



**POLİ(POLİETİLEN GLİKOL DİGLİSİDİL METAKRİLAT)  
VE POLİ(POLİETİLEN GLİKOL MONOMETİLETER  
GLİSİDİL METAKRİLAT) POLİMERLERİNİN ISIL ENERJİ  
DEPOLAMA AMAÇLI KATI-KATI FAZ DEĞİŞİM MALZEMELERİ  
OLARAK HAZIRLANMASI VE TANIMLANMASI**

**Yeşim MÜEZZİNOĞLU**

**Yüksek Lisans Tezi  
Kimya Anabilim Dalı**

**Prof. Dr. Cemil ALKAN  
2014**

**Her hakkı saklıdır**

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİ(POLİETİLEN GLİKOL DİGLİSİDİL METAKRİLAT) VE  
POLİ(POLİETİLEN GLİKOL MONOMETİLETER GLİSİDİL  
METAKRİLAT) POLİMERLERİNİN ISIL ENERJİ DEPOLAMA  
AMAÇLI KATI-KATI FAZ DEĞİŞİM MALZEMELERİ OLARAK  
HAZIRLANMASI VE TANIMLANMASI

Yeşim MÜEZZİNOĞLU

TOKAT  
2014

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Cemil ALKAN danışmanlığında, Yeşim MÜEZZİNOĞLU tarafından hazırlanan bu çalışma 14/04/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Ahmet SARI

İmza:



Üye : Prof. Dr. Cemil ALKAN

İmza:




Üye : Yrd. Doç. Dr. Sinan EĞRİ

İmza:



**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

  
**Doç. Dr. Naim ÇAĞMAN**  
Enstitü Müdürü  
12.1.5.1.2014

## **TEZ BEYANI**

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

Yeşim MÜEZZİNOĞLU

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİ(POLİETİLEN GLİKOL DİGLİSİDİL METAKRİLAT) VE POLİ(POLİETİLEN GLİKOL MONOMETİLETER GLİSİDİL METAKRİLAT) POLİMERLERİNİN ISIL ENERJİ DEPOLAMA AMAÇLI KATI-KATI FAZ DEĞİŞİM MALZEMELERİ OLARAK HAZIRLANMASI VE TANIMLANMASI

Yeşim MÜEZZİNOĞLU

Gaziosmanpaşa Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Cemil ALKAN

Enerji kaynaklarının sürekli tükenmekte olduğu günümüzde yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi ve enerjinin depolanması konusu büyük önem kazanmıştır. Isı enerjisinin depolanması için bilinen en ideal yol faz değişim maddelerinin (FDM) kullanılmasıdır. Katı-katı faz değişim maddeleri ısı enerjisi depo edip salabilen materyallerin en güncel olanlarıdır. Bu çalışmada, ısı enerjisinin katı-katı faz geçişi ile depolanabilmesi için alternatif ekonomik bir polimer sistemi araştırılmıştır.

Günümüzde birçok FDM kullanılmakla birlikte polimerik FDM'ler doğrudan ve istenildiği gibi şekillendirilebilmeleri gibi bazı üstün yönleriyle öne çıkmaktadır. Bu çalışmada, polimerik katı-katı FDM'leri (KKFDM) elde etmek üzere poli(etilen glikol diglisidil metakrilat) ve poli(etilen glikol monometileter glisidil metakrilat) monomerleri homopolimerleştirilmiş ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi için metilmetakrilat ile kopolimerleştirilmiştir. Üretilen monomerler, homopolimerler ve kopolimerler yapısal ve ısıl yönden tanımlanmıştır. Elde edilen FDM'lerin yapısal tanımlanmasında Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FT-IR) tekniği kullanılmıştır. Isıl karakterizasyonu, ısıl güvenilirliği ve kullanılabilirliği ise Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi (DSC) ile belirlenmiştir. Polimerik KKFDM'lerin morfoloji analizleri için Polarize Optik Mikroskop Analizi (POM) kullanılmıştır.

**2014, 66 sayfa**

**Anahtar kelimeler:** Polimerik katı-katı faz değişim maddesi, Isıl enerji depolama, Glisidil metakrilat, Poli(etilen glikol), Poli(etilen glikol monometileter)

## ABSTRACT

M. Sc. Thesis

PREPERATION and CHARACTERIZATION of POLY(POLYETHYLENE GLYCOL DIGLISIDYL METHACRYLATE) and POLY(POLYETHYLENE GLYCOL MONOMETHYLETER GLISIDYL METHACRYLATE) POLYMERS as SOLID-SOLID PHASE CHANGE MATERIALS for HEAT ENERGY STORAGE

Yeşim MÜEZZİNOĞLU

Gaziosmanpaşa University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Cemil ALKAN

The interest in renewable energy sources and energy storage subject has become important nowadays in which energy resources have been consumed. The known best way for storage heat energy is to use phase change materials (PCM). Solid-solid phase change materials are the most recent matters which can store and release heat energy. As well as, so many PCM' s have been used nowadays, polymeric PCM' s have been become prominent with some outstanding aspects like directly and as required formability.

In this study, an alternative economical polymer system was investigated for heat energy storage via solid-solid phase change. For this purpose, to obtain solid-solid PCM' s (SSPCM), poly(ethylene glycol diglisidyl methacrylate) and poly(ethylene glycol monomethyleter glisidyl methacrylate) monomers were homopolymerized and copolymerized with methylmetacrylate to enhance mechanical properties. Produced monomers, homopolymers and copolymers were characterized structurally and thermally. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) was used for structural characterization of these PCM' s. Thermal characterization, thermal solidity and usability for these PCM's were determined by Differential Scanning Calorimetry (DSC). Polarised Optical Microscopy (POM) were used for morphological analysis of polymeric SSPCMs.

**2014, 66 pages**

**Key words:** Polymeric solid-solid phase change materials, Heat energy storage, Glisidyl methacrylate, Poly(ethylene glycol), Poly(ethylene glycol monometilether)

## TEŞEKKÜRLER

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca destek ve yardımlarını benden esirgemeyen, büyük anlayışıyla bilgi ve önerilerini benimle paylaşan danışmanım ve değerli hocam Prof. Dr. Cemil ALKAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ders dönemlerinde eğitimime katkılarından dolayı hocam Prof. Dr. Ahmet Sarı'ya teşekkür ederim.

Tez süresince benden desteğini esirgemeyen, her an yanımda ve her konuda bana yardımcı olan arkadaşım Öğrt. Gör. Dr. Ayşegül Şenocak'a teşekkür ederim.

Polimer Araştırma Laboratuvarındaki arkadaşlarıma özellikle deneysel çalışmaların her aşamasında yardımlarını benden esirgemeyen Alev Arslan'a, Ayşe Altıntaş'a, Çınar Kızıl'a ve Arş. Görevlisi Derya Kahraman'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca sevgilerini ve desteklerini benden eksik etmeyen annem, babam ve kardeşlerime, tez çalışmam boyunca her an yanımda olan, gösterdiği sabır ve anlayışla bana güç veren eşim Emrah Müezzinoğlu'na ve yaşama sevincim olan kızlarım Bilgenur ve Su'ya teşekkür ederim.

YEŞİM MÜEZZİNOĞLU

Mart, 2014

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
TEŞEKKÜRLER .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETLERİ .....	3
2.1. Enerji Depolama Yöntemleri .....	3
2.1.1. Mekanik enerji depolama.....	3
2.1.2. Elektriksel depolama.....	3
2.1.3. Termokimyasal Enerji Depolama .....	3
2.1.4. Isıl Enerji Depolama .....	4
2.2. FDM'lerin Sınıflandırılması .....	12
2.2.1. Organik faz değişim materyalleri .....	12
2.2.2. İnorganik FDM'ler.....	15
2.3. Isıl Enerji Depolama Sistemlerinin Günlük Hayattaki Kullanımları.....	19
2.3.1. Su ısıtma sistemleri.....	19
2.3.2. Hava ısıtma sistemleri.....	19
2.3.3. Güneş enerjisi ile çalışan fırınlar .....	20
2.3.4. Seralar .....	20
2.3.5. Binalar.....	20
2.3.6. Elektrik depolama .....	21
2.4. Polimerler ve Isı Depolama Özellikleri .....	21
2.4.4. Akirik polimerler .....	24
3. MATERYAL METOT .....	27
3.1. Çalışmanın Amacı.....	27
3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Maddeler .....	27
3.2.1. Glisidil Metakrilat.....	27
3.2.2. Metil Metakrilat .....	28
3.2.3. Polietilen glikol ve Polietilen glikol monometileter .....	28
3.2.4. $\alpha,\alpha$ -azobisisobütronitril (AIBN) .....	29
3.3. Metot.....	30
3.3.1. Monomer Sentezi .....	30
3.3.2. Poli(poli etilen glikol diglisidil metakrilat) ve Poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat) Homopolimerlerinin sentezi.....	30
3.3.3. Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat), Poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) Kopolimerlerinin Sentezi .....	31
3.4. Üretilen KKFDm'lere uygulanan analizler .....	32
3.4.1. FT-IR Analizleri .....	33
3.4.2. DSC Analizi .....	33



3.4.3. Molekül Büyüklüğü Analizi .....	34
3.4.4. POM Analizi .....	35
4. BULGULAR ve TARTIŞMA .....	36
4.1. FT-IR Analizleri .....	36
4.1.1. Polietilen glikol diglisidil metakrilat ve polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat monomerlerine ait FT-IR spektrumları .....	36
4.1.2. Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat) ve poli(polietilen monometileter glisidil metakrilat) Homopolimerine ait FT-IR spektrumları .....	39
4.1.3. Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat), poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) Kopolimerlerine ait FT-IR Spektrumları .....	42
4.2. DSC Analizleri.....	44
4.2.1. Polietilen glikol ( $\overline{M}_n$ :1000g/mol) ve polietilen glikol monometileter ( $\overline{M}_n$ : 1900g/mol) polimerlerinin DSC Analizi .....	45
4.2.2. Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat) Homopolimerlerinin DSC Analizi .....	46
4.2.3. Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) ve Poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) Kopolimerlerinin DSC Ölçümleri.....	48
4.3. POM Analizleri.....	53
4.4. GPC Analizleri.....	55

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Enerji Depolama Yöntemleri.....	4
Şekil 2.2. Polimerlerin mukavemetlerinin molekül ağırlığı ile değişimi.....	23
Şekil 3.1. AIBN'nin serbest radikal oluşturma reaksiyonu.....	29
Şekil 3.2. Polietilen glikol diglisidil metakrilat ve polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat monomerlerinin sentez reaksiyonları.....	31
Şekil 3.3. Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat) homopolimerlerinin sentez reaksiyonları.....	31
Şekil 3.4. Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) kopolimerlerinin sentez reaksiyonları.....	33
Şekil 4.1. Polietilen glikol ( $\overline{M}_n$ : 1000g/mol), glisidil metakrilat, polietilen glikol diglisidil metakrilat monomerine ait FT-IR spektrumları.....	37
Şekil 4.2. Polietilen glikol monometileter ( $\overline{M}_n$ : 1900g/mol ), glisidil metakrilat, polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat monomerine ait FT-IR spektrumları .....	38
Şekil 4.3. Polietilen glikol diglisidil metakrilat monomeri ve poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat) homopolimerine ait FT-IR spektrumları.....	40
Şekil 4.4. Polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat monomeri ve poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat) homopolimerine ait FT-IR spektrumları.....	41
Şekil 4.5. Polietilen glikol diglisidil metakrilat monomeri, poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%25, %50, %75 kütle oranlarında elde edilen) kopolimerlerine ait FT-IR spektrumları.....	42
Şekil 4.6. Polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat monomeri, (polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%25, %50 %75 kütle oranlarında elde edilen) kopolimerlerine ait FT-IR spektrumları.....	43

Şekil 4.7.	Polietilen glikol ( $\overline{M}_n$ : 1000g/mol) polimerinin DSC termogramı.....	46
Şekil 4.8.	Polietilen glikol monometileter polimerinin ( $\overline{M}_n$ : 1900g/mol ) DSC termogramı.....	46
Şekil 4.9.	Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat) homopolimerinin DSC termogramı.....	47
Şekil 4.10.	Poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat) homopolimerinin DSC termogramı.....	48
Şekil 4.11.	Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%25 MMA) polimerinin DSC termogramı.....	49
Şekil 4.12.	Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%50 MMA) polimerinin DSC termogramı.....	50
Şekil 4.13.	Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%75 MMA) polimerinin DSC termogramı.....	50
Şekil 4.14.	Poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%25 MMA) polimerinin DSC termogramı.....	51
Şekil 4.15.	Poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%50 MMA) polimerinin DSC termogramı.....	51
Şekil 4.16.	Poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%75 MMA) polimerinin DSC termogramı.....	52
Şekil 4.17.	a.Polietilen glikol ( $\overline{M}_n$ : 1000g/mol) polimerinin, b. Polietilen glikol monometileter ( $\overline{M}_n$ : 1900g/mol ) polimerinin POM görüntüsü.....	55
Şekil 4.18.	c. Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat) homopolimeri, d. Poli (polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat) homopolimerinin POM görüntüsü.....	55
Şekil 4.19.	a. Poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%25 MMA) kopolimerinin POM görüntüsü.....	56

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Isı depolama için kullanılabilir bazı katı-sıvı materyaller.....	5
Çizelge 2.2. Bazı parafinlerin erime noktaları ve gizli erime ısıları.....	13
Çizelge 2.3. Bazı parafin olmayan maddelerin erime noktaları ve gizli erime ısıları.....	14
Çizelge 2.4. Bazı yağ asitlerinin erime noktaları ve gizli erime ısıları.....	15
Çizelge 2.5. Bazı tuz hidratların erime noktaları ve gizli erime ısıları.....	17
Çizelge 2.6. Bazı metallerin erime noktaları ve gizli erime ısıları.....	18
Çizelge 2.7. Bazı organik ve inorganik ötektiklerin erime noktaları ve gizli erime ısıları.....	19
Çizelge 3.1. Glisidil metakrilat molekülünün fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	28
Çizelge 3.2. Metil metakrilat molekülünün fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	28
Çizelge 3.3. Polietilen glikol ve polietilen glikol monometileter polimerlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	29
Çizelge 3.4. $\alpha, \alpha$ -azobisisobütronitril(AIBN) molekülünün fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	30
Çizelge 3.5. DSC analiz şartları.....	35
Çizelge 4.1. Polietilen glikol diglisidil metakrilat monomerinin FT-IR spektrumundaki fonksiyonel grupları.....	38
Çizelge 4.2. Polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat monomerinin FT-IR spektrumundaki fonksiyonel grupları.....	39
Çizelge 4.3. Poli( polietilen glikol diglisidil metakrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat) homopolimerlerinin FT-IR spektrumundaki fonksiyonel grupları.....	41
Çizelge 4.4. Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) kopolimerlerinin FT-IR spektrumundaki fonksiyonel grupları.....	44

Çizelge 4.5. Polietilen glikol ve polietilen glikol monometileter polimerlerinin DSC termogramları.....	46
Çizelge 4.6. Poli( polietilen glikol diglisidil metakrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat) homopolimerlerinin DSC verileri.....	48
Çizelge 4.7. Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) kopolimerlerinin DSC verileri.....	53

## SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

<b>Simge</b>	<b>Açıklama</b>
$C_p$	Spesifik ısı (J/kgK)
$C_{p,ort}$	İlk ve son sıcaklıklar arasındaki ortalama spesifik ısı (J/kgK)
$C_{p,k}$	İlk sıcaklıkla erime sıcaklığı arasındaki ortalama spesifik ısı (kJ/kgK)
$C_{p,s}$	Erime sıcaklığıyla son sıcaklık arasındaki ortalama spesifik ısı (kJ/KgK)
$L_e$	Erime Isısı (J/kg)
$T_e$	Erime Sıcaklığı (°C)
$T_g$	Camsı geçiş sıcaklığı (°C)
$T_i$	İlk Sıcaklık (°C)
$T_s$	Son Sıcaklık (°C)

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
FDM	Faz Değişim Maddesi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
AIBN	$\alpha,\alpha$ -azobisisobütronitril
THF	Tetrahidrofur
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTA	Diferansiyel Isıl Analiz
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
IPC	İnter Polimer Kompleksleri
KBr	Potasyum Bromür
KKFDM	Katı-katı FDM
MMA	Metil Metakrilat
PEG	Polietilen glikol
PEO	Polietilenoksit
POM	Polarize Optik Mikroskop Analizi
SEC	Büyükölçek Ayırma Kromatografisi

## 1. GİRİŞ

Yenilenebilir enerji güvenilir, bol ve bir kez teknolojisi ve altyapısı kurulduktan sonra oldukça ucuz bir enerji türüdür. Bunun yanı sıra kömür ve petrol gibi yenilenemez enerji kaynaklarının çıkarılması oldukça maliyetli ve tehlikelidir. Ayrıca kaynaklar azaldıkça ve talep arttıkça yenilenemez enerji gittikçe daha pahalı hale gelecektir (Anonim, 2013).

Yenilenebilir enerji kaynaklarının fosil yakıtlarla yer değiştirerek başlıca enerji kaynağı olması için hala kat edilmesi gereken uzun bir yol vardır. Buna karşın yenilenebilir enerjiyi dünyanın geleceği için çok önemli hale getiren bazı etmenler vardır (Anonim, 2012). Pozitif çevresel etki kesinlikle en önemli nedenlerden biridir. Fosil yakıtlar yandığında zararlı sera gazlarının salınımına sebep olur. Fosil yakıtlar yerine yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanarak sera gazı salınımının mevcut seviyesi önemli ölçüde azaltılabilir ve bu da tüm gezegen için pozitif bir çevresel etkiye sebep olur (Anonim, 2012). Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı sadece çevresel yönden değil ekonomik yönden de fayda sağlayacaktır. Yenilenebilir enerji endüstrisinde çalışan insanların sayısının artışıyla ülke ekonomisine de önemli katkı sağlanacaktır (Anonim, 2012). Ayrıca yenilenebilir enerji kullanımı yabancı petrol ithalatını azaltarak enerji güvenliğini yükseltebilir. Petrol ithal etmek yerine ülke içinde bulunan yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanmak dış ülkelere olan enerji bağımlılığını azaltarak ülkenin ekonomik kaynaklarının dışarı akışını engelleyecektir (Anonim, 2012).

Yenilenebilir enerji; güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji, su gücü enerjisi, gelgit enerjisi ve biyoenerjiyi içerir. Ancak bu alternatif enerji kaynaklarının birçoğu doğa koşullarına son derece bağımlı durumdadır. Bu nedenle bu kaynaklar ile üretilen enerji sezonluk, günlük ve hatta anlık olarak bile büyük değişimler gösterebilmektedir. Bu durum da üretilen enerjinin genel enerji talebi ile tam olarak örtüşmemesine neden olabilmektedir. Bu açıdan, enerji ihtiyacının her durumda başarı ile karşılanabilmesi için enerjinin depolanması büyük öneme sahiptir. Bahsi geçen alternatif kaynaklardan üretilen fazla enerji farklı tür enerji depolama ünitelerine aktarılmakta, depolanan bu enerji ise ana kaynakların mevcut olmadığı ya da yetersiz

olduğu durumlarda yük talebinin karşılanmasında kullanılmaktadır. Özellikle şebekeden bağımsız uygulamalar için enerji depolama ünitelerinin araştırılması ve incelenmesi oldukça büyük önem arz etmektedir (İbrahim ve ark., 2008).

Enerjiyi çok değişik formlarda depolamak mümkündür. Örneğin; biyolojik depolama, kimyasal depolama, ısı depolama, elektriksel depolama, potansiyel enerji, kinetik enerji vb. (Boztepe,2010). Bunlardan biri olan ısı enerji depolamada ısı enerjisi maddenin iç enerjisindeki değişme ile duyulur ısı, gizli ısı, tepkime ısı ya da tüm bunların birleşimi olarak depolanır (Kozak ve Kozak, 2012).

