



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

Derya KAHRAMAN

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Doç. Dr. Cemil ALKAN
2012
Her hakkı saklıdır.**

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

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

Derya KAHRAMAN

TOKAT

2012

Her hakkı saklıdır

Doç. Dr. Cemil ALKAN danışmanlığında, Derya KAHRAMAN tarafından hazırlanan bu çalışma 06/01/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Beytullah AFŞİN

İmza : 

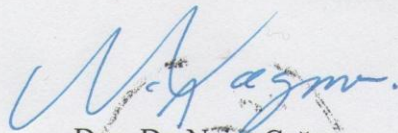
Üye: Prof. Dr. Ahmet SARI

İmza : 

Üye: Doç. Dr. Cemil ALKAN

İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım



Doç. Dr. Naim Çağman

Enstitü Müdürü

27.01/2012

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 üniversitede veya üniversite dışında başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Derya KAHRAMAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

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

Derya KAHRAMAN

Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Cemil ALKAN

Faz değişim malzemeleri (FDM'ler), enerji depolayan malzemeler içinde yüksek enerji depolama yoğunluklu ve depolama ve salınma safasında küçük sıcaklık değişimleri gösteren cazip malzemelerdir. Bu çalışmada, polimerik katı-katı FDM'leri elde etmek üzere poli(etilen glikol monometileter akrilat) ve poli(etilen glikol monometileter metakrilat) monomerleri homopolimerleştirilmiş ve metil akrilat veya metil metakrilatla kopolimerleştirilmiştir. Üretilen monomerler, homopolimerler ve kopolimerler yapısal ve ısıl yönden tanımlanmıştır. Elde edilen FDM'lerin yapısal tanımlanmasında fourier transform–infrared (FT-IR) ve nükleer manyetik rezonans (¹H-NMR) spektroskopi teknikleri kullanılmış, faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) tekniği ile belirlenmiş, kristal yapılarının incelenmesi için polarize optik mikroskop (POM) ve molekül ağırlığı tayini için seyreltik çözelti viskozimetresi kullanılmıştır.

2012, 105 sayfa

Anahtar kelimeler: Poli(etilen glikol) monometileter, Akrilol klorür, Metakrilol klorür, Katı-katı faz değişim maddesi, Enerji depolama

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(POLYETHYLENE GLYCOL MONOMETHYL ETHER ACRYLATE) AND POLY(POLYETHYLENE GLYCOL MONOMETHYL ETHER METHACRYLATE) POLYMERS AS SOLID-SOLID PHASE CHANGE MATERIALS FOR THERMAL ENERGY STORAGE

Derya KAHRAMAN

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Cemil ALKAN

Phase change materials (PCMs) among energy storage materials are popular due to their high energy storage density and small temperature variations during storage and evolution. In this study, polyethylene glycol monomethyl acrylate and polyethylene glycole monomethyl methacrylate monomers have been homopolymerized or copolymerized with methylacrylate or methylmethacrylate to obtain polymeric solid-solid PCMs. The monomer, homopolymer products and copolymers were characterized structurally and thermally. Fourier transform-infrared (FT-IR) and proton nuclear magnetic resonance (¹H-NMR) spectroscopy techniques were used for structural characterization. Phase transition temperatures and enthalpies of synthesized PCMs were determined using differential scanning calorimetry (DSC) instrument. Polarised optical microscopy (POM) was used to examine crystal structures and molecular weight measurements were done using dilute solution viscometry techniques.

2012, 105 pages

Key words: Poly(ethylene glycol) monomethylether, Acryloyl chloride, Methacryloyl chloride, Solid-solid phase change material, Energy storage

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın tamamlanmasında sürekli, özverili desteği ve anlayışlı yaklaşımı ile yoluma ışık tutan, her zaman desteğini hissettiğim tez danışmanım Doç. Dr. Cemil ALKAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca eğitimimdeki katkılarından dolayı başta değerli hocam Prof. Dr. Ahmet SARI'ya ve Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim elemanlarına teşekkürü borç bilirim.

108T865 nolu Proje'nin B Planını yürüttüğüm yüksek lisans çalışmalarım boyunca kimyasal madde desteği için TÜBİTAK'a (108T865 nolu Proje) teşekkür ederim.

2011-78 nolu proje kapsamında maddi desteği için Gaziosmanpaşa Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna teşekkür ederim.

Yüksek Lisans çalışmalarım boyunca maddi desteklerinden dolayı 2210 Yurt İçi Yüksek Lisans Bursu için TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Hayatımın her anında bana sevgi ve dualarını eksik etmeyen aileme minnet ve şükranlarımı sunarım.

Derya KAHRAMAN

Ocak, 2012

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETLERİ	4
2.1. Isı enerji depolama tipleri.....	4
2.1.1. Duyulur ısı depolama	5
2.1.2. Gizli ısı depolama	6
2.1.2.1. Katı-katı faz değişim malzemeleri	9
2.1.3. Gizli ısı enerji depolama (GIED) sistemlerinde kullanılan FDM'lerin taşınması gereken özellikler	13
2.1.4. FDM'lerin özelliklerinin değerlendirilmesi	14
2.1.4.1. Erime-donma	14
2.1.4.2. Aşırı soğuma.....	15
2.1.4.3. Çekirdekleşme	15
2.1.4.4. Isıl Çevrim boyunca kararlılık	15
2.1.4.5. Paketleme ve sistem bileşenlerine uygunluk	16
2.1.5. Isı değiştiricisi seçimi.....	16
2.1.6. FDM'lerde ısı iletkenlik	16
2.1.7. Faz değiştiren malzemelerinin sınıflandırılması	17
2.1.8. Polimerler	19
2.1.9. Akirik polimerler	22
3. MATERYAL ve METOT	24
3.1. Çalışmanın amacı.....	24
3.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan maddeler	24
3.2.1. Akiriklorür.....	24
3.2.2. Metakiriklorür.....	25
3.2.3. Metil akrilat	25
3.2.4. Metil metakrilat	26
3.2.5. Poli(etilen glikol) monometileter.....	26
3.2.6. α,α -azobisizobütronitril (AIBN)	27
3.3. Metot	27
3.3.1. Monomer sentezi.....	27
3.3.2. Poli(polietilen glikol monometileter akrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter metakrilat) homopolimerlerinin sentezi	28

3.3.3.	Poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilakrilat), poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat), poli(polietilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilakrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin sentezi.....	29
3.4.	Üretilen KKFDMD'lere uygulanan analizler.....	32
3.4.1.	FT-IR analizi	32
3.4.2.	NMR analizi	32
3.4.3.	DSC analizi.....	33
3.4.4.	POM analizi.....	34
3.4.5.	Seyreltik çözelti viskozimetresi ölçümleri.....	34
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	35
4.1.	FT-IR analizleri	35
4.1.1.	Poli(etilen glikol) monometileter akrilat ve poli(etilen glikol) monometileter metakrilat monomerlerine ait FT-IR spektrumları	35
4.1.2.	Poli(polietilen glikol monometileter akrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter metakrilat) homopolimerlerine ait FT-IR spektrumları.....	38
4.1.3.	Poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilakrilat), poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat), poli(polietilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilakrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerine ait FT-IR spektrumları.....	40
4.2.	NMR analizleri	47
4.2.1.	Poli(etilen glikol) monometileter akrilat ve Poli(etilen glikol) monometileter metakrilat monomerlerine ait ¹ H NMR Spektrumları.....	47
4.2.2.	Poli(polietilen glikol monometileter akrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter metakrilat) homopolimerlerine ait ¹ H NMR spektrumları.....	49
4.2.3.	Poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilakrilat), poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat), poli(polietilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilakrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerine ait NMR spektrumları.....	52
4.3.	DSC analizleri	56
4.3.1.	Poli(etilen glikol) monometileter (750 ve 1900 g/mol) polimerlerinin DSC analizi.....	56

4.3.2.	Poli(polietilen glikol monometileter akrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter metakrilat) homopolimerlerin DSC analizi	57
4.3.3.	Poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilakrilat), poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat), poli(polietilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilakrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin DSC ölçümleri	59
4.4.	POM analizleri.....	63
4.5.	Seyreltik çözelti viskozimetresi ölçümleri	65
4.5.1.	Poli(polietilen glikol monometileter akrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter metakrilat) homopolimerlerinin seyreltik çözelti viskozimetresi ölçümleri.....	65
4.5.2.	Poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilakrilat), poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat), poli(polietilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilakrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin seyreltik çözelti viskozimetresi ölçümleri	66
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	71
6.	KAYNAKLAR	73
7.	EKLER	78
8.	ÖZGEÇMİŞ	105

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Isı depolama yöntemleri	4
Şekil 2.2. Katı-katı faz değişim maddelerinin sınıflandırılması	10
Şekil 2.3. Faz değişim malzemelerinin sınıflandırılması	18
Şekil 2.4. Radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi	20
Şekil 2.5. Polimerlerin kırma indisi, yoğunluk, kopma dayanımı gibi fiziksel özelliklerin mol kütlesiyle değişimi	21
Şekil 3.1. AIBN'nin serbest radikal oluşturma reaksiyonu	27
Şekil 3.2. Poli(etilen glikol) monometileter akrilat ve poli(etilen glikol) monometileter metakrilat monomerlerinin sentezi	28
Şekil 3.3. Poli(polietilen glikol monometileter akrilat) ve poli(polietilen glikol) monometileter metakrilat) homopolimer sentez şeması	29
Şekil 3.4. Poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilakrilat), poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat), poli(polietilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilakrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin sentez şeması.....	31
Şekil 4.1. (a) Akriloyl klorür, (b) poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol), (c) poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomerine ait FT-IR spektrumu.....	36
Şekil 4.2. (a) Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomeri, (b) poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat) homopolimerine ait FT-IR spektrumu	38
Şekil 4.3. (a) Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomeri, (b) poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (% 25 MA), (c) poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (% 50 MA), (d) poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (% 75 MA) polimerlerine ait FT-IR spektrumu.....	41
Şekil 4.4. (a) Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomeri, (b) poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (% 25 MA), (c) poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (% 50 MA), (d) poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (% 75 MA) ait polimerlerine FT-IR spektrumu	42
Şekil 4.5. Poli(etilen glikol) monometileter (750, 1900 g/mol) akrilat monomerlerine ait ¹ H NMR spektrumları.....	48

Şekil 4.6.	Poli(etilen glikol) monometileter (750, 1900 g/mol) metakrilat monomerlerine ait ¹ H NMR spektrumları	49
Şekil 4.7.	Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomeri ve poli(poli(etilen glikol) monometileter akrilat) homopolimerine ait ¹ H NMR spektrumları	50
Şekil 4.8.	Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomerine ve poli(poli(etilen glikol) monometileter akrilat-ko-metilakrilat) kopolimerine ait ¹ H NMR spektrumları	53
Şekil 4.9.	Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomerine ve poli(poli(etilen glikol) monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerine ait ¹ H NMR spektrumları	54
Şekil 4.10.	Poli(etilen glikol) monometileter (750 ve 1900 g/mol) polimerlerinin DSC spektrumu	56
Şekil 4.11.	Poli(poli(etilen glikol) monometileter akrilat) (750 ve 1900 g/mol) poli(poli(etilen glikol) monometileter metakrilat) (750 ve 1900 g/mol) homopolimerlerinin DSC spektrumu	58
Şekil 4.12.	Poli(poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (%25-50-75 MA) ve (poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (%25-50-75 MMA) kopolimerlerinin DSC eğrileri	60
Şekil 4.13.	(a) Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol), (b) poli(poli(etilen glikol) monometileter akrilat) homopolimeri, (c,d,e) poli(poli(etilen glikol) monometileter akrilat-ko-metilakrilat) (%25-50-75 MA), (f,g) poli(poli(etilen glikol) monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat) (%25-50 MMA) kopolimerlerine ait POM görüntüleri	64
Şekil 4.14.	Poli(poli(etilen glikol) monometileter akrilat) ve poli(poli(etilen glikol) monometileter metakrilat) homopolimerlerinin viskozite sayısı-derişim grafiği	66
Şekil 4.15.	Poli(poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metil akrilat) ve poli(poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metil metakrilat) kopolimerlerinin viskozite sayısı derişim grafiği	67
Şekil 7.1.	(a) Akriloil klorür, (b) poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol), (c) poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat monomerine ait FT-IR spektrumu	78
Şekil 7.2.	(a) Metakriloil klorür, (b) poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol), (c) poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) metakrilat monomerine ait FT-IR spektrumu	79
Şekil 7.3.	(a) Akriloil klorür, (b) poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol), (c) poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat monomerine ait FT-IR spektrumu	80

Şekil 7.4.	(a) Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat monomeri, (b) poli(poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat) homopolimerine ait FT-IR spektrumu	81
Şekil 7.5.	(a) Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) metakrilat monomeri, (b) poli(poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) metakrilat) homopolimerine ait FT-IR spektrumu.....	82
Şekil 7.6.	(a) Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat monomeri, (b) poli(poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat) homopolimerine ait FT-IR spektrumu.....	83
Şekil 7.7.	(a) Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat monomeri, (b) poli(poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (%25 MA), (c) poli(poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (%50 MA), (d) poli(poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (%75 MA) polimerlerine ait FT-IR spektrumu.....	84
Şekil 7.8.	(a) Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat monomeri, (b) poli(poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (%25 MA), (c) poli(poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (%50 MA), (d) poli(poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (%75 MA) polimerlerine ait FT-IR spektrumu.....	85
Şekil 7.9.	(a) Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat monomeri, (b) poli(poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (%25 MA), (c) poli(poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (%50 MA), (d) poli(poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (%75 MA) polimerlerine ait FT-IR spektrumu.....	86
Şekil 7.10.	(a) Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat monomeri, (b) poli(poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat) (%25 MA), (c) poli(poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat) (%50 MA), (d) poli(poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat) (%75 MA) polimerlerine ait FT-IR spektrumu.....	87
Şekil 7.11.	(a) Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat monomeri, (b) poli(poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat) (%25 MA), (c) poli(poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat) (%50 MA), (d) poli(poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat) (%75 MA) polimerlerine ait FT-IR spektrumu.....	88

Şekil 7.12.	(a) Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat monomeri, (b) poli(poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%25 MA), (c) poli(poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%50 MA), (d) poli(poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%75 MA) polimerlerine ait FT-IR spektrumu.....	89
Şekil 7.13.	Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat monomeri ve poli(poli(etilen glikol) monometileter akrilat) homopolimerine ait ¹ H NMR spektrumları	90
Şekil 7.14.	Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) metakrilat monomeri ve poli(poli(etilen glikol) monometileter metakrilat) homopolimerine ait ¹ H NMR spektrumları	91
Şekil 7.15.	Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat monomeri ve poli(poli(etilen glikol) monometileter metakrilat) homopolimerine ait ¹ H NMR spektrumları	92
Şekil 7.16.	Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat monomerine ve poli(poli(etilen glikol) monometileter akrilat-ko-metilakrilat) kopolimerine ait ¹ H NMR spektrumları	93
Şekil 7.17.	Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat monomerine ve poli(poli(etilen glikol) monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerine ait ¹ H NMR spektrumları	94
Şekil 7.18.	Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) metakrilat monomerine ve poli(poli(etilen glikol) monometileter metakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerine ait ¹ H NMR spektrumları	95
Şekil 7.19.	Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) metakrilat monomeri ve poli(poli(etilen glikol) monometileter metakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerine ait ¹ H NMR spektrumları.....	96
Şekil 7.20.	Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat monomeri ve poli(poli(etilen glikol) monometileter metakrilat-ko-metilakrilat) kopolimerlerin ait ¹ H NMR spektrumları	97
Şekil 7.21.	Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat monomeri ve poli(poli(etilen glikol) monometileter metakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerin ait ¹ H NMR spektrumları.....	98
Şekil 7.22.	Poli(poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (%25-50-75 MA) ve poli(poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (%25-50-75 MMA) kopolimerlerinin DSC eğrileri	99
Şekil 7.23.	Poli(poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat) (%25-50-75 MA) ve poli(poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%25-50-75 MMA) kopolimerlerinin DSC eğrileri	99

Şekil 7.24.	Poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat) (%25-50-75 MA) ve poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%25-50-75 MMA) kopolimerlerinin DSC eğrileri	100
Şekil 7.25.	(a) Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol), (b) poli(polietilen glikol monometileter akrilat) homopolimeri, (c,d,e) poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilakrilat) (%25-50-75 MA), (f,g) poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat) (%25-50 MMA) kopolimerlerine ait POM görüntüleri	101
Şekil 7.26.	(a) Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol), (b) poli(polietilen glikol monometileter metakrilat) homopolimeri, (c,d,e) poli(polietilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilakrilat) (%25-50-75 MA), (f,g) poli(polietilen glikol monometileter metakrilat-ko- metilmetakrilat) (%25-50 MMA) kopolimerlerine ait POM görüntüleri	102
Şekil 7.27.	(a) Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol), (b) poli(polietilen glikol monometileter metakrilat) homopolimeri, (c,d,e) poli(polietilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilakrilat) (%25-50-75 MA), (f,g) poli(polietilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%25-50 MMA) kopolimerlerine ait POM görüntüleri	103
Şekil 7.28.	Poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metil akrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metil metakrilat) kopolimerlerinin viskozite sayısı derişim grafiği	104
Şekil 7.29.	Poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat -ko-metil akrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metil metakrilat) kopolimerlerinin viskozite sayısı derişim grafiği	104
Şekil 7.30.	Poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metil akrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metil akrilat) kopolimerlerinin viskozite sayısı derişim grafiği	104

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Bazı duyulur ısı depolama maddelerinin 300 K sııcaktaki ısı-fiziksel özellikleri.....	6
Çizelge 3.1. Akriloil klorür molekülünün fiziksel ve kimyasal özellikleri	25
Çizelge 3.2. Metakriloil klorür molekülünün fiziksel ve kimyasal özellikleri	25
Çizelge 3.3. Metil akrilatın fiziksel ve kimyasal özellikleri	26
Çizelge 3.4. Metil metakrilatın fiziksel ve kimyasal özellikleri	26
Çizelge 3.5. Poli(etilen glikol) monometileter (750, 1900 g/mol) polimerilerine ait fiziksel ve kimyasal özellikler	27
Çizelge 3.6. DSC analiz şartları	33
Çizelge 4.1. Poli(etilen glikol) monometileter akrilat ve poli(etilen glikol) monometileter metakrilat monomerlerinin FT-IR spektrumundaki fonksiyonel grupları	37
Çizelge 4.2. Poli(polietilen glikol monometileter akrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter metakrilat) homopolimerlerinin FT-IR spektrumundaki fonksiyonel grupları	39
Çizelge 4.3. Poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat), poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin FT-IR spektrumundaki fonksiyonel grupları	43
Çizelge 4.4. Poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat), poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin FT-IR spektrumundaki fonksiyonel grupları	44
Çizelge 4.5. Poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat), poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin FT-IR spektrumundaki fonksiyonel grupları	45
Çizelge 4.6. Poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat), poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin FT-IR spektrumundaki fonksiyonel grupları	46
Çizelge 4.7. Poli(polietilen glikol monometileter akrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter metakrilat) homopolimerlerinin ¹ H NMR spektrumları	51
Çizelge 4.8. Poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilakrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin ¹ H NMR spektrumları	55
Çizelge 4.9. Farklı molekül kütleli poli(etilen glikol) monometileter polimerlerinin DSC verileri	57

Çizelge 4.10. Poli(poli(etilen glikol monometileter (750 ve 1900 g/mol) akrilat) ve poli(poli(etilen glikol monometileter (750 ve 1900 g/mol) metakrilat) polimerlerinin DSC verileri	59
Çizelge 4.11. Poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (%25-50-75 MA) ve poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (%25-50-75 MMA) kopolimerlerinin DSC verileri	60
Çizelge 4.12. Poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (%25-50-75 MA) ve poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (%25-50-75 MMA) kopolimerlerinin DSC verileri	61
Çizelge 4.13. Poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat) (%25-50-75 MA) ve poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%25-50-75 MMA) kopolimerlerinin DSC verileri	62
Çizelge 4.14. Poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat) (%25-50-75 MA) ve poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%25-50-75 MMA) kopolimerlerinin DSC verileri	63
Çizelge 4.15. Poli(poli(etilen glikol monometileter akrilat) ve poli(poli(etilen glikol monometileter metakrilat) homopolimerlerinin viskozite ortalama molekül ağırlığı	66
Çizelge 4.16. Poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metil akrilat) ve poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metil metakrilat) kopolimerlerinin viskozite ortalama molekül ağırlığı	68
Çizelge 4.17. Poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metil akrilat) ve poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metil metakrilat) kopolimerlerinin viskozite ortalama molekül ağırlığı.....	69
Çizelge 4.18. Poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metil akrilat) ve poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metil metakrilat) kopolimerlerinin viskozite ortalama molekül ağırlığı.....	69
Çizelge 4.19. Poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metil akrilat) ve poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metil akrilat) kopolimerlerinin viskozite ortalama molekül ağırlığı.....	70

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Simge	Açıklama
T_e	FDM'nin erime sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
H_E	Erime gizli ısı (kJ kg^{-1})
ΔT	Sıcaklık farkı ($^{\circ}\text{C}$)
T_o	Başlangıç sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
T_s	Son sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
Q	Isı akışı
ρ	Yoğunluk (kg/m^3)
α	Isıl yayılım (m^2/s)
C_k	Katı haldeki özgül ısı (J/kgK)
C_s	Sıvı haldeki özgül ısı (J/kgK)
C_p	Sabit basınçtaki özgül ısı ($\text{kJ/kg}^{\circ}\text{C}$)
T	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
A	Alan (m^2)
K	Isıl iletkenlik (W/mK)
K_{FDM}	Faz değişim maddesinin ısı iletkenliği (W/mK)

Kısaltmalar	Açıklama
FDM	Faz değişim maddesi
IED	Isıl enerji depolama
GID	Gizli ısı depolama
GIED	Gizli ısı enerji depolama
KKFDM	Katı-katı faz değişim maddesi
E.N.	Erime noktası ($^{\circ}\text{C}$)
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
FT-IR	Fourier transform infrared spektroskopisi
PEG	Polietilen glikol

NMR	Nükleer manyetik rezonans
POM	Polarize optik mikroskop
MA	Metil akrilat
MMA	Metil metakrilat

1. GİRİŞ

İnsanoğlu yaradılışından bu yana daha iyi şartlarda yaşama gayreti içerisinde olagelmiştir. İnsanın hayatını idame ettirme ve kolaylaştırma çabaları alet kullanmak ve toprağı işlemekle başlamıştır. Hayatı kolaylaştırıcı aletlerin geliştirilmesi ve bunların gün geçtikçe yaygınlaşması ile teknolojik ilerlemelere paralel bir hayat tarzı şekillenmeye başlamıştır. İlkel el aletlerinin icadı ile başlayan bu süreçte, kas gücü yerini makineye bırakmıştır. Sanayi devrimi ile yeni boyut kazanan bu üretim serüveni halen devam etmektedir. Ancak makineleşme enerji kaynağı ihtiyaını her geçen gün arttırmış ve insanoğlu fosil yakıtların sürekli azalması nedeniyle alternatif kaynaklar aramaya mecbur kalmıştır.

Enerji, ihtiyacındaki artışa paralel olarak maliyette de büyük artış görülmüştür. 1974’de başlayan petrol krizi, petrole dayalı sanayileşmeye son vermiş ve petrol ambargosunu izleyen on yıl içinde dünya enerji sistemleri değişmeye başlamış, enerji kaynaklarının sonsuz olduğu fikri ortadan kalkmış, daha az enerji ile daha fazla iş yapabilme düşüncesi doğmuştur. Üretilen ve tüketilen enerji arasındaki fark aıldııka mevcut kaynaklardan daha etkili bir biçimde yararlanma giderek önem kazanmıştır. BP ve HSBC’nin verilerine dayanan tahminlere göre dünyada 46-50 yıllık petrol, 63-119 yıllık doğal gaz rezervi kalmıştır. En çok kullanılan fosil yakıtların başında gelen kömürün ise 176 yılda tkeneeği hesaplanmaktadır (Anonim, 2011).

Enerji sektörü, ülkelerin kalkınma politikaları içinde hayati önem taşıyan stratejik bir alan niteliğindedir. Artan enerji fiyatları, küresel ısınma ve iklim değişikliği konusunda gelişen duyarlılık, dünya enerji talebindeki artış sebebiyle karşın tükenme eğilimine girmiş olan fosil yakıtlara bağımlılığın yakın gelecekte devam edecek olması ve yeni enerji teknolojilerindeki gelişmelerin artan talebi karşılayacak ticari olgunluktan henüz uzak oluşu ülkeleri enerji güvenliği konusunda her geçen gün daha da endişlendirmektedir. Nüfus artışı, sanayileşme ve kentleşme olguları, küreselleşme için

doğurduğu ticari imkanları doğal kaynaklara ve enerjiye olan talebi giderek artırmaktadır. Uluslararası Enerji Ajansı (UEA) tarafından yapılan tahminler, mevcut enerji politikaları ve enerji arzı tercihlerinin devam etmesi durumunda dünya birincil enerji talebinin 2007-2030 yılları arasında % 40'lık oranda artacağına işaret etmektedir. Referans senaryo olarak adlandırılan ve yıllık ortalama % 1,5 düzeyinde talep artışına karşılık gelen bu durumda dünya birincil enerji talebi 2007 yılındaki 12 milyar ton petrol eşdeğeri (tep) düzeyinden 2030 yılında 16,8 milyar ton düzeyine çıkacaktır (Anonim, 2010).

Enerji tüketiminin artması ile birlikte sadece enerji arayışı sorun olmaktan çıkmış çevre ve atmosfer kirliliği de artmış, enerji üretim ve tüketim süreçlerinde ortaya çıkan sera gazı emisyonları küresel ısınma ve iklim değişikliklerinin en önemli nedenleri arasına girmiştir.

İşte tüm bu sebeplere bakıldığında enerjinin daha verimli biçimde kullanılması ve gerektiğinde depolanması durumuyla karşılaşılmaktadır. Enerjinin verimli biçimde depolanabilmesi için ekonomik ve güvenli bir depolama metoduna gerek duyulur. Enerji; ısıl ve kimyasal yöntemlerle depolanabilmektedir. Bunlar arasında en verimli ve en ekonomik olanı ısıl enerji depolamadır. Isıl enerji depolama duyulur ve gizli ısı depolama olarak iki başlık altında incelenebilir. Gizli ısı depolama; yüksek ısı ve küçük sıcaklık aralığında ısı yükleme ve boşaltma özelliklerinden dolayı ısıl enerji yöntemleri arasında en cazip olanıdır. Gizli ısı depolama yönteminde enerji, bir faz değişim malzemesi (FDM) erirken depolanır ve soğurken geri kazanılır. Maddenin katı-katı, katı-sıvı, katı-gaz ve sıvı-gaz şeklindeki faz değişimi süresince enerji gizli ısı olarak depolanır ya da geri kazanılır (Abhat, 1983).

Katı-katı faz değişim malzemeleri (KKFDM'leri) FDM'ler içinde doğrudan kullanılabilme gibi bazı üstün özelliklere sahiptirler. Ancak organik ve inorganik yapıda çok az sayıda katı-katı faz değişim malzemesi bulunmakta olup bunların mekanik özellikleri yetersizdir.

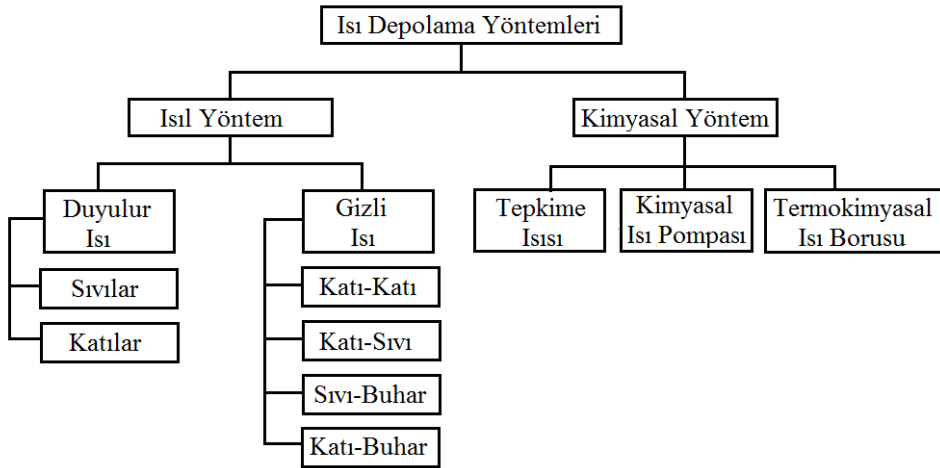
Doğrudan ve istendiği gibi şekillendirilebilecek malzemeler olan polimerik FDM'ler ise faz değişim yoluyla enerji depolamanın geleceği olarak görölmektedir. Polimerik malzemelerin mekanik özelliklerinin istenilen seviyede iyileştirilebileceği de düşünölmektedir.

Bu çalışmada, akrilik ve metakrilik asit monomerleri poli(etilen glikol) monometil eter ile etkileştirilerek 4 farklı yapıda polimer monomeri üretildi ve bu monomerlerden yaygın yöntemler kullanılarak homopolimerler, metil akrilat ve metil metakrilat monomerleri ile birlikte polimerleştirilerek kopolimerler üretildi. Bu sayede katı-katı faz değişimi yoluyla ısı enerji depolama potansiyelini ölçmek üzere 28 adet polimer elde edildi.

2. LİTERATÜR ÖZETLERİ

2.1. Isıl Enerji Depolama Tipleri

Isıl enerji bir maddeyi oluşturan atom veya moleküllerin toplam kinetik enerjisidir. Bu enerji sıcaklık farkından kaynaklanan ısı akışıyla gerçekleşir. Isıl enerji depolama, düşük veya yüksek ısı enerjisinin daha sonra kullanılmak üzere geçici olarak depolanmasıdır. Isı enerjisi duyulur ve gizli ısı depolama yoluyla iki şekilde depolanır. Isı malzemenin iç enerjisindeki değişim sonucunda; duyulur ısı, gizli ısı veya bunların bileşimi şeklinde tanımlanır. Genel olarak, birim hacimdeki iç enerji değişiminin fazla olduğu ısı depolama malzemesi kullanıldığında, istenilen ısı miktarını depolamak için gereken hacim azalır. Isıl enerjinin 0–90 °C gibi düşük sıcaklıkta depolanması için genel olarak kullanılan yöntemler Şekil 2.1’de şematik olarak verilmiştir (Abhat, 1983).



Şekil 2.1. Isı depolama yöntemleri

Faz değişimli bir enerji depolama sisteminde kimyasal bir değişim meydana gelmiyorsa termodinamiğin birinci kanununa göre sabit basınçta depolanan ısı enerjisi

$$q_d = \int_{T_0}^{T_e} C_k dt + \Delta H_E + \int_{T_e}^{T_s} C_s dT \quad (1)$$

şeklinde yazılabilir. Burada C_k ve C_s (kJ/kg°C) sırasıyla katı ve sıvının sabit basınçtaki özgül ısılarını; ΔH_E (kJ/kg) erime gizli ısını, T_e (°C) erime sıcaklığını, T_0 ve T_s sırasıyla FDM'nin ilk ve son sıcaklığını göstermektedir. Bu eşitliğe göre enerji; maddenin ısı kapasitesiyle (sıcaklığı artırılarak) ve maddenin erime gizli ısıyla (sabit sıcaklıkta) depolanmaktadır. Enerjinin maddenin ısı kapasitesinden yararlanılarak depolanmasına duyulur ısı depolama, sabit bir faz geçiş sıcaklığında “faz değişimi yoluyla depolanmasına” gizli ısı depolama denir (Kılıç ve Öztürk, 1983; Sharma ve Sagara, 2005). Enerjiyi bu şekilde depolayan maddeler “faz değişim malzemesi” olarak adlandırılır.

2.1.1. Duyulur Isı Depolama

Maddenin sıcaklık değiştirmesine neden olan enerji transferi duyulur ısı geçişi olarak adlandırılır. Depolanabilecek ısının miktarı; ortamın ısı kapasitesine, sıcaklık farkına ve depolama malzemesinin miktarına bağlıdır. Duyulur ısı, katı veya sıvı maddede depolanabilir. Duyulur ısı depolanmasında kullanılan sıvılar; su-etilen glikol (%50-%50), ötektik karışımlar ve bazı alkollerdir (Paksoy, 1992). Duyulur ısıda yaygın olarak kullanılan sıvılar arasında; en ucuz ve bol miktarda bulunan ve ayrıca kullanıldığı alanda da sağlığı tehdit edecek bir yapıya sahip olmayan madde sudur. Su birim hacimde oldukça yüksek miktarda ısı depolayabilir. Örneğin 1 m³ su 1 °C ısıtıldığı zaman 4198 kJ'lük enerji depolarken, 1 m³ kaya (çakıl taşı) ise suyun depoladığı enerjinin yarısı kadar enerji depolamaktadır (Sarı, 2000). Çizelge 2.1'de bazı duyulur ısı depolama malzemelerinin birtakım özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı duyulur ısı depolama maddelerinin 300 K sıcağıdaki ısı-fiziksel özellikleri (Dinçer, 2002; Çengel, 2003).

Malzeme	Yoğunluk (kg/m ³)	Isı iletim katsayısı (W/mK)	Özgül ısı (J/kg K)	Isı yayılım katsayısı (10 ⁻⁶ m ² /s)	Isı kapasitesi (10 ⁶ J/m ³ K)
Odun	721	0,16	1260	0,17	0,91
Beton	1600	0,79	840	0,59	1,34
Tuğla	1920	0,90	790	0,59	1,52
Cam	2710	0,76	837	0,33	2,27
Alüminyum	2702	2237,00	903	97,13	2,44
Karbon çeliği (Mn≤%1,Si<%0,1)	7854	60,50	434	17,75	3,41
Saf demir	7870	80,20	447	22,80	3,52
Çakıl taşı	2050	1,73	1840	0,46	3,77
Su	996	0,62	4178	0,15	4,16

Duyulur ısı depolamada ısı yükleme ve geri kazanım işlemi süresince depolama ortamının sıcaklığı değişir ve depolanabilecek ısı miktarı; depolama maddesinin ısı kapasitesine C_p , sıcaklık değişimine ΔT ve depolama maddesinin miktarına (m) bağlıdır.

$$Q = \int_{T_i}^{T_s} m C_p dt = m C_p (T_s - T_i) = v \rho C_p \Delta T \quad (2)$$

Eşitlikde v (m³) maddenin hacmini, ρ (kg/m³) maddenin yoğunluğunu ve C_p (kJ/kgK) sabit basınçtaki özgül ısıyı ifade etmektedir. Belli bir hacimde ve ΔT sıcaklık farkında depolanacak ısının miktarı maddenin hacimsel özgül ısı ($\rho \cdot C_p$) ile orantılıdır (Dinçer ve Dost, 1996).

2.1.2. Gizli Isı Depolama

Gizli ısı, maddenin faz değişimi sırasında erime ve katılaşma işlemleri boyunca depoladığı ve yaydığı ısıdır. Faz değişimi bir fiziksel halden başka bir fiziksel hale geçiştir. Maddenin katı-katı, katı-sıvı, katı-gaz ve sıvı-gaz şeklindeki faz değişimi

süresince enerji, gizli ısı olarak emilir ya da salıverilir. Faz değiştiren maddeler, faz değiştirme aralığı olarak bilinen belirli sıcaklık aralığında, bir fazdan başka bir faza geçerler (Mattila, 2006). Maddenin halden hale geçişi sırasında, yani faz değiştirmesi esnasında ısı soğurabilen veya tam tersi faz değişimi durumunda, depolanan bu ısıyı yayabilen maddeler faz değiştiren malzemeler (FDM) olarak isimlendirilir. Faz değiştiren malzemeler gizli ısı depolayıcı malzemeler olarak da bilinmektedir. Farklı FDM'ler farklı erime ve katılaşma sıcaklıklarına ve gizli ısı kapasitelerine sahiptirler (Boan, 2005).

