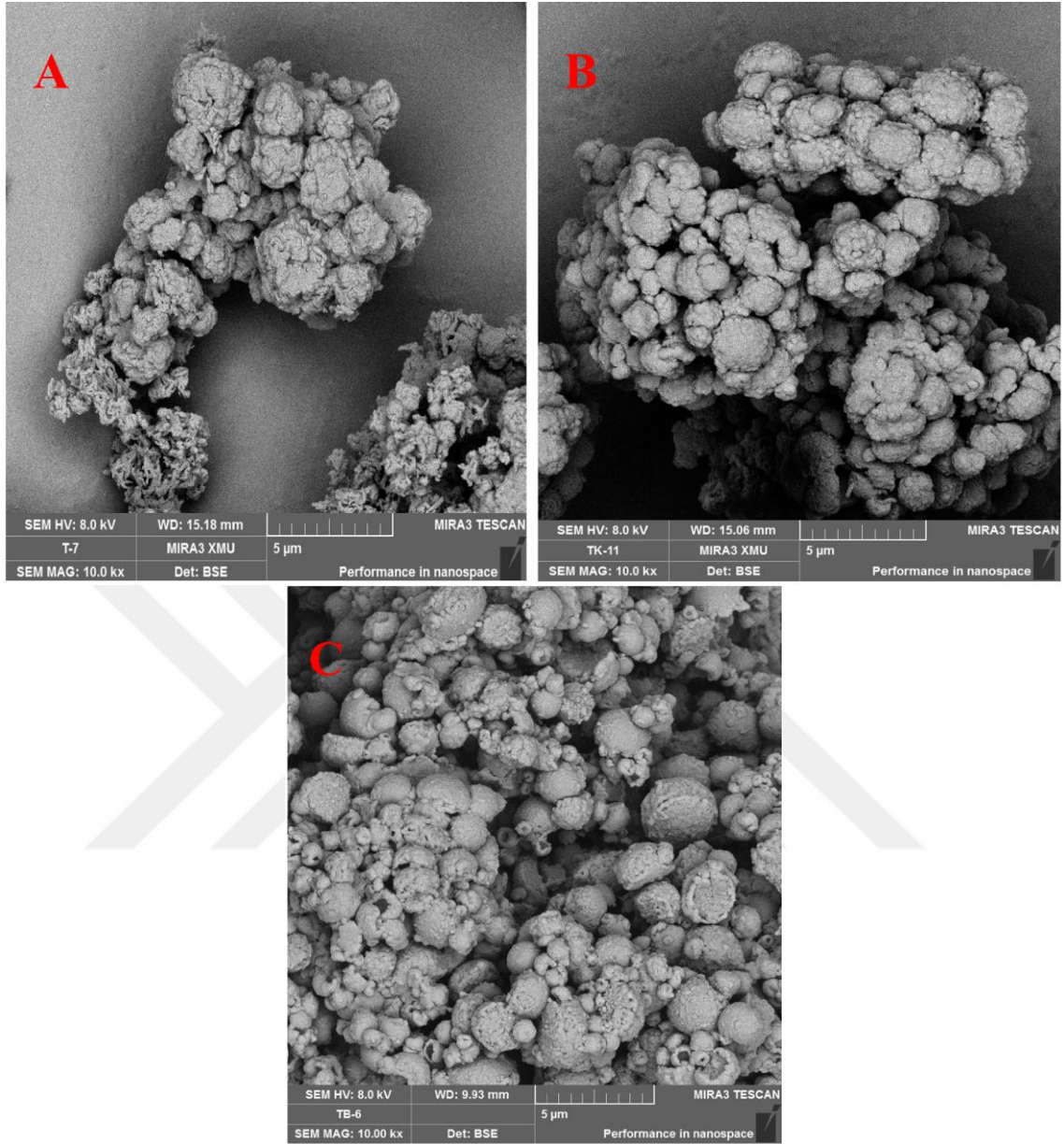
Şekil 5.7. A) HB, MB ve TB için PBD grafiği B) H, HK ve HB için PBD grafiği

Tablo 5.3. Mikrokapsüllerin PBD parametreleri

Mikrokapsüller	d (0.1)	d (0.5)	d(0.9)
H	2.292	36.259	56.994
M	7.316	40.721	96.760
T	2.319	38.076	66.866
HK	4.544	44.742	130.334
MK	4.034	41.435	117.664
TK	8.547	92.533	177.857
HB	4.157	42.478	121.311
MB	27.852	56.211	112.312
TB	11.796	39.407	61.599

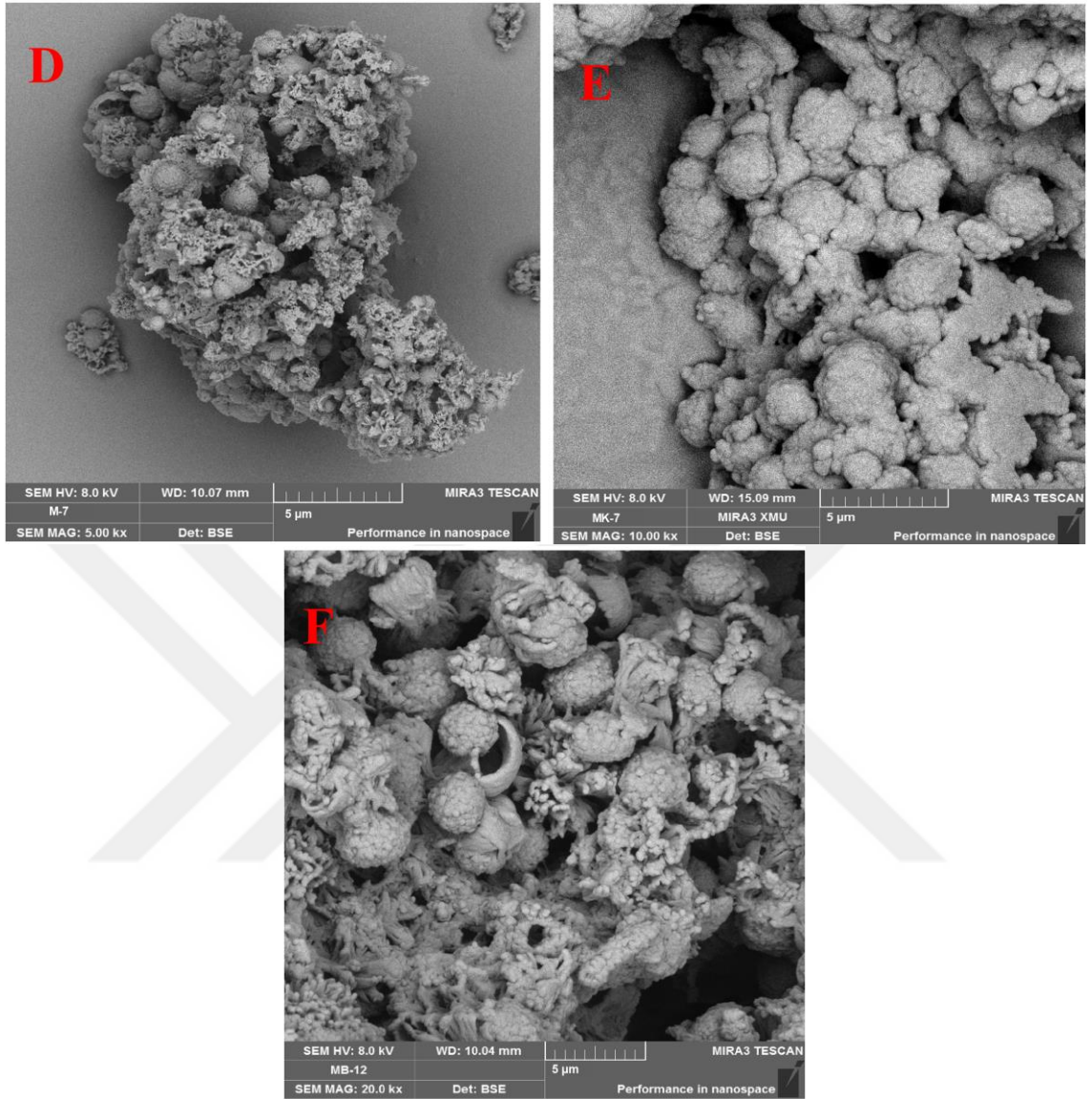
5.1.3. SEM analizi

Mikrokapsüllerin 10.000 (10 KX) büyütme görüntüleri Şekil 5.8-5.9 ve 5.10'da verilmiştir. SEM görüntülerine göre TDI içeren mikrokapsüller morfolojik olarak küresel ve daha pürüzsüz iken HDI içeren kapsüllerin (Şekil 5.10. G-H-I) şekilleri TDI ve MDI içeren kapsüllere göre daha bozuktur. Ayrıca bor eklenen örneklerin (Şekil 5.8. C, 5.9. F ve 5.10. I) yüzey şekilleri ve küreselliklerinde EG içeren kapsüllere göre anlamlı iyileşmeler gözlemlenmiştir. TB mikrokapsül örnekleri (Şekil 5.8 C) morfolojik olarak diğer kapsül örneklerine göre daha küresel ve pürüzsüzdür. Literatürde küresel veya küresellikten uzak poliüretan kabuklu mikrokapsüller bulunmaktadır (Ma vd., 2019; Beglarigale vd., 2021; Kardar, 2015; Alizedegan, 2017; Fathabadi ve Javidi, 2021; Liu vd., 2017).



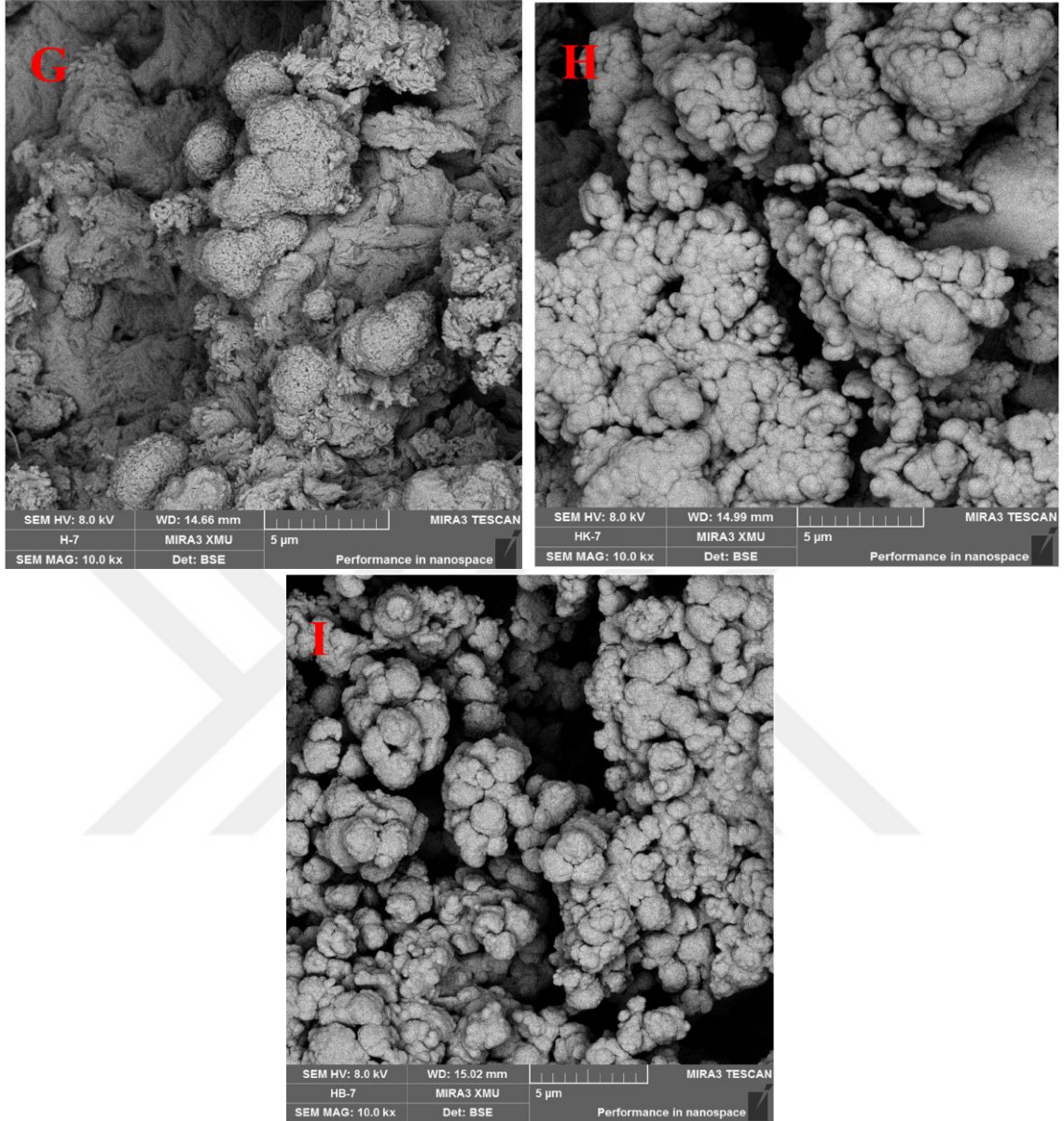
Şekil 5.8. A) T, B) TK, C) TB için 10 KX SEM görüntüleri

Topaklanmaların TDI içeren kapsüllere göre daha fazla olduğu MDI içerikli kapsül örnekleri Şekil 5.9’da verilmiştir. Çekirdek malzemenin varlığının küreselleşmeyi iyileştirdiği tüm kapsül örneklerinde olduğu gibi MDI içeren kapsül örneklerinde de görülmektedir. Bazı kapsül örneklerinde kırılmaların olduğu Şekil 5.9 F’de görülüyor. Kapsüllerin ince kabuklu ve mikron boyutlarında olması basınca karşı mikrokapsüllerin olumsuz tarafı olarak görülebilir.