Faz değişim maddeleri (FDM), gizli ısı depolama özelliğine sahip maddelerdir. Gizli ısı, maddenin faz değişim prosesi boyunca depolanan/yayılan ısıdır. Faz değişim maddeleri, ortam sıcaklığı maddenin erime sıcaklığına yükseldiğinde, erimeye başlayan ve erime süreci boyunca ortamdaki ısı soğurabilen, tam tersi durumda yani sıcaklık maddenin katılma noktasına kadar düştüğünde ise katılma süreci boyunca depoladığı bu ısıyı ortama geri verebilen maddelerdir.

Günümüzde birçok FDM kullanılmakla birlikte polimerik FDM'ler doğrudan ve istenildiği gibi şekillendirilebilmeleri gibi bazı üstün yönleriyle öne çıkmaktadır. Bu çalışmada katı-katı faz geçişi sırasında ısı alıp verebilen enerji depolama özelliğine sahip bazı akrilik polimerlerin üretilerek tanımlanması amaçlanmıştır. Çalışmanın ilk adımında THF ortamında çözelti polimerizasyonu ile glisidil metakrilat ile polietilen glikol polimeri etkileştirilerek polietilen glikol diglisidil metakrilat monomeri üretildi. Aynı şartlar altında poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat) homopolimeri ve polietilen glikol glisidil metakrilat monomeri ile metil metakrilat monomerinin üç farklı kütle oranında polimerizasyonu ile poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko- metil metakrilat) kopolimerleri üretildi. Çalışmanın ikinci adımında ise polietilen glikol monometiler monomeri ile glisidil metakrilat etkileştirilerek polietilen glikol monometiler glisidil metakrilat monomeri üretildi. Üretilen monomer polimerleştirilerek öncelikle poli(polietilen glikol monometil eter glisidil metakrilat) homopolimeri ve sonrasında üç farklı kütle oranında metil metakrilatla birlikte polimerleştirilmesi ile poli(polietilen glikol monometil eter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) kopolimerleri üretildi. Üretilen monomerler ve bu monomerlerden elde edilen polimerler yapısal ve ısı yönünden karakterize edildi ve katı-katı faz değişim yoluyla ısı enerjisi depolayabilme özellikleri incelendi.



## **2. LİTERATÜR ÖZETLERİ**

### **2.1. Enerji Depolama Yöntemleri**

Enerji; başlıca kimyasal, mekanik, elektriksel ve ısı olarak depolanabilir (Boztepe,2010).

#### **2.1.1. Mekanik enerji depolama**

Mekanik enerji depolama sistemleri; hazneli pompalı sistemler, volanlar ya da sıkıştırılmış hava ile enerji depolamayı içerir. Depolama enerjinin yoğun olarak kullanılmadığı zamanlarda, örneğin geceleri ve hafta sonları, gerçekleştirilir. Depolanan enerji, enerjinin yetersiz olduğu zamanlarda kullanılır (Kozak ve Kozak, 2012).

#### **2.1.2. Elektriksel depolama**

Elektriksel enerji, ultrakapasitörler/süperkapasitörler, süperiletkenler, yakıt hücreleri, Li-iyon pilleri, kurşun asit pilleri, Ni-Cd pilleri ve Ni-metal hidritler kullanılarak depolanabilir (Kozak ve Kozak, 2012). Özellikle süper iletken kullanımı ile elektriksel enerji depolanması diğer teknikler arasında öne çıkmaktadır (Kuşdoğan ve ark., 2002). Buna karşılık yakıt hücreleri diğerlerine kıyasla düşük güç kapasitesine sahiptir (Holm ve ark., 2002). Ni-metal hidritler ise çevre dostu oluşu, geri dönüşümünün kolay olması ve kullanım alanlarının çok geniş olmasıyla dikkat çekmektedir (Kiehne ve ark., 2003).

#### **2.1.3. Termokimyasal Enerji Depolama**

Termokimyasal sistemler tamamen geri dönüşümlü bir kimyasal reaksiyonda bağların kırılması ve yeniden oluşması esnasındaki enerji absorblanması ve salınmasına

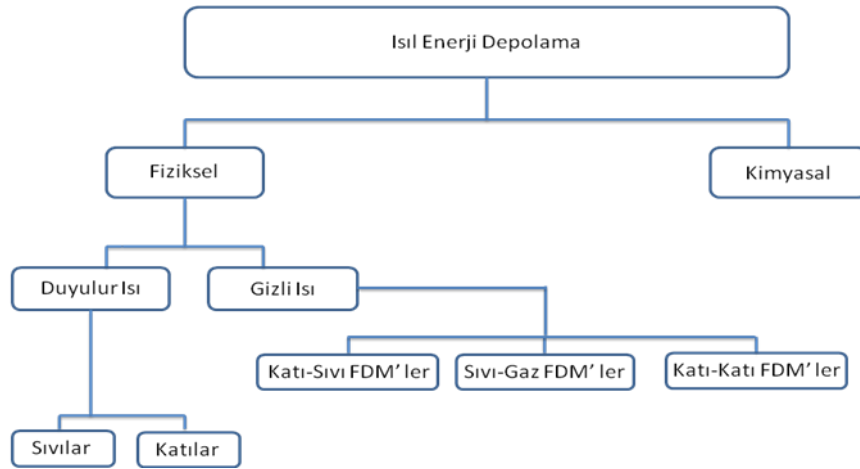
dayanır. Bu durumda, depolanan ısı depolama materyalinin miktarına, endotermik reaksiyon ısısına ve dönüşüm oranına bağlıdır ve Eşitlik 1' de ki gibi gösterilir.

$$Q = a_r m \Delta H_r \quad (1)$$

Bu ifadede,  $a_r$ , reaksiyon verme oranı,  $m$  kütle ve  $\Delta H_r$  endotermik reaksiyon ısısını göstermektedir (Sharma ve ark., 2009).

#### 2.1.4. Isıl Enerji Depolama

Isıl enerji depolama yönteminde, maddenin iç enerjisindeki değişim duyulur ısı, gizli ısı, termokimyasal ısı veya bunların bileşimi olarak depolanabilir. Isıl enerji depolamadaki başlıca teknikler Şekil 2.1' de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Enerji depolama yöntemleri

#### Duyulur Isı Depolama

Duyulur ısı depolamada ısı enerjisi bir katının veya sıvının sıcaklığını arttırarak depolanır. Duyulur ısı depolama sistemleri doldurma ve boşaltma işlemleri sırasında maddenin sıcaklığındaki değişimden faydalanır. Depolanan ısı miktarı ortamın spesifik

ısı, sıcaklık değişimi ve depolama materyalinin miktarına bağlıdır ve Eşitlik 2’ de ki gibi gösterilir (Lane, 1983).

$$Q = \int_{T_i}^{T_s} mC_p dT = mC_{ap}(T_s - T_i) \quad (2)$$

Bu ifadede, “ $T_i$ ” ilk sıcaklığı, “ $T_s$ ” son sıcaklığı (°C), “ $m$ ” ısı depolama materyalinin kütlesini (kg), “ $C_p$ ” spesifik ısıyı (J/gK),  $C_{p,ort}$  ilk ve son sıcaklıklar arasındaki ortalama spesifik ısıyı (J/gK) göstermektedir.

Bazı katı-sıvı materyallerin duyulur ısı depolama kapasiteleri Çizelge 2.1’de gösterilmiştir. Su, ucuz ve yüksek ısı kapasitesine sahip olduğundan dolayı en iyi duyulur ısı depolama sıvısı olarak görülmektedir ancak 100°C’ nin üzerinde kullanılmaması sebebiyle suyun yerini yağlar, erimiş tuzlar ve sıvı metaller almaktadır. Hava ısıtma uygulamaları için ise kaya yatağı tipi depolama materyalleri kullanılır (Bal ve ark., 2010).

Çizelge 2.1. Duyulur ısı depolama için kullanılacak bazı katı-sıvı malzemeler

Ortam	Sıvı Tipi	Sıcaklık Aralığı (°C)	Yoğunluk(kg/m <sup>3</sup> )	Spesifik Isı (J/gK)
Kaya		20	2560	879
Tuğla		20	1600	840
Beton		20	1900-2300	880
Su		0-100	1000	4190
Caloria HT 43	Yağ	12-260	867	2200
Motor Yağı	Yağ	160 ‘a kadar	888	1880
Etanol	Organik Sıvı	78’e kadar	790	2400
Propanal	Organik sıvı	97’e kadar	800	2500
Bütanol	Organik sıvı	118’e kadar	809	2400
izobütanol	Organik sıvı	100’e kadar	808	3000
izopentanol	Organik sıvı	148’e kadar	831	2200
Oktan	Organik sıvı	126’a kadar	704	2400

### Gizli ısı depolama

Gizli ısı depolama, bir depolama materyalinin tersinir faz dönüşümlerinde gerçekleşen ısı alışverişine bağlıdır. Katı-sıvı faz geçiş özelliğine sahip bir gizli ısı depolama sisteminin depolama kapasitesi Eşitlik 3' te ki gibi verilir (Lane, 1983).

$$Q = \int_{T_i}^{T_s} m C_p dT + mL_s + \int_{T_s}^{T_e} m C_p dT = m C_{p,k} (T_s - T_i) + mL_s + m C_{p,s} (T_s - T_e) \quad (3)$$

Bu ifadede,  $T_e$  erime sıcaklığını ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $L_e$  birim kütle başına erime ısısını (J/g),  $C_{p,k}$  ilk sıcaklıkla erime sıcaklığı arasındaki ortalama spesifik ısıyı (kJ/gK),  $C_{p,s}$  erime sıcaklığıyla son sıcaklık arasındaki ortalama spesifik ısıyı (kJ/gK) göstermektedir.

Yukarıda bahsedilen ısı depolama teknikleri arasında gizli ısı depolama yöntemi, küçük bir hacimde yüksek miktarda ısı depolanabildiğinden (Das ve Kumar, 1993) ve ısının faz değişim materyalinin (FDM) faz değişim sıcaklığına karşılık gelen sabit bir sıcaklıkta depolanabilme özelliğinden dolayı (Sarı ve ark.,2012) özellikle ilgi çekicidir. Faz değişimi katı-katı, katı-sıvı, katı-gaz, sıvı-gaz şeklinde ve tersi yönlerde gerçekleşebilir.

Katı-gaz ve sıvı-gaz geçişi daha yüksek faz geçişi gizli ısısına sahiptir fakat faz geçiş sırasındaki büyük hacim değişimleri depolama problemlerine sebep olur ve termal depolama sistemlerindeki potansiyel kullanımlarını engeller. Hacimdeki büyük değişimler sistemi karmaşıklaştırır (Abhat, 1981). Katı-sıvı dönüşümleri sıvı-gaz dönüşümlerine nispeten daha düşük gizli ısıya sahiptir ancak bu dönüşümler çok küçük miktarda hacim değişimine sebep olur (%10 ya da daha az). Katı-sıvı geçişlerinin ısı enerji depolama sistemlerinde kullanmak için daha ekonomik olduğu ortaya konmuştur. Bu yüzden herhangi bir gizli ısı enerji depolama sistemi en az aşağıda verilen üç bileşene sahip olmalıdır (Sharma ve ark., 2009).

- İstenen sıcaklık aralığında erime noktasına sahip
- Uygun bir ısı değişim yüzeyi
- FDM ile uyumlu bir kap

### *Katı-Katı Faz Değişim Malzemeleri*

Katı-katı dönüşümlerde ise ısı, materyal bir kristal formundan diğerine dönüşürken depolanır. Bu dönüşümler genel olarak katı-sıvı dönüşümlerine oranla düşük gizli ısı ve küçük hacim değişimlerine sahiptir. Katı-katı FDM (KKFDM)'ler bir çok alanda kolay ve rahat bir şekilde kullanılabilirler çünkü daha küçük kap ihtiyacı ve daha geniş dizayn esnekliği avantajlarını sunarlar (Pillai ve Brinkwarth, 1976). En fazla umut vadeden materyaller pentaeritrol (erime noktası 188°C, erime gizli ısısı 323 kJ/kg), pentagliserin (erime noktası 81°C, erime gizli ısısı 216 kJ/kg), lityum sülfat (erime noktası 578°C, erime gizli ısısı 214 kJ/kg) ve potasyumbiflorid'dir (erime noktası 196°C, erime gizli ısısı 135 kJ/kg) (Sharma ve ark. 2009).

Ayrıca KKFDM'ler katı-sıvı FDM'lerin aksine genel olarak çekirdeklenmeye ihtiyaç duymadıkları için yararlıdırlar. Ayrıca bir katı-katı faz değişimi olduğu için FDM'lerin görünümünde hafif bir fark dışında hiçbir değişiklik ve sıvı kaçağı gibi bir problem yoktur (Alkan ve Hauer, 2013).

KKFDM'ler farklı boyut ve farklı sistemlerin uygulama değişkenliği ve üretim kolaylığı nedeniyle günümüzde hızlı bir şekilde ilgi çekmektedir. KKFDM'ler kendi sömürü ve uygulama potansiyelleri nedeniyle FDM araştırmalarında sıcak nokta konumundadırlar. Yağ asitleri ve polietilen glikol (PEG) içeren polimerler FDM olarak göz önüne alındığında, önemli derecede yüksek gizli ısı ve uygun faz değişim sıcaklıklarına sahiptir. Oluşan KKFDM'nin faz değişim özellikleri, yağ asiti ve PEG'in molekül ağırlığına bağlıdır (Alkan ve Hauer, 2013).

PEG polimerleri çok sayıda endüstriyel uygulamaya sahip bir polieter bileşimidir. PEG polimerleri,  $H-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$  genel formülüyle gösterilirler. PEG polimerleri molekül ağırlığına bağlı olarak polietilen glikol(PEG) veya polietilenoksit (PEO) olarak isimlendirilirler. PEG, molekül ağırlığı 20000 g/mol'ün altında olan oligomer ve polimerler için kullanılır. PEO, molekül ağırlığı 20000 g/mol'ün üstünde olan polimerler için kullanılır. PEG'ler, etilenoksitin polimerizasyonu ile hazırlanır ve 300'den 10000000 g/mol kadar değişen geniş bir aralıkta molekül ağırlığına sahip olabilirler (Anonim, 2013).

PEG'lerin kolaylıkla metaller ile koordine edilme (kompleksleşme) ve asit grupları içeren polimerlerle interpolimer kompleksleri oluşturma özellikleri bulunmaktadır. Kompleksleşmiş karışımlar, önemli derecede farklı fiziksel özelliklere sahip suda çözünmeyen materyallerdir. PEG, asit verici gruplara sahip bir polimerle karıştığında, üç aşamalı bir morfoloji doğar. İlk olarak, interpolimer kompleksleri (IPC'leri) oluşur. Daha sonra IPC ve PEG' in karışabilir karışımı gözlemlenebilir. Üçüncüde, yüksek PEG yüzdelerinde, karışmaz ICP-PEG karışımları gözlemlenir. Bu aşamada, karışımlardan ekstra PEG'in çıkışı gerçekleşir. İlk ve üçüncü aşamalardaki karışımlar, termal enerji depolama uygulamaları için uygun değildir. Ancak ikinci aşamadaki, karışabilir karışımlar, pasif termal enerji depolama uygulamaları için potansiyel materyallerdir (Alkan ve Hauer, 2013 ).

Katı-katı faz değişim mekanizması, sistemden PEG akışının önlenmesinin fiziksel bir sonucudur. Karışımdaki PEG, faz değişim sıcaklığının üzerinde yarı-amorf morfolojiye sahip olur. Erime noktası, bozulan kristal yapısından dolayı, PEG' in entalpisi azaldıkça kriyoskopik etkiden dolayı düşebilir. Bu karışımların bazılarında, etkileşimler kompleksleşmiş karışımlar hazırlamak için yetersiz fakat faz dönüşümü esnasında sistemi katı halde kararlı tutmak için yeterlidir (Alkan ve Hauer, 2013).

KKFDM'ler arasında doğrudan işlenebilme avantajlarından dolayı polimerik KKFDM'lere ilgi giderek artmaktadır. Polimerik KKFDM'ler faz değiştirme elemanları ile monomerlerinin polimerizasyonu veya kopolimerizasyonu ile hazırlanabilir. Bu bağlamda, faz değiştirme birimli monomerler zincir benzeri bir yapı oluşturacak şekilde reaktif vinil gruplarına sahiptir. Polimerizasyonun en büyük dezavantajı çok düşük bir molekül ağırlığına yol açan sterik etkisi olmasıdır. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için, faz geçiş sıcaklığı ve entalpi azalmasına sebep olan bir miktar komonomer, fonksiyonel monomer üzerinde, faz değiştirme birimi yeterince uzun değilse, sisteme ilave edilir (Alkan ve Hauer, 2013).

Polimerik KKFDM'lerin sentezi için en uygun yöntemler; kimyasal aşılama, engelleme kopolimerizasyon ve çapraz bağlama gibi kimyasal metotlarla desteklenen polimerik malzemeler üzerine FDM'lerin bağlanmasıdır. Bu yöntemde, FDM'ler erime noktalarından daha yüksek sıcaklıklarda akışkanlıklarını kaybederler, bu nedenle sıvı kaçağı probleminin üstesinden gelinir ve kapsülleme işlemi gerekmez. Ayrıca polimerik KKFDM'lerin bu türü kolayca ve istenilen şekillerde hazırlanır (Alkan ve Hauer, 2013).

Birçok kullanım alanlarına sahip olmasından dolayı FDM'ler ve özellikle de KKFDMM'ler büyük ilgi çekmekte ve bu konuda birçok çalışma yapılmaktadır.

Alay ve arkadaşları (2010), termal enerji depolaması için faz değişim materyali olarak n-hekzadekan içeren poli(metil metakrilat-ko-glisidil metakrilat)/n-hekzadekan nanokapsüllerini hazırlamış ve FT-IR ve SEM yöntemleriyle karakterize etmişlerdir.

Sarı ve arkadaşları (2009), gizli-ısı enerji depolama materyalleri için yeni faz değişim materyalleri olarak poli(etilen glikol)/poli(metil metakrilat) (PMMA) karışımlarını hazırlamışlar ve karakterize etmişler. Hazırlanan 70/30 w/w % PEG/PMMA karışımı optik mikroskopi ve FT-IR ile karakterize ederek ve termal özelliklerini DSC ile ölçmüşlerdir.

Guo ve arkadaşları bir diğer çalışmalarında bu kez PEG-CDA kompozitinin karışımlarını incelerken PEG molekül ağırlığını değiştirmişler ve farklı yüzdelerdeki bileşimler için katı-katı faz geçişli olarak tanımlanabilecek bileşimlerin listesini çıkarmışlardır. Bu çalışmada diğerlerinden farklı olarak termomekanik analizden faydalanmışlardır (Guo ve ark., 2003).

Gou ve Liang PEG/Selüloz karışımlarını ve bileşenlerin uyumluluklarını incelerken ürettikleri karışımları katı-katı faz geçişli karışımlar olarak ifade etmişlerdir. Bu çalışmada da katı-katı faz geçişi PEG ile selüloz arasında N,N-dimetilasetamid ve lityumklorür sayesinde oluşturulan kuvvetli etkileşim sonucunda PEG hareketliliğinin kısıtlanmasına bağlanmıştır (Guo ve Liang, 1999).

Cao ve Li (2006) yine katı-katı faz geçişli poliüretanı bu sefer yüksek oranda dallanmış olarak hazırlamışlardır. Bu çalışmada kullanılan sert birim 2,4 TDI' dir ve PEG ile TDI birbirine bağlanmış sonra 16 hidroksil uçlu bileşik ile kullanmış ve PV elde edilmiştir. Karakterizasyon ise yine DSC, POM, SEM ve WAXD ile yapılmıştır. Cao ve Liu çalışmalarında DMA ve AFM ölçümlerine yer vermişlerdir.

Su ve Liu KKFDMM olarak bir grup üretan polimeri sentezlemişler ve bu polimerleri DSC, POM, SEM ve WAXD ile karakterize etmişlerdir. Bu çalışmada poliüretan sentezi sırasında sert birim olarak MDI kullanılırken yumuşak birim olarak PEG kullanılmıştır. Sonuç olarak elde edilen polimerin PEG'in erime sıcaklığına yakın bir sıcaklık değerinde belirli miktarda enerji soğurup yaydığı kanıtlanmıştır (Su ve Liu, 2006).

