



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

**ISIL ENERJİ DEPOLAMA UYGULAMALARI İÇİN MODİFİYE EDİLMİŞ
ALÜMİNYUM-SİLİKAT NANOPARTİKÜLLER İÇEREN EMÜLSİYON
ŞABLONLU GÖZENEKLİ POLİMERLERİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Sena BAYRAM
195107001**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya ve Süreç Mühendisliği (Tezli) Yüksek Lisans Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hatice Hande MERT

MAYIS 2021



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

**ISIL ENERJİ DEPOLAMA UYGULAMALARI İÇİN MODİFİYE EDİLMİŞ
ALÜMİNYUM-SİLİKAT NANOPARTİKÜLLER İÇEREN EMÜLSİYON
ŞABLONLU GÖZENEKLİ POLİMERLERİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Sena BAYRAM
195107001**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya ve Süreç Mühendisliği (Tezli) Yüksek Lisans Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hatice Hande MERT

MAYIS 2021

ÖNSÖZ

Bilimin ve bilgiye ulaşmanın öneminin giderek arttığı çağımızda, benim de bilime katkıda bulunmamda yardımcı olan ayrıca bu tez çalışmasının planlanmasında, yürütülmesinde ve sonuçlandırılmasında ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Sayın Hocam Doç. Dr. Hatice Hande MERT'e teşekkürlerimi sunarım. Eğitim hayatım boyunca maddi manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, motive eden kıymetli babam Enver BAYRAM ve sevgili annem Gülay BAYRAM'a sonsuz teşekkür ederim. Destekleriyle beni yalnız bırakmayan arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını destekleyen Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine (Proje Numarası: 2020/YL/0010) teşekkür ederim.

Mayıs 2021

Sena BAYRAM
Kimya ve Süreç Mühendisi



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
	No
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xv
ABSTRACT	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı ve Önemi	2
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1 Faz Değiştiren Maddeler	5
2.2 Faz Değiştiren Maddelerin Türleri.....	6
2.2.1 Organik Faz Değiştiren Maddeler	6
2.2.2 İnorganik Faz Değiştiren Maddeler	7
2.2.3 Ötektik Faz Değiştiren Maddeler	10
2.3 Faz Değiştiren Maddelerin Özellikleri.....	11
2.3.1 Termodinamik Özellikleri	12
2.3.3 Kimyasal Özellikleri	16
2.3.4 Ekonomik Özellikleri	16
2.4 Faz Değiştiren Maddelerin Uygulama Alanları	16
2.5 Enerji Depolama için Faz Değiştiren Madde/Kil Kompozitleri	17
2.6 Yüksek İç Fazlı Emülsiyonların Polimerizasyonu ile Hazırlanan Gözenekli Polimerler.....	20
2.7 Literatürde Yapılan Çalışmalar	21
3. MATERYAL VE METOD.....	25
3.1 Kullanılan Kimyasal Materyaller	25
3.2 Deneysel Yöntem	25



3.2.1 Kaolinit Nanodolguların Katyonik Ajanla Modifikasyonu.....	25
3.2.2 Katyonik Ajanla Modifikasyonu Gerçekleştirilen Kaolinit Nanodolguların Karakterizasyonu.....	26
3.2.3 STAB-KAO Dolgu Katkılı Emülsiyon Şablonlu Gözenekli Polimer Kompozitlerin Sentezi ve N-nonadekan İçeren Şekilce Kararlı Kompozit Faz Değiştiren Maddelerin Üretilmesi.....	27
3.2.3.1 Dolgusuz gözenekli polimer ve STAB-KAO dolgu katkılı gözenekli polimer kompozitlerin hazırlanması	27
3.2.3.2 Hazırlanan dolgusuz gözenekli polimer ve STAB-KAO dolgu katkılı gözenekli polimer kompozitlerin karakterizasyonu.....	28
3.2.3.3 N-nonadekan içeren şekilce kararlı kompozit faz değiştiren maddelerin hazırlanması	29
3.2.3.4 N-nonadekan içeren şekilce kararlı kompozit faz değiştiren maddelerin karakterizasyonu	30
4. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	33
4.1 Katyonik Ajanla Modifiye Edilmiş Kaolinit Nanodolguların Karakterizasyonu	33
4.1.1 Morfolojik Özelliklerin Karakterizasyonu.....	33
4.1.2 Kimyasal Özelliklerin Karakterizasyonu	34
4.2 Modifiye Edilmiş Kaolinit Dolgu Katkılı Gözenekli Polimer Kompozit Destek Malzemelerinin Karakterizasyonu	35
4.2.1 Morfolojik Özelliklerin Karakterizasyonu.....	35
4.2.2 Isıl Özelliklerin Karakterizasyonu	39
4.2.3 Mekanik Özelliklerin Karakterizasyonu	41
4.3 N-nonadekan İçeren Şekilce Kararlı Kompozit Faz Değiştiren Maddelerin Karakterizasyonu	42
4.3.1 Isıl Özelliklerin Karakterizasyonu	42
4.3.2 Morfolojik ve Kimyasal Özelliklerin Karakterizasyonu.....	45
4.3.3 N-nonadekan İçeren Şekilce Kararlı Kompozit Faz Değiştiren Maddelerin Sızdırma Testi.....	47
5. SONUÇLAR	51
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ.....	61



KISALTMALAR

APTES	:3-Aminopropiltrietoksisilan
BET	:Brunauer-Emmett-Teller
DMSO	:Dimetil Sülfoksit
DSC	:Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DVB	:Divinilbenzen
FDM	:Faz Değiştiren Madde
FTIR	:Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
HIPE	:Yüksek İç Fazlı Emülsiyon
KAO	:Kaolinit
ND	:n-Nonadekan
PolıHIPE	:Yüksek İç Fazlı Emülsiyon Polimeri
POM	:Polarize Optik Mikroskobu
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskobu
St	:Stiren
STAB	:Setil Trimetil Amonyum Bromür
TGA	:Termogravimetrik Analiz



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 2.1: Faz geçişine bağlı olarak faz değişim maddelerinin sınıflandırılması [12,13].	5
Çizelge 2.2: Organik FDM'lerin avantaj ve dezavantajları [17].	6
Çizelge 2.3: Parafin esaslı bazı FDM'lerin erime sıcaklığı ve gizli ısı kapasiteleri karşılaştırması [18,19].	7
Çizelge 2.4: Parafin olmayan FDM'lerin erime sıcaklığı ve gizli ısı kapasitesi karşılaştırılması.	7
Çizelge 2.5: İnorganik FDM uygulamalarının avantajları ve dezavantajları [32].	8
Çizelge 2.6: Hidrat inorganik tuzların erime sıcaklığı ve gizli ısı kapasitelerinin karşılaştırılması [19].	9
Çizelge 2.7: Organik ve inorganik FDM'lerin özelliklerinin karşılaştırılması [23,34].	9
Çizelge 2.8: Ötektik FDM Uygulamalarının avantajları ve dezavantajları [35,36].	10
Çizelge 2.9: Ötektik hidrat inorganik tuzların erime sıcaklığı ve gizli ısı kapasitelerinin karşılaştırılması [9].	10
Çizelge 2.10: FDM'lerin termofiziksel, kimyasal ve ekonomik özellikleri [40].	13
Çizelge 2.11: Bazı FDM'lerin termofiziksel özelliklerinin karşılaştırılması [42].	15
Çizelge 2.12: FDM/KAO kompozitlerinin hazırlama yöntemleri ve termal özelliklerinin karşılaştırılması [49,58,59].	23
Çizelge 3.1: Üretilen gözenekli PoliHIPE destek malzemeleri ve dolgu oranları	28
Çizelge 4.1: KAO ve STAB-KAO dolgu maddelerine ait spesifik yüzey alanı ölçümleri	34
Çizelge 4.2: Dolgusuz ve STAB-KAO dolgu katkılı poliHIPE destek maddelerinin spesifik yüzey alanı değerleri	38
Çizelge 4.3: Dolgusuz ve STAB-KAO dolgusunu içeren poliHIPE.	41
Çizelge 4.4: PoliHIPE destek maddelerinin basma modülü değerleri	42
Çizelge 4.5: N-nonadekan ve elde edilen şekilce kararlı kompozit FDM'lerin DSC ölçümlerinden elde edilen ısı verileri	45

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1: İnorganik FDM'nin aşırı soğuma etkisinin gösterimi [27].	8
Şekil 2.2: Gizli ve duyulur ısı depolamanın çalışma prensibi [38,39].	11
Şekil 2.3: Gizli ısı depolamada malzemenin faz geçişleri [40].	12
Şekil 2.4: FDM'lerin duyulur ve gizli ısı depolaması sırasında sıcaklık-entalpi ilişkisi [41].	14
Şekil 2.5: Farklı FDM'lerin erime sıcaklığı ve entalpisi [39].	15
Şekil 2.6: Faz değiştiren maddelerin uygulama alanları	17
Şekil 2.7: Birim hücrelerin temsili; (a) kaolinit, (b) montmorillonit, (c) sepiolit [47].	19
Şekil 2.8: Yüksek iç fazlı emülsiyondan hazırlanan bir poliHIPE malzemenin SEM görüntüsü [54].	20
Şekil 2.9: Bir hidrofobik monomer dış faz içinde dağılmış sulu bir iç faz içeren W/O yapısındaki HIPE oluşumu ve poliHIPE sentezinin şematik gösterimi [56].	21
Şekil 3.1: Şekilce kararlı kompozit FDM üretim akışı	30
Şekil 4.1: Nanodolguların SEM görüntüleri (a)-(b) Modifikasyon öncesi kaolinit kili (KAO), (c)-(d) STAB katyonik ajanı ile modifiye edilmiş kaolinit kili (STAB-KAO)	33
Şekil 4.2: (a) Dolgu maddesi kaolinitin (KAO) ve (b) modifiye edilmiş kaolinit dolgusunun (STAB-KAO) FT-IR spektrumları	35
Şekil 4.3: STAB-KAO dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüleri (a) PHPK0 (b) PHPK0,25 (c) PHPK0,50 (d) PHPK0,75 (e) PHPK1,00	37
Şekil 4.4: PHPK1,00 gözenekli polimer maddenin yakın magnifikasyondaki SEM görüntüsü	38
Şekil 4.5: (a) Dolgusuz ve STAB-KAO dolgusunu içeren kompozitlerin TGA termogramları (b) Dolgusuz ve STAB-KAO dolgusunu içeren poliHIPE kompozitlerin türevsel TGA termogramları	40
Şekil 4.6: PoliHIPE destek maddelerinin basma modülü ölçümleri	41
Şekil 4.7: N-nonadekan ve şekilce kararlı kompozit faz değiştiren maddelerin DSC ısıtma ve soğutma eğrileri	44
Şekil 4.8: N-nonadekan (ND), PHPK1,00 ve PHPK1,00-ND kompozitinin FT-IR spektrumları	46



Şekil 4.9: (a) PHPK1,00 destek materyali ve (b) PHPK1,00-ND kompozit FDM'e ait POM görüntüleri..... 47

Şekil 4.10: N-nonadekan içeren şekilce kararlı kompozit faz değıştiren maddelerin sızdırma testi aşamalarına ait görüntüler..... 49





ISIL ENERJİ DEPOLAMA UYGULAMALARI İÇİN MODİFİYE EDİLMİŞ ALÜMİNYUM-SİLİKAT NANOPARTİKÜLLER İÇEREN EMÜLSİYON ŞABLONLU GÖZENEKLİ POLİMERLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Faz değıştiren maddeler (FDM'ler) erimeleri esnasında endotermik bir şekilde ısıyı absorbe ederken, katılaşmaları esnasında ekzotermik bir şekilde ısıyı dışarıya vermektedirler. Bu malzemeler ısı enerjisiyi sabit sıcaklıkta faz değışim yoluyla gizli ısı olarak depolayabilmekte ve yüksek gizli ısı depolama kapasiteleri sayesinde birçok mühendislik alanında kullanılabilmektedir.

Bu tez çalışmasında, ısı enerjisi depolama sistemlerinde kullanılmak üzere modifiye edilmiş alüminyum silikat temelli nanopartiküller içeren emülsiyon şablonlu gözenekli polimerler hazırlanmış ve elde edilen malzemeler parafin esaslı şekilde kararlı faz değıştiren maddelerin hazırlanması için destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Nanopartikül katkısı olarak alüminyum silikat yapısındaki kaolinit killeri ve faz değıştiren madde olarak 19 karbonlu bir parafin olan n-nonadekan seçilmiştir.

Tez çalışmasında ilk olarak gözenekli malzemelerin sentezinde öncü olan yüksek iç fazlı emülsiyon sistemiyle uyumlu hale getirmek ve emülsiyon stabilizasyonunun korunması amacıyla hidrofilik yapıdaki kaolinit killeri katyonik yapıdaki bir modifikasyon ajanı olan Setil Trimetil Amonyum Bromür (STAB) kimyasalı ile modifiye edilmiştir. Modifikasyon işlemi ile kaolinitin hidrofilikliği azaltılmış, yüksek iç fazlı emülsiyon sistemiyle uyumlu hidrofobik yüzey elde edilmiştir. Modifiye edilmiş kaolinit kili, n-nonadekan içeren şekilde kararlı FDM'lerin üretimi için gerekli gözenekli destek materyallerinin hazırlanmasında kullanılmıştır. Hazırlanan kompozit malzemelerde, hiyerarjik gözenekli yapının elde edildiği, alüminyum silikat esaslı modifiye edilmiş kaolinit dolguların artmasıyla gözenek morfolojisinin düzeldiği, en yüksek termal stabilite ve yüzey alanına %1 dolgu içeren gözenekli kompozitin sahip olduğu görülmüştür. Sentezlenen tüm gözenekli kompozit malzemelere tek adımda impregnasyon yöntemiyle, n-nonadekan faz değıştiren maddesi yüklenmiş ve şekilde kararlı kompozit FDM'ler üretilmiştir. Gerçekleştirilen analiz sonuçlarına göre üretilen PHPK1,00-ND kompozit FDM'nin pik erime sıcaklığı $T_{\text{pik-erime}}=36,37^{\circ}\text{C}$, ısı enerjisi depolama kapasitesi $\Delta H_{\text{erime}}=132,3$ J/g olarak belirlenmiş ve n-nonadekan içeriği %52,5 olarak hesaplanmıştır.

Destek malzemesi olarak gözenekli kompozitler kullanılarak üretilen n-nonadekan içeren şekilde kararlı tüm FDMlerin, yüksek termal enerji depolama kapasitesine sahip oldukları (92-142 J/g arasında değışen) ve termal enerji depolama uygulamaları için sızdırmazlık özelliği gösterdikleri tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Faz Değıştiren Maddeler; Isı Enerjisi Depolama; Gözenekli Polimerler; N-nonadekan; Kaolinit Kil



PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF EMULSION-TEMPLATED POROUS POLYMERS CONTAINING MODIFIED ALUMINUM-SILICATE NANOPARTICLES FOR THERMAL ENERGY STORAGE APPLICATIONS

ABSTRACT

Phase change materials (PCMs) absorb heat as endothermic during their melting, they release the heat as exothermic during their solidification. These materials can store thermal energy as latent heat through phase change at constant temperature and thanks to their high latent heat storage capacity, they can be used in many engineering fields.

In this thesis study, emulsion-templated porous polymers containing modified aluminum silicate-based nanoparticles were prepared to be used in thermal energy storage systems, and the materials obtained were used as support material for the preparation of paraffin-based form-stable phase change materials. Kaolinite clay with aluminum silicate structure as nano-filler and n-nonadecane, a 19-carbon paraffin, as phase change material were selected.

In this thesis study, first of all, the hydrophilic kaolinite clays were modified with Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB), a cationic modification agent, in order to harmonize with the high internal phase emulsion system and to keep the emulsion stabilization. With the modification process, the hydrophilicity of kaolinite was reduced and a hydrophobic surface compatible with the high internal phase emulsion system was obtained. Modified kaolinite clay has been used in the preparation of porous support materials required for the production of shape-stabilized PCMs containing n-nonadecane. In the prepared composite materials, it was observed that the hierarchical porous structure was obtained, the pore morphology improved with the increase of aluminum silicate-based modified kaolinite fillers, and the porous composite containing 1% filler had the highest thermal stability and surface area. All synthesized porous composite materials were loaded with n-nonadecane as a phase change material by one step impregnation method and shape-stabilized composite PCMs were produced. According to the results of the analysis, the peak melting temperature of PHPK1.0 composite PCM was determined as $T_{\text{peak-melting}} = 36.37^{\circ}\text{C}$, thermal energy storage capacity $\Delta H_{\text{melting}} = 132.3 \text{ J/g}$ and n-nonadecane content was calculated as 52.5%.

It has been determined that all form-stable PCMs containing n-nonadecane produced using porous composites as support materials have high thermal energy storage capacity (ranging between 92-142 J/g) and display leakage-proof property for thermal energy storage applications.

Keywords: Phase Change Materials; Thermal Energy Storage; Porous Polymers; n-nonadecane; Kaolinite Clay



1. GİRİŞ

Teknolojik gelişmeler, artan nüfus ve yükselen yaşam standartları enerji talebini gün geçtikçe artırmaktadır. Ayrıca fosil yakıtların aşırı tüketimi, hava kirliliği ve küresel ısınma gibi insan sağlığını olumsuz etkileyen faktörler başlıca sorun ve gündem oluşturmaktadır. Bu yüzden bilim insanları çevre sorunlarının giderilmesi ve enerji talebinin karşılanması için alternatif yenilebilir enerji kaynaklarının bulunmasına yönelik çözüm yolları üzerinde çalışmaktadırlar.

Son yıllardaki, enerji verimliliği üzerindeki iyileştirmeler enerji talebinin bir kısmını azaltmaktadır. Ancak British Petroleum'un 2010 yılında yayınladığı rapora göre; 2010-2030 yılları arasında enerji talebinde yaklaşık %40 oranında artış öngörülmektedir [1]. Bu yüzden enerji sektörlerinin fosil yakıtlardan bağımsız olması ve alternatif enerji kaynaklarının kullanımının artırılması daha fazla önem kazanmaktadır. Toplam enerji talebinin %20 ile %40'ı gelişmiş ülkelerde özellikle binalarda tüketilmektedir [2,3]. Türkiye'de ise binalar için bu oran yaklaşık %30'dur [4]. Ülkemizde kullanılan enerjinin yaklaşık %70'i ise ithal edildiği için dışa bağımlılık söz konusudur. Bu yüzden, bu sektördeki enerji tüketiminin azaltılması, enerji tüketim döngüsünde önemli bir rol oynamaktadır [5].

Bilim insanları, yeni nesil enerji malzemelerinin bulunması üzerine yoğunlaşmışlardır. Bunlardan biri; ısı enerji kaynaklarından olan faz değiştiren maddelerdir [6]. Faz değiştiren maddeler, gizli ısının bir sonucu olarak birim hacim başına termal enerji depolama yoğunluğu uygulayarak faz geçiş sıcaklığında ısı depolamayı sağlamaktadırlar [7]. Yüksek ısı depolama kapasitesine sahip oldukları için, atık ısının depolanmasında, enerji ihtiyacının sürekliliğinin sağlanmasında ve yenilenebilir enerji sistemlerinde kullanılarak enerji kaybını önlemektedirler [8]. Yapı malzemeleri ile uyumlu olarak özellikle binalarda, mahal ısıtmasında, soğuk hava depolarında, güneş enerjisi sistemlerinde, elektronik donanımların soğutulmasında, tekstil ve otomotiv endüstrisi gibi pek çok alanda kullanım potansiyeline sahiptirler [9].