FDM'li bir gizli ısı enerji depolama sisteminin enerji depolama kapasitesi eşitlik 3 ile hesaplanır.

$$Q = \int_{T_0}^{T_e} m C_p dt + m \Delta H_E + \int_{T_e}^{T_s} m C_p dT = m [\Delta H_E + C_k (T_e - T_i) + C_s (T_s - T_e)] \quad (3)$$

Bu ifadede C_k ve C_s sırasıyla katı ve sıvı fazın sabit basınçtaki özgöl ısıları (kJ/kgK); T_0 ; başlangıç sıcaklığı, T_e ; erime sıcaklığı T_s ; son sıcaklık (K) ve ΔH_E ; erime gizli ısısıdır (kJ/kg). Bu eşitlikteki birinci ve üçüncü terim FDM'nin duyulur ısısını, ikinci terim ise, erime gizli ısısını ifade eder.

Değişik ısı depolama teknikleri arasında, gizli ısı depolama teknikleri yüksek enerji depolama kapasiteleri ve faz değiştirme sıcaklığındaki sabit bir sıcaklıkta ısıyı depolayabilme yönleriyle tercih edilen sistemlerdir. FDM konusundaki çalışmalar ve uygulamalar son 20 yılda gelişmiştir (Zalba ve ark., 2003). Çünkü FDM'lerin güneş enerjisi depolamadan (Kürklü, 1998; Kenisarin ve Mahkamow, 2007), atık ısı geri kazanmaya (Kaizawa ve ark., 2008), bina iklimlendirilmesinden (Khudhair ve Farid, 2004), teksil maddelerinin izolasyonuna (Wang ve ark., 2006) ve termal konfora kadar (Alay ve ark., 2011) birçok alanda uygulanabilme potansiyeli bulunmaktadır. 40 yıla yakın süredir ise tuz hidratlar, parafinler, yağ asitleri ve organik ve inorganik maddelerin ötektikleri çalışılmaktadır (Farid ve ark., 2004; Sarı ve Kaygusuz, 2001a, 2001b; Buddhi ve ark., 1988; Dimaano ve Watanabet, 2002). Tarihsel süreçteyse FDM'li ilk uygulama 1800'lü yıllarda İngiliz demir yollarının trenlerde soğuk kiş aylarında yolcuların oturaklarını sıcak tutmak için kauçuk ya da metal paketlerde

sodyumtiyosülfat pentahidrat (e.n: 44,5°C) kullanmasıdır. FDM'lerin binalarda uygulanmasına yönelik ilk çalışmalar Dr. Telkes tarafından yapılmıştır (Lane, 1983a, 1983b; Dinçer ve Rosen 2002). Ayrıca buz depolama tekniği de yüzyıllardır bilinen bir yöntemdir.

Bu gün ise FDM kullanılarak yapılan ısıtma, soğutma, sıcak su eldesi, çeşitli malzemelerin sabit sıcaklıkta taşınması gibi uygulamalar bilinmektedir (Cabeza ve ark., 2002; Feldman ve ark., 1986; Baştençelik ve ark., 1996; Zalba ve ark., 2003; Paksoy ve Mazman, 2000).

Gizli ısı depolamanın diğer ısı enerji depolama tekniklerine göre üstün yönleri şöyle sıralanabilir:

- Duyulur ısı depolamaya göre termal enerji depolama kapasitesi yüksektir, ısı deposu hacmi daha küçüktür.
- FDM olarak kullanılan maddelerin birim kütlelerinin termal enerji depolama kapasiteleri daha yüksektir. Faz değiştirme sıcaklıkları, sabit sıcaklıkta depolama ve geri kazanma için uygundur.
- Sabit sıcaklıkta ısı gerektiren uygulamalar için uygundur (Mazman, 2000).

Bu avantajlarına karşılık özellikle ticari değeri olan inorganik maddeler açısından bazı sıkıntılar bulunmaktadır. Bunlar:

- Uygulama alanlarında ihtiyaç duyulan sıcaklık aralığında kullanılacak inorganik FDM sayısı azdır.
- Uzun süreli kullanımlarda kararlılık göstermemektedirler. Sistemde en yüksek faydayı sağlamak için kullanım sayısını azaltmak gerekebilmektedir.
- Kapsüllendiklerinde kapsülden çok yavaş da olsa ısı salınmaktadır. Bu da termal özelliklerinin değişmesine sebep olmaktadır (Dinçer ve Rosen, 2002).

Sabit bir sıcaklıkta ısının soğurulması ya da salınması şeklinde gerçekleşen gizli ısı depolama metodunda dört farklı faz değişimine rastlanır: a) Katı-katı, b) katı-sıvı, c) sıvı-gaz ve d) katı-gaz. Fakat sadece pratikte uygulanabilir olanlar katı-sıvı ve katı-katı faz değişimleridir (Wang ve ark., 2000). Katı-sıvı geçişleri ekonomik bakımından ısı

depolama sistemleri için yaygın olarak kullanılan uygun faz değişim çeşididir. Bu faz değişimi esnasında % 10 veya daha az oranda hacim değişimi görülür. Ancak katı-sıvı faz değişim malzemelerinin daha verimli kullanılabilmesi için kapsüllenmesi ya da uygun kaplara yerleştirilmesi gerekir ki bu durum maliyetleri arttıracaktır.

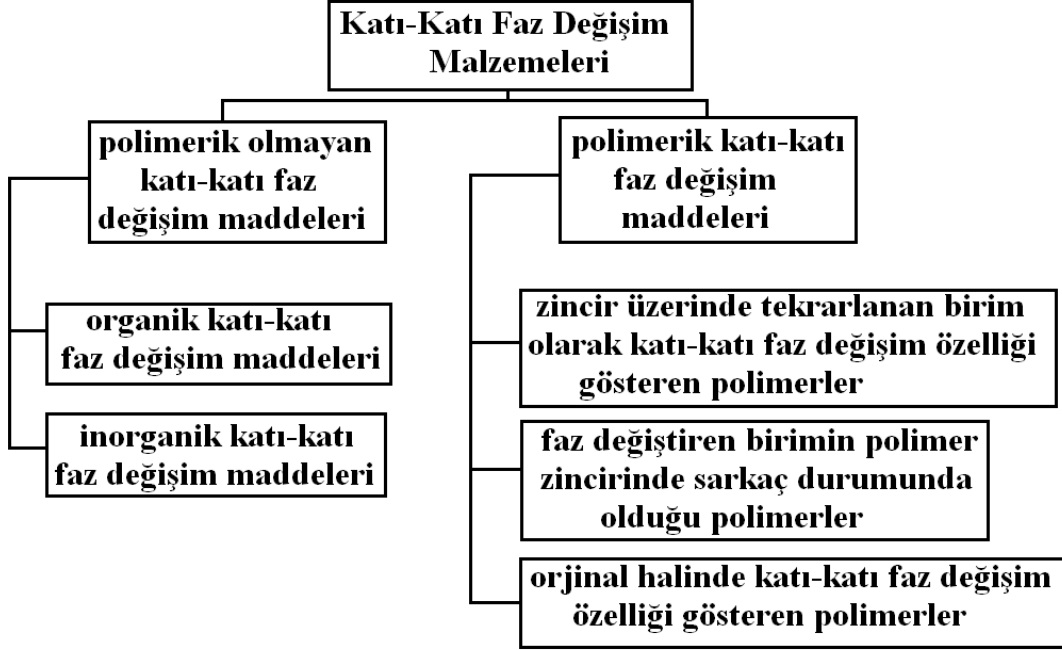
2.1.2.1. Katı-Katı Faz Değişim Malzemeleri

Katı-katı geçişlerinde enerji; madde bir kristal halden diğerine geçerken depolanır. Bu geçiş sırasında meydana gelen hacim değişimi kabul edilebilir düzeydedir. KKFDMD'ler daha yumuşak depolama kabı ve daha iyi tasarım esnekliğine sahiptirler (Wang ve ark., 2000; Pillai ve Brinkwarth, 1976). Bu sebeple FDM'lerin mikro boyutta kapsüllenmesi bu maddelerin enerji depolama sistemlerinde daha etkin kullanılmalarına imkân tanır. Organik yapıdaki KKFDMD'ler ise KSFDMD'lerin mikrokapsüllenmesiyle elde edilecek mikroFDM'lerden daha avantajlıdır. Katı-katı faz değişim maddeleri enerji depolama sistemlerine aşığıdaki avantajları sağlar;

- Polimerik KKFDMD'ler sıcak basma kalıplama, ekstrüzyon ve benzeri yöntemlerle doğrudan kalıplanarak şekillendirilebilme avantajına sahiptirler.
- KKFDMD'lerin yüzey alanları fiziksel yöntemlerle ciddi biçimde artırılabilir. Bu sayede enerji transfer hızı makro ve mikro kapsüllenmiş FDM'lere nazaran çok daha yüksek hale getirilebilir.
- KKFDMDlerin kullanılması durumunda tahriş edici etkisi söz konusu olmaz.
- KKFDMD'lerin muhafazası için depolama kapları gerekmez ve dolayısıyla maliyetleri düşüktür.
- KSFDMD'lere nazaran KKFDMD'lerin kokusu yok denecek kadar azdır.

Ancak şu ana kadar bilinen KKFDMD'lerde geçiş sıcaklıklarının genellikle çok yüksek ya da düşük olması ve ısıl davranışın sürekli olmaması gibi dezavantajlar bulunmaktadır. Bu eksiklikler KKFDMD'lerin uygulanabilirliğini sınırlamaktadır.

KKFDM'lerinin sınıflandırılması ise ilk olarak 2010 yılında uluslararası enerji ajansının organize ettiği bir toplantıda Fransanın Bordeaux şehrinde yapılmıştır. Sınıflandırma aşağıdaki şekildedir. (Alkan, 2010)



Şekil 2.2. Katı-katı faz değişim malzemelerinin sınıflandırılması (Alkan, 2010)

Polimerik KKFDMler ise doğrudan ve istendiği gibi şekillendirilebilecek malzemeler olarak faz değişim yoluyla enerji depolamanın geleceği olarak düşünülmektedir. Bu alandaki çalışmalar enerji ve ısı transferi bilgisi ile enerji depolama konusunda çalışan bilim insanları için oldukça uzaktır. Konunun son yıllarda güncel hale gelmeye başlamış olması nedeniyle de polimericiler için çok sayıda araştırma çalışması üretilebilecek bir konudur.

Polimerik KKFDM genel olarak iki temel yolla hazırlanır. Bunlardan ilki fiziksel metot ile faz değişim maddesini polimerin erime sıcaklığında polimer matrislerin içine yerleştirmektir. Fakat fiziksel metot ile polimer matrisin içinde dağıtılan faz değişim maddelerinin tekrar eden termal dönüşümlerde polimer ve faz değişim maddelerinin fazlarının birbirinden ayrılması bu yöntemin dezavantajıdır. İkinci metot faz değişim maddelerinin polimerik materyale graft, blok ya da çapraz bağlı kopolimerzasyon gibi kimyasal yöntemlerle bağlanmasıdır.

Vigo ve arkadaşları, PEG'i doğrudan doğal selüloz elyafın üzerine graft ederek bir Polimerik KKFDM elde etmişlerdir (Vigo ve ark., 1999). Bu maddenin entalpisi, 15 J/g'dan daha düşük değerde belirlenmiştir. Bu durum, nano kristal selülozun yüzey alanının daha yüksek olması ve yüzeyde bulunan çok sayıdaki OH gruplarının yüksek reaktifliğinden kaynaklanmaktadır (Ding ve ark., 2000, Li ve ark., 2003). Dolayısıyla nano kristal selüloz KKFDM'ler için iskelet olarak seçilmiştir.

Jiang ve ark. (2002), PEG/CDA KKFDM'lerde farklı molekül ağırlıklarındaki PEGleri kullanmışlar ve sentezlenen bu polimerlerin faz geçiş entalpilerinin PEG molekül ağırlığının artmasıyla arttığını gözlemlemişlerdir. (Jiang ve ark., 2002)

Su ve Liu, KKFDM olarak bir grup üretan polimeri sentezlemişler ve bu polimerleri DSC, POM, SEM ve WAXD ile tanımlamışlardır (Su ve Liu, 2006). Bu çalışmada poliüretan sentezi sırasında katı birim olarak metilen diizosiyanat (MDI), yumuşak birim olarak PEG kullanılmış ve elde edilen polimerin PEG'in erime sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta belirli miktarda enerji soğurup yaydığı ispatlanmıştır.

Cao ve Liu, yine katı-katı faz geçişli poliüretanı bu sefer yüksek oranda dallanmış olarak hazırlamışlardır (Cao ve Liu, 2006). Bu çalışmada kullanılan izosiyanat toluen diizosiyanat (TDI)dir ve PEG ile TDI birbirine bağlandıktan sonra 16 hidroksil uçlu bir bileşik ile yıldız şeklindeki polimerik yapı elde edilmiştir. Tanımlama ise DSC, POM, SEM ve WAXD ile yapılmıştır. Cao ve Liu çalışmalarında DMA ve AFM ölçümlerine yer vermişlerdir.

Li ve Ding çalışmalarında polietilen glikol (PEG 10000), pentaeritritol (PE) ve 4,4'-difenilmetandiizosiyanat (MDI) ile birlikte polimerleştirerek çapraz bağlı PEG/MDI/PE kopolimerini katı-katı faz değişim malzemesi olarak sentezlemişler ve FT-IR, DSC, TGA, POM, SEM ve WAXD ile tanımlamışlardır (Li ve Ding, 2007). Faz geçiş entalpisini 152,97 kJ/kg olarak belirlemişlerdir.

Bir seri bis(n-alkilamonyum)tetra klorometal (II) ($n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3$) MCl_4 ($n=10, 12, 16$ $\text{M}=\text{Cu, Zn, Hg, Mn, Co, Ni}$) sentezleyen Li ve arkadaşları, bu maddelerin faz

geçişlerini DSC yöntemi ile incelemişlerdir (Li ve ark., 1999). C_nMn , C_nCo , C_nZn ve C_nCu malzemelerinin katı-katı faz geçiş entalpileri 28-86 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Guo ve Liang, PEG/Selüloz karışımlarını ve bileşenlerin uyumluluklarını incelerken ürettikleri karışımları katı-katı faz geçişli karışımlar olarak ifade etmişlerdir (Guo ve Liang, 1999). Bu çalışmada katı-katı faz geçişi PEG ile selüloz arasında N,N-dimetil asetamid ve lityum klorür sayesinde oluşturulan kuvvetli etkileşim sonucunda PEG hareketliliğinin kısıtlanmasına yol açmıştır.

PEG-CDA kompozit karışımlarının incelendiği bir diğer çalışmada PEG molekül ağırlığı değiştirilmiş ve farklı yüzdelerdeki bileşimler için katı-katı faz geçişli olarak tanımlanabilecek bileşimlerin listesi çıkarılmıştır (Guo ve ark., 2003). Bu çalışmada diğerlerinden farklı olarak termomekanik analizden faydalanılmıştır.

Klorlanmış polipropilen PEG 6000 ve PEG 10000 ile aşılansarak üretilen polimerler FT-IR spektroskopisi ile tanımlanmış ve faz geçişleri DSC yöntemiyle incelenmiştir (Zang ve Ding, 2005).

Neopentil glikol-pentaeritritol, neopentil glikol-trihidroksimetil-aminometal (NPG/PE and NPG/TAM) ikililerinin katı-katı faz geçişleri DSC ve DTG teknikleri ile belirlemiştir (Wang ve ark., 2000).

Sarı ve ark., önce palmitik asidi klorlayarak elde ettikleri palmitoil klorürü polistirene graft ederek bir seri polimerik katı-katı faz değişim maddesi sentezlemişlerdir (Sarı ve ark., 2011). Bu çalışmada katı birim olarak polistiren, yumuşak birim olarak palmitik asit kullanılmıştır. Sentezlenen polimerik FDM FT-IR, DSC, TGA ve POM ile tanımlanmıştır.

Alkan ve ark., sentezledikleri poli(2-alkiloksietilakrilat) ve poli(2-alkiloksimetakrilat) polimerlerini KKFDM olarak sınıflandırmışlar ve FT-IR, DSC, TGA ve POM ile tanımlamışlardır (Alkan ve ark., baskıda).

2.1.3. Gizli Isı Enerji Depolama (GIED) Sistemlerinde Kullanılan FDM'lerin Taşınması Gereken Özellikler

IED sistemlerinin tasarımında kullanılacak ısı depolama malzemelerinin birtakım termodinamik, kinetik ve kimyasal özelliklere sahip olmaları istenir (Hale ve ark., 1971; Garg ve ark., 1985; Buddhi ve Sawhney, 1994). Ayrıca, bu malzemeler ekonomik yönden cazip ve kolay temin edilebilir olmalıdır. FDM'lerde istenilen başlıca özellikler şöyle sıralanabilir:

GIED Sistemlerinde kullanılan FDM'ler İçin Gerekli Termodinamik Kısıtlar

- Erime noktası ihtiyaç duyulan sıcaklık aralığında olmalıdır.
- Birim kütle için erime ısı yüksek olmalıdır. Böylece yüksek miktarda enerji elde etmek için daha az depo maddesi kullanmak yeterli olacaktır.
- Küçük hacimli depolara yerleştirilebilmesi için yüksek yoğunluklu olmalıdır.
- Isıl iletkenliği iyi olmalıdır. Böylece depo maddesine ısı doldurulması ve geri kazanılması için gerekli sıcaklık aralığı dar olacaktır.
- Malzeme tamamen ergiyerek tekdüze (düzgün) ergime göstermelidir. Aksi durumda sıvı ve katı fazlar arasında yoğunluk farkı oluşur, faz ayrışması gerçekleşir ve malzemenin kimyasal yapısı değişir.
- Faz değişimi sonunda hacim değişimi az olmalıdır. Böylece basit bir depo ve ısı dönüştürücüsü kullanılabilir.

GIED Sistemlerinde kullanılan FDM'ler İçin Gerekli Kinetik Kısıtlar

- Donma esnasında ya çok az aşırı soğuma etkisi göstermeli ya da hiç göstermemelidir.
- Eriyiğin kristallenmesi maddenin termodinamik donma noktasında olur. Bunun başarılı olabilmesi için çekirdeklenme hızı yüksek ve kristal oluşum hızı büyük olmalıdır. Aşırı soğuma çekirdekleştirici eklenerek engellenebilir.

GIED Sistemlerinde kullanılan FDM'ler İçin Gerekli Kimyasal Kıstaslar

- Kimyasal özellikleri değişmemelidir (Kimyasal kararlı olmalıdır).
- Uzun süreli kullanımda kimyasal bozunmaya uğramamalıdır.
- Depo malzemesini tahriş etmemelidir.
- Yanıcı, zehirli ve patlayıcı özellikler taşımamalıdır.

GIED Sistemlerinde kullanılan FDM'ler İçin Gerekli Teknik Kıstaslar

- Basitlik,
- Uygulanabilirlik,
- Etkinlik,
- Sistemlere uygunluk,
- Güvenirlik.

GIED Sistemlerinde kullanılan FDM'ler İçin Gerekli Ekonomik Kıstaslar

- Bol miktarda bulunmalıdır.
- Pahalı olmamalıdır (Abhat, 1983; Dinçer ve Rosen, 2002).

2.1.4. FDM'lerin Özelliklerinin Değerlendirilmesi

FDM'ler değerlendirilirken erime/donma süreçleri, aşırı soğuma, çekirdekleşme, ısıl çevrim boyunca kararlılık, paketlenbilme ve sisteme uygunluk kriterleri anlaşılmalıdır.

2.1.4.1. Erime-Donma

Birçok FDM sadece erime/donma özelliklerinden dolayı kullanıma uygun değildir. Bazıları düzensiz (inkongruent) donarken bazılarının kristal oluşum hızları çok düşüktür. Bu problemleri gidermek için ortama çeşitli çekirdekleştiriciler eklenir ki

bunlar depolama ortamında fazladan bir hacim ve hem erime aralığında hem de erime ısısında değişime sebep olurlar.

2.1.4.2. Aşırı Soğuma

Özellikle inorganik tuz hidratlarda (hidrate olmuş tuzlar) donma olayının erime noktasından daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmemesidir. Bu da sistem tasarlanırken beklenen sıcaklık bölgesinin aşılması ve depolanmanın istenmeyen bir sıcaklık aralığında gerçekleşmesi anlamına gelmektedir. Isıl enerjiyi örgü enerjisi üzerinden depolayan sistemlerde molekül ağırlığı arttıkça aşırı soğuma davranışlarının da arttığı bilinmektedir. Aşırı soğuma safsızlık nedeniyle haricen gerçekleşebilmektedir. Aşırı soğumanın nedeni ısıl iletkenliğin düşük olması olarak açıklansa da net olarak açıklanamamakta ve giderilememektedir.

2.1.4.3. Çekirdekleşme

Aşırı soğuma ortamına FDM ile benzer kristal örgüde bir madde çekirdekleştirici olarak eklenebilir. Eklenecek çekirdekleştirici aşağıda sıralanan özelliklere sahip olmalıdır:

- Erime aralığı çalışılan sıcaklık değerinin üstünde olmalıdır,
- Tuz hidratlar varlığında suda hiçbir sıcaklıkta çözünmemelidir,
- Tuz hidratlarla bir katı çözelti oluşturmamalıdır,
- Birlikte kullanıldığı tuz hidratla aynı kristal örgüde olmalıdır,
- Tuz hidratlarla kimyasal tepkimeye girmemelidir.

2.1.4.4. Isıl Çevrim Boyunca Kararlılık

Birçok madde ısıl çevrimler (erime/donma) sonucunda kararlılığını kaybeder. Örneğin Lane (1988)'de yaptığı bir çalışmada normalde beyaz renkli palmitik asitin 95°C'den 20 °C'ye ısıl çevriminde 21. çevrimden sonra rengin sarardığını ve erime aralığının 2 °C düştüğünü gözlemiştir. Aynı araştırmada proponiamid-palmitik asit (% 25.1-74.9) ötektik karışımın renginin önce sarardığı sonra turuncuya ve en son siyaha büründüğü belirtilmektedir.

2.1.4.5. Paketlenme ve Sistem Bileşenlerine Uygunluk

Sistemde kullanılacak KSFDMM'lerin ısı transferinde etkin olmaları ve sisteme uygun şekilde eklenmesi için paketlenmesi gerekmektedir. Uygulamada FDM'ler çelik kaplar, plastik şişeler, polietilen ve polipropilen şişeler, yüksek yoğunluklu polietilen borular, esnek paketleme filmleri ve plastik tüplere konularak sisteme eklenir. Ayrıca mikro kapsülleme ya da jelle hapsedmeyle FDM'nin polimer yapı içinde sisteme eklenmesi mümkündür (Özonur ve ark., 2005, 2003; Gök, 2005). Uygun paketleme şekli seçilirken FDM'lere uygunluk göz önünde bulundurulmalıdır. FDM'nin konulacağı ortam üzerine olabilecek etkileri; başta tahriş edicilik, kimyasal tepkimeye girme ya da malzemenin dışarı sızma şeklinde sıralanmaktadır. Örneğin inorganiklerin tahriş edici, organiklerin organik kapları yumuşattığı bilinmektedir. Depo ortamı bu kriterler göz önünde bulundurularak seçilmelidir.

2.1.5. Isı Değiştiricisi Seçimi

Aktif sistemlerde güneş toplaçlarından FDM ve daha sonra FDM'den ısının yararlanılacağı ortama ısı geçişi sağlayan bir ısı değiştiricisi kullanılır. Isı değiştiricisi ve FDM arasında ısı geçişi için bir ısı taşıyıcı akışkan gereklidir. Birçok FDM'nin ısı iletimi düşük olduğundan büyük ısı değiştirici yüzeylerden faydalanılır. Gizli ısı depolama sistemlerinde kullanılacak ısı değiştiricileri şartlara cevap vermelidir (Kakaç ve ark., 1989). Bunda ısı depolama ve geri kazanma işlemlerinin hızlı bir şekilde sürdürülebilmesi için yüksek ısı geçirme etkinliği, ısı depolama ve geri kazanmada düşük sıcaklık farkı ve yüksek ısı yayma etkinliğidir.

2.1.6. FDM'lerde Isıl İletkenlik

FDM olarak kullanılacak malzemelerin yeterli ısıl iletkenliğe sahip olmalıdır (Farid ve ark., 2004). Ancak FDM'lerin ısıl iletkenliği ısı değiştiricisi ve ısı transfer akışkanı arasında etkin bir aktarma (taşıma) yapabilecek bir ısıl iletkenliğe sahip değildir. Bu yüzden ısıl iletkenliğin artırılması gerekmektedir (Fukai ve ark., 2002; Py ve ark., 2001; Cabeza ve ark., 2002).

Isıl iletkenliği arttırmak için metal plakalar ekleme, FDM'yi bir metal yapı içine ekleme, FDM içine yüksek ısıl iletkenlikte toz maddeler katma, FDM'yi mikrokapsülleme, FDM-grafit karışımları hazırlama v.b. çeşitli yöntemler uygulanmaktadır (Chow ve ark., 1996; Xiao ve ark., 2002; Fukai ve ark., 2002; Zalba ve ark., 2003; Mulligan, 1996).

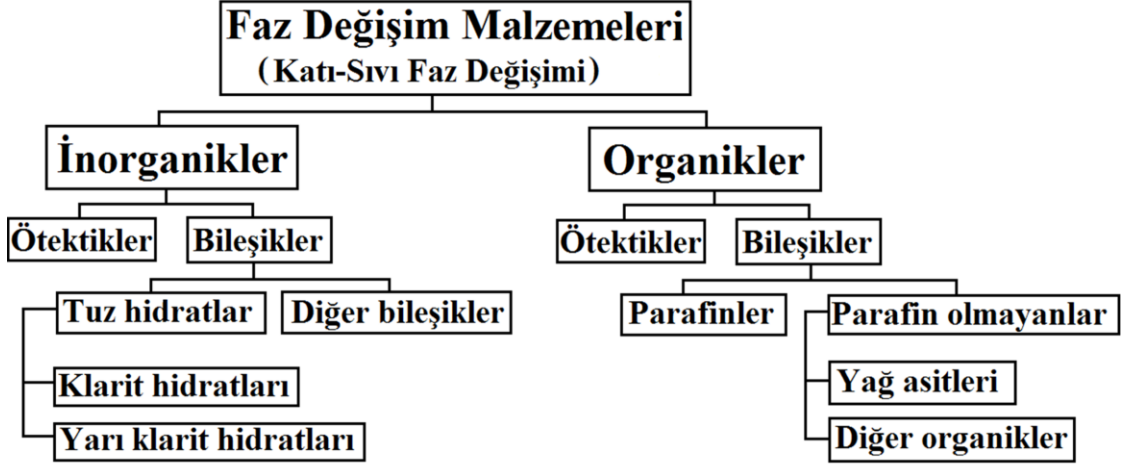
Gizli ısı depolama sisteminde faz değişimi sırasında katı-sıvı yüzeyi ısı transfer yüzeyinden uzaklaşır. Bu yüzeyin kalınlığı arttıkça artan ısıl dirençten dolayı yüzeydeki ısı akışı düşer. Donma sürecinde sadece iletim (kondüksiyon) yoluyla ısı aktarılır ve bu genellikle oldukça düşüktür. Erimede ise doğal taşınım (konveksiyon) yoluyla ısı taşınır. Bu durum erimede ısı transfer hızının donmaya göre daha hızlı olmasına neden olur. Ancak uygulamada FDM üzerinden gerçekleşecek ısı transfer hızı sistemin etkin olması için yeterli değildir. Sistem etkinliğinin artırılması için mutlaka bazı teknikler kullanılmalıdır (Cabeza ve ark., 2006; Mehling ve ark., 2003).

Görüldüğü gibi FDM kullanan sistemlerde FDM'lerin düşük ısıl iletkenliği en önemli problemlerden biridir. Düşük ısıl iletkenlik ısı depolama esnasında ısı depolama ve geri kazanma zamanını arttırmakta ve ısı depolama etkinliğini düşürmektedir (Abhat, 1983; Mehling ve ark., 2000; Lane, 1980; Cabeza ve ark., 2002; Py ve ark., 2001). Bu sıkıntıyı aşmak için ortama ısıl iletkenliği arttıracak malzemeler eklenmektedir. Isıl iletkenliği arttırmak üzere ortama farklı formlarda grafit eklenmesi bir çok araştırmacı tarafından önerilmektedir (Chow ve ark., 1996; Xiao ve ark., 2002; Fukai ve ark., 2002; Zalba ve ark., 2003; Mulligan, 1996; Cabeza ve ark., 2002; Py ve ark., 2001; Cabeza ve ark., 2006; Mehling ve ark., 2003).

2.1.7. Faz Değiştiren Malzemelerin Sınıflandırılması

Kolayca anlaşılacağı gibi hiçbir malzeme tek başına ısı depolama açısından istenilen özellikler sağlayamamaktadır. Bu yüzden FDM seçilirken uygulamada gerekli sıcaklık aralıklarında faz değişimi göstermesine dikkat edilir. 0–120 °C aralığında sıcaklık değişimi gösteren maddeler FDM olarak kullanılmaya adaydırlar (Şekil 2.3). Bunlar

organik ve inorganik bileşikler ve onların karışımları şeklinde gruplandırılırlar ve kendi içlerinde alt gruplara ayrılırlar.



Şekil 2.3. Faz değişim malzemelerinin sınıflandırılması

Şekil 2.3’de gösterilen FDM olmaya namzet madde grupları FDM seçiminde tercih çokluğunu göstermektedir. Ancak uygulamada her tercihin bazı avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Bu yüzden tercih yaparken çok temel bazı büyüklükler göz önünde bulundurulmalıdır;

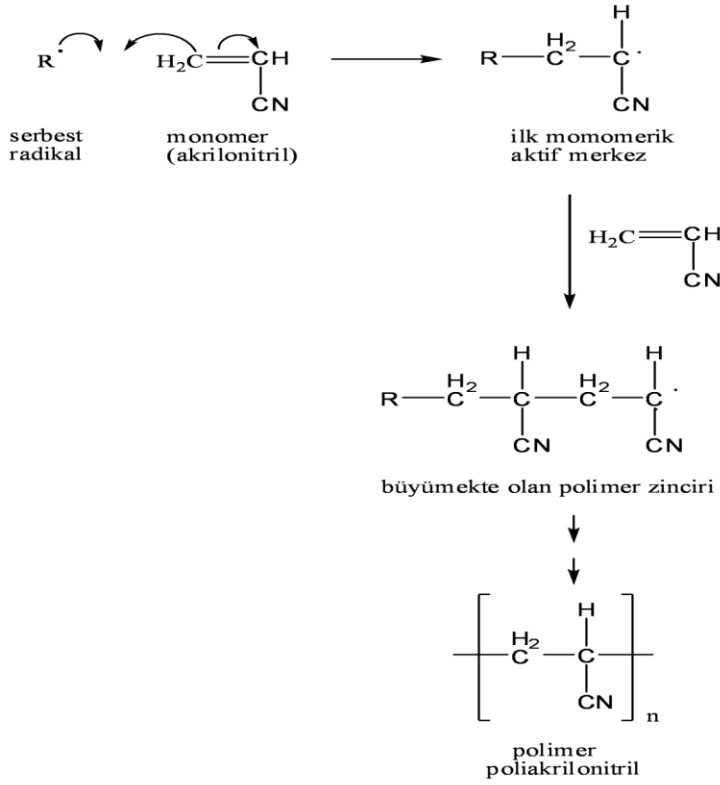
- Erime ısısı
- Sıvı ve katı haldeki ısı kapasitesi
- Sıvı ve katı termal iletkenliği
- Sıvı ve katı yoğunluğu (Dinçer ve Rosen, 2002).

Organik bileşiklerle depolamada gerekli depolama hacminin fazla olması (yoğunluğu düşük ve hacim değişimi yüksek olduğundan), organik maddelerin yanıcı olması ve düşük ısı iletkenlikleri gibi dezavantajlar olsa da, düzenli erime (kongruent), kendi kendine kristalleşebilme, aşırı soğumadan donabilme ve geleneksel tasarım modelleriyle uygun olarak kullanılabilme gibi üstünlükleri bulunmaktadır (Feldman ve ark., 1986; Budhi ve ark., 1988; Lane, 1983). İnorganik FDM’ler grubunda bulunan tuz hidratlar ısı depolama için uygun erime aralığı, erime gizli ısısı ve düşük hacim değişimi sebebiyle tercih edilir maddelerdir.

2.1.8. Polimerler

Polimerlerin faz değişim malzemesi olarak kullanılmasıyla birçok avantajlar elde edilmiştir. Polimerik FDM'leri ise doğrudan ve istendiği gibi şekillendirilebilir malzemeler olarak faz değişim yoluyla enerji depolamanın geleceği olarak düşünölmektedir. Polimerik malzemelerin mekanik özelliklerinin istenilen düzeye ayarlanabileceği de düşünölmektedir.

Katılma polimerleri, zincir reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmeleri ile oluşur. Zincir taşıyıcı bir iyon (anyon veya katyon) olabildiği gibi çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde olabilir. Serbest radikaller, genel olarak katalizör ya da başlatıcı denilen ve bazı hallerde kararsız kalan maddelerin parçalanması ile oluşur. Bu serbest radikal, bir vinil monomerinin çift bağ ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş tek elektronu bulunan bir radikal verir. Birkaç saniyede çok sayıda monomer molekölü büyümekte olan zincire katılır. En sonunda iki serbest radikal birbirine ile girer ve polimer molekölleri oluşur. Poliakrilonitrilin radikalik katılma polimerleşmesi bu polimerleşme yöntemine örnek olarak verilebilir (Şekil 2.4).



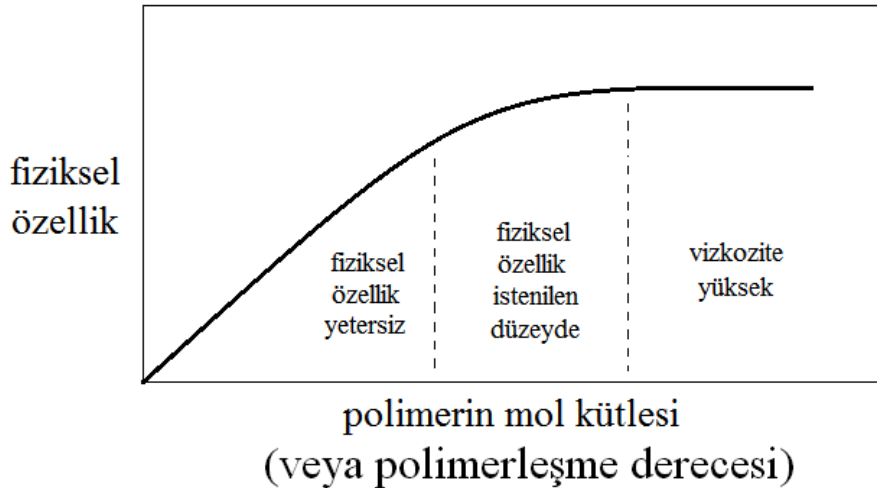
Şekil 2.4. Radikalik katılma polimerleşmesinin ilerleyişi (Poliakrilonitrilin sentezi)

Katılma polimerleşmesi serbest radikalik ve iyonik mekanizma üzerinden yürür.

Radikalik Polimerleşme: Serbest radikaller genellikle kararsız maddelerin parçalanması ile oluşmaktadır. Bu serbest radikal, bir vinil monomerinin çift bağı ile reaksiyona girerek monomere katılmakta ve çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal vermektedir. Çok kısa sürede çok sayıda monomer molekülü bu büyüyen zincire katılmaktadır. En sonunda iki radikal birbiriyle reaksiyona girerek polimer molekülünü oluşturmaktadır.