KKFDM'ler doğrudan kalıplanarak FDM cihazlara dönüştürülebilirler. Vigo ve arkadaşları PEG'i doğrudan doğal selüloz elyafın üzerine graftederek (dallandırarak) KKFDM elde etmeyi amaçlamıştır (Vigo ve ark., 1999). Bu FDM'nin entalpisi 15 J/g'dan daha düşük olarak okunmuştur. Jiang ve ark. PEG/CDA katı-katı faz değişim malzemelerinin geçiş karakteristiklerini DSC yöntemiyle incelemiştir (Jing ve ark., 2002).

Yuan ve arkadaşları çalışmalarında PEG ile nanokristal selüloz katı-katı faz geçişli enerji depolama malzemeleri üretmiş ve FT-IR ve DSC yöntemlerini kullanarak ürettikleri malzemeyi yapısal ve ısıl olarak karakterize etmişlerdir. Yuan ve arkadaşları bu çalışmada PEG ve akrilolil klorürden ve CDE ve akrilolil klorürden 2 farklı monomer üreterek kopolimerleşme gerçekleştirmişler ve sonuçta ağ yapıda veya tarak yapılı polimerler elde ettiklerini iddia etmişlerdir. Yuan ve arkadaşları bu çalışmada başlatıcı olarak 250W UV-radyasyon kaynağı kullanmışlardır (Yuan ve ark., 2006).

Alkan ve arkadaşları (2006), çeşitli oranlarda PEG/Akrilik polimer karışımlarını hazırlayarak karakterize etmişlerdir. Yapılan çalışmada, %80 PEG/%20 PMMA, %80 PEG/%20 Eud S, ve %80 PEG/%20 Eud E karışımlarının ortam ısıtması için uygun FDM' ler olduğu görülmüştür.

Bir diğer çalışmada yine Alkan ve arkadaşları (2008), Etilen glikol ve stearik asiti kullanarak yeni FDM sentezi gerçekleştirdiler. Sentezlenen yeni FDM' nin yüksek sıcaklıklarda dahi kararlılığını koruduğu görüldü. İlâveten söz konusu FDM parafinlere kıyasla birim kütle başına daha yüksek enerji depolama kapasitesi sergiledi.

Polipropilen ve yumuşak parafin yağından değişik oranlarda FDM' lerin hazırlanması ve karakterizasyonu Alkan ve arkadaşları tarafından (2009) gerçekleştirildi. Bunların içinde mümkün en yüksek parafin miktarını içeren karışımın %70 parafin/%30 polipropilen olduğu tespit edildi.

Yine Alkan ve arkadaşları (2012), farklı molekül ağırlıklardaki PEG, Poliakrilikasit ve polietilen-ko-akrilikasiti kullanarak çeşitli karışımlar hazırladı. Çalışmanın sonucunda asit grubuna sahip polimerlerin interpolimer komplekslerini oluşturduğu ve bu polimerlerin PEG'le karıştırıldığında karışabilir ve karışamaz karışımlar oluşturduğu görüldü.

Şeker türevleri ile kararlı kılınan farklı molekül ağırlıklarındaki PEG' lerin erime ve katılma sıcaklıklarının değişimi, Alkan ve arkadaşları (2012) tarafından



incelenmiştir. Bu karışımlar çeşitli faz değişim sıcaklıkları ve yüksek entalpiye sahip oluşlarından dolayı gizli ısı depolama materyali olarak ilgi çekmektedirler.

Bir diğer çalışmada, çeşitli diizosiyanat molekülleri ve çeşitli molekül ağırlıklarında PEG 'leri kullanarak poliüretan polimerleri hazırlayan Alkan ve arkadaşları (2012), bu polimerlerden katı-katı faz değişimi gösterenlerin termal enerji depolama sistemlerinde potansiyel kullanımının olduğunu rapor ettiler.

Alkan ve arkadaşları (2012), bir seri poli(2-alkiloksiloksietilakrilat) ve poli(2-alkiloksiloksietilakrilat-ko-metilakrilat) polimerlerini sentezleyerek karakterize etti. Özellikle kopolimerlerin iyi termal güvenilirliğe ve kimyasal kararlılığa sahip olduğu gözlemlendi.

Yine Alkan ve arkadaşları (2012), bir seri poli(stiren-ko-p-stearoilstiren) kopolimerlerini sentezleyerek karakterize etti. Yüksek kimyasal kararlılığa sahip olan bu kopolimerlerin termal enerji depolama ve sıcaklık kontrol uygulamaları için önemli potansiyele sahip oldukları rapor edildi.

Sarı ve arkadaşları (2012), sentezleyerek karakterize ettikleri poli(stiren-ko-allilalkol)-graft-stearik asit kopolimerlerinin 27-30° C aralığında katı-katı faz değişim sıcaklıkları ve 34-74 J/g aralığında yüksek gizli ısı entalpisi sergilediklerini gözlemledi. Bu sebeple bu kopolimerlerin ortam ısıtması ve binaların veya seraların soğutulmasında kullanılabilecekleri öne sürüldü.

Yine Sarı ve arkadaşları (2012), graft kopolimerizasyonu reaksiyonunu kullanarak polistiren ve PEG<sub>6000</sub> 'den yeni FDM 'ler sentezledi. Bu polimerlerin TG analizleri kopolimerlerin çalışma sıcaklığında yüksek termal dayanıklılığa sahip olduklarını gösterdi. Ayrıca bu polimerler polistirene kıyasla daha yüksek termal iletkenliğe sahipti.

Bir diğer çalışmada Sarı ve Alkan (2012), poli(n-bütil metakrilat) içine yağ asitlerini kapsülleyerek yeni kararlı kompozit FDM' ler hazırladılar. Yağ asitleri için maksimum kapsülleme oranı %40 olarak bulundu. Bu oranda hazırlanan FDM' de yağ asitinin erime noktasının üzerinde dahi herhangi bir sızıntı gözlemlenmedi.

Bir seri polistiren graft palmitik asit kopolimerinin 5000 ısıtma/soğutma çevriminden sonra dahi iyi termal güvenilirlik ve kimyasal kararlılığa sahip olduğu Sarı ve arkadaşları (2011) tarafından rapor edildi. Bunların içinde özellikle %75 palmitik asit

bulunduran polistiren-graft-palmitik asit kopolimerinin en yüksek gizli ısı depolama kapasitesine sahip olmasından dolayı en ilgi çekici FDM olduğu ortaya kondu.

## **2.2. FDM' lerin Sınıflandırılması**

Erime sıcaklığı ve gizli erime ısısı açısından FDM olarak kimliklendirilebilecek çok sayıda organik ve inorganik kimyasal materyal vardır ancak FDM'lerin çoğu çalışma sıcaklık aralığındaki erime noktası hariç yeterli bir depolama ortamı için ihtiyaç duyulan kriterleri karşılamaz. Hiçbir materyal tek başına ideal bir termal depolama ortamı için gerekli tüm özelliklere sahip olamaz. Bu yüzden elde bulunan materyaller kullanılarak zayıf fiziksel özellikler düzenlenmeli ve yeterli bir sistem elde edilmelidir. Örneğin metalik finler FDM'nin termal iletkenliğini arttırmak için kullanılabilir, aşırı soğuma depolama materyaline bir çekirdekleştirme ajanının veya "soğuk parmağın (deneysel ekipmanda lokalize bir soğuk yüzey oluşturmak için kullanılan cam malzeme)" ilavesiyle baskılanabilir ve düzensiz erime uygun kalınlığın kullanımıyla engellenebilir (Pasupathy ve ark., 2008).

Genellikle inorganik bileşikler, organik bileşiklerden ( $128-200 \text{ kg/dm}^3$ ) neredeyse 2 kat daha fazla hacimsel gizli ısı depolama kapasitesine ( $250-400 \text{ kg/dm}^3$ ) sahiptir. Çok farklı termal ve kimyasal özellikleri için, her bir alt grubun FDM'leri kullanılarak gizli ısı depolama sistemlerinin dizaynını etkileyen özellikleri aşağıda tartışılmıştır (Bal ve ark., 2010).

### **2.2.1. Organik faz değişim materyalleri**

Organik FDM'ler parafinler ve parafin olmayanlar olarak 2'ye ayrılır. Organik FDM'ler faz ayrımı olmaksızın sürekli olarak eriyip donar (düzenli erime). Ayrıca organik FDM'lerde aşırı soğumanın ya çok az gözlemlenmesi ya da hiç gözlemlenmemesi anlamına gelen kendiliğinden çekirdekleşme olayı da meydana gelir. İlâveten genel olarak zehirsizdirler (Zhang ve Niu, 2010).

## Parafinler

Parafin yağı çoğunlukla düz zincirli alkanların karışımından ibarettir. Bu alkan zincirlerinin kristallenmesi büyük miktarda gizli ısı açığa çıkarır. Zincir uzunluğu arttıkça hem erime noktası hem de erime gizli ısısı artar. Parafinin geniş bir sıcaklık aralığında bulunabilmesi gizli ısı depolama materyali olarak çok sık kullanılmasına olanak sağlarken maliyetinin de önemli olmasından dolayı gizli ısı depolama sistemlerinde faz değişim materyali olarak sadece teknik derecedeki parafinler tercih edilir. Parafin güvenilir ve ucuzdur ayrıca zehirli de değildir. Parafinler kimyasal olarak inerttirler ve 500°C'nin altında kararlıdırlar, erime esnasında küçük hacim değişimleri gösterirler ve erimiş halde düşük buhar basıncına sahiptirler. Parafinlerin bu özelliklerinden dolayı parafin kullanan sistemler genel olarak çok uzun donma-erime çevrimine sahiptir. Parafinler bazı istenmeyen özelliklerde sergilerler bunların arasında düşük termal iletkenlik, plastik kapla uyumsuzluk ve nispeten yanıcılık sayılabilir. Tüm bu istenmeyen özellikler yağı ve depolama birimini bir miktar değiştirerek kısmen elimine edilebilir. Bazı seçilmiş parafinler erime noktaları ve gizli erime ısılarıyla birlikte Çizelge 2.2'de gösterilmiştir (Bal ve ark., 2010).

Çizelge 2.2. Bazı parafinlerin erime noktaları ve gizli erime ısıları

<b>Karbon atomu sayısı</b>	<b>Erime noktası(°C)</b>	<b>Gizli erime ısısı(kJ/kg)</b>
14	5,5	228
17	21,7	213
20	36,7	246
23	47,5	232
27	58,8	236
30	65,4	251
34	75,9	269

### Parafin Olmayanlar

Parafin olmayan organik materyaller FDM'lerin büyük çoğunluğunu oluşturlar. Parafinlerin birbirine çok benzer özellik göstermelerinden farklı olarak parafin olmayan materyaller kendilerine has özellikler gösterirler. Buddhi ve Sawhney'nin (1994) belirttiği gibi bu materyaller arasında çeşitli esterler, yağ asitleri, alkoller ve glikoller sayılabilir. Bu organik materyaller yağ asitleri ve diğer parafin olmayan organik materyaller olarak iki alt gruba ayrılabilir. Bu materyaller yanıcı oldukları için aşırı derecede yüksek sıcaklık, alev veya yükseltgeyici reaktiflere maruz bırakılmamalıdır. Bu materyallerden bazıları Çizelge 2.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Bazı parafin olmayan maddelerin erime noktaları ve gizli erime ısıları

<b>Materyal</b>	<b>Erime noktası(°C)</b>	<b>Gizli erime ısı(kj/kg)</b>
Formik asit	7,8	247
Gliserin	17,9	198,7
D-Lattik asit	26	184
Trimiristin	33-57	201-213
Heptadekanon	41	201
3-Heptadekanon	48	218
9-Heptadekanon	51	213

Bu materyallerin bazı özellikleri; yüksek erime ısı, çabuk alevlenme, düşük termal iletkenlik, düşük alevlenme noktası, değişik seviyelerde zehirlilik ve yüksek sıcaklıklarda kararsızlık olarak sıralanabilir (Bal ve ark., 2010).

Yağ asitleri, parafinlere kıyasla yüksek erime ısı değerlerine sahiptirler ve süreklilik gösteren erime-donma ve aşırı soğuma olmaksızın donma davranışları gösterirler (Lane ve Glew, 1975; Herrick ve Golibersuch, 1978). Yağ asitleri  $CH_3(CH_2)_{2n}COOH$  genel formülüyle gösterilebilir. En büyük dezavantajları teknik derecedeki parafinlerden bile 2-2,5 kat fazla olan maliyetleridir. Ayrıca bir miktar aşındırıcı özellik de sergilerler. Düşük sıcaklıkta, gizli ısı termal enerji depolama

uygulamalarında ilgi çeken bazı yağ asitleri Çizelge 2.4’de gösterilmiştir (Sharma ve ark., 2009).

Çizelge 2.4. Bazı yağ asitlerinin erime noktaları ve gizli erime ısıları

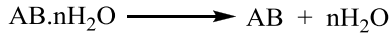
Materyal	Formül	Erime noktası (°C)	Gizli erime ısısı(kj/kg)
Asetik asit	CH <sub>3</sub> COOH	16,7	184
Polietilenglikol-600	H(OC <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> .OH	20-25	146
Eladik asit	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> .COOH	47	218
Tristearin	(C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COO)C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	56	191
Miristik asit	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> .COOH	58	199
Palmatik asit	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> .COOH	55	163
Stearik asit	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> .COOH	69,4	199

### 2.2.2. İnorganik FDM’ler

İnorganik materyaller tuz hidratlar ve metaller olarak ikiye ayrılabilir. İnorganik bileşikler hem birim kütle ve hacim başına yüksek gizli ısıya sahip olma özelliği gösterirler hem de organik bileşiklere göre daha ucuz olmaları ve yanıcı olmamaları gibi avantajlara sahiptirler. Ancak bu avantajların yanı sıra bozunma ve aşırı soğuma problemleri gibi dezavantajlara da bulunur (Tyagi ve Buddhi, 2007).

#### Tuz Hidratlar

Tuz hidratlar, inorganik tuzların alaşımı ve sudan oluşan AB.nH<sub>2</sub>O genel formüle sahip kristal katılar olarak göz önüne alınabilir. Tuz hidratların katı-sıvı dönüşümleri, termodinamik olarak erime veya donmaya benzese de gerçekte tuzun dehidrasyonudur. Bir tuz hidrat genel olarak daha az su molekülü içeren bir tuz hidrata ya da susuz formuna erir (Rai ve Kumar, 2012).



Erime noktasında, hidrat kristalleri susuz tuz ve su veya daha az sulu hidrat bileşiği ve suya ayrışır. Birçok tuz hidratın problemi, salıverilen kristal suyun tüm katı fazı çözecek kadar olmamasından kaynaklanan düzensiz erimedir. Yoğunluk farkından dolayı, daha az sulu hidrat (veya susuz tuz), kabın dibine çöker (Rai ve Kumar, 2012).

Birçok tuz hidrat, kristalizasyon öncesinde sıvının aşırı soğumasıyla sonuçlanan zayıf çekirdekleşme özelliği gösterirler. Bu sorunun çözümü için ortama ya çekirdekleştirme ajanı eklenebilir ya da bazı kristaller çekirdek olarak kullanılmak üzere küçük soğuk bir bölgede muhafaza edilebilir (Sharma ve ark., 2009).

Tuz hidratlar, FDM'lerin gizli ısı termal enerji depolama sistemleri için yaygın olarak çalışılan en önemli grubudur. Tuz hidratların en önemli özellikleri: birim hacim başına yüksek erime gizli ısı, nispeten yüksek termal iletkenlik (parafinlerin neredeyse 2 katı) ve erime sırasında küçük hacim değişikliğidir. Ayrıca tuz hidratlar aşındırıcı değildir, plastiklerle uyumludur ve çok az zehirlidirler. Birçok tuz hidrat, depolamada kullanım için yeterince ucuzdur (Lane, 1978).

Erimiş tuzlarda 3 tip davranış gözlemlenir: düzenli, düzensiz ve yarı-düzenli erime (Sharma ve ark., 2009):

(i) Susuz tuz, erime sıcaklığında hidrasyon suyunda tamamen çözünebiliyorsa düzenli erime meydana gelir.

(ii) Tuz, erime sıcaklığında hidrasyon suyunda tamamen çözünemiyorsa düzensiz erime meydana gelir.

(iii) Yarı-düzenli erime, faz değişim esnasında dengede sıvı ve katı fazların bulunması, hidratın daha az su içeren formuna dönüşümünden dolayı farklı erime bileşimidir.

Tuz hidratları kullanmada başlıca problem düzensiz olarak erimeleridir. n mol hidrat suyu bir mol tuzu çözmek için yetersiz olduğundan dolayı, oluşan çözelti erime sıcaklığında süper doymuş olur. Katı tuz daha yüksek yoğunluğundan dolayı kabın dibine çöker ve ters işlem olan donma esnasında suyla yeniden düzenlenme mümkün olmadığından tuz hidratın geri dönüşümsüz olarak erime-donması ile sonuçlanır (El-Sabai ve ark., 2011).

Bir diğerk önemli problem de aşırı soğumadır. Erime sıcaklığında genel olarak çekirdekleşme hızı çok düşük olduğundan belli bir çekirdekleşme hızını yakalayabilmek için çözeltinin aşırı soğumuş olması gerekir bu yüzden de erime sıcaklığında verilen enerjinin çok daha düşük sıcaklıkta verilmesi gerekmektedir (Bal ve ark., 2010).

Tuz hidratlarda karşılaşılan başka bir problem ise enerji çıkışı esnasında düşük sayıda su molekülü içeren tuz hidratlarıdır. Daha düşük sayıda su içeren tuz hidratın çözünürlüğünü tercihen arttıran kimyasal ilavesi bu şekildeki tuz hidratların çekirdekleşmesini engelleyebilir (Bal ve ark., 2010).

Düzensiz erime probleminin ortadan kalkması için aşağıdaki yollardan birisi denenebilir

- (i) Mekanik karıştırma (Lane, 1978),
- (ii) Ayrılmayı azaltmak için FDM'yi kapsülleme (Lane ve Rossow, 1976),
- (iii) Katı tuzu süspansiyonda tutarak çökmesini önleyen kalınlaştırıcı ajan ilavesi (Telkes, 1975),
- (iv) Erimiş kristalin süper doymuş çözelti oluşturmaması için aşırı su kullanımı (Biswas, 1977),
- (v) Sistemin kimyasal bileşimini değiştirerek düzensiz materyali düzenli yapma (Charlsson ve ark., 1979; Alexiades ve Solomon Alan, 1992).

Bazı tuz hidratlar Çizelge 2.5'de verilmiştir (Bal ve ark., 2010).

Çizelge 2.5. Bazı tuz hidratların erime noktaları ve gizli erime ısıları

Materyal	Erime noktası (°C)	Gizli erime ısısı (kJ/kg)
CaCl <sub>2</sub> .12H <sub>2</sub> O	29,8	174
LiNO <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	30,0	296
LiNO <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	30,0	189
FeCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O	37	223
CoSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	40,7	170
CaNO <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O	47	153
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	51	104

## Metaller

Bu kategori, düşük erime noktalı metalleri ve metal ötektiklerini içerir. Bu metaller, ağırlıklarından dolayı FDM teknolojisinde ciddi olarak göz önüne alınmamaktadır. Ancak, hacimleri göz önüne alındığında, birim hacim başına yüksek erime ısılarından dolayı muhtemel adaylardır. Ayrıca yüksek termal iletkenliğe de sahiptirler (Rathod ve Banerjee, 2013). Bazı metalik FDM' ler Çizelge 2.6' da verilmiştir (Sharma ve ark., 2009).

Çizelge 2.6. Bazı metallerin erime noktaları ve gizli erime ısıları

<b>Materyal</b>	<b>Erime noktası (°C)</b>	<b>Gizli erime ısısı (kJ/kg)</b>
Galyum	30,0	80,3
Bi-Pb-In ötektik	70	29
Bi-Cd-In ötektik	61	25
Bi-Pb ötektik	125	-

Bu materyallerin bazı özellikleri: (i) birim ağırlık başına düşük erime ısısı, (ii) birim hacim başına yüksek erime ısısı, (iii) yüksek termal iletkenlik, (iv) düşük spesifik ısı ve (v) nispeten düşük buhar basıncı olarak sayılabilir (Rai ve Kumar, 2012).