Bina uygulamalarında enerji gereksiniminin azaltılmasında FDM'nin ısı enerji depolama özelliklerinden yararlanılmaktadır. FDM'ler gündüz ve gece ısıyı depolayıp uygun şartlarda ortama salmaktadırlar. Bu sayede kış dönemi ısıtma enerjisinden, yaz dönemi ise soğutma enerjisinden tasarruf sağlanarak, sıcak iklim

bölgelerinde soğutma, soğuk iklim bölgelerinde ise ısıtma enerjisi ihtiyacının azaltılması mümkün olmaktadır [10].

Bu tez çalışmasının ilk bölümünde gizli ısıнын depolanması amacıyla kullanılan faz değıştiren maddelerin çeşitleri, termo-fiziksel, kimyasal, ekonomik özellikleri, uygulama alanları ve araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalar hakkında detaylı bir literatür çalışması sunulmuştur. Tez çalışmasının ikinci bölümünde ise deneysel çalışmalara yer verilmiştir. Tez kapsamında, n-nonadekan içeren kaolinit dolgu katkılı kompozit faz değıştiren maddeler hazırlanmış ve bu maddelerin morfolojik, ısı ve kimyasal karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilerek, elde edilen analiz sonuçlarına göre malzemelerin uygulama potansiyelleri değerlendirilmiştir.

1.1 Tezin Amacı ve Önemi

Faz değıştiren maddeler yüksek gizli ısı kapasitesi ve faz değışimi esnasındaki düşük sıcaklık değışimleriyle ısı enerjisinin depolanmasında ön plana çıkan yeni nesil malzemelerdir. Fakat bu malzemelerin kullanımı sırasında görülebilecek sızdırma ve hacim değışimi gibi problemlerin çözümü için uygun bir kabuk malzeme veya gözenekli bir matris içinde sınırlandırılmaları, bu sayede dış çevreden etkilenmelerinin önlenmesi ve ısı transfer alanının arttırılması mümkündür.

Bina ısıtma/soğutma uygulamalarında ısı konfor sıcaklığının karşılanabilmesi amacıyla FDM'nin faz değışim sıcaklık aralığının genellikle 20-35°C arasında olması tercih edilmektedir. N-nonadekan ($C_{19}H_{40}$), 32°C civarında erime başlangıç sıcaklığına sahip olmakla birlikte bina uygulamalarında tercih edilebilecek parafin yapıda bir faz değıştiren maddedir.

Bu tez çalışmasında, binalarda kullanılan yapı malzemelerine eklenmek suretiyle ısı konforunun sağlanmasına katkıda bulunabilecek şekilde kararlı kompozit faz değıştiren malzemeler üretilmiştir. Bu amaçla, mofidiye edilmiş alüminyum silikat temelli nanopartiküller içeren emülsiyon şablonlu gözenekli polimerler hazırlanmış, elde edilen malzemeler parafin esaslı şekilde kararlı faz değıştiren maddelerin hazırlanması için destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Faz dönüşümü esnasında sızdırma problemi nedeniyle ısıtma/soğutma amaçlı olarak bina yapı malzemelerinde doğrudan kullanımı uygun olmayan parafin temelli faz değıştiren maddesinin, yalıtım amaçlı sıklıkla kullanılan polistiren esaslı gözenekli karbon köpüğe entegre edilmesi sağlanmıştır. Bu sayede ısı transfer alanının artırması ve hacim değışiminin

kontrolünün sağlanarak bina yapı malzemesinde kullanım imkanı elde edilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca farklı oranlarda polimerizasyon ortamına dahil edilen modifiye kaolinit kilinin, gözenekli destek materyallerinin ısı kararlılığına, yüzey alanlarına ve gözenek morfolojisine olumlu katkı sağlaması hedeflenmiştir.

Elde edilen modifiye edilmiş dolguların kimyasal karakterizasyonu FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi), morfolojik karakterizasyonu SEM (Taramalı elektron mikroskobu) ve yüzey alanı ölçümleri BET (Brunauer-Emmet-Teller) analizleri ile gerçekleştirilip modifikasyon işleminin başarısı doğrulanmıştır.

Tez çalışmasının ilk bölümünde modifiye edilmiş kaolinit kili (KAO), parafin esaslı şekilce kararlı kompozit faz değiştiren madde üretiminde kullanılacak destek materyalleri olan gözenekli yüksek iç fazlı emülsiyon polimerlerinin (poliHIPE'lerin) sentezinde kullanılmıştır. Elde edilen gözenekli polimer kompozitlerin ısı karakterizasyonu TGA (Termogravimetrik analiz), morfolojik karakterizasyonu SEM (Taramalı elektron mikroskobu), yüzey alanı ölçümleri BET (Brunauer, Emmet ve Teller) analizi ve mekanik karakterizasyonları ise basma testi ile gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmasının son bölümünde ise elde edilen gözenekli polimer kompozitler destek materyali olarak kullanılmış ve tek adımda impregnasyon yöntemiyle n-nonadekan içeren şekilce kararlı FDM'ler üretilmiştir. Üretilen şekilce kararlı FDM'lerin kimyasal karakterizasyonu FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi), ısı karakterizasyonu DSC analizi ve morfolojik karakterizasyonu ise POM (polarize optik mikroskobu) analizi ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elde edilen şekilce kararlı kompozit FDM'lerin sızdırmazlık özelliği test edilmiştir. Tek adımda impregnasyon yöntemiyle elde edilen şekilce kararlı FDM'lerin kapsülasyon oranı hesaplanmış ve enerji depolama kapasiteleri belirlenmiştir.



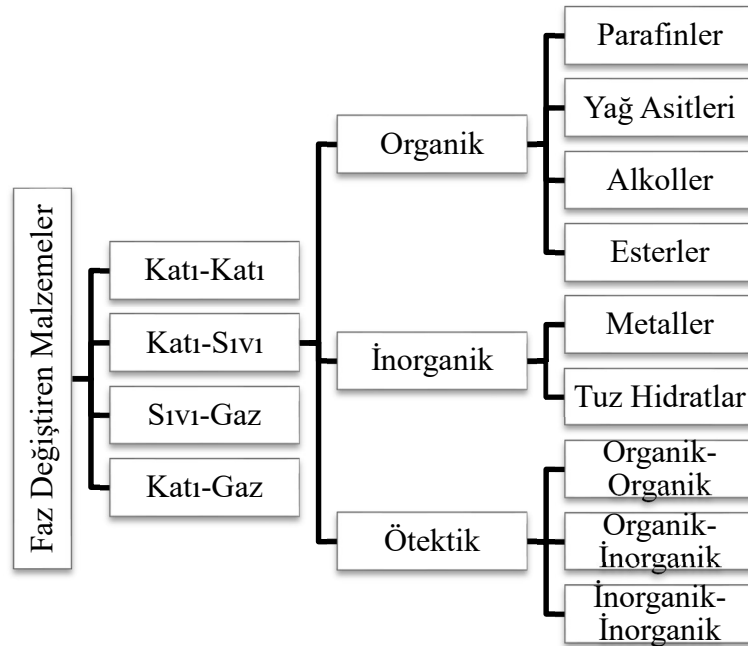
2. GENEL BİLGİLER

2.1 Faz Değiştiren Maddeler

Gizli ısı enerji depolama teknolojisinde ısı; faz değiştiren maddelerde gizli ısı biçiminde depolanabilmektedir [11]. Gizli ısı depolama, sabit bir sıcaklıkta yüksek gizli ısı depolanması ve faz değişimi nedeniyle daha küçük sıcaklık salınımı nedeniyle büyük termal enerji depolama yoğunluğu avantajına sahiptir. Bu nedenle, gizli ısıyı depolayan faz değiştiren maddeler güneş enerjisi sistemleri, atık ısının geri kazanımı ve bina uygulamalarında önemli rol oynamaktadırlar. FDM'ler erimeleri esnasında endotermik bir şekilde ısıyı emerler, katılaşmaları esnasında ise ısının ekzotermik bir şekilde tekrar salınmasına izin verirler.

Çizelge 2.1'de görüldüğü üzere; faz geçiş sürecine göre 3 farklı tipte FDM mevcuttur. Bunlar; organik, inorganik ve ötektik faz değiştiren maddelerdir. Bu FDM'lerde katı-katı, katı-gaz, katı-sıvı ve sıvı-gaz dönüşümleri mümkündür. Termofiziksel, kinetik ve kimyasal özelliklerin haricinde ekonomik ve çevresel şartlar FDM'lerin seçiminde ana faktörlerdir. Düşük hacim varyasyonunun bir sonucu olarak yaygın kullanılan ise katı-sıvı dönüşümüdür.

Çizelge 2.1: Faz geçişine bağlı olarak faz değişim maddelerinin sınıflandırılması [12,13].



2.2 Faz Değiştiren Maddelerin Türleri

2.2.1 Organik Faz Değiştiren Maddeler

Katı-sıvı dönüşümlerinden olan organik faz değiştiren maddeler parafin ve parafin olmayan maddeler olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar. Parafinler düz zincirli yapıda olup birçok avantaja sahiptirler. Bunlar; geniş sıcaklık aralığı (20-70°C), yüksek gizli ısı değeri (60-269 kJ/kg) ve faz ayrımının gerçekleşmemesidir.

Zhang ve arkadaşları organik FDM'lerin termal kararlılığını incelediklerinde, yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip olduklarını bulmuşlardır [14]. Ayrıca parafinler toksik değildir, ucuz ve kolay tedarik edilebilirler [15]. Parafinlerin dezavantajları ise düşük termal iletkenliği (yaklaşık 0,2 W/m°C) ve faz dönüşüm sürecinde yüksek hacim değişimine sahip olmalarıdır [16]. Bu dezavantajların iyileştirilebilmesi için FDM'lerin kapsüllenmesi veya gözenekli yapılara entegre edilmesi gibi uygulamalar mevcuttur. Organik FDM'lerin avantajları ve dezavantajları Çizelge 2.2'de ve bazı parafin FDM'lerin erime sıcaklığı ve gizli ısı depolama kapasitelerinin karşılaştırılması Çizelge 2.3'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.2: Organik FDM'lerin avantaj ve dezavantajları [17].

Avantajlar	Dezavantajlar
Geniş erime sıcaklığı aralığı	Kısmen yanıcılık
Yüksek gizli ısı kapasitesi	Yüksek hacim değişimi
İnsan sağlığına zararsız/Geri dönüştürülebilir	Düşük termal iletkenlik
Geleneksel yapı malzemeleri ile uyumlu	
Düşük maliyetli	

Çizelge 2.3: Parafin esaslı bazı FDM'lerin erime sıcaklığı ve gizli ısı kapasiteleri karşılaştırması [18,19].

Parafin esaslı faz değiştiren maddeler	Erime sıcaklığı (°C)	Gizli ısı kapasitesi (kJ/kg)
n-hekzadekan	18,5	237,5
n-heptadekan	22,5	213,81
n-oktadekan	28,2	244,02
n-nonadekan	32,1	222,0

Parafin olmayan FDM'ler ise yağ asitleri, alkoller ve esterlerden oluşmaktadır. Bu FDM'ler iyi termal özelliklere sahiptirler fakat parafin malzemelerinin üç katı kadar daha pahalı bulunmaktadır [20]. Parafinler gibi birbirlerine yakın özellikler göstermemektedirler. Bu yüzden her bir faz değiştiren madde kendine özgü farklı özellikler göstermektedir [21]. Bazı araştırmacıların inceledikleri parafin olmayan FDM'lerin erime sıcaklığı ve gizli ısı kapasitelerinin karşılaştırılması Çizelge 2.4'de yer almaktadır.

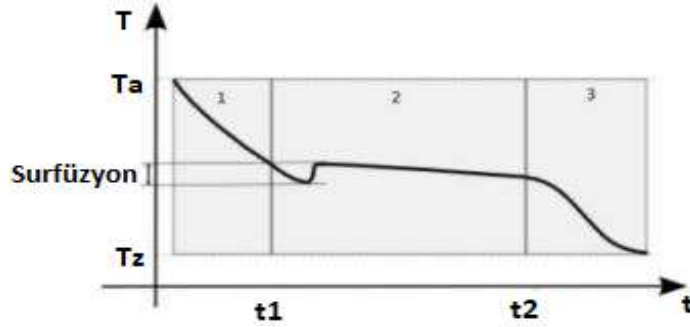
Çizelge 2.4: Parafin olmayan FDM'lerin erime sıcaklığı ve gizli ısı kapasitesi karşılaştırılması

Parafin olmayan faz değiştiren maddeler	Erime sıcaklığı (°C)	Gizli ısı kapasitesi (kJ/kg)
Bütül Stearat [18]	19	120
PEG 400 [19]	3,24	91,37
Yağ asiti [22]	30-65	153-182
Palmitik Asit [23]	58-64	190-220

2.2.2 İnorganik Faz Değiştiren Maddeler

İnorganik faz değiştiren maddeler tuz hidratlar ve metaller olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar [21]. Tuz hidratlara sodyum asetat trihidrat, kalsiyum klorür hekzahidrat düşük maliyetli uygulanabilir maddeler olarak örnek verilebilir. Tuz hidratlar birçok avantaja sahiptir. Bunlar; geniş uygulama alanı, düşük maliyet, yüksek termal iletkenlik (0,7 W/mK) ve yüksek gizli ısı kapasitesine (86-328 kJ/kg) sahip olmalarıdır.

Fakat bu faz değıştiren maddelerin 2 önemli dezavantajı bulunmaktadır. Bunlar; aşırı soğuma (süfözyon) durumu (fiziksel özellik, Şekil 2.1) ve faz ayrımının gerçekleşmesidir [24,25]. Ayrıca inorganik FDM'ler çevre ve insan sağlığına zararlı oldukları için bina, atık ısı vb. uygulamalar için uygun değildirler [26].



Şekil 2.1: İnorganik FDM'nin aşırı soğuma etkisinin gösterimi [27].

Bu dezavantajların çözümü için, araştırmacılar birbiriyle karışmayan bir ısı aktarım sıvısı ile hidrat tuz çözeltisi arasında doğrudan temaslı ısı aktarımı üzerine yoğunlaşmaktadırlar. Bu şekilde, aşırı soğuma etkisi ve faz ayrımı engellenmektedir [28,29]. Karıştırılmayan ısı depolama sistemlerinde ise aşılama ajanı ve stabilizörlerin gelişmesi üzerine yoğunlaşmaktadırlar. Ryu ve arkadaşları (1992), bazı hidrat tuzlar için uygun çekirdeklenme ajanı üzerinde araştırmalar yapmışlardır [30].

İnorganik FDM metalleri ise yüksek erime noktası, iyi termal iletkenlik ve düşük hacim değişimine sahiptirler. Fakat yüksek sıcaklık uygulamalarının kullanımı için uygun değildirler [31]. İnorganik FDM uygulamalarının avantajları ve dezavantajları Çizelge 2.5'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.5: İnorganik FDM uygulamalarının avantajları ve dezavantajları [32].

Avantajlar	Dezavantajlar
Yüksek gizli ısı kapasitesi	Tuz hidratların aşırı soğuma özelliği
Yüksek iletkenlik	Çoğu metallerle tepkimeye girmeleri
Kararlı faz değişim süreci	Yüksek hacim değişimi
Ucuz ve kolay bulunabilir	Zamanla bozulabilme
Yanıcı olmamaları	Zararlı (çevre-insan sağlığı)

Araştırmacılar, inorganik FDM'lerin özelliklerini iyileştirmek için farklı inorganik maddeleri karıştırmaktadırlar. Örneğin çalışılan en eski ve ucuz inorganik FDM, ağırlıkça %44 Na₂SO₄ ve %56 H₂O içeren Glauber tuzudur (Na₂SO₄.10H₂O) ve araştırmacılar bu karışım ile daha düşük erime sıcaklığı elde etmişlerdir [33].

Çizelge 2.6'da hidrat inorganik tuzların erime noktası ve gizli ısı kapasitelerinin karşılaştırılması gösterilmektedir.

Çizelge 2.6: Hidrat inorganik tuzların erime sıcaklığı ve gizli ısı kapasitelerinin karşılaştırılması [19].

Hidrat inorganik tuzlar	Erime sıcaklığı (°C)	Gizli ısı kapasitesi (kJ/kg)
CaCl ₂ .6H ₂ O	29	190
LiNO ₃ .3H ₂ O	30	296
Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	32	225
CaBr ₂ .6H ₂ O	34	138

Organik ile inorganik FDM'ler karşılaştırıldığında yakın erime entalpilerine sahip oldukları görülmektedir. Fakat inorganik FDM'lerin yüksek yoğunluklarından dolayı birim hacim için daha büyük erime entalpi değerlerine sahip oldukları görülmektedir. İnorganik FDM'lerin en büyük dezavantajı ise korozif olmalarıdır. Organik ve inorganik FDM'lerin özelliklerinin karşılaştırılması Çizelge 2.7'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.7: Organik ve inorganik FDM'lerin özelliklerinin karşılaştırılması [23,34].

Özellikler	Organik Faz Değiştiren Maddeler		İnorganik Faz Değiştiren Maddeler
	Parafin Maddeleri	Parafin Olmayan Maddeler	
Maddeler	Parafin	Yağ asitleri, Alkoller, Esterler	Tuz hidratlar, Metaller
Termal iletkenlik (W/mK)	0.2	0.13- 0.15	0.49- 1.22
Gizli ısı kapasitesi (kJ/kg)	60- 269	140- 230	86- 328
Erime noktası (°C)	20- 70	16- 200	-33 – 117
Yoğunluk (kg/m³)	760	850- 1240	1450- 2100

Termal kararlılık	Kararlı	Kararlı	Kararsız
Maliyet	Düşük	Parafinlerden 3 kat daha pahalı	Düşük
Faz ayrımı ve aşırı soğuma	Mevcut değil	Mevcut değil	Mevcut
Korozyon	Korozif değil	Korozif değil	Korozif

2.2.3 Ötektik Faz Değiştiren Maddeler

Ötektik faz değiştiren maddeler; organik-organik, organik-inorganik veya inorganik-inorganik olmak üzere birden fazla bileşenden oluşan bir bileşime sahiptirler. FDM’de bulunan bileşen fazını uyumlu olarak değiştirmekte ve erime-donma noktasına sahip kristalize karışım oluşturmaktadırlar. Bu yüzden faz ayrımı olmadan hepsi aynı anda katılaşmaktadır [21]. Ötektik FDM’lerin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.8’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.8: Ötektik FDM Uygulamalarının avantajları ve dezavantajları [35,36].

Avantajlar	Dezavantajlar
Tek bir erime sıcaklığına sahip	Kararsız fiziksel özellikler
Yüksek hacimsel ısı depolama yoğunluğu	

Ötektik FDM’ler uygulama alanlarında farklı sıcaklıklarda termal enerji depolama amacıyla, uygun erime noktasına göre kullanılmaktadırlar. Özellikle hidrat inorganik tuzların ötektik karışımları literatürde en çok karşılaşılan örneklerdir. Hidrat organik tuzların örnekleri Çizelge 2.9’da gösterilmektedir.

Çizelge 2.9: Ötektik hidrat inorganik tuzların erime sıcaklığı ve gizli ısı kapasitelerinin karşılaştırılması [9].