İyonik Polimerleşme: Monomerlerin çoğu radikal başlatıcılarla polimerleşirler. İyonik başlatıcılara karşı ise monomerler seçimli bir davranış gösterirler. Bazı monomerler katyonik bazıları da anyonik başlatıcılarla polimerleştirilemezler. Bazı monomerler ise hem radikal hem iyonik başlatıcılarla reaksiyon verirler. Karbonil bağı ise polar özelliği nedeni ile sadece iyonik polimerleşme sağlamaktadır. Süstitüye grubun indüktif veya rezonans etkilerine bağlı olarak anyonik veya katyonik polimerleşme gerçekleşmektedir.

Polimerlerin molekül ağırlıkları fiziksel özelliklerinin belirlenmesi açısından oldukça önemlidir. Bir polimerin molekül ağırlığı ve bunun dağılımı, büyük önem taşır. Polimerik maddelerin özellikle mekanik davranışları ile molekül ağırlıkları arasında yakın bir ilişki vardır. Polimerik malzemenin, kullanıma uygun olup olmadığı araştırılırken, öncelikle malzemenin mekanik ve ısıl olarak kullanılma yerinde yeterli dayanımının olup olmadığı araştırılır. Polimer zincir yapısı ile polimer malzemenin mekanik davranışı arasında bir paralellik vardır. Mekanik dayanım, polimer malzemenin herhangi bir kuvvet yüklenmesine karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanır. Aranılan mukavemet az ise, malzeme kolaylıkla şekil değiştirebilir. Mukavemet yüksek ise, malzemenin şekil değiştirmesi (deformasyonu) zordur. Polimer zincirinde bulunan ortalama tekrarlanan birim sayısı belli bir büyüklüğe ulaştığında polimerin yoğunluk, kırılma indisi, kopma dayanımı gibi fiziksel özellikleri mol kütesinden bağımsız bir davranışa geçer (Şekil 2.5). Bu kritik D_p değerinde de, düşük ya da yüksek polimerler için bir ayırım sınırı olarak kullanılmaktadır. Polimerlerin mol kütlelerindeki artış, polimer çözeltilerinin ve polimer eriyiklerinin viskozitesini yükselterek polimerin işlenmesini zorlaştırır. Bu nedenle, polimer fiziksel özelliklerinin daha fazla değişmeyeceği ilk mol kütesi yakınlığında elde edilen ürün kullanım açısından yeterlidir (Saçak, 2008).



Şekil 2.5. Polimerlerin kırılma indisi, yoğunluk, kopma dayanımı gibi fiziksel özelliklerin mol kütesiyle değişimi

Polimerlerin kullanılabilirliği araştırılırken termal özelliklerinin belirlenmesi oldukça önemlidir. Temel olarak karbon, hidrojen, oksijen ve azot gibi elementlerden oluşan

küçük molekül ağırlıklı organik moleküller ve polimerler ancak belirli sıcaklıklara kadar yapı ve özelliklerini koruyabilmektedirler. Polimerlerin pek çoğunun güvenilir kullanılabilirliği 100-200 °C'ye kadardır. Bazı özel durumlarda bu sıcaklık aralığı birkaç yüz dereceye kadar arttırılabilir. Eğer sıcaklık 1000 °C veya yukarıya çıkartılacak olursa, organik yapılar bozunur ve nispeten küçük molekül ağırlıklı parçalara bölünür.

Polimerlerin camlaşma sıcaklığı (T_g) ve kristal erime sıcaklığı (T_m) bu maddelerin kullanılabilirlik sınırlarını belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimer katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem (T_g), hem de (T_m)'nin altında olmalıdır; öte yandan bir polimerin lastik olarak kullanılacak daima (T_g)'nin üzerindeki ve (T_m)'nin altındaki bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı (T_m)'de bir polimer katı halden sıvı hale dönüşür, camlaşma sıcaklığında ise katı halden elastik konuma geçer (Akovalı, 1984).

Polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek ısıl geçişleri görmek mümkündür. Gerek (T_g) gerekse (T_m)'nin tespitinde çabuk ve kolay sonuç alınan termal yöntemler kullanılır. Bu yöntemler arasında diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir. Ayrıca termal kararlılığın ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır.

2.1.9. Akrilik Polimerler

Organik kimyada, akrilil grubu, akrilik asitten türetilmiş asil grubu içeren fonksiyonel gruptur. Yapısında akrilil grubu bulduran bileşikler ise akrilik bileşik olarak isimlendirilmektedir. Akrilik bir bileşik, karbon-karbon çift bağı ve karbon-karbon tek bağı ile ayrılmış karbon-oksijen çift bağından oluşmaktadır (Anonim, 2009).

Akrilik esaslı polimerlerden olan poli(metil metakrilat) (PMMA) camdan ve polistirenden daha yüksek fakat plastiklerden daha düşük darbe dayanımına sahip polimerlerdir. Camdan daha yumuşaktır. 300 nm'nin altındaki dalga boylarındaki ultraviyole (UV) ışınlarını filtreler. 2800 nm dalga boyuna kadar infrared ışınlarının

geçişine izin verir. Zehirleyici etkisi yoktur. Ancak kimyasal çözücülere karşı kararlılığı düşüktür (Anonim, 2009)

Endüstriyel birçok kullanıma sahip akrilik polimerler; otomobil arka farları, indikatörler, takometre kapakları, uyarı üçgenleri, lamba kapakları, düğme parçaları, numara levhaları ve kontrol düğmeleri, yazım çizim aletleri, kalemler, tablet ambalajları, kaplar, kapsüller, sipozituarlar, idrar kapları ve sterilize edilebilir cihazların yapımında kullanılırlar ve ayrıca dispanser eczası, gürültü dayanımlı camlar, duş hücreleri, şeffaf borular, yıldızlı aydınlatma işaretleri, oyuncaklar gibi özel uygulama alanları da bulunmaktadır.

Akrilik esaslı bileşikler, insan sağlığı açısından zehirli etkiye sahip olmamaları ve biyo uyumlu olmaları nedeniyle tıpta ve implantasyon uygulamalarında pek çok kullanım alanı bulmuştur. Örneğin kontakt lenslerde, implantları yapıştırmak ve kaybedilen kemikleri yeniden düzenlemek için kullanılan ortopedik kemik güçlendiricilerde, kozmetik cerrahi işlemlerde kullanılmaktadır. Mesela yaşlanmayı geciktirici işlemlerde dispersiyon halinde PMMA mikroküreler deri altına enjekte edilmektedir. Özellikle poli(metil metakrilat) başta olmak üzere diğer akrilik polimerler, vinil akrilak, polistiren ve epoksi reçineler de protetik tedavi amacıyla kullanılmaya başlanmıştır. Akrilik reçineler; protez kaidelerinin yapımının yanı sıra suni dişler, ortodontik tedavi uygulamalarında tamir malzemesi gibi pek çok alanda kullanım imkanı sunmaktadır (Zalimoğlu ve ark., 1993; O'brien, 1989). Kullanılan akrilik malzemelerden üretilen plastik parçalarda, protez kırıklarının oluşması, protez uyumsuzluğuna ve çiğneme kuvvetleri altında tekrarlayan eğilmelere neden olması sebebi ile son yıllarda akrilik reçinelerin mekanik özelliklerinin artırılması için yapılan çalışmalarda; kopolimerler, çapraz bağlantılar, polietilen, cam ve metal fiberlerle güçlendirme, metal tozları ile güçlendirme gibi yöntemler kullanılmaktadır (Solnit, 1991).

3. MATERYAL METOT

3.1. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada akrilik ve metakrilik asit monomerleri poli(etilen glikol) monometil eter polimeri ile etkileştirerek 4 farklı yapıda polimer monomeri üretildi ve bu monomerler yaygın yöntemler kullanarak polimerleştirildi. Bu sayede katı-katı faz değişim yoluyla ısı enerji depo edebilecek 28 adet polimer üretildi. Üretilen polimerler FT-IR, NMR, POM ve DSC cihazları kullanılarak tanımlandı.

3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada poli(etilen glikol monometileter) (M_w :750 g/mol) (Aldrich); (1900 g/mol) (Alfa Aesar), akriloil klorür (Aldrich), metakriloil klorür (Aldrich) metil akrilat (Fluka), metil metakrilat (Fluka), kloroform (Merck), α,α -azobisisobütronitril (AIBN) (Acros Organics) kimyasalları kullanıldı.

3.2.1. Akriloil Klorür

Monomer üretimi için akrilik asitin açıl klorürleri poli(etilen glikol) monometil eter polimeri ile etkileştirildi. Akriloil klorür, polimerleştirilmeden önce saflaştırılarak hidrokinon inhibitöründen ayrılmıştır. Çizelge 3.1.'de akriloil klorür molekülüne ait fiziksel ve kimyasal özellikler verilmiştir.

Çizelge 3.1. Akriloil klorür molekülünün fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anonim, 2011)

Özellikler	Akriloil klorür
Molekül Formülü	C_3H_3ClO
Molar Kütle	$90,51 \text{ g mol}^{-1}$
Yoğunluk	$1,119 \text{ g/cm}^3$
Kaynama Noktası	$75 \text{ }^\circ\text{C}$

3.2.2. Metakriloil Klorür

Monomer üretimi için metakrilik asidin açıl klorürleri poli(etilen glikol) monometil eter polimeri ile etkileştirildi. Metakriloil klorür polimerleştirilmeden önce saflaştırılarak hidrokinon inhibitöründen ayrıldı. Çizelge 3.2.'de metakriloil klorür molekülünün fiziksel ve kimyasal özellikler verilmiştir.

Çizelge 3.2. Metakriloil klorür molekülünün fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anonim, 2011)

Özellikler	Metakriloil klorür
Molekül Formülü	C_4H_5ClO
Molar Kütle	$104,535 \text{ g mol}^{-1}$
Yoğunluk	$1,0562 \text{ g/cm}^3$
Kaynama Noktası	$96 \text{ }^\circ\text{C}$

3.2.3. Metil Akrlat

Metil akrilat (MA) ($CH_2=CHCOOCH_3$) metakrilik asidin esteri olup renksiz ve büyük ölçekli PMA üretimi için kullanılan bir monomerdir. MA polimerleştirilmeden önce saflaştırılarak hidrokinon inhibitöründen ayrıldı. Çizelge 3.3.'te metil akrilat monomerinin fiziksel ve kimyasal özellikler verilmiştir.

Çizelge 3.3. Metil akrilatın fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anonim, 2011)

Özellikler	Metil akrilat
Molekül Formülü	$C_4H_6O_2$
Molar Kütle	$86,09 \text{ g mol}^{-1}$
Yoğunluk	$0,95 \text{ g/cm}^3$
Erime Noktası	$-74 \text{ }^\circ\text{C}$
Kaynama Noktası	$80 \text{ }^\circ\text{C}$

3.2.4. Metil Metakrilat

Metil metakrilat (MMA) ($CH_2=C(CH_3)COOCH_3$) metakrilik asidin esteri olup renksiz ve büyük ölçekli PMMA üretimi için kullanılan bir monomerdir. MMA polimerleştirilmeden önce saflaştırılarak hidrokinon inhibitöründen ayrılmıştır. Çizelge 3.4.'te metil metakrilat monomerinin fiziksel ve kimyasal özellikler verilmiştir.

Çizelge 3.4. Metil metakrilatın fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anonim, 2011)

Özellikler	Metil metakrilat
Molekül Formülü	$C_5H_8O_2$
Molar Kütle	$100,12 \text{ g mol}^{-1}$
Yoğunluk	$0,94 \text{ g/cm}^3$
Erime Noktası	$-48 \text{ }^\circ\text{C}$
Kaynama Noktası	$101 \text{ }^\circ\text{C}$

3.2.5. Poli(etilen glikol) monometileter

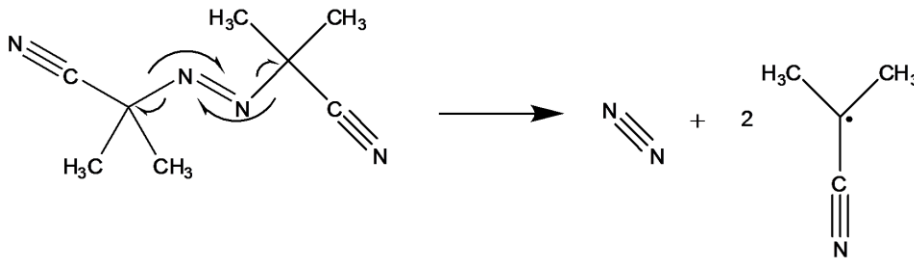
Bu çalışmada iki farklı molekül ağırlığında (750, 1900 g/mol) poli(etilen glikol) monometileter polimeri kullanılmıştır. Poli(etilen glikol) monometileter suda, etanol ve organik çözücülerde çözünebilir bir polimerdir, daha çok yapı malzemeleri endüstrisinde beton ile karıştırılarak beton içerisindeki suyu azaltmak ve sağlamlığı arttırmak için kullanılmaktadır. Çizelge 3.5'de poli(etilen glikol) monometileter (750, 1900 g/mol) polimerlerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.5. Poli(etilen glikol) monometileter (750, 1900 g/mol) polimerlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anonim, 2011)

Özellikler	Poli(etilen glikol) monometileter	Poli(etilen glikol) monometileter
Molekül Formülü	$H_3C(OCH_2CH_2)_nOH$	$H_3C(OCH_2CH_2)_nOH$
Molar Kütle	750 g mol^{-1}	1900 g mol^{-1}
Yoğunluk	$1,094 \text{ g/cm}^3$	$1,102 \text{ g/cm}^3$
Erime Noktası	$30 \text{ }^\circ\text{C}$	$52 \text{ }^\circ\text{C}$

3.2.6. α,α -azobisisobütronitril (AIBN)

Serbest radikalik polimerizasyonda sıkça kullanılan başlatıcılardan biridir. Yaygın olarak kullanılan ismi AIBN'dir. AIBN'nin bozunması ile azot gazı ve iki çift serbest radikal oluşturarak polimerleşme başlar. Şekil 3.1'de AIBN'nin serbest radikal oluşturma reaksiyonu gösterilmiştir.



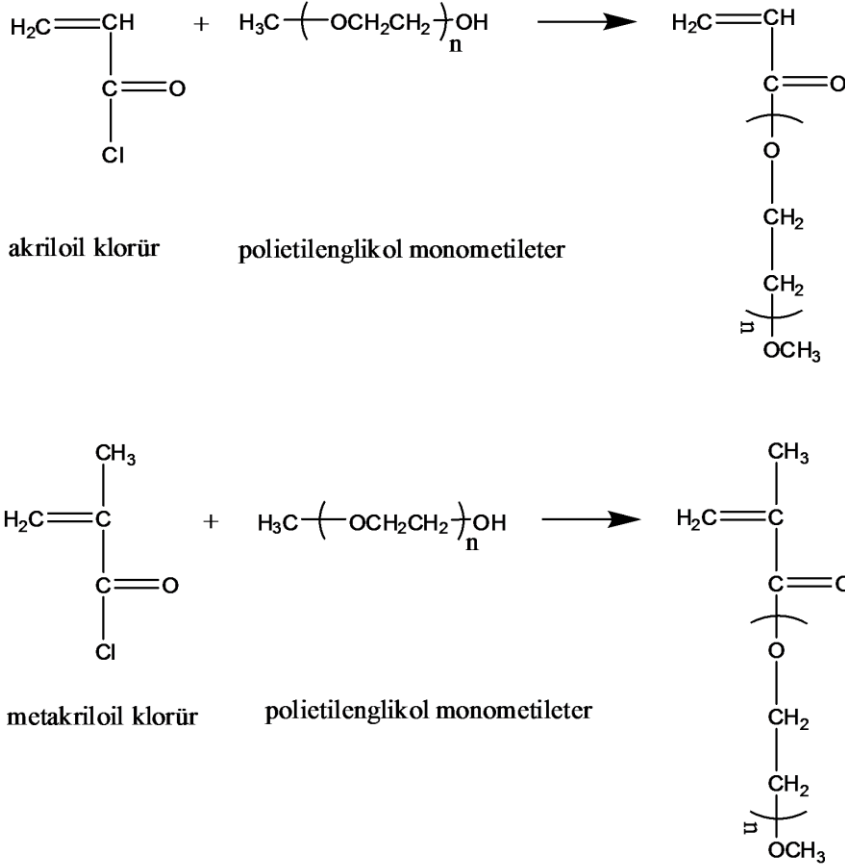
Şekil 3.1. AIBN'nin serbest radikal oluşturma reaksiyonu

3.3. Metot

3.3.1. Monomer Sentezi

Akriloyl klorür ve metakriloyl klorür buharlaştırıcı yardımıyla hidrokinon inhibitöründen uzaklaştırıldı. Hem akriloyl klorür ve hem de metakriloyl klorür, 2 farklı molekül ağırlığında (750, 1900 g/mol) poli(etilen glikol) monometil eter polimer türevleri ile etkileştirilerek kloroform çözücüsünde oda sıcaklığında 24 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak ortamdan HCl asidin ayrılması ile Fisher esterleşmesi yöntemi ile

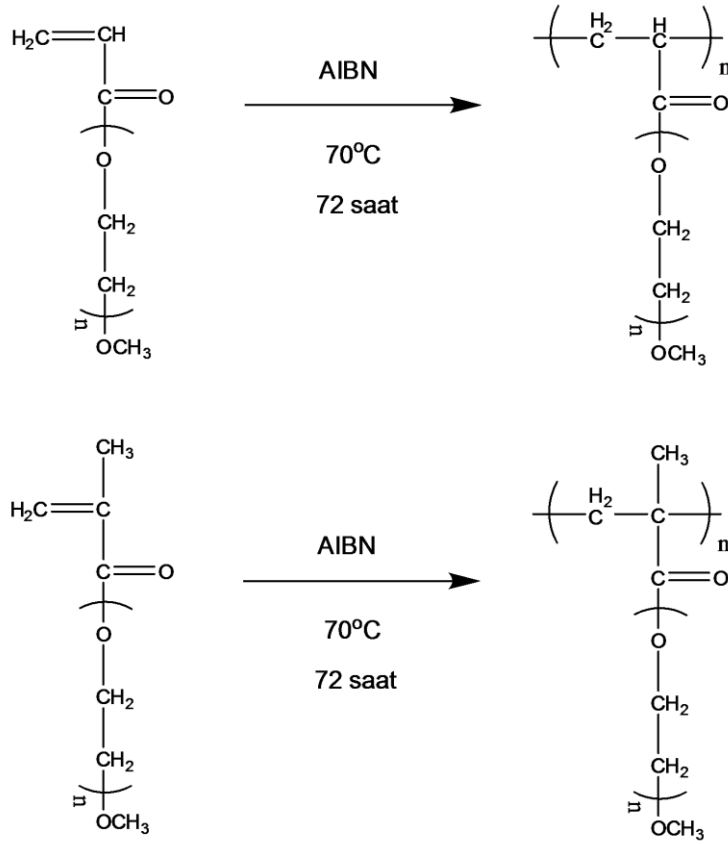
monomer sentezi gerçekleştirildi. Asit çıkışı turnusol kağıdı ile kontrol edildi. Şekil 3.2’de gerçekleştirilen sentez şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3.2. Poli(etilen glikol) monometileter akrilat ve poli(etilen glikol) monometileter metakrilat monomerlerinin sentez şeması

3.3.2. Poli(polietilen glikol monometileter akrilat) ve Poli(polietilen glikol monometileter metakrilat) Homopolimerlerinin Sentezi

Homopolimerleşme üretilen monomerlerin kloroform çözücüsünde AIBN başlatıcısı varlığında 70 °C’de 72 saatte N₂ atmosferinde kapalı tüplerde yağ banyosunda gerçekleştirildi. Üretilen homopolimerler çözücülerini uzaklaştırılarak saflaştırıldı. Gerçekleştirilen sentez Şekil 3.3’de gösterilmiştir.

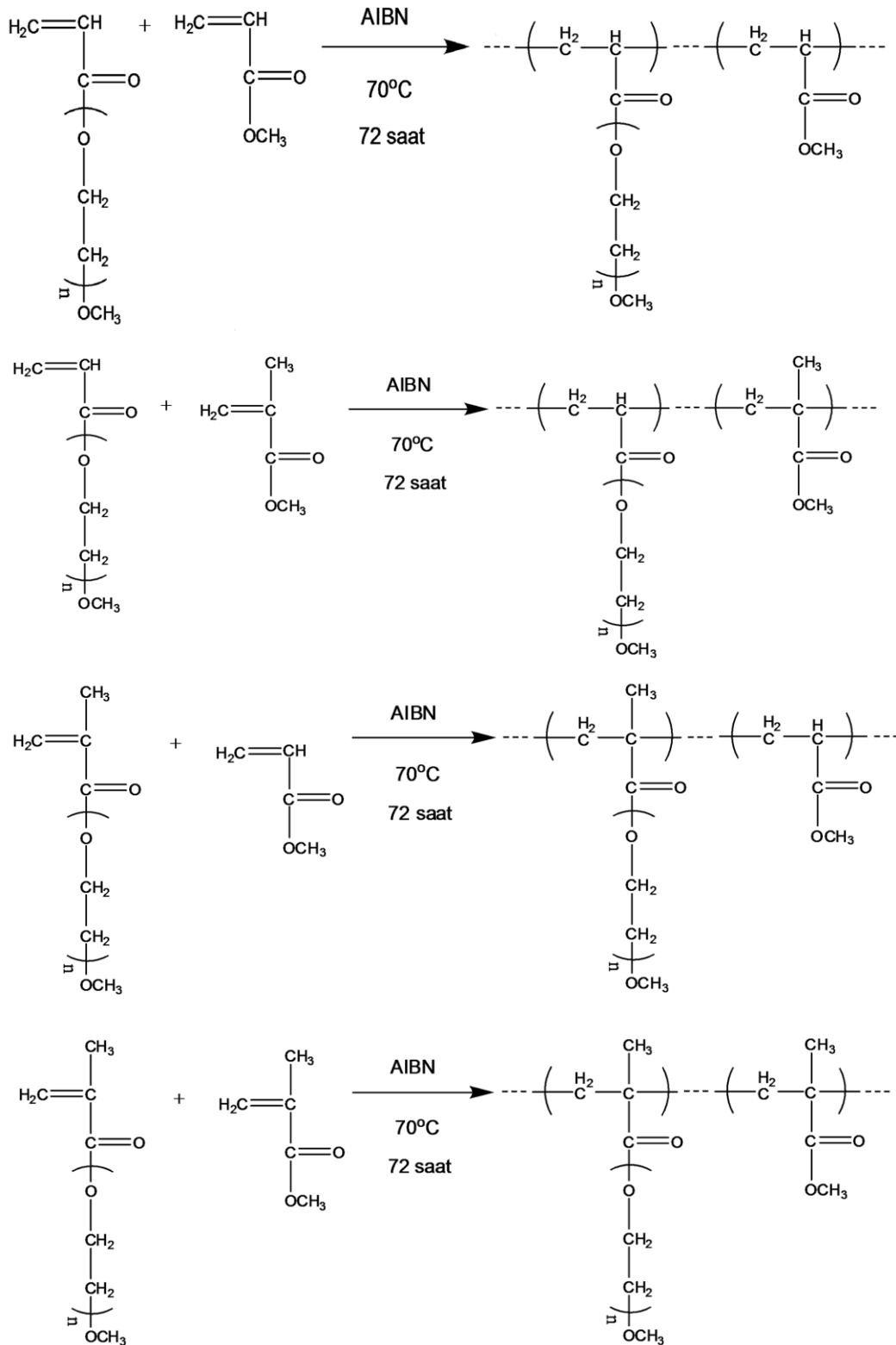


Şekil 3.3. Poli(polietilen glikol monometileter akrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter metakrilat) homopolimer sentez şeması

3.3.3. Poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilakrilat), Poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat), Poli(polietilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilakrilat) ve Poli(polietilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilmetakrilat) Kopolimerlerinin Sentezi

Üretilen poli(etilen glikol) monometileter akrilat monomeri kopolimer sentezi için ilk olarak MA varlığında AIBN başlatıcısı ve kloroform çözücüsü içinde 70°C'de 72 saatte N₂ atmosferinde kapalı tüplerde yağ banyosunda polimerleştirildi. Polimerleşme için kütlece % 25, % 50 ve % 75 MA oranları kullanıldı. Daha sonra üretilen poli(etilen glikol) monometileter akrilat monomeri kopolimer sentezi için MMA varlığında AIBN başlatıcısı kloroform çözeltisi içinde 70°C'de 72 saatte N₂ atmosferinde kapalı tüplerde yağ banyosunda polimerleştirildi. MMA için de aynı kütle oranları kullanıldı. Üretilen komopolimerlerin saflaştırılması için çözücü uçurma tekniği kullanıldı. Sentezlenen poli(etilen glikol) monometileter metakrilat monomeri önce MA sonra MMA varlığında

AIBN başlatıcısı ve kloroform çözücüsü içinde 70°C’de 72 saatte N₂ atmosferinde kapalı tüplerde yağ banyosunda polimerleştirildi. Yine 3 farklı yüzdede MA ve MMA içeren kopolimerler elde edildi. Şekil 3.4’de kopolimerizasyon reaksiyon şemaları gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Poli(poliyetilen glikol monometileter akrilat-ko-metilakrilat), poli(poliyetilen glikol monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat), poli(poliyetilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilakrilat) ve poli(poliyetilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin sentez şeması

3.4. Üretilen KKFDMM'lere uygulanan analizler

Sentezlenen KKFDMM'lerin yapısal tanımlanması FT-IR spektrofotometresi ve NMR spektroskopisi yardımı ile yapıldı. Erime-katılma sıcaklıkları ve entalpileri DSC cihazı kullanılarak belirlendi. Kristal yapısının incelenmesi için POM kullanıldı. Polimerlerin molekül ağırlıkları ise seyreltik çözelti viskozimetresi tekniği ile belirlendi.

3.4.1. FT-IR Analizleri

Söz konusu polimer ve kopolimerlerin kimyasal yapıları, JASCO-430 model FT-IR spektroskopisi cihazı kullanılarak belirlendi. FT-IR spektrumları katı potasyum bromür (KBr) disk üzerinde, 400-4000 cm^{-1} aralığında elde edildi. Saf numuneler ve sentez sonrası için kaydedilen FT-IR spektrumları birbirleriyle kıyaslandı. Saf numuneler ve sentezlenen polimerler için elde edilen FT-IR spektrumları arasında gözlenen belli frekans kaymaları ve karakteristik piklerin kaybolmasına bakılarak polimerlerin sentezlenip sentezlenemedikleri konusunda yorum getirildi.

3.4.2. NMR analizi

NMR spektroskopisi analiz edilen malzemelerin çekirdeklerinin 4–900 MHz (75-0,33 m) radyo frekansı aralığındaki elektromanyetik ışınları soğurarak dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. NMR spektroskopisi kovalent bileşiklerin yapılarının belirlenmesinde kullanılır. NMR yardımıyla bir çekirdeğin kendine has manyetik momenti ölçülebilir. Momentin değeri çekirdeğin içinde bulunduğu kimyasal ortama bağlı olduğundan yapılan ölçümler kimyasal maddenin molekül yapısını aydınlatmada kullanılır. Bu çalışmada ^1H NMR spektrumları BRUKER 400 MHz model NMR spektrofotometresi kullanılarak elde edildi. Kopolimerlerin ^1H NMR spektrumları, kopolimerler döteryumlu kloroform (CDCl_3) çözeltisi içerisinde çözülerek ve karşılaştırma maddesi olarak % 5 oranında tetrametil silan (TMS, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) kullanılarak alındı. Monomerde karbonlar arasında bulunan çift bağın kopolimerde bulunmaması ya da eser miktarda bulunmasından hareketle kopolimer sentezinin gerçekleştiği ispatlandı.

3.4.3. DSC Analizi

DSC analiz metodu, önceden belirlenmiş bir programa göre numune ve referans ısıtılırken numune ve referans arasındaki enerji farkını, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak inceleyen bir ısıl yöntem olarak tanımlanabilir. DSC analiz tekniği daha çok nicel enerji değişimlerinin belirlenmesinde kullanılır. DSC analiz tekniğinde numune ve referans arasında sıcaklık farkı oluşturulmasına izin verilmez. Bu nedenle DSC, numune sıcaklığı ve referans sıcaklığının aynı olması için numuneye uygulanan enerjiyi ölçer. Analiz işlemi süresince, ısı akışı numune ve referans maddenin her ikisine ait elektrikli ısıtıcılar üzerinden sağlanır. 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 krozelleri arasındaki diferansiyel ısı akışı her iki sıcaklık sensörünün çıkışları arasındaki fark ile doğru orantılıdır. Sentezlenen polimer ve kopolimerlerin ısıl fiziksel özellikleri Perkin-Elmer Jade modeli DSC cihazı kullanılarak ölçüldü. DSC analiz şartları Çizelge 3.6.'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. DSC analiz şartları

DSC analiz cihazının teknik özellikleri	
Marka	Perkin-Elmer Jade DSC
Sıcaklık aralığı	(-180) – 600 °C
Numune kapları	Alüminyum
Diferansiyel termoçift	Cr-Al/Al
Kalorimetrik algılama	0,05 – 50 m cal/s
Kalorimetrik hassasiyet	± % 0,1 (metal numunelerde)
Isıl Analiz Şartları	
Numune miktarı	4–6 mg
Ölçüm ortamı	Azot Atmosferi
Isıtma hızı	10 °C/da
Isıtma aralığı	-10–200 °C

3.4.4. POM Analizi

POM analizleri Leica DMP EP model POM cihazı ile yapılmıştır. Görüntüler Leica model kamera sistemi ile kaydedilmiştir. Üretilen KKFDm polimerlerin polarize optik mikroskop görüntüleri, kullanılan polietilenglikol monometileter polimerlerinin görüntüleri ile kıyaslanmak üzere alınmıştır.

3.4.5. Seyreltik Çözelti Viskozimetresi Ölçümleri

Seyreltik çözelti viskozimetresi Florry Huggins eşitliğini baz alan bir yöntemdir. Huggins eşitliği birinci dereceden iki bilinmeyenli bir denklem şeklinde olup işaret ettiği doğrunun eğimi çözünen ile çözücü arasındaki etkileşim parametresidir. Bu doğrunun eğimi çözünen-çözücü arasındaki etkileşimin çözücü-çözücü etkileşiminden büyük olması durumunda pozitif olarak ortaya çıkar. Bu durum genellikle düşük molekül ağırlığındaki türlerin ya da iyonik yapıdaki çözünenin polar çözücüde çözünmesi durumunda gerçekleşir. Yüksek molekül ağırlığındaki türlerin ya da polimerlerin çözeltilerinde molekül ağırlığı yüksek türün derişimi arttıkça çözünmezlik daha fazla desteklenecektir.

Bu çalışmada sentezlenen homopolimer ve kopolimerlerin viskozite ölçümleri homopolimer ve kopolimer numunelerinin kloroform çözücüsü içindeki seyrek çözeltilerinin zamana karşı akış hızlarının ölçülmesiyle gerçekleştirilmiştir.

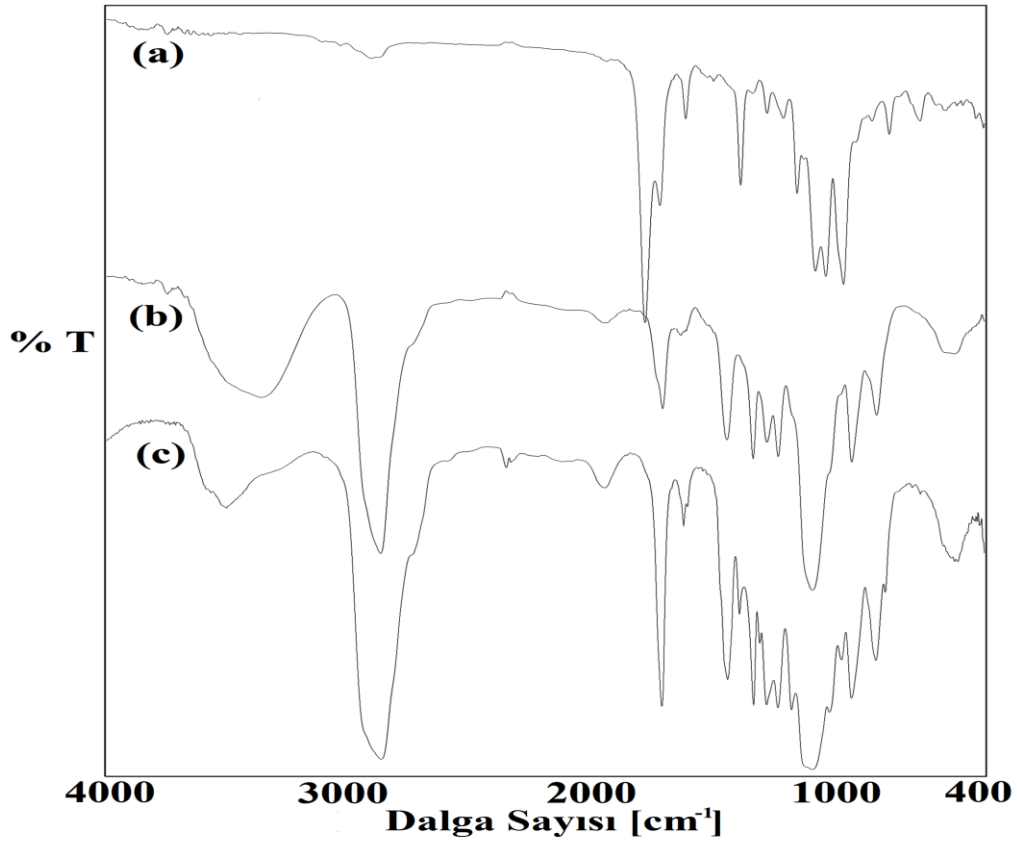
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. FT-IR Analizleri

Sentezlenen monomer, homopolimer ve kopolimerlerin FT-IR spektrumları JASCO–430 model spektroskopi cihazı kullanılarak KBr disk üzerinde ve 400–4000 cm^{-1} aralığında alındı ve birbiriyle kıyaslandı.