## Ötektikler

Bir ötektik, kristallenme esnasında bileşen kristallerin bir karışımını oluşturan ve her bir bileşeni benzer şekilde eriyen ve donan iki veya daha fazla bileşenin minimum eriyen karışımıdır (George, 1989). Ötektik kristaller bileşenleri ayırma fırsatını da bırakarak çok yakın bir karışıma dondukları için neredeyse ayırma olmaksızın erir ve donarlar (Al-Abidi ve ark. 2012).

Bazı FDM karışımları bazen yanlış şekilde ötektik olarak adlandırılırlar. Bileşenler faz değişimi sırasında peritektik reaksiyona maruz kaldığından dolayı,



peritektik olarak adlandırılmaları daha uygun olur. Ötektiklerin bir listesi Çizelge 2.7’ de verilmiştir (Rai ve Kumar, 2012).

Çizelge 2.7. Bazı organik ve inorganik ötektiklerin erime noktaları ve gizli erime ısıları

<b>Materyal</b>	<b>Bileşim</b>	<b>Erime noktası (°C)</b>	<b>Gizli erime ısı (kj/kg)</b>
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O+MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	58,7+41,3	59	132,2
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +NaCl+KCl+H <sub>2</sub> O	31+13+16+40	4	234
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O+NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	61,5+38,5	52	125,5
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O+MgBr <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	59+41	66	168
Naftalin + Benzoik asit	67,1+ 32,9	67	123,4

### **2.3. Isıl Enerji Depolama Sistemlerinin Günlük Hayattaki Kullanımları**

#### **2.3.1. Su ısıtma sistemleri**

Güneş enerjisiyle su ısıtma sistemleri nispeten ucuz olduklarından dolayı popüleriteleri gittikçe artmaktadır (Tanishita, 1970; Richards, 1967). Gündüz saatlerinde FDM enerjiiyi gizli ısı formunda toplar ve erir. FDM’den enerji kazanarak ısınan su kullanıldıkça soğuk suyla yer değiştirir. FDM sıvıdan katıya dñnüştüğçe enerji açığa çıkar (Sharma ve ark., 2004).

#### **2.3.2. Hava ısıtma sistemleri**

Güneş enerjisi ile hava ısıtma, güneşten gelen enerjinin absorbant bir ortam tarafından yakalandığı ve havayı ısıtmak için kullanıldığı bir tekniktir. Tipik olarak güneş enerjisi teknolojileri içinde en ucuz olandır (Anonim, 2013).

### **2.3.3. Güneş enerjisi ile çalışan fırınlar**

Güneş enerjisinin temel kullanımlarından bir tanesi farklı tipte güneş enerjisi fırınlarının kullanımınıdır. Bu fırınların kullanımı gece kullanımları imkânsız olduğundan dolayı sınırlıdır. Bu fırınlarda güneş enerjisinin depolanmasının mümkün olması bu fırınların kullanımını artırır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda FDM olarak magnezyum nitrat hekzahidrat, stearik asit ve eritritol gibi maddeler kullanılmıştır (Domanski ve ark., 1995; Buddhi ve Sahoo, 1997; Sharma ve ark., 2005).

### **2.3.4. Seralar**

FDM'ler, seralarda kurutma işlemleri ve bitki üretimi için enerji depolamada kullanılmaktadır (Hung ve ark., 1975). Bu amaçla kullanılan sistemlerde sera yüzeyinin hem iç hem de dış tarafında FDM kullanılmıştır. Gündüz saatlerinde seranın içindeki enerji depolama birimi seranın çatısından sıcak havayı toplarken, gece saatlerinde enerji açığa çıkması amacıyla hava akışının yönünü ters çevirir (Kern ve Aldrich, 1979). Bu amaca yönelik olarak yapılan çalışmalarda sodyum sülfat dekahidrat, kalsiyum klorür hekzahidrat ve parafin yağı gibi FDM'ler kullanılmıştır (Nishina ve Takakura, 1984; Takakura ve Nishina, 1981; Öztürk,2005).

### **2.3.5. Binalar**

FDM'ler 1980' den beri binalarda ısı depolama için kullanılmaktadır. Trombe duvarı, duvar panoları, kepenkler, zemin ısıtma sistemleri ve tavan tahtalarında kullanılan FDM'ler ısıtma ve soğutma uygulamaları için binaların bir parçası olarak kullanılmaya başlanmıştır (Sharma ve ark., 2009).

FDM'lerin binalarda kullanımı 2 farklı amaca hizmet edebilir. Bunlardan ilki güneş enerjisiyle ısıtmak veya gece soğuğu ile soğutmak için kullanılmaktadır. İkincisi ise

insan yapımı ısı veya serinlik kaynaklarını kullanmaktır. Her iki durumda ısı veya serinliği depolamak zaman ve güce göre talep ve mevcudiyeti dengelemek için gereklidir. Binaların ısıtılması ve soğutulması için FDM'lerin 3 farklı tarzda kullanımı mümkündür (Tyagi ve Buddhi, 2007).

\*Bina duvarlarında

\*Duvar dışındaki diğer bina bileşenlerinde

\*Isı ve serinlik depolama birimlerinde

### **2.3.6. Elektrik depolama**

Yoğun olmayan saatlerde elektrikten faydalanmak için FDM depolama sistemleri geliştirmek amacıyla bazı çalışmalar yapılmıştır (Arimatsu ve ark. 1971; Farid ve Husian Rafah, 1990). Bu amaçla FDM elektrik enerjisini gizli ısı termal enerji formunda depolamak için eriyebilir ve donabilir. Böylelikle ihtiyaç duyulduğunda kullanılmak üzere ısı /serinlik depolanabilir. Eğer gizli ısı termal enerji depolama sistemleri aktif sistemlerle birleştirilebilirse belli saatlerde elektrik kullanımına yapılan yüklenme azaltılabilir ve böylelikle elektrik ihtiyacı gün boyunca yaklaşık olarak sabit tutularak maliyet azaltılabilir (Sharma ve ark. 2009). Elektrik depolama amacıyla kullanılan FDM'ler arasında inorganik hidrat tuzları ve parafin yağı sayılabilir (Telkes, 1974; Herrick, 1978; Gawarn ve Scroder, 1977; Farid ve Husain, 1990; Theunissen ve Buchlin, 1983).

### **2.4. Polimerler ve Isı Depolama Özellikleri**

Polimerlerin FDM olarak kullanılmaları birçok alanda daha kolay ve rahat bir şekilde uygulanabilme avantajlarından ve çok değişik tasarımlara imkan vermelerindedir. Bu nedenle de faz değişim yoluyla ısı depolama malzemelerinin geleceği olarak görülmektedirler.

Polimer zinciri düz bir ana zincirden oluşabildiği gibi farklı yan gruplara sahip monomerlerden de sentezlenebilir. Polimer zincirinin üzerindeki yan gruplar, gruptaki molekülün büyüklüğüne, esnekliğine ve fiziksel kuvvet etkileşimlerine göre polimerin fiziksel hali ve mekanik özellikleri başta olmak üzere, bütün fiziksel özelliklerini etkiler (Anonim, 2009).

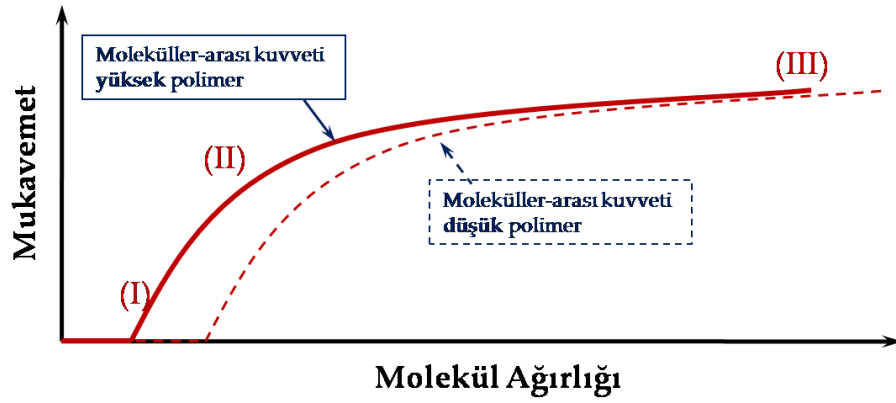
Polimerler iki temel polimerizasyon yöntemi ile sentezlenebilirler. Bu tepkimeler, basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyon ve katılma polimerizasyonudur. Basamaklı polimerizasyonda fonksiyonel grupları bulunan iki molekül aralarından küçük bir molekülün ayrılmasıyla birleşir. Katılma polimerizasyonunda ise monomer molekülleri, büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında, yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur (Saçak,2012).

Bu reaksiyonları başlatma yöntemlerinden birisi, serbest radikallerden yararlanmaktır. Örneğin mevcut tez kapsamında kullandığımız azobisisobütironitril (AIBN) türü bazı organik bileşikler ısı etkisiyle serbest radikaller verecek şekilde bozunurlar (Saçak,2012).

Katılma polimerizasyonu radikaller dışında iyonik karakterdeki aktif merkezler üzerinden de gerçekleştirilebilir. Aktif merkezin türüne göre katyonik katılma polimerizasyonu ve anyonik katılma polimerizasyonu şeklinde iki başlık altında incelenir (Saçak,2012).

Bir polimer molekülünün büyüklüğü tekrar eden monomer birimlerinin sayısı ile verilir ve buna "Polimerizasyon Derecesi" denir. Bir polimerin ortalama molekül ağırlığı ise polimeri oluşturan tekrarlanan birimlerinin molekül ağırlığı ile polimerizasyon derecesinin çarpımıdır. Polimerleri diğer malzemelerden farklı ve işe yarar kılan mekanik özellikler, molekül ağırlığının bir sonucudur. Birçok önemli mekanik özellik, mukavemet gibi, büyük derecede molekül ağırlığına bağlıdır. Şekil 2.2. de ki düz çizgiyi incelediğimiz zaman görebileceğimiz 3 ana nokta vardır. (I) ile işaretlenmiş noktada bulunan polimerlerin molekül ağırlıkları 1000 g/mol civarındadır ve bu polimerler asgari düzeyde bir mukavemete sahiptirler. (I)'inci bölgeden itibaren artan molekül ağırlığı ile mukavemet yüksek bir hızda artar ve (II) ile belirtilen noktaya ulaştığında mukavemet için kritik bir molekül ağırlığına gelmiş demektir. (II)'den sonra mukavemetin artışı molekül ağırlığının artışından çok daha yavaştır. Molekül

ağırlığı (III)'e ulaştığında ise mukavemet için limit noktasına gelmiş sayılır. (II) ile belirttiğimiz işe yarar en düşük molekül ağırlığı, polimerden polimere değişir ve genelde 5000-10000 g/mol arasındadır. Birçok mühendislik uygulaması için (II) numaralı kritik noktanın üzerinde bir mukavemete, yani daha yüksek molekül ağırlığına ihtiyaç vardır (Anonim, 2009).



Şekil 2.2. Polimerlerin mukavemetlerinin molekül ağırlığıyla değişimi

Şekil 2.2. de kesik çizgilerle gösterilen bağıntı ise düz çizgiyle betimlenen özelliklerin aynısını daha yüksek molekül ağırlıklarında gösteren polimerlere aittir. Bu tip polimerlerin zincirindeki moleküller arası kuvvetler daha düşük olduğu için zincirler birbirlerine sıkı sıkı bağlanamaz ve mukavemetleri daha düşük olur. Bunun tam tersinde, poliamid ve poliester gibi, yani moleküller arası kuvvetleri yüksek olan polimerlerde, asgari mukavemetler daha düşük molekül ağırlıklarında elde edilir. Molekül ağırlığının etkisi her türlü fiziksel özellik için aynı değildir. Örneğin, polimerin işlenebilirliği molekül ağırlığı ile kritik bir noktaya kadar artar, sonra ciddi anlamda azalmaya başlar. Çünkü bir polimeri işleme, ya da proses etme, polimerin vizkozitesine (akışkanlığına) doğrudan bağlıdır. Vizkozite arttıkça polimerin eriyik haldeki akışı zorlaştığı için işlemek neredeyse imkansız hale gelir. Bunun yanında, çok düşük vizkozite derecesinde de polimer su gibi akışkan olabilir ve o zamanda polimeri kalıpta tutmak zorlaşır. Burada polimer kimyacılarına düşen görev, en doğru molekül ağırlığını elde edebilecekleri bir sentezle gelmek ve polimer üretmektir (Anonim, 2009).

Endüstriyel polimerlerin çoğu amorf ve kristal bölgeleri birlikte örgülerinde bulundurlar (yarı kristal). Bir polimerin ısı karşısındaki davranışı kristal, yarı-kristal ya da amorf olmasıyla yakından ilişkilidir (Anonim, 2009).

Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılğandırılar (cam gibi). Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) denilen bir sıcaklıkta yumuşayarak kauçuk özellikleri gösterir. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılması sürdürülürse, polimer, kauçuğumsu davranışı da bırakarak zamk görüntüsü üzerinden yeterince yüksek sıcaklıkta sıvı halini alır. Yarı-kristal polimerlerde amorf ve kristal bölgeler birlikte bulunur. Bu polimerler camsı geçiş sıcaklıkları altında amorf polimerler gibi kırılğandırılar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığına kadar ( $T_e$ ) termoplastik özelliklerini değıştirmezler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler. Tam kristal polimerler serttirler, camsı geçiş göstermezler, belli bir erime sıcaklığında erirler. Erime ve camsı geçiş sıcaklıklarını gösteren karakterizasyon yöntemlerinden en yaygın olanları Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve Diferansiyel Isıl Analiz (DTA) yöntemleridir (Anonim, 2009).

#### **2.4.4. Akrilik polimerler**

Polimerler hakkında yukarıda verilen tüm bilgiler ışığında akrilik polimerlerin dizayn edilebilme avantajları nedeniyle ısı depolama materyalleri olarak değışik varyasyonlarının kullanılabilceğı düşünölmektedir.

Akrilik plastikler, polimer ve kopolimerin geniş bir dizisini içermektedir. Bu dizi içindeki ana monomerik elamanlar, esterlerin iki ailesi olan akrilatlar ve metakrilatlardır. Akrilik polimer türleri arasında monomerlerden kaynaklanan farklılıklar bulunmaktadır. Ancak kristal berraklıkları, kimyasallara ve çevre koşullarına karşı dayanıklılıkları gibi özellikleri ve pigmentler, boyayıcılarla uygunlukları açısından birbirlerine benzerler (Anonim, 2007).

Uygulamada akrilat üretimi, propilenin oksitlenmesi aşamasında başlar. Akrilik renksiz levha, şeffaflık açısından düz cam özellikleri gösterir ve ışığın tümünü iletir.

Akriliklerin ayrıca, güneş ışığına, çevre koşullarına ve suni ışık kaynaklarına karşı yüksek dayanımları vardır. Özellikle antişok akrilikleri hava şartlarına dayanıklılıkları az olmasına karşın, kolay kolay sararmazlar. Yüzey cilasını, görünüşünü ve fiziksel özelliklerini 4 yıl ışık kaynağına maruz kalmasına karşın korurlar. Yüksek gerilme ve bükülme dayanımları varsa da uzun süre düşük seviyede gerilime maruz kaldığında yüzeyde sırt çatlaması olur. Bu nedenle, söz konusu polimere uygulanacak yük 1500 psi'yi geçmemelidir. Kısa sürede uygulanacak daha yüksek gerilme kuvvetinin bir etkisi yoktur. Birçok türler 93°C sıcaklığına kadar kullanılabilirler. Isı altında bükülme sıcaklığı, 73-98°C arasındadır. Tavlama işlemi ile bu değer artırılabilir. Uygun tasarımlanmış şekillerle sertliği artırılabilir. Düz yatay levhada, zamanla kar ağırlığı, buz, su, rüzgar ve hatta desteksiz olduğu zaman kendi ağırlığı şekil bozukluğuna sebep olabilir. Düşük elektriksel özellikleri olan akrilikler yanıcıdır. Diğer termoplastiklere uygulanan teknikler, akrilikler için de uygulanır. Akrilik granüller, kalıplanabilir veya ekstrude edilebilir (Anonim, 2007).

Dahili aydınlatma panolarında, levhalar geniş çapta kullanılır. Diğer büyük kullanım alanı, konstrüksiyon projeleridir. Örneğin: Şekil verilmiş levhadan pano ve sütun korneji, havalandırma ihtiyacını azaltmak için gerekli güneş siperlikleri, yüzme havuzu tecritleri; alışveriş merkezlerinde, restoranlarda, ışıklandırma montajı, ışıklandırılmış tavanlar, lensler, difüzör ve siperliklerin yapımında kullanılır. Otomotiv uygulamalarda, lensler, madalyonlar, isim levhaları, alet panoları ve sinyallerde kullanılır. Akrilikler ayrıca, müze, sergi ve dükkanlardaki teşhir kabinlerinde ve şeffaf demonstrasyon modellerinde görülürler. Ev işlerinde, yerleştirme dahil, pano ve dekorasyon uygulamalarında, oda ayrımlarında ve mobilyada uygulanır. İyi kalite tuvalet ve küvetler gibi sıhhi donanımların üretiminde cam destekli, yüksek dirençli, levha kullanılır. Mermer hissi veren möble, ısı ayarlı akrilik sıvı ve alaşım destekli iki bileşenden elde edilir. Darbe dayanımı yüksek kalıplama granülleri, ışıklandırma, sırlama, aydınlık bacası, kubbe ve oyuncak ve duvar kaplamaları yapımında; inşaat uygulamalarında ve transit araçlarında kullanılan akrilik / PVC alaşım levhaları yapımında kullanılır (Anonim, 2007).

Bütün bu özellikleri bir arada bulundurabilmelerinin yanında monomer değiştirerek farklı özelliklere de ulaşılma imkanı sağlamaları dolayısı ile akrilik polimerler katı-katı faz geçişli ısı depolama malzemeleri üretmek bakımından da önemli

potansiyeye sahiptirler. Katı-katı faz geçişli polimerlerde faz geçişini sağlayacak birimin polimer matriks içerisinde ikincil kristaller oluşturması esastır. Faz geçiş sırasında bu kristaller amorf hale döndüğünde matriksin kararlılığını devam ettirmesi gerekmektedir. Literatür çalışmalarında benzer polimerler blok kopolimerizasyon , yan gruplar ekleme gibi yöntemlerle üretilmiştir.



### 3. MATERYAL METOT

#### 3.1. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, glisidil metakrilat monomeri polietilen glikol ( $\overline{M}_n$ : 1000g/mol) ve polietilen glikol monometileter ( $\overline{M}_n$ : 1900 g/mol) polimeri ile etkileştirilerek 2 farklı yapıda polimer monomeri üretildi ve bu monomerler yaygın yöntemler kullanılarak polimerleştirildi. Bu sayede katı-katı faz değişimi yoluyla ısıl enerji depo edebilecek 8 adet polimer üretildi ve sentezlenen polimerlerin yapısal karakterizasyonu Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FT-IR), morfolojik analizleri Polarize Optik Mikroskop Analizi (POM), ısıl karakterizasyonu Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi (DSC) cihazları kullanılarak yapıldı.

#### 3.2. Deneyel Çalışmalarda Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada polietilen glikol ( $M_w$ :1000g/mol) (Analytical); polietilen glikol monometileter ( $M_w$ :1900g/mol) (AlfaAesar); Metil metakrilat ( $M_w$ :100,12g/mol) (Fluka); Glisidil metakrilat ( $M_w$ :142,16g/mol) (Alfa Aesar );  $\alpha,\alpha$ -azobisisobütronitril(AIBN) (Acros Organics ); Tetrahidrofuran (THF) (Merck) kimyasalları kullanıldı.

##### 3.2.1. Glisidil Metakrilat

Glisidil metakrilat, metakrilik asitin bir esteri ve epoksi reçinelerinin oluşturulmasında kullanılan ortak bir monomerdir. Monomer üretimi için Glisidil metakrilat, PEG ( $\overline{M}_n$ : 1000g/mol) ve polietilen glikol monometileter ( $\overline{M}_n$ : 1900 g/mol) polimerleri ile etkileştirildi.