Ötektik faz değiştiren maddeler	Erime sıcaklığı (°C)	Gizli ısı kapasitesi (kJ/kg)
%66,6 CaCl ₂ .6H ₂ O + %33,4 MgCl ₂ .6H ₂ O	25	127
%48 CaCl ₂ + %4,3	26,8	188

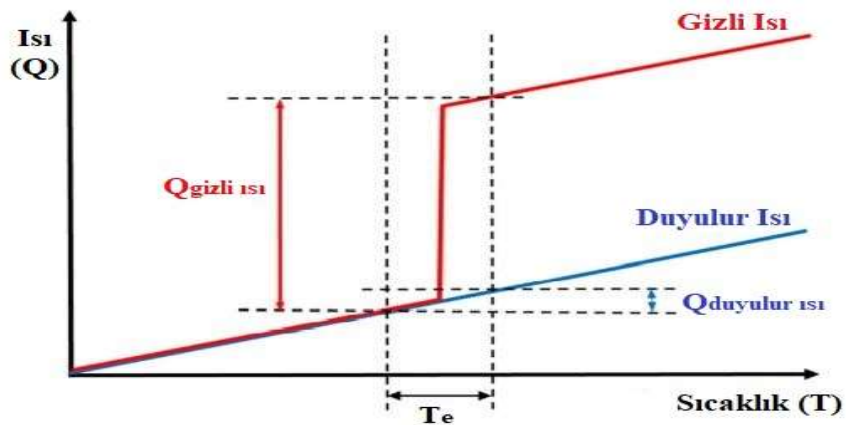
NaCl + %0,4 KCl + %47,3 H ₂ O %60	31,5	226
Na(CH ₃ COO).3H ₂ O + %40 CO(NH ₂) ₂ %58,7 Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + %38,5 NH ₄ NO ₃	52	125,5

2.3 Faz Değiştiren Maddelerin Özellikleri

Maddenin faz değişimi esnasında ortamdan aldığı veya ortama saldıdığı enerji *ısı/enerji* olarak adlandırılır. Faz değişimi süresince sabit sıcaklıkta iç enerji artışı ile madde ısı enerjisi depolar [37]. Bu faz değişimleri süresince ısı enerjisini depolayabilen faz değiştiren maddelerdir [35].

Maddenin depolama kapasitesi duyulur ve gizli ısının bir kombinasyonudur. Bir ısı depolama maddesinin yüksek özgül ısı kapasitesine ve yüksek gizli ısı değerine sahip olması gerektiği anlamına gelmektedir.

Şekil 2.2’de görüldüğü üzere termal enerji, gizli ve duyulur ısı şeklinde depolanabilmektedir. Aralarındaki en önemli fark ise gizli ısı depolaması sabit sıcaklıkta gerçekleşirken, duyulur ısı depolamasında bir sıcaklık artışı gözlemlenmektedir.



Şekil 2.2: Gizli ve duyulur ısı depolamanın çalışma prensibi [38,39].

Faz değiştirme işlemi esnasında, iç enerji artarken sıcaklık sabit kalmaktadır. Depolanan enerji miktarı (Q) aşağıdaki gösterilen denklem ile hesaplanabilmektedir.

$$Q = m \left[\int_{T_A}^{T_D} C_{ps}(T) dT + L_{s-s} + L_{s-l} + \int_{T_E}^{T_F} C_{pl}(T) dT + L_{l-g} + \int_{T_G}^{T_H} C_{pg}(T) dT \right] \quad (1)$$

Denklem (1) Gizli ısı depolama malzemelerinde depolanan toplam enerji

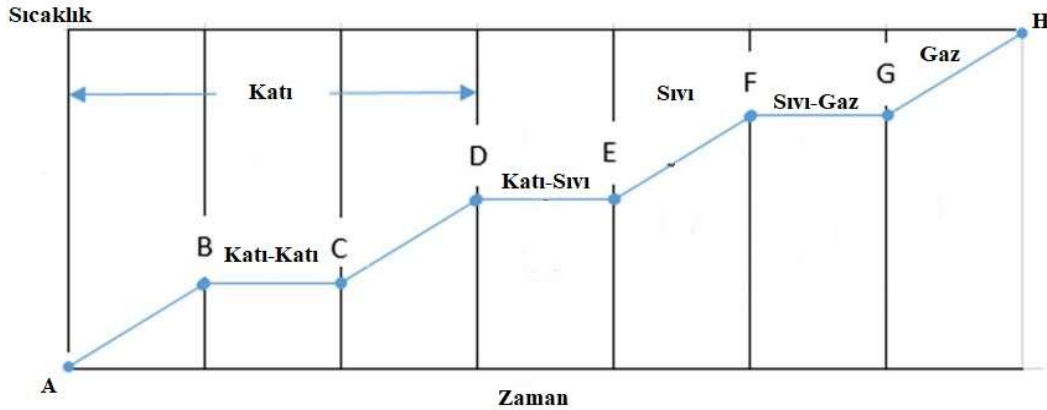
m: Malzeme kütlesi

Cp: Malzeme özgül ısısı

L: Gizli ısı

T: Sıcaklık

Alt simgelerin açıklamaları ise Şekil 2.3’de görüldüğü üzere gizli ısı, depolama malzemelerinin faz geçişine dayanmaktadır. Bu faz geçişi; katı-katı, katı-sıvı ve sıvı-gaz olabilmektedir. FDM’deki gizli ısı depolama kabiliyeti, duyulur ısı depolama kabiliyetine göre on dört kat kadar daha fazla olabilmektedir. Bu yüzden gizli ısı depolama malzemelerinin uygulama alanları zamanla artmaktadır [21]. Enerji depolama yoğunluğu, gizli füzyon ısısına bağlıdır ve malzemede depolanan enerji miktarını açıklar. Faz geçişinde yüksek enerji depolama yoğunluğuna sahip ve küçük hacim değişikliği olan katı-sıvı (D-E) FDM uygulamalarında ön plana çıkmaktadır. Katı-katı (B-C) geçişleri, küçük gizli ısıya sahipken, sıvı-gaz (F-G) geçişleri büyük hacim değişikliği nedeniyle kapalı sistem uygulamalarında istenmemektedir.



Şekil 2.3: Gizli ısı depolamada malzemenin faz geçişleri [40].

2.3.1 Termofiziksel Özellikleri

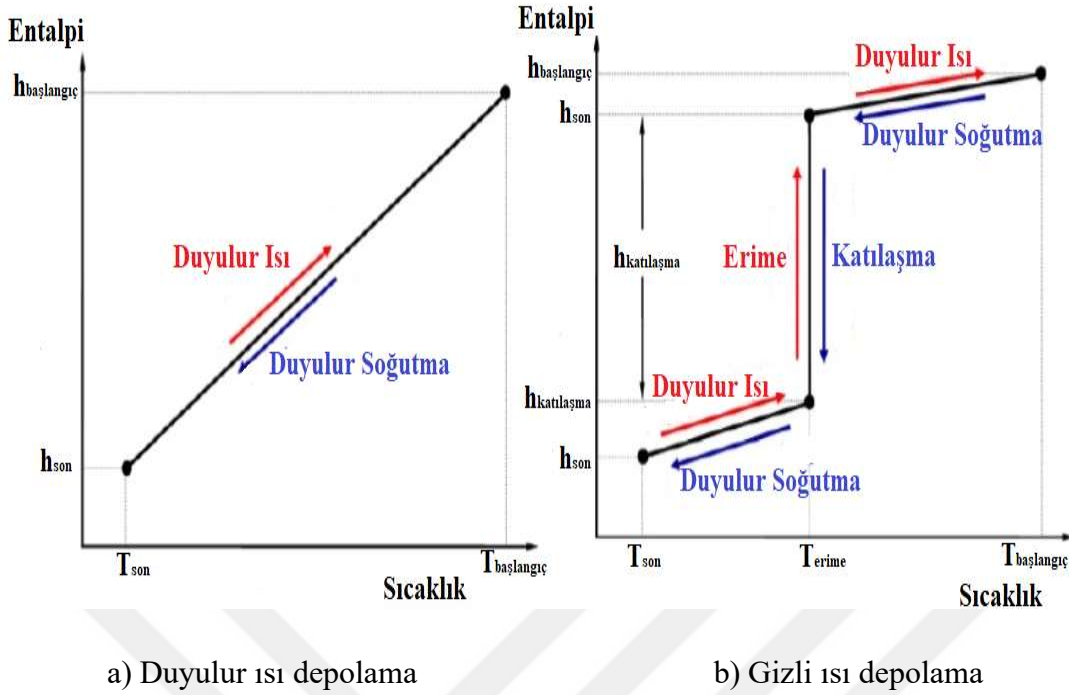
Faz değiştiren maddeler faz değişimleri esnasında erirken gizli ısıyı depolayabilmekte, katılaştıkça depoladıkları ısıyı serbest bırakmaktadırlar. FDM’nin fizibilitesinin değerlendirilebilmesi için termofiziksel, kimyasal ve ekonomik özellikleri incelenmektedir (Çizelge 2.10). FDM’nin istenilen uygulama alanında

kullanılabilirliği için faz değişim sıcaklık aralığı ve enerji depolama yeteneği için ise erime entalpisi önem arz etmektedir. Yüksek erime entalpisine sahip olan malzemeler, daha büyük miktarda enerji depolayabilmektedirler.

Çizelge 2.10: FDM’lerin termofiziksel, kimyasal ve ekonomik özellikleri [40].

Termofiziksel	Kimyasal	Ekonomik
Uygun faz değişim sıcaklığı	Diğer malzemelerle uyumluluk	Düşük maliyet
Yüksek faz değişim entalpisi	Kimyasal ayrışma yok	İyi geri dönüştürülebilirlik
Faz değişim döngüsü kararlılığı	Kimyasal kararlılık	Pazar mevcudiyeti
Düşük aşırı soğutma	Yanıcı değil	
Yüksek termal iletkenlik	Zehirli değil	
Düşük buhar basıncı	Patlayıcı değil	
Düşük hacim değişikliği		

FDM’nin gizli ısı depolamasının en büyük avantajlarından biri ise; füzyon ısısının, özgül ısıya kıyasla daha büyük depolama potansiyeline sahip olmasıdır. Ayrıca faz değişimi esnasında sıcaklık koşulları izotermal şekilde gerçekleşmekte ve bu şekilde sistemden sabit sıcaklıkta ısı çekilebilmektedir. Şekil 2.4’de, izotermal erime ve katılaşma sürecindeki sıcaklık-entalpi ilişkisi gösterilmektedir. FDM’nin sıcaklığı erime noktasına (T_{erime}) gelene kadar duyulur ısı artmaktadır. Erime başladığında sıcaklık sabit değerde kalırken, gizli biçimde entalpi artışı olmaktadır.

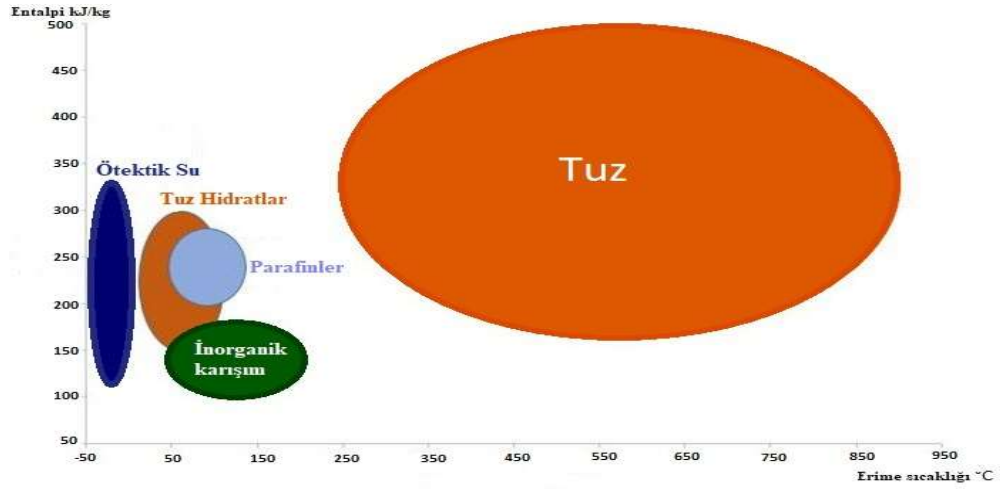


Şekil 2.4: FDM'lerin duyulur ve gizli ısı depolaması sırasında sıcaklık-entalpi ilişkisi [41].

FDM'lerin önemli termofiziksel özellikleri aşağıda sıralanmaktadır.

- **Erime noktası:** Uygulama alanına göre FDM uygun bir çalışma sıcaklık aralığına sahip olmalıdır. Örneğin; tekstil uygulamalarında, vücut ısısına uygun sıcaklık aralığında erime noktasına sahip olan FDM'ler kullanılmaktadır.
- **Yoğunluk:** Yüksek yoğunluğa sahip olan FDM'ler sistemin hacmini azaltan enerji depolama yoğunluğunu iyileştirmektedirler.
- **Gizli füzyon ısı:** Yüksek gizli füzyon ısısına sahip olan FDM'ler, enerji depolama yoğunluğunu iyileştirmektedirler.
- **Özgül ısı:** Yüksek özgül ısıya sahip olan FDM'ler, enerji depolama yoğunluğunu iyileştirmektedirler.

Faz değiştiren maddelerin seçiminde en önemli olan iki faktör ise; erime sıcaklığı ve entalpi değeridir. Uygulama alanındaki çalışma sıcaklığına göre uygun erime sıcaklığına sahip olan faz değiştiren maddelerin seçimi önem arz etmektedir. Farklı FDM'lere ait erime sıcaklığı, entalpi karşılaştırılması Şekil 2.5 ve termofiziksel özelliklerinin karşılaştırılması Çizelge 2.11'de gösterilmektedir.



Şekil 2.5: Farklı FDM'lerin erime sıcaklığı ve entalpisi [39].

Çizelge 2.11: Bazı FDM'lerin termofiziksel özelliklerinin karşılaştırılması [42].

Malzeme türü	Faz değıştiren madde	Yoğunluk (kg/m ³)	Erime noktası (°C)	Gizli ısı (kJ/kg°K)	Gizli füzyon ısısı (kJ/kg)
		ρ_s katı ρ_l sıvı			
Organik	Paraffin Wax		64	-	173,6
		790			
	Palmitik asit		64	-	185,4
		850			
	Sorbitol		97		110
	Caprylic asit		16	148,5	-
İnorganik		901			
	Polietilen		4.2		117,6
	glikol				
	Metil palmitat		27		163,2
	NaCl	2160	802	5,0	420
	LiF	2640	850		1044
Ötektik Organik		1810			
	Na ₂ SO ₄	2680	884		165
	Ca(NO ₃) ₂	2113	560		145
	Zn/Mg (53.7/46.3)	4600	340		185
	Al/Si (87.76/12.24)	2540	557		498
	Palmitik asit-stearik asit (64,2/35,8)		52,3		181,7

Ötektik İnorganik	Laurik asit- palmitik asit (69,0/31,0)		35,2		166,3
	Laurik asit- stearik asit (75,5/24,5)		37		182,7
	LiOH/KOH (40/60)		314		341
	KNO ₃ /KCl (95,5/4,5)	2100	320	1,2 (katı)	74
	MgCl ₂ /KCl (39/61)	2110	435	0,8 (katı)	351

2.3.3 Kimyasal Özellikleri

Faz değıştiren maddelerin kimyasal stabilitelerinin iyi olması sayesinde uygulamalarda uzun yıllar kullanılması amaçlanmaktadır. FDM'lerin koroziif, zehirli, patlayıcı ve yanıcı olmaması beklenmektedir. FDM'nin koroziif olmaması sayesinde kullanım ömrü uzamaktadır. Ayrıca FDM'ler yapı malzemeleri ile uyumlu olmalıdırlar [21].

2.3.4 Ekonomik Özellikleri

Faz değıştiren maddelerin farklı alanlarda uygulanabilmesi için düşük maliyetli ve ulaşılabilir olmaları önem arz etmektedir [21]. FDM'lerin kullanımından sonra geri dönüşümü sağlanabildiği için ekonomik açıdan uygundur. Ayrıca FDM'lere erişim kolaydır.

2.4 Faz Değıştiren Maddelerin Uygulama Alanları

Faz değıştiren maddeler termal enerjiyi gizli ısı şeklinde depolayabilmektedirler. Gizli ısı, maddenin faz değışimi boyunca çevreden aldığı veya verdiği ısıdır [15]. Bu maddelerin yüksek gizli ısı kapasitesi, kimyasal kararlılık, kolay bulunabilirlik ve koroziif olmama gibi önemli avantajlarından dolayı uygulama alanları gittikçe genişlemektedir. Faz değıştiren maddelerin önemli uygulama alanları Şekil 2.6'da gösterilmektedir.



Şekil 2.6: Faz değıştiren maddelerin uygulama alanları

Faz değıştiren maddeler ısıtma ve soğutma amaçlı birçok farklı uygulamalarda kullanılmaktadır. Örneğin; güneş enerjisi uygulamalarında, faz değıştiren maddelerin depoladıkları ısı güneş enerjili su ısıtma ve güneş termal güç üretim sistemlerinde kullanılmaktadır [43].

FDM'ler binalarda enerji tüketimini minimize etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Isı yalıtımı ile kışın soğuktan, yazın sıcaktan koruma sağlamaktadırlar. Binalarda yapı elemanlarında (zemin, asma tavan ve duvarlar) ve yapı malzemelerinde (sıva, alçıpan vb.) kullanılarak yalıtımı arttırmaktadırlar [43].

FDM'lerin yaygın olarak kullanıldığı bir diğer alan ise tekstil ürünleridir. Vücut sıcaklığına uygun faz değıştiren maddeler kullanılmaktadır. Örneğin; NASA astronot giysilerinde faz değıştiren maddeleri kullanarak uzaydaki aşırı sıcaklık değışiminden astronotların etkilenmelerini azaltacak ısı koruma etkisini kazandırmaktadırlar.

FDM'nin atık ısı uygulamalarında kullanımı ise; atık ısının çevreye salınması yerine, FDM'ler ile depolanarak ısı emisyonlarını azaltarak enerji korunumu sağlanmaktadır [43].

2.5 Enerji Depolama için Faz Değıştiren Madde/Kil Kompozitleri

Faz değıştiren maddeler, termal enerjiyi gizli ısı olarak depolayabilmekte ve serbest bırakabilmektedirler. Termal, kimyasal ve ekonomik özelliklerinden dolayı FDM'ler güneş enerjisi sistemleri, bina ısıtma/soğutma ve tekstil ürünleri gibi birçok alanda

kullanılabilmektedirler. 1970’li yıllardan itibaren FDM’lerin binalardaki termal konforu arttırmak için geleneksel yapı malzemelerine eklenmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Fakat yapılan ilk çalışmalarda, FDM’lerin faz değişimi esnasında ve yüzeye sızdıklarında şekil stabilitelerinin kaybolduğu ve büyük hacim değişiminin gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bu nedenle, FDM’lerin şekil stabilitelerini korumaları için kapsülleme veya destek malzemesi olarak kullanılabilecek gözenekli bir matrise dâhil edilmesinin önemi açığa çıkmıştır. Kapsülleme işlemleri mikro ve makro kapsülleme şeklinde gerçekleşmektedir. Fakat kapsülleme yöntemi düşük ısı transfer hızı ve yüksek maliyetten dolayı sınırlı uygulama alanına sahiptir. Diğer yöntemde FDM’lerin şekil stabilitelerini sağlamak için gözenekli malzemeler kullanılmaktadır [16]. Bunun için FDM’ler kil minerali, zeolitler gibi gözenekli malzemelere entegre edilebilirler. Kil minerallerinin birçok avantajı bulunmaktadır. Bunlar:

- Gözenekli yapı
- Spesifik yüzey alanı
- İyi absorbe etme
- İyi mekanik/termal stabilite
- Kolay bulunabilirlik/düşük maliyet [44].