4.1.1. Poli(etilen glikol) monometileter akrilat ve Poli(etilen glikol) monometileter metakrilat Monomerlerine Ait FT-IR Spektrumları

Şekil 4.1’de (a) akriloil klorür, (b) poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol), (c) poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomerine ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Şekil 4.1’deki spektruma bakıldığında akriloil klorüre ait olan ve 1791 cm^{-1} ’de gözlenen karbonil grubuna ait pik poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) polimerinde görülmezken, poli(etilen glikol) monometileter akrilat monomerinde 1723 cm^{-1} ’de gelmektedir. Yine akriloil klorür molekülünde 1625 cm^{-1} ’de görülen C=C çift bağ gerilmesi poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) polimerinde görülmezken poli(etilen glikol) monometileter akrilat monomerinde 1634 cm^{-1} ’de yer almaktadır. Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) polimeri ve poli(etilen glikol) monometileter akrilat monomerinde 3029 ve 2670 cm^{-1} aralığında simetrik $-\text{CH}_2$ gerilme pikleri görülürken, 3620-3200 cm^{-1} aralığında $-\text{OH}$ gerilme piki vardır. Poli(etilen glikol) monometileter akrilat monomerinde görülen $-\text{OH}$ gerilme piki poli(etilen glikol) monometileter polimerinin su tutma özelliğinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.1. (a) Akriloil klorür, (b) poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol), (c) poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomerine ait FT-IR spektrumları

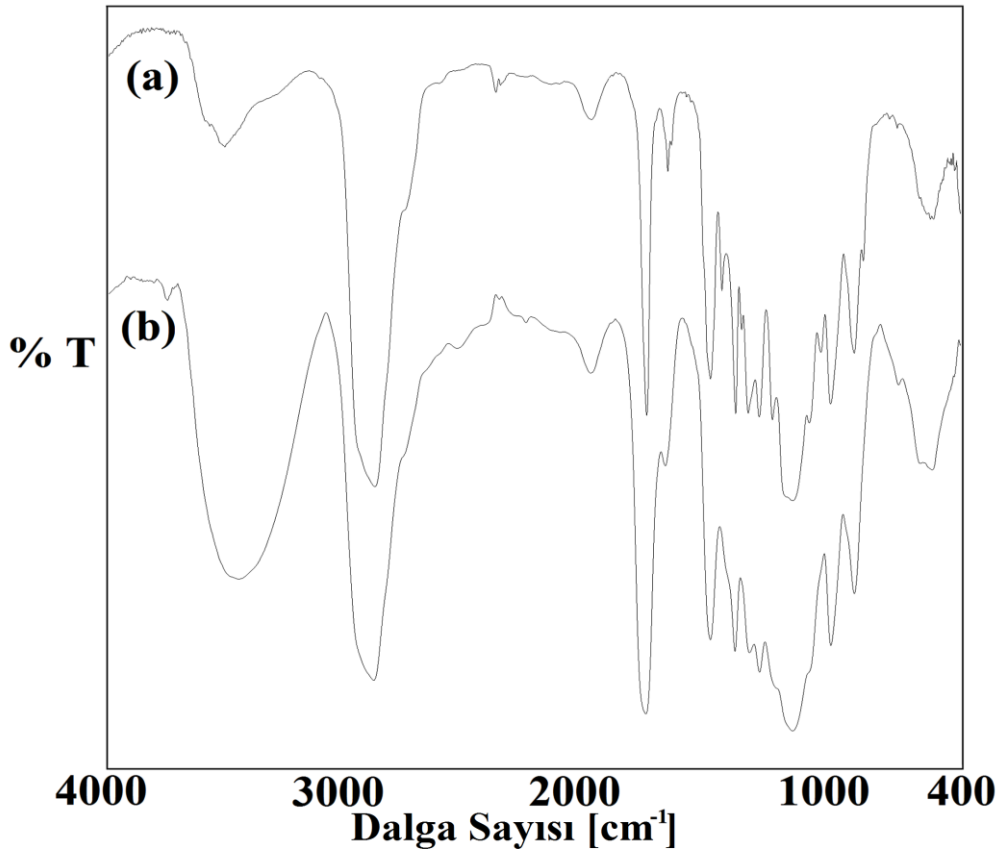
Akriloil klorür, metakriloil klorür, poli(etilen glikol) monometileter (750 ve 1900 g/mol), ve sentezleri gerçekleştirilen poli(etilen glikol) monometileter (750 ve 1900 g/mol) akrilat ve poli(etilen glikol) monometileter (750 ve 1900 g/mol) metakrilat monomerlerine ait FT-IR spektrumlarındaki fonksiyonel gruplar Çizelge 4.1’de verilmiştir. Sentezlenen diğer monomerlere ait FT-IR spektrumları ise Ekler bölümünde bulunmaktadır.

Çizelge 4.1. Poli(etilen glikol) monometileter akrilat ve poli(etilen glikol) monometileter metakrilat monomerlerinin FT-IR spektrumundaki fonksiyonel grupları

	C=O (cm ⁻¹)	C=C (cm ⁻¹)	-CH ₂ (cm ⁻¹)	-OH (cm ⁻¹)
Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomeri				
Akriloil klorür	1791	1625	-	-
Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol)	-	-	3029-2670	3620-3200
Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat	1723	1634	3029-2670	3620-3200
Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat monomeri				
Akriloil klorür	1791	1625	-	-
Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol)	-	-	3029-2670	3620-3200
Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat	1720	1640	3029-2670	3620-3200
Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) metakrilat monomeri				
Metakriloil klorür	1784	1670	-	-
Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol)	-	-	3029-2670	3620-3200
Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) metakrilat	1730	1640	3029-2670	3620-3200
Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat monomeri				
Metakriloil klorür	1784	1670	-	-
Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol)	-	-	3029-2670	3620-3200
Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat	1716	1637	3029-2670	3620-3200

4.1.2. Poli(poli(etilen glikol) monometileter akrilat) ve Poli(poli(etilen glikol) monometileter metakrilat) Homopolimerlerine Ait FT-IR Spektrumları

Şekil 4.2’de (a) poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomeri, (b) poli(poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat) homopolimerine ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomerinde 1634 cm^{-1} ’de görülen C=C çift bağ gerilmesi çift bağların açılmasıyla sentezlenen homopolimerde görülmemektedir. Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomerinde ve poli(poli(etilen glikol) monometileter akrilat) homopolimerinde 3029 ve 2670 cm^{-1} aralığında simetrik $-\text{CH}_2$ gerilme pikleri, 3620 - 3200 cm^{-1} aralığında ise $-\text{OH}$ gerilme piki gelmiştir. Poli(etilen glikol) monometileter akrilat monomerinde ve homopolimerinde görülen $-\text{OH}$ gerilme piki poli(etilen glikol) monometileter polimerinin su tutma özelliğinden dolayıdır.



Şekil 4.2. (a) Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomeri, (b) poli(poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat) homopolimerine ait FT-IR spektrumu

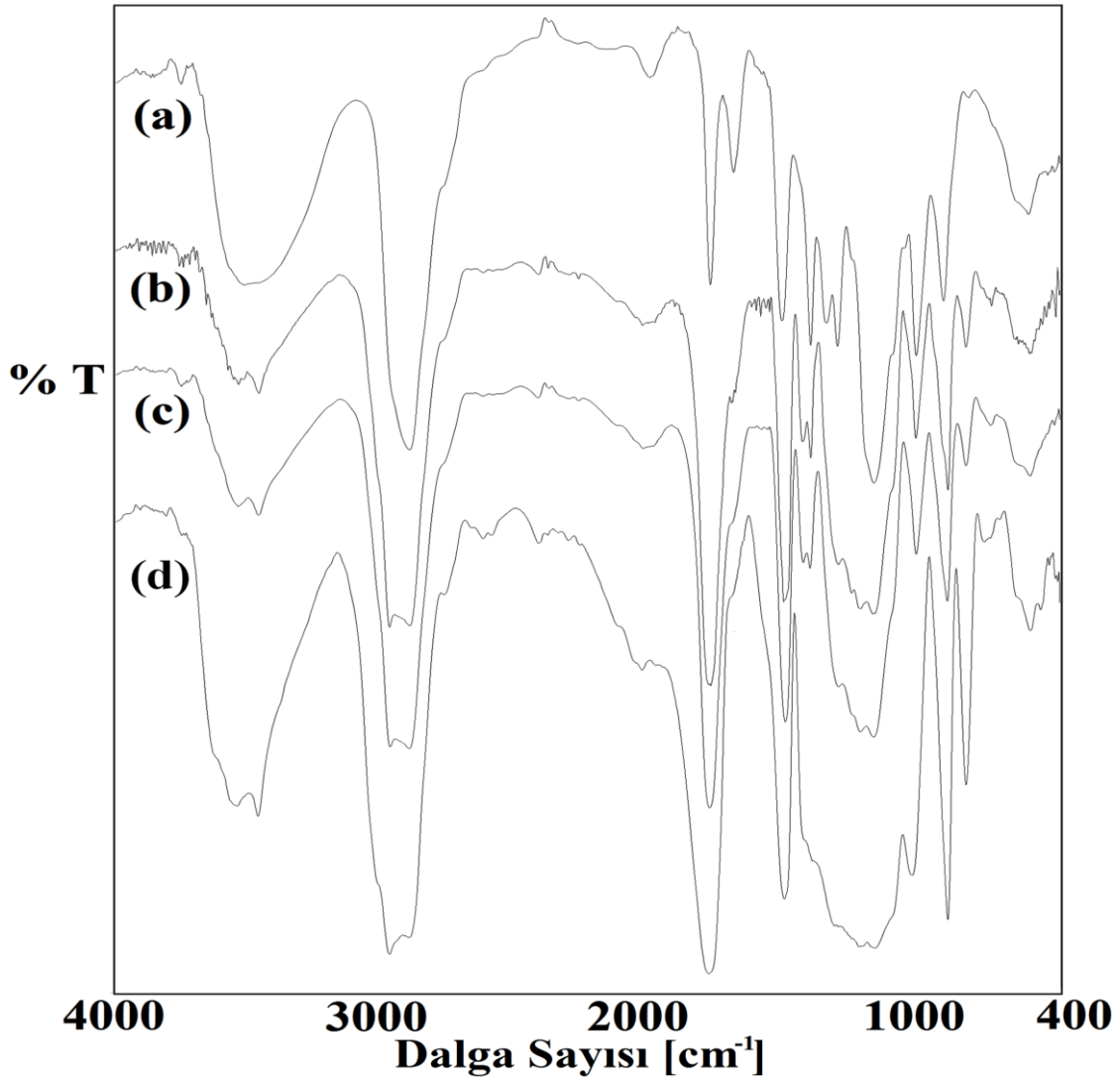
Poli(etilen glikol) monometileter (750 ve 1900 g/mol) akrilat ve poli(polietilen glikol monometileter (750 ve 1900 g/mol) metakrilat monomerleri, poli(polietilen glikol monometileter (750 ve 1900 g/mol) akrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter (750 ve 1900 g/mol) metakrilat) homopolimerlerine ait FT-IR spektrumlarındaki fonksiyonel gruplar Çizelge 4.2’de verilmiştir. Sentezleri gerçekleştirilen diğer homopolimerlere ait FT-IR spektrumları ise Ekler bölümünde verilmiştir.

Çizelge 4.2. Poli(polietilen glikol monometileter akrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter metakrilat) homopolimerlerinin FT-IR spektrumundaki fonksiyonel grupları

	C=O (cm ⁻¹)	C=C (cm ⁻¹)	-CH ₂ (cm ⁻¹)	-OH (cm ⁻¹)
Poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat) homopolimeri				
Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat	1723	1634	3029-2670	3620-3200
Poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat)	1730	-	3029-2670	3620-3200
Poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat) homopolimeri				
Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat	1720	1640	3029-2670	3620-3200
Poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat)	1724	-	3029-2670	3620-3200
Poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat) homopolimeri				
Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) metakrilat	1730	1640	3029-2670	3620-3200
Poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat)	1723	-	3029-2670	3620-3200
Poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat) homopolimeri				
Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat	1716	1637	3029-2670	3620-3200
Poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat)	1727	-	3029-2670	3620-3200

4.1.3. Poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilakrilat), Poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat), Poli(polietilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilakrilat) ve Poli(polietilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilmetakrilat) Kopolimerlerine Ait FT-IR Spektrumları

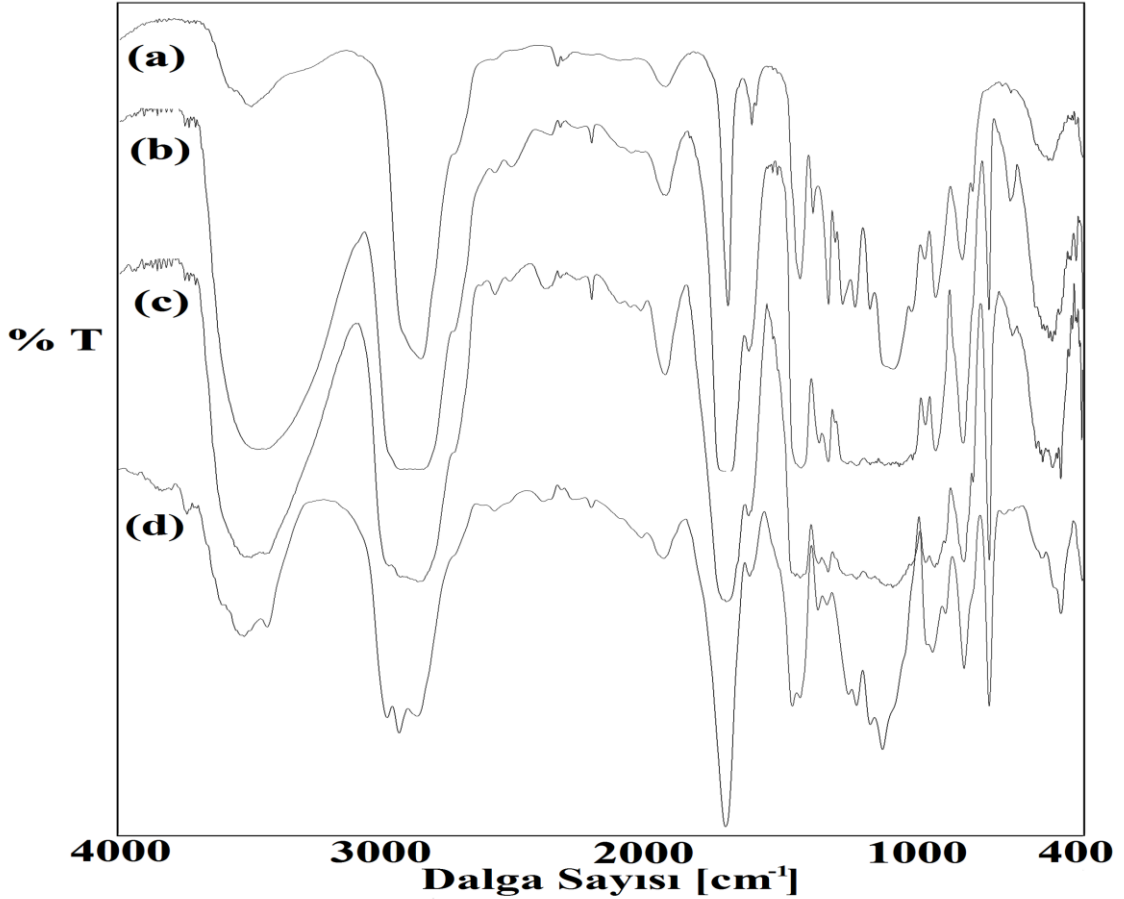
Şekil 4.3’de poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomeri ve kütlece farklı oranlarda (% 25, % 50 ve % 75) metil akrilat eklenmesi ile elde edilen kopolimerlerin FT-IR spektrumları verilmiştir. FT-IR spektrumuna bakıldığında poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomerinde 1634 cm^{-1} ’de gelen C=C çift bağ gerilmesi çift bağların açılmasıyla sentezlenen kopolimerlerde görülmemektedir. Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomerinde ve poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilakrilat) polimerlerinde 3029 ve 2670 cm^{-1} aralığında simetrik $-\text{CH}_2$ gerilme pikleri görülürken, $3620-3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında $-\text{OH}$ gerilme piki yer almaktadır. Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomerinde ve kopolimerlerde görülen $-\text{OH}$ piki poli(etilen glikol) monometileter polimerinin su tutma özelliğinden dolayı gözlenmiştir.



Şekil 4.3. (a) Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomeri, (b) poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (% 25 MA), (c) poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (% 50 MA), (d) poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (% 75 MA) polimerlerine ait FT-IR spektrumları

Şekil 4.4'de poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomeri ve farklı kütlelerde (% 25, % 50 ve % 75) metil metakrilat eklenmesi ile elde edilen kopolimerlerin FT-IR spektrumları verilmiştir. Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomerinde 1634 cm^{-1} 'de gelen görülen C=C çift bağ gerilmesi çift bağların yerini C-C tekli bağa bırakması ile sentezlenen kopolimerlerde ortadan kalkmıştır. Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomerinde ve poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat) polimerlerinde $-\text{CH}_2$

gerilme pikleri 3029 ve 2670 cm^{-1} , -OH gerilme piki $3620\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir. Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomerinde ve kopolimerlerde poli(etilen glikol) monometileter polimerinin su bulundurma özelliğinden kaynaklı -OH piki yer almaktadır.



Şekil 4.4. (a) Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomeri, (b) poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (% 25 MA), (c) poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (% 50 MA), (d) poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (% 75 MA) ait polimerlerine FT-IR spektrumu

Poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat), poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerine ait FT-IR spektrumundaki fonksiyonel gruplar Çizelge 4.3'de verilmiştir. Sentezlenen kopolimerlere ait FT-IR spektrumu ise Ekler bölümünde bulunmaktadır.

Çizelge 4.3. Poli(poliyetilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat), poli(poliyetilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin FT-IR spektrumundaki fonksiyonel grupları

	C=O (cm ⁻¹)	C=C (cm ⁻¹)	-CH ₂ (cm ⁻¹)	-OH (cm ⁻¹)
Poli(poliyetilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat)				
Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat	1723	1634	3029-2670	3620-3200
Poli(poliyetilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (% 25 MA)	1730	-	3029-2670	3620-3200
Poli(poliyetilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (% 50 MA)	1733	-	3029-2670	3620-3200
Poli(poliyetilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (% 75 MA)	1740	-	3029-2670	3620-3200
Poli(poliyetilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat)				
Poli(poliyetilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (% 25 MMA)	1730		3029-2670	3620-3200
Poli(poliyetilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (% 50 MMA)	1738	-	3029-2670	3620-3200
Poli(poliyetilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (% 75 MMA)	1736	-	3029-2670	3620-3200

Poli(poliyetilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat), poli(poliyetilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerine ait FT-IR spektrumundaki fonksiyonel gruplar Çizelge 4.4’de verilmiştir. Kopolimerlere ait FT-IR spektrumu ise Ekler bölümünde bulunmaktadır.

Çizelge 4.4. Poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat), poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin FT-IR spektrumundaki fonksiyonel grupları

	C=O (cm ⁻¹)	C=C (cm ⁻¹)	-CH ₂ (cm ⁻¹)	-OH (cm ⁻¹)
Poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat)				
Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat	1720	1640	3029-2670	3620-3200
Poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (% 25 MA)	1734	-	3029-2670	3620-3200
Poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (% 50 MA)	1738	-	3029-2670	3620-3200
Poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (% 75 MA)	1741	-	3029-2670	3620-3200
Poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat)				
Poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (% 25 MMA)	1727	-	3029-2670	3620-3200
Poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (% 50 MMA)	1731	-	3029-2670	3620-3200
Poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (% 75 MMA)	1734	-	3029-2670	3620-3200

Poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat), poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerine ait FT-IR spektrumundaki fonksiyonel gruplar Çizelge 4.5’de verilmiştir. Kopolimerlerin FT-IR spektrumu ise Ekler bölümünde bulunmaktadır.

Çizelge 4.5. Poli(poliyetilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat), poli(poliyetilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin FT-IR spektrumundaki fonksiyonel grupları

	C=O (cm ⁻¹)	C=C (cm ⁻¹)	-CH ₂ (cm ⁻¹)	-OH (cm ⁻¹)
Poli(poliyetilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat -ko-metilakrilat)				
Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) metakrilat	1723	1640	3029-2670	3620-3200
Poli(poliyetilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat -ko-metilakrilat) (% 25 MA)	1733	-	3029-2670	3620-3200
Poli(poliyetilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat -ko-metilakrilat) (% 50 MA)	1736	-	3029-2670	3620-3200
Poli(poliyetilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat -ko-metilakrilat) (% 75 MA)	1733	-	3029-2670	3620-3200
Poli(poliyetilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat -ko-metilmetakrilat)				
Poli(poliyetilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat -ko- metilmetakrilat) (% 25 MMA)	1726	-	3029-2670	3620-3200
Poli(poliyetilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat -ko- metilmetakrilat) (% 50 MMA)	1731	-	3029-2670	3620-3200
Poli(poliyetilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat -ko- metilmetakrilat) (% 75 MMA)	1733	-	3029-2670	3620-3200

Poli(poliyetilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat), poli(poliyetilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerine ait FT-IR spektrumundaki fonksiyonel gruplar Çizelge 4.6'da verilmiştir. Kopolimerlerin FT-IR spektrumu ise Ekler bölümünde bulunmaktadır.

Çizelge 4.6. Poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat), poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin FT-IR spektrumundaki fonksiyonel grupları

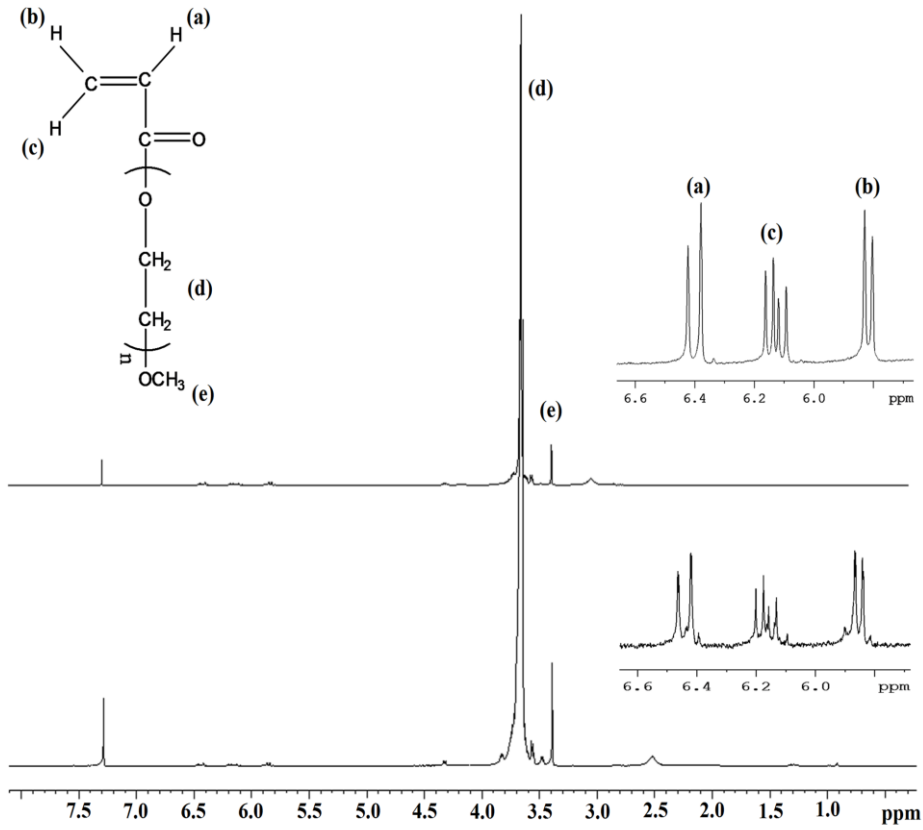
	C=O (cm ⁻¹)	C=C (cm ⁻¹)	-CH ₂ (cm ⁻¹)	-OH (cm ⁻¹)
Poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat -ko-metilakrilat)				
Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat	1716	1637	3029-2670	3620-3200
Poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat -ko-metilakrilat) (% 25 MA)	1734	-	3029-2670	3620-3200
Poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat -ko-metilakrilat) (% 50 MA)	1741	-	3029-2670	3620-3200
Poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat -ko-metilakrilat) (% 75 MA)	1734	-	3029-2670	3620-3200
Poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat -ko-metilmetakrilat)				
Poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat -ko- metilmetakrilat) (% 25 MMA)	1734	-	3029-2670	3620-3200
Poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat -ko- metilmetakrilat) (% 50 MMA)	1731	-	3029-2670	3620-3200
Poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat -ko- metilmetakrilat) (% 75 MMA)	1734	-	3029-2670	3620-3200

4.2. NMR Analizleri

Bu çalışmada ^1H NMR spektrumları Bruker 400 MHz model NMR spektrofotometresi kullanılarak elde edildi. ^1H NMR spektrumları sentezlenen homopolimer ve kopolimerlerin döteryumlu kloroform (CDCl_3) çözeltisi içerisinde çözülerek ve karşılaştırma maddesi olarak %5'lik tetrametil silan (TMS, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) çözeltisi kullanılarak alındı. Monomerde bulunan karbonlar arasında bulunan çift bağın homopolimerlerde ve kopolimerlerde bulunmaması ya da eser miktarda bulunmasıyla kopolimer sentezinin gerçekleştiği ispatlandı.

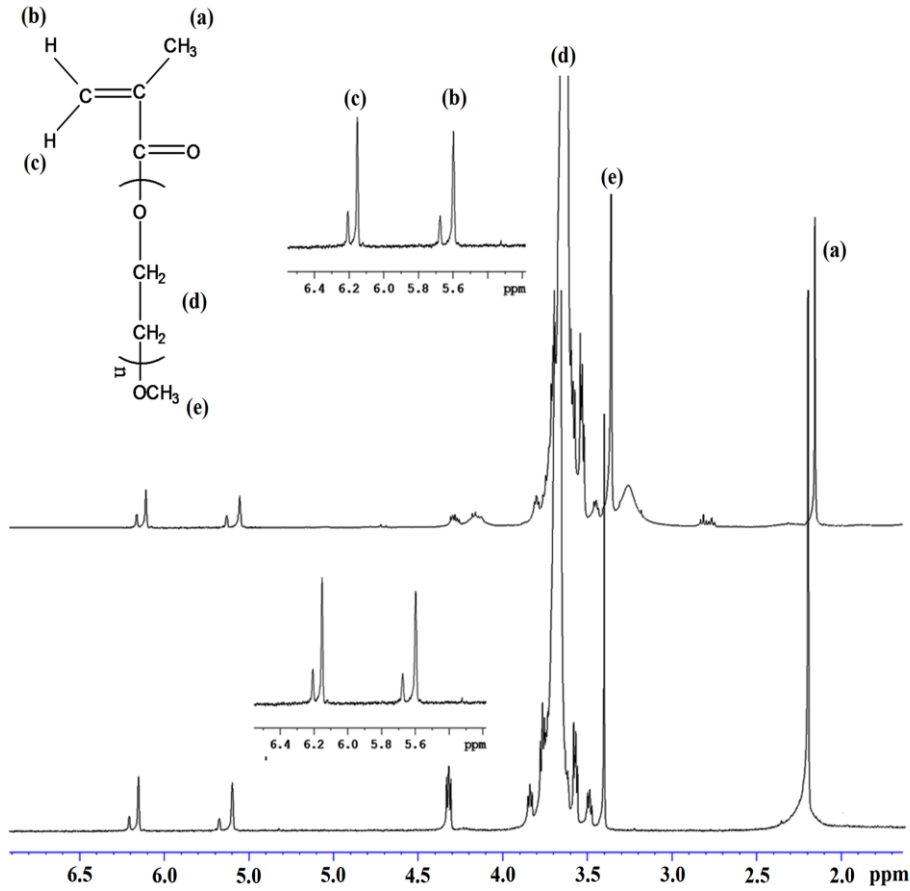
4.2.1. Poli(etilen glikol) monometileter akrilat ve Poli(etilen glikol) monometileter metakrilat Monomerlerine Ait ^1H NMR Spektrumları

Şekil 4.5'de poli(etilen glikol) monometileter (750 ve 1900 g/mol) akrilat monomerlerine ait ^1H NMR spektrumları verilmiştir. 5,8-6,4 ppm aralığında görülen pikler $\text{C}=\text{C}$ çift bağındaki üç farklı protona aittir. 3,5-4,0 ppm aralığında görülen pik monomerde bulunan $-\text{CH}_2$ grubundaki protonlara aittir. 3,4 ppm'deki pik ise $-\text{OCH}_3$ uç grubundaki protonlara aittir.



Şekil 4.5. Poli(etilen glikol) monometileter (750, 1900 g/mol) akrilat monomerlerine ait ¹H NMR spektrumları

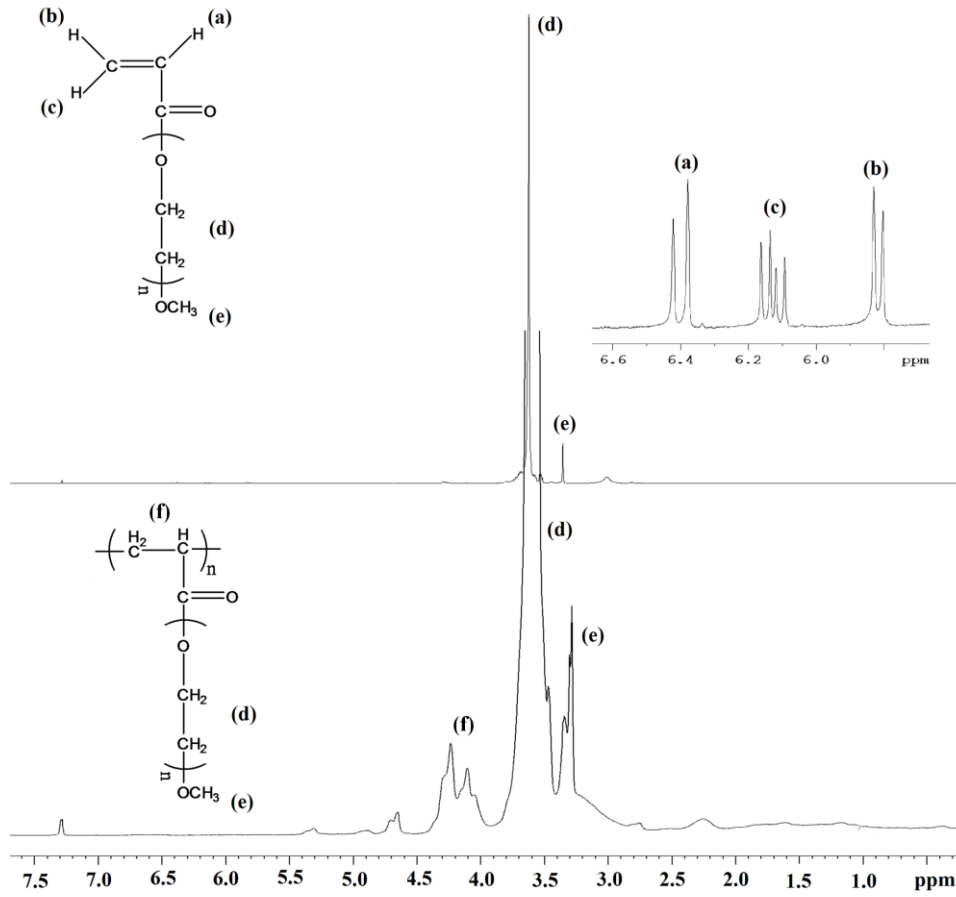
Poli(etilen glikol) monometileter (750 ve 1900 g/mol) metakrilat monomerlerine ait ¹H NMR spektrumları Şekil 4.6'da verilmiştir. C=C çift bağındaki iki farklı protona ait olan pikler 5,6-6,2 ppm arasında yer almıştır. 2,2 ppm'deki pik C=C çift bağına bağlı -CH₃ grubundaki protonlara aittir. 3,5-4,0 ppm arasına düşen pik monomerde bulunan -CH₂ grubundaki protonlara aittir. Metoksi grubun protonlarına ait pikler 3,4 ppm'de görülmüştür.



Şekil 4.6. Poli(etilen glikol) monometileter (750, 1900 g/mol) metakrilat monomerlerine ait ^1H NMR spektrumları

4.2.2. Poli(poli(etilen glikol) monometileter akrilat) ve Poli(poli(etilen glikol) monometileter metakrilat) Homopolimerlerine Ait ^1H NMR Spektrumları

Şekil 4.7’de poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomeri ve sentezlenen poli(poli(etilen glikol) monometileter akrilat) homopolimerine ait ^1H NMR spektrumları birbiri ile kıyaslanmak üzere birlikte verilmiştir. Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomerinde 5,8-6,4 ppm arasında görülen C=C çift bağındaki üç farklı protona ait pikler çift bağların açılması ile elde edilen poli(poli(etilen glikol) monometileter akrilat) homopolimerinde görülmemiştir. 3,5-4,0 ppm arasında görülen pik monomerde ve homopolimerde bulunan tekrarlanan yan daldaki etilen glikol biriminde bulunan $-\text{CH}_2$ grubun protonlarına aittir. 4,0-4,5 ppm aralığındaki pikler ise homopolimer ana zincirindeki $-\text{CH}_2$ protonlarına aittir. 3,4 ppm’deki pik ise uç $-\text{OCH}_3$ grubu protonlarına aittir.



Şekil 4.7. Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomeri ve poli(polietilen glikol monometileter akrilat) homopolimerine ait ^1H NMR spektrumları

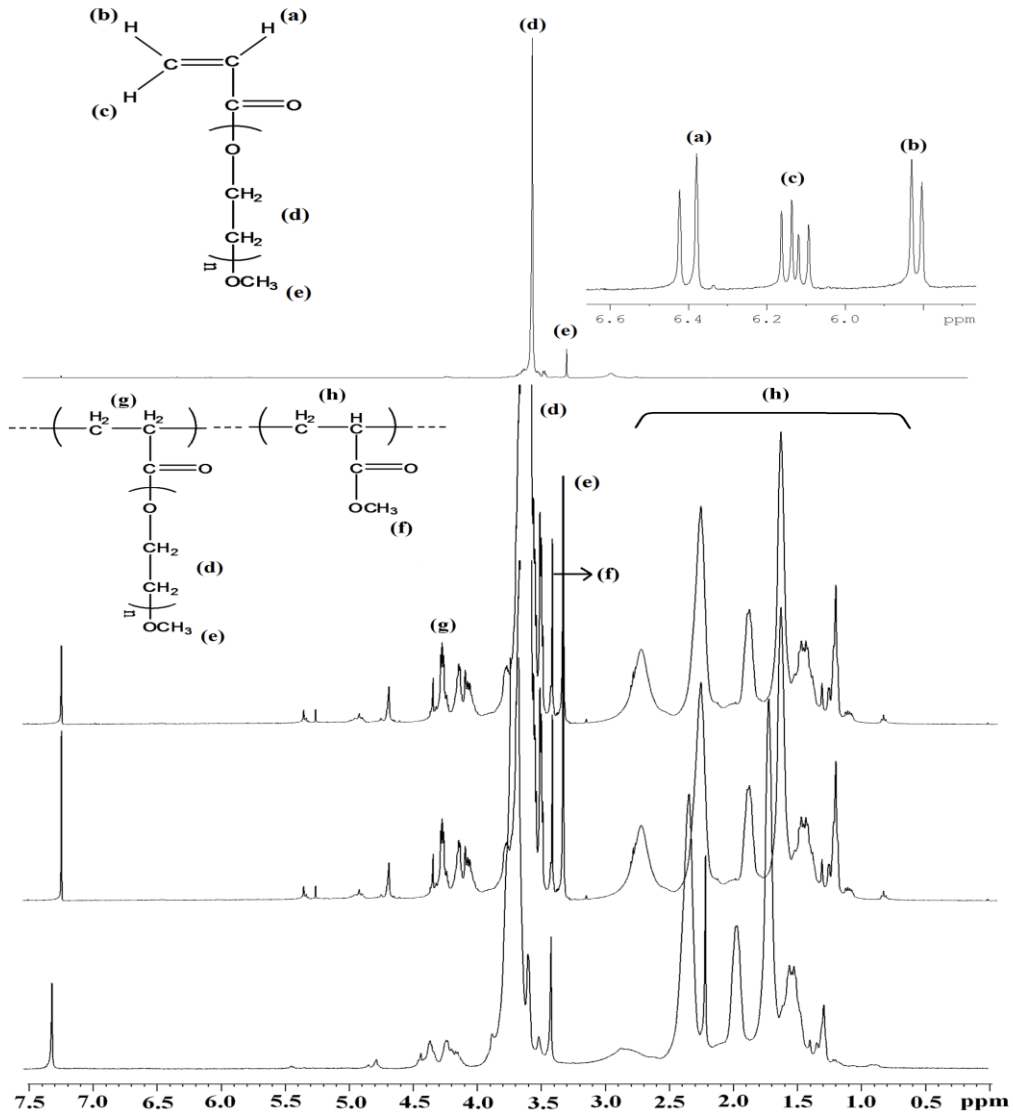
Poli(polietilen glikol monometileter (750 ve 1900 g/mol) akrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter (750 ve 1900 g/mol) metakrilat) homopolimerlerinin ^1H NMR spektrumlarındaki fonksiyonel gruplara ait kimyasal kayma değerleri çizelge 4.7'de verilmiştir. Homopolimerlere ait ^1H NMR spektrumları ise Ekler bölümünde verilmektedir.