Çizelge 3.1’de Glisidil metakrilat molekülüne ait fiziksel ve kimyasal özellikler verilmiştir.

Çizelge 3.1. Glisidil metakrilat molekülünün fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anonim, 2013)

Özellikler	Glisidil metakrilat
Molekül Formülü	$C_7H_{10}O_3$
Molar Kütle	142,1546 g/mol
Yoğunluk	1,07 g/cm <sup>3</sup>
Kaynama Noktası	189°C

### 3.2.2. Metil Metakrilat

Renksiz bir sıvı olan metil metakrilat (MMA) organik bir bileşiktir ve formülü  $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ 'dür. Sıvı metakrilik asitin metil esteri olup polimetil metakrilat için büyük ölçekte üretilen bir monomerdır. Çizelge 3.2'de metil metakrilat molekülüne ait fiziksel ve kimyasal özellikler verilmiştir.

Çizelge 3.2. Metil metakrilat molekülünün fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anonim, 2013)

Özellikler	Metil metakrilat
Molekül Formülü	$C_5H_8O_2$
Molar Kütle	100,12 g/mol
Yoğunluk	0,94 g/cm <sup>3</sup>
Erime Noktası	-48°C
Kaynama Noktası	101°C

### 3.2.3 Polietilen glikol ( $\overline{M}_n$ : 1000g/mol) ve Polietilen glikol monometileter ( $\overline{M}_n$ : 1900 g/mol)

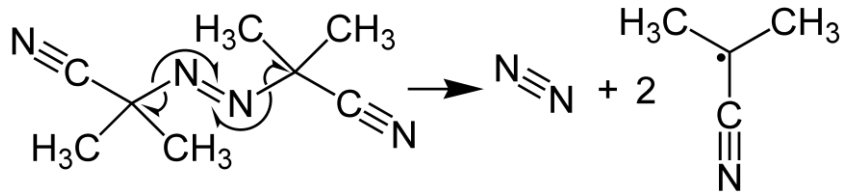
PEG ( $\overline{M}_n$ : 1000g/mol) ve polietilen glikol monometileter ( $\overline{M}_n$ : 1900 g/mol) polimerleri glisidil metakrilatla etkileştirilerek monomer sentezinde kullanılmışlardır. Çizelge 3.3'de polietilen glikol( $\overline{M}_n$ : 1000g/mol) ve polietilen glikol monometileter ( $\overline{M}_n$ : 1900 g/mol) polimerlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.3. polietilen glikol ( $\overline{M}_n$ : 1000g/mol) ve polietilen glikol monometileter ( $\overline{M}_n$ : 1900 g/mol) polimerlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anonim, 2013)

Özellikler	polietilen glikol	polietilen glikol monometileter
Molekül Formülü	$H(OCH_2CH_2)_nOH$	$H_2C=C(CH_3)CO_2(CH_2CH_2O)_nCH_3$
Molar Kütle	1000 g/mol	1900 g/mol
Yoğunluk	1,0927g/cm <sup>3</sup>	1,102g/cm <sup>3</sup>
Erime Noktası	35-40°C	51-53°C

### 3.2.4. $\alpha,\alpha$ -azobisisobütronitril (AIBN)

AIBN organik bir bileşiktir ve formülü  $[(CH_3)_2C(CN)]_2N_2$ 'dir. Serbest radikalik polimerizasyonlarda ve diğer radikalik reaksiyonlarda sıkça kullanılan bir başlatıcıdır. Şekil 3.1'de AIBN'nin serbest radikal oluşturma reaksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 3.1. AIBN'nin serbest radikal oluşturma reaksiyonu

Çizelge 3.4'de  $\alpha,\alpha$ -azobisisobütronitril (AIBN) molekülünün fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

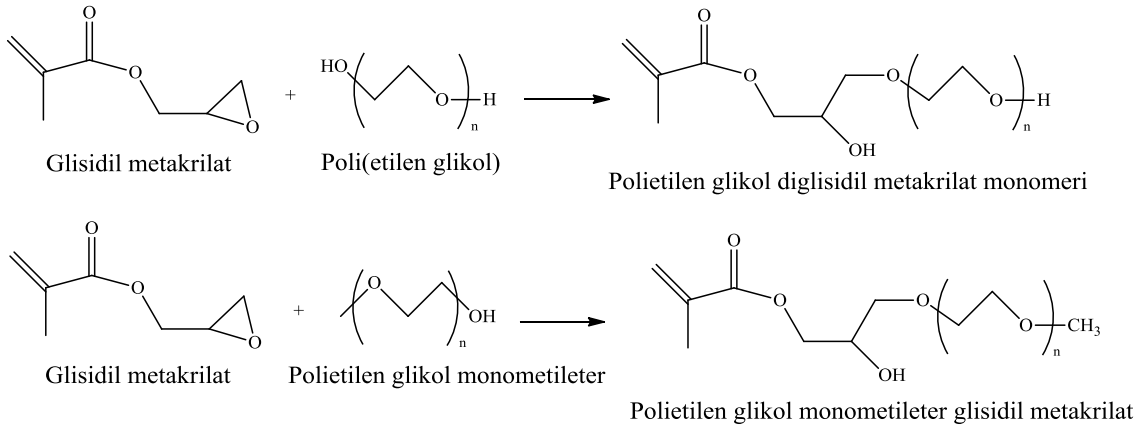
Çizelge 3.4.  $\alpha,\alpha$ -azobisisobütronitril (AIBN) molekülünün fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anonim,2013)

Özellikler	AIBN
Molekül Formülü	$C_8H_{12}N_4$
Molar Kütle	164,21 g/mol
Yoğunluk	1,19 g/cm <sup>3</sup>
Erime Noktası	103-105°C

### 3.3. Metot

#### 3.3.1. Monomer Sentezi

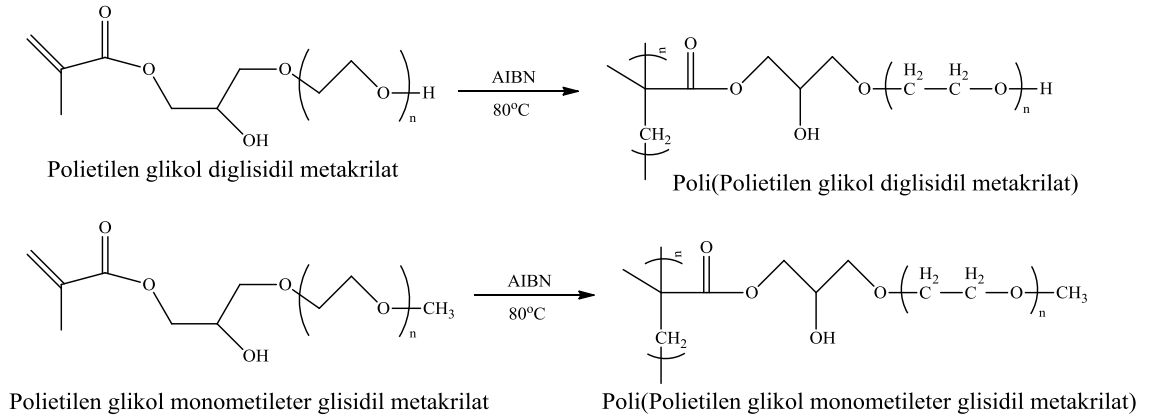
Birinci grup deneylerde THF ortamında çözelti polimerizasyonu ile glisidil metakrilat ile polietilen glikol polimeri oda sıcaklığında 2 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak etkileştirildi ve polietilen glikol diglisidil metakrilat polimer monomeri üretildi. İkinci grup deneylerde de yine THF ortamında çözelti polimerizasyonu ile glisidil metakrilat ile polietilen glikol monometileter ( $\overline{M}_n$ : 1900 g/mol) polimeri 40°C-50°C'de 2 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak etkileştirildi ve monomer sentezi gerçekleştirildi. Gerçekleştirilen sentez Şekil 3.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Polietilen glikol diglisidil metakrilat ve polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat monomerlerinin sentez reaksiyonları

#### 3.3.2. Poli(poli etilen glikol diglisidil metakrilat) ve Poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat) Homopolimerlerinin sentezi

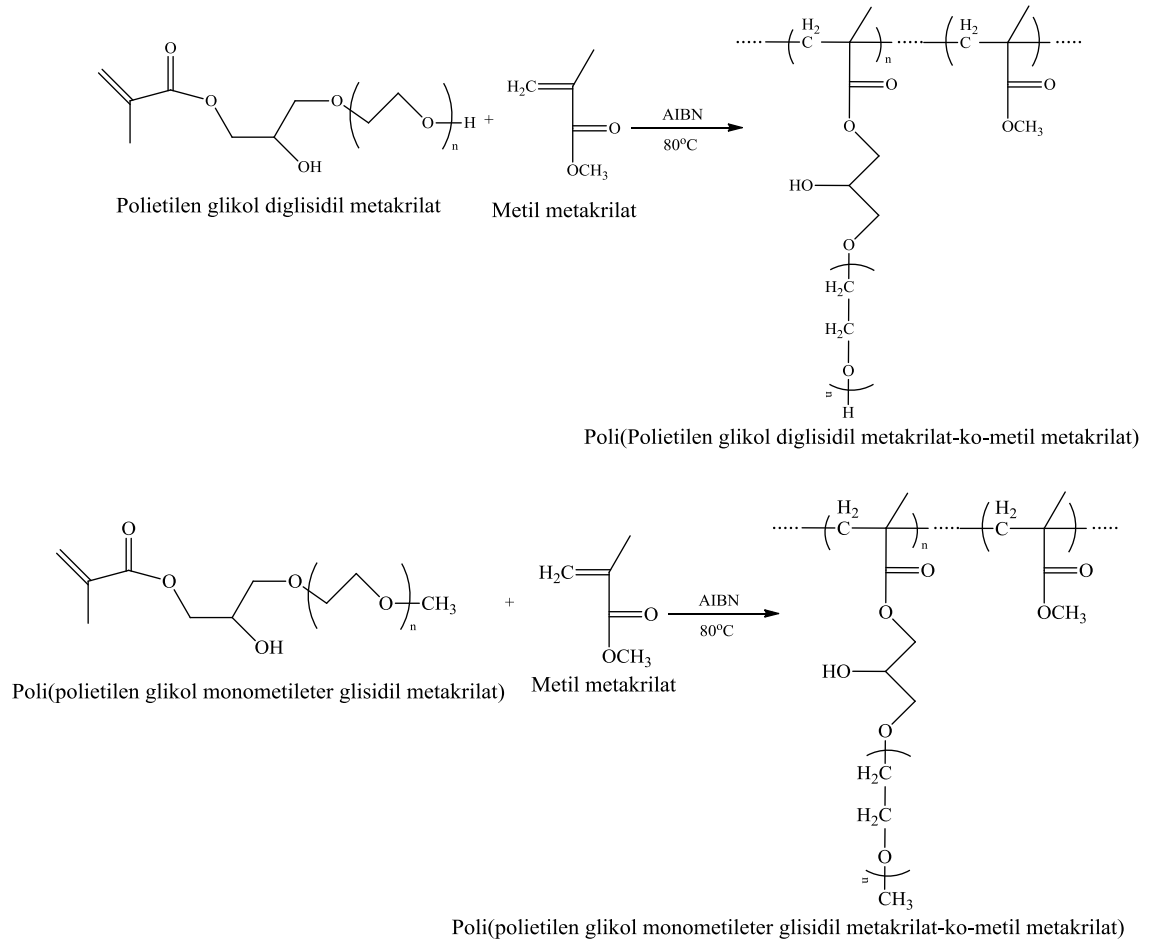
Homopolimerleşme üretilen monomerlerin THF çözücüsünde AIBN başlatıcısı varlığında 80°C'de 48-72 saatte N<sub>2</sub> atmosferinde kapalı tüplerde yağ banyosunda gerçekleştirildi. Üretilen homopolimerlerin çözücülerini uzaklaştırılarak saflaştırıldı. Gerçekleştirilen sentez Şekil 3.3.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat) ve poli( polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat) homopolimerlerinin sentez reaksiyonları

### 3.3.3. Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat), Poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) Kopolimerlerinin Sentezi

Üretilen polietilen glikol diglisidil metakrilat monomeri kopolimer sentezi için ilk olarak Metil Metakrilat (MMA) varlığında AIBN başlatıcısı ve THF çözücüsü içinde 80°C’de 72-96 saatte N<sub>2</sub> atmosferinde kapalı tüplerde yağ banyosunda polimerleştirildi. Polimerleşme için kütlece % 25, % 50 ve % 75 MMA oranları kullanıldı. Daha sonra üretilen polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat monomeri kopolimer sentezi için MMA varlığında AIBN başlatıcısı ve THF çözücüsü içinde 80°C’de 72-96 saatte N<sub>2</sub> atmosferinde kapalı tüplerde yağ banyosunda polimerleştirildi. Polimerleşme için yine aynı kütle oranlarında MMA kullanıldı. Üretilen kopolimerlerin çözücüsü uzaklaştırılarak saflaştırılmaları sağlandı. Şekil 3.4’de kopolimerizasyon reaksiyon şemaları gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) ve poli( polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) kopolimerlerinin sentez reaksiyonları

### 3.4. Üretilen KKFDMD'lere uygulanan analizler

Sentezlenen KKFDMD'lerin yapısal karakterizasyonu için; FT-IR, molekül ağırlığı analizleri için; GPC, ısıl karakterizasyonu, güvenilirliği ve kullanılabilirliği için; DSC kullanılmıştır. KKFDMD'lerin morfoloji analizleri de Polarize Optik Mikroskopla (POM) çekilen fotoğraflarla gerçekleştirilmiştir.

### 3.4.1. FT-IR Analizleri

FT-IR spektroskopisi incelenmek istenen örneklerin fonksiyonel gruplarının titreşimlerinden kaynaklanan yapısal, kompozisyonel ve fonksiyonel bilgilerin elde edilmesini sağlayan bir tekniktir. Bu bilgiler, öncelikle doğru bant tanımlamalarının yapılması, sonrasında ise ilgilenilen bantların bant pozisyonu, sinyal şiddeti (alanı ve bant genişliği) değerlerinin hesaplanması ile elde edilebilir. Bant pozisyonundaki kaymalar yapısal değişmelere işaret eder. Üretilen monomer, homopolimer ve kopolimerlerin kurutulmuş örnekleri KBr (Potasyum Bromür) ile toz haline getirilip ince, homojen bir karışımlar oluşturuldu. Bu karışımlardan uygun miktarlarda alınarak özel kap içerisine konarak basınç uygulandı ve şeffaf diskler oluşturuldu. Hazırlanan bu örneklerin analizleri JASCO-430 Fourier Transform Infrared Spektroskopi cihazı kullanılarak  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında yapıldı. Elde edilen FT-IR spektrumlarındaki karakteristik pikler arasındaki farklılıklara bakılarak polimerlerin sentezlenmeleri hakkında yorum yapıldı.

### 3.4.2. DSC Analizi

Isıtılan bir örneğin referans bir maddeye göre sıcaklık değişimini ( $\Delta T$ ) ortadan kaldırmak için gerekli ısının sıcaklık veya zamana karşı grafiğidir. DSC’de örnek ve referans maddesine aynı sıcaklık programı uygulanırken örnekte bir değişiklik olması halinde, örneğe veya referansa bir elektrik devre yardımıyla dışarıdan ısı eklenerek her ikisinin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. Referans madde olarak çoğunlukla alüminyumoksit magnezyumoksit gibi verilen ısı ile sadece sıcaklığı yükselen başka hiçbir fiziksel ve kimyasal dönüşümün olmadığı maddeler kullanılır. DSC’de numune ve referansa aktarılan ısı hızı elektrikselsel olarak kontrol edilerek her ikisinin de sıcaklıkları aynı tutulmaktadır. Numune ve referans madde alüminyumdan yapılmış küçük krozelere konularak, disk üzerindeki platformların üzerine yerleştirilir. Isı, diskler üzerinden krozelere, oradan da numune ve referansa iletilir. Numune ve referansa diferansiyel ısı akışı sıcaklık sensörleri ile izlenir ve numune ile referans krozeleri arasındaki diferansiyel ısı akışı her iki sıcaklık sensörünün çıkışları arasındaki fark ile

doğru orantılıdır. Sentezlenen polimer ve kopolimerlerin ısıf fiziksel özellikleri DSC cihazı ile ölçülmüştür.

Çizelge 3.5. DSC analiz şartları

<b>DSC analiz cihazının teknik özellikleri</b>	
Marka	Perkin-Elmer Jade DSC
Sıcaklık aralığı	(-180 °C) -600 °C
Numune kapları	Alüminyum
Diferansiyel termoçift	Cr-Al/Al
Kalorimetrik algılama	0,05-50 m cal/s
Kalorimetrik hassasiyet	±%0,1 (metal numunelerde)

<b>Isıl Analiz Şartları</b>	
Numune miktarı	4-6 mg
Ölçüm ortamı	Azot atmosferi
Isıtma hızı	10 °C
Isıtma aralığı	-10 °C -200 °C

### 3.4.3. Molekül Büyüklüğü Analizi

Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (SEC) olarak ta bilinen Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC), molekülleri tanecik boyutlarına göre ayırıştıran bir kromatografik yöntemdir. Yarı nicel bir yöntem olup, polimerlerin mol kütleleri, moleküler boyutları, mol kütlesi dağılımları ve homojenlikleri hakkında bilgi verir. GPC cihazı tüm polimer türleri için, uygun çözücü ve sıcaklık bileşimlerinde, 30° ile 220°C aralığında otomatik olarak çalışır. Sentezlenen polimerlerin molekül ağırlıkları Malvern Viscotek GPCmax cihazı ile refraktif indeks (3580 Malvern Dedektör) ve ışık saçılma dedektörü (270 Dual Malvern Dedektör) kullanılarak ölçülmeye çalışılmıştır.



#### **3.4.4. POM Analizi**

Polarize Optik Mikroskop Analizleri Leica DMP EP model polarize optik mikroskop cihazı ile alınmıştır. Görüntüler Leica model kamera sistemi ile kaydedilmiştir. Üretilen KKFDM polimerlerinin polarize optik mikroskop görüntüleri kullanılan polietilen glikol ve polietilen glikol monometileter polimerlerinin görüntüleri ile kıyaslanmak üzere alınmıştır.

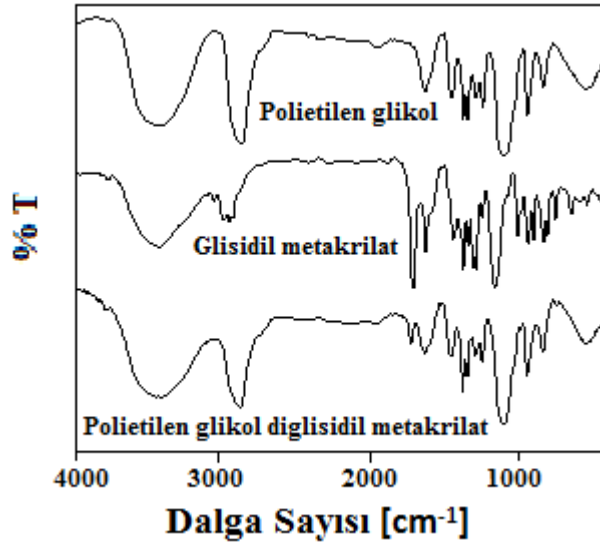
## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1.FT-IR Analizleri

Sentezlenen monomer, homopolimer ve kopolimerlerin FT-IR spektrumları JASCO-430 model spektroskopu cihazı kullanılarak KBr disk üzerinde ve 400-4000 $\text{cm}^{-1}$  aralığında alındı ve birbirleriyle karşılaştırılarak yorumlandı.