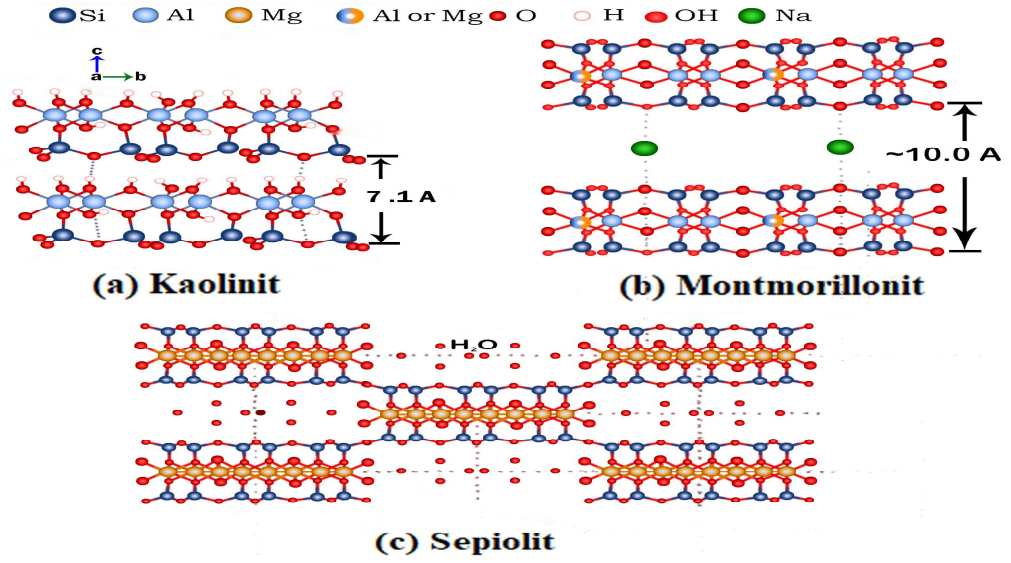
Kil mineralleri, birçok yapı malzemesinin geleneksel bir bileşenidir ve kolayca FDM’e entegre edilebilmektedir. FDM’ler kapiler kuvvet, yüzey gerilimi, hidrojen bağı ve FDM sızıntısını önleyen Van der Waals kuvveti yoluyla kil mineralleriyle etkileşime geçmektedirler [45].

Gu ve arkadaşları iç katman yapısına bağlı olarak kil minerallerini iki farklı türe ayırmaktadır. Kristal kil minerallerinin yapıları Şekil 2.7’de gösterilmektedir.

1) Kristal

- a) 1:1 tek tabakalı (örnek; kaolinit)
- b) 2:1 tabakalı (örnek; montmorillonit)
- c) 2:1 tabakalı zincirli (örnek; sepiolit)

2) Amorf [46].



Şekil 2.7:Birim hücrelerin temsili; (a) kaolinit, (b) montmorillonit, (c) sepiolit [47].

Faz değıştiren madde/kil kompozit malzemelerini hazırlamanın birçok yöntemi vardır. Bunlar:

- Tek adımda impregnasyon
- Eritme interkalasyonu
- Eritme adsorpsiyonu ve varyansları [48,49].

Faz değıştiren madde/kil kompozit malzemelerin termal enerji depolamada kullanımında ön plana çıkaracak birçok önemli özelliğı vardır. Bunlar:

- İyi termal iletkenlik
- Faz değışim sıcaklık aralığı
- Füzyon ve donma ısısı
- Aşırı soğutma sıcaklığı
- Termal güvenilirlik ve kararlılık

Bu tez çalışmasında ise literatürden farklı olarak ilk defa kaolinit kili modifiye edildikten sonra parafin esaslı şekilce kararlı faz değıştiren maddelerin hazırlanması için gerekli gözenekli polimerik destek malzemelerinde dolgu olarak kullanılmıştır. Tez çalışmasında kullanılan kaolinit, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ formülüne sahip en yaygın 1:1 tek tabakalı kil mineralidir. Kristal yapısı ise köşelerindeki oksijenlerin

paylaşılmasıyla birbirine bağlanan silikat (SiO_4) tetrahedral katmanı ve bir alümina [$\text{Al}(\text{O},\text{OH})$] oktahedral katmanından oluşmaktadır.

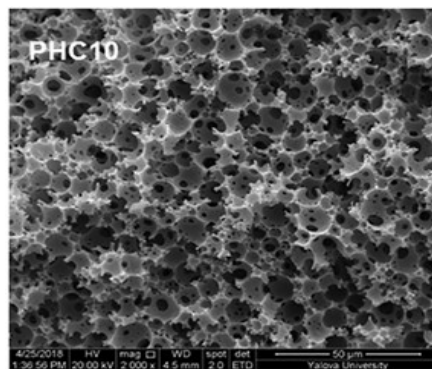
Kaolinit kili tek tabakada düşük kation değişim kapasitesine sahiptir. Bu yüzden güçlü polar moleküle sahip bileşikler ara tabakasına ilave edilebilmektedir (DMSO, formamid, metanol vb. gibi). Bunun için diğer seçenek ise; polar faz değiştiren madde moleküllerini kullanmaktır [50].

2.6 Yüksek İç Fazlı Emülsiyonların Polimerizasyonu ile Hazırlanan Gözenekli Polimerler

Gözenekli malzemeler önemli uygulama alanlarına sahip oldukları için araştırmacılar tarafından dikkat çekmektedirler. Bu uygulama alanlarından bazıları;

- mikroelektronik,
- membran prosesleri
- biyomedikal cihazlar
- kimyasal sentez şeklinde sıralanabilir [51,52].

Gözenekli yapı eldesi için yüksek iç fazlı emülsiyonların (HIPE'lerin) şablonlanması yoluyla sentezlenen polimerler “*poliHIPE*” olarak adlandırılmaktadırlar [53]. Yüksek iç fazlı emülsiyonlar (HIPE) viskoz kıvamda olan maddelerdir. PoliHIPE'nin gözenekli yapısı Şekil 2.8'de gösterilmektedir.



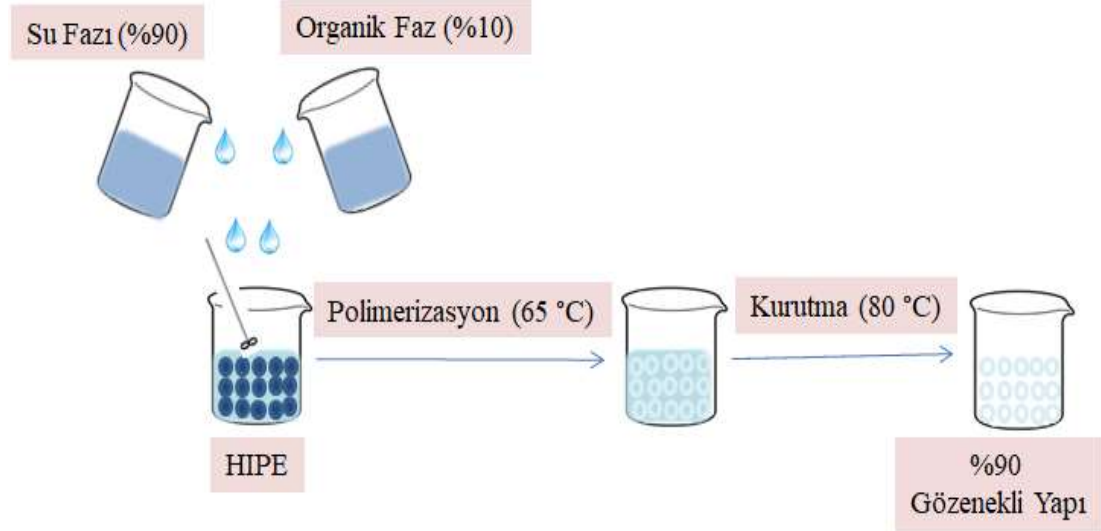
Şekil 2.8: Yüksek iç fazlı emülsiyondan hazırlanan bir poliHIPE malzemenin SEM görüntüsü [54].

PoliHIPE'lerin sentezinde çoğunlukla serbest radikal polimerizasyon yöntemi kullanılmaktadır. Diğer polimerizasyon yöntemleri basamaklı, atom transfer radikal

ve halka açılma metatez polimerizasyonu olarak sıralanabilir [55]. Farklı polimerizasyon yöntemleri ile sentezlenen malzeme türleri;

- kopolimerler,
- gözenekli inorganiklere pirolize edilebilen organik/inorganik hibritler
- nanokompozitler,
- hidrofobik ve hidrofilik polimerler örnek verilebilir.

Hidrofobik veya hidrofilik poliHIPE'lerin elde edilmesi için yağ içinde su (W/O) emülsiyonları veya su içinde yağ (O/W) emülsiyonlarından sentez işlemi gerçekleştirilmektedir. Şekil 2.9'da yağ içinde su (W/O) emülsiyonundan poliHIPE eldesi şematik olarak görülmektedir.



Şekil 2.9: Bir hidrofobik monomer dış faz içinde dağılmış sulu bir iç faz içeren W/O yapısındaki HIPE oluşumu ve poliHIPE sentezinin şematik gösterimi [56].

2.7 Literatürde Yapılan Çalışmalar

Memon ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, şekil stabiliteli faz değiştiren madde hazırlamak için polaritesi yüksek olan lauril alkolün vakum emdirme yöntemiyle kaolinit kilinin maddeye emdirilmesini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada DSC analizine göre, depolanan gizli ısı miktarı 48,08 J/g bulunurken, yükleme veriminin %23 olduğu tespit edilmiştir [57].

Song ve arkadaşlarının çalışmalarında ise, laurik asidi DMSO ile interkalasyon yöntemi ile modifiye edip kaolinite yükleme verimliliğini %48 olarak tespit

etmişlerdir. Ayrıca hazırlanan FDM’de hiçbir sızıntıya rastlanmayarak, kimyasal kararlılığının iyi olduğu ortaya konulmuştur [58].

Sarı çalışmasında ise, polietilen glikol 600, kaprik asit ve heptadekandan oluşan karışımı kaolinite vakumla emprenye yöntemi ile entegre edip, kompozitlerin termal özelliklerini karşılaştırmıştır. Kompozitler için yükleme verimliliğinin sırasıyla %17,5, 21, 16,5 olarak tespit etmiştir. DSC analizine göre, gizli ısı miktarları sırasıyla 27,23, 32,80 ve 34,63 J/g olarak tespit etmiştir. Termal iletkenliklerini ise sırasıyla 0,17, 0,18 ve 0,20 W/mK olarak tespit etmiştir. Bu çalışmada Sarı hazırlanan FDM’lerin termal iletkenlikleri arttırmak için %5 oranında grafit eklemiştir ve termal iletkenlikleri sırasıyla %35, 50, 45 olarak arttığını gözlemiştir [59].

Lv ve arkadaşlarının çalışmasında ise, vakum emprenye yöntemiyle hazırlanan parafin temelli kaolinit kompozitinde kaolinitin kütle miktarının ve partikül boyutunun termal özelliklere etkisi incelenmiştir. Ağırlıkça %60/40 oranlarındaki FDM/kaolinitin çeşitli boyutlarındaki karşılaştırılmasında, en büyük partiküllere (6,5 µm) sahip kompozitin en yüksek termal iletkenliğe (0,413 W/mK) sahip olduğu gözlemlenmişken, gizli ısı miktarının (120 J/g) sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Büyük partiküllü FDM/kaolinit kompozitlerinde termal iletkenlik partikül boyutu ile artarken (0,333-0,547 W/mK), depolanan gizli ısı miktarının (175,84-76,66 J/g) azaldığı gözlemlenmiştir [50]. Çizelge 2.12’de FDM/KAO mineralinin hazırlama yöntemlerinin ve termal özelliklerinin karşılaştırılması gösterilmektedir.

Çizelge 2.12: FDM/KAO kompozitlerinin hazırlama yöntemleri ve termal özelliklerinin karşılaştırılması [49,58,59].

Faz Değiştiren Madde			Hazırlama Yöntemi ve Bileşimi	Faz Değiştiren Madde/Kaolinit Kompoziti		
FDM	Gizli Isı Kapasitesi J/g	Isıl İletkenlik k W/mK		Gizli Isı Kapasitesi J/g	Yükleme Verimi ağ. %	Isıl İletkenlik W/mK
Laurik Asit	161,3	0,112	DMSO ile işlenmiş KAO'ya çözelti interkalasyon	72,5	48	0,101
Parafin	219,1	0,25	KAO'ya vakumla emprenye etme	107,2	50,9	0,67
Stearik Asit	194,3	0,25	APTES ile modifiye edilmiş KAO'ya vakumlu emprenye	118,6	63,65	0,4



3. MATERİYAL VE METOD

3.1 Kullanılan Kimyasal Materyaller

Stiren (St) (Merck, Darmstadt, Almanya), divinilbenzen (DVB) (%80, Aldrich Chemistry, Steinheim, Almanya), Setil trimetil amonyum bromür (STAB) (%98 Sigma), $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (%98, Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany), Span80 (Aldrich Kimya, Steinheim, Almanya), Potasyum persülfat (KPS) (%98, Merck, Almanya)

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ içerikli kaolinit kil (Sigma Aldrich) ve n-nonadekan (Merck, Darmstadt, Almanya) alındığı gibi herhangi bir saflaştırma işlemi gerçekleştirilmeden kullanıldı. Kaolinit mekaniksel olarak çözeltide adsorpsiyon tekniği ile STAB ile modifikasyonu yapıldıktan sonra deneylerde kullanıldı. Yapılan tüm deneylerde ultra saf su kullanıldı.

3.2 DeneySEL Yöntem

3.2.1 Kaolinit Nanodolguların Katyonik Ajanla Modifikasyonu

Bu tez çalışmasında, ısı enerjisi depolama uygulamalarında kullanılmak üzere modifiye edilmiş alüminyum silikat temelli nanopartiküller içeren emülsiyon şablonlu gözenekli polimerler hazırlanmış ve elde edilen malzemeler parafin esaslı şekilde kararlı faz değiştiren maddelerin hazırlanması için destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Elde edilen tüm malzemelerin özelliklerinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. İlk olarak hidrofilik yapıya kaolinit kilinin, hidrofilikliğin azaltıp hidrofobikliğin artırılması ve yüksek iç fazlı emülsiyon sistemiyle uyumlu hale getirilmesi amacıyla katyonik yapıda bir ajan olan ve uzun zincirli hidrokarbon grubu içeren STAB molekülü ile modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu modifikasyon işlemi ile gözenekli poliHIPE desteklerin hazırlanmasında öncü olan yüksek iç fazlı emülsiyon sistemi ile kaolinit kilinin stabilizasyon için gerekli uyumunun sağlanması hedeflenmiştir.

Kaolinit partiküllerinin STAB ajanı ile modifikasyonu mekaniksel olarak çözeltide adsorpsiyon tekniği ile gerçekleştirilmiştir. 1 gram kaolinit üzerine 300 ml ultra saf su eklenerek 55°C sabit sıcaklıkta 1 saat boyunca 450 rpm sabit hızla mekaniksel karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Ayrı bir erleninde ise 1 gram STAB üzerine 200 ml ultra saf su eklenerek 55°C sabit sıcaklıkta 55 dakika boyunca 750 rpm sabit hızla karıştırma işlemi yapılmıştır.

Karıştırma işlemlerinden sonra, STAB ve su karışımı önceden 55°C'ye ayarlanmış ultrasonik su banyosunda 5 dakika boyunca tutulmuş ve homojenizasyonu sağlanmıştır. STAB çözeltisi, kaolinit içeren çözelti üzerine eklenmiştir. Elde edilen karışıma 100 ml ultra saf su eklenerek 55°C sabit sıcaklıkta 24 saat boyunca 450 rpm sabit hızla mekanik olarak karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. 24 saat sonra karışımdaki modifiye edilmiş kaolinit kilinin çöktürülmesi için karışım 3000 rpm sabit hızda çalışan bir santrifüj cihazında 6 dakika boyunca santrifüjleme işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sonunda partiküller ultra saf su ile yıkanarak tekrardan santrifüjleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen modifiye edilmiş kaolinit killeri 40°C sabit sıcaklıkta 24 saat vakum etüvünde kurutulmuştur. Elde edilen modifiye edilmiş kaolinit kili “*STAB-KAO*” olarak isimlendirilmiştir.

3.2.2 Katyonik Ajanla Modifikasyonu Gerçekleştirilen Kaolinit Nanodolguların Karakterizasyonu

Modifikasyon işlemi sonrasında kaolinit nanodolguların morfolojik ve kimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Morfolojik özelliklerin karakterizasyonu

Modifikasyon işlemi öncesi ve sonrası kaolinit dolguların morfolojik karakterizasyonu Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan SEM (Taramalı Elektron Mikroskopi) (FEI, Ouanta FEG 250 model) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Modifikasyon işlemi öncesi ve sonrası kaolinit dolguların spesifik yüzey alanı ölçümleri Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümü BET Laboratuvarı'ndaki Micromeritics Gemini VII 2390t Tam Otomatik BET Cihazı (Micromeritics Instrument Corporation, USA) ile Brunauer–Emmet–Teller (BET) adsorpsiyon modeline dayalı olarak gerçekleştirilmiştir.

Kimyasal özelliklerin karakterizasyonu

Modifikasyon işleminin başarısını doğrulamak için elde edilen STAB-KAO dolguların kimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Modifikasyon işlemi öncesi ve sonrası kaolinit dolguların kimyasal yapı karakterizasyonu için Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında

bulunan FT-IR Spektrofotometresi (Perkin Elmer, Spectrum 100) kullanılmış, analiz 650-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

3.2.3 STAB-KAO Dolgu Katkılı Emülsiyon Şablonlu Gözenekli Polimer Kompozitlerin Sentezi ve N-nonadekan İçeren Şekilce Kararlı Kompozit Faz Değiştiren Maddelerin Üretilmesi

3.2.3.1 Dolgusuz gözenekli polimer ve STAB-KAO dolgu katkı gözenekli polimer kompozitlerin hazırlanması

Şekilce kararlı FDM'lerin üretiminde iskelet yapı olarak kullanılacak gözenekli köpükler diğer bir deyişle poliHIPE malzemeler yüksek iç fazlı emülsiyonların sürekli fazının polimerizasyonu ile üretilmiştir. Elde edilen modifiye nanodolgular (STAB-KAO), yüksek iç fazlı emülsiyonların kalıplanması tekniği ile karbon temelli polimerik köpüklerin hazırlanması esnasında emülsiyon ortamına farklı oranlarda katılmış ve bu yolla üretilen gözenekli destek malzemeleri parafin esaslı kompozit FDM'lerin üretiminde kullanılmıştır. PoliHIPE üretiminde, yüksek iç fazlı emülsiyonlar %80 iç faz (su fazı) ve %20 sürekli fazdan (organik-monomer fazı) oluşturulmuştur. Tez çalışması için yapılan deneylerde sürekli faz %90'ı Stiren (St), %10'u divinilbenzenden (DVB) oluşuyorken, su fazı %1'i $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0,1 gram KPS'den oluşmaktadır. Sürekli fazı oluşturmak için, Stiren, DVB, Span80 ve farklı miktarlardaki (%0, %0,25, %0,50, %0,75, %1,0) STAB-KAO dolguları 350 rpm sabit hızla 30 dakika boyunca mekanik olarak karıştırılmıştır. Bu işlemin ardından elde edilen karışım buz banyosuna oturtularak ultrasonik homojenizatör vasıtasıyla (50 Watt -1 sn on 1 sn off modunda) 30 dakika boyunca homojenize edilmiştir. İç fazı oluşturmak için, KPS ve $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ultra saf suda çözündürülmüştür. Hazırlanan iç faz bir peristaltik pompa vasıtasıyla mekaniksel olarak 350 rpm sabit hızla karıştırılan organik faza 50 rpm sabit hızla damlalar halinde eklenip, emülsiyon damlalarının homojen şekilde oluşması için de 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Hazırlanan HIPE'lerin eşit hacimlerde cam kavanozlara aktarımından sonra 60°C sabit sıcaklıktaki etüvde 24 saat boyunca polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Polimerizasyonu gerçekleştirilen numuneler soxhlet ekstraktöründe etanol ile 24 saat boyunca ekstrakte edildikten sonra 40°C'deki vakum etüvünde kurutulmuştur. Dolgu içermeyen (%0) poliHIPE malzemesi de tüm bu aşamalardan geçerek üretilmiştir.