Şekil 5.9. D) M, E) MK, F) MB için 10 KX SEM görüntüleri

Şekil 5.10 'da HDI ile elde edilen kapsüllerin SEM görüntüleri verilmiştir. HDI ile üretilen kapsül örnekleri diğer kapsüllere göre daha topaklı ve küresellikten uzak görülmektedirler. Bunun nedeni MDI ve TDI'nın benzer aktiviteye sahipken HDI'nın daha düşük aktifliğe sahip olması ile açıklanabilir.



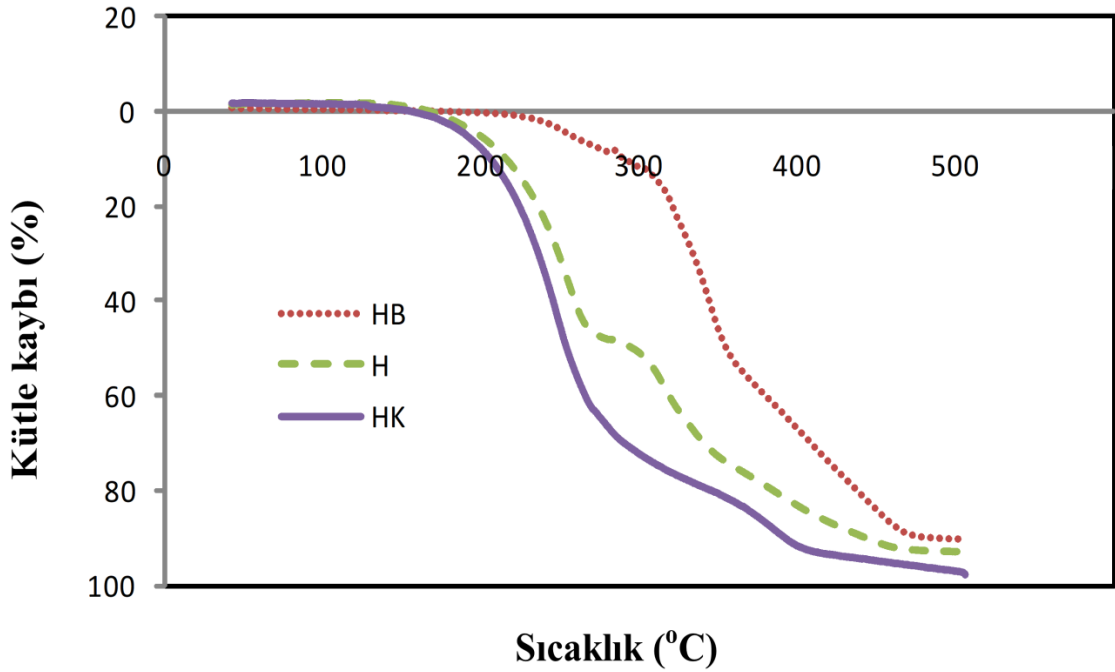
Şekil 5.10. G) H, H) HK, I) HB için 10 KX SEM görüntüleri

5.2. Termal Analizler

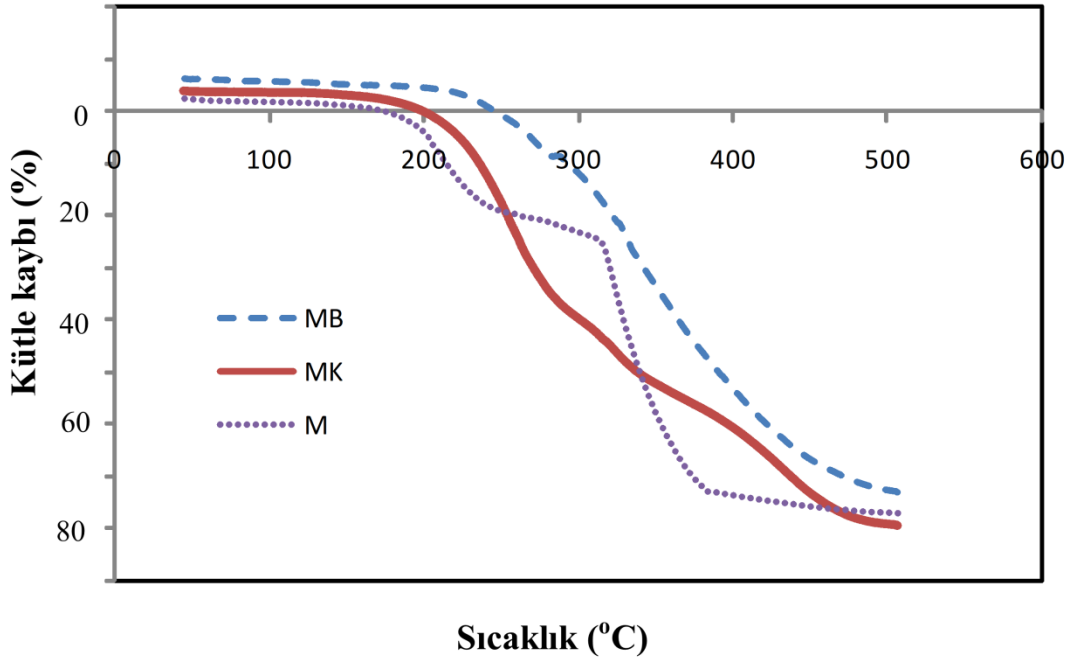
Kapsül örneklerinin ısı dayanımları TG analizleri, oksijen ortamında yandığında açığa çıkan ısı değerleri adyabatik bomba kalorimetresi, yanmaya karşı gösterdikleri direnç yanma testi, ısı enerji depolama özellikleri ve erime-donma davranışları DSC ile belirlenmiştir.

5.2.1. TG analizi

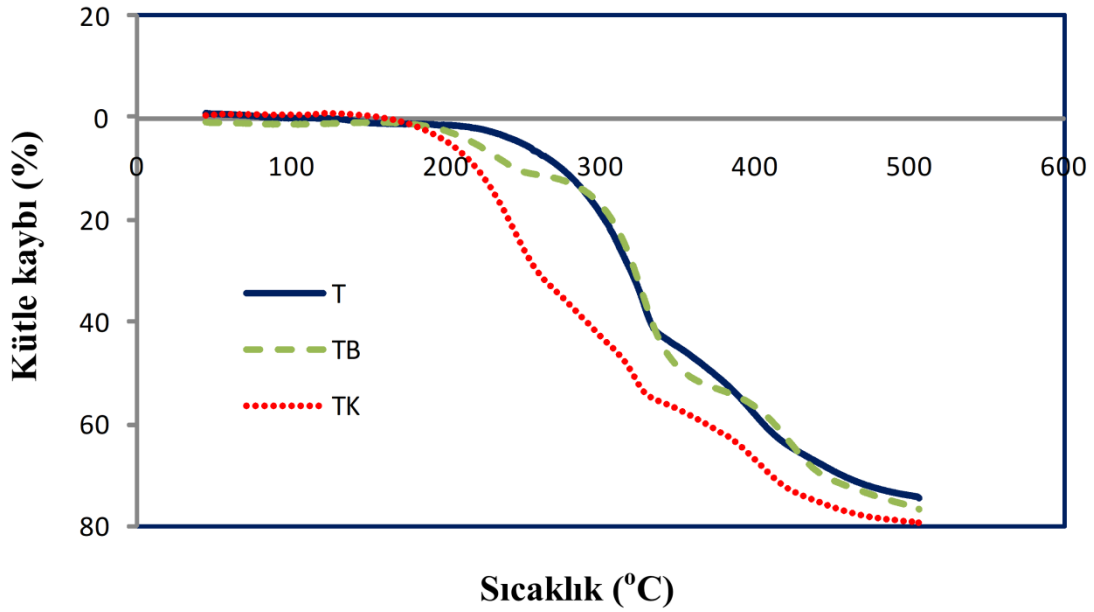
TG analizinde bozunmaya başlama sıcaklığı genellikle çekirdek malzemenin bozunmaya başladığı sıcaklığı vermektedir. Kapsüllerin bozunma sıcaklığı ise TG eğrilerinden anlaşılmaktadır. 50-500 °C aralığında yapılan TG analiz sonuçlarına göre mikrokapsüllü duvar malzemesine EG yerine borik asit eklenmesi mikrokapsüllerin bozunma sıcaklıklarında anlamlı artışa neden olmuştur. Şekil 5.11-5.12 ve 5.13’de bu durum gözlemlenmektedir. Bunun nedeni n-oktadekanın öncelikle bozunmaya başlamasıdır. Bu çalışmada kapsüllerin bozunmaya başlama sıcaklıkları 190-205 °C aralığında gerçekleşmiştir. Literatür çalışmalarında poliüretan kapsüllerin bozunmaya başlama sıcaklığı çok geniş (150-300 °C) aralıktadır (Jiao vd., 2013; Reinerte vd., 2020; Chen vd., 2013; Li vd., 2020). Kapsüllenen n-oktadekanın bozunmaya başlama sıcaklığı ise yapılan çalışmalarda 100-230 °C aralığında değişmektedir (Shan vd., 2009; Zhang vd., 2021; Yu vd., 2014).



Şekil 5.11. H, HK ve HB için TG analiz grafikleri



Şekil 5.12. M, MK ve MB için TG analiz grafikleri

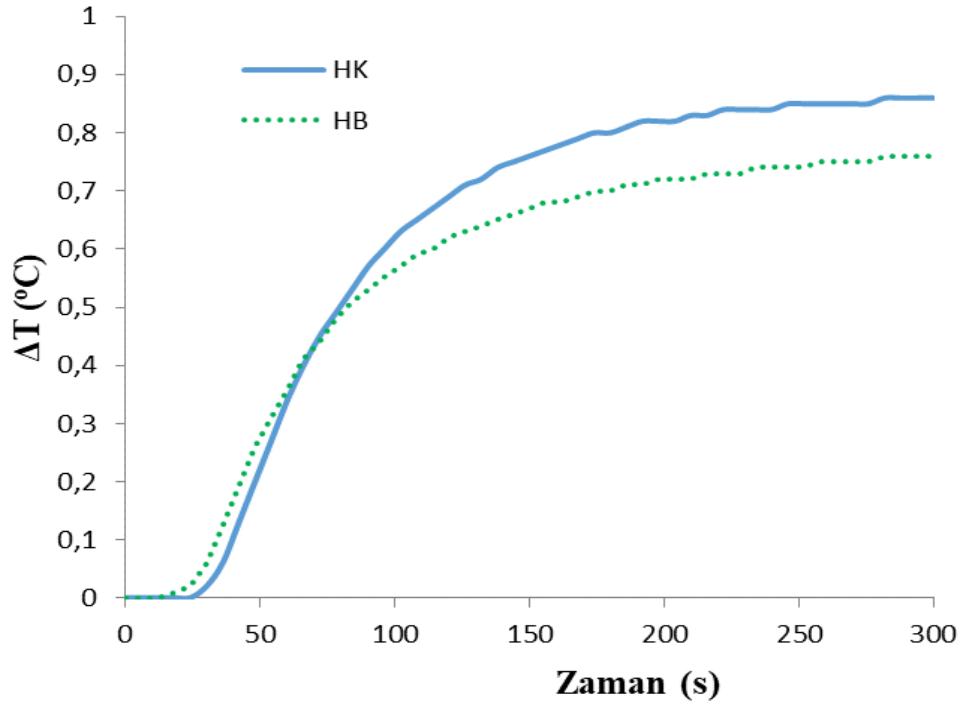


Şekil 5.13. T, TK ve TB için TG analiz grafikleri

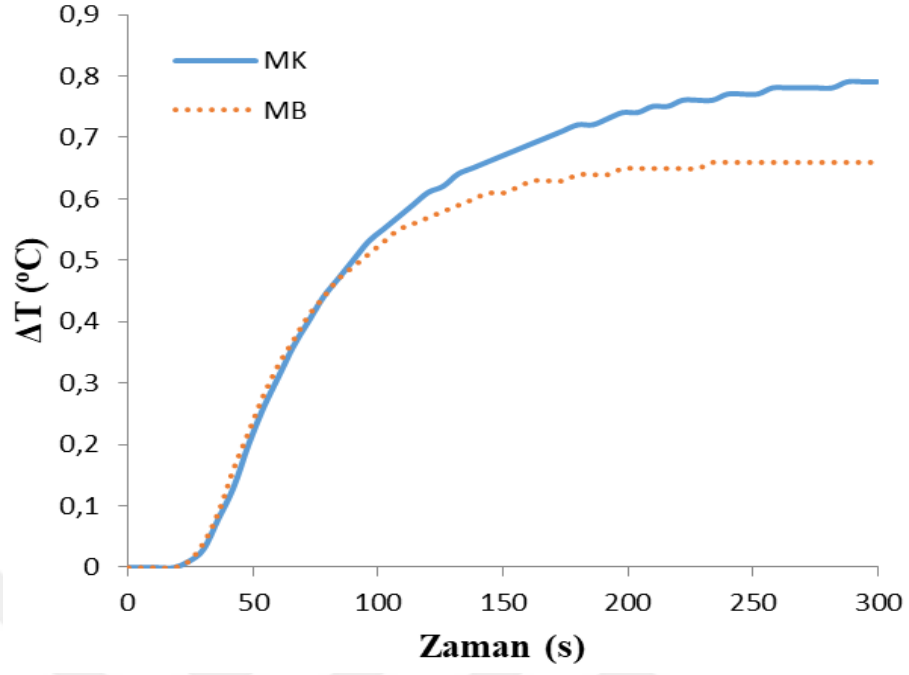
5.2.2. Bomba kalorimetre analizi

Yapılan analiz sonuçlarına göre tüm örneklerde bor eklenen kapsüllerin yanma sonucu açığa çıkan enerji miktarlarında anlamlı düşüşler gerçekleşmiştir (Şekil 5.14-5.15-5.16-