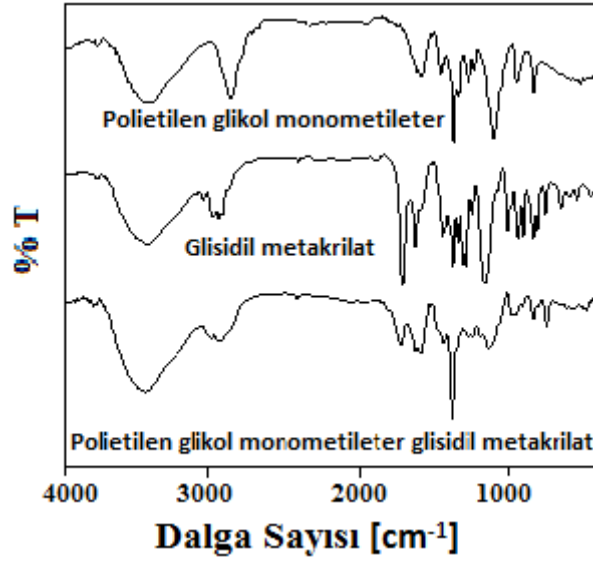
#### 4.1.1. Polietilen glikol diglisidil metakrilat ve polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat monomerlerine ait FT-IR spektrumları.

Şekil 4.1’de polietilen glikol ( $\overline{M}_n$ : 1000 g/mol), glisidil metakrilat ve polietilen glikol diglisidil metakrilat monomerine ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Şekil 4.1’deki spektruma bakıldığında glisidil metakrilata ait olan ve 1722  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen karbonil grubuna ait pik polietilen glikol ( $\overline{M}_n$ : 1000 g/mol) polimerinde görülmezken, polietilen glikol diglisidil metakrilat monomerinde 1730  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülmektedir. Glisidil metakrilat molekülünde 1635  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülen C=C çift bağ gerilmesi polietilen glikol( $\overline{M}_n$ : 1000 g/mol) polimerinde görülmezken polietilen glikol glisidil metakrilat monomerinde 1630  $\text{cm}^{-1}$ ’de yer almaktadır. Yine glisidil metakrilata ait olan ve 1169  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenen C-O tekli bağ gerilmesi polietilen glikol ( $\overline{M}_n$ : 1000g/mol) polimerinde görülmezken polietilen glikol diglisidil metakrilat monomerinde 1109  $\text{cm}^{-1}$ ’de gelmektedir. Ayrıca polietilen glikol glisidil metakrilat monomerinde görülen –OH gerilme piki polietilen glikol ( $\overline{M}_n$ : 1000g/mol) polimerinin su tutma özelliğinden ileri gelmektedir.



Şekil 4.1. Polietilen glikol ( $\overline{M}_n$ : 1000g/mol), Glisidil metakrilat, Polietilen glikol diglisidil metakrilat monomerine ait FT-IR spektrumları

Şekil 4.2’de ise polietilen glikol monometileter ( $\overline{M}_n$ : 1900 g/mol), glisidil metakrilat ve polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat monomerine ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Şekil 4.2’deki spektruma bakıldığında glisidil metakrilata ait olan ve  $1722\text{ cm}^{-1}$ de gözlenen karbonil grubuna ait pik polietilen glikol monometileter ( $\overline{M}_n$ :1900 g/mol) polimerinde görülmezken, polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat monomerinde  $1724\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenmiştir. Glisidil metakrilat molekülünde  $1635\text{ cm}^{-1}$  de görülen C=C çift bağ gerilmesi polietilen glikol monometileter ( $\overline{M}_n$ : 1900 g/mol) polimerinde görülmezken polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat monomerinde  $1610\text{ cm}^{-1}$ ’de gelmektedir. Yine polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat monomerinde görülen –OH gerilme piki polietilen glikol monometileter ( $\overline{M}_n$ : 1900g/mol) polimerinin su tutma özelliğinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.2. Polietilen glikol monometileter ( $\overline{M}_n$ : 1900g/mol), Glisidil metakrilat, Polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat monomerine ait FT-IR spektrumları

Polietilen glikol diglisidil metakrilat ve polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat monomerlerine ait FT-IR spektrumlarındaki fonksiyonel gruplar sırasıyla Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Polietilen glikol diglisidil metakrilat monomerinin FT-IR spektrumundaki fonksiyonel grupları

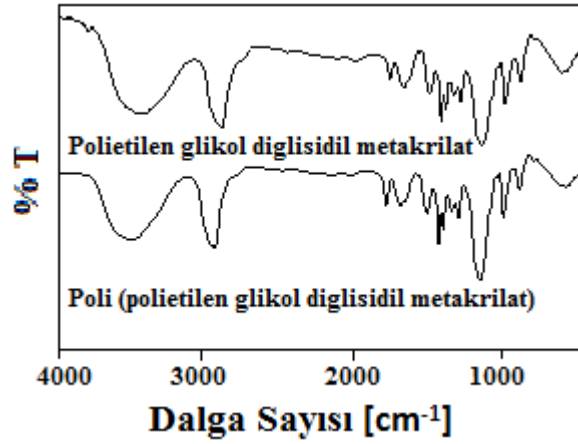
	C=O ( $\text{cm}^{-1}$ )	C=C ( $\text{cm}^{-1}$ )	C-O ( $\text{cm}^{-1}$ )	-CH <sub>2</sub> ( $\text{cm}^{-1}$ )	-OH ( $\text{cm}^{-1}$ )
Polietilen glikol diglisidil metakrilat monomeri					
Polietilen glikol ( $\overline{M}_n$ : 1000g/mol)	-	-	-	3014-2661	3745-3050
Glisidil metakrilat	1722	1635	1169	3035-2904	-
Polietilen glikol diglisidil metakrilat	1730	1630	1109	3039-2756	3747-3076

Çizelge 4.2. Polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat monomerinin FT-IR spektrumundaki fonksiyonel grupları

	C=O (cm <sup>-1</sup> )	C=C (cm <sup>-1</sup> )	C-O (cm <sup>-1</sup> )	-CH <sub>2</sub> (cm <sup>-1</sup> )	-OH (cm <sup>-1</sup> )
Polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat monomeri					
Polietilen glikol monometileter ( $\overline{M}_n$ : 1900 g/mol)	–	–	1113	3014-2663	3739-3045
Glisidil metakrilat	1722	1635	1169	3035-2904	–
Polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat	1724	1610	1142	3057-2677	3739-3068

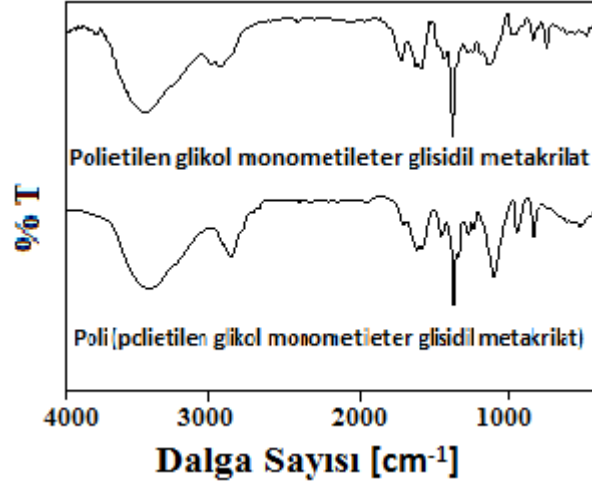
#### 4.1.2. Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat) ve poli(polietilen monometileter glisidil metakrilat) Homopolimerine ait FT-IR spektrumları

Şekil 4.3’de polietilen glikol diglisidil metakrilat monomeri ve poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat) homopolimerine ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Polietilen glikol diglisidil metakrilat monomerinde 1630 cm<sup>-1</sup>’de omuz şeklinde ortaya çıkan C=C çift bağ gerilmesi sentezlenen homopolimerde görülmemektedir. Polietilen glikol glisidil metakrilat monomerinde ve poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat) homopolimerinde 3039 ve 2754 cm<sup>-1</sup> aralığında simetrik –CH<sub>2</sub> gerilme pikleri, 3747 ve 3068 cm<sup>-1</sup> aralığında ise –OH gerilme piki verilmiştir. Polietilen glikol diglisidil metakrilat monomerinde ve homopolimerinde görülen –OH gerilme piki polietilen glikol ( $\overline{M}_n$ : 1000g/mol) polimerinin su tutma özelliğinden dolayıdır.



Şekil 4.3. Polietilen glikol diglisidil metakrilat monomeri ve poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat) homopolimerine ait FT-IR spektrumu

Şekil 4.4.'de polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat monomeri ve poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat) homopolimerine ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat monomerinde 1610 cm<sup>-1</sup>'de görülen C=C çift bağ gerilmesi çift bağların açılmasıyla sentezlenen homopolimerde görülmemektedir. Polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat monomerinde ve poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat) homopolimerinde 3057 ve 2652 cm<sup>-1</sup> aralığında simetrik -CH<sub>2</sub> gerilme pikleri, 3739 ve 3068 cm<sup>-1</sup> aralığında ise -OH gerilme pikleri gelmiştir. Polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat monomerinde ve homopolimerinde görülen -OH gerilme piki polietilen glikol monometileter polimerinin su tutma özelliğinden dolayıdır.



Şekil 4.4. Polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat monomeri ve poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat) homopolimerine ait FT-IR spektrumları

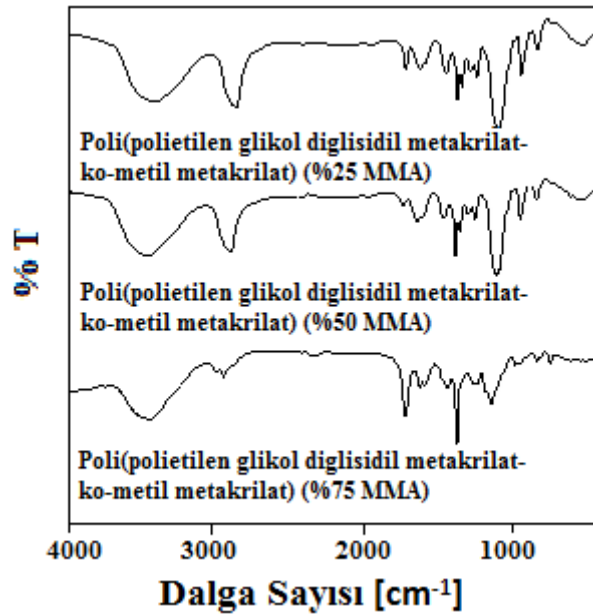
Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat) homopolimerlerine ait FT-IR spektrumlarındaki fonksiyonel gruplar Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat) homopolimerlerinin FT-IR spektrumundaki fonksiyonel grupları

	C=O (cm <sup>-1</sup> )	C=C (cm <sup>-1</sup> )	C-O (cm <sup>-1</sup> )	CH <sub>2</sub> (cm <sup>-1</sup> )	-OH (cm <sup>-1</sup> )
Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat) homopolimeri					
Polietilen glikol diglisidil metakrilat	1730	1630	1109	3039-2756	3747-3076
Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat)	1728	-	1103	3039-2754	3745-3068
Poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat) homopolimeri					
Polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat	1724	1610	1142	3057-2677	3739-3068
Poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat)	1730	-	1111	3024-2652	3712-3072

#### 4.1.3. Poli(poli(etilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat), poli(poli(etilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) Kopolimerlerine ait FT-IR Spektrumları

Şekil 4.5’de poli(etilen glikol diglisidil metakrilat monomeri ve kütlece farklı oranlarda (% 25, % 50 ve % 75) metil metakrilat eklenmesi ile elde edilen kopolimerlerin FT-IR spektrumları verilmiştir. FT-IR spektrumuna bakıldığında poli(etilen glikol monometileter glisidil metakrilat monomerinde  $1630\text{ cm}^{-1}$  de görülen C=C çift bağ gerilmesi çift bağların yerini C-C tekli bağa bırakması ile sentezlenen kopolimerlerde ortadan kalkmıştır. Poli(etilen glikol diglisidil metakrilat monomerinde ve poli(poli(etilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) kopolimerlerinde  $3057\text{-}2754\text{ cm}^{-1}$  aralığında simetrik  $\text{-CH}_2$  gerilme pikleri,  $3747$  ve  $3057\text{ cm}^{-1}$  aralığında ise  $\text{-OH}$  gerilme pikleri gelmiştir. FT-IR spektrumuna bakıldığında poli(etilen glikol diglisidil metakrilat monomerinde ve kopolimerlerinde görülen  $\text{-OH}$  piki poli(etilen glikol polimerinin su tutma özelliğinden dolayı gözlenmiştir.

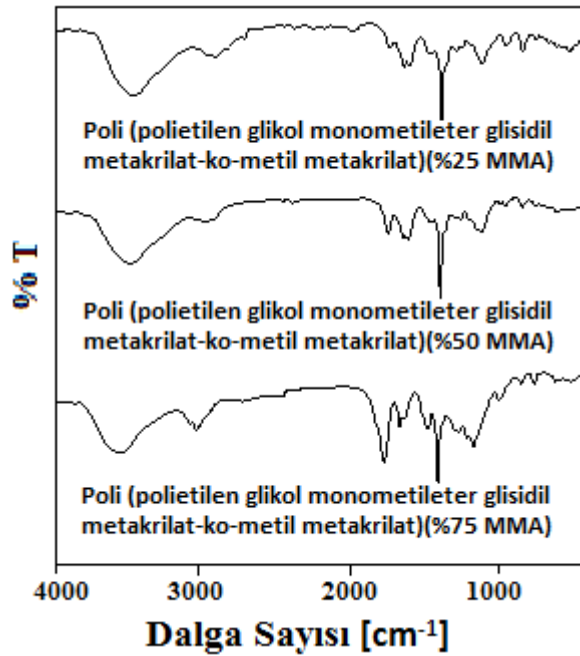


Şekil 4.5. Poli(poli(etilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (% 25, % 50, % 75 kütle oranlarında metil metakrilat eklenmesiyle elde edilen) kopolimerlere ait FT-IR spektrumları

Şekil 4.6.’da poli(etilen glikol monometileter glisidil metakrilat monomeri ve kütlece farklı oranlarda (% 25, % 50 ve % 75) metil metakrilat eklenmesi ile elde edilen



kopolimerlerin FT-IR spektrumları verilmiştir. FT-IR spektrumuna bakıldığında polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat monomerinde  $1610\text{ cm}^{-1}$  de görülen C=C çift bağ gerilmesi çift bağların yerini C-C tekli bağa bırakması ile sentezlenen kopolimerlerde ortadan kalkmıştır. Polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat monomerinde ve poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat kopolimerlerinde  $-\text{CH}_2$  gerilme pikleri  $3074$  ve  $2652\text{ cm}^{-1}$  aralığında,  $-\text{OH}$  gerilme pikleri ise  $3718-3072\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülmektedir. Polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat monomerinde ve kopolimerlerde polietilen glikol monometileter polimerinin su bulundurma özelliğinden kaynaklı  $-\text{OH}$  piki yer almaktadır.



Şekil 4.6. Poli(polietilen glikol monometileter-ko-metilmetakrilat) (%25, %50, %75 kütle oranlarında metil metakrilat eklenmesiyle elde edilen) kopolimerlere ait FT-IR spektrumları

Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat), poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (% 25, % 50, % 75 kütle oranlarında metil metakrilat eklenmesiyle elde edilen) kopolimerlerine ait FT-IR spektrumlarındaki fonksiyonel gruplar Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) kopolimerlerinin FT-IR spektrumundaki fonksiyonel grupları

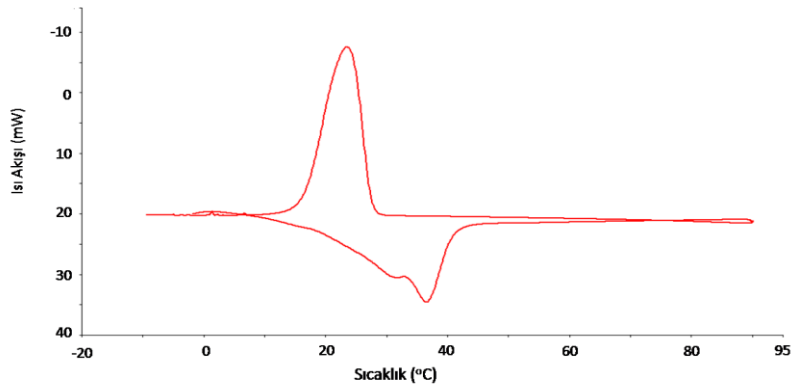
	C=O ( $\text{cm}^{-1}$ )	C=C ( $\text{cm}^{-1}$ )	C-O ( $\text{cm}^{-1}$ )	CH <sub>2</sub> ( $\text{cm}^{-1}$ )	-OH ( $\text{cm}^{-1}$ )
Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat )					
Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%25 MMA)	1730	-	1103	3045-2765	3714-3105
Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%50 MMA)	1728	-	1105	2987-2771	3718-3057
Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%75 MMA)	1724	-	1142	3057-2900	3714-3074
Poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat)					
Poli(etilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%25 MMA)	1730	-	1115	3055-2659	3705-3109
Poli(etilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%50 MMA)	1730	-	1109	3074-2665	3718-3099
Poli(etilenglikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%75 MMA)	1736	-	1119	3030-2659	3701-3078

#### 4.2. DSC Analizleri

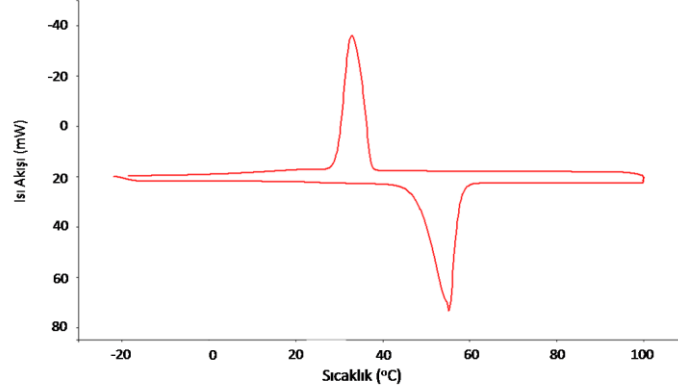
DSC pikinin maksimum eğimli kısmına çizilen teğetin temel çizgiyi kestiği nokta numuneler için erime sıcaklığı olarak belirlendi. Ekstrapolasyon ile belirlenen sıcaklık değeri erime sıcaklığı olarak ifade edildi. Erime gizli ısı, pik altında kalan toplam alandan hesaplandı.

#### 4.2.1. Polietilen glikol ( $\overline{M}_n$ :1000g/mol) ve polietilen glikol monometileter ( $\overline{M}_n$ : 1900g/mol) polimerlerinin DSC Analizi

Şekil 4.7’de polietilen glikol ( $\overline{M}_n$ : 1000 g/mol) ve şekil 4.8’de polietilen glikol monometileter ( $\overline{M}_n$ : 1900 g/mol) polimerlerinin DSC termogramları gösterilmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 4.5’de verilmiştir. Çizelge 4.5’deki verilere göre polietilen glikol’ün ( $\overline{M}_n$ : 1000 g/mol) erime ve katılaşma entalpileri arasında 18,9 J/g ‘lık bir fark varken 1,3°C’lik bir aşırı soğuma davranışı meydana gelmiştir. Polietilen glikol monometileterde ( $\overline{M}_n$ : 1900 g/mol) ise erime ve katılaşma entalpileri arasındaki fark 26,7 J/g’dır ve yaklaşık 10,6°C’lik aşırı soğuma davranışı göstermiştir. Aşırı soğuma davranışı PEG için beklenen bir sonuç olsa da yinede farkın fazla olması istenilen bir durum değildir. Bu fark molekül kütlesi arttıkça artar. Ancak aşırı soğumadaki yüksek farka rağmen polietilen glikol ve polietilen glikol monometileterin yüksek gizli ısıya ve uygun bir faz değişim sıcaklığına sahip olmalarından dolayı enerji depolama için yine de tercih edilmelerine sebep olur.