Çizelge 4.7. Poli(poli(etilen glikol monometileter akrilat) ve poli(poli(etilen glikol monometileter metakrilat) homopolimerlerinin ¹H NMR spektrumları

	Protonun bağlı olduğu grup	Kimyasal kayma değeri (ppm)
Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat	$H_2C=CH-$	5,8-6,4
	$-CH_2$ (yan daldaki)	3,5-4,0
	$-OCH_3$	3,4
Poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat)	$-CH_2$ (ana zincirdeki)	4,0-4,5
	$-CH_2$ (yan daldaki)	3,5-4,0
	$-OCH_3$	3,4
Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat	$H_2C=CH-$	5,8-6,4
	$-CH_2$ (yan daldaki)	3,5-4,0
	$-OCH_3$	3,4
Poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat)	$-CH_2$ (ana zincirdeki)	4,0-4,5
	$-CH_2$ (yan daldaki)	3,5-4,0
	$-OCH_3$	3,4
Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) metakrilat	$H_2C=CCH_3-$	5,6-6,2
	$H_2C=CCH_3-$	2,2
	$-CH_2$ (yan daldaki)	3,5-4,0
	$-OCH_3$	3,4
Poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat)	$-CH_2$ (ana zincirdeki)	4,0-4,5
	$H_2C=CCH_3-$	2,2
	$-CH_2$ (yan daldaki)	3,5-4,0
	$-OCH_3$	3,4
Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat	$H_2C=CCH_3-$	5,6-6,2
	$H_2C=CCH_3-$	2,1
	$-CH_2$ (yan daldaki)	3,5-4,0
	$-OCH_3$	3,4
Poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat)	$-CH_2$ (ana zincirdeki)	4,0-4,5
	$H_2C=CCH_3-$	2,2
	$-CH_2$ (yan daldaki)	3,5-4,0
	$-OCH_3$	3,4

4.2.3. Poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilakrilat), Poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat), Poli(polietilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilakrilat) ve Poli(polietilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilmetakrilat) Kopolimerlerine Ait NMR Spektrumları

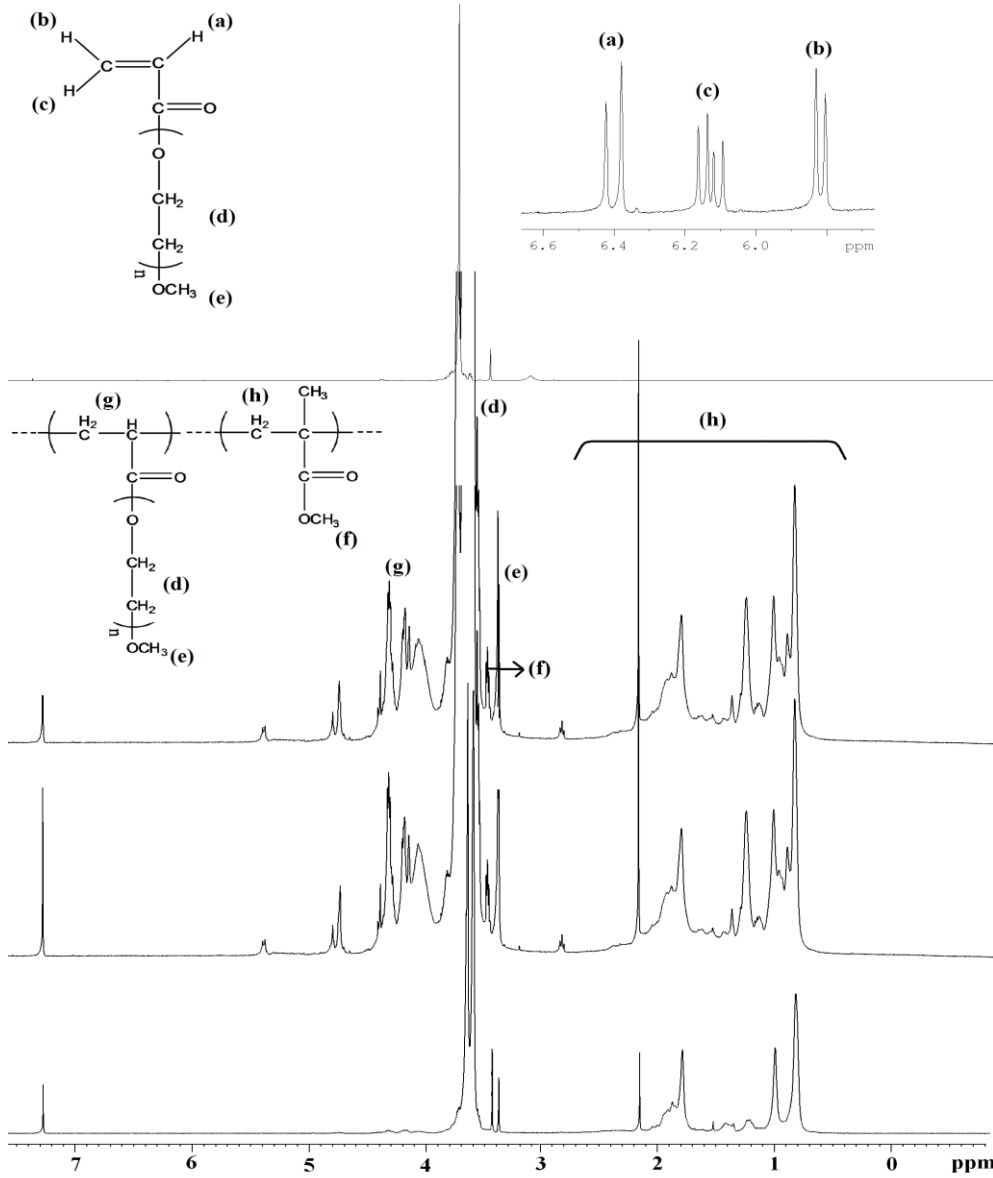
Şekil 4.8’de poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomeri ve poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomerine farklı oranlarda (sırası ile % 25, % 50 ve % 75) metil akrilat eklenmesi ile elde edilen poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilakrilat) kopolimerlerine ait ^1H NMR spektrumları verilmiştir. Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomerinde 5,8-6,4 ppm aralığında C=C çift bağındaki üç farklı protona ait pikler, sentezlenen poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilakrilat) kopolimerinde polimerleşme nedeniyle kaybolmuştur. 3,5-4,0 ppm arasındaki pik monomerde ve komopolimerde bulunan tekrarlanan yan daldaki etilen glikol birimindeki $-\text{CH}_2$ grubu protonlarına aittir. 4,0-4,5 ppm aralığındaki pikler ise komopolimerin poli(polietilen glikol monometileter akrilat) tekrarlanan biriminin ana zincirindeki $-\text{CH}_2$ grubu protonlarından kaynaklanmıştır. 3,4-3,5 ppm aralığında görülen iki pik ise kopolimerlerdeki farklı kimyasal çevreye sahip iki farklı $-\text{OCH}_3$ uç grubu protonlarına aittir. 1,5-2,5 ppm arasında yer alan çoklu pikler ataktik poli(metil akrilat)’ın protonlarına işaret eder (ataktik polimerde birimlerin yer yer sindiyotaktik ve izotaktik olarak konumlanması mümkündür) (Anonim, 2011).



Şekil 4.8. Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomerine ve poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilakrilat) kopolimerine ait ¹H NMR spektrumları

Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomeri ve poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomerine sırası ile % 25, % 50 ve % 75'lik oranlarda metil metakrilat eklenmesi ile elde edilen poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilakrilat) kopolimerlerin ait ¹H NMR spektrumları Şekil 4.9'da verilmiştir. Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomerinde 5,8-6,4 ppm arasında görülen C=C çift bağındaki üç farklı protona ait pikler, sentezlenen poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerinde görülmemiştir. 3,5-4,0 ppm arasına düşen pik monomerde ve kopolimerde bulunan tekrarlanan yan daldaki etilen glikol biriminde bulunan -CH₂ grubu protonlarının pikidir. 4,0-4,5 ppm aralığındaki

pikler ise komopolimerin poli(poli(etilen glikol monometileter akrilat) tekrarlanan biriminin ana zincirindeki $-\text{CH}_2$ protonlarından kaynaklıdır. 3.4-3.5 ppm'de görülen iki pik ise kopolimerlerdeki farklı kimyasal çevreye sahip iki farklı metoksi grubunun protonlarına aittir. 0.9-2.2 ppm arasında yer alan çoklu pikler ataktik poli(metil metakrilat)'ın protonlarına işaret etmektedir (Anonim, 2011).



Şekil 4.9. Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomerine ve poli(poli(etilen glikol monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerine ait ^1H NMR spektrumları

Poli(etilen glikol) monometileter (750 ve 1900 g/mol) akrilat monomeri, poli(poli(etilen glikol monometileter (750 ve 1900 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) ve poli(poli(etilen glikol

monometileter metakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin ^1H NMR spektrumlarındaki fonksiyonel gruplara ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.8'de verilmiştir. Benzer kimyasal kayma değerlerine sahip poli(poli(etilen glikol) monometileter (750 ve 1900 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat) ve poli(poli(etilen glikol) monometileter (750 ve 1900 g/mol) metakrilat-ko-metil metakrilat) kopolimerlerine ait ^1H NMR spektrumları ekler bölümünde verilmiştir

Çizelge 4.8. Poli(poli(etilen glikol) monometileter akrilat-ko-metilakrilat) ve poli(poli(etilen glikol) monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin ^1H NMR spektrumları

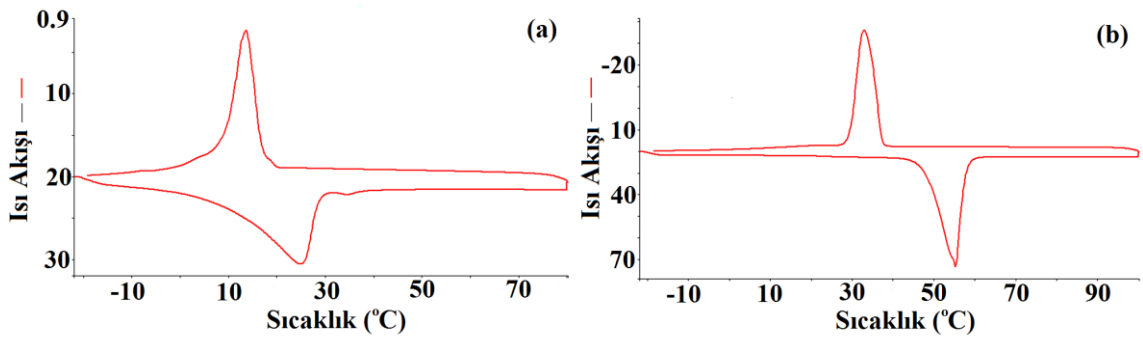
	Protonun bağlı olduğu grup	Kimyasal kayma değeri (ppm)
Poli(etilen glikol) monometileter (750 ve 1900 g/mol) akrilat	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$	5,8-6,4
	$-\text{CH}_2$ (yan daldaki)	3,5-4,0
	$-\text{OCH}_3$	3,4
Poli(poli(etilen glikol) monometileter (750 ve 1900 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (% 25, % 50, % 75 MA)	$-\text{CH}_2$ poli(poli(etilen glikol) monometileter akrilat) bloğunun ana zincirdeki)	4,0-4,5
	$-\text{CH}_2$ (yan daldaki)	3,5-4,0
	$-\text{OCH}_3$	3,4 ve 3,5
	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ (ataktik PMA)	1,5-2,5
Poli(poli(etilen glikol) monometileter (750 ve 1900 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (% 25, % 50, % 75 MMA)	$-\text{CH}_2$ poli(poli(etilen glikol) monometileter akrilat) bloğunun ana zincirdeki)	4,0-4,5
	$-\text{CH}_2$ (yan daldaki)	3,5-4,0
	$-\text{OCH}_3$	3,4 ve 3,5
	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ (ataktik PMMA)	0,9-2,2

4.3. DSC Analizleri

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

4.3.1. Poli(etilen glikol) monometileter (750 ve 1900 g/mol) Polimerlerinin DSC Analizi

Şekil 4.10'da (a) 750, (b) 1900 g/mol molekül ağırlığındaki poli(etilen glikol) monometileter polimerinin DSC eğrileri sunulmuştur. Elde edilen bulgular ise Çizelge 4.9'da verilmiştir. Çizelge 4.9'dan de anlaşılacağı gibi poli(etilen glikol) monometileterin (750 g/mol) erime ve katılaşma entalpileri arasında 10.64 J/g 'lük bir fark var iken 6.05 °C'lik bir aşırı soğuma davranışı meydana gelmiştir. Bu fark poli(etilen glikol) monometileterde (1900 g/mol) yerini 20.8 J/g ve yaklaşık 10.77 °C'lik bir aşırı soğuma davranışına bırakmıştır. Aşırı soğuma davranışı PEG için alışlagelmiş bir durum olsa da farkın fazla olması istenilen bir durum değildir. Bu fark molekül kütlesi arttıkça artmaktadır. Ne var ki aşırı soğumadaki yüksek farklılığa rağmen poli(etilen glikol) monometileterin sahip olduğu yüksek entalpi değeri enerji depolama için iyi bir tercih sebebidir.



Şekil 4.10. Poli(etilen glikol) monometileter (750 ve 1900 g/mol) polimerlerinin DSC eğrileri

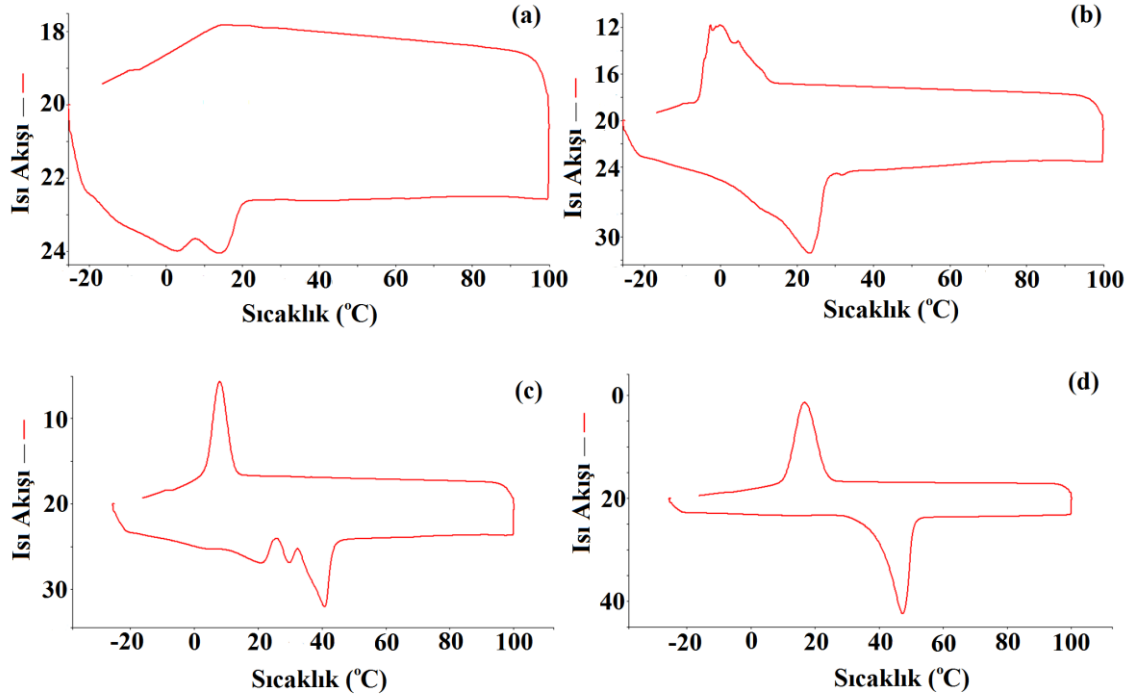
Çizelge 4.9. Farklı molekül kütleli poli(etilen glikol) monometileter polimerlerinin DSC verileri

	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Entalpisi (J/g)	Katılma Sıcaklığı (T)	Katılma Entalpisi (J/g)
PEGmonometileter 750	10.88	107.63	16.93	-118.27
PEGmonometileter 1900	48.13	208.62	37.36	-187.82

4.3.2. Poli(polietilen glikol monometileter akrilat) ve Poli(polietilen glikol monometileter metakrilat) Homopolimerlerin DSC Analizi

Şekil 4.11’de (a) poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat), (b) poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat), (c) poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat) ve (d) poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat) homopolimerinin DSC eğrileri sunulmuştur. Elde edilen bulgular ise Çizelge 4.10’da verilmektedir. Poli(polietilen glikol monometileter akrilat) (750 g/mol) homopolimerinin DSC eğrisine göre erime piki PEG polimerinde de sıkça görülen ikili formasyonu oluşturken katılma için net biçimde görülen bir pik yerine 2. derece bir geçiş yer almıştır. DSC grafikleri faz geçişlerinin tersinir olup olmadığını belirlemek üzere tekrarlandığından ısıtma yönündeki analizde polimer malzemenin örgü enerjisini aşmak üzere ısı soğurduğu, ancak soğutma sırasında polimerin katı hale izotermal olmayan amorf bölgelerin belli bir sıcaklık aralığı boyunca kristal hale dönerek ısıyı geri saldığı sonucuna ulaşılmıştır. Diğer homopolimerler için katı-katı faz geçiş pikleri elde edilebilmiştir. Çizelge 4.10’dan da görüleceği gibi poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat), poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat) polimerlerine ait faz geçişleri yeterince yüksek ve uygun faz geçiş sıcaklığı değerine sahiptir. Homopolimerler için görülen en yüksek aşırı soğuma poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat) polimeri için 16.48 °C olarak gözlemlenmiştir. Bu fark poli(polietilen glikol monometileter metakrilat) (750 g/mol) homopolimerinde yerini 9.81 J/g ve yaklaşık 5.8 °C’lik bir aşırı soğuma davranışına bırakmıştır. Poli(polietilen glikol monometileter akrilat) (1900 g/mol) homopolimerinde erime ve katılma entalpilerinin arasında 11.56 J/g ‘lük bir fark var iken 1.68 °C’lik bir aşırı soğuma davranışı meydana gelmiştir. Bu fark poli(polietilen glikol monometileter metakrilat) (1900 g/mol) homopolimerinde

yerini 11.30 J/g ve yaklaşık 16.48 °C'lik bir aşırı soğuma davranışına bırakmıştır.



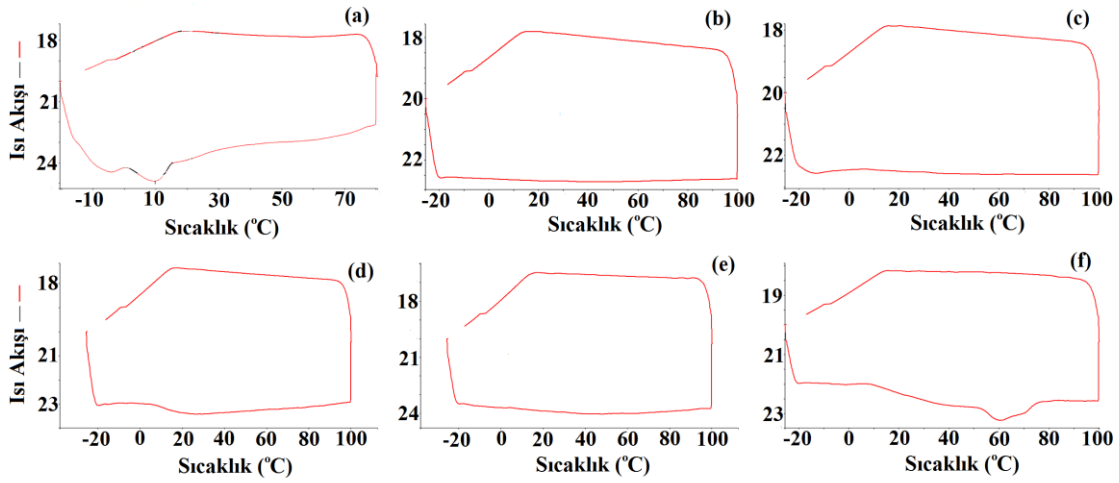
Şekil 4.11. Poli(polietilen glikol monometileter akrilat) (750 ve 1900 g/mol) poli(polietilen glikol monometileter metakrilat) (750 ve 1900 g/mol) homopolimerlerinin DSC spektrumu

Çizelge 4.10. Poli(poli(etilen glikol) monometileter (750 ve 1900 g/mol) akrilat) ve poli(poli(etilen glikol) monometileter (750 ve 1900 g/mol) metakrilat) polimerlerinin DSC verileri

	Isıtma Periyodu Süresince Katı-Katı Faz Geçiş 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(poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat)	15.11	24.75	25.79	
Poli(poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) metakrilat)	7.02	74.14	1.22	-83.95
Poli(poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat)	10.68	36.98	12.46	-48.55
Poli(poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat)	39.57	116.71	23.48	-105.30

4.3.3. Poli(poli(etilen glikol) monometileter akrilat-ko-metilakrilat), Poli(poli(etilen glikol) monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat), Poli(poli(etilen glikol) monometileter metakrilat-ko-metilakrilat) ve Poli(poli(etilen glikol) monometileter metakrilat-ko-metilmetakrilat) Kopolimerlerinin DSC Ölçümleri

Şekil 4.12’de poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomerine farklı oranlarda metil akrilat veya metil metakrilat eklenerek (% 25, 50, 75 MA/MMA) ile hazırlanan poli(poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) ve poli(poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin DSC eğrileri ve elde edilen bulgular Çizelge 4.11’de verilmektedir. Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat monomerinin taşımakta olduğu fonsiyonel poli(etilen glikol) polimerinin molekül ağırlığı kendi başına kristal oluşturmaya yeter büyüklükte değildir. Dolayısı ile ısıtma yönündeki endotermik pik hem akrilat hem de metakrilat yapısında genellikle çok geniş bir aralıkta son derece düşük bir entalpi ile gerçekleşmiştir. Soğuma yönünde ise bütün polimerler için 2. derece geçişler gözlenmiş soğurulan ısı izotermal olmayan biçimde geri salınabilmiştir. DSC grafiklerinden ısı sığasının belli bir sıcaklık değerinin üzerinde önemli ölçüde değişmiştir.



Şekil 4.12. Poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (%25-50-75 MA) ve poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (%25-50-75 MMA) kopolimerlerinin DSC eğrileri

Çizelge 4.11. Poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (%25-50-75 MA) ve poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (%25-50-75 MMA) kopolimerlerinin DSC verileri

	Isıtma Periyodu Süresince Katı-Katı Faz Geçişinin Başladığı Sıcaklık (°C)	İkinci Dereceden Geçiş Sıcaklığı (°C)
Poli(poli(etilen glikol monometileter akrilat-ko-metilakrilat) (%25 MA)	1.05	20.12
Poli(poli(etilen glikol monometileter akrilat-ko-metilakrilat) (%50 MA)	3.48	23.24
Poli(poli(etilen glikol monometileter akrilat-ko-metilakrilat) (%75 MA)	9.89	29.74
Poli(poli(etilenglikol monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat) (%25 MMA)	7.61	35.13
Poli(poli(etilen glikol monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat) (%50 MMA)	9.39	34.14
Poli(poli(etilen glikol monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat) (%75 MMA)	15.88	33.37

Poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat), poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat), poli(polietilen glikol monometileter (750 ve 1900 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat), poli(polietilen glikol monometileter (750 ve 1900 g/mol) metakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinde, poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinde görülen faz geçiş davranışları tekrarlanmış, elde edilen DSC eğrileri Ekler bölümünde verilmiştir. Kopolimerlere ait DSC verileri ise çizelgeler halinde sunulmuştur.

Çizelge 4.12. Poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (%25-50-75 MA) ve poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (%25-50-75 MMA) kopolimerlerinin DSC verileri

	Isıtma Periyodu Süresince Katı-Katı Faz Geçiş Sıcaklığı (°C)	Isıtma Periyodu Süresince Faz Geçiş Entalpisi (J/g)	İkinci Derece Geçiş Sıcaklığı (°C)	Soğutma Periyodu Süresince Faz Geçiş Entalpisi (J/g)
Poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilakrilat) (%25 MA)	29.78	51.68	14.94	-48.73
Poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilakrilat) (%50 MA)	45.27	1.15	31.04	
Poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilakrilat) (%75 MA)	38.49	0.55	26.40	
Poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat) (%25 MMA)	5.20	14.25	32.52	
Poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat) (%50 MMA)	45.32	4.18	31.05	
Poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat) (%75 MMA)	40.99	9.83	38.93	

Çizelge 4.13. Poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat) (%25-50-75 MA) ve poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%25-50-75 MMA) kopolimerlerinin DSC verileri

	Isıtma Periyodu Süresince Katı-Katı Faz Geçiş Sıcaklığı (°C)	Isıtma Periyodu Süresince Faz Geçiş Entalpisi (J/g)	Soğutma Periyodu Süresince Katı-Katı Faz Geçiş Sıcaklığı (°C)
Poli(poli(etilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilakrilat) (%25 MA)	5.18	43.91	36.14
Poli(poli(etilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilakrilat) (%50 MA)	7.05	27.04	30.64
Poli(poli(etilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilakrilat) (%75 MA)	13.84	6.09	30.92
Poli(poli(etilenglikol monometileter metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%25 MMA)	8.20	10.51	21.22
Poli(poli(etilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%50 MMA)	15.51	2.15	26.36
Poli(poli(etilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%75 MMA)	45.55	4.43	2.80

Çizelge 4.14. Poli(poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat) (%25-50-75 MA) ve poli(poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%25-50-75 MMA) kopolimerlerinin DSC verileri

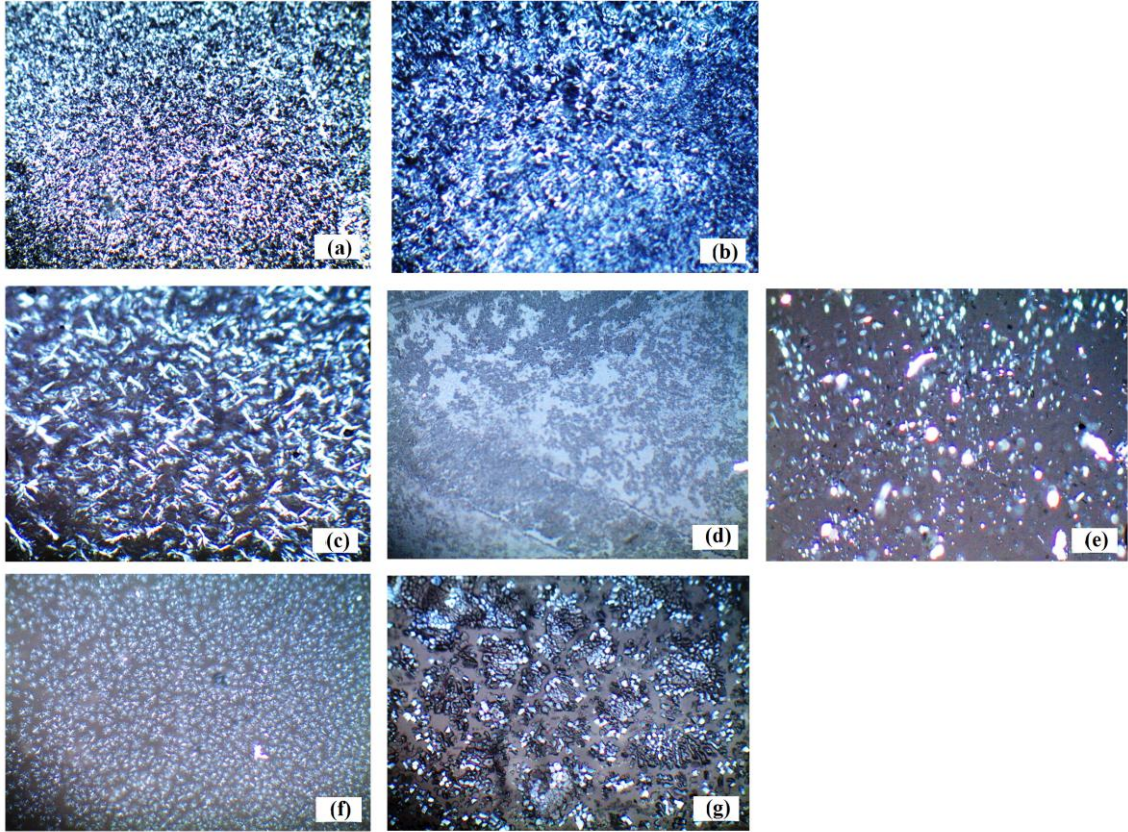
	Isıtma Periyodu Süresince Katı-Katı Faz Geçiş Sıcaklığı (°C)	Isıtma Periyodu Süresince Faz Geçiş Entalpisi (J/g)	Soğutma Periyodu Süresince Katı-Katı Faz Geçiş Sıcaklığı (°C)
Poli(poli(etilen glikol) monometileter metakrilat-ko-metilakrilat) (%25 MA)	37.73	59.81	28.38
Poli(poli(etilen glikol) monometileter metakrilat-ko-metilakrilat) (%50 MA)	36.76	16.47	33.54
Poli(poli(etilen glikol) monometileter metakrilat-ko-metilakrilat) (%75 MA)	36.82	16.12	35.80
Poli(poli(etilen glikol) monometileter metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%25 MMA)	43.42	9.43	30.20
Poli(poli(etilen glikol) monometileter metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%50 MMA)	36.51	44.24	31.78
Poli(poli(etilen glikol) monometileter metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%75 MMA)	31.33	4.04	23.17

4.4. POM Analizleri

Üretilen polimerik KKFDM polimerlerin POM görüntüleri, kullanılan poli(etilen glikol) monometileter polimerlerinin görüntüleri ile kıyaslanmak üzere kaydedilmiştir.

Şekil 4.13'de (a) poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol), (b) poli(poli(etilen glikol) monometileter akrilat) homopolimeri, (c,d,e) poli(poli(etilen glikol) monometileter akrilat-ko-metilakrilat) (%25-50-75 MA) kopolimerleri ve (f,g) poli(poli(etilen glikol) monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat) (%25-50 MMA) kopolimerlerine ait POM görüntüleri verilmiştir. Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) polimerinin görüntüsündeki kristal boyutunun büyük ancak sentezlenen homopolimerlerdeki ve

kopolimerlerdeki kristal boyutunun küçük olması poli(etilen glikol) monometileter polimerinin metil akrilat veya metil metakrilat tekrarlanan birimlerin aradaki mesafeyi açması nedeniyle daha kısa örgüler oluşturması ile açıklanabilir. Ayrıca (b) poli(polietilen glikol monometileter akrilat) homopolimeri, (c,d,e) poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilakrilat) (% 25-50-75 MA) kopolimerleri ve (f,g) poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat) (%25-50 MMA) kopolimerlerinde kristal boyutundaki değişme kristal yapının önemli ölçüde değişime uğradığı anlaşılmaktadır. Poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat) (% 75 MMA) kopolimerine ait POM görüntüsü faz geçişinin düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi ve POM altında sıcaklık kontrolünün sağlanamaması dolayısı ile kaydedilememiştir.



Şekil 4.13. (a) Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol), (b) poli(polietilen glikol monometileter akrilat) homopolimeri, (c,d,e) poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilakrilat) (% 25-50-75 MA), (f,g) poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat) (%25-50 MMA) kopolimerlerine ait POM görüntüleri

Poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat), poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat), poli(polietilen glikol monometileter (750 ve 1900 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter (750 ve 1900 g/mol) metakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerleri ve poli(polietilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin POM görüntüleri poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) polimerine benzer şekilde seyretmiştir. Kaydedilen POM görüntüleri ise Ekler bölümünde verilmiştir.

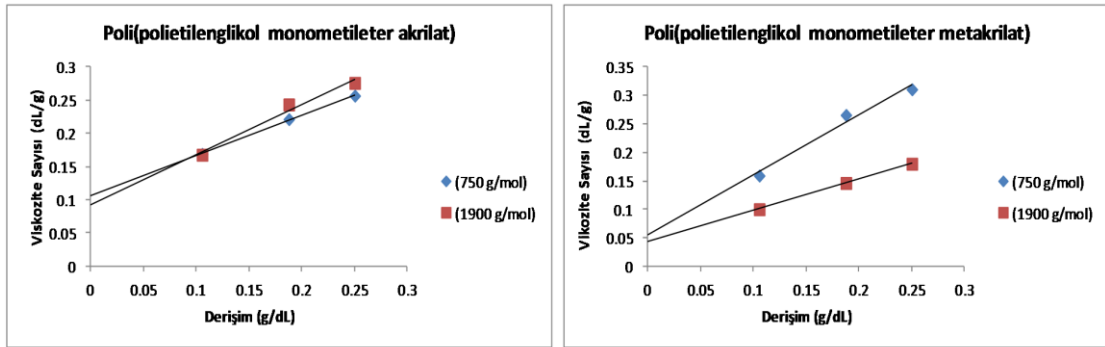
4.5. Seyreltik Çözelti Viskozimetresi Ölçümleri

Bu çalışmada sentezlenen homopolimer ve kopolimerlerin viskozite ölçümleri homopolimer ve kopolimer numunelerinin kloroform çözücüsü içindeki seyrek çözeltilerinin zamana karşı akış hızlarının ölçülmesiyle gerçekleştirilmiştir. Molekül ağırlıklarının hesaplanmasında kloroform çözücüsünün 25 °C'deki $K=3,4 \times 10^{-5}$ (100 mL/g) ve $\alpha=0,83$ değerleri kullanılmıştır.

4.5.1. Poli(polietilen glikol monometileter akrilat) ve Poli(polietilen glikol monometileter metakrilat) Homopolimerlerinin Seyreltik Çözelti Viskozimetresi Ölçümleri

Şekil 4.14'de poli(polietilen glikol monometileter akrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter metakrilat) homopolimerlerinin poli(etilen glikol) monometil akrilat polimerinin iki farklı molekül ağırlığındaki türevlerinden sentezlenen homopolimerlerinin viskozite sayısı derişim grafikleri incelendiğinde poli(etilen glikol) monometil akrilat homopolimerlerinin özviskozite dolayısı ile viskozite ortalama molekül ağırlığı değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Akrilat ve metakrilat türü polimerlerin her 2 molekül ağırlığı değeri içinde kendi içersinde birbirine yaklaşık değerler vermesi polimerin türüne has olarak molekül ağırlığı değerinin değıştiğini göstermektedir. Metakrilat polimerlerinin öz viskozite-derişim ilişkisinden daha düşük değerler elde edilmesi metakrilat monomeri için zincir omurgasında daha fazla sterik etkinin beklenmesinden kaynaklanmıştır. Akrilat ve metakrilat polimerlerini kendi içersinde değerlendirdiğimizde ise poli(etilen glikol) monometil eter (750 g/mol) ile üretilen

polimerlerin öz viskozite değerleri poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) kullanılarak üretilen homopolimerlerden daha yüksek olarak tespit edilmiştir. Buradan poli(etilen glikol) monometileter zincir uzunluğunun artmasının polimer molekül ağırlığına negatif etkisi olduğu anlaşılmıştır ki molekül büyüklüğü arttıkça zincir sonunda yer alan çift bağ üzerinden yürüyen polimerizasyonun daha düşük verimle gerçekleşmesi doğal neticedir. Viskozite sayısı derişim grafiklerinin eğim değerleri incelendiğinde poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) ile üretilen monomerlerin homopolimerlerinde daha yüksek değerler görülmektedir. Viskozite ölçümleri ile elde edilen doğrunun eğimi polimer çözücü etkileşimlerinin bir sonucudur. Daha yüksek eğim kloroform çözücüsünün etilen glikol birimleri ile pozitif yönde etkileşmesinin ve etilen glikol birim sayısı arttıkça bu etkileşimin daha da artmasının bir sonucudur.