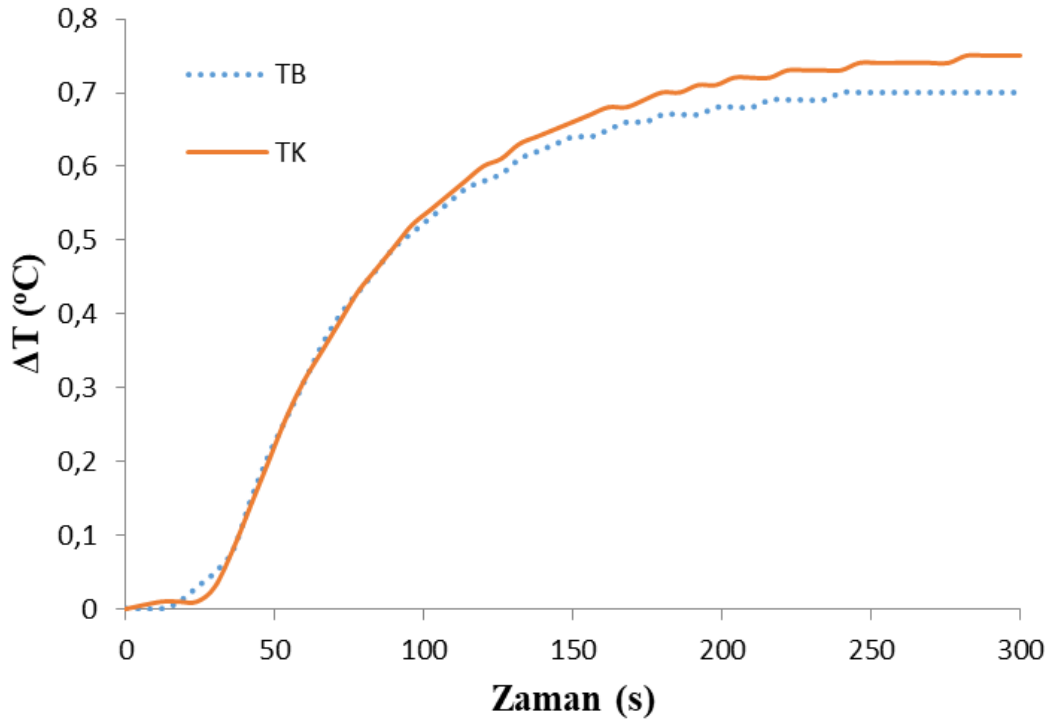
5.17). Bu durum izosiyanatlara duvar malzemesinde (mikrokapsül duvarı) bor eklenmesinin yanmayı geciktirici etki oluşturduğunu göstermektedir. Çekirdek eklenmeden üretilen mikrokapsüllerin ise yanma sonucu açığa çıkan ısı miktarlarında ciddi düşüşler gözlemlenmiştir. N-oktadekanın yanma sonucu elde edilen kalori değeri ise 6 744.3 kal.g⁻¹'dir. Yani çekirdekte n-oktadekanın bulunması yanma sonucu açığa çıkan ısıda önemli rol oynadığı görülmüştür. Fakat n-oktadekanın bor içeren duvar malzemesi ile kapsüllenmesi yanma sonucu açığa çıkan ısıyı 3 671- 4 210 kal.g⁻¹ aralığına indirmiştir. Yani %36.7- 43.4 oranında yanma ısısında azalma meydana gelmiştir. PU kabuklu ve n-oktadekan içeren bir mikrokapsül çalışmasında, yanma sonucu açığa çıkan ısı miktarı 34 kJg⁻¹'in üzerinde hesaplanmıştır (Sarier ve Onder, 2007). Bu çalışmada ise bor içeren kapsüller 15-18 kJg⁻¹ ve bor içermeyen kapsüller 17-21 kJg⁻¹ aralığında yanma sonucu ısı açığa çıkarmışlardır (Tablo 5.4).



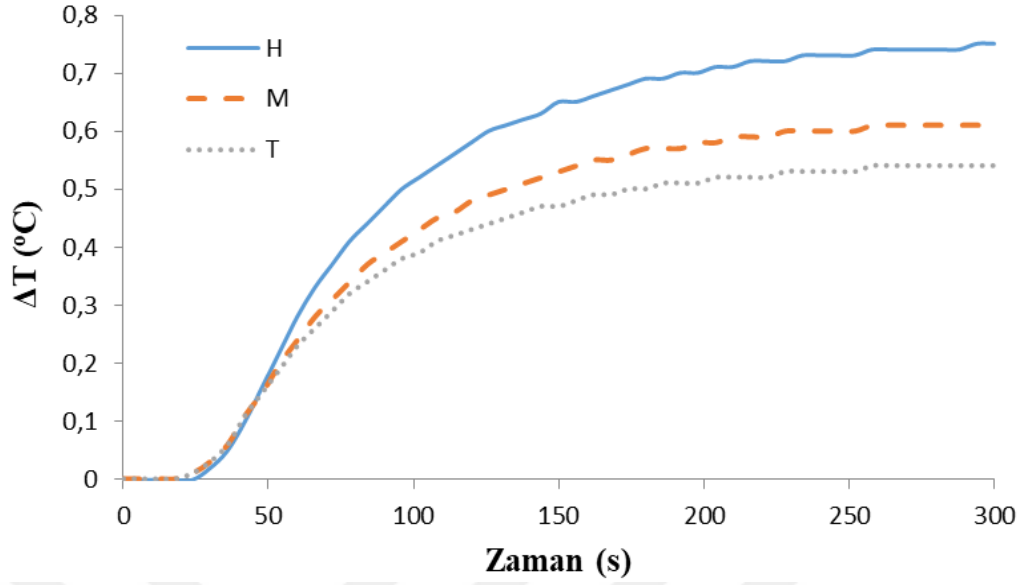
Şekil 5.14. HK ve HB için adyabatik kalorimetre bombası analiz grafikleri



Şekil 5.15. MK ve MB için adyabatik kalorimetre bombası analiz grafikleri



Şekil 5.16. TK ve TB için adyabatik kalorimetre bombası analiz grafikleri



Şekil 5.17. H, M ve T için adyabatik kalorimetre bombası analiz grafikleri

Tablo 5.4’de n-oktadekan içeren ve içermeyen mikrokapsüllerin oksijen ortamında yanma sonucu açığa çıkan ısı miktarları kal.g^{-1} ve Jg^{-1} olarak verilmiştir. Elde edilen veriler ışığında bor içeren kapsüllerin yanması sonucu açığa çıkan ısı miktarlarında azalmalar olduğu açıkça görülmektedir. Benzer şekilde TDI içeren kapsüllerin HDI içeren kapsüllere göre yanma enerjilerinde ciddi düşüşler kaydedilmiştir. Toplamda en düşük yanma enerjisine TDI ve bor içeren kapsüllerde ulaşılmıştır.

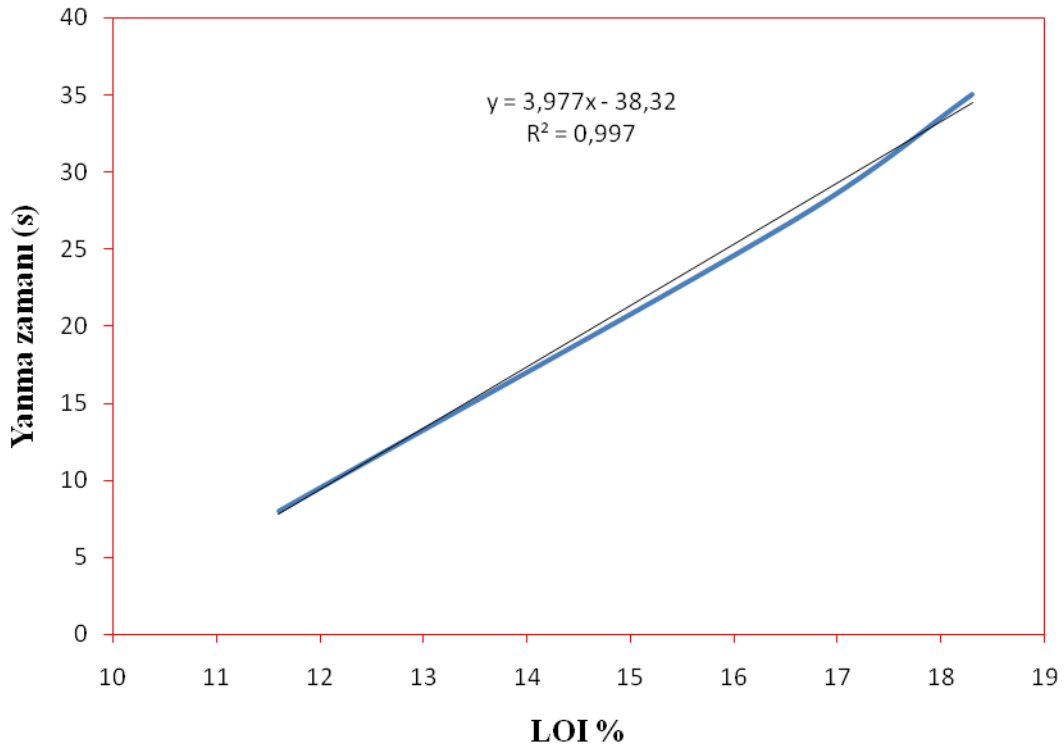
Tablo 5.4. Mikrokapsül örneklerinin yanma sonucu açığa çıkan ısı miktarları

Kapsüller	Yanma enerjileri (kal.g^{-1})	Yanma enerjileri (Jg^{-1})
HB	4 210.8	17 626.4
MB	3 819.4	15 988.0
TB	3 671.2	15 345.6
HK	4 953.1	20 733.7
MK	4 417.9	18 493.3

TK	4 103.5	17 177.3
H	1 034.9	4 332.1
M	3 436.3	14 384.4
T	760.6	3 183.9

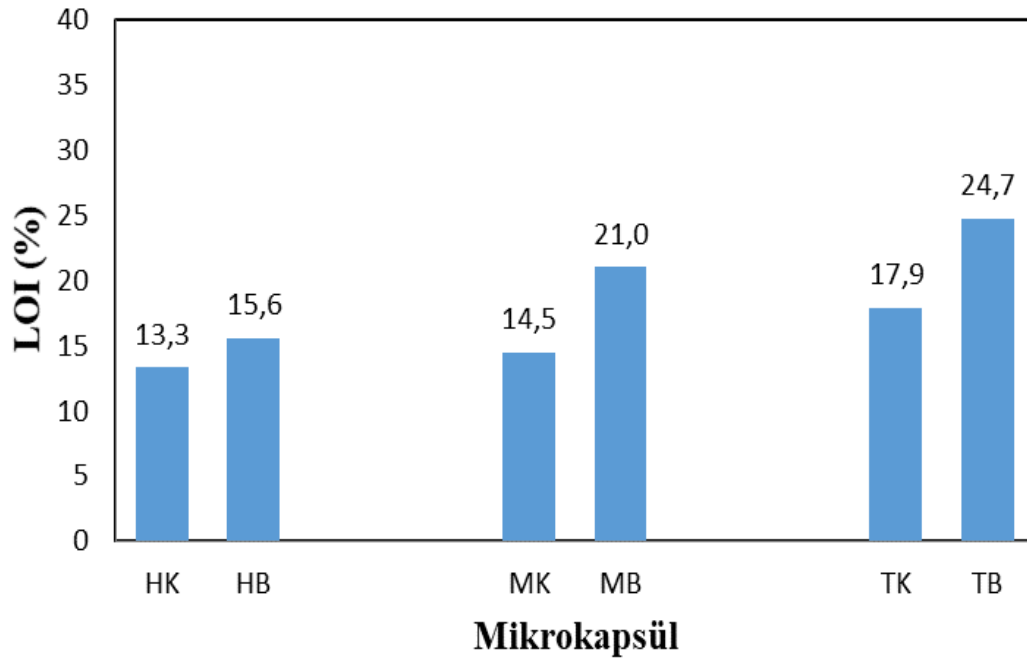
5.2.3. Yanma testi

Her test 30 mg malzeme kullanılarak 3'er kez tekrar edilmiştir. Sonuçlar elde edilen ölçümlerin ortalamasıdır. Şekil 5.18'deki grafik poliakrilonitril (PAN), polistiren (PS) ve toluenden 30 mg kullanılarak çizdirilmiştir (Madakbaş vd., 2013; Chen vd., 2022; Osterberg vd., 2015). Mikrokapsüllerin yanma zamanı ölçülmüş ve $y=3,977x-38,32$ denklemi kullanılarak kapsüllerin limit oksijen indeks (LOI%) değerleri hesaplanmıştır. LOI değerinin yüksek çıkması yanmaya karşı gösterilen dirence işaret etmektedir.