Üretilen gözenekli PoliHIPE destek malzemelerinin adlandırılmaları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1: Üretilen gözenekli PoliHIPE destek malzemeleri ve dolgu oranları

PoliHIPE Adı	Dolgu Oranı (%)
PHPK0	-
PHPK0,25	0,25
PHPK0,50	0,50
PHPK0,75	0,75
PHPK1,00	1,00

3.2.3.2 Hazırlanan dolgusuz gözenekli polimer ve STAB-KAO dolgu katkılı gözenekli polimer kompozitlerin karakterizasyonu

Yüksek iç fazlı emülsiyonların sürekli fazının polimerizasyonu ile elde edilen poliHIPE maddelerin yüzey morfolojisi için SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) analizi, spesifik yüzey alanı ölçümleri ve gözenek boyutu için BET (Brunauer-Emmet-Teller) analizi gerçekleştirilmiştir. PoliHIPE kompozit maddelerin ısı özellikleri TGA (Termogravimetrik Analiz) ölçümleri ile belirlenirken, bu maddelerin mekanik dayanımının belirlenmesi için Basma testi analizi yapılmıştır.

Morfolojik özelliklerin karakterizasyonu

Yüksek iç fazlı emülsiyonların sürekli fazının polimerizasyonu ile elde edilen poliHIPE kompozit maddelerin yüzey morfolojisinin incelenmesi Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde bulunan SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) (FEI, Ouanta FEG 250 model) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

PoliHIPE kompozit maddelerin spesifik yüzey alanlarının ve gözenek boyutunun belirlenmesi için Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümü BET Laboratuvarı’ndaki Micromeritics Gemini VII 2390t Tam Otomatik BET Cihazı (Micromeritics Instrument Corporation, USA) ile Brunauer–Emmet–Teller (BET) adsorpsiyon modeline dayalı ölçümler yapılmıştır.

Isıl özelliklerin karakterizasyonu

PoliHIPE kompozit maddelerin ısı özelliklerinin belirlenmesi için Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'ndaki termal analiz cihazı (Seiko TG/DTA 6300 thermal analysis system instrument, Seiko Instruments, Tokyo, Japan) kullanılmış ve TG analizleri 0-800°C sıcaklık aralığında, 10°C.dk⁻¹ ısıtma hızında ve inert azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

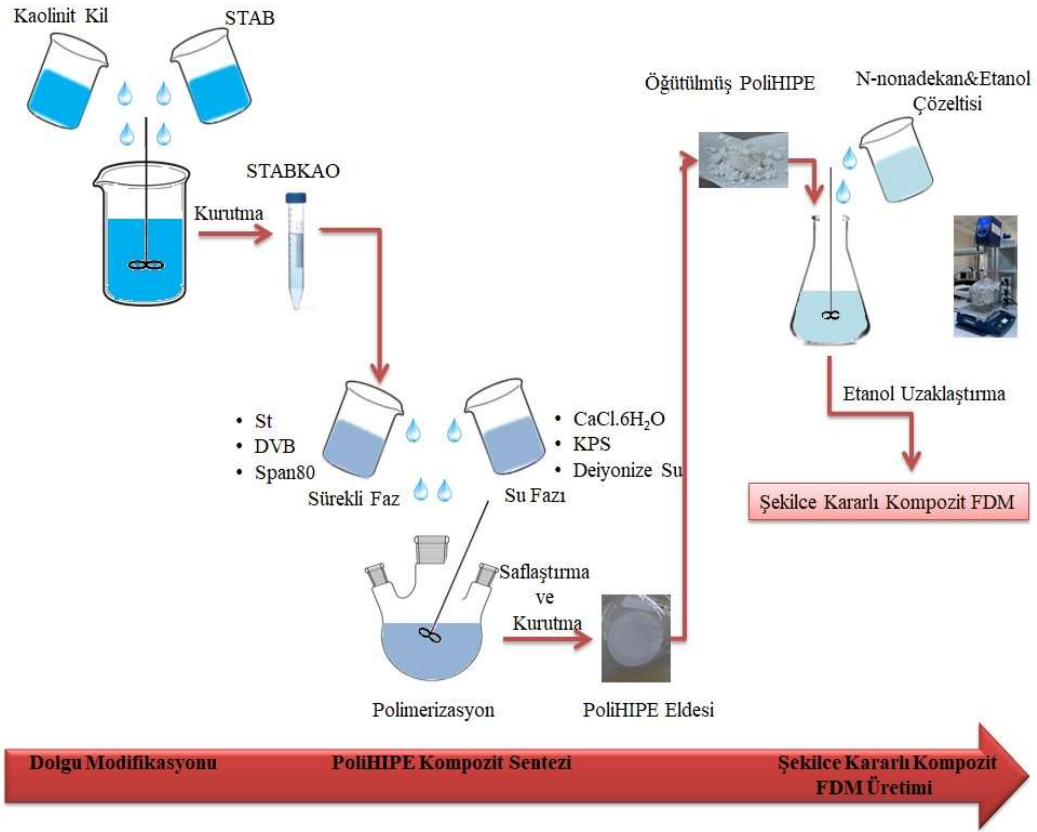
Mekanik özelliklerin karakterizasyonu

Basma testi ölçümleri Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında'ndaki Çekme/Basma Deneyi Cihazı (Zwick/Roell, 1.000 ve 20.000 N, Almanya) ile ASTM D 1621-2004 standartlarına uygun bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.3 N-nonadekan içeren şekilce kararlı kompozit faz değiştiren maddelerin hazırlanması

Farklı yüzdelerde STAB-KAO dolgusu içeren gözenekli PoliHIPE kompozit malzemeler, n-nonadekan içeren şekilce kararlı kompozit FDM üretiminde destek malzemesi olarak kullanılmıştır. N-nonadekan içeren şekilce kararlı kompozit faz değiştiren maddeler tek adımda impregnasyon (*one-step impregnation*) yöntemiyle hazırlanmıştır.

1 gr n-nonadekan'a belirli miktarda etanol eklenerek 45°C sabit sıcaklık ve 300 rpm sabit hızda 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Gözenekli poliHIPE kompozit malzeme toz haline getirilmiş ve üzerine hazırlanan FDM (n-nonadekan+etanol) çözeltisi eklenmiştir. Elde edilen çözelti 45°C sabit sıcaklıktaki ultrasonik banyoda 45 dakika boyunca homojonize edilmiştir. Elde edilen karışım 45°C sabit sıcaklıkta bulunan su banyosuna oturtularak, 24 saat boyunca mekanik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılmıştır. Süre sonunda elde edilen malzeme 80°C'de sabit sıcaklıktaki vakum etüvünde 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. STAB-KAO dolgu katkılı n-nonadekan içeren şekilce kararlı faz değiştiren maddenin üretim akım şeması Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1: Şekilce kararlı kompozit FDM üretim akışı

3.2.3.4 N-nonadekan içeren şekilce kararlı kompozit faz değıştiren maddelerin karakterizasyonu

Bu tez çalışmasında, faz değıştiren maddelerden (FDM) biri olan n-nonadekan, yüzeyi modifiye edilmiş kaolinit kil varlığında üretilen gözenekli karbon köpük destek materyallerinin içine tek adımda impregnasyon yöntemiyle entegre edilmiş ve şekilce kararlı kompozit FDM'ler üretilmiştir.

Destek malzemesine farklı miktarlarda kaolinit kil minerali ilavesinin malzemenin ısıl enerji depolama kapasitesi ve ısıl özelliklerinde yapacağı değışim incelenmiştir. Üretilen şekilce kararlı kompozit FDM'lerin karakterizasyonu morfolojik, ısıl ve kimyasal olmak üzere üç aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir.

Morfolojik özelliklerin karakterizasyonu

Elde edilen şekilce kararlı kompozit FDM'lerin morfolojisi Yıldız Teknik Üniversitesi Organik Kimya Arge Laboratuvarı'nda bulunan Leica DM2700P marka polarize optik mikroskop (POM) ile incelenmiştir.

Isıl özelliklerin karakterizasyonu

Elde edilen kompozit FDM'lerin ve saf n-nonadekanın ısı özelliklerinin belirlenmesi ve erime sıcaklığı, kristallenme sıcaklığı, erime ve kristallenme entalpilerinin tespiti için Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan DSC (Seiko, DSC 7020) cihazı ile 5°C.dk⁻¹ ısıtma hızında ve inert azot atmosferi altında ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Şekilce kararlı kompozit FDM'lerdeki (% ağırlıkça) FDM içeriği DSC analizi ile belirlenen erime entalpisi değerlerinden, denklem (3.1) yardımı hesaplanmıştır:

$$\text{FDM İçeriği (\% ağır.)} = [\Delta H_{\text{Kompozit FDM}} / \Delta H_{\text{FDM}}] \times 100 \quad (3.1)$$

$\Delta H_{\text{Kompozit FDM}}$: kompozit FDM erime entalpisi

ΔH_{FDM} : n-nonadekan (FDM olarak seçilen) erime entalpisi

Kimyasal özelliklerin karakterizasyonu

Elde edilen şekilce kararlı kompozit FDM'lerin kimyasal yapı karakterizasyonu için Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan FT-IR Spektrofotometresi (Perkin Elmer, Spectrum 100) kullanılmış ve analiz 650-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca elde edilen kompozit FDM'lerin sızdırmazlık testi, Yalova Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Biyoteknolojik Prosesler Araştırma Laboratuvarında (AR-GE 7) bulunan vakum etüvünde 45±5°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.



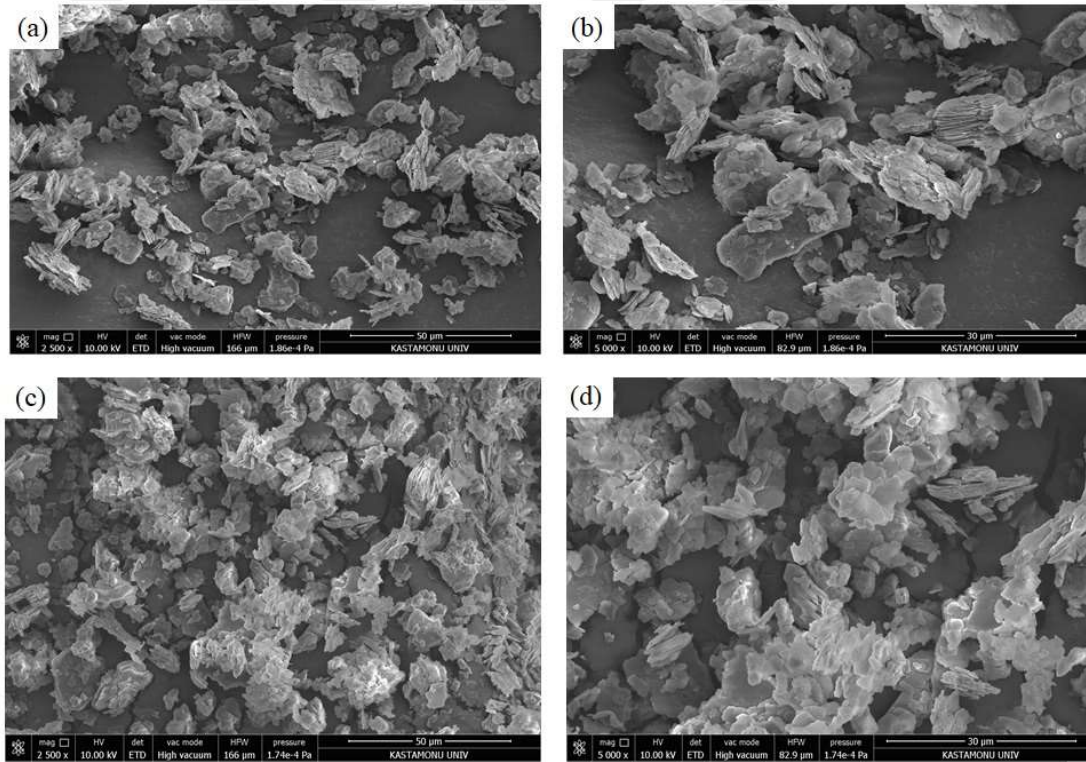
4. TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1 Katyonik Ajanla Modifiye Edilmiş Kaolinit Nanodolguların Karakterizasyonu

4.1.1 Morfolojik Özelliklerin Karakterizasyonu

Tez çalışmasında ilk olarak hidrofilik yapıya sahip kaolinit kili yüksek iç fazlı emülsiyon sistemine (HIPE) uyumlaştırılması amacıyla katyonik yapıya sahip modifikasyon ajanı olan Setil Trimetil Amonyum Bromür (STAB) kimyasalı ile modifiye edilmiştir. Modifikasyon işlemi sayesinde kaolinit kilinin hidrofilikliği azaltılarak, hidrofobikliğin artması sağlanmıştır.

Kaolinit kilinin (KAO) ve STAB ile modifiye edilmiş STAB-KAO nanodolgununun düşük ve yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri Şekil 4.1’de görülmektedir.



Şekil 4.1: Nanodolguların SEM görüntüleri (a)-(b) Modifikasyon öncesi kaolinit kili (KAO), (c)-(d) STAB katyonik ajanı ile modifiye edilmiş kaolinit kili (STAB-KAO)

Şekil 4.1 (a)-(b)’den görüldüğü üzere, ticari olarak satın alınan kaolinit kilinin modifikasyon öncesinde yüzeyi neredeyse düzgün ve pürüzsüzken modifikasyon sonrası pürüzlü ve heterojen bir yapıya dönüşmüştür (Şekil 4.1 (c)-(d)).

Bu değişim kaolinit kilinin modifikasyon öncesi ve sonrası ölçülen spesifik yüzey alanı ölçümlerinde de net olarak anlaşılmaktadır. BET spesifik yüzey alanı ölçüm değerleri Çizelge 4.1’de sunulmuştur.

Çizelge 4.1: KAO ve STAB-KAO dolgu maddelerine ait spesifik yüzey alanı ölçümleri

Numune	Spesifik yüzey alanı (m ² /g)
KAO (Kaolinite)	9,4505
STAB-KAO	5,4286

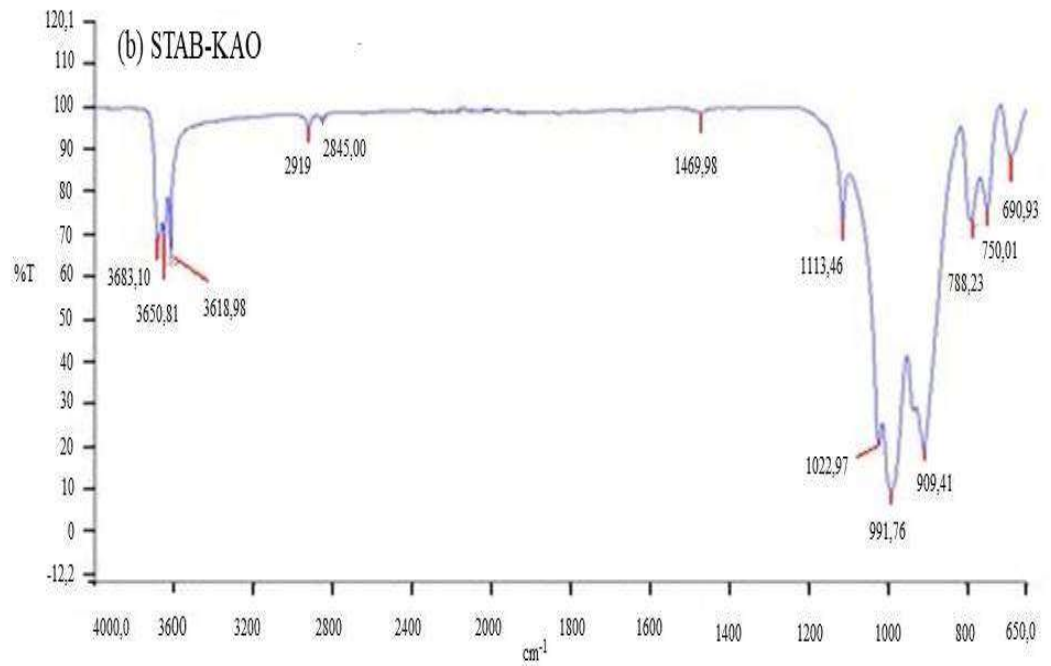
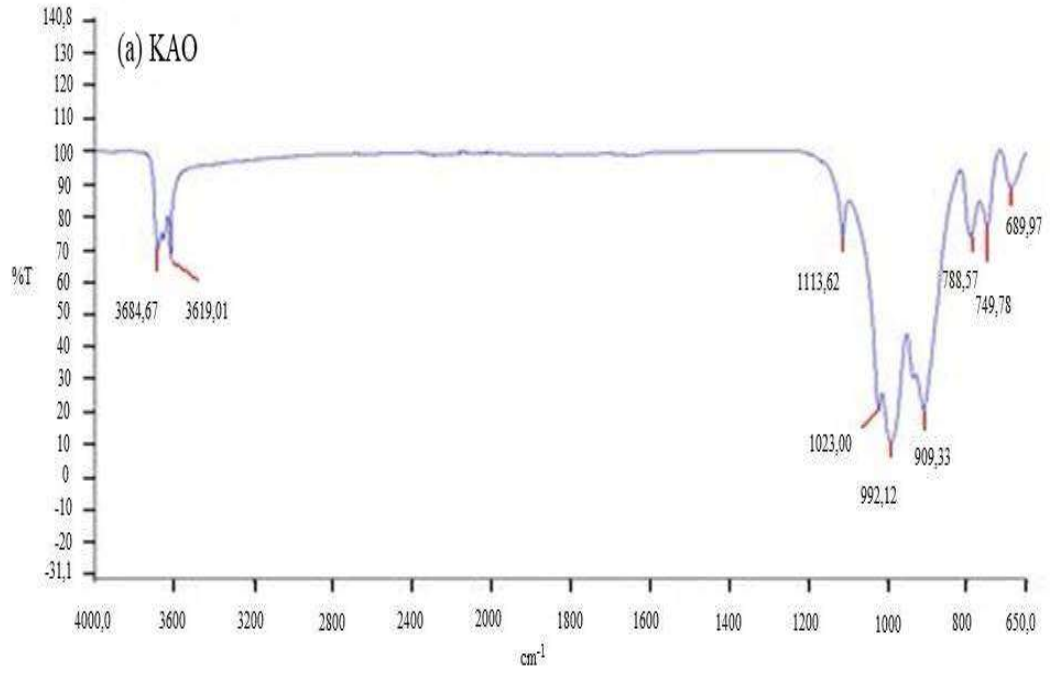
BET analizinin sonuçlarına göre modifikasyon işlemi sonrası modifikasyon ajanından kaynaklı yüzeye dahil olan uzun zincirli hidrokarbonların varlığı nedeniyle spesifik yüzey alanında bir miktar düşüş gözlenmiştir.

4.1.2 Kimyasal Özelliklerin Karakterizasyonu

Kaolinit ve modifiye edilmiş kaolinitin (STAB-KAO) FT-IR spektroskopisi ile gerçekleştirilen kimyasal yapı analizi ile modifikasyon işleminin başarısı doğrulanmıştır. Ticari olarak satın alınan ve herhangi bir işlem uygulanmayan kaolinit nanodolgu (KAO) ve modifiye edilmiş STAB-KAO nanodolgosuna ait FT-IR spektrumları Şekil 4.2’de gösterilmektedir.