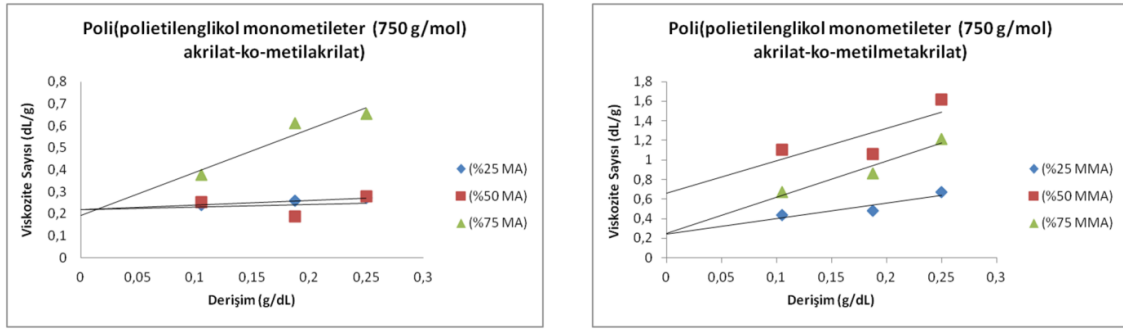
Şekil 4.14. Poli(poli(etilen glikol) monometileter akrilat) ve poli(poli(etilen glikol) monometileter metakrilat) homopolimerlerinin viskozite sayısı-derişim grafiği

Çizelge 4.15. Poli(poli(etilen glikol) monometileter akrilat) ve poli(poli(etilen glikol) monometileter metakrilat) homopolimerlerinin viskozite ortalama molekül ağırlığı

Polimerler	Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı (g/mol)
Poli(poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) akrilat)	16197
Poli(poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) metakrilat)	7123
Poli(poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat)	13709
Poli(poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat)	5324

4.5.2. Poli(poli(etilen glikol monometileter akrilat-ko-metilakrilat), Poli(poli(etilen glikol monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat), Poli(poli(etilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilakrilat) ve Poli(poli(etilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilmetakrilat) Kopolimerlerinin Seyreltik Çözelti Viskozimetresi Ölçümleri

Şekil 4.15'deki grafiklerde poli(poli(etilen glikol monometileter akrilat 750-ko-metil akrilat) ve poli(poli(etilen glikol monometileter akrilat 750-ko-metil metakrilat) kopolimerlerinin viskozite sayısı derişim ilişkileri verilmiştir. Üretilen kopolimerlerden yüzde 75 MMA bileşimli olanı dışında her biri için yaklaşık olarak aynı öz viskozite değerleri elde edilmiştir. PMMA için kullanılan viskozite parametrelerinin yaklaşık sonuç verebileceğini düşünerek hesaplanan Tablo 4.16'da verilen molekül ağırlığı değerlerine göre viskozite ortalama molekül ağırlığı değerleri üretilen kopolimerlerin en az 30000 g/mol ortalama ağırlığa sahip olabilecekleri sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.15. Poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat -ko-metil akrilat) ve poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metil metakrilat) kopolimerlerinin viskozite sayısı derişim grafiği

Çizelge 4.16. Poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metil akrilat) ve poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metil metakrilat) kopolimerlerinin viskozite ortalama molekül ağırlığı

Polimerler	Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı (g/mol)
Poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (%25 MA)	38868
Poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (%50 MA)	38633
Poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (%75 MA)	32976
Poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (%25 MMA)	43680
Poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (%50 MMA)	146349
Poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (%75 MMA)	45957

Kopolimerlerin hesaplanan viskozite ortalama molekül ağırlığı değerlerine bakıldığında poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metil akrilat) ve poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metil metakrilat) kopolimerlerinin viskozite sayısı derişim ilişkilerinin diğer kopolimerler içinde geçerli olduğu görülebilir. Bu polimerlerde de daha yüksek ve daha düşük öz viskozite değerlerinin elde edildiği istisnalar görülmüştür. PMMA için kullanılan viskozite parametrelerinin yaklaşık sonuç verebileceğini düşünerek hesaplanan Tablo 4.17, 4.18 ve 4.19'da verilen molekül ağırlığı değerlerine göre viskozite ortalama molekül ağırlığı değerleri üretilen kopolimerlerin en düşük molekül ağırlığının 30000 g/mol civarında gerçekleştiği görülmüştür.

Çizelge 4.17. Poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metil akrilat) ve poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metil metakrilat) kopolimerlerinin viskozite ortalama molekül ağırlığı

Polimerler	Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı (g/mol)
Poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (%25 MA)	37717
Poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (%50 MA)	113247
Poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (%75 MA)	32076
Poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (%25 MMA)	44794
Poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (%50 MMA)	47831
Poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (%75 MMA)	28716

Çizelge 4.18. Poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metil akrilat) ve poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metil metakrilat) kopolimerlerinin viskozite ortalama molekül ağırlığı

Polimerler	Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı (g/mol)
Poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat) (%25 MA)	57160
Poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat) (%50 MA)	18543
Poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat) (%75 MA)	109923
Poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%25 MMA)	14446
Poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%50 MMA)	45781
Poli(poli(etilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%75 MMA)	54388

Çizelge 4.19. Poli(poliyetilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metil akrilat) ve poli(poliyetilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metil akrilat) kopolimerlerinin viskozite ortalama molekül ağırlığı

Polimerler	Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı (g/mol)
Poli(poliyetilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat) (%25 MA)	13086
Poli(poliyetilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat) (%50 MA)	262047
Poli(poliyetilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat) (%75 MA)	22296
Poli(poliyetilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%25 MMA)	97706
Poli(poliyetilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%50 MMA)	72510
Poli(poliyetilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%75 MMA)	60736

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Mevcut çalışmada, katı-katı faz değişim özelliğine sahip olacağı öngörülen bir seri akrilik homo ve kopolimerlerin, katı-katı faz değişimi sağlayabilen fonksiyonel grupları içeren monomerlerin sentezlenmesi, homo ve kopolimerlerin hazırlanması, monomer ve polimerin yapısal tanımlanma (FT-IR, ¹H-NMR ve seyreltik çözelti viskozitesi) ve ısıl özelliklerinin belirlenmesi (DSC analizi) işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Faz geçiş özelliği sağlaması umulan monomerler; akriloil klorür veya metakriloil klorür bileşiklerinin poli(etilen glikol) monometileter bileşiğinin 750 veya 1900 g/mol molekül ağırlığındaki türleri ile etkileştirilerek üretilmiştir. Bu şekilde üretilen 4 adet monomerin homopolimerleşmesi neticesince elde edilen polimerler katı-katı faz geçiş özelliğine sahip olup ısıtma yönündeki geçişleri izotermal faz dönüşüm çeşitleri olurken, soğutma yönünde daha çok ikincil geçişler (C_p değişimleri) meydana gelmiştir. Sonuç olarak üretilen homopolimerlerin sabit sıcaklıkta faz geçiş ısını soğurduğu ancak ısıyı izotermal olmayan bir yoldan (duyulur ısı olarak) geri saldığı kanaatine erişilmiştir.

Üretilen kopolimerler de ısıl özellikler açısından homopolimerlere benzerdir. Yani soğutma yönünde ikincil geçişler görülmektedir. Burada elde edilen sonuçlar daha evvel yağ asitleri ile fonksiyonlandırılmış monomerlerin homo ve kopolimerlerinde de yer yer izlendiğinden literatürde bulunan diğer polimerik KKFDM'lerden bu yönü ile ayrılmıştır. Mevcut malzemelerin enerji depolama özellikleri diğer başka ısıl analiz yöntemleri ile de çalışıldığı takdirde uygulanabilirliğin ispatlanması mümkün olabilir.

Bu çalışmada kapsamında üretilen polimerler kullanılabilirlik ısıl yönden ve mekanik özellikler yönleriyle daha fazla irdelenmelidir. Ayrıca bu polimerlerin diğer polimerleşme yöntemleri kullanılmak suretiyle üretilip üretilmeyeceklerinin araştırılması bilimsel ve ticari açıdan daha faydalı neticelere ulaşılmasını sağlayabilir.

Bu polimerlerin viskoelastik özelliklerin belirlenmesi ve kompozit yapı içerisinde tamamen kararlı katı olarak üretilebilme imkânının araştırılması, malzemenin denenmesi üretilen materyalin değerlendirilebilmesi bakımından oldukça önemli sonuçlar verebilir.

KAYNAKLAR

- Abhat, A., 1983. Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage materials. *Solar Energy*, 30(4), 313-332.
- Akovağı, G., 1984. Temel ve Uygulamalı Polimer, A.U.F.F. Basımevi, 442 s, Ankara.
- Alay, S., Göde, F., Alkan, C., 2011. Synthesis and thermal properties of poly(*n*-butyl acrylate)/*n*-hexadecane microcapsules using different cross-linkers and their application to textile fabrics. *Journal of Applied Polymer Science*, 120(5), 2821-2829
- Alkan, C., 2010. Katı-katı faz değişim maddeleri, IEA ANNEX 4224 Bordeaux Meeting 2010.
- Alkan, C., Ensari, F.., Kahraman, D., Poly(2-alkyloyloxyethylacrylate) and poly(2-alkyloyloxyethylacrylate-co-methylacrylate) comb-like polymers as novel phase change materials for thermal energy storage. *Journal of Applied Polymer Science*, Baskıda.
- Anonim, 2009. Acryloyl Group. http://en.wikipedia.org/wiki/Acryl_Group. (11.11.2009).
- Anonim, 2009. Poly(Methyl Methacrylate). [http://en.wikipedia.org/wiki/Poly\(Methyl_Methacrylate\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Poly(Methyl_Methacrylate)). (23.11.2009).
- Anonim, 2010. Enerji. <http://www.enerji.gov.tr/index.php?dil=tr&sf=webpages&b=enerji&bn=215&hn=12&nm=384&id=384>; (10.10.2011).
- Anonim, 2011. <http://users.encs.concordia.ca/~woodadam/GCH6101/NMR%20examples.pdf> (01.12.2011)
- Anonim, 2011. BP ve HSBC: Dünyadaki petrole 50 yıl ömür biğiyor. <http://enerjienstitusu.com/2011/05/25/dunyadaki-petrole-50-yil-omur-biciliyor/>; (12.11.2011).
- Anonim, 2011. Methylacrylate. http://en.wikipedia.org/wiki/Methyl_acetate (03.12.2011)
- Anonim, 2011. Methylmethacrylate. http://en.wikipedia.org/wiki/Methyl_methacrylate (03.12.2011)
- Bařtenęelik, A., Paksoy, H.., Öztürk, H.H., 1996. Greenhouse heating with solar energy and PCM storage. *Acta Horticulturae*, 443, 63-70.
- Boan, Y., 2005. Physical Mechanism and Characterization of Smart Thermal Clothing. (PhD Thesis), The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong.
- Buddhi, D., Bansal, N.K., Sawhney, R.L., Sodha, S., 1988,.Solar thermal storage systems using phase change materials. *Int. J. Energy Research*, 12, 547-555.
- Buddhi, D., Sawhney, R.L., 1994. Proceeding Of Thermal Energy Storage And Energy Conversion. School Of Energy And Environmental Studies, February 24–25, Devi Ahilya University. Indore, India.
- Cabeza L.F., Ibanez, M., Sole, C., Roca, J., Nogues, M., 2006. Experimentation with a water tank including a PCM module. *Solar Energy Materials & Solar Cell*, 90(9), 1273-1282.

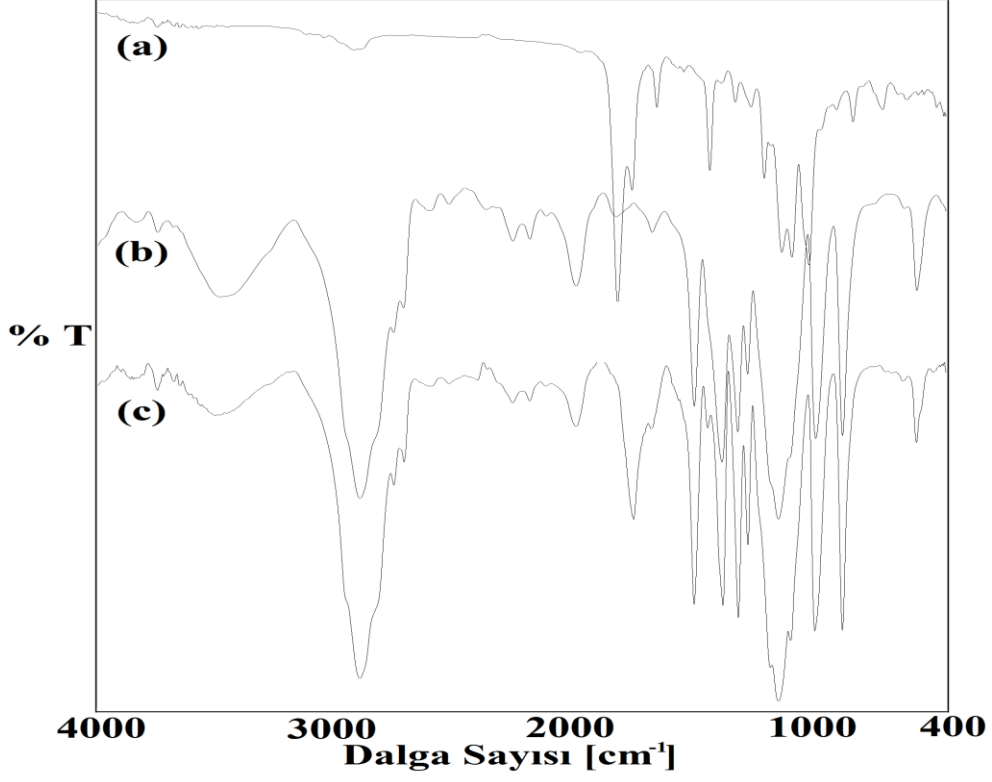
- Cabeza, L.F., Mehling, H., Hiebler, S., Ziegler, F., 2002. Heat transfer enhancement in water when used as PCM in thermal energy storage. *Applied thermal engineering*, 22, 1141-1151.
- Cao, Q., Liu, P., 2006. Hyperbranched polyurethane as novel solid-solid phase change material for thermal energy storage. *European Polymer Journal*, 42, 2931–2939.
- Chow, L.C., Zhong, J.K., Beam, J.E., 1996. Thermal conductivity enhancement for phase change storage media, *Int. Comm. Heat Mass Transfer*, 23, 91-100.
- Çengel, Y., 2003. *Heat Transfer A Pratical Approach (Second Edition)*, Mcgraw-Hill.
- Dimaano, M.N.R., Watanabet, T., 2002. The capric-lauric acid and pentadecane combination as phase change material for cooling applications. *Applied Thermal Engineering*, 22, 365-377.
- Dinçer, G., Dost, S., 1996. A perspective on Thermal Energy Storage Systems for Solar Energy Applications. *International Journal of Energy Research*, 20(6), 547-557.
- Dinçer, İ., Rosen, M.A., 2002. *Thermal energy storage, Systems and applications*. John Wiley & Sons. Chicheser (England).
- Dinçer, İ., 2002. *Thermal Energy Storage And Phase-Change Materials, Course On Porous Media*, 17-21 June, Evora, Portugal.
- Ding E. Y., Li X. F., Li G. K., 2000. Chinese Patent 00117261.1.
- Farid, M.M., Khudhair, A.M., Razack, S.A. K., Al-Hallaj, S., 2004. A review on phase change energy storage: materials and applications. *Eng Conversion & Management*, 45, 1597-1615.
- Farid, M.M., Khudhair, A.M., Razack, S.A.K., Al-Hallaj, S., 2004. A review on phase change energy storage: materials and applications. *Eng Conversion & management*, 45, 1597-1615.
- Feldman, D., Shapiro, M.M., Banu, D., 1986. Organic phase change materials for thermal energy storage. *Solar Energy Mater.* 13, 1-10.
- Fukai, J., Hamada, Y., Morozumi, Y., Miyatake, O., 2002. Effect of carbon-fiber brushes on conductive heat transfer in phase change materials. *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 45, 4781-4792.
- Garg, H. P., Mullick, S. C., Bhargava, A. K., 1985. *Solar Thermal Energy Storage*. Dordrecht, Holland: D. Reidel Publishing Co.
- Gök, Ö., 2005. Faz değıştiren maddelerin destekleyici maddelerde tutuklanması ve termal performansı. (Y. lisans tezi) Çukurova Üniversitesi, Adana
- Guo, Y. G., Liang, X. H., 1999. Phase Transition Properties of Polyethylene Glycole-Cellulose Blends and Their Miscibility Mixed Solvents. *Journal of Macromol Science Physics*, 38(4), 449-459.
- Guo, Y., Tong, Z., Chen, M., Liang, X., 2003. Solution Miscibility and Phase Change Behaviour of a Polyethylene Glycole-Diacetate Cellulose Composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 652–658.
- Hale, D. V., Hoover, M. J., O'neill, M. J., 1971. *Phase Change Materials Hand Book*, Report No. Hrec- 5183-2lmsc-Hrec D225138. Nasa. Marshal Space Flight Center. Alabama.
- Jiang, Y., Ding, E. Y., Li, G. 2002. Study on transition characteristics of PEG/CDA solid-solid phase change materials. *Polymer*, 43, 117–122.

- Kaizawa, A., Kamano, H., Kawai, A., Jozuka, T., Senda, T., Maruoka, N., Okinaka, N., Akiyama, T., 2008. Technical feasibility study of waste heat transportation system using phase change material from industry to city. *ISIJ Int.* 48. 540–548.
- Kakaç, S., Paykoç, E., Yener, Y., 1989. Storage of solar thermal energy. Energy storage systems. NATO ASI Series E: Applied Science. Kluwer Academic Publishers.
- Kenisarin, M., Mahkamov, K., 2007. Solar energy storage using phase change materials. *Renew. Sust. Energy Rev.*, 11, 1913–1965.
- Khudhair, A.M., Farid, M.M., 2004. A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials. *Energy Convers. Manage.*, 45, 263–275.
- Kılıç, A., Öztürk, A., 1983. Güneş Enerjisi, Kipaş Basımevi, 207 s, İstanbul.
- Kurklu, A., 1998. Energy storage applications in greenhouses by means of phase change materials (PCMs): a review. *Renew. Energy*, 13, 89–103.
- Lane, G.A., 1983b. Solar heat storage latent heat material. 2, CRC Pres Inc. Boca Raton/Florida, 450.
- Lane, G.A., 1980. Low temperature heat storage with phase change materials. *Int. J. Ambient Energy*, 1(3), 155-168.
- Lane, G.A., 1983a. Solar heat storage latent heat material. 1, CRC Pres Inc. Boca Raton/Florida, 450.
- Li, G. K., Li, X. F., Jiang, Y., Zeng, M. Z., Ding, E. Y., 2003. Size Effects of Nano-crystalline Cellulose. *Chinese Chemical Letters*, 14(9), 977-978.
- Li, W., Zhang, D., Zhang, T., Wang, T., Ruan, D., Xing, D., Li H., 1999. Study of solid-solid phase change of $(n-C_nH_{2n+1}NH_3)2MCl_4$ for thermal energy storage. *Thermochimica Acta*, 326, 183-186.
- Li, W. D., En-Yong Ding, E. Y., 2007. Preparation and characterization of cross-linking PEG/MDI/PE copolymer as solid–solid phase change heat storage material. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 764–768.
- Mattila, H.R., 2006. *Intelligent Textiles and Clothing*, Woodhead Publishing Limited, 506p. Cambridge.
- Mazman, M., 2000. Güneş Enerjisinin Faz Değiştiren Organik Kimyasallarda Gizli Isı Şeklinde Depolanması (Y. Lisans Tezi), Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Mehling, H., Cabeza, L.F., Hippiel, S., Hiebler, S., 2003. PCM-module to improve hot water heat stores with stratification. *Renewable Energy*, 28(5), 699-711.
- Mehling, H., Hiebler, S., Ziegler, F., 2000. Latent heat storage using a PCM graphite composite material, *Proceedings of TERRASTOCK 2000*, Stuttgart, Germany.
- Mulligan J. C., 1996. Microencapsulated phase-change material suspensions for heat transfer in spacecraft thermal systems. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 33, 278-284.
- O'brien, W.J., 1989. *Dental Materials: Properties and Selection*, 1st ed., Quintessence Publishing Co. Inc., Chicago.
- Özonur, Y., Mazman, M., Paksoy, H.Ö., 2003. Termal Enerji Depolama için Parafinin Mikrokapsüllenmesi. *Türkiye 9. Enerji Kongresi*, İstanbul.
- Özonur, Y., Mazman, M., Paksoy, H.Ö., Evliya, H., 2005. Microencapsulation of Coco Fatty Acid Mixture for Thermal Energy Storage with Phase Change Materials. *International Journal of Energy Research*, 30(10), 741-749.

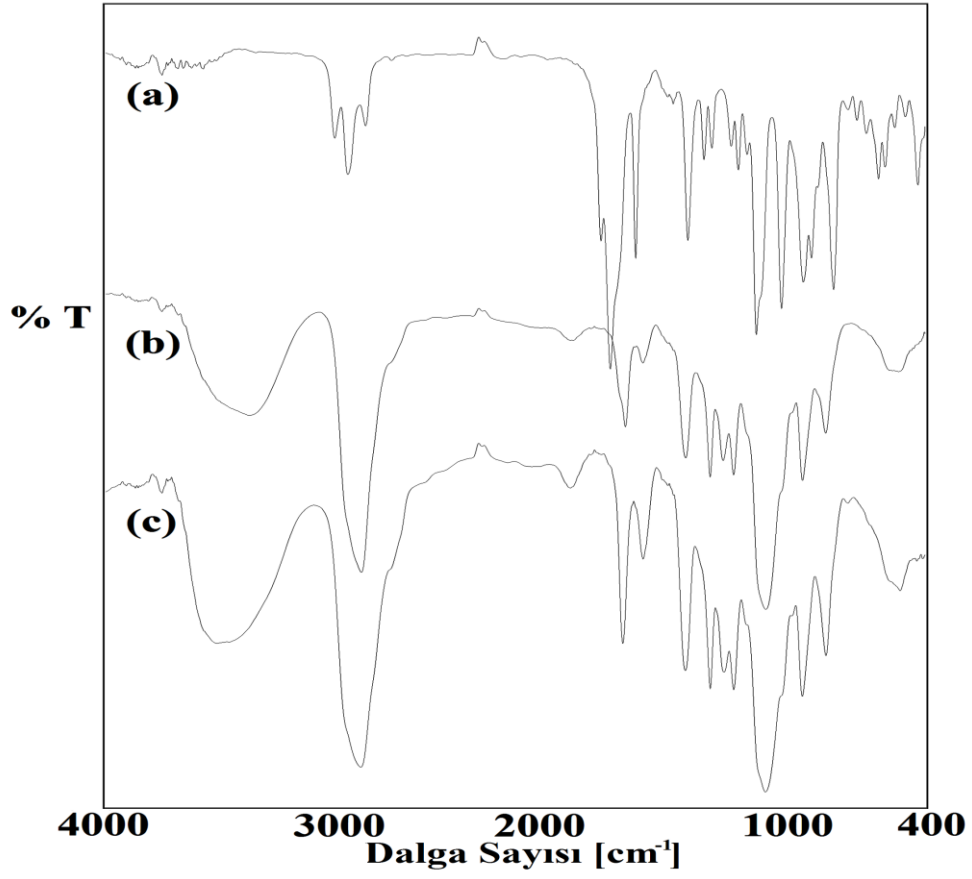
- Paksoy, H.Ö., 1992. Thermal Analysis of Heat Storage Materials and Integrated Heat Pump and Thermal Energy Storage. (Doktora Tezi), Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Paksoy, H.Ö., Mazman, M., 2000. Telekomünikasyon Santrallerinde Termal Enerji Depolamayla Soğutma (Cooling in Telecommunication Stations by TES). Türkiye 8. Enerji Kongresi, 8-12 Mayıs, Cilt 2, 215-226, Ankara.
- Pillai, K.K., Brinkwarth, B.J., 1976. The storage of low grade thermal energy using phase change materials. *Applied Energy*, 2, 205-216.
- Py, X., Olives, R., Mauran, S., 2001. Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material. *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 44, 2727-2737.
- Saçak, M., 2008. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, 525 s, Ankara.
- Sarı, A., Kaygusuz, K., 2001a. Thermal energy storage system using some fatty acids as latent heat energy storage materials. *Energy Sources*, 23, 275-285.
- Sarı, A., 2000. Bazı Yağ Asitleri ve ötektik Karışımlarının Enerji Depolayıcı Madde Olarak Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. (Doktora Tezi), Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat.
- Sarı, A., Alkan, C., Biçer, A., Karaipekli, A., 2011. Synthesis and thermal energy storage characterization of polystyrene-graft-palmitic acid copolymers as solid-solid phase change materials. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, 3195-3201.
- Sarı, A., Kaygusuz, K., 2001b. Thermal Performance of Myristic Acid as a Phase Change Material for Energy Storage Application. *Renewable Energy*, 24, 303-317.
- Sharma, S.D., Sagara, K., 2005. Latent Heat Storage Materials and Systems: A Review. *International Journal of Green Energy*, 2, 1-56.
- Solnit, G.S., 1991. The effect of methyl metacrylate reinforcement with silane-treated and untreated glass fibers. *J Prosthet Dent*, 66(3), 310-314.
- Su, J. C., Liu, P. S., 2006. A novel solid-solid phase change heat storage material with polyurethane blok copolymer structure. *Energy Conversion and Management*, 47(18-19), 3185-3191.
- Vigo T. L., Danna G. F., Bruno J. S. 1999. US P5897952.
- Wang, S.X., Li, Y., Hu, J.Y., Tokura, H., Song, Q.W., 2006. Effect of phase-change material on energy consumption of intelligent thermal-protective clothing. *Polym.Test.*, 25, 580-587.
- Wang, X., Lu, E., Lin, W., Liu, T., Shi, Z., Tang, R., Wang, C., 2000. Heat Storage Performance Of The Binary Systems Neopentyl Glycol/Pentaerythritol And Neopentyl Glycol/Trihydroxy Menthylaminomethane As Solid Phase Change Materials. *Energy Conservation And Management*, 41, 129-134.
- Wang, X., Lu, E., Lin, W., Wang C., 2000. Micromechanism of heat storage in a binary system of two kinds of polyalcohols as a solid-solid phase change material. *Energy Conversion & Management*, 41, 135-144.
- Xiao, M., Feng, B., Gong, K., 2002. Preparation and performance of shape stabilized phase change thermal storage materials with high thermal conductivity. *Energy Conversion and Management*, 43, 103-108.
- Zalba, B., Marin, J. M., Cabeza, L. F., Mehling, H., 2003. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Applied Thermal Engineering*, 23, 251-283.

- Zang, Y.N., Ding, E.Y., 2005. Energy Storage Properties of Phase Change Materials Prepared from PEG/PP, Chinese Chem Lett, 16, 1375-1378.
- Zalimoğlu, A., Can, G., Ersoy, E., Aksu, L., 1993. Diş Hekimliğinde Maddeler Bilgisi, A.Ü. Basımevi, Ankara.

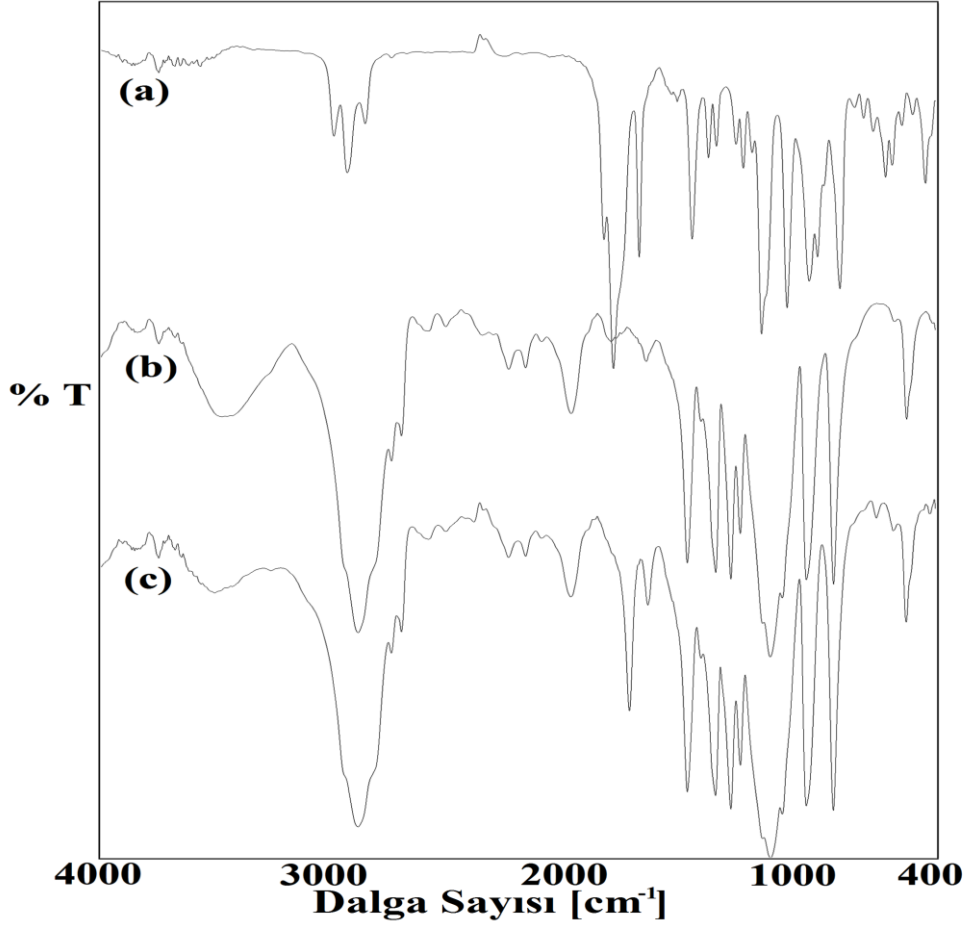
EKLER



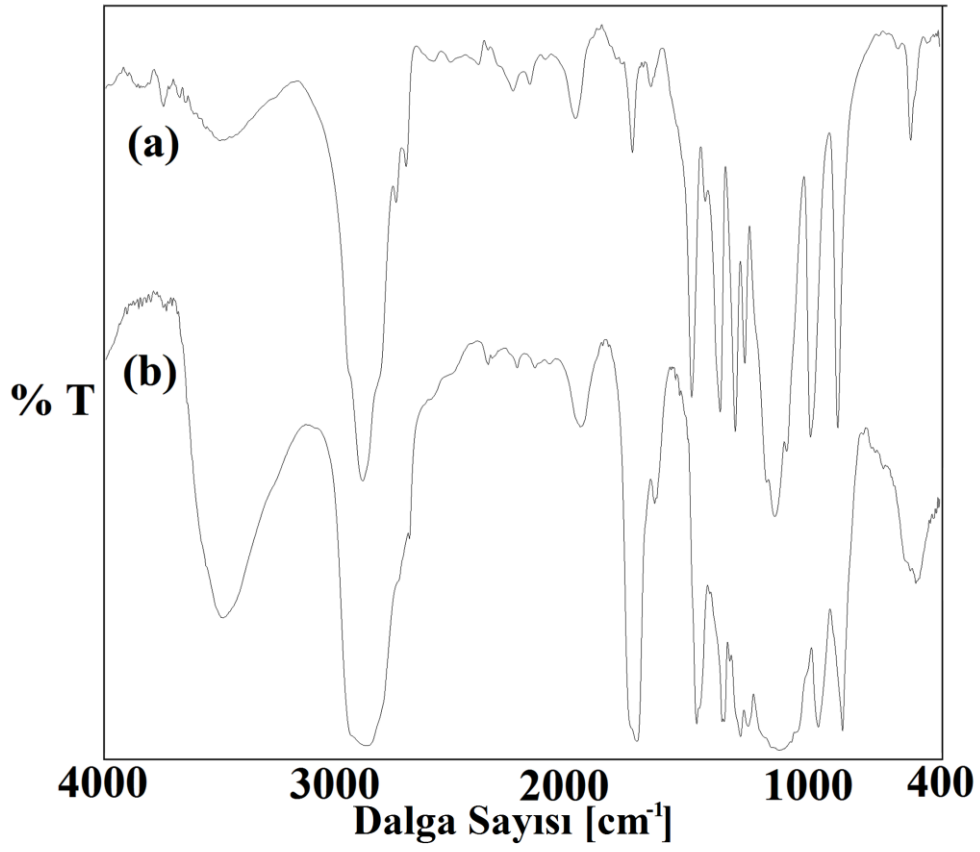
Şekil 7.1. (a) Akriloil klorür, (b) poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol), (c) poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat monomerine ait FT-IR spektrumu



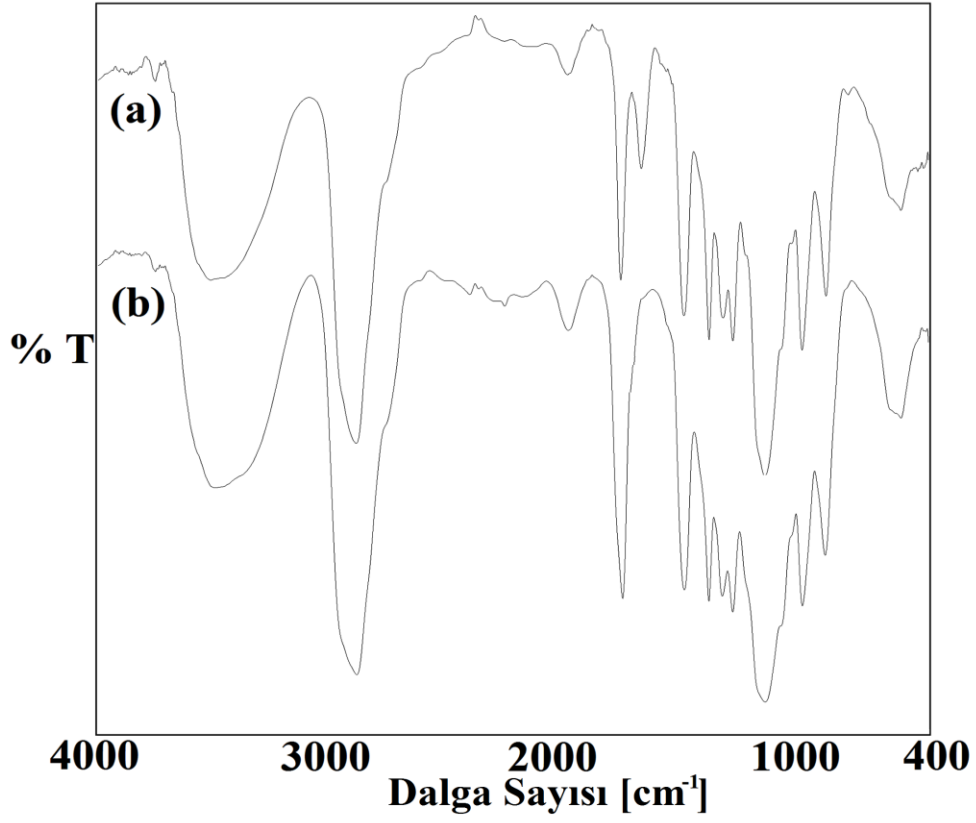
Şekil 7.2. (a) Metakrilil klorür, (b) poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol), (c) poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) metakrilat monomerine ait FT-IR spektrumu