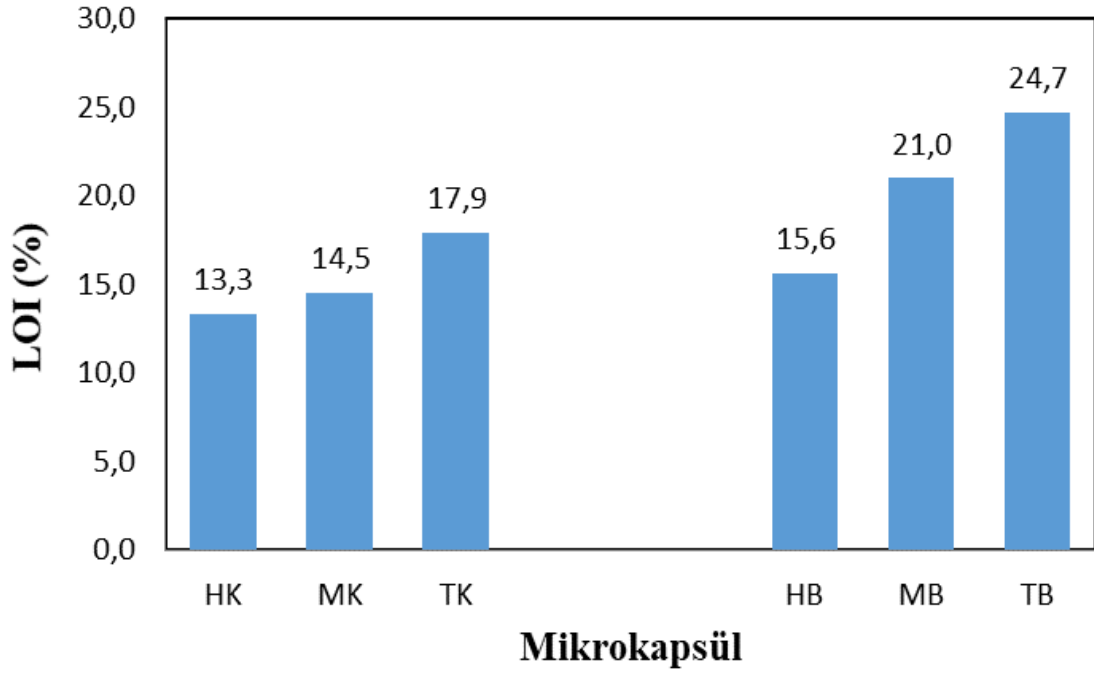


Şekil 5.18. Hipotetik olarak PVA, PS ve toluen kullanılarak çizilen LOI-yanma zamanı grafiği

Mikrokapsüllerin bor içeren ve içermeyen kapsül duvarları ile diizosiyanat türüne göre LOI% değerlerindeki artış ve azalışlar Şekil 5.19 ve Şekil 5.20’de sırayla verilmiştir. Bu sonuçlara göre Şekil 5.19’dan da anlaşıldığı üzere diizosiyanatlara bor eklenmesi sonucu elde edilen duvar malzemelerinin LOI değerlerinde anlamlı artışlar gözlemlenmiştir. Bu durum bor eklenmesinin yanmaya geciktirici etki ettiğini göstermektedir. Ayrıca diizosiyanat türündeki değişimler yanmada önemli rol oynamaktadır. TDI ile üretilen kapsüller en iyi yanma direnci gösterirken HDI ile üretilen kapsüller yanmaya karşı daha düşük direnç gösterdiği görülmüştür. Benzen halkasının varlığı malzemelere yanmazlık katma konusunda etkilidir. Yapılan mikrokapsül çalışmalarında TDI kullanılarak üretilen kapsüllerin yanmayı geciktirici özelliğe sahip olabileceği değerlendirilmiştir (Ni vd., 2009; Ni vd., 2010; Zhao vd., 2011).



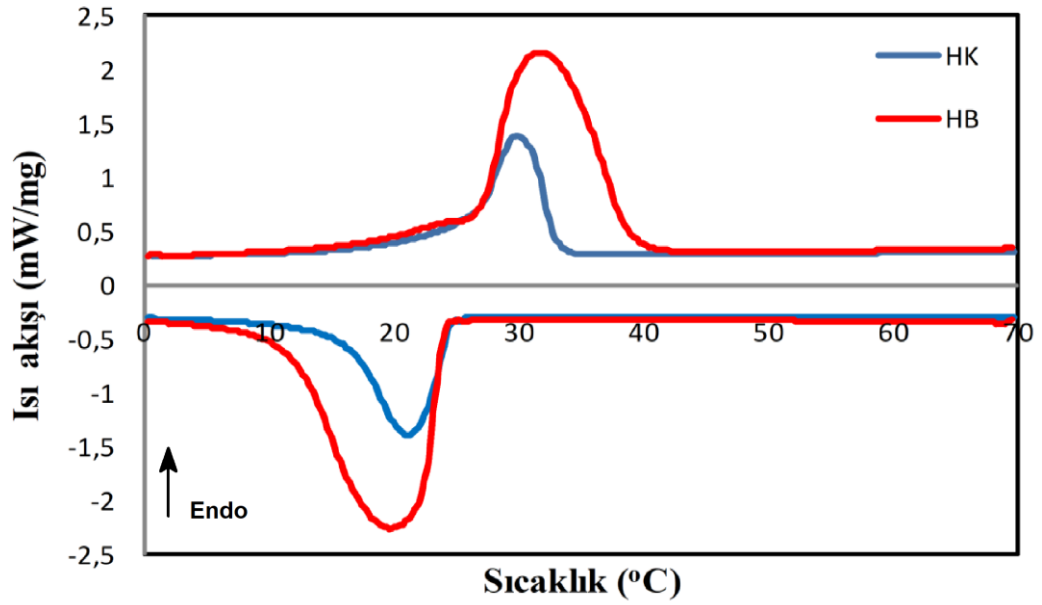
Şekil 5.19. PU kapsüllerin bor içeren ve bor içermeyen kapsül duvarlarına göre LOI değerleri kıyası



Şekil 5.20. PU kapsüllerin kapsül duvar malzemesi üretiminde kullanılan diizosiyanat türlerine göre LOI değerleri kıyası

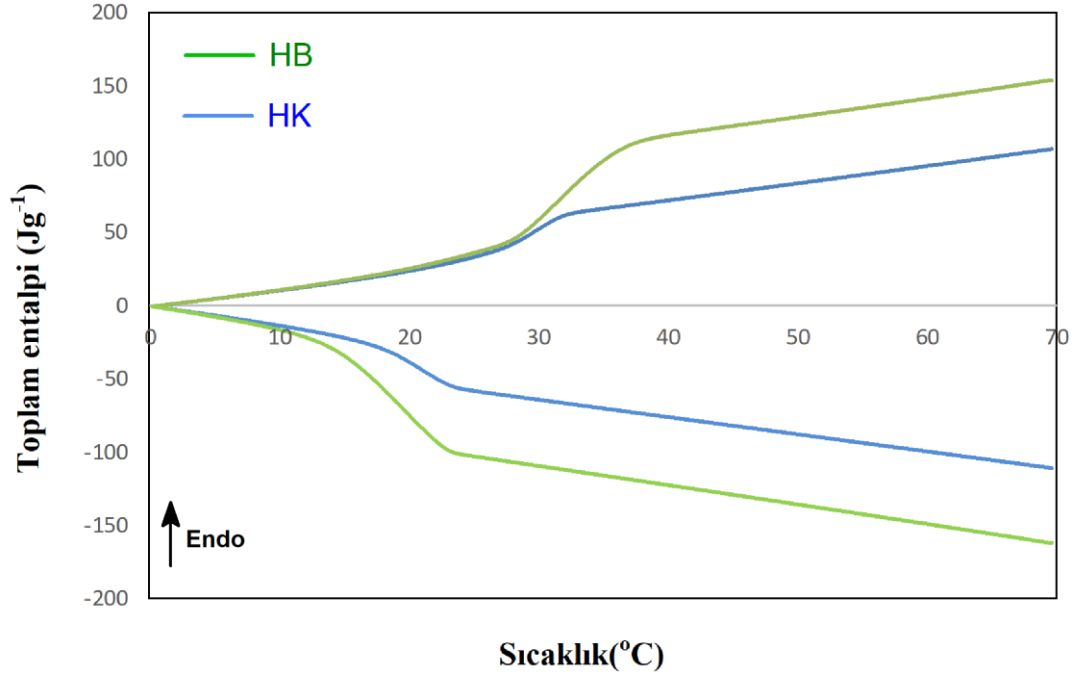
5.2.4. DSC analizi

Numunelerin DSC analizleri kimya bölümü polimer araştırma laboratuvarında alınmıştır. 0-70 °C aralığında yapılan analiz sonuçlarına göre bor eklenen kapsül örneklerinin eklenmeyenlere göre gizil ısı enerji depolama miktarlarında anlamlı artışlar gözlemlenmiştir. Şekil 5.21’de HB kapsülünün HK kapsülüne göre daha yüksek oranda gizil ısı enerjisi depolamaya sahip olduğu görülmüştür. HB ve HK kapsüllerinin erime entalpileri sırayla 75.4 Jg⁻¹ ve 54.4 Jg⁻¹’dir. DSC grafiği numunelerin aynı zamanda erime ve donma noktalarını göstermektedir. HB için erime ve donma noktaları sırayla 26.1 °C ve 24.8 °C’dir. Numunelerin erime ve donma noktalarında ciddi değişimler meydana gelmemiştir. Teoriksel olarak erime ve donma noktasının aynı olduğu düşünüldüğünde önemli miktarda değişim olmaması olumlu bir durumdur. Grafiklerde tek pik gözlenmesi safsızlığın olmadığını yani üretilen kapsüllerde tepkimeye girmeyen madde kalmadığına işaret etmektedir. Bu durum 6 kapsül örneği (HK, HB, MK, MB, TK, TB) içinde geçerlidir.



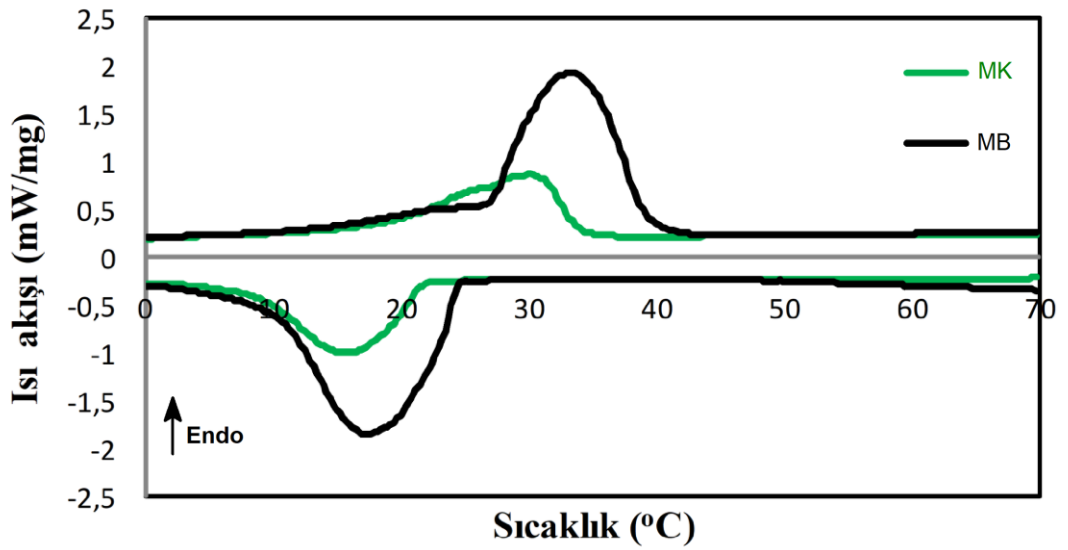
Şekil 5.21. HK ve HB kapsülleri için DSC termogramı

Toplam entalpi değeri kapsüllerin ilk andan son ana kadar aldıkları gizli ve duyulur ısı toplamıdır. Kapsüllerin toplam entalpi değerleri DSC'den elde edilen veriler kullanılarak çizdirilmiş ve Şekil 5.22'de verilmiştir. Analiz sonucunda HK için toplam erime ve donma entalpisi sırayla 107.3 Jg^{-1} ve -111.1 Jg^{-1} 'dir. HB için toplam erime ve donma entalpisi 154.4 Jg^{-1} ve -161.2 Jg^{-1} 'dir. Bu sonuçlara göre bor içeren HB kapsülü erime ve donma entalpisi baz alındığında daha fazla toplam entalpiye sahiptir.