Kaolinit kilinin (KAO) spektrumu incelendiğinde yüzeydeki O-H gruplarına ait karakteristik gerilme titreşimleri sırasıyla 3684 ve 3619 cm⁻¹’de bulunmaktadır. KAO’nun Si-O ve Si-O-Al gruplarına ait karakteristik gerilme titreşimi ise 909 cm⁻¹’de bulunmaktadır. Diğer yandan STAB-KAO maddesine ait spektrum incelendiğinde bu piklere ek olarak STAB molekülünün metil ve metilen gruplarından kaynaklanan C-H gerilme titreşimlerinin 2919 ve 2845 cm⁻¹’de ve C-H bükülme titreşimi kaynaklı pikin ise 1469 cm⁻¹’de ortaya çıktığı görülmektedir.

Elde edilen FT-IR’ın sonuçlarına göre, kaolinit kilinin STAB katyonik ajanı ile modifikasyon işleminin başarıyla gerçekleştiği görülmüştür. Kaolinit kilinin STAB ajanıyla yapılan modifikasyon işlemi sayesinde, hidrofilikliği azaltılmış ve artan hidrofobiklik sayesinde destek maddesi olarak kullanılacak poliHIPE kompozit maddelerinin üretiminde öncü olan kararlı yüksek iç fazlı emülsiyonlar (HIPE) için uyumlu bir hale getirilmiştir.



Şekil 4.2: (a) Dolgu maddesi kaolinitin (KAO) ve (b) modifiye edilmiş kaolinit dolgusunun (STAB-KAO) FT-IR spektrumları

4.2 Modifiye Edilmiş Kaolinit Dolgu Katkılı Gözenekli Polimer Kompozit

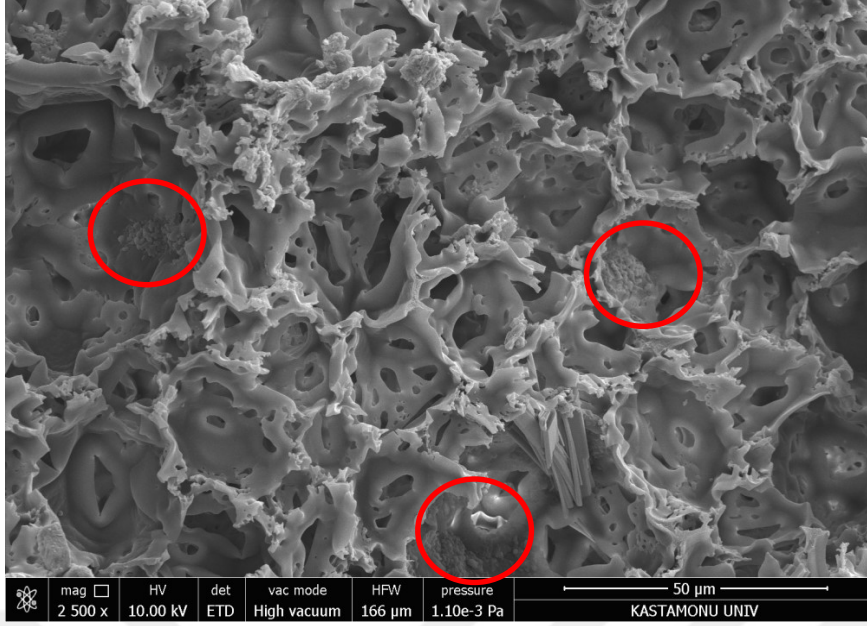
Destek Malzemelerinin Karakterizasyonu

4.2.1 Morfolojik Özelliklerin Karakterizasyonu

Modifiye edilmiş kaolinit dolgu maddesinin (STAB-KAO) farklı oranlarda katkılanmasıyla gözenekli polimer kompozit destek maddeleri hazırlanmış ve morfolojik, ısı ve mekanik özelliklerindeki değişim incelenmiştir.

Dolgu içermeyen ve farklı katkı oranlarında (%0,25, %0,50, %0,75, %1,00) STAB-KAO dolgu içeren poliHIPE'lerin morfolojik özellikleri SEM analizi ile belirlenmiştir. Sentezlenen tüm poliHIPE malzemelerde açık hücrelerin ve bu hücreleri birbirine bağlayan gözenek geçitlerinin olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.3 (a), (b), (c), (d), (e)). Ayrıca, poliHIPE'lerdeki STAB-KAO dolgusunun artışı ile birlikte gözenek morfolojisinde iyileşme olduğu gözlemlenmiştir. En iyi gözenek ve morfoloji yapısına PHPK1,00 kompozit destek maddesinin sahip olduğu görülmüştür. Bu malzemenin SEM görüntüsü (Şekil 4.4) incelendiğinde gözenek çeperlerine yerleşmiş kaolinit dolgular net olarak görülmektedir. Dolgu oranının artmasıyla iyileşen morfolojinin STAB-KAO dolgusunun yardımcı surfaktan benzeri bir görev üstlenmesinden kaynaklandığı söylenebilir.





Şekil 4.4: PHPK1,00 gözenekli polimer maddenin yakın magnifikasyondaki SEM görüntüsü

Elde edilen poliHIPE destek maddelerinin spesifik yüzey alanları BET analizi ile ölçülmüştür. Dolgu oranının artmasıyla iyileşen morfolojiden kaynaklı yüzey alanının arttığı Çizelge 4.2’de görülmektedir. Ayrıca en yüksek spesifik yüzey alanına PHPK1,00 kompozit destek maddesinin sahip olduğu görülmüştür. Spesifik yüzey alanı değerinin yüksekliği, gözeneklere FDM maddesi olan n-nonadekanın entegre edilmesi ve yüksek enerji depolama kapasitesi elde edilmesi amacıyla istenen bir özelliktir.

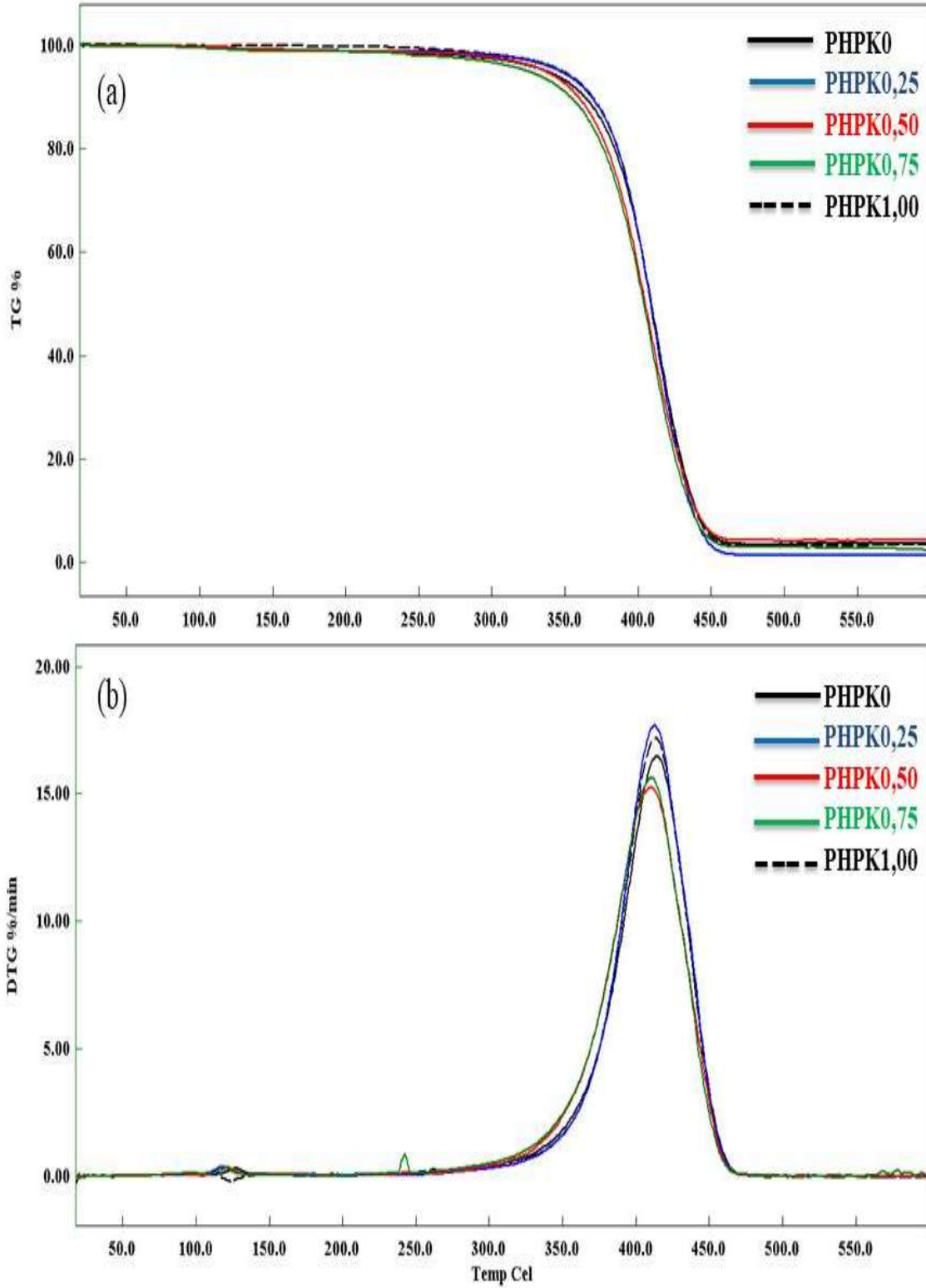
Çizelge 4.2: Dolgunsuz ve STAB-KAO dolgu katkılı poliHIPE destek maddelerinin spesifik yüzey alanı değerleri

Numune	Spesifik yüzey alanı (m ² /g)
PHPK0	1,7945
PHPK0,25	2,4286
PHPK0,50	2,4791
PHPK0,75	1,9883
PHPK1,00	2,6179

4.2.2 Isıl Özelliklerin Karakterizasyonu

Dolgu içermeyen ve farklı katkı oranlarında dolgu içeren poliHIPE kompozit maddelerinin ısı özellikleri TGA (Termogravimetrik analiz) ile incelenmiş ve termogramları Şekil 4.5’de gösterilmiştir. Ayrıca kompozit maddelerin ağırlığının %5’i (T_{d5}), %10’u (T_{d10}) ve %50’sinin (T_{d50}) kaybının gerçekleştiği sıcaklık değerleri, bozunma hızları ve pik maksimum sıcaklıkları ile Çizelge 4.3’de gösterilmektedir. STAB-KAO dolgusu içeren kompozitler incelendiğinde PHPK0,25 ve PHPK1,00 kompozitlerinin ağırlığının %5’i (T_{d5}) ve %10’unu (T_{d10}) kaybettiği sıcaklık değerlerinin dolgusuz (saf) poliHIPE’ye göre artış gösterdiği görülmüştür. Buna karşın PHPK0,50 ve PHPK0,75 kompozitlerinin daha önce bozunmasının sebebinin gözenekler arasında kalan daha fazla miktardaki su/nemin uzaklaşmasından dolayı olabileceği söylenebilir. Bozunma başlangıç sıcaklıkları T_{d5} ve T_{d10} ’da görülen en yüksek artış sırasıyla 10,9 °C ve 5,5 °C olmak üzere en yüksek dolgu oranına sahip PHPK1,00 kompozitine aittir. Buna göre dolgu artışıyla birlikte morfolojide görülen iyileşmeyle ilişkili olarak ısı kararlılıkta da artış görülmüştür. Ayrıca dolgu ile polimer matris arasındaki güçlü etkileşimler sayesinde, polimer zincirlerinin hareketliliğinin kısıtlanıp, bozunma ürünlerinin difüzyonunun geciktiği ve bozunma başlangıç sıcaklıklarının arttığı söylenebilir.

Kütle kaybının en fazla olduğu pik maksimum sıcaklık değerlerine göre ise en yüksek sıcaklık değerleri sırasıyla 414,1°C ve 413°C değerleri ile saf PHPK0 ve PHP1,00 kompozitlerine ait olduğu görülmüştür. Bozunma hızlarında ise dolgu oranının artması ile birlikte belirgin bir değişim görülmemiştir. Dolgu içermeyen saf gözenekli şablon (PHPK0) ile kıyaslandığında %1 oranında STAB-KAO dolgusu içeren PHPK1,00 kompozitinin diğer kompozitlere kıyasla daha yüksek bozunma başlangıç sıcaklıklarına sahip olması sebebi ile ısı kararlılığı yüksek bir destek materyali olduğu kabul edilmiştir.



Şekil 4.5: (a) Dolgusuz ve STAB-KAO dolgusunu içeren kompozitlerin TGA termogramları (b) Dolgusuz ve STAB-KAO dolgusunu içeren poliHIPE kompozitlerin türevsel TGA termogramları

Çizelge 4.3: Dolgusuz ve STAB-KAO dolgusunu içeren poliHIPE

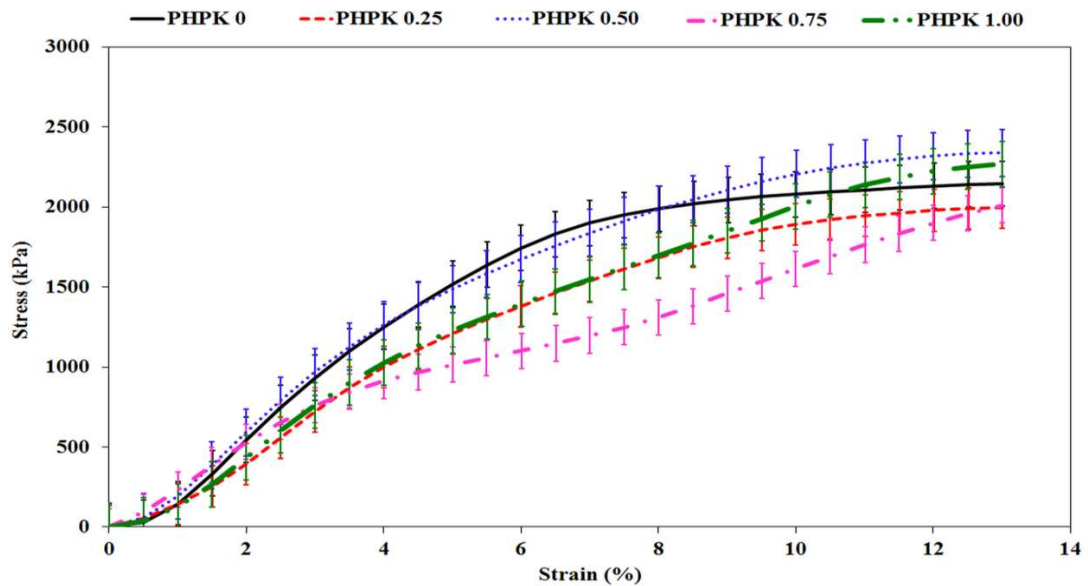
Numune	Td ₅ (°C) ^a	Td ₁₀ (°C) ^a	Td ₅₀ (°C) ^a	Bozunma hızı (%.dk ⁻¹) ^b	Pik maksimum sıcaklığı (°C)
PHPK0	337,7	363,7	409,2	16,48	414,1
PHPK0,25	347,4	368,5	408,6	17,67	412,7
PHPK0,50	336,9	359,5	405	15,26	409,6
PHPK0,75	325,4	354,1	404	15,63	410,1
PHPK1,00	348,6	369,2	409,1	17,2	413

^a TGA eğrilerinden belirlenmiştir.

^b DTG eğrilerinden belirlenmiştir.

4.2.3 Mekanik Özelliklerin Karakterizasyonu

Farklı uygulama alanlarında kullanılabilecek olan poliHIPE'lerin mekaniksel olarak dayanım gücü de zaman ve maliyet yönetimi açısından önem arz etmektedir. Bu yüzden STAB-KAO dolgusu içermeyen ve farklı oranlarda dolgu maddesini içeren poliHIPE destek maddelerinin basma modülü ölçümleri Şekil 4.6'da ve modül ölçüm değerleri Çizelge 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.6: PoliHIPE destek maddelerinin basma modülü ölçümleri

Şekil 4.6 ve Çizelge 4.4'de görüldüğü üzere üretilen poliHIPE destek maddelerinde genel olarak STAB-KAO dolgu miktarındaki artış oranı birbirine yakın olduğu için

anlamalı bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca kompozit malzemeler içinde en yüksek basma modülü değerlerine sırasıyla PHPK0,50 (39,60 MPa) ve PHPK1,00 (34,20 MPa) malzemelerinin sahip olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.4: PoliHIPE destek maddelerinin basma modülü değerleri

Numune	Basma Modülü (MPa)
PHPK0	40,20
PHPK0,25	31,10
PHPK0,50	39,60
PHPK0,75	32,40
PHPK1,00	34,20

4.3 N-nonadekan İçeren Şekilce Kararlı Kompozit Faz Değiştiren Maddelerin Karakterizasyonu

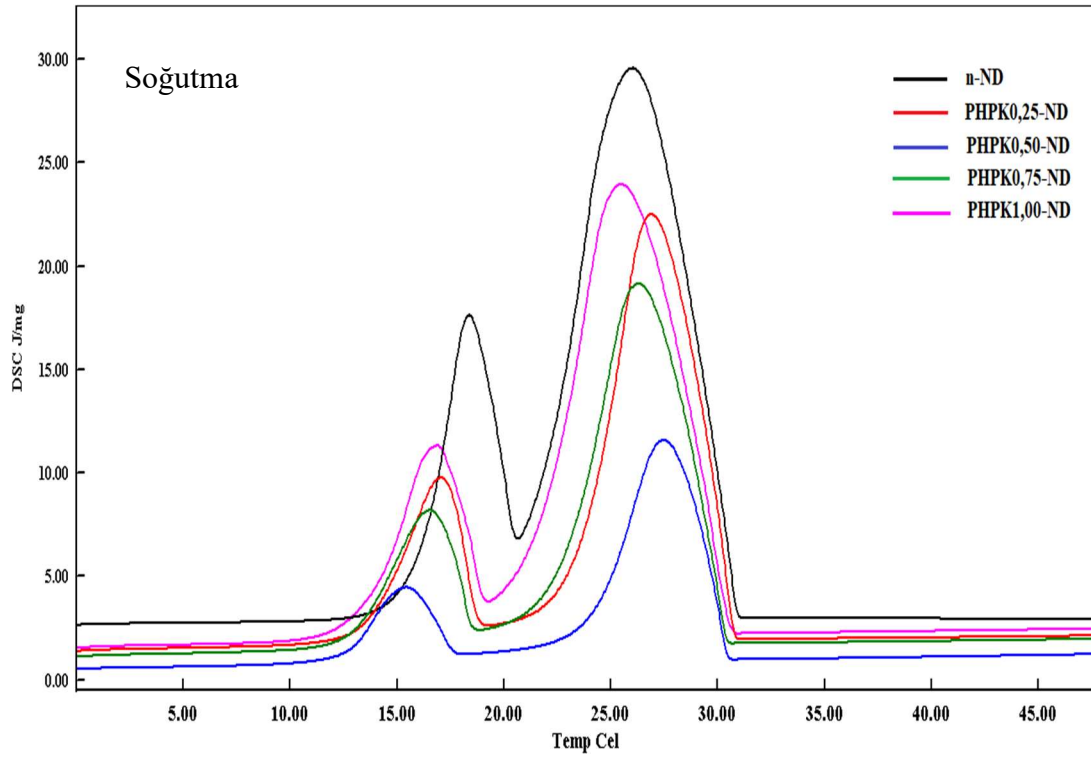
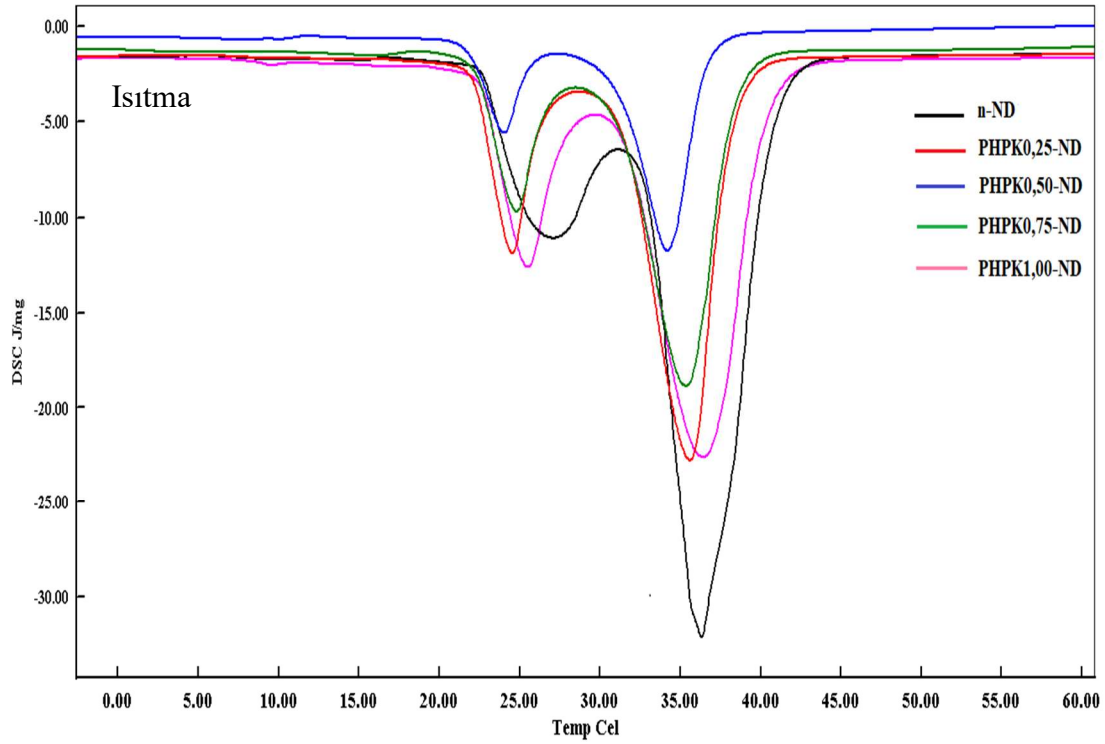
4.3.1 Isıl Özelliklerin Karakterizasyonu