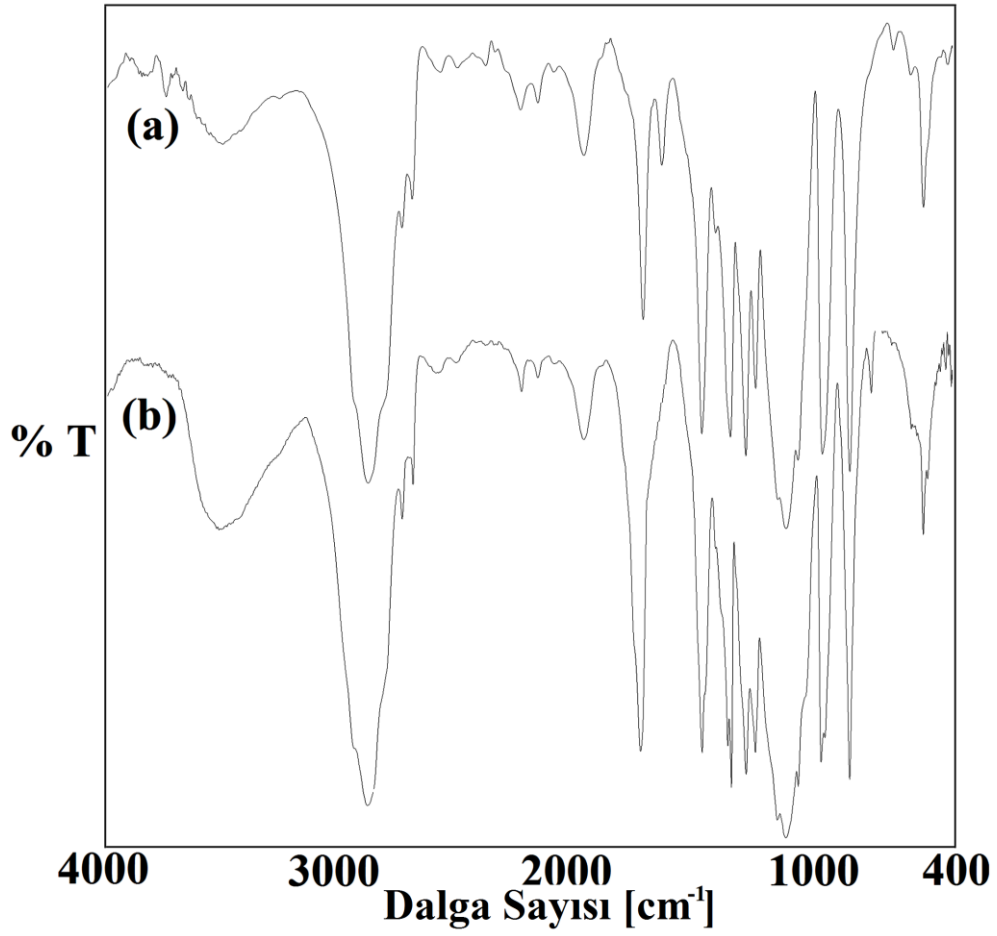
Şekil 7.3. (a) Akriloil klorür, (b) poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol), (c) poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat monomerine ait FT-IR spektrumu



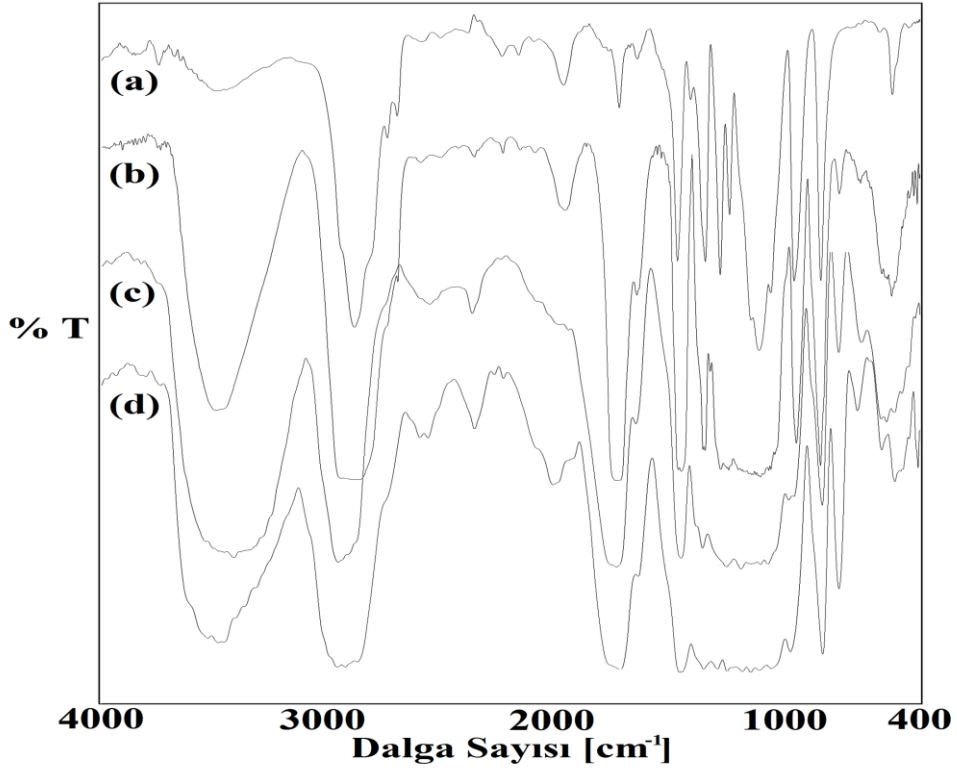
Şekil 7.4. (a) Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat monomeri, (b) poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat) homopolimerine ait FT-IR spektrumu



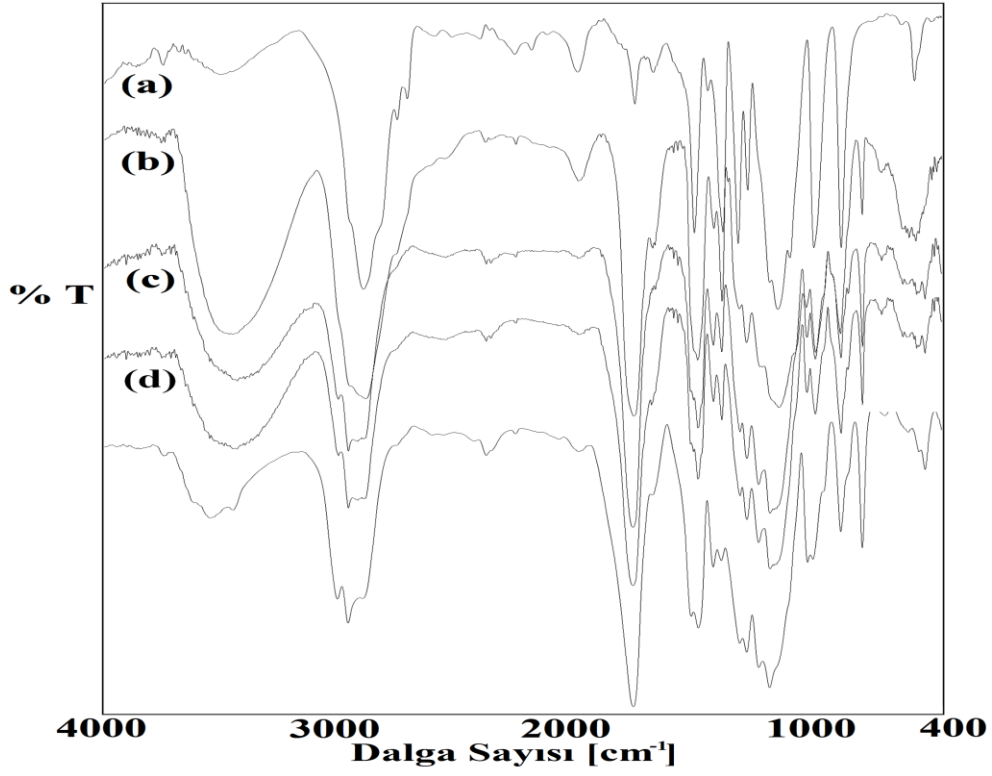
Şekil 7.5. (a) Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) metakrilat monomeri, (b) poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat) homopolimerine ait FT-IR spektrumu



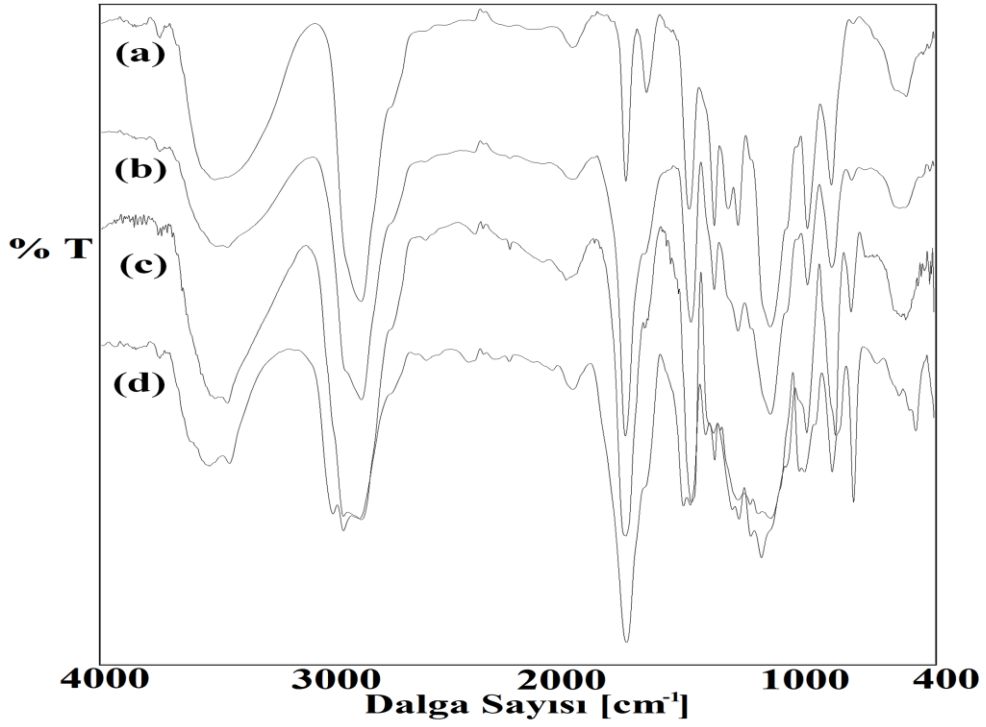
Şekil 7.6. (a) Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat monomeri, (b) poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat) homopolimerine ait FT-IR spektrumu



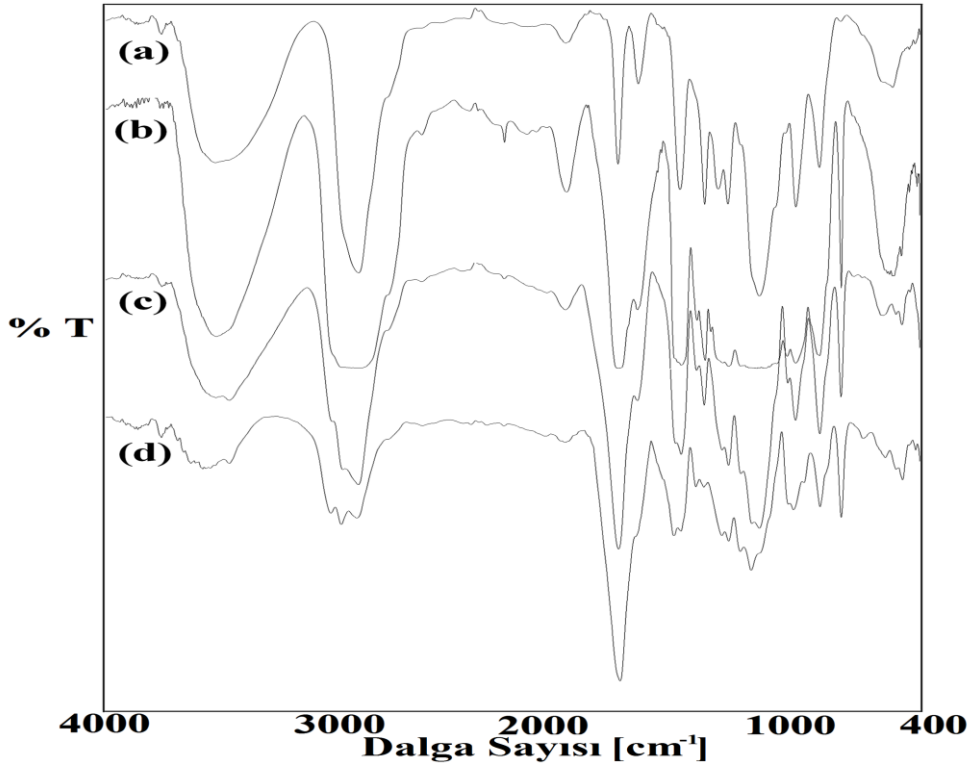
Şekil 7.7. (a) Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat monomeri, (b) poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (%25 MA), (c) poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (%50 MA), (d) poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (%75 MA) polimerlerine ait FT-IR spektrumu



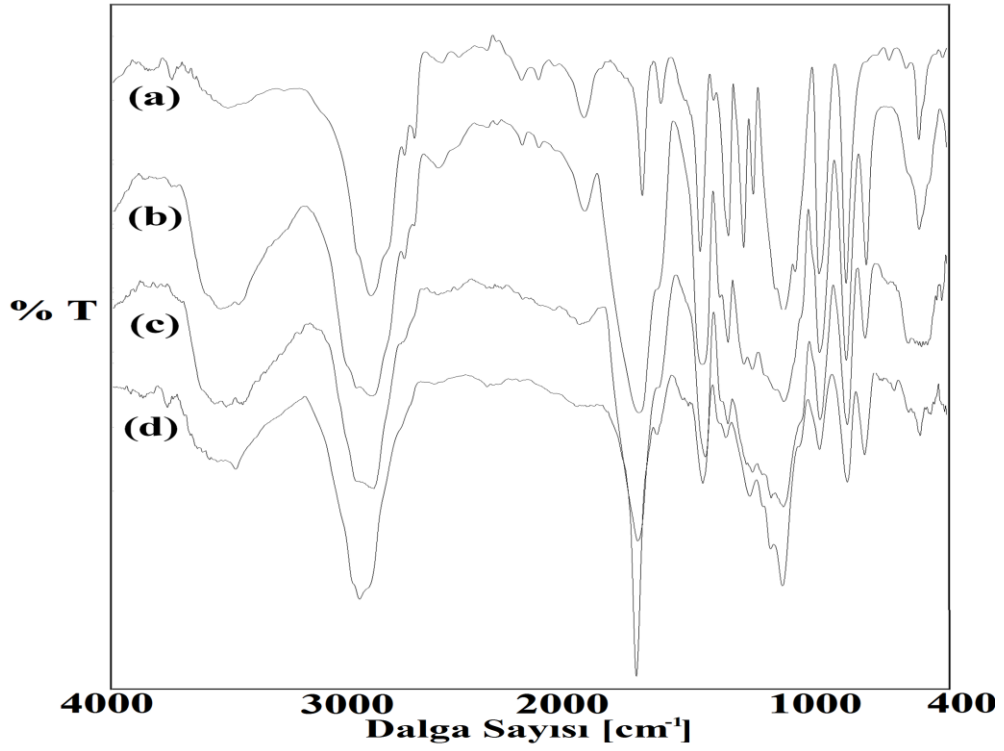
Şekil 7.8. (a) Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat monomeri, (b) poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (%25 MA), (c) poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (%50 MA), (d) poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (%75 MA) polimerlerine ait FT-IR spektrumu



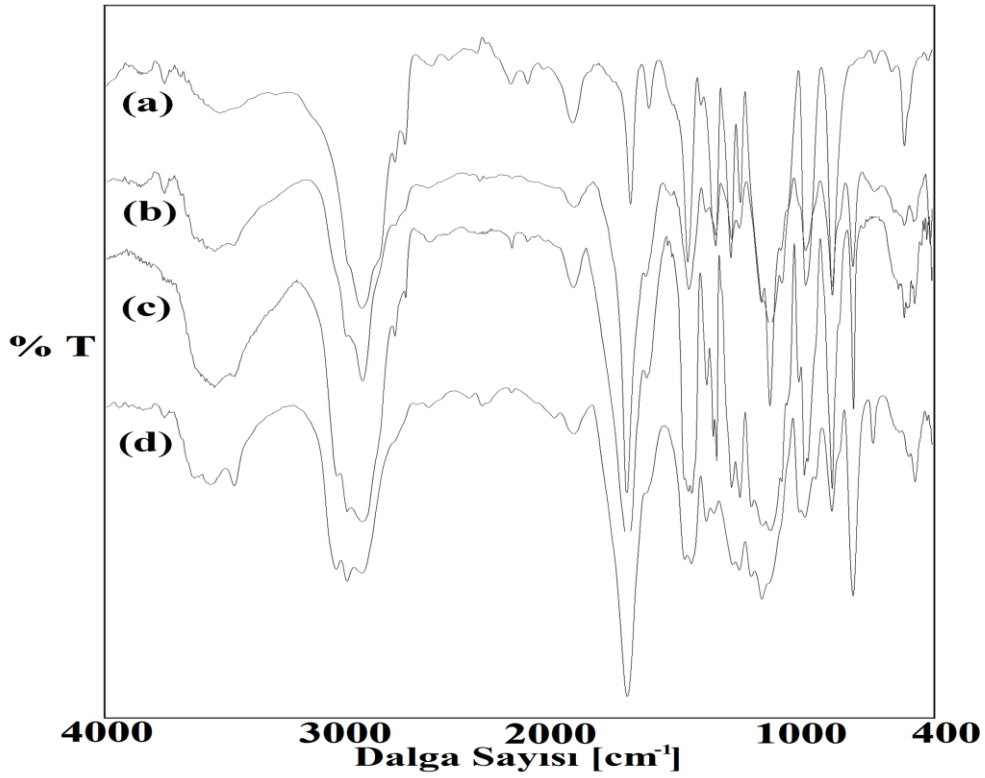
Şekil 7.9. (a) Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat monomeri, (b) poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (%25 MA), (c) poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (%50 MA), (d) poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (%75 MA) polimerlerine ait FT-IR spektrumu



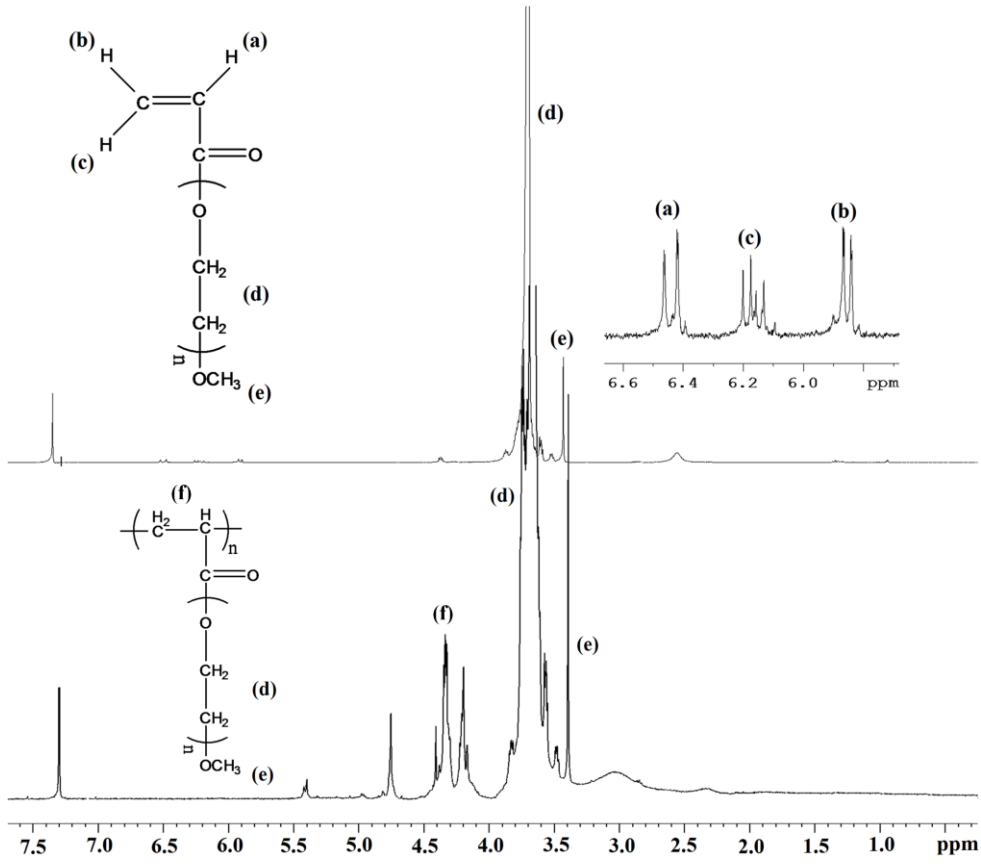
Şekil 7.10. (a) Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat monomeri, (b) poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat) (%25 MA), (c) poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat) (%50 MA), (d) poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat) (%75 MA) polimerlerine ait FT-IR spektrumu



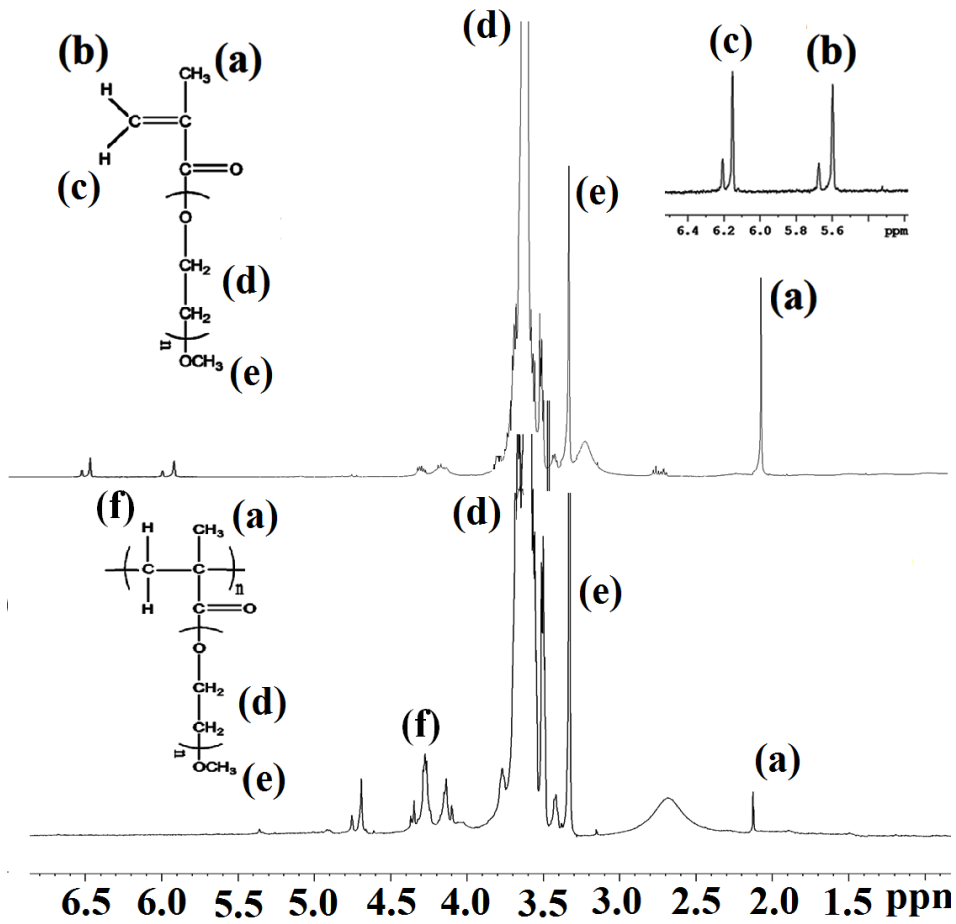
Şekil 7.11. (a) Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat monomeri, (b) poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat) (%25 MA), (c) poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat) (%50 MA), (d) poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat) (%75 MA) polimerlerine ait FT-IR spektrumu



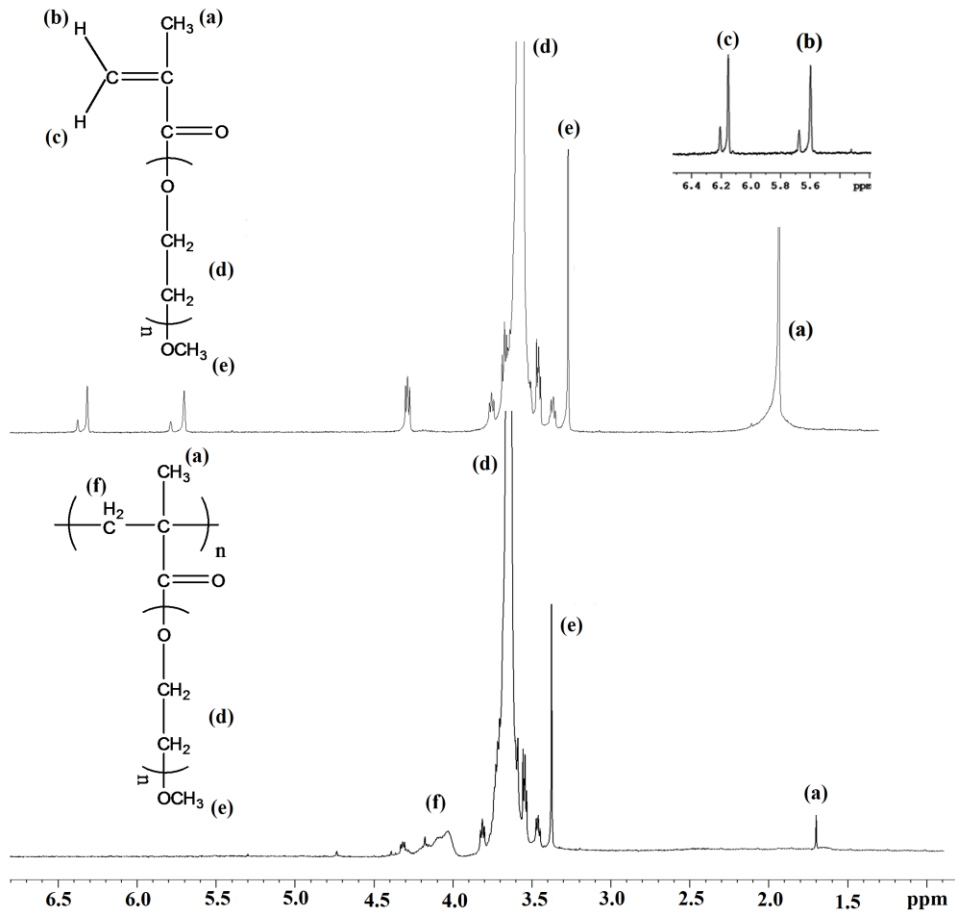
Şekil 7.12. (a) Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat monomeri, (b) poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%25 MA), (c) poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%50 MA), (d) poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%75 MA) polimerlerine ait FT-IR spektrumu



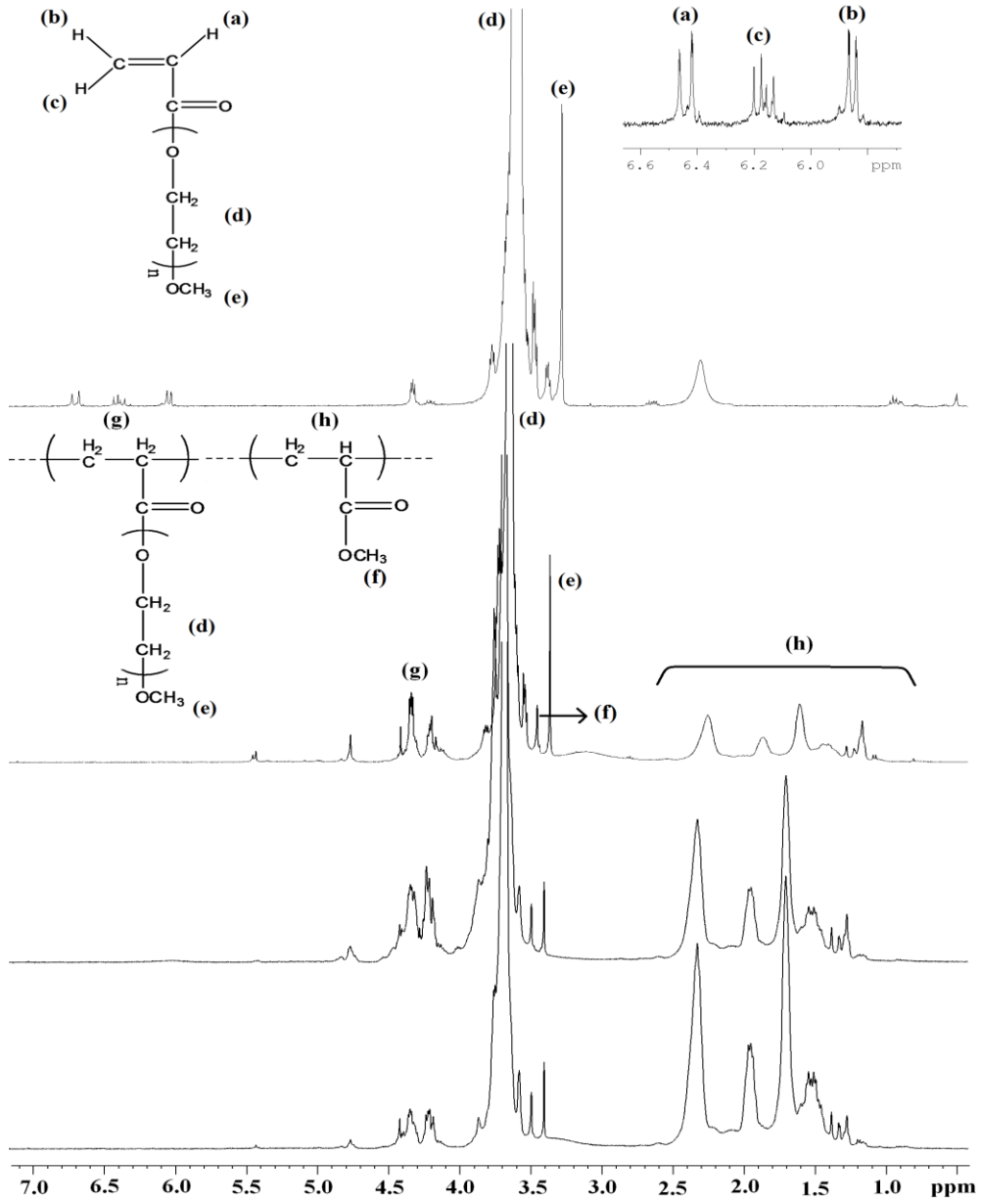
Şekil 7.13. Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat monomeri ve poli(polietilen glikol monometileter akrilat) homopolimerine ait ^1H NMR spektrumları



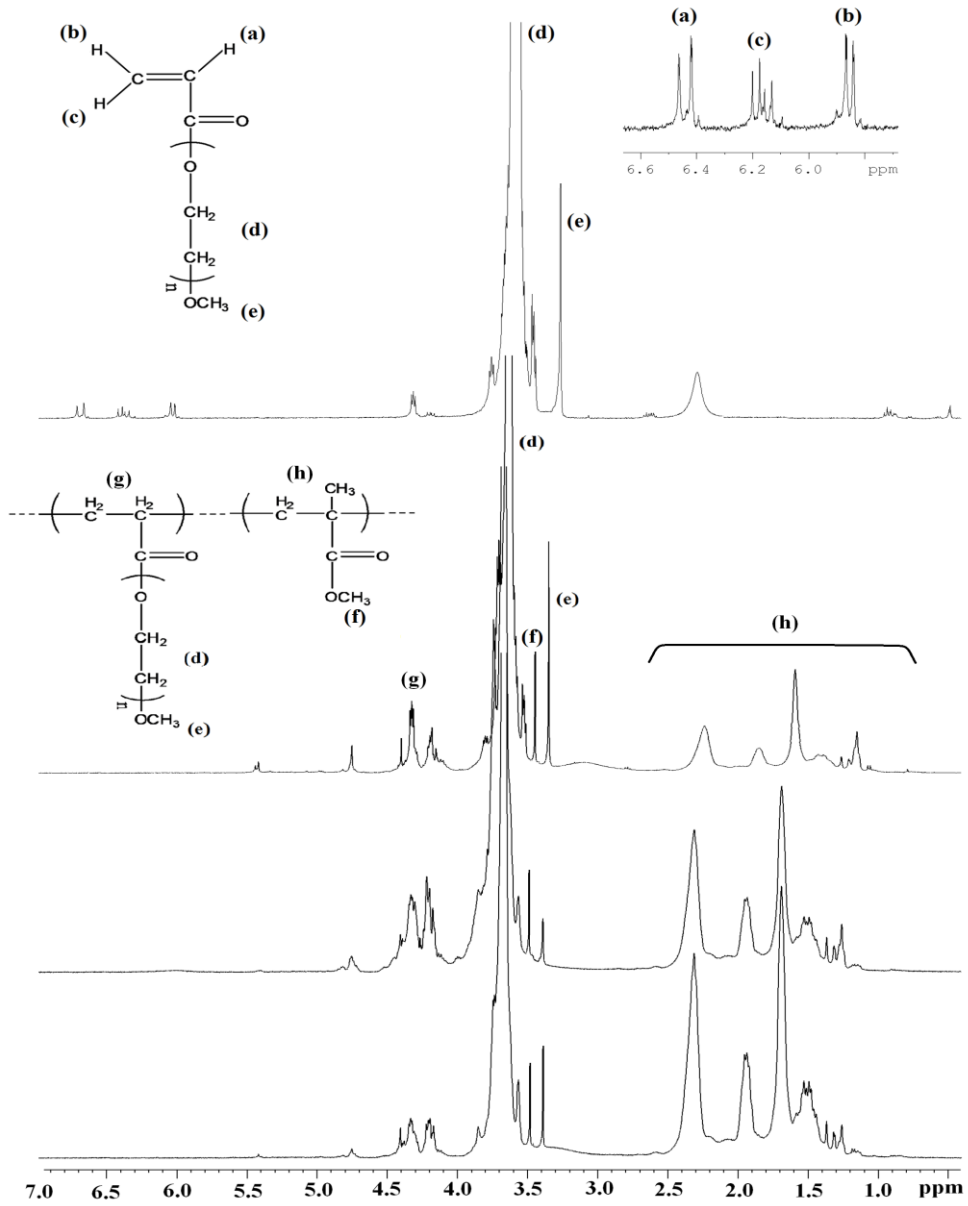
Şekil 7.14. Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) metakrilat monomeri ve poli(polietilen glikol monometileter metakrilat) homopolimerine ait ^1H NMR spektrumları