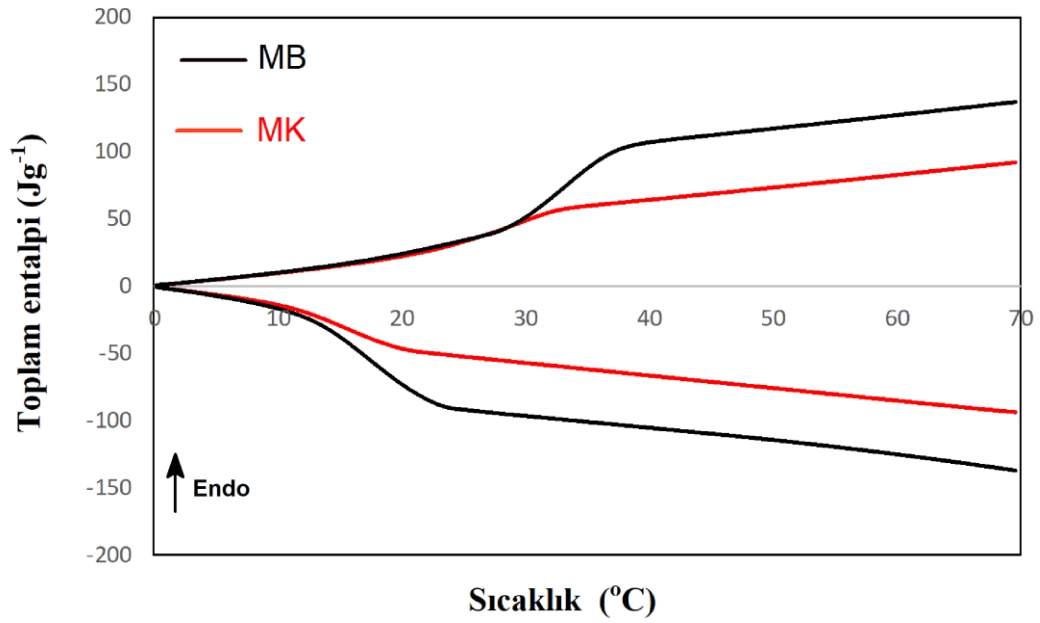
Şekil 5.22. HB ve HK için toplam entalpi grafiği

Şekil 5.23’de MK ve MB kapsüllerinin DSC termogramı verilmiştir. MK ve MB için erime entalpileri sırayla 75.6 Jg^{-1} ve 93.1 Jg^{-1} ’dir. Bor eklenen kapsül örneğinin erime ve donma entalpilerinin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Teoriksel olarak erime ve donma entalpisi aynı olsa da uygulamalarda genellikle küçük farklılıklar olmaktadır. MDI ile elde edilen kapsül örneklerinde de ortalama 3.0 Jg^{-1} değişim gerçekleşmiştir.



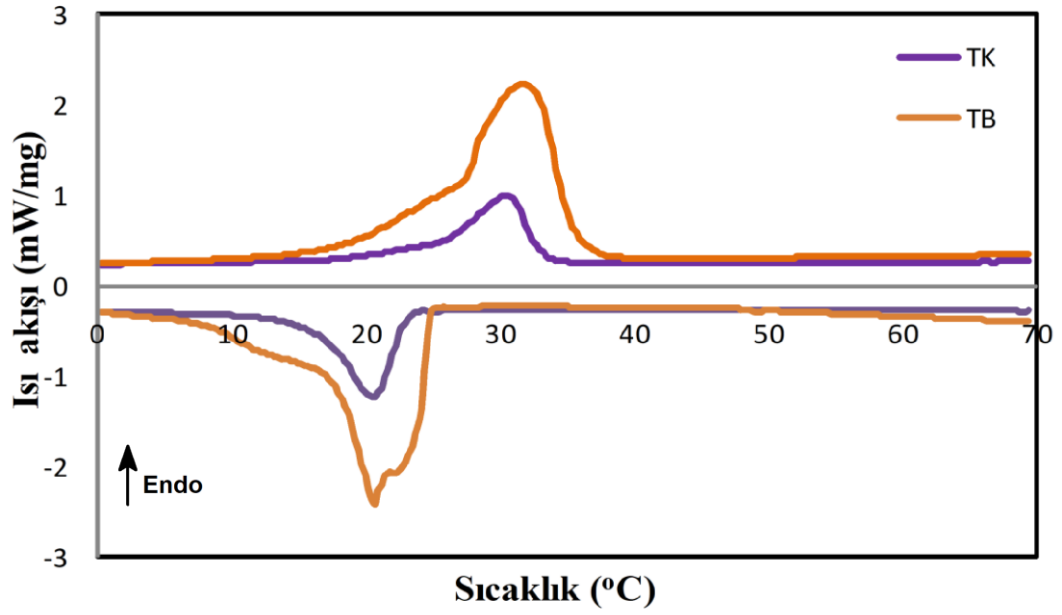
Şekil 5.23. MK ve MB kapsülleri için DSC termogramı

DSC'den alınan verilerle çizilen toplam entalpi grafiğine göre MK için toplam erime ve donma entalpisi sırayla 92.1 Jg^{-1} ve -93.9 Jg^{-1} 'dir. MB için toplam erime ve donma entalpisi 136.6 Jg^{-1} ve -136.5 Jg^{-1} 'dir. Bu sonuçlara göre bor içeren MB kapsülü erime ve donma entalpisi baz alındığında daha fazla toplam entalpiye sahiptir. Elde edilen grafik Şekil 5.24'de verilmiştir.



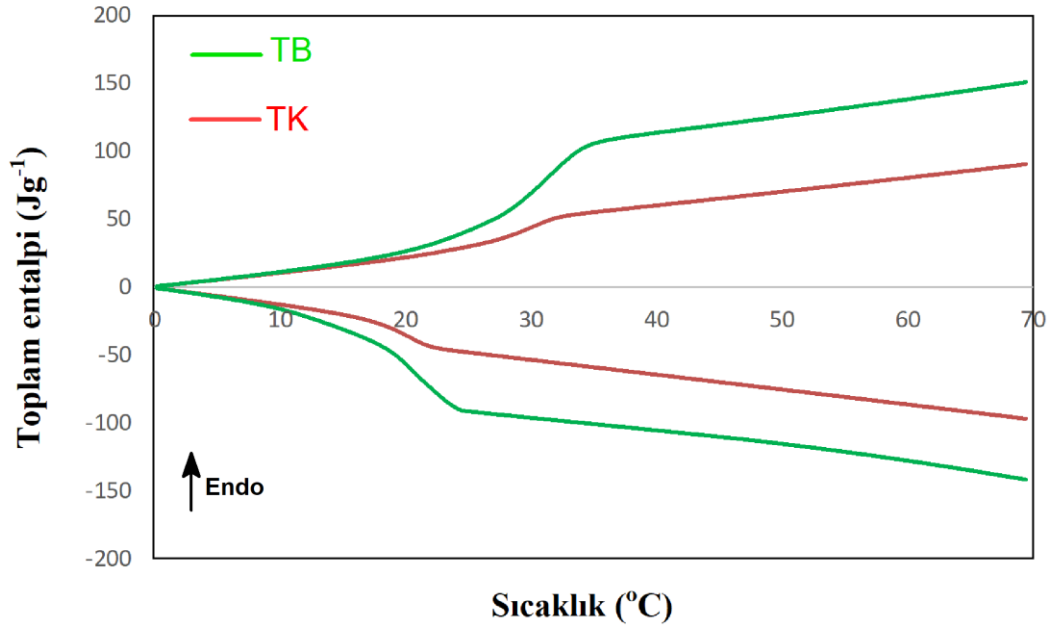
Şekil 5.24. MB ve MK için toplam entalpi grafiği

Şekil 5.25'de TDI ile elde edilen kapsül örneklerinin DSC termogramları verilmiştir. Diğer kapsül örneklerinde olduğu gibi bor eklenen kapsülün gizil enerji depolama miktarı yüksek çıkmıştır. Erimeye başlama (onset) ve donmaya başlama (end) sıcaklıklarında ciddi değişimler gerçekleşmemiştir. TK ve TB için erimeye başlama sıcaklığı $27.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $27.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir. Saf haldeki n-oktadekanın erimeye başlama sıcaklığı ise $28-30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığındadır. Kapsülleme işleminden sonra n-oktadekanın erimeye başlama sıcaklığında değişimler gözlenir (Zhu vd., 2019; Methaapanon vd., 2020; Li vd., 2022; Hu vd., 2022). Bu durum ısı iletkenliğinin değişiminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.25. TK ve TB kapsülleri için DSC termogramı

DSC'den alınan verilerle çizilen toplam entalpi grafiğine göre TK için toplam erime ve donma entalpisi sırayla 89.8 Jg^{-1} ve -96.6 Jg^{-1} 'dir. TB için toplam erime ve donma entalpisi 151.5 Jg^{-1} ve -141.0 Jg^{-1} 'dir. Bu sonuçlara göre bor içeren TB kapsülü erime ve donma entalpisi baz alındığında daha fazla toplam entalpiye sahiptir. Elde edilen grafik Şekil 5.26'de verilmiştir.



Şekil 5.26. MB ve MK için toplam entalpi grafiği

Tablo 5.5’de mikrokapsüllerin DSC analizi sonucu elde edilen entalpi değerleri ve erime-donma noktaları toplu olarak verilmiştir.

Tablo 5.5. Mikrokapsüllerin DSC ısı analizi sonucu elde edilen termal veriler

Kapsüller	HK	HB	MK	MB	TK	TB
Isınma						
Entalpisi (Jg ⁻¹)	54.4	75.4	75.6	93.1	76.5	94.3
Soğuma						
Entalpisi (Jg ⁻¹)	55.0	91.0	72.8	96.7	74.6	99.2
T (Onset)						
Isınma (°C)	26.0	26.1	26.8	26.7	27.1	27.3
T(Onset)						
Soğuma (°C)	24.8	24.8	25.3	24.9	25.9	25.6
Toplam						
Erime Entalpisi (Jg ⁻¹)	107.3	154.4	92.1	136.6	89.8	151.5
Toplam						
Donma Entalpisi (Jg ⁻¹)	111.1	161.2	93.9	136.5	96.6	141.0

6. SONUÇ ve ÖNERİLER

Çalışmada PU yapıda 9 farklı mikrokapsül sentezlenmiştir. Bu kapsüllerden 3 tanesi n-oktadekan çekirdek ve kapsül duvarında bor içeren ve referans kapsül olarak 6 tane n-oktadekan çekirdekli/çekirdeksiz EG içeren mikrokapsül örneğidir. PU kapsül duvarı HDI, MDI ve TDI kullanılarak üretilmiş olmak üzere 3 farklı diizosiyanat ile elde edilmiş olup kabuk oluşumu ara yüzey polimerizasyonu ile gerçekleşmiştir. Yüzey aktif madde ve katalizörün kullanıldığı çalışmada polimerleşmeler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. PU yapıdaki duvar malzemeye bor katkısının morfolojik ve ısı performans yönünden etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda yüzey morfolojisinin incelenmesi için SEM ve parçacık dağılım analizi yapılırken, ısı performansın araştırılması için TG analizi, adyabatik kalorimetre bombası, yanma testi ve DSC analizleri her örnek için yapılmıştır. Polimerleşme reaksiyonun aydınlatılması için ise FT-IR spektral analizi yapılmıştır.

Spektroskopi analiz sonuçlarından elde edilen verilerde $3200-3400\text{ cm}^{-1}$ aralığında geniş pik veren -OH grupları kaybolmuş ve yerine aynı bölgede daha dar pikler veren -NH grupları gözlemlenmiştir. $2200-2400\text{ cm}^{-1}$ aralığında pik veren -NCO grupları reaksiyon sonucu kaybolurken $1400-1440\text{ cm}^{-1}$, $1140-1170\text{ cm}^{-1}$ aralıklarında bor-oksijen (B-O) pikleri bor eklenen mikrokapsüllerde gözlemlenmiştir. Fakat 1400 cm^{-1} 'de B-O haricinde -CH ve CO piklerinin bulunması çakışmalara neden olmuş ve sadece $1140-1170\text{ cm}^{-1}$ piklerinden borun varlığı tespit edilebilmiştir. Ayrıca -OH piklerinin kaybolması da borik asitin reaksiyona girmesine işaret etmektedir. EG eklenen mikrokapsül örneklerinde 1060 'larda C-O-C eter pikleri de ayrıca gözlemlenmiştir.

SEM analizinde küresel morfolojiye sahip mikrokapsüller gözlenmektedir. Bor etkisinin araştırıldığı çalışmada bor eklenen kapsüllerin daha iyi küreselleşme gösterdiği ve yüzey görüntülerinde pozitif etkilerin olduğu fark edilmiştir. Çapraz bağlayıcının kullanılmadığı çalışmada çapraz bağlama özelliğine sahip borik asitin küreselleşmede olumlu katkısı olduğu anlaşılmıştır. PBD analizlerinde ise parçacıkların homojen olarak oluştuğu ve bor eklenen kapsüllerin parçacık büyüklüğünün $39-57\text{ }\mu\text{m}$ aralığında olduğu gözlemlenmiştir. Bor eklenmesinin parçacıkların büyüklük dağılımı bakımından homojenizasyonuna olumsuz etkide bulunmadığı anlaşılmaktadır.