Şekil 4.7. Polietilen glikol ( $\overline{M}_n$ :1000 g/mol) polimerinin DSC termogramı



Şekil 4.8. Polietilen glikol monometileter ( $\overline{M}_n$ :1900 g/mol) polimerinin DSC termogramı

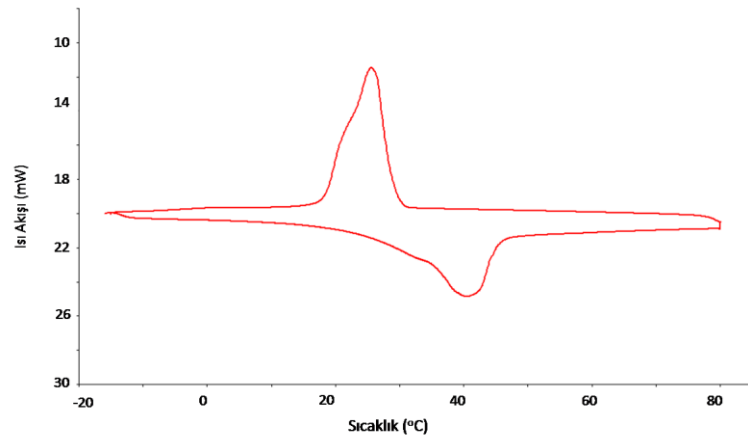
Çizelge 4.5. Polietilen glikol ( $\overline{M}_n$ :1000 g/mol) ve Polietilen glikol monometileter ( $\overline{M}_n$ :1900 g/mol) polimerlerinin DSC termogramları

Polimer	Erime Sıcaklığı(°C)	Erime Entalpisi(J/g)	Katılaşma Sıcaklığı (°C)	Katılaşma Entalpisi (J/g)
PEG ( $\overline{M}_n$ : 1000 g/mol)	28,8	137,4	27,5	-156,3
PEG monometileter ( $\overline{M}_n$ : 1900 g/mol)	48,0	215,3	37,4	-188,6

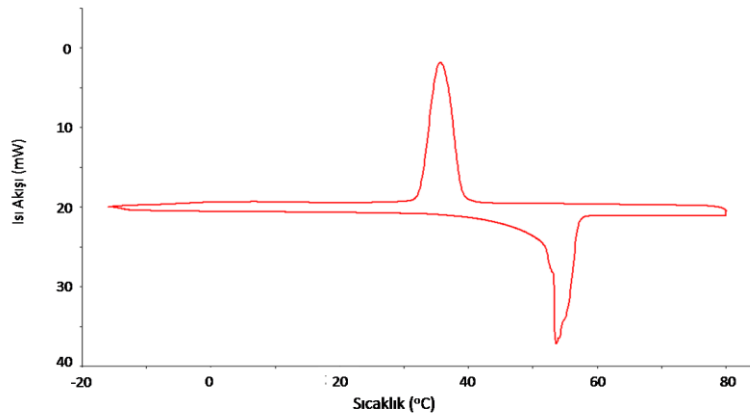
#### 4.2.2. Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat) Homopolimerlerinin DSC Analizi

Şekil 4.9.'da poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat) ve şekil 4.10'da poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat) homopolimerlerinin DSC eğrileri gösterilmiştir. Elde edilen veriler ise Çizelge 4.6'da verilmektedir. Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat) homopolimerinin DSC eğrisine göre erime piki PEG polimerlerinde sıkça görülen ikili konformasyonu oluşturmuştur.

Çizelge 4.6'ya göre poli(poli(eten glikol diglisidil metakrilat) ve poli(poli(eten glikol monometileter glisidil metakrilat) polimerlerine ait faz geçişleri yeterince yüksek ve uygun faz geçiş sıcaklığı değerine sahiptir. Poli(poli(eten glikol diglisidil metakrilat) polimerinde erime ve katılaşma entalpileri arasında 6,8 J/g'lık bir fark varken 3,6°C'lik bir aşırı soğuma davranışı meydana gelmiştir. Poli(poli(eten glikol monometileter glisidil metakrilat) polimeri için ise erime ve katılaşma entalpileri arasında 10,5 J/g 'lık bir fark gözlemlenirken 14°C aşırı soğuma davranışı oluşmuştur.



Şekil 4.9. Poli(poli(eten glikol diglisidil metakrilat) homopolimerinin DSC termogramı



Şekil 4.10. Poli(poli(eten glikol monometileter glisidil metakrilat) homopolimerinin DSC termogramı

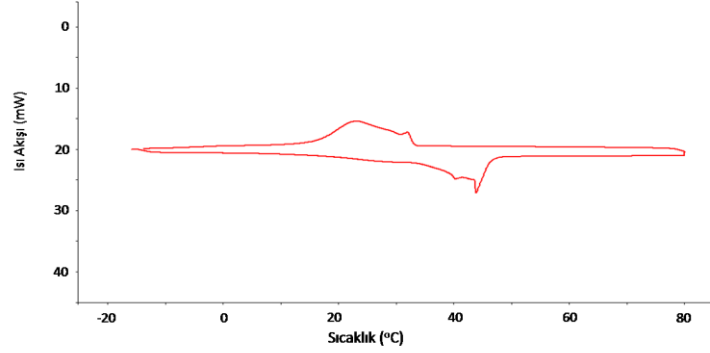
Çizelge 4.6. Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat) ve Poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat ) homopolimerlerinin DSC verileri

Polimer	Isıtma Periyodu Süresince Katı-Katı Faz Değişim Sıcaklığı (°C)	Isıtma Periyodu Süresince Faz Geçiş Entalpisi (J/g)	Soğutma Periyodu Süresince Katı-Katı Faz Geçiş Sıcaklığı (°C)	Soğutma Periyodu Süresince Faz Geçiş Entalpisi (J/g)
Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat)	32,5	115,2	28,9	-122,0
Poli(polietilen glikol monometil eter glisidil metakrilat)	53,0	142,9	39,0	-153,4

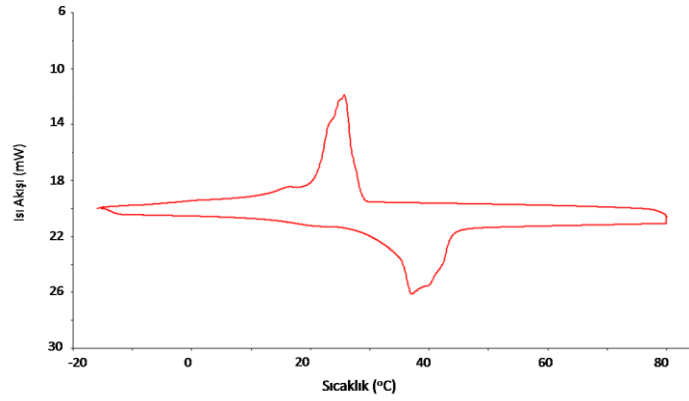
#### 4.2.3. Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) ve Poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) Kopolimerlerinin DSC Ölçümleri

Şekil 4.11, şekil 4.12, şekil 4.13’de polietilen glikol diglisidil metakrilat monomerine farklı oranlarda metil metakrilat eklenerek (% 25, % 50, % 75 MMA) hazırlanan poli (polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) kopolimerlerinin DSC termogramları verilmektedir. Şekil 4.14, şekil 4.15, şekil 4.16’da ise polietilen glikol monometileter ( $\overline{M}_n$ : 1900 g/mol) monomerine farklı oranlarda metil metakrilat eklenerek (% 25, % 50, % 75 MMA) hazırlanan poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) kopolimerlerinin DSC termogramları verilmiştir. Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) kopolimerleri ile ilgili elde edilen veriler Çizelge 4.7’de verilmektedir. Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (% 25 MMA) kopolimerinde erime ve katılma entalpileri arasında 2,9 J/g’lık bir fark var iken 10°C’lik bir aşırı soğuma davranışı görülmüştür. Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%50MMA) kopolimerinde ise erime ve katılma entalpileri arasındaki fark 4,7 J/g, aşırı soğuma davranışı ise 6,8°C olarak hesaplanmıştır. Yine poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%25 MMA) kopolimerinde erime ve katılma entalpileri arasındaki fark 51,8 J/g iken 14,9°C’lik aşırı soğuma

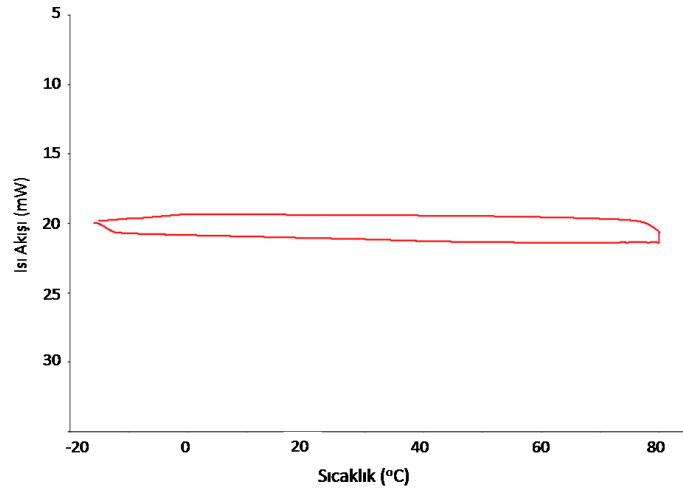
davranışı, poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%50 MMA) kopolimerinde ise 23,1 J/g ılık erime ve katılma entalpileri farkı, 6,3°C'lik de aşırı soğuma davranışı gözlenmiştir.



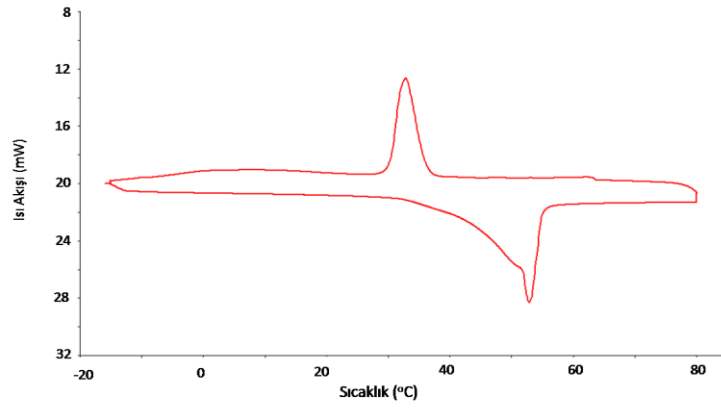
Şekil 4.11. Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%25 MMA) polimerinin DSC termogramı



Şekil 4.12. Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%50 MMA) polimerinin DSC termogramı

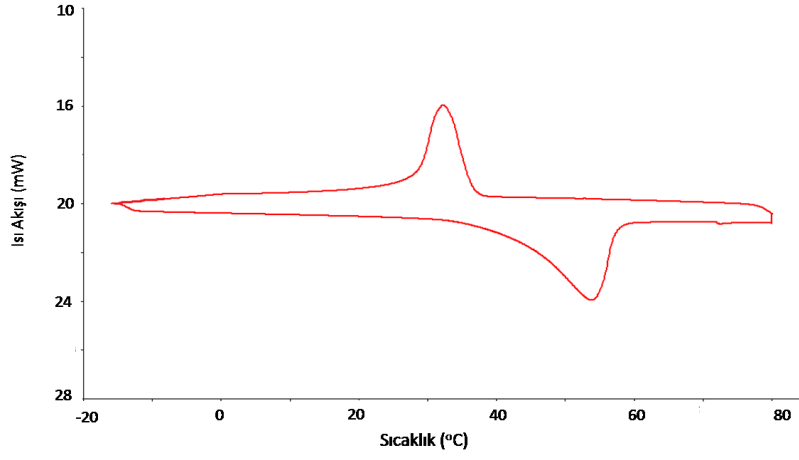


Şekil 4.13. Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%75 MMA) polimerinin DSC termogramı

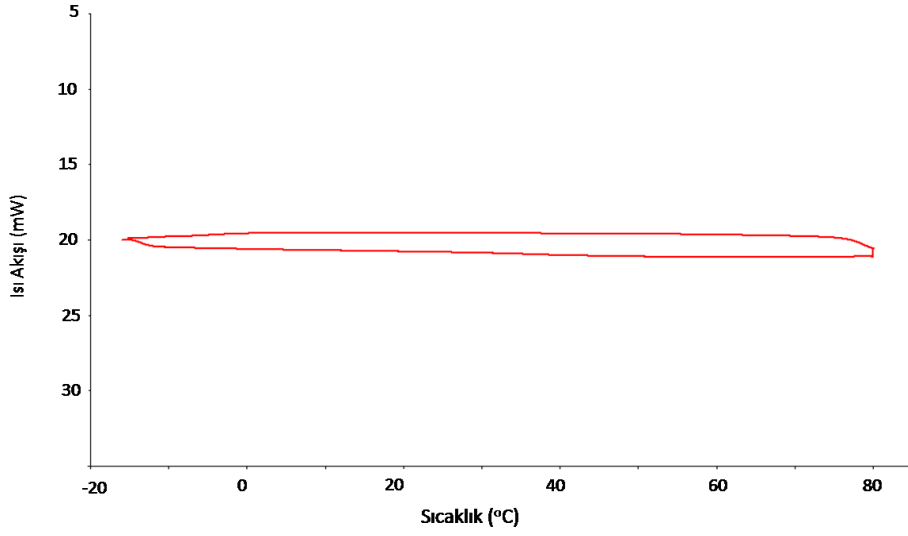


Şekil 4.14. Poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%25 MMA) polimerinin DSC termogramı





Şekil 4.15. Poli(poli(etilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%50 MMA) polimerinin DSC termogramı



Şekil 4.16. Poli(poli(etilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%75 MMA) polimerinin DSC termogramı

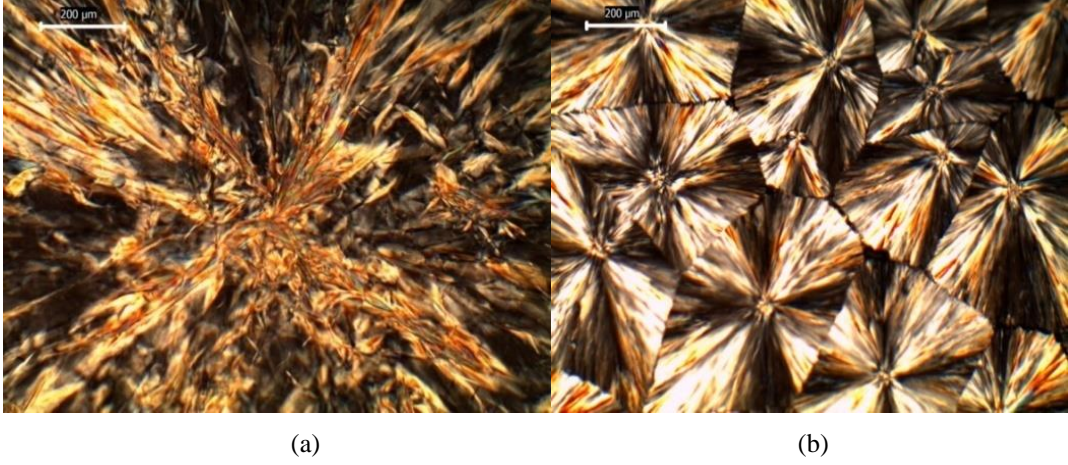
Çizelge 4.7 Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) ve poli (polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) kopolimerlerinin DSC verileri

Kopolimer	Isıtma Periyodu Süresince Katı-Katı Faz Değişim Sıcaklığı (°C)	Isıtma Periyodu Süresince Faz Geçiş Entalpisi (J/g)	Soğutma Periyodu Süresince Katı-Katı Faz Geçiş Sıcaklığı (°C)	Soğutma Periyodu Süresince Faz Geçiş Entalpisi (J/g)
Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%25MMA)	43,2	91,2	33,2	-88,3
Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%50MMA)	34,4	86,7	27,6	-82,0
Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%75 MMA)	–	–	–	–
Poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat (%25 MMA)	51,0	99,9	36,1	-48,1
Poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat (%50MMA)	42,6	69,1	36,3	-46,0
Poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat (%75MMA)	–	–	–	–

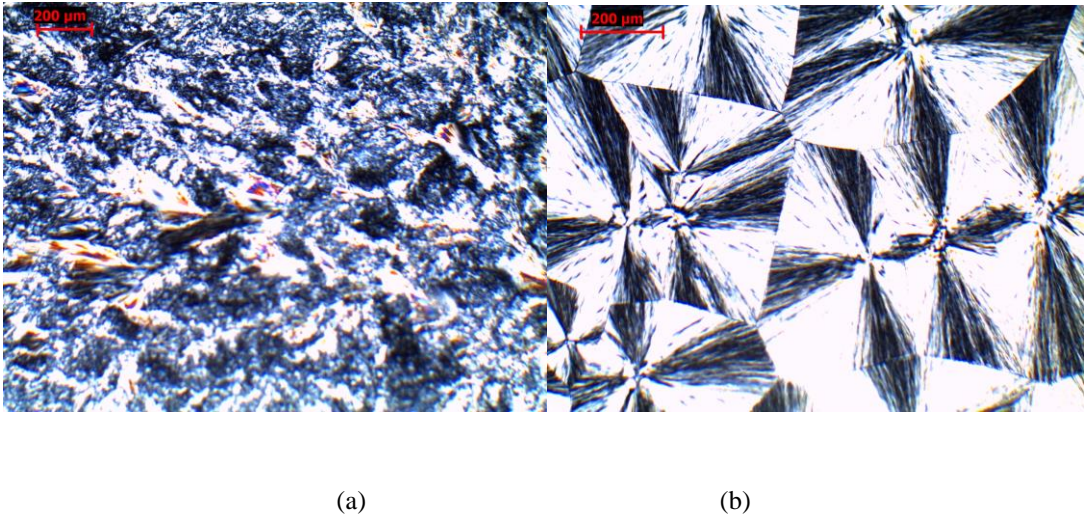
### 4.3. POM Analizleri

Üretilen polimerik KKFDMD'lerin POM görüntüleri, monomer üretmek için kullanılan polietilen glikol ( $\overline{M}_n$ : 1000 g/mol) ve polietilen glikol monometileter ( $\overline{M}_n$ : 1900 g/mol) polimerleri ile kıyaslanmak üzere kaydedilmiştir.

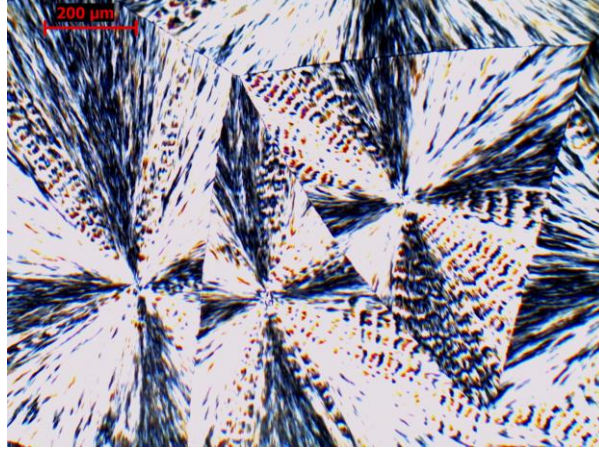
Şekil 4.17'de (a) polietilen glikol ( $\overline{M}_n$ : 1000 g/mol), (b) polietilen glikol monometileter ( $\overline{M}_n$ : 1900 g/mol) polimerlerinin POM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler polietilen glikol polimerlerine özgün bir kristal görünüme sahiptirler. Kıyaslama nedeniyle büyütme katsayıları aynı alınmıştır. Şekil 4.18'de ise üretilen monomerlerin homopolimerlerine ait POM görüntüleri verilmektedir. Şekilden anlaşılacağı üzere monomerlerin polimere dönüşmesi sırasında önemli bir morfolojik değişim gerçekleşmiştir. Bu morfoloji değişimine glisidil metakrilatın deneysel hata payları içerisinde kalan fazlasının kullanılmasının neden olduğu düşünülmüştür. Şekil 4.19'de ise Poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%25 MMA) kopolimerinin POM görüntüsü verilmiştir. Bu kopolimerin POM grafiği de polietilen glikole has olan morfolojiyle gerçekleşmiştir. Kullanılan metil metakrilat polimerleri içerisinde sadece bir tanesinin eriyerek POM numunesi üretilebilmesine imkan tanımış olması nedeniyle bu polimerin görüntüsüne yer verilmiştir. Diğer polimerlerin çözünmemesi çapraz bağlanmanın ispatı olarak değerlendirilmiştir. Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%25MMA, %50MMA ve %75MMA) kopolimerlerinin ve Poli(polietilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%50MMA ve %75MMA) kopolimerlerinin POM görüntüleri çapraz bağlanma problemi nedeniyle kaydedilememiştir. Bu polimerlerin glisidil metakrilatın deneysel hata kapsamında kalan fazlasının neden olduğu çapraz bağlanma nedeniyle çözünmediği kararına varılmıştır.