Tez çalışmasının son aşamasında, FDM olarak n-nonadekan, değişik katkı oranlarında STAB-KAO dolgusu içeren gözenekli kompozit destek malzemelerine tek adımda impregnasyon yöntemiyle entegre edilerek şekilce kararlı kompozit faz değiştiren maddeler üretilmiştir. FDM olarak kullanılan n-nonadekanın ve elde edilen şekilce kararlı kompozit FDM'lerin DSC analizi sonucunda elde edilen ısıtma ve soğutma eğrileri Şekil 4.7'de verilmiş, ısıtma ve soğutma eğrilerinden belirlenen ısı verileri ise Çizelge 4.5'de sunulmuştur.

Çizelge 4.5'de görüldüğü üzere, n-nonadekanın erime ve kristallenme pik sıcaklıkları sırasıyla 36,29 °C ve 26,00 °C olarak belirlenmiş, ısıtma ve soğutma periyotlarına ait toplam gizli ısı değerleri ise sırasıyla 252 J/g ve -248 J/g olarak ölçülmüştür. Diğer yandan üretilen tüm şekilce kararlı kompozit FDM'lerin 92,9-141,7 J/g arasında değişen oldukça yüksek termal enerji depolama kapasitesine sahip oldukları görülmüştür. Bundan başka, üretilen kompozitlerin n-nonadekana kıyasla pik erime sıcaklıkları ve pik kristallenme sıcaklıklarında çok büyük bir değişim olmamıştır.

Elde edilen n-nonadekan içeren şekilce kararlı kompozit FDM'nin n-nonadekan içeriği (%ağırlıkça) denklem 3.1'e göre hesaplanmıştır. Bu hesaba göre üretilen kompozitler içinde en yüksek FDM içeriğine PHPK0,25-ND ve PHPK1,00-ND kompozitleri sırasıyla %56,23 ve %52,5 oranlarla sahiptir. Üretilen kompozit FDM'lerin arasında en iyi matris morfolojisine, en yüksek termal stabiliteye ve en yüksek yüzey alanına sahip PHPK1,00-ND kompoziti yüksek ısı depolama kapasitesiyle de (132,3 J/g) öne çıkmaktadır. Bu şekilce kararlı kompozit FDM'nin pik erime ve kristallenme sıcaklıkları sırasıyla 36,37 °C; 25,49 °C olarak belirlenmiş, erime ve kristallenme entalpileri ise sırasıyla 132,3 J/g; -145,8 J/g olarak ölçülmüştür.





Şekil 4.7: N-nonadekan ve şekilce kararlı kompozit faz değiştiren maddelerin DSC ısıtma ve soğutma eğrileri

Çizelge 4.5: N-nonadekan ve elde edilen şekilce kararlı kompozit FDM'lerin DSC ölçümlerinden elde edilen ısı verileri

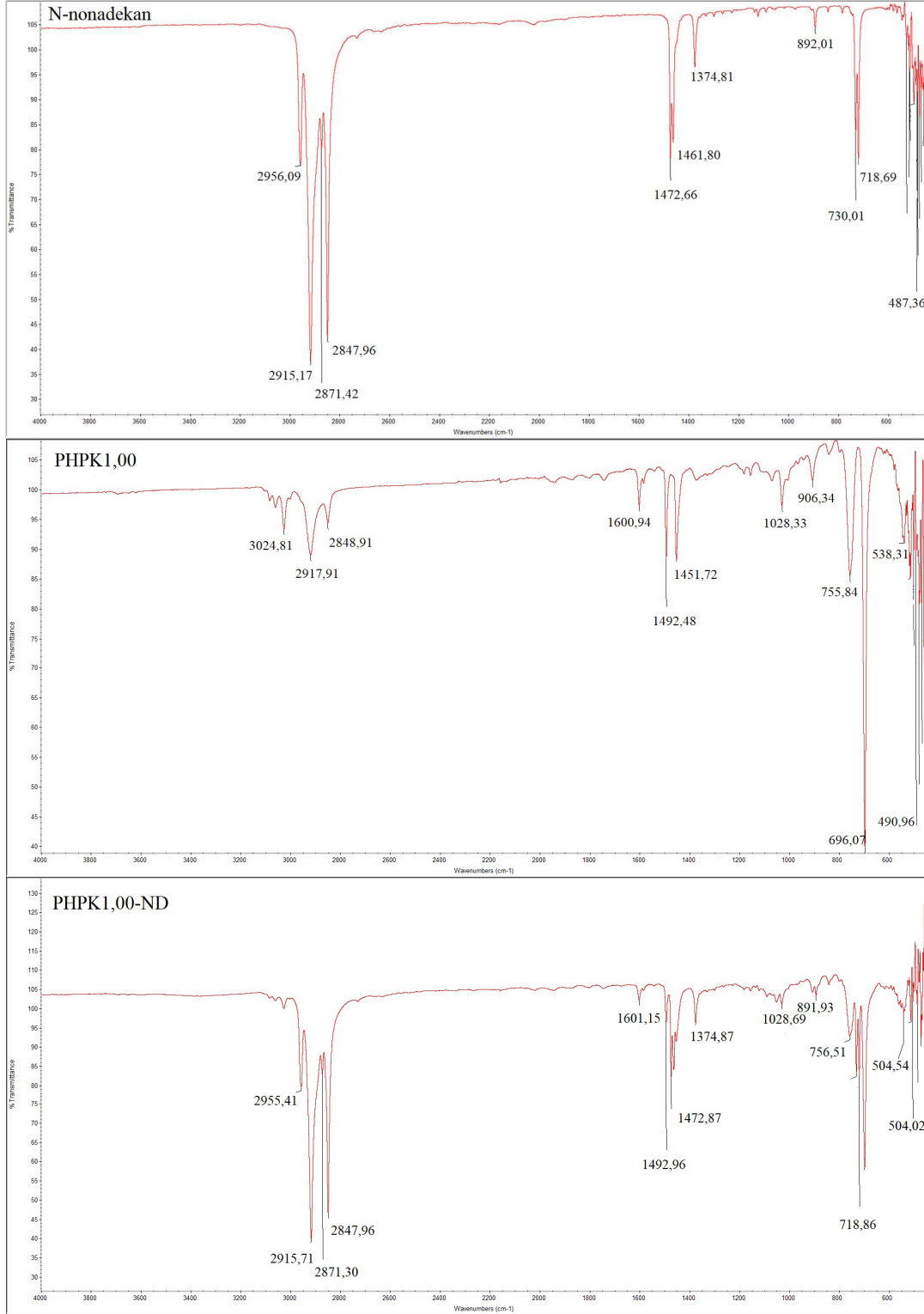
Malzeme	Isıtma periyodu			Soğuma periyodu			N-nonadekan içeriği (% ağırlıkça)
	Katı-katı geçişi pik sıcaklığı (°C)	Katı – sıvı erime pik sıcaklığı (°C)	Toplam gizli ısı ΔH (J/g)	Sıvı-katı kristallenme pik sıcaklığı (°C)	Katı-katı geçişi pik sıcaklığı (°C)	Toplam gizli ısı ΔH (J/g)	
N-nonadekan	26,93	36,29	252	26,00	18,35	-248	100
PHPK0,25-ND	24,51	35,62	141,7	26,89	17,07	-152	56,23
PHPK0,50-ND	24,02	34,18	92,9	27,46	15,44	-100,9	36,86
PHPK0,75-ND	24,80	35,38	124,3	26,24	16,55	-138,1	49,32
PHPK1,00-ND	25,54	36,37	132,3	25,49	16,89	-145,8	52,50

4.3.2 Morfolojik ve Kimyasal Özelliklerin Karakterizasyonu

Elde edilen poliHIPE destek maddelerine tek adımda impregnasyon yöntemi ile n-nonadekan entegre edilmiştir. Gerçekleştirilen impregnasyon işleminin başarısını doğrulamak için, bu yöntemde kullanılan FDM maddesi n-nonadekan (ND) destek materyali (PHPK1,00), kompozit FDM'nin (PHPK1,00-ND) kimyasal yapısı FT-IR analizi ile aydınlatılmış ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.8'de verilmiştir.

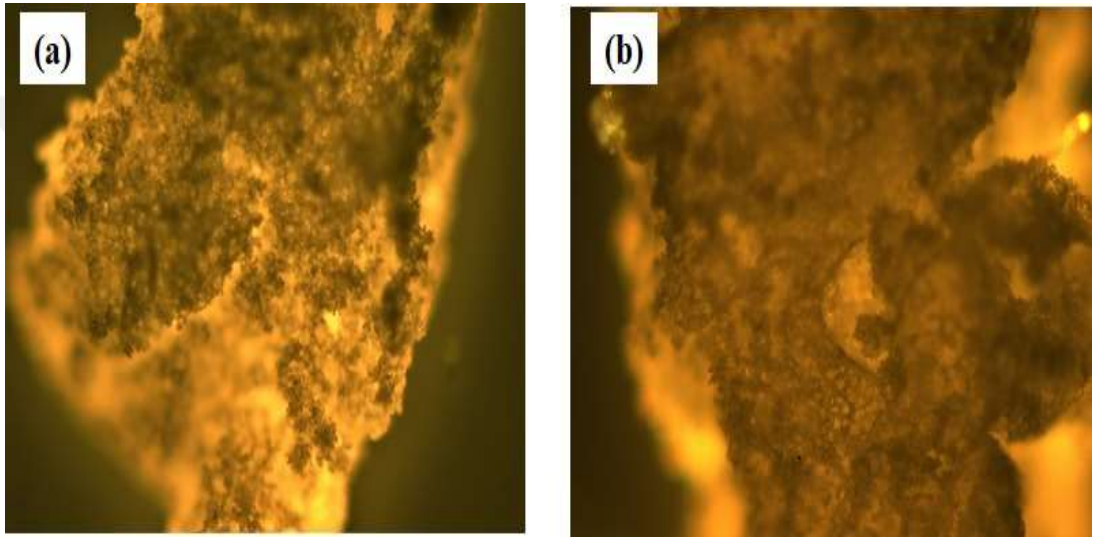
N-nonadekana ait olan spektrum incelendiğinde 2956, 2915, 2871, 2847 cm^{-1} 'de görülen gerilme titreşimleri n-nonadekanın yapısında bulunan alifatik zincirdeki C-H gruplarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca 1472, 1461, 1374, 730, 718 cm^{-1} 'de görülen pikler C-H bükülme titreşimi ve metil ve uzun zincirli metil bükülme titreşimlerinden dolayı oluşmaktadır. Diğer yandan polistiren-ko-divinilbenzen esaslı PHP1,00 kompozit destek materyaline ait spektrumunda 755 ve 696 cm^{-1} 'de görülen pikler aromatik C-H gruplarından kaynaklı bükülme titreşimlerini gösterirken, 1600, 1492 ve 1451 cm^{-1} 'deki pikler aromatik C=C gruplarından dolayı oluşan bükülme titreşimleridir. Elde edilen PHPK1,00-ND kompozit FDM'sine ait spektrum incelendiğinde ise bu spektrumun hem n-nonadekan (ND) ve hemde poliHIPE kompozit matristeki (PHPK1,00) tüm karakteristik pikleri içerdiği görülmüştür. Ayrıca poliHIPE kompozit destek maddesi ve n-nonadekan (ND) arasında herhangi

bir kimyasal reaksiyonun olduğunu gösteren yeni bir pik görülmemektedir. Tüm bu verilere göre, parafin esaslı şekilce kararlı kompozit maddenin başarılı bir şekilde üretildiği doğrulanmıştır.



Şekil 4.8: N-nonadekan (ND), PHPK1,00 ve PHPK1,00-ND kompozitinin FT-IR spektrumları

PHPK1,00 gözenekli destek matrisi ve elde edilen şekilce kararlı kompozit FDM, PHPK1,00-ND'nin polarize optik mikroskop (POM) altında oda sıcaklığında elde edilen görüntüleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.9 (a)'da destek matrisi olarak üretilen gözenekli PHPK1,00 polimerik malzemesine ait POM görüntüsü, Şekil 4.9 (b)'de ise n-nonadekan içeren PHPK1,00-ND kompozitine ait POM görüntüsü görülmektedir. Şekil 4.9 a ve b'den görüldüğü gibi parafin tipinde bir faz değişim malzemesi olan n-nonadekanın gözeneklere impregnasyonu sonucunda ışığın kırılmasını engelleyen daha yoğun opak bölgelerin oluştuğu görülmüştür. Bu görüntü n-nonadekanın gözenekli matrise olan impregnasyonunu açıkça göstermektedir.



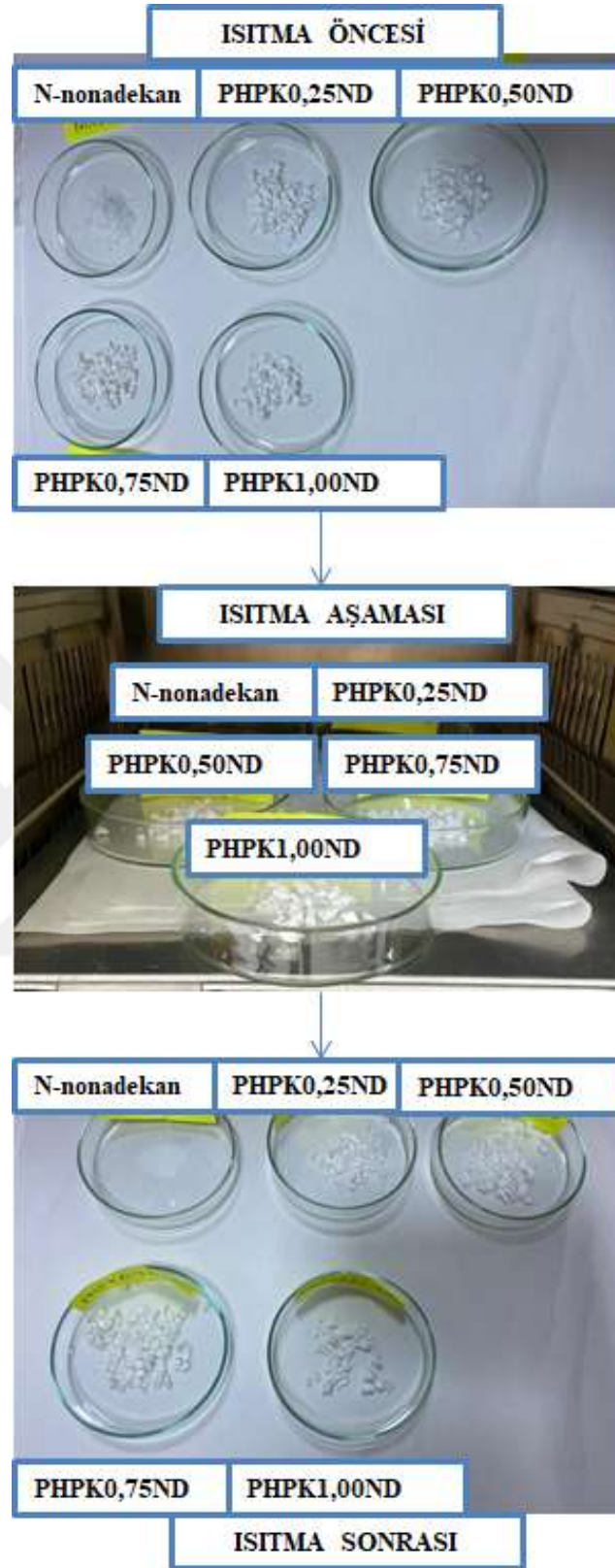
Şekil 4.9: (a) PHPK1,00 destek materyali ve (b) PHPK1,00-ND kompozit FDM'e ait POM görüntüleri

4.3.3 N-nonadekan İçeren Şekilce Kararlı Kompozit Faz Değiştiren Maddelerin Sızdırma Testi

Organik sınıfında bulunan parafinlerin geniş sıcaklık aralığı (20-70°C) ve yüksek gizli ısı değerlerine sahip olmalarına rağmen, ısı enerjisi depolama sırasında hacim değişimi ve sızdırma gibi sorunları bulunmaktadır. Bu tez çalışmasında, sızdırma probleminin engellenmesi için FDM olarak seçilen n-nonadekan sentezlenen gözenekli destek malzemelerine entegre edilmiştir. Bu şekilde FDM'nin uygulama alanlarında kullanılırken ekipman ve çevreye sızdırma problemi gibi sorunların önlenmesi ve ayrıca şekilce kararlılığını sürdürmesi amaçlanmıştır.

Literatürden [7] bilindiği üzere gözenekli malzemeler, düşük yoğunluklarına, yüksek yüzey alanlarına ve geniş gözenek boyutu dağılımlarına bağlı olarak üstün absorplama özellikleri sayesinde mükemmel destekleyici malzemelerdir.