Parçacıkların ısı davranışları incelendiğinde anlamlı sonuçlara ulaşılmıştır. Diizosiyanat türündeki değişim ve bor eklenmesinin mikrokapsüllerin ısı davranışlarında ciddi değişimlere neden olduğunu gözlemlediğimiz bu çalışmada TDI ile elde edilen mikroparçacıkların HDI ile elde edilen mikroparçacıklara göre daha iyi ısı davranış gösterdiği, aynı şekilde bor eklenerek elde edilen PU kabuklu mikrokapsüllerin EG eklenerek elde edilen PU kabuklu mikrokapsüllere göre ısı performansının daha iyi olduğu görülmüştür. Isı davranış bakımından en iyi sonuç ise TDI/bor mikroparçacıklarında elde edilmiştir. TG, bomba kalorimetre ve yanma testleri bu kapsamda birbiri ile uyumludur.

Kapsüllerin gizil enerji depolama yeteneklerine bakıldığında 94.3 Jg^{-1} ile TB en iyi ısıtma entalpisine sahipken bor eklenmeyen HK mikrokapsülü 54.4 Jg^{-1} ile en düşük gizil ısıtma entalpisine sahiptir. Çekirdek malzemenin erime onset sıcaklıkları $26.0\text{-}27.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında değişirken donma onset sıcaklıkları $24.8\text{-}25.9 \text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında bulunmuştur. Saf halde $28\text{-}30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erime noktasına sahip n-oktadekanın kapsüllendikten sonra erime ve donma sıcaklıklarında ısı iletkenlikten kaynaklı olarak değişimler meydana gelebilmektedir.

Sonuç olarak, bu çalışma ile ara yüzey polimerizasyonu ile oda şartlarında gerçekleşen bor katkılı, ısı performansı geliştirilmiş yeni nesil küresel yapıda PU mikrokapsüller üretilmiştir. Elde edilen mikrokapsüller $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar bozunmadan kaldıklarından dolayı endüstride ısı işlemlerin uygulandığı alanlarda kullanılabilirler. Bu alanlar polietilen ve polipropilen gibi düşük sıcaklıklarda işlenebilen ancak kullanımları sırasında $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıyla karşılaşabilen boya, asfalt ve beton türevi inşaat malzemelerine uygulanabilir. Ayrıca geliştirilen kapsüller oda şartlarında kolay uygulanabilir sentez yöntemi ile literatüre katkı sağlanmış ve bor içeren yeni küresel kapsüllerin üretilmesine kapı aralamıştır. Üretilen kapsüllerde çekirdek malzemesi n-dodekan gibi daha düşük erime noktasına sahip alifatik hidrokarbonlar ile değiştirilerek soğutma uygulamalarında kullanılabilir mikrokapsüllere de ulaşılabilir. Ayrıca tekstilde özel yöntemler uygulanarak bu kapsüller liflere tutundurulabilir ve ısı performansı yüksek tekstil malzemeleri üretilmesi değerlendirilebilir.

Çalışmada çekirdek malzemesinin bozunma sıcaklığı mikrokapsüllerin bozunma başlangıç sıcaklığını da etkilediğinden yüksek sıcaklıklarda dayanım özelliği elde

edilememiştir. Kabuk malzeme n-oktadekandan kaynaklı bozunmaya küçük ölçüde direnebilmiş ve küçük oranda yükseltebilmiştir. Bu çalışmada n-oktadekan kullanılmış ve kapsüllendikten sonra bozunma sıcaklığı ortalama 180-200 °C civarındadır. Bu durum üretilen kapsüllerin 180 °C'den sonra kullanılamayacağını göstermektedir. Yani kapsüller seramik, tuğla yapımı gibi ısı işlemlerin yüksek olduğu endüstriyel uygulamalarda üretim prosesinde eklenememektedirler. Ayrıca mikrokapsüller mikron boyutunda olduklarından dolayı kabukları ince ve küçük parçacıklardır. Bu yüzden yüksek basınçlara karşı dayanıksızdırlar. Çalışmanın bu yönde geliştirilebilmesi için mekanik dayanım testlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Fakat ülkemizde bu testleri uygulayabilmek için herhangi bir merkez bulunmamaktadır. Mikrokapsüllerin bir diğer dezavantajı ise mikrokapsül doğası gereği iç yüzeyinde reaksiyona girmeyen az da olsa fonksiyonel gruplar barındırmaktadır. Kırılan kapsüller bu noktada az da olsa toksik etkiye neden olabilirler. Ayrıca dış yüzeyinde fonksiyonel gruplar barındırmaması tekstil uygulamalarında liflerin yüzeyine kapsüllerin yapışmasını zorlaştırmakta ve bu durum mikrokapsüllerin tekstile uygulanmasını zorlaştırmaktadır. Kapsüllerin saydam olmaması fotokromik uygulamalarda kullanılamayacağını da göstermektedir.

7. KAYNAKLAR

- Abhat, A., 1983. Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials. *Solar Energy*, 30 (4), 313–331.
- Akçay, M., 2006. Isıl Enerji Depolama Amaçlı Bazı Polimer/Yağ Asidi Karışımlarının Hazırlanması ve Isıl Özelliklerinin Belirlenmesi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Tokat.
- Akpınar S., 2015. Synthesis and Characterization of Boron Containing Polymers, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Aksoy, K., Alkan, C., 2016. Kompleks Koaservasyon Metoduyla Kitosan-Poli(vinil alkol) Duvarlı N-hekzadekan Çekirdekli Mikrokapsüllerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. *SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20(2), 290-297.
- Alay, S., 2010. Isıl Enerji Depolama Özellikli Mikrokapsüller İçeren Akıllı Tekstil Ürünlerinin Geliştirilmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, s202, Isparta.
- Alizadegan, F., Pazokifard, S., Mirabedini, S. M., Danaei, M., Farnood, R., 2017. Polyurethane-based microcapsules containing reactive isocyanate compounds: Study on preparation procedure and solvent replacement. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 529, 750–759.
- Alkan, C., Günther, E., Hiebler, S., Ensari, Ö. F., Kahraman, D., 2012. Polyurethanes as solid-solid phase change materials for thermal energy storage. *Solar Energy*, 86(6), 1761–1769.
- Alkan, C., Kaya, K. ve Sarı, A., 2009. Preparation, Thermal Properties and Thermal Reliability of Form-Stable Paraffin/Polypropylene Composite for Thermal Energy Storage. *J Polym Environ* 17, 254.
- Alkan, C., Sarı, A., Karaipekli, A., 2011. Preparation, thermal properties and thermal reliability of microencapsulated n-eicosane as novel phase change material for thermal energy storage, *Energy Conversion and Management*, 52, 1, 687-692.

- Cemil Alkan, Ahmet Sarı, Ali Karaipekli, Orhan Uzun, 2009. Preparation, characterization, and thermal properties of microencapsulated phase change material for thermal energy storage, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93, 1,143-147.
- Alkan, M., Doğan, M., Turhan, Y., 2010. Nano boroksit üretimi, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü BOREN, Proje No: 2010.Ç0259.
- Allport, D.C., Gilbert, D.S., Outterside, S.M., 2003. MDI and TDI: Safety, Health and the Environment, 1, 12-23.
- Al-Shannaq, R., Kurdi, J., Al-Muhtaseb, S., Dickinson, M., Farid, M., 2015. Supercooling elimination of phase change materials (PCMs) microcapsules, *Energy*, 87, 654-662.
- Altun-Anayurt, R., Alay-Aksoy, S., Alkan, C., Demirbag, S., ve Tözüm, M. S., 2019. Development of thermo-regulating fabrics using PCM microcapsules with poly(methyl methacrylate-co-2-hydroxy ethyl methacrylate) shell and n-alkane core. *International Journal of Clothing Science and Technology*, 31(1), 65–79.
- Aydın H., 2011. Lityum-İyon Polimer Pillerinde Kullanım Amaçlı Bor İçerikli Polimer Elektrolitlerin Üretilmesi, İTÜ, Fenbilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Beglarigale, A., Eyice, D., Seki, Y., Yalçınkaya, Ç., Çopuroğlu, O., Yazıcı, H., 2021. Sodium silicate/polyurethane microcapsules synthesized for enhancing self-healing ability of cementitious materials: Optimization of stirring speeds and evaluation of self-healing efficiency. *Journal of Building Engineering*, 39.
- Beglarigale, A., Seki, Y., Demir, N.Y., Yazıcı, H., 2013. Sodium silicate/polyurethane microcapsules used for self-healing in cementitious materials: Monomer optimization, characterization, and fracture behavior, construction and bulding materials, 162, 57-64.
- Blender, R.J., 1965. *Handbook of Foamed Plastics*, Lake Publishing Corporation; Illinois, USA.

- Braun, U., Schartel, B., Fichera, M., Jäger, C., 2007. Flame retardancy mechanisms of aluminium, phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide, *Polymer Degradation and Stability*, 92(8), 1528-1545.
- Cai, C., Ouyang, X., Zhou, L., Liu, G., Wang, Y., Zhu, G., Yao, J., Militky, J., Venkataraman, M., Zhang, G., 2020. Co-solvent free interfacial polycondensation and properties of polyurea PCM microcapsules with dodecanol dodecanoate as core material. *Solar Energy*, 199, 721–730.
- Castro, P.F.D., Shchukin D.G., 2015. New polyurethane/docosane microcapsules as phase change materials for thermal energy storage, *European Journal*, 21 (31), 11174-11179.
- Chen K., Zhou J., Che X., Zhao R., Gao Q., 2020. One-step synthesis of core shell cellulose-silica/n-octadecane microcapsules and their application in waterborne self-healing multiple protective fabric coatings, *Journal of Colloid and Interface Science*, 566, 401-410.
- Chen, X., Huo, L., Jiao, C., Li, S., 2013. TG-FTIR characterization of volatile compounds from flame retardant polyurethane foams materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, 186–191.
- Chen Q, Zhang J., Li J., Sun J., Xu B., Li H., Gu X., Zhang S., 2022. Synthesis of a novel triazine-based intumescent flame retardant and its effects on the fire performance of expanded polystyrene foams, *Polymer Degradation and Stability*, 203, 110079.
- Cho, J.S., Kwon, A., Cho, C.G., 2002. Microencapsulation of Octadecane as a Phase Change Material by Interfacial Polymerization in a Emulsion System. *Colloid Polymer Science*, 280, 260-266.
- Çoşkun H., 2022. Lavanta Kokusu İçeren Mikrokapsüllerin Pamuklu Kumaşlara Aktarılması Ve Kumaşların Yıkama Performansları, Uşak Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Uşak.

- De Souza Rodrigues, V. H., Estêvão Carrara, A., Rossi, S. S., Mattos Silva, L., de Cássia Lazzarini Dutra, R., & Dutra, J. C. N., 2019. Synthesis, characterization and qualitative assessment of self-healing capacity of PU microcapsules containing TDI and IPDI as a core agent. *Materials Today Communications*, 21.
- Dırak, S., 2011. Eti Maden Müdürlüğü Kırka Bor İşletmesi Bor Endüstri Atıklarında Eser Elementlerin Tayini ve Lityumun Kazanılması, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, s83, Kütahya.
- Dinçer, İ., Dost, S., 1996. A perspective on Thermal Energy Storage Systems for Solar Energy Applications. *International Journal of Energy Research*, 20 (6), 547-557.
- Du, J., Ibasetta, N., Guichardon, P., 2022. Characterization of polyurea microcapsules synthesized with an isocyanate of low toxicity and eco-friendly esters via microfluidics: Shape, shell thickness, morphology and encapsulation efficiency, *Chemical Engineering Research and Design*, 182, 256–272.
- Dubey, R., Shami, T.C., Bhasker Rao, K.U., 2009. Microencapsulation Technology and Applications. *Defence Science Journal*, 59(1), 82-95.
- Emel, Ö. ve Nihal, S., 2004. Improving Thermal Regulation Functions of Textiles, 4. Autex World Textile Conference, 22-24 Haziran, s. 12-13, Roubaix.
- Erkan, G., 2008. Bazı Antifungal Ajanların Mikrokapsülasyonu ve Tekstil Materyallerine Aplikasyonu. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İzmir.
- Erzin, F., Konuklu, Y., 2021. Facile synthesis of resorcinol-melamine-formaldehyde microcapsules containing hexadecane for thermal energy storage, *Journal of Energy Storage*, 44, 103285.
- Fan W., Li W., Zhang Y., Wang W., Zhang X., Song L., Liu X., 2017. Cooperative self-healing performance of shape memory polyurethane and Alodine-containing microcapsules, *RCS Advances*, 7, 46778.