Şekil 4.17. (a).Polietilen glikol ( $\overline{M}_n$ : 1000 g/mol) polimeri , (b).Polietilen glikol monometileter ( $\overline{M}_n$ : 1900 g/mol) polimerinin POM görüntüsü



Şekil 4.18. (a) Poli(polietilen glikol diglisidil metakrilat) homopolimeri, ve (b) Poli(polietilen glikol monometil eter glisidil metakrilat) homopolimerinin POM görüntüsü



(a)

Şekil 4.19. (a). Poli(poli(etilen glikol monometileter glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) (%25 MMA) kopolimerlerinin POM görüntüsü

#### 4.4. GPC Analizleri

Üretilen polimerlerin GPC analizlerinin gerçekleştirilmesi polimerlerin bütünüyle çözündürülmesine imkân sağlayan bir çözücü bulunamaması nedeniyle mümkün olmamıştır. Kısmen çözülmüş polimerlerin analizleri neticesinde ölçülen molekül ağırlıkları da beklenenden çok yüksek olarak izlenmiştir. Bunun sebebi; glisidil metakrilat monomerinin yeni tip monomer üretimi sırasında kullanılan gram miktarının düşük olmasıdır. Çünkü zaten düşük olan miktardan çapraz bağlanmaya neden olabilecek kadar fazlasının sakınılması mümkün değildir. Çapraz bağlanmaya neden olabilecek kadarlık fazla kısım deneysel hata payı içerisinde.

Sonuç olarak, polimerlerin molekül büyüklüklerine dair tartışmaya açık bir yorum üretmemek için kısmen çözünen kısımlardan ölçülen molekül ağırlığı değerlerine de yer verilmemiştir.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada katı-katı faz değişim özelliğine sahip olacağı düşünülen bir seri akrilik polimer sentezlenmesi, polimerlerin yapısal (FT-IR), morfolojik (POM) ve ısı karakterizasyonlarının (DSC) belirlenmesi işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışma kapsamında; polimerik KKFDM'ler polietilen glikol diglisidil metakrilat ve polietilen glikol monometiler glisidil metakrilat monomerlerinin homopolimerleştirilmesi ve metilmetakrilat monomeriyle kopolimerleştirilmesi ile üretilmiştir. Elde edilen polimerlerin yapısal karakterizasyonları FT-IR spektroskopisi ile belirlenmiştir. Üretilen polimerlerin molekül ağırlığı analizleri uygun çözücü bulunamadığından (muhtemelen çapraz bağlanma nedeniyle) molekül ağırlığı analizleri yapılamamıştır. POM görüntüleri incelendiğinde polietilen glikol ve polietilen glikol monometil eter polimerlerinin çapraz bağlanma nedeniyle morfolojilerinin değiştiği, ölçüm yapılabilen kopolimerin ise polietilen glikol polimerine yakın morfolojiler gösterdiği izlenmiştir. Kopolimerde görülen kristal boyut küçülmesi literatürle uyumludur. Katı-katı faz değişim özelliğine sahip homo ve kopolimerlerin ısı analizleri neticesinde faz değişimi yoluyla ısı enerjisi depolama materyalleri olarak önemli bir potansiyele sahip oldukları görülmüştür.

Üretilen polimerlere dair daha sağlıklı bilgi edinebilmek için sentez çalışmasının daha büyük ölçekte tekrarlanması gerekmektedir. Sentez teknolojisinin geliştirilmesi de daha fazla bilgi edinilebilmesi için değerlendirilebilir. Üretilen yapıların enerji depolama amacıyla kullanılabilme potansiyelinin ispatlanmış olması dolayısı ile ileri çalışmalar endüstriyel ölçekte üretim yapılması kapsamında başka bir çalışmada değerlendirilebilir.

## KAYNAKLAR

- Abhat, A., 1981. Low Temperature Latent Heat Thermal Energy Storage. Heat Storage Materials. Solar Energy, 30 (4), 313-332.
- Al-Abidi, A.A., Mat, S.B., Sopian, K., Sulaiman, M.Y., Lim C.H., Abdulrahman, T., 2012. Review of Thermal Energy Storage for Air Conditioning Systems. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16, 5802-5819.
- Alexiades, V. ve Solomon A.D., 1992. Mathematical Modeling of Melting and Freezing Process. Hemisphere Publishing Corporation, Washington, DC, USA.
- Alkan, C. ve Hauer, A., 2013. A report of the IEA Solar Heating and Cooling / Energy Conservation through Energy Storage programme – Task 42/Annex 24 [http://www.iea-eces.org/files/a4.3.a1\\_appendix\\_wga1\\_1.pdf](http://www.iea-eces.org/files/a4.3.a1_appendix_wga1_1.pdf); (29.04.2014).
- Alkan, C., Ensari, Ö.F. ve Kahraman, D., 2012. Poly(2-alkyloxyethylacrylate) and Poly(2-alkyloxyethylacrylate-co-methylacrylate) Comblike Polymers as Novel Phase-Change Materials for Thermal Energy Storage. Journal of Applied Polymer Science, 126 (2), 631–640.
- Alkan, C., Günther, E., Hiebler, S. ve Himpel, M., 2012. Complexing Blends of Polyacrylic Acid-Polyethylene Glycol and Poly(ethylene-co-acrylic acid)-Polyethylene Glycol as Shape Stabilized Phase Change Materials. Energy Conversion and Management, 64, 364-370.
- Alkan, C., Günther, E., Hiebler, S., Ensari, Ö.F. ve Kahraman, D., 2012. Polyethylene Glycol-Sugar Composites as Shape Stabilized Phase Change Materials for Thermal Energy Storage. Polymer Composites, 33 (10), 1728–1736.
- Alkan, C., Günther, E., Hiebler, S., Ensari, Ö.F. ve Kahraman, D., 2012. Polyurethanes as Solid–Solid Phase Change Materials for Thermal Energy Storage, Solar Energy, 86 (6), 1761–1769.
- Alkan, C., Kaya, K. ve Sarı, A., 2008. Preparation and Thermal Properties of Ethyleneglycole Distearate as a Novel Phase Change Material for Energy Storage. Materials Letters, 62, 1122-1125.
- Alkan, C., Kaya, K. ve Sarı, A., 2009. Preparation, Thermal Properties and Thermal Reliability of Form-Stable Paraffin/Polypropylene Composite for Thermal Energy Storage, Journal of Polymers and the Environment, 17, 254-258.
- Alkan, C., Sarı, A. ve Biçer, A., 2012. Thermal Energy Storage by Poly(styrene-co-p-stearoylstyrene) Copolymers Produced by the Modification of Polystyrene. Journal of Applied Polymer Science, 125 (5), 3447-3455.
- Alkan, C., Sarı, A. ve Uzun, O., 2006. Poly(Ethylene Glycol)/Acrylic Polymer Blends for Latent Heat Thermal Energy Storage. AIChE Journal, 52 (9), 3310-3314.

- Anonim, 2007. Akrilik Polimerler. <http://www.sacanplastik.com/default.aspx?pid=54799&nid=44128>; (08.11.2013).
- Anonim, 2009. Polimer Nedir? <http://www.polimernedir.com/polimer-nedir-2/>; (08.11.2013).
- Anonim, 2012. Why is Renewable Energy Important for the Future of Our Society? <http://renewablestalk.blogspot.com/2012/10/why-is-renewable-energy-important-for.html>; (16.07.2013).
- Anonim, 2013. Importance of Renewable Resources of Energy. <http://homeguides.sfgate.com/importance-renewable-resources-energy-79690.html>; (16.07.2013).
- Anonim, 2013. Polyethylene Glycol. [http://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene\\_glycol](http://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_glycol); (14.06.2013).
- Anonim, 2013. Solar Air Heat. [http://en.wikipedia.org/wiki/Solar\\_air\\_heat](http://en.wikipedia.org/wiki/Solar_air_heat); (20.07.2013).
- Anonim,2013. Glycidyl Methacrylate. [http://en.wikipedia.org/wiki/Glycidyl\\_methacrylate](http://en.wikipedia.org/wiki/Glycidyl_methacrylate); (11.03.2013).
- Anonim, 2013. Methyl methacrylate. [http://en.wikipedia.org/wiki/Methyl\\_methacrylate](http://en.wikipedia.org/wiki/Methyl_methacrylate); (26.03.2013).
- Anonim, 2013. Azobisisobutyronitrile. <http://en.wikipedia.org/wiki/Azobisisobutyronitrile>; (26.02.2013).
- Arimatsu, I., Kawahara,T., Hamatani, M. ve Hamako, Y., 1971. National Technological Report, 17, 155.
- Bal, L.M., Satya, S. ve Naik, S.N., 2010. Solar Dryer With Thermal Energy Storage Systems for Drying Agricultural Food Products. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14, 2298-2314.
- Biswas, R., 1977. Thermal Storage Using Sodium Sulfate Decahydrate and Water. Solar Energy, 99, 99-100.
- Boztepe, M., 2010. Enerji Depolama. [http://electronics.ege.edu.tr/boztepe/cgi-bin/load.cgi?gee591\\_lecture6.pdf](http://electronics.ege.edu.tr/boztepe/cgi-bin/load.cgi?gee591_lecture6.pdf); (16.07.2012).
- Buddhi, D. ve Sahoo, L.K., 1997. Solar Cooker With Latent Heat Storage Desing and Experimental Testing. Energy Conversion and Management, 38 (5), 493-498.
- Charlsson, B., Stymme, H. ve Wattermark, G., 1979. An Incongruent Heat of Fusion System  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Made Congruent Through Modification of Chemical Composition of the System. Solar Energy, 23, 333-350.



- Das, S. ve Kumar, T.K., 1993, Mathematical Modeling and Experimental Studies On Solar Energy Storage in A Phase Change Material. *Solar Energy*, 51 (5), 305-312.
- Domanski, R., El-Sebaei, A.A. ve Jaworski, M., 1995. Cooking During off -Sunshine Hours Using PCMs as Storage Media. *Energy*, 20 (7), 607-616.
- El-Sebaei, A.A., Al-Heniti, S., Al-Agel, F., Al-Ghamdi, A.A. ve Al-Marzoviki, F., 2011. One Thousand Thermal Cycles of Magnesium Chloride Hexahydrate as a Promising PCM for Indoor Solar Cooking. *Energy Conversion and Management*, 52, 1771-1777.
- Farid, M.M. ve Rafah, M.H., 1990. An Electrical Storage Heater Using the Phase Change Method of Heat Storage. *Energy Conversion Management*, 30 (3), 219-230.
- Gawarn, K. ve Scroder, J., 1977. Properties of Some Salt Hydrates for Latent Heat Storage. *International Journal of Energy Research*, 1, 351-363.
- George, A., 1989. *Hand Book of Thermal Design. Phase Change Thermal Storage Materials*. Ed.: Guyer, C. McGraw Hill Book Co.
- Günerhan, H. Duyulur Isı Depolama ve Bazalt Taşı. [http://www.mmo.org.tr/resimler/dosya\\_ekler/2fc990265c712c4\\_ek.pdf?dergi=60](http://www.mmo.org.tr/resimler/dosya_ekler/2fc990265c712c4_ek.pdf?dergi=60); (16.07.2013).
- Herrick, S. ve Golibersuch, D.C., 1978. Quantitative Behavior of a New Latent Heat Storage Device for Solar Heating /Cooling Systems. General International Solar Energy Society Conference.
- Herrick, S., 1978. Thermal Energy Storage Subsystem For Solar Heating and Cooling Applications. Third Annual Energy Storage Concentrator's Information Exchange Meeting, 5-6 December 1978, Springfield, VA, USA.
- Holm, S.R., Polinder, H., Ferreira, J.A., van Gelder, P. ve Dill, R., 2002. A Comparison of Energy Storage Technologies as Energy Buffer in Renewable Energy Sources with Respecto Power Capability. *IEEE Young Researchers Symposium in Electrical Power Engineering, Theme: Distributed Generation.*, (pp. 1-6)., Piscataway, NJ, USA.
- Huang, K., Abrams, C.F., Jr., Coasts, L.L. ve Bowers, C.G. Jr., 1975. Development of Greenhouse Bulk Drying Systems for Solar Energy Utilization and Planted Mechanization. 68. Annual Meeting, paper no75-1018, 22-25 June, 1975, University of California, St. Joseph, MI, USA.
- Ibrahim, H., Ilinca, A. ve Perron, J., 2008. Energy storage systems-Characteristics and Comparisons. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12 (5), 1221–1250.
- Kern, M. ve Aldrich, R.A. 1979. Phase Change Energy Storage in a Greenhouse Solar Heating System. Meeting of ASAE and CSAE, Paper no.79-4028. University of Manitoba, Winnipeng, Canada.

- Khartchenko, N.V., 1997. Advanced energy systems. Institute of Energy Engineering & Technology University. Berlin.
- Kiehne, H.A. ve Dekker, M., 2003. Battery Technology Handbook, H. Franke, Ebooks corp., New York, USA.
- Kozak, M. ve Kozak, Ş., 2012. Enerji depolama yöntemleri. SDU International Journal of Technological Science, 4 (2), 17-29.
- Kuşdoğan, Ş., Kurt, G. ve Arsoy, A., 2002. Süperiletken Manyetik Enerji Depolama Sisteminin incelenmesi ve Teknolojik Değerlendirilmesi, Bursa Elektrik, Elektronik ve Bilgisayar Mühendisliği Sempozyumu ve Fuarı, 8-12 Kasım 2000, TMMOB Elektrik Mühendisleri Odası, Bursa.
- Lane, G.A. ve Glew, D.N., 1975. Heat of Fusion System for Solar Energy Storage. Proceedings of the Workshop on Solar Energy Storage Subsystems for the Heating and Cooling of Buildings, 16-18 April 1975, Virginia University, Charlottesville, p.43-55.
- Lane, G.A. ve Rossow, H.E., 1976. Encapsulation of Heat of Fusion Storage Materials, Proceedings of the Second South Eastern Conference on Application of Solar Energy, 19-22 April 1976, Baton Rouge, Louisiana. p.442-455.
- Lane, G.A., 1978. Macro-encapsulation of PCM. Report no. ORO/5117-8. Dow Chemical Company, Midland, Michigan. p.152.
- Lane, G.A., 1983. Solar heat storage—latent heat materials, Vol. I. CRC Press, Inc., 248 p, University of California, USA.
- Nishina, H. ve Takakura, T., 1984. Greenhouse Heating by Means of Latent Heat Storage Units. Acta Hort (Energy in Protected Cultivation III), 148, 751-754.
- Ozturk, H.H., 2005. Experimental Evaluation of Energy and Exergy Efficiency of a Seasonal Latent Heat Storage System for Greenhouse Heating. Energy Conversion Management, 46, 1523-1542.
- Pasupathy, A., Velnaj, R. ve Seeniraj, R.V., 2008. Phase Change Material –based Building Architecture for Thermal Management in Residential and Commercial Establishments. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12, 39-64.
- Pillai, K.K. ve Brinkwarth, B.J., 1976. The storage of low grade thermal energy using phase change materials. Applied Energy, 2, 205–216.
- Rai, A.K. ve Kumar, A., 2012. A Review on Phase Change Materials & Their Applications. International Journal of Advanced Reserch in Engineering and Technology (IJARET), 3 (2), 214-225.

- Rathod, M.K. ve Banerjee, J., 2013. Thermal Stability of Phase Change Materials Used in Latent Heat Energy Storage Systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18, 246-258.
- Richards, S.J. ve Chinnery, D.N.W., 1967. A Solar Water Heater for Low-Cost Housing (CSIR Research Report 237). National Building Research Institute, 26 p, Mexico, MO, USA.
- Saçak, M., 2012. *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi, 568 s, Ankara.
- Sarı, A. ve Alkan, C., 2012. Preparation and Thermal Energy Storage Properties of Poly(*n*-butyl methacrylate)/Fatty Acids Composites as Form-Stable Phase Change Materials, *Polymer Composites*, 33 (1), 92-98.
- Sarı, A., Alkan, C. ve Biçer, A., 2012. Synthesis and thermal properties of polystyrene-*graft*-PEG copolymers as new kinds of solid–solid phase change materials for thermal energy storage. *Materials Chemistry and Physics*, 133 (1), 87-94.
- Sarı, A., Alkan, C. ve Biçer, A., 2012. Synthesis and Thermal Properties of Polystyrene-*graft*-PEG Copolymers as New Kinds of Solid–Solid Phase Change Materials for Thermal Energy Storage, *Materials Chemistry and Physics*, 133 (1), 87-94.
- Sarı, A., Alkan, C. ve Lafçı, Ö., 2012. Synthesis and Thermal Properties of Poly(Styrene-co-Allyl Alcohol)-*graft*-Stearic Acid Copolymers as Novel Solid–Solid PCMs for Thermal Energy Storage, *Solar Energy*, 86 (9), 2282–2292.
- Sarı, A., Alkan, C., Biçer, A. ve Karaipekli, A., 2011. Synthesis and thermal energy storage characteristics of polystyrene-*graft*-palmitic acid copolymers as solid–solid phase change materials. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, 3195–3201.
- Sarı, A., Alkan, C., Biçer, A. ve Karaipekli, A., 2011. Synthesis and Thermal Energy Storage Characteristics of Polystyrene-*graft*-Palmitic Acid Copolymers as Solid–Solid Phase Change Materials, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, 3195–3201.
- Sharma, A., Tyagi, V.V., Chen, C.R. ve Buddhi, D., 2009. Review on Thermal Energy Storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 318–345.
- Sharma, S.D., Iwata, T., Kitano, H. ve Sagara, K., 2005. Thermal Performance of a Solar Cooker Based on an Evacuated Tube Solar Collector With a PCM Storage Unit. *Solar Energy*, 78, 416-426.
- Sharma, S.D., Kitano, H. ve Sagana, K., 2004. Phase Change Materials for Low Temperature Solar Thermal Applications. *Research Reports of the Faculty of Engineering, Mie University*, 29, 31-64.

- Takakura, T. ve Nishina, H., 1981. A Solar Greenhouse With Phase Change Energy Storage and a Microcomputer Control System. *Acta Hort (Energy in Protected Cultivation)*, 115, 583-590.
- Tanishita, I., 1970. Present Situation of Commercial Solar Water Heaters Japan. *International Solar Energy Society Conference*, 2-6 March 1970, Melbourne, Australia, Paper No 2/73.
- Telkes, M., 1974. Solar Energy Storage. *American Society Heating Refrigeration Air-Conditioning Engineers*, 38-44.
- Telkes, M., 1975. Thermal Storage for Solar Heating and Cooling. *Proceedings of the Workshop on Solar Energy Storage Subsystems for the Heating and Cooling of Buildings*, 16-18 April 1975, Virginia University, Charlottesville.
- Theunissen, P.H. ve Buchlin, J.M., 1983. Numerical Optimization of a Solar Air Heating System Based on Encapsulated PCM Storage. *Solar Energy*, 31 (3), 271-277.
- Tyagi, V.V. ve Buddhi, D., 2007. PCM Thermal Storage in Buildings: A State of Art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 1146-1166.
- Zhang, S. ve Niu, J., 2010. Experimental Investigation of Effects of Supercooling on Microencapsulated Phase-Change Materials (MPCM) Slurry Thermal Storage Capacities. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94, 1038-1048.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı: Yeşim MÜEZZİNOĞLU

Doğum Tarihi ve Yer: 1977/ Bafra-Samsun

Medeni Hali: Evli

Yabancı Dili: İngilizce

Telefon: 0505 382 9196

e-mail : muezzinogluyesim@gmail.com

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi	2014
Lisans	Ondokuz Mayıs Üniversitesi /Amasya Eğitim Fakültesi	1998
Lise	Bafra Lisesi	1994

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
1998-2001	Kayseri-Pınarbaşı	Fen Bilgisi Öğretmenliği
2001-2003	Tokat-Sulusaray	Fen Bilgisi Öğretmenliği
2003-2014	Tokat-Merkez	Kimya Öğretmenliği