Ayrıca gözenekli malzemelerin FDM'leri gözeneklerde tutmasını sağlamak ve FDM sızıntısını önlemek için sorumlu olan kapiler, yüzey gerilimi, hidrojen bağı, Van der Waals kuvveti vb. gibi kuvvetler vardır. N-nonadekan, kapiler ve yüzey gerilimi kuvvetlerine bağlı olarak sentezlenen polimerik destek matrislerinin gözeneklerine kolayca emprenye edilmiştir. Buna göre üretilen stiren-divinilbenzen matrisin gözenekli ağı, erimiş n-nonadekanın sızmasını önlemek için etkili kılcal ve adsorpsiyon özellikleri sağlamıştır. Bu durum yapılan sızdırma testi ile kanıtlanmıştır. Oda sıcaklığında katı halde bulunan saf n-nonadekan ve tek adımda impregnasyon işlemi ile üretilen PHPK-ND kompozit (%0,25, %0,50, %0,75, %1,00 oranlarında) serisine sızdırmazlık testi uygulanmış ve testin aşamaları Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Öncelikle katı haldeki saf n-nonadekan ve üretilen kompozit maddeler saat camına konulmuş ve erime sıcaklığının üstü olan 45°C sabit sıcaklıktaki etüvde 1 saat boyunca tutulmuştur. 1 saatin sonunda etüvden alınan maddeler incelendiğinde katı haldeki saf n-nonadekanın tamamen eridiği, buna karşın kompozit maddelerde n-nonadekan sızıntısına atfedilebilecek herhangi bir yağ tabakasının olmadığı görülmüştür. Testin sonucuna göre üretilen kompozit maddelerin faz değişim sıcaklığının üstündeki sıcaklık değerlerinde de kararlı yapısını koruduğu ve modifiye edilmiş kaolinit dolgu içeren gözenekli matris yapısı sayesinde FDM'nin gözeneklerde tutulup herhangi bir FDM sızıntısının olmadığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.10: N-nonadekan içeren şekilce kararlı kompozit faz değiştiren maddelerin sızdırma testi aşamalarına ait görüntüler



5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, ısııl enerji depolama sistemlerinde kullanılmak üzere modifiye edilmiş alüminyum silikat temelli nanopartiküller içeren emülsiyon şablonlu gözenekli polimerler hazırlanmış ve elde edilen malzemeler parafin esaslı şekilde kararlı faz değıştiren maddelerin hazırlanması için destek malzemesi olarak kullanılmıştır.

Tez çalışmasının ilk bölümünde, kaolinit nanodolgu su katyonik STAB ajanı ile modifiye edilmiştir. İkinci bölümünde ise, elde edilen modifiye nanodolguların (STAB-KAO) farklı yüzdelerde katkılandırılmasıyla yüksek iç fazlı emülsiyonların kalıplanması tekniğıyle karbon temelli polimerik köpükler üretilmiştir. Üretilen gözenekli polimerik köpükler parafin esaslı kompozit FDM'lerin üretiminde destek matrisi olarak kullanılmıştır. Kompozit maddelerin karakterizasyonlarından elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Gerçekleştirilen FTIR ve SEM analizleri ile kaolinit kilinin STAB katyonik ajanı ile modifikasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğı kanıtlanmıştır,
- Gerçekleştirilen SEM analizi ile tüm kompozitlerde gözeneklerin ve gözenek geçitlerinin oluştuğı, kompozit FDM'lerdeki dolgu artışı ile birlikte morfolojik yapıda iyileşme olduğu kanıtlanmış ve en iyi morfolojiye PHPK1,00 kompozit destek maddesinin sahip olduğu görülmüştür,
- Gerçekleştirilen BET analizi ile en yüksek spesifik yüzey alanına PHPK1,00 kompozit destek maddesinin sahip olduğu görülmüştür,
- Gerçekleştirilen TGA analizi ile PHPK1,00 kompozit destek maddesinin en yüksek bozunma başlangıç sıcaklıklarına sahip olduğu ve bu nedenle üretilen kompozitler içinde en yüksek ısııl kararlılığı bu destek materyalinin gösterdiği görülmüştür,
- Gerçekleştirilen basma modülü ölçüm değerlerinde katkı oranlarının yakın olmasından ötürü çok büyük bir değışim gözlenmemiş, diğ er yandan üretilen kompozitler içinde PHPK0,50 ve PHPK1,00 kompozit destek maddelerinin en yüksek basma modülü değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir.

Tez çalışmasında son aşama olarak, şekilde kararlı kompozit faz değıştiren maddelerin üretimi amacıyla faz değıştiren madde olarak n-nonadekan, STAB-KAO

dolgulu poliHIPE kompozit malzemelerine tek adımda impregnasyon yöntemiyle entegre edilmiştir. Elde edilen şekilce kararlı kompozit FDM'lerin morfolojik, ısı ve kimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elde edilen şekilce kararlı kompozit FDM'lerin sızdırmazlık özelliği test edilmiştir. Şekilce kararlı kompozit FDM'lerin karakterizasyonlarından elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Gerçekleştirilen DSC analizi ile üretilen tüm şekilce kararlı kompozit FDM'lerin 92,9-141,7 J/g arasında değişen yüksek termal enerji depolama kapasitesine sahip oldukları görülmüştür;
- Üretilen kompozitler içinde en yüksek FDM içeriğine PHPK0,25-ND ve PHPK1,00-ND kompozitleri (sırasıyla %56,23 ve %52,5 oranlarla) sahiptir. Üretilen kompozit FDM'lerin arasında en iyi matris morfolojisine, en yüksek termal stabiliteye ve en yüksek yüzey alanına sahip PHPK1,00-ND kompoziti yüksek ısı enerji depolama kapasitesiyle de (132,3 J/g) öne çıkmıştır;
- Bu kompozite ait FT-IR analizleri ile n-nonadekan esaslı şekilce kararlı kompozit maddelerin kimyasal yapısı aydınlatılmış ve üretimin başarılı bir şekilde gerçekleştiği kanıtlanmıştır;
- Gerçekleştirilen POM analizi ile n-nonadekanın gözenekli matrise olan impregnasyonu açıkça kanıtlanmıştır;
- Gerçekleştirilen sızdırmazlık testi ile elde edilen tüm kompozit maddelerin faz değişim sıcaklığının üstündeki sıcaklık değerlerinde kararlı yapısını koruduğu, kaolinit dolgu içeren gözenekli matris yapı ve n-nonadekan karşılıklı etkileşimleri ve kapiler/yüzey gerilimi kuvvetlerine bağlı olarak n-nonadekanın gözeneklerde tutunduğu, herhangi bir sızıntının olmadığı görülmüştür.

Bu tez çalışmasında yapılan tüm analizlerin sonuçları değerlendirildiğinde, elde edilen şekilce kararlı kompozit FDM'lerin bina ısıtma ve soğutma uygulamalarındaki ısı konfor sıcaklığını karşılayabilecek faz geçiş sıcaklıklarına (20-35°C) ve yüksek termal enerji depolama kapasitelerine (92,9 J/g ve 141,7 J/g) sahip oldukları görülmüştür.

Üretilen bu kompozit FDM'lerin sızdırma ve hacim değişimi probleminin olmaması, yüksek ısı kararlılık ve enerji depolama kapasitesine sahip olmaları sayesinde, özellikle akıllı bina uygulamalarında faydalanılması konusunda literatüre katkı sağlayacağı öngörülmektedir.

Destekleyen Kişi ve Kurum Bilgisi:

Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (Proje Numarası: 2020/YL/0010)





KAYNAKLAR

- [1] British Petroleum, p.l.c., Annual Report and Form 20-F 2010, United Kingdom, 2010, pp. 272.
- [2] F.S. Javadi, B. Rismanchi, M. Sarraf, O. Afshar, R. Saidur, H.W. Ping, N.A. Rahim, Global policy of rural electrification. Renewable and Sustainable Energy Reviews 19 (2013) 402-416.
- [3] E. Osterman, V. Butala, U. Stritih, PCM thermal storage system for free heating and cooling of buildings, Energy and buildings 106 (2015) 125–133.
- [4] G. Özyurt, K. Karabalık, Enerji verimliliği binaların enerji performansı ve Türkiye’deki durum, TMMOB İnşaat Mühendisleri Odası Türkiye Mühendislik Haberleri 457 (54) (2009) 32-34.
- [5] Z. Yılmaz, Evaluation of energy efficient design strategies for different climatic zones: comparison of thermal performance of buildings in temperate-humid and hot-dry climate, Energy and Buildings 39 (3) (2007) 306-316.
- [6] V. Palomba, V. Brancato, A. Frazzica, Experimental investigation of a latent heat storage for solar cooling applications, Applied Energy 199 (2017) 347–358.
- [7] M.M. Umair, Y. Zhang, K. Iqbal, S. Zhang, B. Tang, Novel strategies and supporting materials applied to shape-stabilize organic phase change materials for thermal energy storage, A review, Applied energy 235 (2019) 846–873.
- [8] A. Sarı, C. Alkan, A. Karaipekli, A. Önal, Preparation, characterization and thermal properties of styrene maleic anhydride copolymer (SMA)/fatty acid composites as form stable phase change materials, Energy Conversion and Management 49 (2) (2008) 373-380.
- [9] B. Zalba, J.M. Marín, Cabeza, L. F., Mehling, H., Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications, Applied Thermal Engineering 23 (3) (2003) 251-283.
- [10] Y. Konuklu, H.Ö. Paksoy, Faz değıştiren maddeler ile bina uygulamalarında enerji verimliliğinin istatistiksel modelleme ile tahmin edilmesi, 3. Enerji verimliliği kongresi, 2011, Kocaeli, Türkiye

- [11] Y.B. Tao, Y.L. He, A review of phase change material and performance enhancement method for latent heat storage system, *Renewable Sustainable Energy Review* 93 (2018) 245–259.
- [12] J. Lizana, R. Chacartegui, A. Barrios Padura, J.M. Valverde, Advances in thermal energy storage materials and their applications towards zero energy buildings, A critical review, *Applied Energy* 203 (2017) 219–239.
- [13] A. Trigui, M. Karkri, I. Krupa, Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage properties of LDPE/wax as a shape-stabilized composite phase change material, *Energy conversion and management* 77 (2014) 586–596.
- [14] Y.B. Zhang, H.Z. Zhu, J.R. Li, L.H. He, Selection of phase change materials for thermal storage and cooling asphalt pavement, *J. Zhengzhou University* 33 (03) 2012 10–14.
- [15] A. Kuru, S. Alay Aksoy, Faz Değiştiren Maddeler ve Tekstil Uygulamaları, *Tekstil ve Mühendis* 19 (86) 2012 41-48.
- [16] L. Cabeza, A. Castell, C. Barreneche, A. Gracia, A. Fernández, Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings, *Renewable Sustainable Energy Review* (2011) 1675-1695.
- [17] R. Baetens, Jelle. B.P, Gustavsen, A, Phase change materials for building applications, A state of-the-art review, *Energy and Buildings* 42 (2010) 1361– 1368.
- [18] S. Mondal, Phase change materials for smart textiles, An Overview, *Applied Thermal Engineering* 28 (2008) 1536-1550.
- [19] X. Tao, Smart fibres, fabrics and clothing, Woodhead Publishing Limited, The Textile Institute, 2008, Cambridge, England.
- [20] Z. Feng, D.X. Hu, L. Zhao, C.Z. Xue, Applications of phase change material to road engineering, *Material Review* 29 (2015) 144–147.
- [21] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, D. Buddhi, Review on thermal energy storage with phase change materials and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 318-345.

- [22] D. Feldman, M.M. Shapiro, Fatty acids and their mixtures as phase-change materials for thermal energy storage, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 18 (1989) 201–216.
- [23] A. Sari, K. Kaygusuz, Thermal performance of palmitic acid as a phase change energy storage material, *Energy Convers. Manage*, 43 (6) (2002) 863–876.
- [24] Z. Khan, A. Ghafoor, A review of performance enhancement of PCM based latent heat storage system within the context of materials thermal stability and compatibility 115 (2016) 132–158.
- [25] J.P.D.Cunha, P. Eames, Thermal energy storage for low and medium temperature applications using phase change materials- A review, *Appl. Energy* 177 (2016) 227–238.
- [26] S.E. Kalnaes, B.P. Jelle, Phase change materials and products for building applications, A state-of-the-art review and future research opportunities, *Energy Buildings* 94 (2015) 150–176.
- [27] Y. Zhang, G. Zhou, K. Lin, Q. Zhang, H. Di, Application of latent heat thermal energy storage in buildings, A state-of-the-art and Outlook, *Build Environment* 42 (6) (2007) 2197-2209.
- [28] A. E. Fouda, G. J. Deshpande, J. B. Taylor, C. E. Capes, Solar storage system using salt hydrate latent heat and direct contact heat exchange-II, characteristics of pilot operating with sodium sulfate solution, *Solar Energy* 32 (1984) 57-65.
- [29] M. Farid, M. Khalaf, Performance of direct contact latent heat storage units with two hydrated salts, *Solar Energy* 52 (1994) 179-189.
- [30] H.W. Ryu, S.W. Woo, B.C. Shin, S.D. Kim, Prevention of subcooling and stabilization of inorganic salt hydrates as latent heat storage materials, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 27 (1992) 161-172.
- [31] M.M. Kenisarin, High-temperature phase change materials for thermal energy storage, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (3) (2010) 955–970.
- [32] F. Kuznik, D. David, K. Johannes, A review on phase change materials integrated in buildings walls, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 379-391.

- [33] M. Telkes, Nucleation of super saturated inorganic salt solution, *Indust. Eng. Chem.* 44 (1952) 1308.
- [34] G.P. Jessica, M. Mònica, F.C. Luisa, A.I. Fernández, Types, methods, techniques, and applications for microencapsulated phase change materials (MPCM), A review, *Renewable Sustainable Energy Reviews* 53 (2016) 1059–1075.
- [35] M.S. Mert, M. Sert, H. H. Mert, Isıl enerji depolama sistemleri için organik faz değiştiren maddelerin mevcut durumu üzerine bir inceleme, *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi* 6(1) 2018 161-174.
- [36] S. A. Memon, Phase change materials integrated in building walls: A state of the art review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31 (2014) 870- 906.
- [37] A. Fleischer, *Thermal Energy Storage Using Phase Change Materials Fundamentals and Applications*, Cham. Springer International Publishing, 2015.
- [38] M. Helm, C. Keil, S. Hiebler, H. Mehling, C. Schweigler, Solar heating and cooling system with absorption chiller and low temperature latent heat storage, Energetic performance and operational experience, *International Journal of Refrigeration* 32 (4) (2009) 596–606.
- [39] M.M.A. Khan, R. Saidur, F.A. Al-Sulaiman, A review for phase change materials (PCMs) in solar absorption refrigeration systems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 76 (2017) 105–137.
- [40] A.F. Regin, S.C. Solanki, J.S. Saini, Heat transfer characteristics of thermal energy storage system using PCM capsules: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12 (9) (2008) 2438–2458.
- [41] M.A. Ezan, M. Ozdogan, A. Ere. Experimental study on charging and discharging periods of water in a latent heat storage unit, *International Journal of Thermal Sciences* 50(11) 2011, 19.
- [42] G. Alva, L. Liu, X. Huang, G. Fang, Thermal energy storage materials and systems for solar energy applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 68 (1) (2017) 693–706.

- [43] Y. Lin, Y. Jia, G. Alva, G. Fang, Review on thermal conductivity enhancement, thermal properties and applications of phase change materials in thermal energy storage, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82 (2018) 2730–2742.
- [44] M. Li, J. Shi, Review on micropore grade inorganic porous medium based form stable composite phase change materials, Preparation, performance improvement and effects on the properties of cement mortar. *Constr. Build. Mater.* 194 (2019) 287–310.
- [45] P. Lv, C. Liu, Z. Rao, Review on clay mineral-based form-stable phase change materials: Preparation, characterization and applications. *Renewable Sustainable Energy Reviews* 68 (2017) 707–726.
- [46] S. Gu, X. Kang, L. Wang, E. Lichtfouse, C. Wang, Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: A review. *Environ. Chem. Lett.* 17 (2019) 629–654.
- [47] J.H. Yang, J.H. Lee, H.J. Ryu, A.A. Elzatahry, Z.A. Allothman, J.H. Choy, Drug–clay nanohybrids as sustained delivery systems. *Appl. Clay Sci.* 130 (2016) 20–32.
- [48] C. Li, M. Wang, B. Xie, H. Ma, J. Chen, Enhanced properties of diatomite-based composite phase change materials for thermal energy storage, *Renewable Energy* 147 (2020) 265–274.
- [49] M. Li, Z. Wu, A review of intercalation composite phase change material: Preparation, structure and properties. *Renewable Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 2094–2101.
- [50] P.Z. Lv, C.Z. Liu, Z.H. Rao, Experiment study on the thermal properties of paraffin/kaolin thermal energy storage form-stable phase change materials. *Appl. Energy* 182 (2016) 475–487.
- [51] D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, K. Matyjaszewski, Design and preparation of porous polymers, *Chemical Reviews* 112 (2012) 3959–4015.
- [52] M.T. Gokmen, F.E. Du Prez, Porous polymer particles—a comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications, *Progress in Polymer Science* 37 (2012) 365–405.

- [53] H. Bartl, W. von-Bonin, Über die polymerisation in umgekehrter emulsion, *Die Makromolekulare Chemie* 57 (1962) 74–95.
- [54] H.H. Mert, PolyHIPE composite based-form stable phase change material for thermal energy storage, *International Journal of Energy Research* 44 (2020) 6583–6594.
- [55] M.S. Silverstein, N.R. Cameron, PolyHIPEs – porous polymers from high internal phase emulsions, In *Encyclopedia of polymer science and technology*, 2010, ABD, New York, John Wiley & Sons.
- [56] N.R. Cameron, P. Krajnc, M.S. Silverstein, Colloidal templating. In *Porous polymers*, 2011, New York, John Wiley & Sons, 119–72.
- [57] S.A. Memon, T.Y. Lo, X Shi., S. Barbhuiya, H.Z. Cui, Preparation, characterization and thermal properties of Lauryl alcohol/Kaolin as novel form-stable composite phase change material for thermal energy storage in buildings. *Appl. Therm. Eng.* 59 (2013) 336–347.
- [58] S.K. Song, L.K. Dong, Y. Zhang, S. Chen, Q. Li, Y. Guo, S.F. Deng, S. Si, C.X. Xiong, Lauric acid/intercalated kaolinite as form-stable phase change material for thermal energy storage 76 (2014) 385–389.
- [59] A. Sari, Fabrication and thermal characterization of kaolin-based composite phase change materials for latent heat storage in buildings. *Energy Build.* 96 (2015) 193–200.
- [60] K. Pielichowska, Phase change materials for thermal energy storage, *Progress in Materials Science* 65 (2014) 67–123.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Sena Bayram

Lisans: Yalova Üniversitesi-Kimya ve Süreç Mühendisliği

Mesleki Deneyimler ve Ödüller:

Ferroser Mümessillik ve Metal Sanayi Limited Şirketi/Kalite Kontrol Mühendisi:
07.2021-)

Akkim Kimya Sanayi A.Ş./ Üretim Mühendisi: Uzun Dönem Stajyer-
11.2019/06.2020)

Yalova Üniversitesi Bölüm Üçüncülüğü Derecesi-06.2019)

Yalova Üniversitesi En iyi Poster Ödülü: Yalova Üniversitesi-Faz Değiştiren Madde
Poster Çalışması- 01.2019)

Yayın ve Patent Listesi:

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Uluslararası Bildiri:

[1] S. Bayram, H.H. Mert, Preparation and characterization of emulsion-templated porous foams containing aluminum-silicate nanoparticles as a support material for shape-stabilized phase change materials, 4.International Conference on Materials Science, Mechanical and Automotive Engineerings and Technology (IMSMATEC'21), 28-30 Mayıs 2021, Nevşehir, Türkiye.

TEZ DIŞI YAYINLAR/SUNUMLAR

Ulusal Makale:

[1] H.H. Mert, S. Bayram, Isıl enerji depolama uygulamalarına yönelik mikrokapsüllenmiş n-oktadekan/nanokil kompozit faz değiştiren malzemelerin geliştirilmesi, Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi 9(1), (2020) 675-687.