- Fathabadi, H.F., Javidi, M., 2021. Self-healing and corrosion performance of polyurethane coating containing polyurethane microcapsules, Research Square, Shiraz University, 18, 1365–1378.
- Feczko, T., Kardos, A.F., Németh, B. Trif, L., 2014. Microencapsulation of n-hexadecane phase change material by ethyl cellulose polymer. Polym. Bull. 71, 3289–3304.
- Felix De Castro, P. ve Shchukin, D.G., 2015. New Polyurethane/Docosane Microcapsules as Phase-Change Materials for Thermal Energy Storage. Chemistry- A European Journal, 21(31), 11174–11179.
- Fu, Y., He, H., Liu, R., Zhu, L., Xia, Y., Qiu, J., 2019. Preparation and performance of a BTDA-modified polyurea microcapsule for encapsulating avermectin. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 183, 110400.
- Gao, W., Wang, S., Meng, F., Wang, Y., Ma, H., 2016. Microencapsulated ammonium polyphosphate with boron-modified phenolic resin. J. Appl. Polym. Sci. 133 (30) 43720.
- Gaudin, F., Sintez-Zydowicz, N., 2008. Core-shell biocompatible polyurethane nanocapsules obtained by interfacial step polymerisation in miniemulsion. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 331(1-2), 133-142.
- Genç, E., 2016. Tekstil Uygulamaları İçin Fonksiyonel Duvarlı Mikrokapsül Üretimi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, s137, Isparta.
- Ghosh, S.K., 2006. Functional Coatings by Polymer Microencapsulation, Wiley-Vch, Weinheim, 357.
- Green, B.K., Lowell, S., 1957. Oil-containing microscopic capsules and method of making them. U.S. Patent No. 2,800, 457. Washington D.C., U.S.

- Günsal, Ç., 2007. Tekstil Malzemelerine Yanmazlık Özelliğinin Kazandırılması. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, s196, Ankara.
- Haghighy, M., Mirabedini, S. M., Yeganeh, H., 2016. Microcapsules containing multi-functional reactive isocyanate-terminated polyurethane prepolymer as a healing agent. Part 1: synthesis and optimization of reaction conditions. *Journal of Materials Science*, 51(6), 3056–3068.
- Hawthorne, M.F., ve Maderna, A., 1999. Biomedical Polyhedral Borane Chemistry, *Chem. Rev.* 99(12), 3421-3434.
- He, R., Wang, J., Wang, X., Li, W., Zhang, X. 2018. Fabrication and characterization of core-shell novel PU microcapsule using TDI trimer for release system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 550, 138–144.
- Himran, S., Suwondo, A., Mansoori, G., 1994. Characterization of alkanes and paraffin waxes for application as phase change energy storage medium. *Energy Sources*, 16, 117-128.
- Hong, K. ve Park, S., 1999(a). Preparation of polyurethane microcapsules with different soft segments and their characteristics. In *Reactive & Functional Polymers* 42(3), 193-200.
- Hong, K. ve Park, S., 1999(b). Preparation of polyurea microcapsules with different composition ratios: structures and thermal properties. In *Materials Science and Engineering*, 272(2), 418-421.
- Hong, K. ve Park, S., 2000. Characterization of ovalbumin-containing polyurethane microcapsules with different structures, *Polymer Testing*, 19(8), 975–984.
- Hu P., Feng Y., Li Q., Lin C., Ning Y., Li Y., Yu L., Cao Z., Zeng J., 2022. Preparation and characterization of n-octadecane / calcium fluoride microencapsulated phase change materials, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 237, 111571.

- Hu X., Wang H., Zhou Z., Chen, Hong M., Fu H., 2022. Novel core-shell double microcapsules synthesize via inverse Pickering emulsion polymerization for self-healing of epoxy resin compounds, *Reactive and Functional Polymers*, 177, 105317.
- Jiao, L., Xiao, H., Wang, Q., Sun, J., 2013. Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and the volatile products analysis with TG-FTIR-MS. *Polymer Degradation and Stability*, 98(12), 2687–2696.
- Jäkle, F., 2005. Borylated Polyolefins and their Applications., *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 15(3), 293-307.
- Kardar P., 2015. Preparation of polyurethane microcapsules with different polyols component for encapsulation of isophorone diisocyanate healing agent, *Progress in Organic Coatings*, 89, 271-276.
- Keskin, S. A., Kol, H. S., 2022. Effects of Manufacturing Conditions on the Properties of Boric Acid/Melamine-Urea-Formaldehyde Microcapsules Prepared By in situ Polymerization: Its Inhibition Behavior on Wood Destroying Fungi. *BioResources*, 17(4), 6789-6803.
- Koh, E.; Kim, N.K.; Shin, J.; Kim, Y.W., 2014. Polyurethane microcapsules for self-healing paint coatings. *RSC Adv.*, 4, 16214–16223.
- Kök, M., 2006. DSC ile Termal İletkenlik Ölçümü ve Uygulamaları, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, s40, Elazığ.
- Lai, S., He, Y., Xiong, D., Wang, Y., Xiao, K., Yan, Z., Zhang, H., 2021. Fabrication and property regulation of small-size polyamine microcapsules via integrating microfluidic t-junction and interfacial polymerization. *Materials*, 14(7), 1800.
- Lane, G.A., 1983. *Solar Heat Storage: Latent Heat Materials*, Vol. I. Boca Raton, Florida: Crc Press.
- Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre M., Lopez-Cuesta, J., M., Dubois P., 2009. New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to

- nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 63 (3):100-125.
- Lashgari, S., Arabi, H., Mahdavian, A.R., Ambrogio, V., 2017. Thermal and morphological studies on novel PCM microcapsules containing n-hexadecane as the core in a flexible shell, *Applied Energy*, 190, 612-622.
- Li, H., Chen, S., Li, Z., Feng, Y., Zhang, M., 2020. Preparation of PU/GO hybrid wall microcapsules and their self-lubricating properties for epoxy composites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 596.
- Li, P., Zou, F., Wang, X., Kamal Alebeid, O., Zhao, T., 2022. In-situ deposition preparation of n-octadecane/Silica/Polydopamine-doped polypyrrole microcapsules for photothermal conversion and thermal energy storage of full-spectrum solar radiation. *Solar Energy*, 240(1), 388–398.
- Li, X., Li, H., Li, Z., Ji, J., Chen, S., Zhang, M., Zhang, B., 2022, Preparation of double-walled polysulfone/graphene oxide microcapsules with high thermal stability and their application in self-lubricating polyamide, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 635, 128111.
- Li X., Li X., Zhao Y., Li Q., Wang J., Kang M., 2022. Controllable preparation of isophorone diisocyanate microcapsules with silica/polyurea hybrid shells and application in self-healing epoxy coatings, *Progress in Organic Coatings*, 163.
- Li, Y., Zhao, L., Wang, H., Li, B., 2019. Microencapsulated -octadecane with TiO₂-doped silk fibroin shell for thermal energy storage and UV-shielding. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 134, 97–104.
- Liu X., Zheng H., Li G., Li H., Zhang P., Tong W., Gao C., 2017. Fabrication of polyurethane microcapsules with different shapes and their influence on cellular internalization, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 158, 675-681.
- Lone, S., Lee, H.M. Kim, G. M., Koh, W., Cheong, W., 2013. Facile and highly efficient microencapsulation of a phase change material using tubular

- microfluidics, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 422, 61-67.
- Ma Y., Li Z., Wang H., Li H., 2019. Synthesis and optimization of polyurethane microcapsules containing [BMIm]PF₆ ionic liquid lubricant, *Journal of Colloid and Interface Science*, 534, 469-479,
- Mao, Y., Gong, J., Zhu, M., Ito, H., 2018. Excellent thermal stability P(BeA-co-MMA) microcapsules with high thermal energy storage capacity, *Polymer*, 150, 267-274.
- Mačiulytė, S., Gutauskienė, G., Niedritis, J., Kochanė, T., 2017. Saulutė Budrienė PVA and various diisocyanates based poly(urethane–urea) microcapsules for encapsulation of enzyme in water/butyl acetate emulsion: synthesis and study. *Chemija*, 28(1), 74-84.
- Madakbaş S., Çakmakçı E., Kahraman M.V., 2013. Preparation and thermal properties of polyacrylonitrile/hexagonal boron nitride composites, *Thermochimica Acta*, 552, 1–4.
- Mattila, H.R., 2006. *Intelligent Textiles And Clothing*. Woodhead Publishing In Textiles, 506, Cambridge, England.
- Martín, C., Hunt, B. J., Ebdon, J. R., Ronda, J. C., Cádiz, V., 2006. Synthesis, crosslinking and flame retardance of polymers of boron-containing difunctional styrenic monomers. *Reactive and Functional Polymers*, 66(10), 1047–1054.
- Methaapanon R., Kornbongkotmas S., Ataboonwongse C., Soottitantawat A., 2020. Microencapsulation of n-octadecane and methyl palmitate phase change materials in silica by spray drying process, *Powder Technology*, 361, 910-916.
- Mohaddes, F., Islam, S., Shanks, R., Fergusson, M., Wang, L., Padhye, R., 2014. Modification and evaluation of thermal properties of melamine-formaldehyde/n-eicosane microcapsules for thermo-regulation applications. *Appl Therm Eng.* 71, 11-15.

- Mouritz, A. P. and Gibson, A. G., 2007. Fire Properties of Polymer Composite Materials, Springer, Dordrecht, ISBN: 9781402053566.
- Mostashari, S. M. ve Mostashari, S. Z., 2005. Thermogravimetry review of the synergism between the sodium polymetaphosphate and boric acid used as a flameretardant for cotton fabrics.”, Cellulose Chemistry and Technology 42(4-6), 241- 246.
- Naikwadi, A.T., Samui, A.B., Mahanwar, P.A., 2020. Melamine-formaldehyde microencapsulated n-Tetracosane phase change material for solar thermal energy storage in coating. Sol Energy Mater Sol Cells. 215, 110676.
- Naumann, D., Helm, D., Labischinski, H., Giesbrecht, P., 1991. The characterization of microorganisms by Fourier-transform infrared spectroscopy. In: Modern Techniques for Rapid Microbiological Analysis, Nelson WH (chief ed.) VCH, New York. US.
- Nejman, A., Goetzendorf-Grabowska, B., 2013. Heat balance of textile materials modified with the mixtures of PCM microcapsules, Thermochimica Acta, 569, 144-150.
- Nelson G., 2002. Application of Microencapsulation in Textiles, International Journal of Pharmaceutics, 242(1-2), 55–62.
- Ni, J., Song, L., Hu, Y., Zhang, P., Xing, W., 2009. Preparation and characterization of microencapsulated ammonium polyphosphate with polyurethane shell by in situ polymerization and its flame retardance in polyurethane. Polymers for Advanced Technologies, 20(12), 999–1005.
- Ni, J., Tai, Q., Lu, H., Hu, Y., Song, L., 2010. Microencapsulated ammonium polyphosphate with polyurethane shell: Preparation, characterization, and its flame retardance in polyurethane. Polymers for Advanced Technologies, 21(6), 392–400.

- Ning, Y., Guo, S., 2000. Frame-retardant and smoke-suppressant properties of zincborate and aluminum trihydrate-filled rigid PVC, *Journal of Applied Polymer Science* 77(14), 3119-3127.
- Osterberg P. M., Niemeier J. K., Welch C.J., Hawkins J.M., Martinelli J.R., Johnson T.E., Root T.W., Stahl S.S., 2015. Experimental Limiting Oxygen Concentrations for Nine Organic Solvents at Temperatures and Pressures Relevant to Aerobic Oxidations in the Pharmaceutical Industry, *Organic Process Research and Development*, 19, 1537–1543.
- Özcan, G., 2002. Örme Kumaş Yapısının Güç Tutuşma Özelliklerine Etkisi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, s158, İstanbul.
- Özkayalar, S., Alay Aksoy, S., 2018. Application of The Microcapsules with Reactive Shell to Modified Cotton Fabrics. 8th International İstanbul Textile Conference-Evolution Technical Textile (ETT2018), April 14-16, İstanbul.
- Patil, D.K., Agrawal, D.S., Mahire, R.R., More, D.H., 2015. Synthesis, Characterization, and Controlled Release Study of Polyurea Microcapsules Containing Metribuzin Herbicide. *Russian Journal Of Applied Chemistry*, 88, 1692–1700.
- Pawlowski, K., Schartel, B., Fichera, M., Jager, C., 2010. Flame retardancy mechanisms of bisphenol A bis(diphenyl phosphate) in combination with zinc borate in bisphenol a polycarbonate/ acrylonitrile-butadiene-styrene blends, *Thermochimica Acta* 498(1-2), 92-99.
- Qiu, X., Li, W., Song, G., Chu, X., Tang, G., 2012. Microencapsulated n-octadecane with different methylmethacrylate-based copolymer shells as phase change materials for thermal energy storage, *Energy*, 46(1), 188-199.
- Radulova, G.M., Slavova, T.G., Kralchevsky, P.A., Basheva, E.S., Marinova, K.G., Danov, K.D., 2018. Encapsulation of oils and fragrances by core-in-shell structures from silica particles, polymers and surfactants: The brick-and-mortar concept, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 559, 351-364.