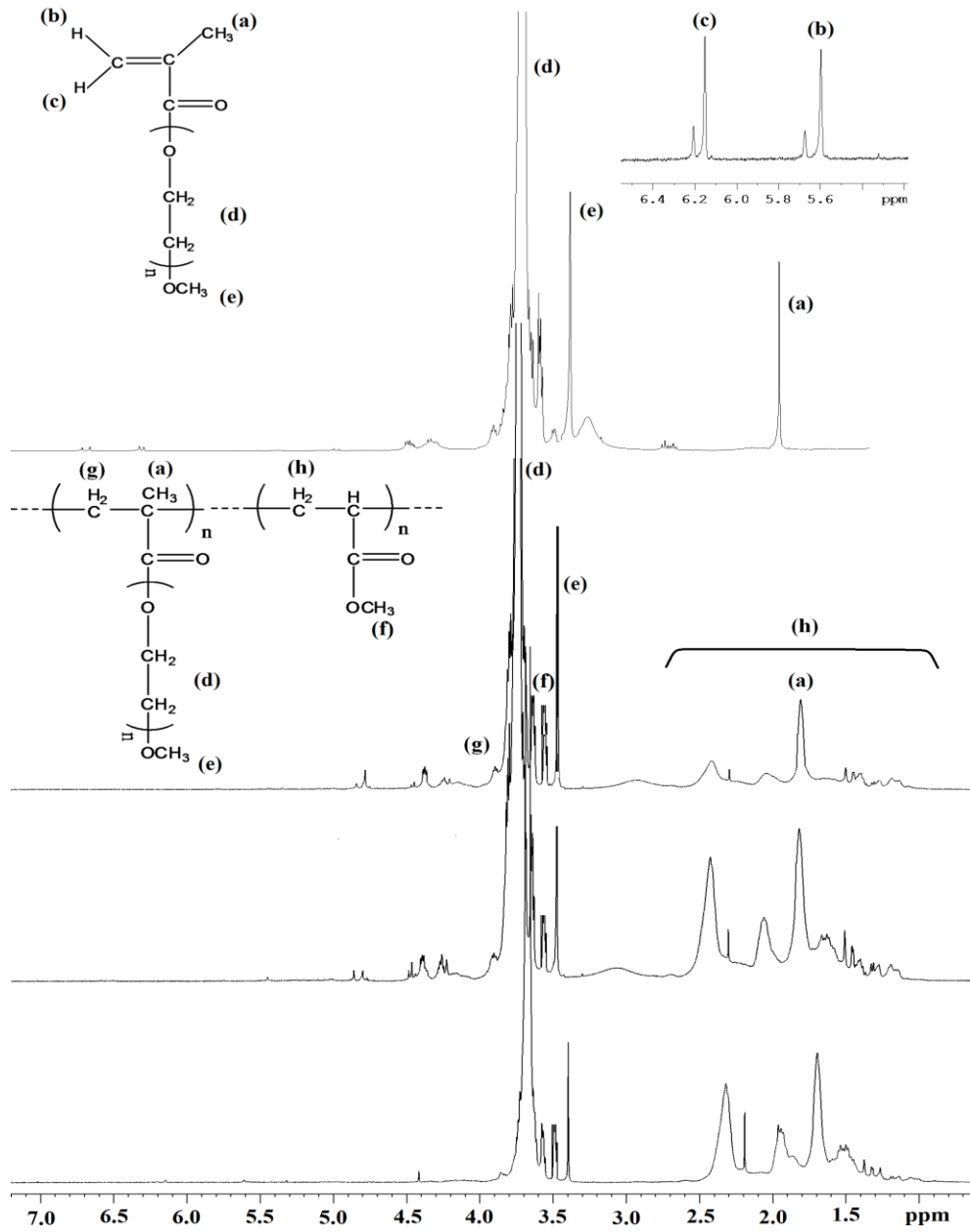
Şekil 7.15. Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat monomeri ve poli(poli(etilen glikol) monometileter metakrilat) homopolimerine ait ¹H NMR spektrumları



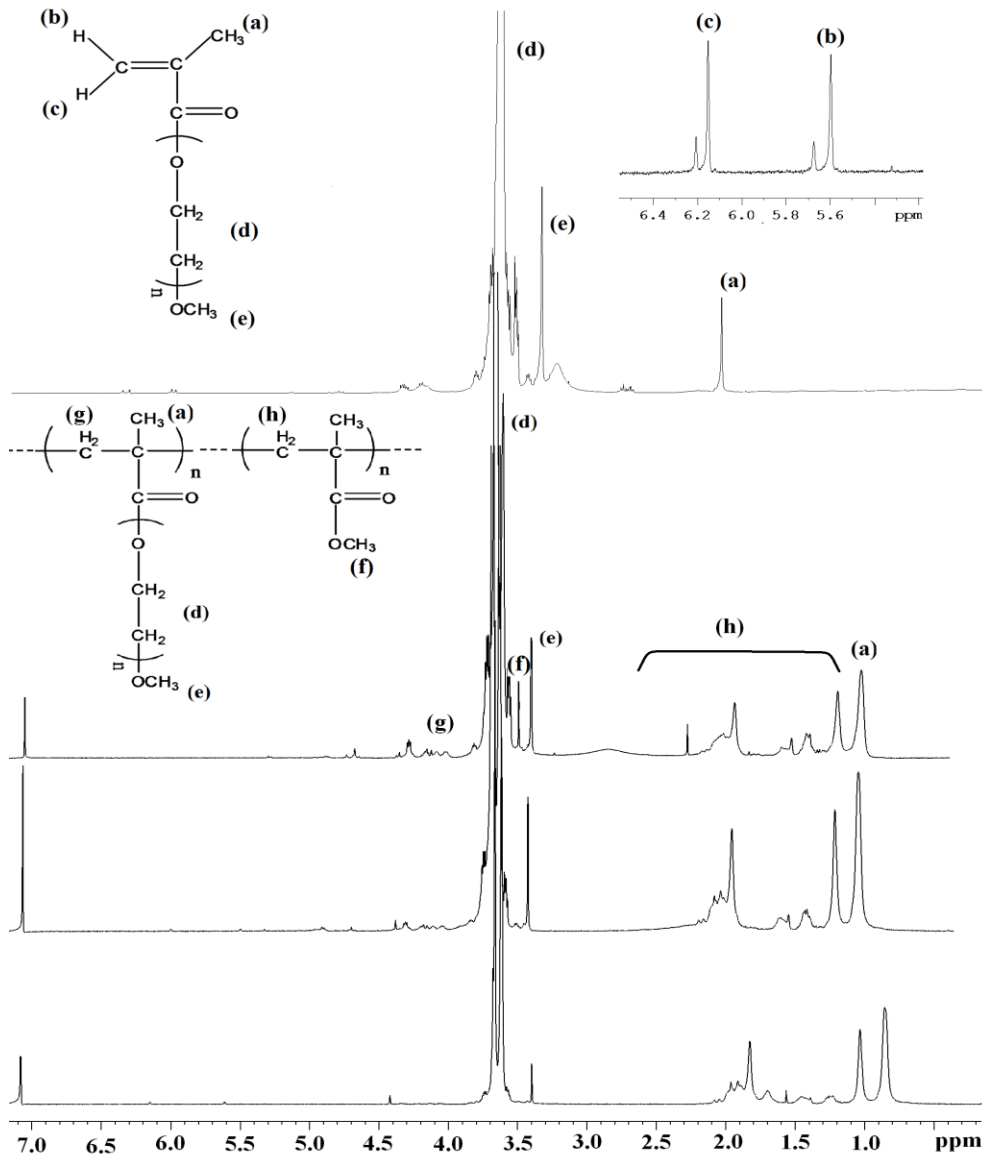
Şekil 7.16. Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat monomerine ve poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilakrilat) kopolimerine ait ^1H NMR spektrumları



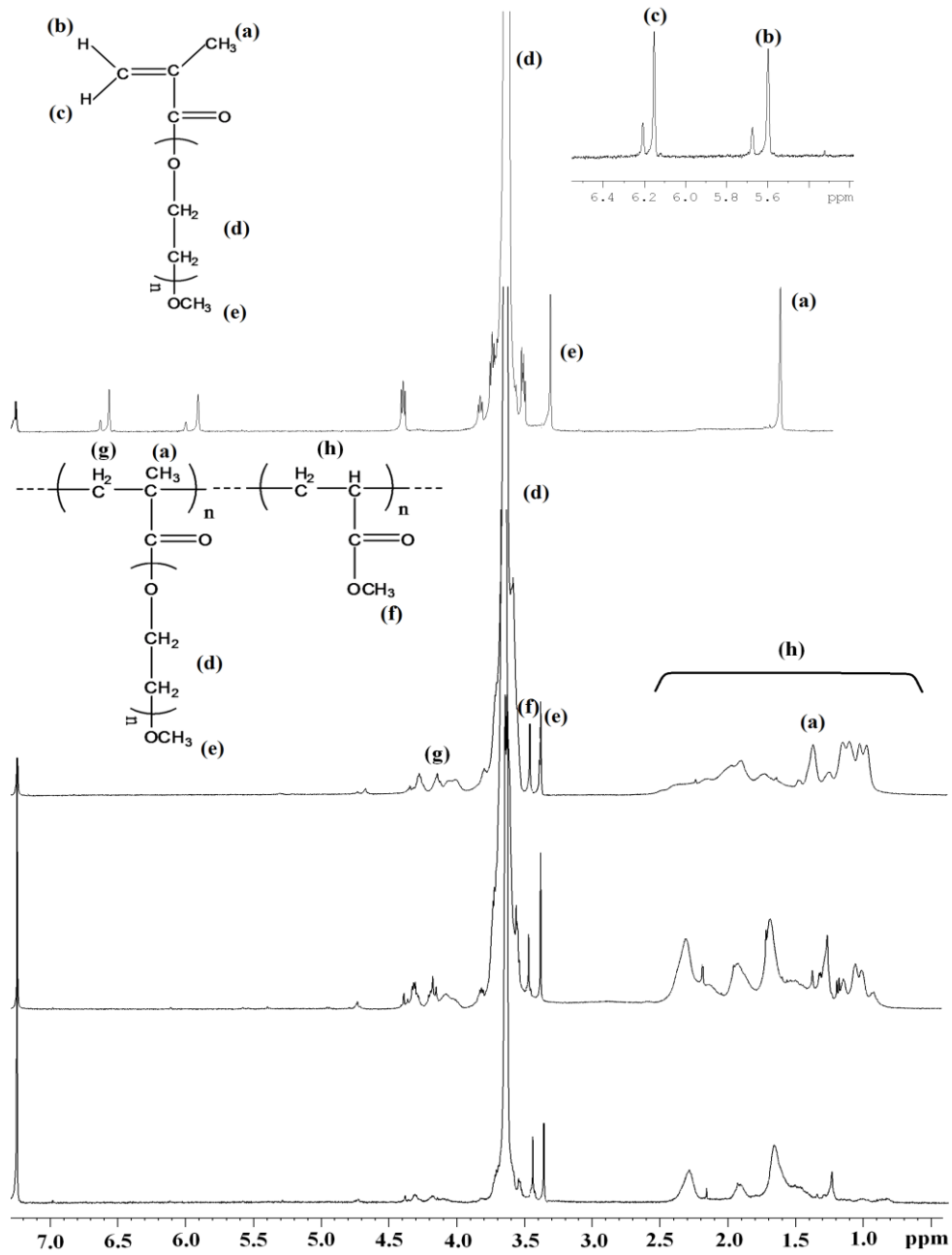
Şekil 7.17. Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) akrilat monomerine ve poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerine ait ^1H NMR spektrumları



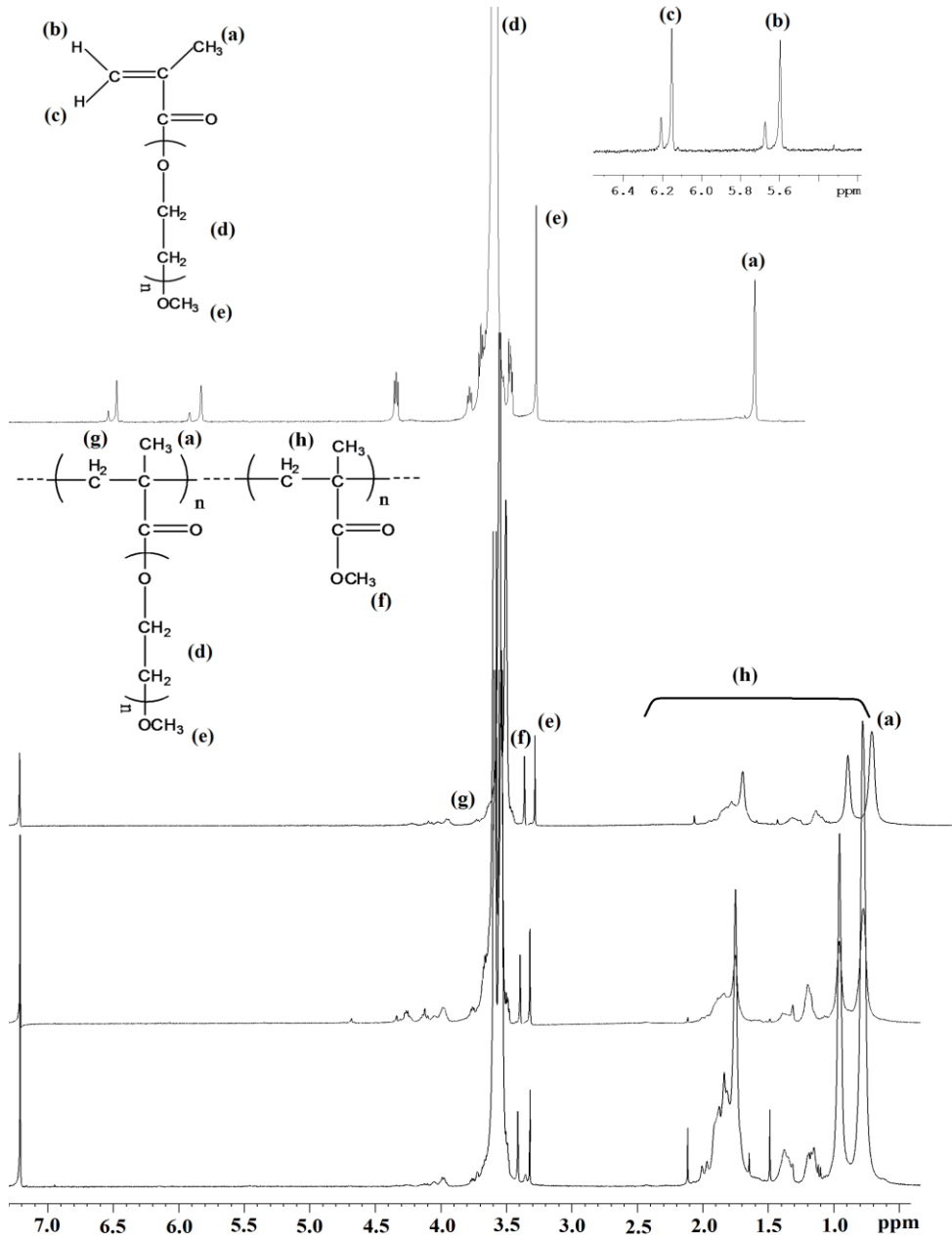
Şekil 7.18. Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) metakrilat monomerine ve poli(polietilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerine ait ^1H NMR spektrumları



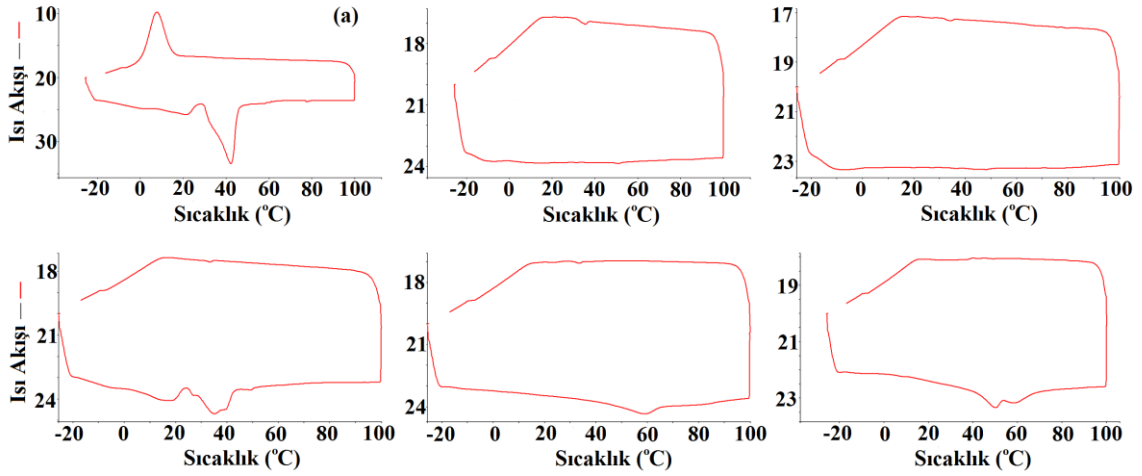
Şekil 7.19. Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol) metakrilat monomeri ve poli(polietilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerine ait ^1H NMR spektrumları



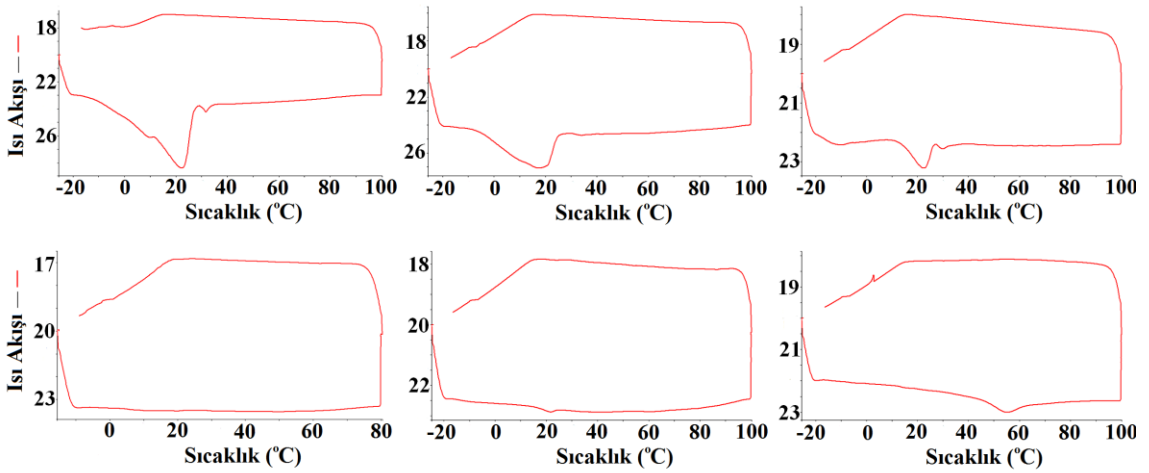
Şekil 7.20. Poli(etilen glikol) monometiler (1900 g/mol) metakrilat monomeri ve poli(poli(etilen glikol) monometiler metakrilat-ko-metilakrilat) kopolimerlerin ait ^1H NMR spektrumları



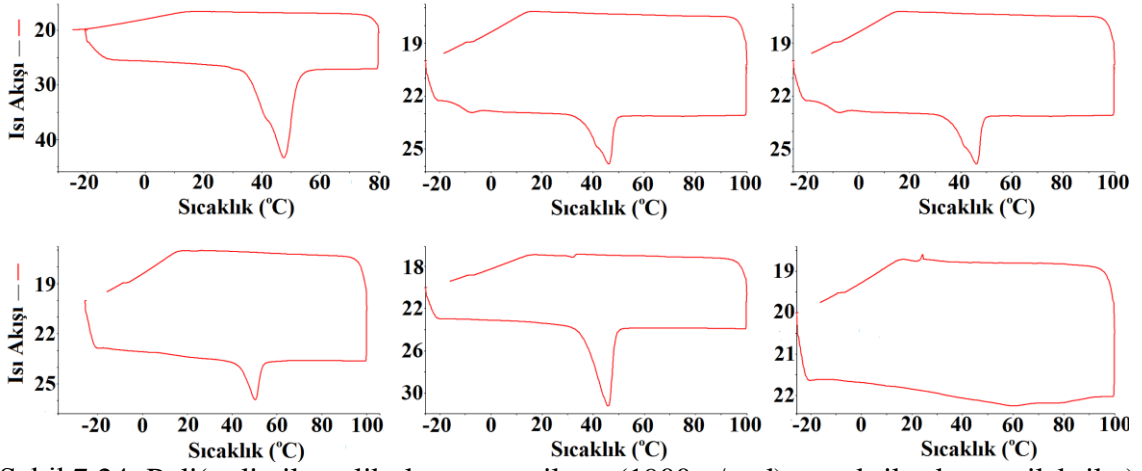
Şekil 7.21. Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol) metakrilat monomeri ve poli(poli(etilen glikol) monometileter metakrilat-ko-metilmetakrilat) kopolimerlerinin ait ^1H NMR spektrumları



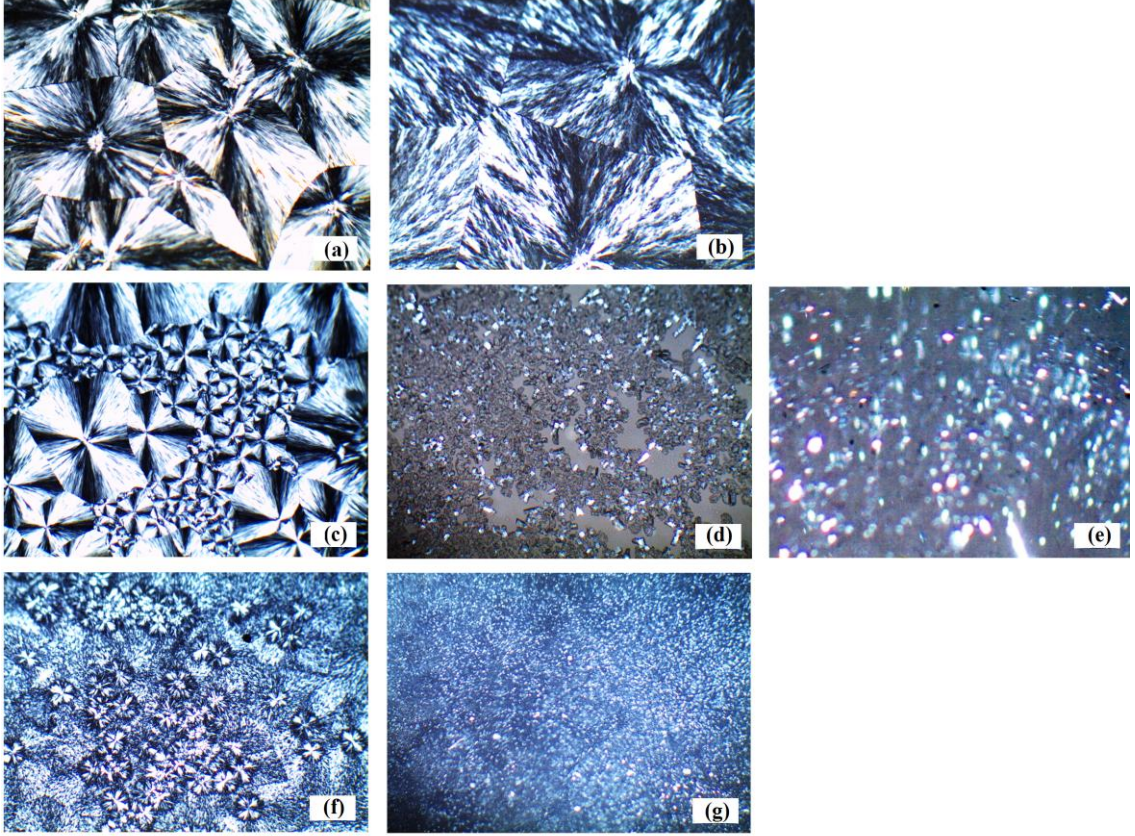
Şekil 7.22. Poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilakrilat) (%25-50-75 MA) ve poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metilmetakrilat) (%25-50-75 MMA) kopolimerlerinin DSC eğrileri



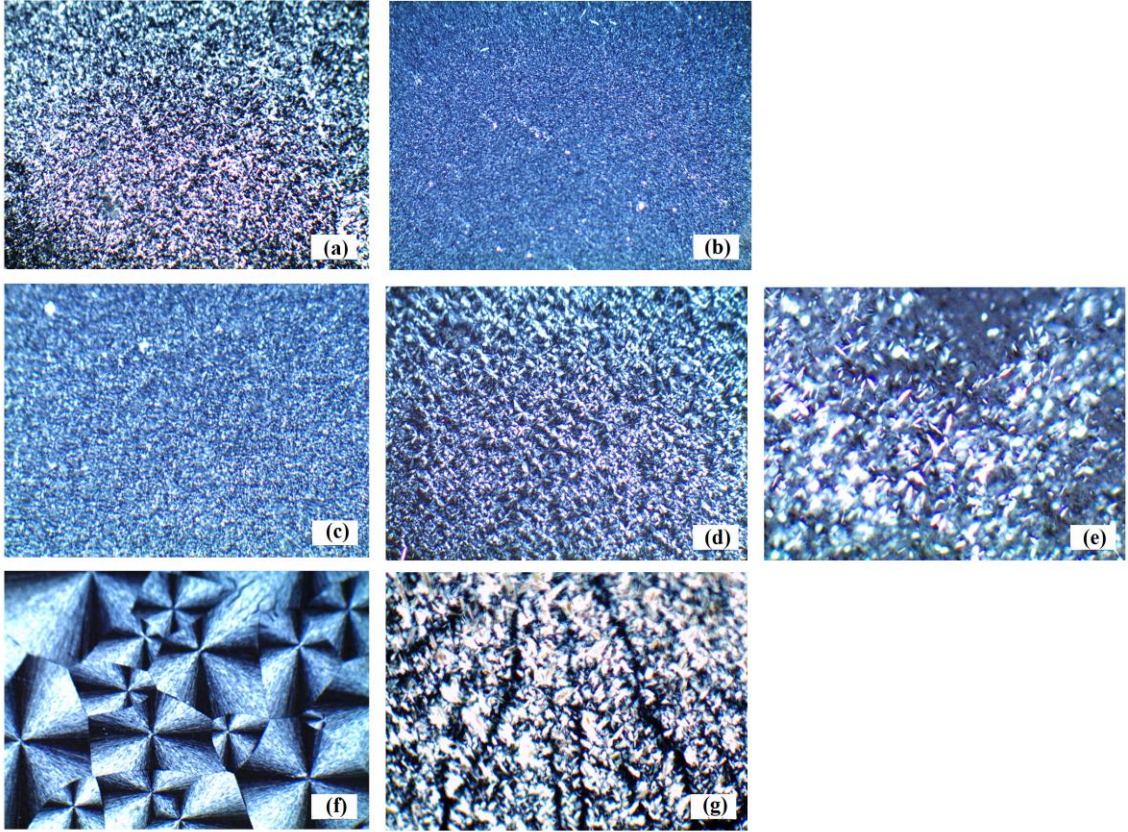
Şekil 7.23. Poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat) (%25-50-75 MA) ve poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%25-50-75 MMA) kopolimerlerinin DSC eğrileri



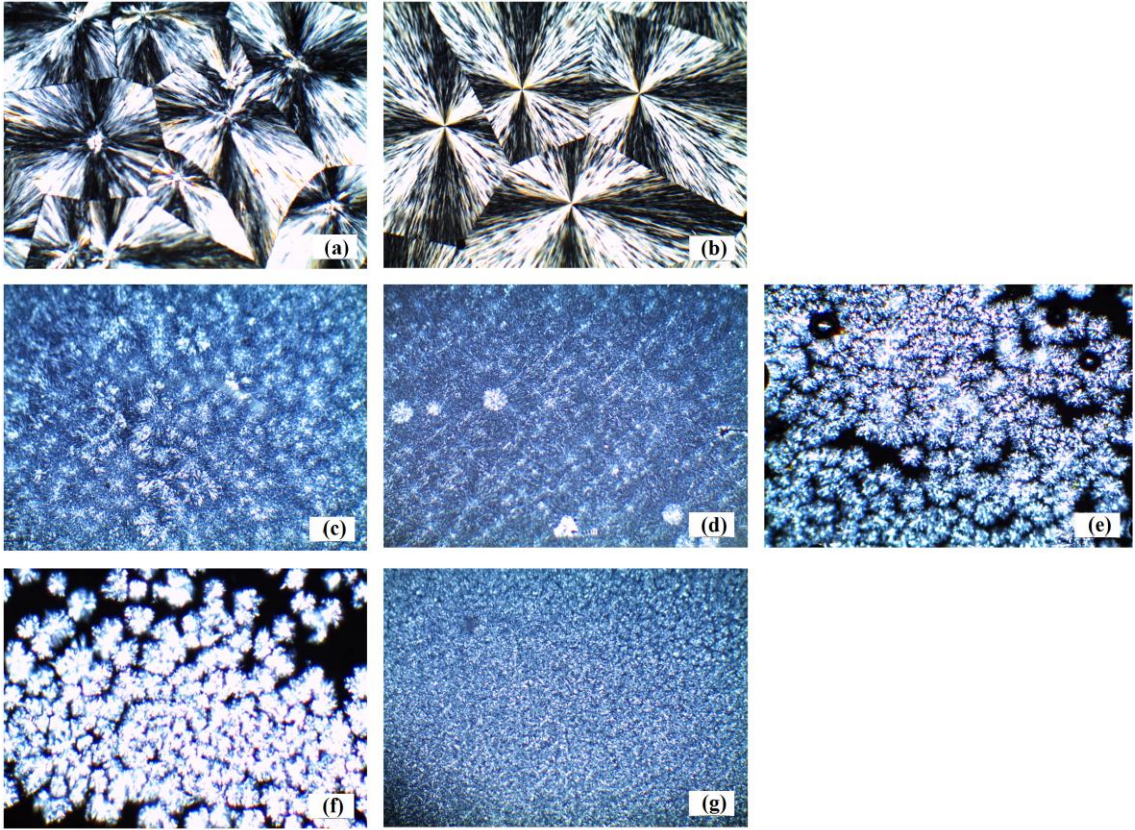
Şekil 7.24. Poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilakrilat) (%25-50-75 MA) ve poli(poli(etilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%25-50-75 MMA) kopolimerlerinin DSC eğrileri



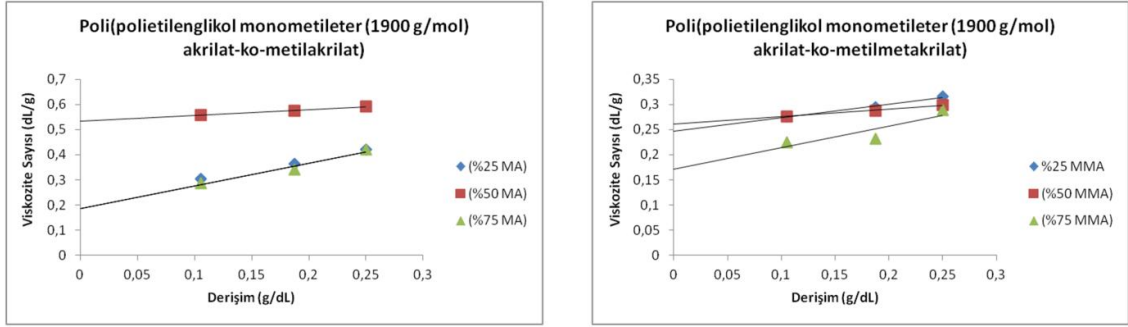
Şekil 7.25. (a) Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol), (b) poli(polietilen glikol monometileter akrilat) homopolimeri, (c,d,e) poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilakrilat) (%25-50-75 MA), (f,g) poli(polietilen glikol monometileter akrilat-ko-metilmetakrilat) (%25-50 MMA) kopolimerlerine ait POM görüntüleri



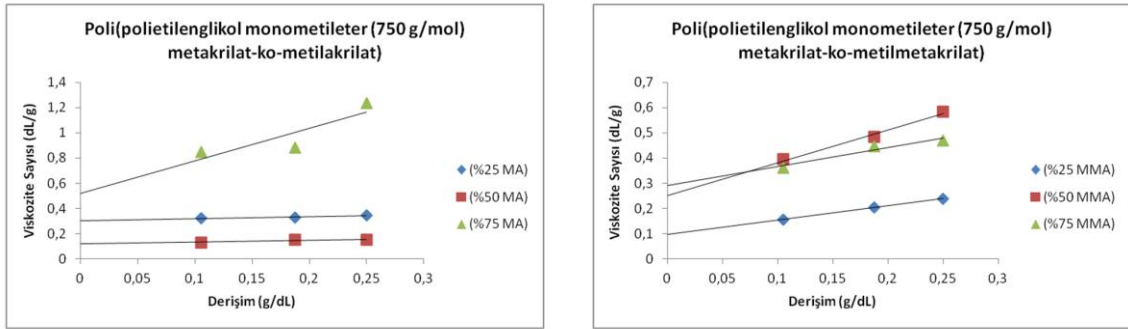
Şekil 7.26. (a) Poli(etilen glikol) monometileter (750 g/mol), (b) poli(polietilen glikol monometileter metakrilat) homopolimeri, (c,d,e) poli(polietilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilakrilat) (%25-50-75 MA), (f,g) poli(polietilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%25-50 MMA) kopolimerlerine ait POM görüntüleri



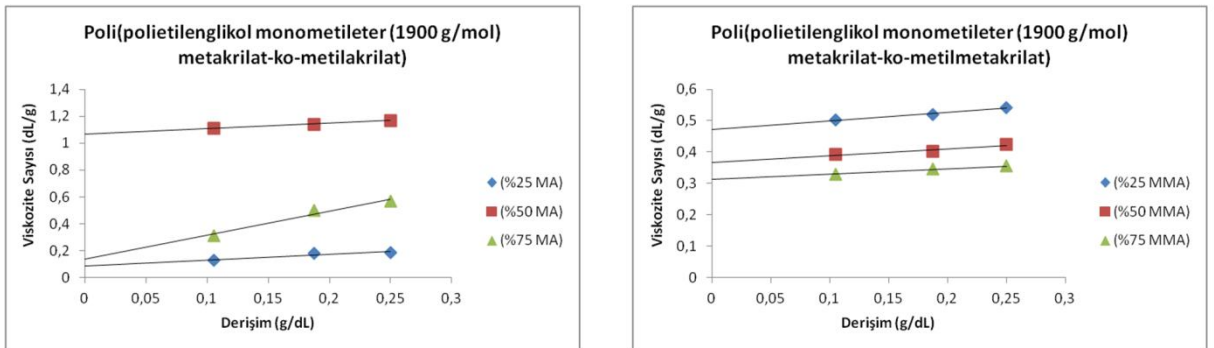
Şekil 7.27. (a) Poli(etilen glikol) monometileter (1900 g/mol), (b) poli(polietilen glikol monometileter metakrilat) homopolimeri, (c,d,e) poli(polietilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilakrilat) (%25-50-75 MA), (f,g) poli(polietilen glikol monometileter metakrilat-ko-metilmetakrilat) (%25-50 MMA) kopolimerlerine ait POM görüntüleri



Şekil 7.28. Poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metil akrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) akrilat-ko-metil metakrilat) kopolimerlerinin viskozite sayısı derişim grafiği



Şekil 7.29. Poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat -ko-metil akrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter (750 g/mol) metakrilat-ko-metil metakrilat) kopolimerlerinin viskozite sayısı derişim grafiği



Şekil 7.30. Poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metil akrilat) ve poli(polietilen glikol monometileter (1900 g/mol) metakrilat-ko-metil akrilat) kopolimerlerinin viskozite sayısı derişim grafiği

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Derya Kahraman
Doğum Tarihi ve Yeri : 30.01.1986 / Vezirköprü
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
Telefon : 0356 252 1616-3038
e-mail : derya.kahraman@gop.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi	(2009–2012)
Lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi	(2005–2009)
Lise	Vezirköprü Anadolu Lisesi	(2004–2000)

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2010-	Tokat	Araştırma Görevlisi

Yayımlar

- Şentürk, S., **Kahraman, D.**, Alkan, C., Gökçe, İ., 2011. Biodegradable PEG/cellulose; PEG/agarose and PEG/chitosan blends as shape stabilized phase change materials for latent heat energy storage , Carbohydrate Polymers, 84(1), 141-144.
- Alkan, C., Tek, Y., **Kahraman, D.**, 2011. Preparation and characterization of a series of thiourea derivatives as phase change materials for thermal energy storage, Turk J Chem., 35, 1-9.
- Alkan, C., Ensari, F.Ö., **Kahraman, D.**, Poly(2-alkyloyloxyethylacrylate) and poly(2-alkyloyloxyethylacrylate-co-methylacrylate) comb-like polymers as novel phase change materials for thermal energy storage. Journal of Applied Polymer Science, Baskıda.