- Rodrigues, C.S.N., 2010. Microencapsulation of Perfumes for Application in Textile Industry. Doktora Tezi, Universidade Do Porto, Kimya Mühendisliği, Portekiz.
- Rodrigues da Cruz, M.C., Andreotti Dagostin, J.L., Perussello, C.A., Masson, M.L., 2019. Assessment of physicochemical characteristics, thermal stability and release profile of ascorbic acid microcapsules obtained by complex coacervation, *Food Hydrocolloids*, 87, 71-82.
- Rzayev, Z.M.O. ve Beşkardeş, O., 2007. Boron-Containing Functional Copolymers for Bioengineering Applications, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 72(12), 1591-1630.
- Salaün, F., Devaux, E., Bourbigot, S., Rumeau, P., 2010. Thermoregulating response of cotton fabric containing microencapsulated phase change materials, *Thermochimica Acta*, 506, 1–2,82-93.
- Salaün, F., Bedek, G., Devaux, E., Dupont, D., 2011. Influence of the washings on the thermal properties of polyurea-urethane microcapsules containing xylitol to provide a cooling effect. *Materials Letters*, 65(2), 381–384.
- Salentine, C.G., 1983. High-field boron-11 NMR of alkali borates. Aqueous polyborate equilibria, *Inorg. Chem.* 22 (26) 3920-3924.
- Sarı, A., Alkan, C., Karaipekli, A., Uzun, O., 2009. Microencapsulated n-octacosane as phase change material for thermal energy storage, *Solar Energy*, 83, 10, 1757-1763.
- Sarier N., Onder E., 2007. Thermal characteristics of polyurethane foams incorporated with phase change materials, *Thermochimica Acta*, 454 (2) 90-98.
- Shan, X. L., Wang, J.P., Zhang, X.X., Wang, X.C., 2009. Formaldehyde-free and thermal resistant microcapsules containing n-octadecane. *Thermochimica Acta*, 494(1–2), 104–109.
- Sharma, R.K., Ganesan, P., Tyagi, V.V., Metselaar, H.S.C., Sandaran, S.C., 2015. Developments in Organic Solid-Liquid Phase Change Materials and Their 142

- Applications in Thermal Energy Storage. *Energy conversion and Management*, 95, 193-228.
- Sharma, S. D., Sagara, K., 2005. Latent Heat Storage Materials and Systems: A Review. *International Journal of Green Energy* 2, 1-56.
- Shinoda, K., Saito, H., 1969. The Stability of O/W type emulsions as functions of temperature and the HLB of emulsifiers: The emulsification by PIT-method, *Journal of Colloid and Interface Science*, 30, 2, 258-263.
- Siddhan, P., Jassal, M., Agrawal, A.K., 2007. Core Content and Stability of N-Octadecane-Containing Polyurea Microcapsules Produced by Interfacial Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 786-792.
- Silva, L., Rodríguez, J., Sánchez, P., 2011. Influence Of Different Suspension Stabilizers On The Preparation Of Rubitherm RT31 Microcapsules. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 62-66.
- Šobak, M., Štular, D., Štirn, Ž., Žitko, G., Korošin, N.C., Jerman, I., 2021. Influence of the Prepolymer Type and Synthesis Parameters on Self-Healing Anticorrosion Properties of Composite Coatings Containing Isophorone Diisocyanate-Loaded Polyurethane Microcapsules, *Polymer*, 13(5), 840.
- Sondari, D., Septevani, A.A., Randy, A., Triwulandari, E. 2010. Polyurethane microcapsule with glycerol as the polyol component for encapsulated self healing agent. *Int. J. Eng. Technol.*, 2, 466–471.
- Song, Q., Li, Y., Xing, J., Hu, J.Y., Marcus, Y., 2007. Thermal stability of composite phase change material microcapsules incorporated with silver nano-particles, *Polymer*, 48 (11), 3317-3323.
- Song, Y., Chen, K., Wang, J., Liua, Y., Qi, T., Guo, Li, L., 2020. Synthesis of Polyurethane/Poly(urea-formaldehyde) Double-shelled Microcapsules for Self-healing Anticorrosion Coatings *Chinese Journal of Polymer Science*, 38, 45-52.

- Su, W., Zhou, T., Li, Y., Lv, Y., 2019. Development of microencapsulated phase change material with poly (methyl methacrylate) shell for thermal energy storage. *Energy Procedia*, 158, 4483–4488.
- Sun, D., Chong, Y.B., Chen, K., Yang, J., 2018. Chemically and thermally stable isocyanate microcapsules having good self-healing and self-lubricating performances, *Chemical Engineering Journal*, 346, 289-297.
- Süpüren, G., 2007. Faz Değiştiren Maddelerle Kombine Edilen Tekstil Ürünlerinin Geliştirilmesi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, İzmir.
- Taneri, F., 2004. Bazı antimikrobiyal maddelerin siklodekstrin komplekslerinin hazırlanması ve bunların farmasötik formülasyonlarda kullanımı, Ege Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İzmir.
- Tao, Z., Cui, J., Qiu, H., Yang, J., Gao, S., Li, J., 2021. Microcapsule/silica dual-fillers for self-healing, self-reporting and corrosion protection properties of waterborne epoxy coatings, *Progress in Organic Coatings*, 159, 106394.
- Tolun, R., 1981. Anorganik Bor Bileşikleri ve Üretim Teknolojisi, MAE Kimya Ünitesi, No:35, 34-35 s., İstanbul.
- Tomasino, C., 1992. Chemistry and Technology of Fabric Preparation and Finishing. Department of Textile Engineering, Chemistry and Science College of Textiles North Carolina State University Raleigh, North Carolina, 268 p.
- Xia, Y., Cui W., Ji, R., Huang, Q., Huang, Y., Zhang, H., Xu, F., Huang, P., Li, B., Sun, L., 2020. Design and synthesis of novel microencapsulated phase change materials with enhancement of thermal conductivity and thermal stability: Self-assembled boron nitride into shell materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 586, 124225.
- Xiong, T., Shah, K. W., & Kua, H. W. 2021. Thermal performance enhancement of cementitious composite containing polystyrene/n-octadecane microcapsules: An experimental and numerical study. *Renewable Energy*, 169, 335–357.

- Xu, X., Zhou, Z., Qin, L., Yu, C., Zhang, F., 2022. Preparation of PVA/PU/PUA microcapsules and application in self-healing two-component waterborne polyurethane coatings. *J. Coat. Technol. Res.* 19, 977–988.
- Vandegear, J.E., 1973. *Microencapsulation*, Plenum Pres, 9 s., Newyork, USA.
- Wang, T., Dou, C., Liu, J., Wang, L., 2018. Effects of the substituents of boron atoms on conjugated polymers containing B-N units, *Chem. Eur. J.*, 24(49), 13043-13048.
- Wang, T., Lu, W., He, Z., Liang, Y., Sun, Y., Song, S., Sun, W., Wang, L., 2022. Tetradecyl octadecanoate phase change microcapsules incorporated with hydroxylated boron nitrides for reliable and durable heat energy storage, *Solar Energy*, 245, 127-135.
- Wang, X., Li, C., Zhao, T., 2018. Fabrication and characterization of poly(melamine-formaldehyde) / silicon carbide hybrid microencapsulated phase change materials with enhanced thermal conductivity and light-heat performance, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 183, 82-91.
- Wang, X.; Lu, C.; Chen, C., 2014. Effect of chicken-feather protein-based flame retardant on flame retarding performance of cotton fabric. *J. Appl. Polym. Sci.* 131, 40584.
- 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, W., Xu, L., Li, X., Yang, Y., An, E., 2014. Self-healing properties of protective coatings containing isophorone diisocyanate microcapsules on carbon steel surfaces, *Corrosion Science*, 80, 528-535.
- Wein Breck, F., Minor, M., De Kruif, C.G., 2004. Microencapsulation of Oils Using Whey Protein/Gum Arabic Coacervates, *Journal of Microencapsulation*. 21(6), 667-679.

- Wu, W., ve Zuo, H. 2017. Preparation and characterization of n-octadecane/poly(styrene–methyl methacrylate) phase-change microcapsule. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 130(2), 861–867.
- Wu, Z., Hu, Y., Shu, W., 2009. Influence of ultrafine zincborate on the thermal degradation behavior of a (low-density polyethylene) / (intumescent flame retardant) system, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 15(4), 260-265.
- Yang, Y., Ye, X., Luo, J., Song, G., Liu, Y., Tang, G., 2015. Polymethyl methacrylate based phase change microencapsulation for solar energy storage with silicon nitride, *Solar Energy*, 115, 289-296.
- Yenmez, N., 2009. Stratejik Bir Maden Olarak Bor Minerallerin Türkiye için Önemi, *Coğrafya Dergisi*, 0(19), 59-94.
- Yoo, Y, Martinez, C., Youngblood, J.P., 2017. Synthesis and Characterization of Microencapsulated Phase Change Materials with Poly(urea–urethane) Shells Containing Cellulose Nanocrystals, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9(37), 31763–31776.
- Yu, S., Wang, X., Wu, D., 2014. Microencapsulation of n-octadecane phase change material with calcium carbonate shell for enhancement of thermal conductivity and serving durability: Synthesis, microstructure, and performance evaluation. *Applied Energy*, 114, 632–643.
- Yamada, Y., Horibe, A., 2020. Thermal properties and related core/shell structure of n-tetracosane microencapsulated by calcium carbonate, *Applied Thermal Engineering*, 178, 115512.
- Zgardzińska, B., Filipek, M., Fortuniak, W., Mroczek, P., 2016. Properties of n-eicosane-filled microcapsules with different morphology. *Phase Change Materials studied by positron spectroscopy and complementary methods*, *Materials Chemistry and Physics*, 177, 79-91.
- Zhang, H., Sun, S., Wang, X., Wu, D., 2011. Fabrication of microencapsulated phase change materials based on n-octadecane core and silica shell through interfacial

- polycondensation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 389(1–3), 104-117.
- Zhang, H., Wang, X., Wu, D., 2010. Silica encapsulation of n-octadecane via sol–gel process: A novel microencapsulated phase-change material with enhanced thermal conductivity and performance, *Journal of Colloid and Interface Science*, 343(1), 246-255.
- Zhang, K., Wang, J., Xie, H., Zhixiong G., Rui G., Le C., 2022. Thermal characterization and analysis of n-octadecane microcapsules modified with MnO₂ particles. *J Therm Anal Calorim* 147, 2907–2916.
- Zhang, L., Li, J., Wang, C. Ren, Q., 2022. Preparation and properties of thermo-expandable microcapsules with anionic/nonionic waterborne polyurethane as the shell. *Polym. Bull.*
- Zhang, S., Liu, P., Chen, Y., Campagne, C., Salaün, F., 2022. Electrospraying poly(lactic acid) microcapsules loaded with n-hexadecane for thermal energy storage systems, *Materials Today Communications*, 33,104443.
- Zhao K., Wang J., Xie H., Guo Z., 2022. Enhanced photothermal conversion and thermal conductivity of phase change n-Octadecane microcapsules shelled with nano-SiC doped crosslinked polystyrene, *Energy Storage and Saving*.
- Zhao, K., Xu, W., Song, L., Wang, B., Feng, H., & Hu, Y., 2012. Synergistic effects between boron phosphate and microencapsulated ammonium polyphosphate in flame-retardant thermoplastic polyurethane composites. *Polymers for Advanced Technologies*, 23(5), 894–900.
- Zhao, L., Wang, H., Luo, J., Liu, Y., Song, G., Tang, G., 2016a. Fabrication and properties of microencapsulated n-octadecane with TiO₂ shell as thermal energy storage materials, *Solar Energy*, 127, 28-35.

- Zhao, L., Luo, J., Wang, H., Song, G., Tang, G., 2016b. Self-assembly fabrication of microencapsulated n-octadecane with natural silk fibroin shell for thermal-regulating textiles, *Applied Thermal Engineering*, 99, 495-501.
- Zhen, S., Chen, S., Chen, L., Hou, W., 2016. Preparation and characterization of polyurea microencapsulated phase change material by interfacial polycondensation method, *Powder Technology*, 292, 217-222.
- Zhong, W., Wang, C., Jiang, B., Peng, S., Zhao, H., Shu, R., Tian, Z., Du, Y., Chen, Y. 2022. Investigation on multifunctional Au/TiO₂/n-octadecane microcapsules towards catalytic photoreforming hydrogen production and photothermal conversion. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Zhu, J., An, Q., Guo, Q., Yi, H., Xia, L., Song, S., 2022. Mechanically strong hectorite aerogel encapsulated octadecane as shape-stabilized phase change materials for thermal energy storage and management. *Applied Clay Science*, 223, 106511.
- Zhu, Y., Qin Y., Liang S., Chen K., Tian C., Wang J., Luo X., Zhang L., 2019. Graphene/SiO₂/n-octadecane nanoencapsulated phase change material with flower like morphology, high thermal conductivity, and suppressed supercooling, *Applied Energy*, 250, 98-108.
- 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.

ÖZGEÇMİŞ



Bilimsel Faaliyetleri

SCI, SSCI indekslerine giren dergilerde yayınlanan makaleler

Paçacı, T., Alkan, C., 2023., Poly(boron-urethane) shell microencapsulated N-octadecane thermal energy storage materials for extended durability, Journal of Energy Storage, 59, 106491.

Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitabında Basılan Bildiriler

Sözlü Sunumlar

Paçacı Timur, Coşkun Ramazan (2017). ‘Removal of Cationic Dye (Methylene Blue) From Aqueous Solution with Activated Biosorbents’ International Symposium on 2nd IWA Regional International Symposium On Water, Wastewater And Environment (IWA-PPFW2017). (Genişletilmiş özet bildiri)

Paçacı Timur, Alkan Cemil (2021). “Production of Pan-Peg Thermal Energy Storage Nanofibers By Electrospinning Method” at the TUBA World Conference on Energy Science and Technology (TUBA WCEST- 2021) (Genişletilmiş özet bildiri)

Paçacı Timur, Alkan Cemil (2022). “Boron Functionalised Polyurethane Shell Microcapsules of N-Octadecane as Flame Retardant Microencapsulated PCMS” in the International Conference on Energy, Environment and Storage of energy (ICEESEN 2022 Kayseri-Türkiye) (Genişletilmiş özet bildiri)
